

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5032002号
(P5032002)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.

H01M 2/16 (2006.01)
H01M 6/06 (2006.01)

F 1

H01M 2/16
H01M 6/06P
C

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2005-167537 (P2005-167537)
 (22) 出願日 平成17年6月7日 (2005.6.7)
 (65) 公開番号 特開2006-32320 (P2006-32320A)
 (43) 公開日 平成18年2月2日 (2006.2.2)
 審査請求日 平成20年2月26日 (2008.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-179327 (P2004-179327)
 (32) 優先日 平成16年6月17日 (2004.6.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 原田 敏充
 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式
 会社クラレ内
 (72) 発明者 出比佐志
 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式
 会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池用セパレータ及びアルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐アルカリ性纖維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を $5.0 \sim 45.0 \text{ g/m}^2$ 付着させ、架橋させてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、架橋剤と共にケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当たりに $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 含むように添加し架橋させたことを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。

【請求項 2】

遮蔽度が15秒以上、コシ強力が1.96N以上、電解液吸液後の厚さが0.300mm以下であって、且つ、インピーダンス(電気抵抗値)が1.00以下である請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。 10

【請求項 3】

カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物が、ポリアクリル酸塩および/又は無水マレイン酸共重合体である請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項 4】

カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物が、ポリアクリル酸カリウムである請求項1記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項 5】

ケイ酸塩化合物がケイ酸カリウムである請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリマンガン電池、水銀電池、酸化銀電池、空気亜鉛電池等のアルカリ一次電池に好適な電池用セパレータ、及び該電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池に関する。さらに詳しくは、耐アルカリ性纖維を含む湿式不織布に、特定のケイ酸塩化合物を含有する架橋型高吸水性高分子化合物を付着させ、架橋させてなる、アルカリ一次電池用セパレータ、及び該電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般にアルカリ一次電池には、正極活物質と負極活物質を隔離するためのセパレータが用いられている。このセパレータには

1. 前記正極活物質と負極活物質の内部短絡を防止すること、
2. 十分な起電反応を生じさせるために高い電解液吸液性を有し、イオン伝導性が良好で電気抵抗が低いこと、
3. 電池内部に組込まれた際の占有率が小さく、正極活物質・負極活物質等の量を増やせる（電池使用可能時間を長くできる）こと、
4. 電池内部に組み込まれた際、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自身が座屈せず、内部短絡を引き起こさないこと、

20

などの様々な性能が要求される。

上記の性能を達成すべく、耐薬品性、親水性、機械的性能等に優れるポリビニルアルコール系纖維を用い、さらに電解液吸液性等を高めるためにセルロース系纖維等を併用した電池用セパレータが提案されている（特許文献 1 参照）。

しかしながら、電解液中の水素の発生を抑えるために負極を構成する亜鉛に添加されているアルミニウム成分の作用によって、針状の酸化亜鉛が析出するいわゆるデンドライトに起因した短絡が生じて電圧の異常低下を引き起こし、結果として電池寿命が短くなるという問題がある。

30

また、従来のアルカリマンガン電池の正極合剤として使用される二酸化マンガンと黒鉛の混合物は、高温保存下ではアルカリマンガン電池用セパレータと正極合剤との接触面に存在するセルロース纖維を酸化劣化させ、その結果、正極容量が低下し電池性能が低下するという問題もある。

【0003】

一方、近年の各種デジタル機器の急速な普及、高機能化により、アルカリ電池にはより一層の電池特性の改善が求められている。これら電池が使用される機器の負荷電力は次第に大きくなり、強負荷放電性能に優れる電池が要望されている。そこで、正極活物質として二酸化マンガンにオキシ水酸化ニッケルを混合し、強負荷放電特性を向上させたアルカリ電池も実用化されている。しかし、オキシ水酸化ニッケルは、二酸化マンガンよりも酸化力が強いので、上記アルカリ電池用セパレータでは、正極合剤との接触面に存在するセルロース纖維が非常に速く酸化劣化し、強負荷電池性能が低下する問題が指摘されている。

40

【0004】

また、正極活物質と負極活物質との内部短絡を防止するために、耐アルカリ性纖維として、ポリビニルアルコール系纖維とセルロース系纖維を叩解し、纖維密度の高い緻密層と密度の低い保液層（粗層）を組み合わせた二層構造の電池用セパレータが提案されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、良好な吸液性能と内部短絡防止機能を両立させるのは難しく、デンドライトによる短絡を防止するために緻密層の比率を多くすると吸液量が少なくなり、液切れによる内部短絡が生じて電池寿命が短くなるという問題がある。また緻

50

密層にセルロース纖維の高叩解品を使用するとセパレータ自身のコシが低下するために、電池の搬送や携帯時における振動・落下の衝撃によってセパレータ自身が座屈し、内部短絡を生じてしまう事象も発生する。

さらに、正極活物質に使用されている二酸化マンガンとの接触面に存在するセルロース纖維が酸化劣化を受け、電池寿命が短くなる問題があり、当然オキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を使用した高性能（強負荷放電特性に優れる）電池内では、さらに速くセルロース纖維が酸化劣化し、強負荷放電性能が低下する問題がある。

【0005】

一方、内部短絡を防止するために耐アルカリ性纖維とセルロース纖維を併用した紙または不織布と、セロハンフィルムを併用したものが採用されている。しかし該セパレータは吸液性能に劣り、吸液量を確保するには紙基材を多くする必要がある。そのため、電池内部でのセパレータの占有率が増え、正極・負極活物質の量が制限され、さらにセロハンフィルムを使用すること、及び紙基材を多くしたことによって極間距離が長くなり内部抵抗の上昇を招き、結果的に大容量の放電性能が得られなくなるという問題がある。

【0006】

また、耐アルカリ性纖維を用いた紙基材に吸液性能を増やすために、架橋型高吸水高分子を0.5～10.0g/m²含浸・塗布した電池用セパレータが提案されている（特許文献3～5参照）が、かかるセパレータもデンドライトの成長を抑制できないため、デンドライトによる短絡を高度に防止することは難しく、内部短絡を生じてしまうという問題がある。

【0007】

一方、ゲル状電解液からなる負極合剤中にケイ素元素を含む化合物を特定量含有させたアルカリ電池が提案されている（特許文献6参照）が、放電特性（3.9Vで1日に5分間放電させ、60Vで1ヶ月保存後の放電試験）は満足するものの、落下時にセパレータ自体の座屈が確認され、内部短絡を生じる問題や、従来のアルカリ電池に使用されている二酸化マンガンと黒鉛を主成分とする正極合剤および、さらに二酸化マンガンに酸化力の強いオキシ水酸化ニッケルを使用した高性能（強負荷放電特性に優れる）電池の正極合剤に接触する面におけるセルロース纖維が酸化劣化することで空隙が大きくなり、内部短絡が発生したり、正極容量が低下して電池性能が低下するといった問題がある。

