

(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2004-139933
(P2004-139933A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.⁷
H01M 2/16

F I
H01M 2/16

P

テーマコード (参考)
5H021

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-305689 (P2002-305689)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成14年10月21日 (2002.10.21)		三菱樹脂株式会社
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(71) 出願人	000005968
			三菱化学株式会社
			東京都港区芝五丁目33番8号
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		最終頁に続く	

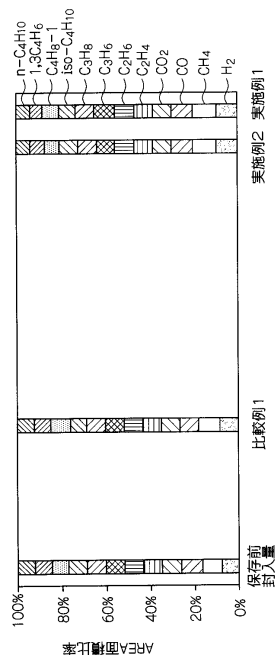
(54) 【発明の名称】 セパレーターおよびそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 特定のガスに対して吸着性を有し、電池の安全性を向上させると共に電池性能の低下を抑える電池用セパレーターおよびこれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と充填材を含む多孔性フィルムからなり、通常使用温度範囲において、CO₂、CO、CH₄、C₂H₄ から選ばれる1種以上のガスに対する吸着性を有することを特徴とする電池用セパレーター、および、前記電池用セパレーターを用いてなることを特徴とする電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂と充填材を含む多孔性フィルムからなり、通常使用温度範囲において、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 から選ばれる 1 種以上のガスに対する吸着性を有することを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項 2】

前記充填材が、多孔質充填材を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池用セパレーター。

【請求項 3】

前記多孔質充填材が、炭素系充填材を含むことを特徴とする請求項 2 記載の電池用セパレーター。 10

【請求項 4】

前記多孔性フィルムがポリオレフィンからなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電池用セパレーター。

【請求項 5】

空孔率が 30～80%であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の電池用セパレーター。

【請求項 6】

ガーレ式透気度が、 $10 \sim 1000 \text{ 秒} / 100 \text{ cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電池用セパレーター。 20

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の電池用セパレーターを使用していることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔性フィルムを用いてなる電池用セパレーター、および該セパレーターを用いた電池に関する。詳しくは、通常使用温度で特定のガスに対する吸着性を有することを特徴とし、電池の安全性を向上させると共に電池性能の低下を抑える電池用セパレーターおよび該セパレーターを用いてなる電池に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

近年、ビデオカメラ、ヘッドホンステレオなどの電子機器の高性能化、小型化にはめざましいものがあり、これらの電子機器の電源となる二次電池の重負荷性の改善やエネルギー高密度化の要求が強まってきている。このため、例えば、リチウム金属、リチウム合金もしくは、炭素質材料のようなリチウムを吸蔵、放出できる物質を負極材料に使用する非水電解液電池のようなものの開発が活発に行われるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電池のエネルギー高密度化にともない危険性も増してくる。例えば、上記の非水電解液電池は、充電時に通常よりも長く電気が供給されて過充電状態になったり、あるいは、放電時に誤使用や前記電池を使用する機器の故障等により大電流が流れて短絡状態になったりすると、電解液が分解し、ガスが発生し、電池内圧が上昇してしまう。更に、過電流或いは短絡が続くと、電解液の分解による発熱のため電池温度が急激に上昇し、電池が発火したり、破裂してしまう場合がある。 40

電池内で発生するガスは電解液の分解によるものであり、成分としては、 CO_2 、 CO 、 CH_3 、 C_2H_4 などが含まれている。

そこで、内圧上昇や前記発熱による発火、破裂を未然に防ぐことが、電池の実用化には必須である。

【0004】

例えば、機器の故障等による内部短絡や過充電による過電流状態が起きると、電解液が分解することにより、ガスが発生し電池内圧が上昇してしまう。この電池内圧の上昇によって電池が破裂したり、過電流状態によって電池の温度が上昇する場合がある。電池内圧が過上昇すると、安全弁が破裂し、電池内のガスは大気中に排出され電池の破裂を未然に防げる。また温度が上昇すると P T C が働き、過電流・加熱を防止する。

