

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4814392号
(P4814392)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01) HO 1 M 2/16 P

請求項の数 2 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-289556 (P2010-289556) (22) 出願日 平成22年12月27日 (2010.12.27) 審査請求日 平成23年6月8日 (2011.6.8) 早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 (72) 発明者 廣田 展章 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 (72) 発明者 江角 真一 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 審査官 國島 明弘</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布をスルホン化処理した電池用セパレータにおいて、該セパレータの示差走査熱量分析により得られるDSC曲線で低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.00以上2.50以下であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】

ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布が熱板圧着方式で乾燥処理した湿式不織布である請求項1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、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池に好適に使用できる電池用セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

ニッケル-カドミウム電池やニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池は、充放電特性

、過充放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、コードレス電話、ノートパソコン、オーディオ機器等の小型電子機器の他、電動工具、電動自転車等の小型動力用途、ハイブリッド自動車、電気自動車等の大型動力用途等にも広く使用されている。このアルカリ二次電池に用いられている電池用セパレータの役割としては、正極と負極の分離、短絡の防止、電解液（高濃度アルカリ性水溶液）の吸液及び保持、また、電極反応により生じるガスの透過等が挙げられる。

【0003】

従来から、電池用セパレータとしては、一般に不織布が用いられてきた。ニッケル - カドミウム電池では、電解液に濡れやすく、その保液量が大きく、しかも電解液を含んだ状態で電気抵抗の低いポリアミド系繊維からなる不織布が使用されてきた。しかし、ニッケル - 水素電池では、ポリアミド系繊維の加水分解による分解生成物が自己放電を促進してしまうために、耐アルカリ性及び耐酸化性に優れたポリオレフィン系繊維を主体とする不織布が主として使用されている。

10

【0004】

一方、ポリオレフィン系繊維を主体とする不織布は親水性が低いため、スルホン化処理、親水性単量体のグラフト処理、コロナ放電処理、界面活性剤付与処理等が施されるのが一般的である。

【0005】

このうち、スルホン化処理は、発煙硫酸や濃硫酸によって不織布にスルホン酸基を導入する方法である（例えば、特許文献1～3参照）。スルホン化処理を施した不織布は電解液の吸液性や保液性が優れると共に、電池の自己放電反応を抑制する効果が見られる。

20

【0006】

ここで電池の自己放電反応が促進される原因として、電池内に不純物として存在する含窒素化合物が分解され、生成したアンモニアが正極上で酸化されて硝酸イオンとなり、この硝酸イオンが移動し、負極上で還元されてアンモニアとなる繰り返し反応（シャトル機構）が生じて自己放電を加速するという説が提唱されている。スルホン化処理を施した不織布からなる電池用セパレータをこの電池内に導入することにより、繊維に導入されたスルホン酸基が生成するアンモニアを捕捉し、電池の自己放電反応を抑制すると考えられている。

【0007】

30

スルホン化処理に用いられる不織布としては、乾式不織布又は湿式不織布が用いられるが、電池の高容量化や内部短絡防止のため、地合の均一性に優れる不織布が求められる。地合の均一性の良さを考慮すると、一般的に乾式不織布よりも湿式不織布が優れている。ポリオレフィン系繊維は、耐アルカリ性及び耐酸化性に優れるため、電池の長寿命化に有効であるが、ポリオレフィン系繊維のみからなる不織布の製造は比較的難しく、特に湿式不織布の製造においては、加熱乾燥時の面割れ等が生じやすく、地合が不均一になる問題や製造安定性に劣るという問題があった。このため、ポリオレフィン系繊維と湿熱接着性に優れたエチレン - ビニルアルコール共重合体繊維を併用し、製造安定性を改善する試みが行われてきた（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、ポリオレフィン系繊維とエチレン - ビニルアルコール共重合体繊維を併用した不織布にスルホン化処理を施した場合、エチレン - ビニルアルコール共重合体繊維が優先してスルホン化されるため、強アルカリ電解液中でのセパレータの劣化が進みやすく、自己放電抑制効果の持続性が短くなるという問題を有していた。またスルホン化処理は非常に激しい反応であるため、セパレータの強度が低下するという問題を有していた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭58 - 175256号公報