【0008】

【特許文献1】特開平6-163024号公報

【特許文献2】特開平10-92411号公報

【特許文献3】特開昭57-105957号公報

【特許文献4】特開昭57-105958号公報

【特許文献5】特開平2-078150号公報

【特許文献6】特開平9-035720号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記のような現状に鑑み、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持でき、正極合剤に使用されている二酸化マンガンやオキシ水酸化ニッケル混合物からの酸化劣化を受け難く、さらに負極におけるデンドライトの成長を抑制することで内部短絡を防止し、且つセパレータ自身の電気抵抗も低く、さらには電解液吸液後の厚さを抑制し、正極合剤および負極合剤の容量を増やすことを可能としたアルカリ電池用セパレータを提供することを目的とする。さらに、本発明の目的は、電池の搬送や携帯時の振動・落下による衝撃を受けても内部短絡を防止できるアルカリ一次電池、特に円筒型アルカリ一次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた。その結果、耐アルカリ性纖維

10

20

30

40

50

を用いた湿式不織布に対し、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当たりに 1.0×10^{-4} mg ~ 10 mg / cm² 含むように添加したカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を特定量塗布・含浸し、架橋させてなるセパレータを用いると、電解液を吸液・膨潤させ、不織布の細孔を詰めるとともに高吸液性能を長時間保持することが可能であり、且つ、正極活性物質である二酸化マンガンや、強酸化剤であるオキシ水酸化ニッケル混合物による酸化劣化を受け難く、さらにデンドライトの成長を抑制するとともにデンドライトによる短絡を高度に防止し、且つ落下衝撃性にも耐え得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、

10

耐アルカリ性纖維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を 5.0 ~ 45.0 g / m² 付着させ、架橋させてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当たりに 1.0×10^{-4} ~ 10 mg / cm² 含むように添加したことの特徴とするアルカリ電池用セパレータである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持でき、正極合剤による酸化劣化を受け難く、さらにデンドライトの成長を抑制することで内部短絡を防止し、セパレータ自身の電気抵抗も低く、電解液吸液後の厚さを抑制することで電池内の正・負極合剤の容量も増やすことを可能とした電池セパレータを得ることができる。また、該セパレータを具備することにより、搬送や携帯時の振動・落下に対する衝撃に耐え得るアルカリ電池を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用する架橋型高吸水性高分子化合物は、分子内、または末端にカルボキシル基を有するものであり、且つ架橋型の高分子であって、耐アルカリ性に優れるものであれば、いずれも使用できる。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリイタコン酸、ポリイタコン酸塩、ポリマレイン酸、ポリマレイン酸塩、ポリクロトン酸、ポリクロトン酸塩、無水マレイン酸共重合体（イソブチル-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル-無水マレイン酸共重合体）等が好適に使用できる。また、上記ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリイタコン酸塩、ポリクロトン酸塩としては、ナトリウム塩に限定されるわけではなく、カリウム塩、リチウム塩などを採用することができるが、中でもカリウム塩が好適に使用される。これらの中でも、特にポリアクリル酸カリウム塩や無水マレイン酸共重合体は、不織布への含浸・塗布工程通過性、及び電池セパレータでの遮蔽性と高吸液性能の点から好適に使用できる。

30

【0014】

上記架橋型高吸水性高分子化合物の分子量は、特に制限するものではないが、平均分子量としては 1,000 ~ 1,000,000 の範囲のものが好ましく使用され、粘性を有する溶液の取り扱い、及び不織布への含浸・塗布工程を考慮して、5,000 ~ 800,000 のものがより好ましく使用され、10,000 ~ 500,000 のものがさらに好ましく使用される。

40

【0015】

また、架橋剤としては、グリセロールポリグリシジルエーテルに代表される水溶性エポキシ樹脂やポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの架橋剤を上記のカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物に添加して、加熱等により、該架橋型高吸水性高分

50

子化合物を架橋させることができる。

【0016】

上記架橋剤の分子量は、特に制限されるものではないが、20,000以下のものが好ましく使用され、15,000以下のものがより好ましく使用される。分子量が20,000を越えると粘度が高くなり、取り扱い性が困難になる。また、架橋剤の使用量は特に制限されるものではないが、例えば、架橋型高吸水性高分子化合物として水溶性ポリアクrylic酸(分子量が200,000~300,000)を使用する場合、架橋型高吸水性高分子化合物に対して、架橋剤を0.01~30質量%、より好ましくは0.01~15質量%で使用することが望ましい。架橋剤の添加量が0.01質量%未満の場合は、架橋型高吸水性高分子化合物が充分に架橋されない場合がある。また架橋には30質量%程度で十分であり、30質量%を越えて添加する必要はない。10

【0017】

本発明の電池用セパレータに使用する不織布としては、耐アルカリ性に優れた合成纖維、及び/又はフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維を用いて、湿式法にて抄造された不織布が好適である。耐アルカリ性に優れる合成纖維としては、ポリビニルアルコール系纖維、エチレン-ビニルアルコール系共重合体纖維、ポリプロピレン纖維、ポリエチレン纖維、ポリアミド纖維、ポリプロピレン/ポリエチレン複合纖維、ポリプロピレン/エチレン-ビニルアルコール系共重合体複合纖維、ポリアミド/変性ポリアミド複合纖維から選択された1種又は複数のものを使用することができる。中でも電解液との親和性(濡れ性)に優れるポリビニルアルコール系纖維を主体纖維、バインダー纖維に使用することが望ましい。20

【0018】

該ポリビニルアルコール系纖維を主体纖維として使用する場合には、水中溶解温度90以上、特に100以上的纖維が好ましい。具体的には平均重合度1000~5000、鹼化度95モル%以上のビニルアルコール系ポリマーからなる纖維が好適に挙げられる。該ビニルアルコール系ポリマーは他の共重合成分により共重合されていてもよいが、耐水性等の点から共重合量は20モル%以下、特に10モル%以下であるのが好ましい。また、アセタール化等の処理が施されていることが望ましい。

【0019】

該ポリビニルアルコール系纖維は、ビニルアルコール系ポリマーのみから構成されている必要はなく、他のポリマーを含んでいても構わないし、他のポリマーとの複合紡糸纖維、混合紡糸纖維(海島纖維)であっても構わない。電解液吸液性等の点からはビニルアルコール系ポリマーを30質量%以上、特に50質量%以上、さらには80質量%以上含むポリビニルアルコール纖維を用いることが好ましい。該纖維の纖度は、セパレート性、薄型化の点から3.3d tex以下、特に1.5d tex以下であるのが好ましく、抄紙性の点から0.01d tex以上、さらに0.07d tex以上であるのが好ましい。纖維長は単纖維纖度に応じて適宜設定すればよいが、抄紙性等の点から纖維長0.5~10mm、特に1~5mmとするのが好ましい。30

【0020】

本発明の電池用セパレータを構成する不織布に使用するフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維としては、レーヨン纖維(ポリノジックレーヨン纖維、有機溶剤系セルロース纖維を含む)、アセテート系纖維、マーセル化天然パルプ(木材パルプ、コットンリントーパルプ、麻パルプ等)が挙げられる。これらフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維の1種または2種以上を水に分散させ、ビーター、ディスクリファイナーまたは高速叩解機等の製紙用叩解機で所定の濾水度まで叩解して使用することができる。フィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維を用いる場合は、叩解の程度が濾水度(CSF)の値で0~700ml、好ましくは、0~550mlの範囲とし、該フィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維の配合量を0~70質量%の範囲、好ましくは20~60質量%の範囲とすることが望ましい。70質量%を越えて耐アルカリ性セルロース纖維を含有すると、セパレータのコシ強力が弱くなり、電池の搬送や携帯時に振動・落下によ4050