【0005】

ガス発生は、前述の短絡など、電池に異常が発生する場合だけではなく、例えば、通常の初期充電の様な室温程度の状態でも少量ながら発生しており、電池性能の低下の一因となっている。

【0006】

本発明では、通常使用温度でガス吸着性を有することを特徴とする電池用セパレーターおよび該セパレーターを用いてなる電池を提供することを目的とする。

【0007】

【問題を解決するための手段】

本発明者らの検討の結果、従来の安全装置と併用可能な、例えば、通常使用温度で前記ガスに対する吸着性を有する多孔性フィルムを二次電池のセパレーターとして使用することにより、電池の安全性を大幅に向上させることが出来、かつ電池性能の低下を抑えることが可能であることを見出した。

すなわち、本発明は、多孔性フィルムと充填材を含み、通常使用温度範囲において、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 から選ばれる 1 種以上のガスに対する吸着性を有することを特徴とする電池用セパレーターにある。

また、本発明は前記電池用セパレーターを使用していることを特徴とする電池にある。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、通常使用温度範囲とは、本発明の電池用セパレーターを用いた電池の使用にあたって、通常使用される温度範囲をいい、電池の場合、基本的には室温付近で使用されるが、冬場では 0 近傍になることもあり、また、例えば、自動車用に用いる場合は夏場の炎天下で充電する際など、非常に高温になる場合がある。従って、本発明においては、0 ~ 150 を通常使用温度範囲という。

本発明の電池用セパレーターは、このセパレーターを電池に用いたときに近傍に存在するガスを吸着する特性を有する。例えば、この電池用セパレーターを用いたときに、このセパレーターは過充電や短絡により電池内にある電解液の分解により発生したガスあるいはそのガスの主成分である特定ガス成分を吸着する。このようなガスを吸着することにより、電池の安全性を高めることができる。電解液の分解によって発生するガスは、使用する電解液によって異なるが、通常、例えば、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 等を含有するガスが発生する。

【0009】

1. 多孔性フィルム

本発明の電池用セパレーターは多孔性フィルムを用いてなる。この多孔性フィルムは、前記のガスに対する吸着性を有するものであり、好ましくは、通常使用温度範囲で、電池内部で発生する前記ガスに対する吸着性を有することを特徴とする。この多孔性フィルムは、樹脂成分と充填材の少なくとも 2 種類の成分から構成されることが好ましい。樹脂成分と充填材の成分比は、樹脂成分 100 重量部に対して充填材が 25 ~ 400 重量部であることが好ましい。全充填材を 25 重量部以上とすることによって、例えばこの組成物を持ちいて延伸フィルムにしたとき、延伸フィルムに開孔部が充分発現されるようになり、また 400 重量部以下とすることによって混練性、分散性を良好なものとし、フィルム形成時のフィルムの成形性が良好となり、さらに延伸物の強度の高いフィルムが得られるので好ましい。

上記のようなガスを吸着する成分として、吸着性を有する充填材を挙げることができ、充

10

20

30

40

50

充填材としては、吸着性の観点から、多孔性である充填材を含むことが好ましい。多孔性である充填材（以下、多孔性充填材という）は１種類からなるものでもよく、２種類以上の多孔性充填材からなるものでもよく、また、多孔性充填材と非多孔性の充填材をそれぞれ１種類以上ずつ混ぜたものでもよい。充填材は吸着性を有さない充填材を併用してもよい。

【００１０】

多孔性充填材の含有量は、全充填材のうち０．１重量％以上であることが好ましい。０．１重量％未満では、通常使用温度でのガス吸着性が発現しない。

【００１１】

多孔性の充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカゲル、珪藻土、アロフェン、タルク、ベントナイト、チタン酸カリウム、ゼオライト、セピオライト、カーボンブラックやＰＡＮ系カーボン繊維やピッチ系カーボン繊維やカーボンナノチューブやフラーレンなどがある。中でも、ハンドリングやコストなどの点からは炭素系充填材が好ましい。