【特許文献2】特開昭64 - 57568号公報

【特許文献3】特開平6 - 140018号公報

50

【特許文献4】特開2002-134090号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、不織布にスルホン化処理を施した電池用セパレータに関し、セパレータの地合の均一性が良好で、スルホン化処理による強度低下が小さく、自己放電抑制効果に優れた電池用セパレータを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、この課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布にスルホン化処理を施した電池用セパレータにおいて、電池用セパレータの示差走査熱量分析による熱的挙動と上記課題の改善に相関性があることを見出し、本発明に至ったものである。

10

【0011】

即ち、本発明は、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布をスルホン化処理した電池用セパレータにおいて、電池用セパレータの示差走査熱量分析により得られるDSC曲線で低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.00以上2.50以下であることを特徴とする電池用セパレータである。

20

【0012】

更に、ポリオレフィン系不織布が熱板圧着方式で乾燥処理した湿式不織布であることがより好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の電池用セパレータは、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布にスルホン化処理を施したものであり、示差走査熱量分析により得られるDSC曲線において、低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.00以上2.50以下である場合に、セパレータとしての均一性を確保できると共に、スルホン化処理によるセパレータの強度低下を低減し、電池の自己放電を抑制して、長期にわたって電池容量を維持することができる。また、前記ポリオレフィン系不織布がヤンキードライヤーに代表される熱板圧着方式による乾燥処理により製造した湿式不織布とすることにより、引張強度等のシート強度がより一層優れた電池用セパレータとすることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明における電池用セパレータは、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布をスルホン化処理したものであり、スルホン化処理後の電池用セパレータの示差走査熱量分析(DSC)により得られるDSC曲線で低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.00以上2.50以下である。

40

【0015】

電池用セパレータの示差走査熱量分析(DSC)は、JIS K 7121に準じて実施し、JIS K 7122に準じて融解ピークの面積を求める。示差走査熱量分析において、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンそれぞれに由来する融解ピークは、単一であっても構わないし、複数のピークが重なった一連のものであっても構わない。複数のピークが重なった一連のものである場合、これを1つの融解ピークとしてピーク面積を求め

50

、ピーク高さの大きい方を、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンの融点とする。

【0016】

本発明において、示差走査熱量分析により得られるDSC曲線における低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピークとは、120 以上140 以下の範囲に最もピーク高さの大きいピークを有する吸熱ピークであり、高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピークとは、150 以上180 以下の範囲に最もピーク高さの大きいピークを有する吸熱ピークである。

【0017】

本発明において、前記電池用セパレータの示差走査熱量分析により得られるDSC曲線から求められる低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.00以上2.50以下の範囲であり、1.20以上2.20以下の範囲がより好ましく、1.40以上2.00以下の範囲が更に好ましい。A/Bが1.00未満であると、熱融着成分である高密度ポリエチレンによる繊維同士の接着強度が十分でなく、セパレータの強度が低下する。また、密度や結晶性の低下により、繊維表面付近のスルホン化が進みやすくなり、繊維内部のスルホン酸基の含有量が相対的に低下するため、自己放電抑制効果が低下しやすくなると考えられる。一方、A/Bが2.50を超えると、繊維の収縮率が大きくなり、不織布製造時に割れやシワ等が発生しやすくなり、セパレータの地合の均一性が低下する。また、密度や結晶性が高くなり、スルホン酸基の含有量が低下し、自己放電抑制効果が低下すると考えられる。スルホン酸基の含有量を確保するため、スルホン化処理の条件を強くすると、スルホン化処理後のセパレータの強度低下が大きくなる。

【0018】

本発明において、前記電池用セパレータに使用される芯鞘型複合繊維の芯成分であるポリプロピレン及び鞘成分である高密度ポリエチレンの分子量、密度、結晶化度、芯成分と鞘成分の構成比率、芯鞘型複合繊維の延伸倍率を適宜変化させることにより、示差走査熱量分析における熱的挙動を制御することができる。例えば、ポリプロピレンや高密度ポリエチレンの密度を高くすると、融解熱量が大きくなり、示差走査熱量分析における融解ピーク面積も大きくなる。また、結晶化度を高くすることによっても、一般的に融解熱量が大きくなり、融解ピーク面積が大きくなるため、芯成分と鞘成分の構成比率が同じでも、A/Bを変化させることができる。