る衝撃によってセパレータ自体が座屈し、内部短絡を生じる恐れがある。なお、ここでいう濾水度とは、CSF（カナダ標準形濾水度、Canadian Standard Freeness）で、JIS P 8121に規定のカナダ標準形の方法で測定した値である。

また、耐アルカリ性セルロース纖維を用いない場合としては、耐アルカリ性合成纖維として例えば、繭形断面、扁平断面、若しくは丸形断面を有するポリビニルアルコール系纖維の0.6 dtex以下を用いるのが好ましく、ポリビニルアルコール系纖維を叩解し、細纖度化して使用することや、ポリビニルアルコール系扁平断面纖維を叩解せずに使用することも可能である。

【0021】

本発明に用いるバインダーとしては、耐アルカリ性、電解液吸液性の点からポリビニルアルコール系バインダーが用いられる。形態としては、纖維状、粉末状、溶液状のものがあるが、湿式抄造によってセパレータを抄造する場合は、纖維状バインダーが好ましい。纖維状バインダーを用いた場合は、乾燥前の持ち込み水分をコントロールすることにより、バインダーを完全に溶解させず、纖維形態を残したままバインダー纖維と主体纖維との交点のみを点接着させることができるために、電解液吸液性の低下、電池内部抵抗の上昇を招くことなくセパレータの強力を保持することができるので、纖維状バインダーを使用するのが好ましい。

纖維状バインダーとして、ポリビニルアルコール系バインダー纖維を用いる場合、その水中溶解温度としては、60～90℃が好ましく、さらに好ましくは、70～90℃である。また平均重合度は500～3000程度、鹹化度97～99モル%のポリビニルアルコール系ポリマーから構成された纖維が好適に使用される。勿論、他のポリマーとの複合紡糸纖維、混合紡糸纖維（海島纖維）であっても構わない。電解液吸液性、機械的性能等の点からはビニルアルコール系ポリマーを30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に80質量%以上含むポリビニルアルコール系バインダー纖維を用いることが好ましい。纖度は、水分散性、他成分との接着性、ポアサイズ等の点から0.01～3d tex程度であるのが好ましく、纖維長は、1～5mm程度であるのが好ましい。勿論、上記纖維以外の他の纖維を配合しても構わない。またバインダー纖維の配合量は、5～30質量%が望ましい。バインダーの配合量が5質量%未満の場合は、電池組立工程に必要なセパレータの引張強力が得られなかったり、架橋型高吸水性高分子化合物を塗布・含浸工程時の湿強力が保持されず、塗布・含浸工程通過性が困難になる。また30質量%を越える場合には、電解液吸液性が劣る点、及び不織布内の纖維間の細孔を塞ぐため電気抵抗を上昇させる点で望ましくない。

【0022】

次に本発明の電池用セパレータに使用する不織布の製造方法について説明する。上記した耐アルカリ性合成纖維及び／又はフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース纖維を所定の濾水度に叩解し、これに耐アルカリ性纖維、及びポリビニルアルコール系纖維バインダーを添加混合して原料としたものを用いて、湿式法にて不織布化することにより本発明の電池用セパレータに使用する不織布が得られる。湿式法での不織布化については特に限定されないが、例えば一般的の湿式抄紙機を用いることにより効率的に所望の不織布を製造できる。用いる抄き網としては、円網、短網、及び長網等が挙げられ、通常の抄紙方法で抄紙することができる。また場合によっては、異種の網を組み合せ、抄紙しても構わない。

その後、湿式法にて得られた不織布を接触型（ヤンキー型）乾燥機で乾燥させ、本発明の電池用セパレータに使用する不織布を得る。

【0023】

次いで得られた不織布に、架橋型高吸水性高分子化合物を5.0～45.0g/m²、好ましくは8.0～35.0g/m²の範囲で付着するように塗布または含浸する。該架橋型高吸水性高分子化合物の付着量が5.0g/m²未満であると、針状のデンドライトによる内部短絡を十分防止できなくなる。逆に架橋型高吸水性高分子化合物の付着量が45.0g/m²を越えると、セパレータ自体のインピーダンス（抵抗値）が高くなり、電池

10

20

30

40

50

性能が劣る。また電池性能電解液吸液後のセパレータが厚くなり、電池内部でのセパレータの占有率が多くなるため、正・負極剤の容量が制限されることとなり重放電の放電性能が得られなくなる。

また、このときに、架橋型高吸水性高分子化合物中に対し、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当り $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で含まれるように添加する。該ケイ酸塩化合物を架橋型高吸水性高分子化合物内に上記した量添加することで、ケイ酸塩化合物が適度な分子間でのネットワーク構造を形成し、これによりデンドライトによる短絡を高度に防止するだけでなく、電池の搬送や携帯時の振動・落下に対する耐衝撃性が大きく向上する。

ケイ酸塩化合物の添加量が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$ 未満では、針状のデンドライトの抑制効果は少なく、逆に 10 mg/cm^2 を越えて架橋型高吸水性高分子化合物内に添加した場合、粘度が急激に上昇するとともにケイ酸塩化合物が凝集して沈殿物となり、不織布への塗布・含浸工程時に均一に付与することが困難となる。また放電容量が低下してしまい、維持電圧も低下する場合がある。デンドライト抑制および耐衝撃性向上の点からケイ酸塩化合物の添加量は、 $5.0 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0024】

本発明に使用するケイ酸塩化合物としては、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウムやケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩が挙げられ、粉末であってもよいし液体でも構わない。中でも特にケイ酸カリウムが好適に使用される。

【0025】

該架橋型高吸水性高分子化合物の付与方法は、湿式法によって得られた不織布に含浸または塗布すればよく、特にその方法に制限されるものではない。塗布方法としては、ローラー転写(ロールコーナ)、エアナイフコーナ、ブレードコーナ等の種々の方法があるが、特に制限されない。

【0026】

次に乾燥工程、及びキュアリング工程について説明する。乾燥工程に使用する乾燥機は接触型乾燥機(ヤンキー型、多筒式乾燥機等)、非接触型乾燥機(熱風スルー乾燥機、オーブン乾燥機、電熱(赤外線))等いずれの乾燥機でも使用することができる。

接触型乾燥機にて乾燥する場合は、乾燥機表面に架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層を接触させて乾燥させることが好ましい。また、非接触型乾燥機を使用する場合も同様に架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層の側に熱源を設置するのが好ましい。例えば、熱風スルー乾燥機の場合であれば、熱風の当る面が架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層であるのが好ましい。