【００１２】

本発明でいう炭素系充填材、例えばカーボンブラックは、その製法によって特に限定されるものではなく、天然ガス、アセチレン、アントラセン、ナフタリン、コールタール、芳香族系石油留分などを不完全燃焼させて得られた、黒色炭素粉末を指し、一般にチャネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどと言われているものである。また、フラーレンやカーボンナノチューブでもよい。粒子径も特に限定するものではないが、直接カーボンブラックを添加することよりは、流動性の良いポリオレフィンとあらかじめ混練したカーボンブラックのマスターバッチを使うことが分散性の点から好ましい。マスターバッチのカーボンブラックの含有量は特に限定するものではないが、その分散性の観点から１０～６０重量％程度のものを使用することが好ましい。

【００１３】

その他に添加可能な充填材としては、無機充填材および有機充填材のいずれをも用いることができ、これらを２種類以上混合して使用してもよい。無機充填材としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ガラス粉、シラスパルーン、ゼオライト、珪酸白土などが挙げられる。中でも、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、などが好適である。

【００１４】

有機充填材としては、木粉、パルプ粉などのセルロース系粉末が挙げられる。これらは単独でまたは混合して用いられる。充填材の平均粒径としては、３０μm以下のものが好ましく、中でも０．７～１０μmのものが好ましい。粒径が大き過ぎると延伸物の孔の緻密性が悪くなり、また、粒径が小さ過ぎると樹脂への分散性が悪く、成形性も劣る。

【００１５】

これらの充填材は、プラズマ処理や浸漬処理などで官能基を表面に付けたりするなどのガス吸着性を発現或いは向上させた多孔性充填材あるいは非多孔性充填材を用いてもよい。

【００１６】

これらの充填材は、樹脂への分散性、更にはフィルム成形時の延伸性の観点から、表面処理剤によって表面処理されていることが好ましい。表面処理剤としては、脂肪酸またはその金属塩などが挙げられる。

【００１７】

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムの樹脂成分は、多孔性フィルムが通常使用温度でガス吸着性を持つという特徴を妨げなければ特に限定されるものではないが、電池用セパレーターに用いられることを考慮すると、熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネートなどがあげられる。これらの熱可塑性樹脂のうちではポリオレフィンが特に好ましい。

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムには、必要に応じて、上記の原料の他に、一般に樹脂組成物用として用いられている添加物、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、スリップ剤等を配合してもよい。

【0018】

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムとしては、前記のガスに対する吸着特性を有する多孔性フィルム単独でもよいが、他の多孔性フィルムや不織布などと2層以上に積層、或いは複数種をいろいろな組合せで構成されていてもよい。また、ある固体物に対して、これらの多孔性フィルムを被覆した素子であってもよい。

【0019】

多孔性フィルムは、様々な方法で作成することが出来る。その製法としては、フィルムに機械的に孔を開けて多孔性フィルムを得る方法、合成樹脂と可塑剤とを混練後に可塑剤を抽出する方法、合成樹脂フィルム製膜後に延伸を繰り返して結晶界面から剥離させる方法、合成樹脂原料に充填材を混ぜ、製膜後に延伸する方法などが挙げられる。

本発明の場合、特にその製法を限定するものではないが、例えば、次の様な方法で多孔性フィルムを作製することが出来る。メルトインデックスが5 g / 10 min以下の熱可塑性樹脂100重量部、多孔性充填材を含む全充填材の割合が25～400重量部の少なくとも2種類の原料からなる樹脂組成物を原料とし、少なくとも一軸方向に延伸して製造されたものが好ましい。必要であれば、フィルムの表面性状を向上させるような添加剤などを添加してもよい。

【0020】

多孔性フィルム形成には、その主成分である上記成分の他にさらに必要に応じ、フィルムの表面性状向上などの為の添加剤を併用することが好ましい。この表面性状向上用添加剤としては、特定のエステル化合物、アミド化合物、側鎖を有する炭化水素重合体、シリコンオイル、鉱油、ワックス類等を例示できる。この添加剤は、オレフィン系樹脂と充填材の合計量100重量部に対して、通常0.5～10重量部を添加することが好ましく、この添加により、延伸性が向上し均一なフィルムを得ることができるなどの効果が得られる。