キュアリング工程において、熱処理する機器は、上記乾燥工程と同様に接触型乾燥機、非接触型乾燥機のいずれでも使用できる。キュアリング時の熱処理条件は 100°C 以上とするのが望ましい。 100°C 未満であれば 1 時間以上の熱処理時間が必要となり、実生産には不向きであるため、 100°C 以上であることが望ましく、 150°C 以上が好ましく、さらに生産効率を上げるために 180°C 以上の温度で処理することができる。

【0027】

また乾燥工程、及びキュアリング工程を経たセパレータは、必要に応じて熱プレスまたは冷間プレスによって目的とする厚さに調整することも可能である。

【0028】

本発明のアルカリ電池用セパレータにおいて、デンドライトによる内部短絡をより高度に防止できる遮蔽度の範囲として、 $15 \text{ 秒} / 20 \text{ cm}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $100 \text{ 秒} / 20 \text{ cm}^3$ 以上、さらに好ましくは、 $15 \sim 300 \text{ 秒} / 20 \text{ cm}^3$ である。遮蔽度が $15 \text{ 秒} / 20 \text{ cm}^3$ 以上であると、遮蔽性が十分となり、酸化亜鉛の針状のデンドライトによる内部短絡を防ぐことができ、保液量不足もなく、電池性能及び電池寿命の低下を防止することができる。ここで、本発明にいう遮蔽度は、アルカリ電池用のセパレータの「緻密度」の指標となるものであり、後述する方法により求めることができ

10

20

30

40

50

る。

【0029】

また、本発明のアルカリ電池用セパレータは、電池の搬送や携帯時の振動・落下による衝撃によるセパレータ自体の座屈、内部短絡を防止する観点から、コシ強力を1.96N以上とすることが好ましく、より好ましくは、1.96~5.88Nである。本発明にいうコシ強力は、電池用セパレータにおけるいわゆる「硬さ」の指標となるものであり、後述する方法により求めることができる。

【0030】

上記したように、電池を高性能化および長寿命化するためには、正・負極剤の容量を増やし、セパレータの占有率を少なくすることが必要である。かかる観点からセパレータの電解液吸液後の厚さは、0.08~0.300mmが好ましく、さらには0.08~0.250mmが好ましい。

10

【0031】

また、十分な起電反応を生じさせるために、イオン伝導性が良好でセパレータ自身のインピーダンス(抵抗値)が小さいものが良い。特に、電池寿命の延命化のためには、電池反応末期において電解液が少なくなった状態でもセパレータ自身が電解液を保液し、インピーダンスの小さいものが良い。電池寿命の基準として、電気抵抗値(特に、液切れ状態時：遠心脱水後の電気抵抗値)を1.0以下とすることが好ましく、0.5~0.8がより好ましい。

【0032】

20

本発明のアルカリ電池用セパレータを用いることで、強負荷放電性能にも耐え得る高性能且つ、長寿命であるアルカリ電池を得ることができる。アルカリ電池内のセパレータ形状としては、特に制限されず、クロストリップ(十字構造有底円筒状セパレータ)、ラウンドストリップ(筒捲円筒状セパレータ)、スパイラル(螺旋捲き構造セパレータ)等が挙げられる。特に、本発明のアルカリ電池用セパレータをアルカリ電池に組み込む際には、架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した面が負極側に面するよう配置することが好ましい。

【0033】

該アルカリ電池を構成する極剤は、負極活物質として酸化亜鉛、電解液として40質量%の水酸化カリウム水溶液、ゲル化剤、亜鉛粉末から構成されるゲル状物を用いることができる。亜鉛粉末は、水銀、カドミウム、鉛が添加されていないものを使用するのが望ましい。特に該亜鉛粉末中にビスマス、インジウム、カルシウムおよびアルミニウムから選ばれた少なくとも一種を含有した亜鉛合金粉末が好適に使用される。一方、正極には二酸化マンガンと黒鉛を主構成材料とした正極合剤を用いることができる。また、強負荷放電性能に優れるアルカリ電池に使用されているオキシ水酸化ニッケルを含有させた正極合剤を使用することが好ましい。なお、強負荷放電特性とその保存性能の優位性を確保する観点から、二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルのより好ましい含有比率は、二酸化マンガン：オキシ水酸化ニッケル=(80質量部：20質量部)~(40質量部：60質量部)である。

30

【0034】

本発明のアルカリ電池用セパレータは、円筒型電池の底紙としても用いることができる。湿式法によって得られた不織布に、上記架橋型高吸水性高分子化合物を20.0~45.0g/m²の範囲で、付着し、架橋することにより得られたセパレータを用いると、電解液を吸液・膨潤させ、不織布の細孔を詰めることで遮蔽性を確保し、高吸液性能を長時間保持することができとなり、現在使用されている底紙(紙/セロハン/紙)と同等の性能を発揮することができ、本発明のアルカリ電池用セパレータを底紙として問題なく使用することができる。

40

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中の各物性値は下記の方法により測定したもので

50

ある。

【0036】

(1) 水中溶解温度()

400 ml の水(20)に試料纖維を2.6 g 投入し、昇温速度1 / min、攪拌速度280 rpm の条件で攪拌しながら昇温し、纖維が完全に溶解したときの温度を水中溶解温度とする。

【0037】

(2) 濾水度(CSF)(ml)

JIS P 8121 「パルプの濾水度試験方法」に準じてカナダ標準濾水度を測定する。

10

【0038】

(3) 坪量(g/m²)

JIS P 8124 「紙のメートル坪量測定方法」に準じて測定する。

【0039】

(4) 厚さ(mm)及び密度(g/cm³)

厚さは、得られたセパレータの5カ所を標準環境下(20 × 65% RH)に4時間以上放置した後、PEACOCK Dial-Thickness Gauge H Type(10 mm × 180 g/cm²)にて測定した。密度は、坪量を厚さで除して算出する。

【0040】

(5) 電解液吸液後厚さ(mm)

20

試料を35質量% KOH水溶液(20)に30分浸漬し、次いで正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、PEACOCK Dial-Thickness Gauge H Type(10 mm × 180 g/cm²)にてセパレータの厚さを測定する。

【0041】

(6) 通気度(cm³/cm²/秒)

フラジール通気度試験機((株)東洋精機製作所製)にて測定する。

【0042】

(7) 遮蔽度(秒/20 cm³)

セパレータを35質量% KOH水溶液(20)に30分浸漬し、正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、メンブレンフィルター・カートリッジ(ADVANTEC(株)製(ハウジング材:PP製)内径23 mm)の中に入れ、気密性を有するように締め、上から注射器を差込み、その注射器の上に荷重500 g を掛け、20 cm³の空気が通過するのに要する時間(秒/20 cm³)を測定する。

30

【0043】

(8) 吸液量(g/25 cm²)

50 mm × 50 mm の試料を35質量% KOH水溶液(20)に浴比1/100の条件で30分間浸漬し、正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、遠心分離機(himac CT 5DL:日立製作所(株)製)にて遠心脱水(3,000 rpm × 10分)を行った後の重量を測定して、下記の式より算出する。

40

$$\text{吸液量}(g/25 \text{ cm}^2) = W_A / (10000/25) \times (W_2 - W_1) / W_1$$

WA = 試料の坪量、W1 = 試料の質量、W2 = 遠心脱水後の質量

【0044】

(9) コシ強力(N)

試料(45 mm × 50 mm)を筒状に2重巻きにし、内径8 mm × 長さ40 mm のPP製の筒の中に挿入し、その後35質量% KOH水溶液を添加し、筒状に入れたセパレータの上部先端(高さ45 mm)まで濡れるようにした。その後、カトーテック(株)製ハンディー圧縮試験機(KES-G5)を使用し、加圧板(2 cm²)を圧縮速度1 mm/se

50

cにて降下させ、筒から出た試料5mmの圧縮強力を測定する。

【0045】

(10) インピーダンス(抵抗値)

試料を上記トータル吸液量、及び纖維分吸液量測定時と同じ方法で、35%質量KOH水溶液(20)に30分浸漬し、保液十分な状態(正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止し、液切りした状態)と、同一試料を遠心分離機(himac CT 5DL:日立製作所(株)製)にて、遠心脱水(3,000rpm×10分)を行ない液切れ状態としたものをそれぞれ20×65%RHの測定雰囲気下にてインピーダンス測定器(国洋電気工業(株)製 KC-547 LCR METEER)で厚さを一定(0.100mm)にして測定する。

10

【0046】

(11) 電池性能評価

電池性能評価方法として、単3(LR6)サイズのアルカリ乾電池を作製し、その組立直後、及び高温保存(80で3日間保存)後における放電性能を比較した。放電性能は、環境温度20において、3.9負荷で1日5分間ずつの間欠放電したときの終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間で評価した。セパレータを組み込み、正極剤に二酸化マンガンと黒鉛混合物を使用したアルカリ電池(実施例1~5)について性能を評価したものは、比較例1で得られた電池における、組立直後、及び高温保存後での放電時間をそれぞれ100としたときの相対値で示した。また、二酸化マンガンにオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を使用したアルカリ電池(実施例6、7)については、比較例6で得られた電池における組み立て直後、および高温保存後の放電時間を100としたときの相対値で示した。組立直後及び、高温保存後の放電時間の相対値が100以上であれば長寿命且つ、内部短絡せず、酸化劣化していないと判断した。相対値が100以上105未満であれば、105以上であれば、また100未満では×と判断した。

20

なお、電池作製法は実施例1および実施例6にて詳細に記述する。

【0047】

(12) 耐落下試験

電池組立後、10個の電池を高さ1mから落下させ、落下後の電池が1個でも短絡した場合を×、短絡が全く起きなかった場合をと評価した。

【0048】

30

実施例1

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB103×3:(株)クラレ製<繩形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度100以上)80質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(ビニロンバインダー:繩形断面)1.1dtex×3mm(水中溶解温度70)20質量%を加えて混合して原料とし、これを長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量30.5g/m²、厚さ0.110mmの湿式不織布基材を得た。

カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、ポリアクリル酸(ジュリマーAC 10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、これに架橋剤としてボリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製<分子量10,000>)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り8.0×10⁻²mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール:東京応化工業(株)製)を加えて、得られた湿式不織布基材の片面にナイフコーナにて塗布し、10.5g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。その後、熱風スルー乾燥機にて乾燥したあと、熱風スルー乾燥機にてキュアリングを200×1分にて実施した。次にカレンダーにて厚さ調整を行い、坪量が41.0g/m²、厚さ0.130mmの電池用セパレータを得た。

40

【0049】

次に電池評価のために、二酸化マンガン94.3質量%、黒鉛粉末4.8質量%、およ

50

び電解液である 40 質量 % の KOH 水溶液 0.93 質量 % からなる正極剤をミキサーで均一に混合し、一定粒度に調整した。

なお、二酸化マンガンは粒径 20 ~ 50 μm、黒鉛粉末は粒径 10 ~ 25 μm の範囲のものを分級した。続いて、一定粒度に調整された正極剤を短筒状のペレットに圧縮成型した。

【0050】

一方、負極合剤としては、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム 1 質量 %、40 質量 % の KOH 水溶液 33 質量 %、亜鉛合金粉末 66 質量 %、さらにケイ素元素濃度が亜鉛粉末に対して、50 質量 ppm になるようにケイ酸カリウムを添加したゲル状の負極剤を用いた。なお、亜鉛合金粉末として、亜鉛粉末に対し、ビスマスを 200 質量 %、インジウムを 500 質量 % およびアルミニウムを 30 質量 % 添加したもの用いた。10

【0051】

得られた正極合剤ペレット、ゲル状負極合剤、および得られたセパレータと底紙（ビニロン不織布 / セロハン / ビニロン不織布複合体）を用いて、セパレータがラウンドストリップ（筒捲円筒状セパレータ）型構造となるよう電池を組み立て、耐落下試験及び電池性能評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0052】

実施例 2

実施例 1 と同じく、ポリビニルアルコール系主体纖維 (VPB103×3 : (株)クラレ製 <繊形断面>、) 1.1 dtex × 3 mm (水中溶解温度 100 以上) 35 質量 %、マーセル化パルプをディスクリファイナーにて C SF = 550 ml にまで叩解したもの 50 質量 %、ポリビニルアルコール系バインダー纖維 (VPB105-1×3 : 繊形断面) 1.1 dtex × 3 mm (水中溶解温度 70) 15 質量 % とを混合し、これを短網 - 円網にて 2 層抄き合せを行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量 34.1 g/m²、厚さ 0.110 mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、イソブチル - マレイン酸共重合体（イソバン - 10 : (株)クラレ製 <平均分子量 160,000 >）を用い、これに架橋剤としてポリエチレンイミン（エポミン SP-200 : (株)日本触媒製 <分子量 10,000 >）を架橋型高吸水性高分子化合物に対して 1 質量 % 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $5.0 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液（オーカシール：東京応化工業（株）製）を加えたものを、得られた湿式不織布基材の片面にナイフコータにて塗布し、12.2 g/m² の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例 1 と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 46.3 g/m²、厚さ 0.138 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例 1 で用いたのと同様の底紙を使用して、実施例 1 と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表 1 に示す。20

【0053】

実施例 3

実施例 1 と同じく、主体纖維としてポリビニルアルコール系主体纖維 (VPB103×3 : 繊形断面) 1.1 dtex × 3 mm (水中溶解温度 100 以上) 40 質量 %、有機溶剤系レヨン纖維 1.7 dtex × 2 mm (テンセル：レンチング社製) を高速離解機にて C SF = 300 ml にまで叩解したもの 45 質量 %、ポリビニルアルコール系バインダー纖維（ビニロンバインダー：繊断面）1.1 dtex × 3 mm (水中溶解温度 70) 15 質量 % とを混合し、これを短網 - 円網抄紙機にて 2 層抄き合せ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量 23.0 g/m²、厚さ 0.115 mm の湿式不織布基材を得た。実施例 1 と同様のポリアクリル酸（ジュリマー AC 10 LHP : 日本純薬（株）製 <平均分子量 250,000 >）に水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン（エポミン SP-200 : (株)日本触媒製）を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1 質量 % 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $1.0 \times 10^{-1} \text{ mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）を加えたものを、得られた湿式不織布基材の片面にローラー転写にて塗布し、スクレーパ4050