【0021】

前記エステル化合物としては、アルコールとカルボン酸からなる構造のモノもしくはポリエステルであればいかなるものでもよく、ヒドロキシル基及びカルボニル基末端を分子内に残した化合物でも、エステル基の形で封鎖された化合物でもよい。具体的には、ステアリルステアレート、ソルピタントリステアレート、エポキシ大豆油、精製ひまし油、硬化ひまし油、脱水ひまし油、エポキシ大豆油、極度硬化油、トリメリット酸トリオクチル、エチレングリコールジオクタノエート、ペンタエリスリトールテトラオクタノエート等が挙げられる。

【0022】

前記アミド化合物としては、アミンとカルボン酸からなる構造のモノもしくはポリアミド化合物であればいかなるものでもよく、アミノ基及びカルボニル基末端を分子内に残した化合物でも、アミド基の形で封鎖された化合物でもよい。具体的にはステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、トリメチレンビスオクチル酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、トリオクタトリメリット酸アミド、ジステアリル尿素、ブチレンビスステアリン酸アミド、キシリレンビスステアリン酸アミド、ジステアリルアジピン酸アミド、ジステアリルフタル酸アミド、ジステアリルオクタデカ二酸アミド、イプシロンカプロラクタム等及びそれらの誘導体が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0023】

前記側鎖を有する炭化水素重合体としては、ポリ α -オレフィン類で、炭素数4以上の側鎖を有するオリゴマー領域のものが好ましいが、エチレン-プロピレンの共重合体、例えば三井石油化学工業(株)製の商品名ルーカントやそのマレイン酸誘導体、イソブチレンの重合体、例えば出光石油化学工業(株)製の商品名ポリブテンHV-100、又はブタジエン、イソプレンのオリゴマー及びその水添物、1-ヘキセンの重合体、ポリスチレンの重合体及びこれらから誘導される誘導体、ヒドロキシポリブタジエンやその水添物、例えば、末端ヒドロキシポリブタジエン水添物(三菱化学製 商品名ポリテールHA)等が挙げられる。

【0024】

前記シリコン油としては公知のものをいずれも用いることができ、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。鉱油としては、流動パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられる。

10

【0025】

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂100重量部とガス吸着特性を有する充填材を含む全充填材量が25~400重量部を混合して樹脂組成物からなり、必要に応じて、上記の原料の他に、上記表面性状向上用添加剤などを加えても良く、また、一般に樹脂組成物用として用いられている添加物、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、スリッパ剤等を配合してもよい。

20

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムは、その空孔率が30~80%であることが好ましく、その透気度としては、ガーレ式透気度が、10~1000秒/100cm³であることが好ましい。

【0026】

空孔率を30%以上とすることにより、電池用セパレーターとして使用したときの電解液を十分に保持することが可能となり、よって電池特性を良好なものとすることができる。また、空孔率を80%以下とすることにより、セパレーターの空間部分を過度に増加することなく、またセパレーター強度を適切な範囲に維持可能となり、正極と負極の短絡の可能性を低減することが可能となる。

ガーレ式透気度を10秒/100cm³以上とすることによって、セパレーターの空間部分を過度に増加することなく、正極と負極の短絡の可能性を低減することが可能となる。また、1000秒/100cm³以下とすることにより、イオン導電性を適切な範囲に維持し、よって、電池特性を良好なものとすることができる。

30

【0027】

例えばポリオレフィン系の多孔性フィルムについて説明すると、この原料である樹脂組成物を製造するには、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、カーボンブラックを含む全充填材25~400重量部になるように配合することが好ましい。カーボンブラックの添加は直接添加でもよいが、カーボンブラックの含有量が10~60重量%のマスターバッチを用いて充填材量が必要量となるように添加するのが好ましい。全充填材が25重量部未満であると延伸したフィルムに開孔部が十分発現されず、また400重量部を越えると混練性、分散性、フィルムの成形性が劣り、さらに延伸物の強度が低下するので好ましくない。また、全充填材量中のカーボンブラック含有量が0.01重量%以上の場合は、通常使用温度では絶縁性があるが、ある温度になると導電性が発現するので好ましい。90重量%より多い場合はフィルムが安定して生産し難くなる傾向にある。