一にて搾液を実施して $8.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例 1 と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 $31.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ 0.148 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例 1 で用いたのと同様の底紙を使用し、負極剤中の亜鉛合金粉末から、ケイ素元素を含まないものを負極剤に使用したこと以外は、実施例 1 と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0054】

実施例 4

ポリビニルアルコール系主体纖維 (VPB053×3: (株)クラレ製 <繊維断面>) $0.6 \text{ d t e x} \times 3 \text{ mm}$ (水中溶解温度 100 以上) 30 質量%、ポリビニルアルコール系主体纖維 (VPB103×3: (株)クラレ製 <繊維断面>) $1.1 \text{ d t e x} \times 3 \text{ mm}$ (水中溶解温度 100 以上) 50 質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製 <繊維断面>) $1.1 \text{ d t e x} \times 3 \text{ mm}$ (水中溶解温度 70) 20 質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量 $38.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ 0.120 mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例 1 と同様のポリアクリル酸(ジュリマー A C 10 LHP: 日本純薬(株)製 <平均分子量 $250,000$ >)を用い、これに水酸化ナトリウム水溶液を混合してポリアクリル酸ソーダとし、架橋剤としてポリエチレンイミン(エポミン SP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、 1 質量% 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当たり $4.0 \times 10^{-2} \text{ mg} / \text{cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール: 東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコーティングにて塗布し、 $12.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例 1 と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が $50.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ 0.130 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例 1 で用いた底紙を使用し、実施例 1 と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0055】

実施例 5

ポリビニルアルコール系主体纖維 (VPB103×3: (株)クラレ製 <繊維断面>) $1.1 \text{ d t e x} \times 3 \text{ mm}$ (水中溶解温度 100 以上) 60 質量%、マーセル化パルプを 20 質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製 <繊維断面>) $1.1 \text{ d t e x} \times 3 \text{ mm}$ (水中溶解温度 70) 20 質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量 $38.2 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ 0.120 mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例 1 と同様のポリアクリル酸(ジュリマー A C 10 LHP: 日本純薬(株)製 <平均分子量 $250,000$ >)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミン SP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、 1 質量% 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当たり $5.0 \times 10^{-2} \text{ mg} / \text{cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(和光純薬工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコーティングにて塗布し、 $9.5 \text{ g} / \text{m}^2$ の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例 1 と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が $47.7 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ 0.126 mm の電池用セパレータを得た。

【0056】

次に電池評価のために、強負荷放電性能が優れるアルカリ電池の正極合剤に使用されている、オキシ水酸化ニッケル 46.9 質量%、二酸化マンガン 46.9 質量%、黒鉛粉末 4.8 質量%、ポリエチレン粉末 0.47 質量% および電解液である 40 質量% の水酸化カリウム水溶液 0.93 質量% をミキサーで均一に混合し、一定粒度に調整した。なお、オキシ水酸化ニッケルは粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、二酸化マンガンは粒径 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 、黒鉛粉末は粒径 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ 、およびポリエチレン粉末は粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲のものを

分級化した。続いて、一定粒度に調整された正極合剤を短筒状のペレットに圧縮成型した。

【0057】

該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用し、上記二酸化マンガンにオキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を使用し、負極剤は実施例1に記載しているものから、ケイ素元素を含まないものを使用したこと以外は、実施例1と同様の電池を作製し耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

【0058】

実施例6

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB033×3:(株)クラレ製<繭形断面>)0.4 d t e x x 3 mm(水中溶解温度100以上)30質量%、ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB033×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1 d t e x x 3 mm(水中溶解温度100以上)50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1 d t e x x 3 mm(水中溶解温度70)20質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量30.2 g/m²、厚さ0.117 mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC 10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り8.0×10⁻² mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール:東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコータにて塗布し、28.0 g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が58.2 g/m²、厚さ0.157 mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと該セパレータを底紙として使用し、実施例5と同様にオキシ水酸化ニッケルが混合された正極合剤を使用し、負極剤としてケイ素元素を含まないものを使用した電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

【0059】

比較例1

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB033×2:(株)クラレ製<繭形断面>)0.4 d t e x x 2 mm(水中溶解温度100以上)35質量%、有機溶剤系レーヨン纖維(テンセル:レンチング社製)1.7 d t e x x 2 mm(CSF=300 ml)50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VP105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1 d t e x x 3 mm(水中溶解温度70)15質量%とを混合して原料とし、これを短網・円網抄紙機にて2層抄きあわせ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量34.8 g/m²、厚さ0.114 mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0060】

比較例2

緻密層に、ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB053×2:(株)クラレ製<繭形断面>)0.6 d t e x x 2 mm(水中溶解温度100以上)25重量%、有機溶剤系レーヨン纖維(テンセル:レンチング社製)1.7 d t e x x 2 mm(CSF=10 ml)70質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1 d t e x x 3 mm(水中溶解温度70)5質量%を加えて混合して原料とした。また、粗層用として、ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB053×2:(株)クラレ製<繭形断面>)0.6 d t e x x 2 mm(水中溶解温度100以上)25質量%、ポリノジックレーヨン纖維0.6 d t e x x 2 mm(未叩解:CSF=740 ml)60質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1 d t e

10

20

30

40

50

$\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度70) 15 質量%とを混合して原料とした。これらの原料を短網 - 円網抄紙機にて2層積層抄紙した。抄紙に際し、緻密層の坪量を 20.0 g/m^2 、粗層の坪量を 23.0 g/m^2 となるように調整し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量43.2 g / m²、厚さ0.120 mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例2と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

【0061】

比較例3

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB103×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度100 以上) 55 質量%、レーヨン纖維1.7 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (未叩解: C S F = 760 m l) 30 質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭断面>) 1.1 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度70) 15 質量%とを混合して原料とし、これを短網 - 円網抄紙機にて2層抄きあわせ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量 31.0 g/m^2 、厚さ0.110 mmの電池用セパレータを得た。この電池セパレータとセロハンフィルム#300(二村化学(株)製: 坪量 30 g/m^2 、厚さ0.020 mm)を併用して使用し、実施例1と同様の正極剤、負極剤を使用し、クロストリップ型セパレータ方式にて電池を作製し、耐落下試験及び電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0062】

比較例4

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB103×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度100 以上) 40 質量%、C S F = 550 m lに叩解したマーセル化パルプを50 重量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度70) 10 質量%を加えて混合して原料とし、これらの原料を長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量 34.6 g/m^2 、厚さ0.110 mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC 10 LHP: 日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1 質量% 添加したものを、得られた湿式不織布基材の片面にローラー転写にて塗布し、スクレーパーにて搾液して 5.0 g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させ、実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 39.6 g/m^2 、厚さ0.120 mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製した。耐落下試験及び、電池性能評価の結果を表2に示す。