40

【0028】

ポリオレフィン樹脂、可塑剤、カーボンブラック、添加剤類などを混合するには、ドラム、タンブラー型混合機、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどが使用されるが、ヘンシェルミキサーの様な高速攪拌型の混合機が望ましい。得られた混合物の混練は、例えばスクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、二軸型混練機などの周知の混練装置を用いることができる。

50

【 0 0 2 9 】

2. 多孔性フィルムの製造

本発明の電池用セパレーターに用いられる多孔性フィルムは少なくとも一軸方向に延伸された延伸フィルムであることが好ましい。

延伸による多孔性フィルムを製造するには、まず、ポリオレフィン樹脂、ガス吸着性能を有する充填材を少なくとも含む充填材、さらに要すれば、表面性状向上用添加剤を前述の混合比で配合・混合し、更に要すれば酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、スリップ剤等その他の樹脂添加剤を配合し、次いで溶融・混練してベレット化した後、Ｔダイ法あるいはインフレーション法により成形して、通常は厚さ $10 \sim 400 \mu\text{m}$ の未延伸フィルムまたはシートを製造する。

10

インフレーション成形法においては、通常、ブローアップ比（BUR）を $2 \sim 8$ の範囲とするのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

例えば、インフレーション成形法により製造した未延伸フィルムまたはシートは、次いで、少なくとも縦方向（フィルムの引き取り方向）に一軸延伸される。未延伸フィルムまたはシートを延伸する際には、公知方法である、ロール延伸法、チューブラー延伸法などを採用してもよい。また、延伸するには一段延伸方式でも二段以上の多段延伸方式であってもよい。

また、Ｔダイ成形法により製造された未延伸フィルムにおいても、少なくとも縦一軸延伸を行い、要すれば、横方向（フィルムの引き取り方向と直角の方向）に延伸する。二軸方向に延伸する場合は、縦・横の逐次二軸延伸、横・縦の逐次二軸延伸、同時二軸延伸、これらを組み合わせて多段で二軸延伸してもよい。

20

【 0 0 3 1 】

未延伸フィルムまたはシートを延伸する際の温度条件は、原料樹脂の種類、添加材物の種類、量、フィルムまたはシートの厚さなどにより変わるが、通常使用する樹脂の融点の 5

以下の範囲で選ばれ、延伸倍率は縦・横それぞれ $1.2 \sim 8$ 倍の範囲で選ばれる。なお、延伸工程終了後に熱処理すると、得られた多孔性フィルムの寸法精度を安定化することができる。このようにして得られる多孔性フィルムは、厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲のものがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

この多孔性フィルムは、電池用セパレーター、特に二次電池用セパレーターとして用いられる。電池用セパレーターとして用いた場合、通常の電池セパレーターとしての機能を有するほかに、例えば、通常の初期充電の様な室温程度の状態でも少量ながら発生する CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 等のガスを吸着するので、初期充電時の電池性能低下を抑制できる。また、例えば、機器の故障等による内部短絡や過充電が起きた時の、電解液分解により発生した上記のようなガスを吸着して電池内圧の上昇を抑制し、よって、電池の安全性を向上させることができる。

30

本発明の電池用セパレーターを用いた電池は、電池内で発生した前記ガスを吸着するので、初期充電時の電池性能低下を抑制でき、内部短絡や過充電が起きた時の安全性を向上させることができる。