【0063】

比較例5

ポリビニルアルコール系主体纖維(VPB053×2: (株)クラレ製<繭形断面>) 0.6 d t e $\times \times 2\text{ mm}$ (水中溶解温度100 以上) 30 質量%、有機溶剤系レーヨン纖維(テンセル: レンチング社製) 1.7 d t e $\times \times 2\text{ mm}$ (C S F = 300 m l) 55 質量%、ポリビニルアルコール系バインダー纖維(VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1 d t e $\times \times 3\text{ mm}$ (水中溶解温度70) 15 質量%を加えて混合して原料とし、これらの原料を短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量 35.1 g/m^2 、厚さ0.116 mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC 10 LHP: 日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1 質量% 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $8.2 \times 10^{-2}\text{ mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ

酸カリウム水溶液（オーカシール：東京応化工業（株）製）を加えたものを、得られた湿式不織布基材を含浸させ、スクレーパーにて搾液して 3.0 g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 38.1 g/m^2 、厚さ 0.130 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様に電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0064】

比較例6

ポリビニルアルコール系主体纖維（VPB053×2：（株）クラレ製<繭形断面>） $0.6\text{ d t e x \times 2 mm}$ （水中溶解温度 100 以上） 30 質量\% 、マーセル化パルプを 55 質量\% 、ポリビニルアルコール系バインダー纖維（VPB105-1×3：（株）クラレ製<繭形断面>） $1.1\text{ d t e x \times 3 mm}$ （水中溶解温度 70 ） 15 質量\% を加えて混合して原料とし、これらの原料を短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量 20.9 g/m^2 、厚さ 0.090 mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1で使用したポリアクリル酸（ジュリマーAC-10LHP：日本純薬（株）製<平均分子量 $250,000$ >）を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン（エポミンSP-200：（株）日本触媒製）を架橋型高吸水性高分子化合物に対して 1 質量\% 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $1.0 \times 10^{-1}\text{ mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）を加えたものを得られた湿式不織布基材を含浸させ、スクレーパーにて搾液して 55.0 g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 75.9 g/m^2 、厚さ 0.175 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0065】

比較例7

実施例1と同様の原料を用い、抄紙方法も同様にして坪量 30.8 g/m^2 、厚さ 0.108 mm の湿式不織布を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸（ジュリマーAC-10LHP：日本純薬（株）製<平均分子量 $250,000$ >）を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン（エポミンSP-200：（株）日本触媒製）を架橋型高吸水性高分子化合物に対して 1 質量\% 添加し、さらに、セパレータ単位面積当り $2.3 \times 10^{-6}\text{ mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコータにて塗布し、 7.0 g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 37.8 g/m^2 、厚さ 0.130 mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0066】

比較例8

実施例1と同様の原料を用い、抄紙方法も同様にして坪量 30.5 g/m^2 、厚さ 0.110 mm の湿式不織布を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸（ジュリマーAC-10LHP：日本純薬（株）製<平均分子量 $250,000$ >）を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン（エポミンSP-200：（株）日本触媒製）を架橋型高吸水性高分子化合物に対して 1 質量\% 添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り 15 mg/cm^2 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液（オーカシール：東京応化工業（株）製）を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコーターにて塗布し、 20.0 g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例

1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量50.5g/m²、厚さ0.145mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0067】

比較例9

比較例1と同様のセパレータ及び、底紙を使用し、電池を構成する極剤として実施例6で用いた正極剤を使用し、負極剤として実施例1で用いたのと同様のゲル剤を使用して電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

【0068】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
不織布構成層	同一層	←	←	←	←	←
ホリヒニルアルコール/主体繊維(繩型) 0.4dtex×3mm						
ホリヒニルアルコール/主体繊維(繩型) 0.6dtex×3mm						
ホリヒニルアルコール/主体繊維(繩型) 1.1dtex×3mm	80	35	40	50	60	50
ホリヒニルアルコール/主体繊維(扁平型) 1.6dtex×3mm (CSF=600)						
溶剤系レーヨン繊維 1.7dtex×2mm(CSF=10)						
溶剤系レーヨン繊維 1.17dtex×2mm(CSF=300)						
マーセル化パルプ(未印解)		45				
マーセル化パルプ(CSF=550ml)		50				20
ポリノジクレーヨン 0.6dtex×2mm(未印解; CSF=740)						
レーヨン 1.7dtex×3mm(未印解; CSF=760)						
ビニロン/イソダニ繊維 1.1dtex×3mm	20	15	15	20	20	20
不織布基材厚さ	g/m ²	30.5	34.1	23.0	38.0	38.2
不織布基材厚さ	mm	0.110	0.110	0.115	0.120	0.120
高吸水高分子名	—	ポリアクリレ酸 カリウム	イソチャレ酸 ン酸共重合体	ポリアクリル酸 カリウム	ポリアクリル酸 カリウム	ポリアクリル酸 カリウム
架橋剤	—	ポリエチレンイミン	←	←	←	←
高分子付着量	g/m ²	10.5	12.2	8.0	12.0	9.5
高分子塗布方法	片面塗布	←	←	←	←	←
ケイ酸塩化合物添加量	mg/cm ²	8.0×10 ⁻²	5.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻¹	4.0×10 ⁻²	5.0×10 ⁻²
セノベータ厚さ	g/m ²	41.0	46.3	31.0	50.0	47.7
セノベータ厚さ	mm	0.130	0.138	0.148	0.130	0.126
セノベータ厚さ	g/cm ³	0.315	0.336	0.209	0.385	0.319
電解液吸液量(繊維分)	g/25cm ²	0.167	0.165	0.278	0.178	0.139
性 不織布基材の通気度	cm ³ /cm ² /秒	50.1	25.9	23.9	43.0	41.0
透敵度	sec/20cm ³	24.2	26.2	38.9	19.1	18.7
インピニダンス(保溼状態)	Ω	0.634	0.662	0.671	0.720	0.694
インピニダンス(湿式貯木後)	Ω	0.890	0.798	0.849	0.784	0.720
コシ強力	N	5.10	3.42	2.15	3.92	3.53
電解液吸液後の厚さ	mm	0.172	0.240	0.238	0.168	0.19
底 ビニロン不織布/セロハン/ビニロン不織布複合体 紙	—	使用	使用	使用	使用	使用
正極側(従来型: MnO ₂ +墨鉛)	—	使用	使用	使用	使用	使用
電 同上:強負荷放電型: MnO ₂ +オキシ水酸化ニッケル混合 極	—	—	—	—	—	—
負極剤中のケイ素元素添加有無	—	50ppm	—	無	—	—
評 耐落葉試験	—	○	○	○	○	○
電池性能評価: 電池桶立後容量(寿命)	—	114	107	109	101	120
電池性能評価: 電池保存後(80°C×3日間)容量	—	109	105	108	102	125
電池性能総合評価	—	○	○	○	○	○
総合評価	—	○	○	○	○	○

【0069】

【表2】

比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	同一層	緻密層	粗層	同一層	同一層	同一層	同一層	同一層	同一層
不織布構成層									
セパレータ 配合	不織布系レーヨン繊維 1.7dtex×2mm(CSF=10) セパレータ系レーヨン繊維 1.7dtex×2mm(CSF=300)	35%	25%	25%	55%	30%	30%	30%	35%
物	不織布基材厚さ 高分子付着量 ケイ酸塩化合物添加量 高分子塗布方法	mm mg/cm ²	mm g/m ²	mm mm	mm mm	mm mm	mm mm	mm mm	mm mm
性	セパレータ厚さ セパレータ吸液量(総維分)	mm g/cm ³	mm g/25cm ²	mm cm ³ /cm ²	mm sec/20cm ³	mm Ω	mm Q	mm N	mm 無
電解液吸液後の厚さ	底紙 ヒヨコ不織布/セパレータ/高分子塗布	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
電極	正極剤從来型: MnO ₂ +黒鉛 同上(強負荷放電型: MnO ₂ +オキシ水酸化ニッケル混合)	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm	50ppm
評価	負極剤中のケイ素元素添加有無 耐溶下試験 電池性能評価 電池性能評価 総合評価	個/10個	X	X	X	○	○	○	○
		100	100	100	98	99	100	98	98
					76	70	75	76	79
						81	81	81	81

【0070】

表1及び表2に示した通り、実施例1、2は耐アルカリ性纖維を使用した湿式不織布の片面にカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物にケイ酸塩化合物を添加した高分子を塗布し、架橋させたセパレータである。単位面積当たりの電解液吸液量、特に纖維分吸液量は、架橋した高吸水性高分子化合物が付着していないもの(比較例1、2、3)に比し、略同等から1.5倍以上を確保している。特にインピーダンス(液切り状態想定: 遠

心脱水後)が 1 . 0 0 以下の低い抵抗値となり、電池寿命が長くなる傾向が見られる。

また針状デンドライトを防止するために必要な遮蔽性を確保・維持することが出来た。また、コシ強力も 1 . 9 6 N 以上であり、落下衝撃にも耐え得るセパレータが得られていることが分かる。電池性能評価でも比較例 1 に比し、 8 0 で 3 日間保存後の放電性能も約 5 ~ 9 % 向上し、優れていることがわかる。

【 0 0 7 1 】

実施例 3 の結果から、耐アルカリ性纖維を使用した湿式不織布を用い、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物中にケイ酸塩化合物を添加した高分子を塗布し、架橋させたセパレータであれば、負極剤の亜鉛合金中にケイ素元素を添加しなくても針状のデンドライトの成長を抑制する効果があり、電池性能においても実施例 1、2 に比較しても性能自体変わらず、問題なく使用できることがわかる。10

【 0 0 7 2 】

実施例 4 の結果から、ナトリウム塩でも問題なく使用できるが、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子のポリアクリル酸塩としてはナトリウム塩よりもカリウム塩の方が、好ましい結果となっていることがわかる。

【 0 0 7 3 】

実施例 5 の結果から、強負荷放電性能を向上させる目的でニ酸化マンガンにオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を用いたアルカリ乾電池内においても問題なく使用でき、従来の合成纖維とセルロース系纖維を使用したセパレータに比し、性能が著しく向上することがわかる。また、従来のアルカリ電池よりも強負荷放電性能を向上させるためオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を使用したアルカリ電池において性能はより向上する。20

【 0 0 7 4 】

実施例 6 の結果から、耐アルカリ性纖維を使用した湿式不織布を用い、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子にケイ酸塩化合物を添加した高分子を塗布し、架橋せたセパレータを底紙として使用した実施例 7 の電池は耐落下性、電池性能において実施例 5 と同様の結果で問題なく使用できることがわかる。

【 0 0 7 5 】

比較例 1 は吸液量、吸上速度は満足しているものの、遮蔽度が 1 3 秒以下となり、遮蔽性の面で劣り、析出するデンドライトを防止することは困難である。また、遠心脱水後のインピーダンスも高く、コシ強力も 1 . 9 6 N 未満となっているため、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。30

【 0 0 7 6 】

比較例 2 は遮蔽度が 1 3 秒未満であり、また遠心脱水後のインピーダンスも高いために、電池寿命の延長にはならない。セパレータのコシ強力が 1 . 9 6 N 未満となるため、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。

【 0 0 7 7 】

比較例 3 は遮蔽性に優れているものの、遠心脱水後のインピーダンスが高く、高温保存後の電池性能は低下する。またコシ強力も 1 . 9 6 N 未満となるため、電池の搬送や携帯時に電動・落下により衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。40

【 0 0 7 8 】

比較例 4 は纖維分吸液量も満足し、遮蔽度も 1 5 秒以上、セパレータのコシ強力も 1 . 9 6 N 以上を確保し、遠心脱水後のインピーダンスも低いものの、 8 0 で 3 日間保存後の放電性能が劣り、デンドライトによる内部短絡を防止することは不可能であった。

【 0 0 7 9 】

比較例 5 は、纖維分電解液吸液量も確保し、遠心脱水後のインピーダンスも低く、コシ強力も 1 . 9 6 N 以上を確保しているものの、遮蔽度が 1 5 秒未満であるために遮蔽性が50

不足している。また架橋型高吸水性高分子がセパレータ自身を覆うことは難しく、成長するデンドライトを防止することは不可能であった。さらに架橋型高吸水性高分子化合物にてセパレータ自身が覆われていないために、正極剤である二酸化マンガンと接触していた湿式不織布のマーセル化パルプが酸化劣化し、80℃で3日間保存後の放電性能が劣っている。

【0080】

比較例6は、纖維分電解液吸液量も確保し、コシ強力が1.96N以上、遮蔽度が15秒以上を保有しているものの、遠心脱水後のインピーダンスも高いため、電池性能が劣る。また、電解液吸液後の厚さが大きく、負極剤の容量を増やすことが困難であるため、電池寿命の短い電池となつた。10

【0081】

比較例7は、吸液量も確保し、遮蔽度も15秒以上、コシ強力も1.96N以上を確保しているものの、ケイ酸塩化合物の添加量が少なく、成長するデンドライトをセパレータ表面で防ぐことは困難であり、また異常放電が見られた。

【0082】

比較例8は、吸液量も確保し、遮蔽度も15秒以上、コシ強力も1.96N以上を確保しているものの、ケイ酸塩化合物の添加量が多く、低電圧となり、80℃で3日間保存後の放電性能が劣っている。

【0083】

比較例9は、吸液量は確保しているものの、遮蔽性が劣り、析出するデンドライトを防止することは困難である。またインピーダンスも高く、コシ強力も1.96N未満となつてるので、耐落下性に劣り、セパレータ自身が座屈して内部短絡を発生した。また高負荷放電性能の優れる正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合させたアルカリ電池に使用すると、正極合剤と接触していた有機溶剤系セルロースのフィブリル化物が酸化劣化し、内部短絡が発生し、電池寿命の短い電池となつた。20

フロントページの続き

(72)発明者 川井 弘之
大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
(72)発明者 和田 誠司
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72)発明者 田野 英二
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 油科 壮一

(56)参考文献 特開平11-260339(JP,A)
特開2004-139909(JP,A)
特開2003-045399(JP,A)
特開平04-004557(JP,A)
国際公開第2002/023663(WO,A1)
特開平09-035720(JP,A)
国際公開第2005/124895(WO,A1)
特開2006-004732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16
H01M 6/06