40

【 0 0 3 3 】

【 実施例 】

以下、本発明を、本発明の電池用セパレータを実施例、比較例に基づいて詳細説明するが、本発明はその趣旨越えない限り以下の記載例に限定されるものではない。

まず、多孔性フィルムの物性の測定方法について説明する。

（１）膜厚：テクロック社製PG-10を用いて測定。

（２）透気度：東洋精器社製B型ガーレ式デンソメーターを用いて測定。

（３）空孔率：フィルムの重量測定値と固体密度から計算。

【 0 0 3 4 】

〔 合成例 1 〕

50

炭酸カルシウム（日東粉化（株）製商品名：NS#1000、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ ）100重量部に対し12ヒドロキシステアリン酸（和光純薬工業（株）製）2重量部を加え、ヘンシェルミキサーで100で10分混合し、炭酸カルシウムの表面処理をした。ポリエチレン系樹脂100重量部中、線状低密度ポリエチレン〔日本ポリケム（株）製、商品名：FW20G、密度： $0.921\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI： $1\text{g}/10\text{分}$ 〕84重量部（ポリエチレン系樹脂中86重量%）に対し、カーボンブラックマスターバッチ〔低密度ポリエチレン/カーボンブラック＝60/40〕、MI： $2\text{g}/10\text{分}$ 〕16重量部、ジペンタエリスリトールヘキサオクタノエート〔三菱化学社製商品名D-600〕2重量部及び上記の表面処理した炭酸カルシウム165重量部をタンブラーミキサーにて混合した後、タンデム型混練押出機を用いて220で均一に混練し、ペレット状に加工した。このペレットを円形ダイが装着された押出成形機を用いて、200において熔融製膜したあと、60に加熱した予熱ロール延伸ロールとの間で2.0倍の延伸倍率で機械方向に一軸延伸し、厚さ $50\mu\text{m}$ の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムの物性を表1に示す。

10

【0035】

〔合成例2〕

カーボンブラックマスターバッチの代わりに、分岐状低密度ポリエチレン〔日本ポリケム（株）製、商品名：LF441、密度： $0.919\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI： $2\text{g}/10\text{分}$ 〕を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ $50\mu\text{m}$ の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムの物性を表1に示す。

20

【0036】

〔合成例3〕

粘度平均分子量100万のポリエチレン25重量部とパラフィンワックス（平均分子量389）75重量部の混合物を、 $40\text{mm}\phi$ 二軸押出機を用いて押出温度 170 、押出量 $10\text{kg}/\text{hr}$ で押出し、インフレーション法で原反フィルムを作成した。

得られた原反フィルムを60のイソプロパノール中に浸漬して、パラフィンワックスを抽出除去した。得られたフィルムをロール延伸機を用い、90の温度で2.0倍に縦延伸後、テンター延伸機にて100の温度で8.0倍に延伸を行った。得られた多孔性フィルムの物性を表1に示す。

30

【0037】

【表1】

	膜厚 μm	透気度 $\text{sec}/100\text{cc}$	空孔率 %
実施例1	50	200	40
実施例2	50	200	40
比較例1	22	380	55

40

【0038】

〔実施例1、2、比較例1〕

表1に記載された物性をもつ3種類の多孔性フィルムを用い、電池用セパレーターとしての使用を想定して、それぞれ次のようなテストを行った。（実施例1：合成例1で得たフィルム、実施例2：合成例2で得たフィルム、比較例1：合成例3で得たフィルム）

それぞれのサンプルフィルムを $1\text{cm}\times 100\text{cm}$ の大きさに切り出し、これらサンプル

50

フィルムをそれぞれ下記組成のガスと共に密閉容器に入れて、3.5日間保存した。3.5日経過後、密閉容器中の気相ガス組成の変化をガスクロマトグラフィー/質量分析(GC-MS)で分析し、フィルムを230℃まで昇温した時に発生するガスを四重極質量分析(TPD-MS)計にて分析し、フィルムに吸着されているガス量の有無を判断した。ガスの組成は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、イソブタン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、n-ブタンの12種類のガスを等量になるように混合したものである。

保存前と、3.5日間保存後のGC-MSにて測定した密閉容器中の気相ガス組成を図1に示す。

【0039】

次に、密閉容器に保存後のフィルムを230℃まで昇温した時に発生するガスを四重極質量分析計を用いて、各ガスの脱着状況を調べた。

メタンと、二酸化炭素、プロパンの測定結果を図2、図3に示す。

図3においては、二酸化炭素とプロパンが同一の質量なので、その合計量で示す。

【0040】

図1より、次のことが判った。

- (1) 保存前のガス組成と比較し、殆どのガス組成がずれている。
- (2) 特に、比較例1よりも実施例1、2の方がガス組成変化が大きい。
- (3) 中でも、メタン、プロピレン、プロパンの割合が増えている。

【0041】

図2より、次のことが判った。

(1) 実施例1、2と比較例1のTPD-MSによる結果から、充填材を含んでいる実施例1、2が、例えばCH₄の場合、温度100℃においてイオン強度が2000程度であることより、常温(25℃)のイオン強度と比較して、10倍以上という非常に高い値を示していることから、吸着されているガスが温度の上昇と共に脱着したことが判る。これに対し、比較例1のフィルムの場合は、イオン強度が常温(25℃)の状態と変わらず、例えば100℃になってもイオン強度が上昇していないので、ガスが存在しない、つまり、ガスの吸着が殆どないことを示している。

(2) 実施例1と実施例2の測定結果から、フィルムに含有する充填材の種類、組成により、ガスを吸着する性能が異なることが判る。

【0042】

【発明の効果】

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

本発明に係る電池用セパレーターは、電池内部で発生し、電池性能に悪影響を及ぼすガスを吸着する効果がある。また、ガス吸着により電池の安全性も向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】保存前と、3.5日間保存後のGC-MSにて測定した密閉容器中の気相ガス組成を示す図である。

【図2】密閉容器に保存後のフィルムを230℃まで昇温した時に発生するメタンの脱着状況を示す図である。

【図3】密閉容器に保存後のフィルムを230℃まで昇温した時に発生する二酸化炭素とプロパンの脱着状況を示す図である。

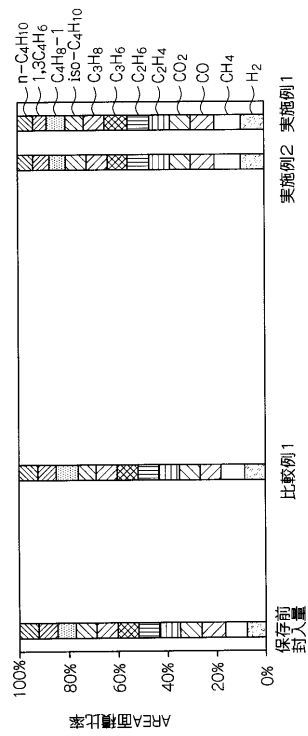
10

20

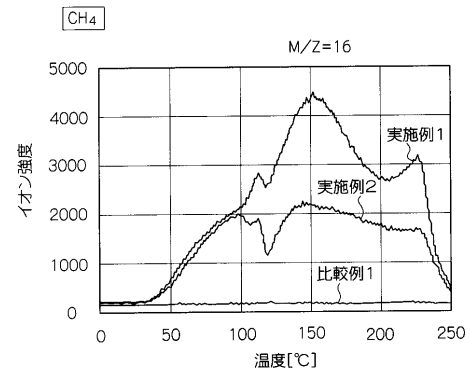
30

40

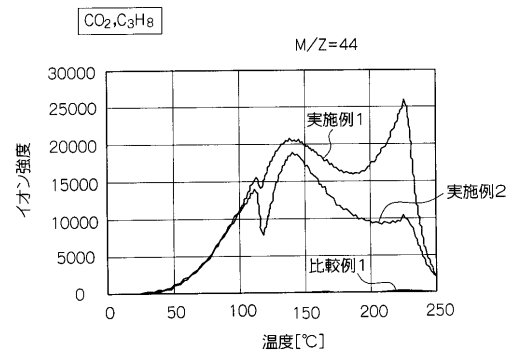
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 宇佐見 康
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 榑 一任
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 佐藤 智洋
茨城県稲敷郡阿見町中央 8 - 3 - 1 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 中村 禎
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱化学株式会社内
- F ターム(参考) 5H021 EE04 EE21 EE31 HH00 HH01 HH02 HH06