【0019】

前記芯鞘型複合繊維を構成する芯成分と鞘成分の含有比は、芯鞘型複合繊維を形成できる比であれば構わないが、芯/鞘質量比が、40/60から60/40が好ましく、より好ましくは、45/55から55/45である。

【0020】

本発明の電池用セパレータに使用されるポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維は、熔融紡糸機を用い、芯鞘型複合紡糸用口金を用いて熔融紡糸される。紡糸温度は、鞘成分である高密度ポリエチレンが変質しない温度で実施され、紡糸温度200 以上300 以下で重合体を押し出し、所定の織度の紡糸フィラメントを作製する。紡糸フィラメントには、必要に応じて延伸処理を実施する。延伸処理は、鞘成分である高密度ポリエチレンが融着しない温度で実施され、例えば、延伸温度50 以上100 以下の範囲で、延伸倍率2倍以上で処理すると、繊維強度が向上して好ましい。得られたフィラメントには、必要に応じて繊維処理剤を付与し、親水性や分散性を制御した後、所定の長さに切断して不織布製造用の芯鞘型複合繊維として使用される。

【0021】

前記芯鞘型複合繊維を構成する芯成分としては、ポリプロピレンを使用するが、繊維物性を調整するため、必要に応じて高密度ポリエチレンやポリメチルペンテン等のポリオレフィンを混合することができる。前記ポリオレフィンの混合比率としては、芯成分の10質量%以下であることが好ましい。また、必要に応じて、通常のポリオレフィンに用いら

10

20

30

40

50

れる樹脂添加剤を添加することができる。樹脂添加剤としては、各種酸化防止剤、中和剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤等が挙げられ、添加する場合の添加量としては、樹脂に対して0.01質量%以上1.0質量%以下の範囲で用いられる。

【0022】

次に、前記芯鞘型複合繊維を構成する鞘成分としては、高密度ポリエチレンを使用するが、繊維物性を調節するため、必要に応じてポリプロピレンやエチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィンを混合することができる。前記ポリオレフィンの混合比率としては、鞘成分の10質量%以下であることが好ましい。また、必要に応じて、通常のポリオレフィンに用いられる樹脂添加剤を添加することができる。樹脂添加剤としては、各種酸化防止剤、中和剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤等が挙げられ、添加する場合の添加量としては、樹脂に対して0.01質量%以上1.0質量%以下の範囲で用いられる。

10

【0023】

本発明の電池用セパレータに使用されるポリオレフィン系不織布は、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を少なくとも含有する。前記芯鞘型複合繊維と併用して使用することのできるポリオレフィン系繊維としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等の単一成分からなる繊維、2種類以上の異なるポリオレフィンの混合物からなる混合ポリオレフィン繊維、2種類以上の異なるオレフィンの共重合体からなる共重合ポリオレフィン繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、共重合ポリオレフィン等の樹脂を適宜組み合わせ、芯鞘型、サイドバイサイド型、偏芯型あるいは分割性複合繊維等が挙げられる。これらのポリオレフィン系繊維の繊維長、繊維径は特に限定されないが、不織布強度と製造性等から、繊維径は1 μ m以上20 μ m以下が好ましく、繊維長は1mm以上20mm以下が好ましい。また、分割性複合繊維を水流交絡やリファイナーにより細分化して使用することもできる。繊維長が1mm未満の場合には、不織布の十分な機械的強度が得られない場合がある。繊維長が20mmを超えた場合には、地合不良となり、良好な不織布が形成できなくなる場合がある。特に、湿式不織布では、分散時の繊維同士の異常な絡みが発生し、均一な分散状態にならず、地合不良となる場合がある。

20

【0024】

本発明においてポリオレフィン系繊維とは、1つ以上の二重結合を分子内に有し、炭素と水素を構成元素とする一種以上単量体を重合した単一樹脂又は共重合樹脂を熔融紡糸して繊維化したものであり、ポリビニルアルコール繊維やエチレン-ビニルアルコール共重合体繊維等のように、炭素と水素以外の構成元素を含有する単量体を重合した単一樹脂又は共重合樹脂を熔融紡糸した繊維は含まない。

30

【0025】

本発明の電池用セパレータに使用されるポリオレフィン系不織布において、ポリオレフィン系繊維と好適に併用することのできる繊維としては、半芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリアミド繊維が挙げられ、特に半芳香族ポリアミド繊維がより好ましい。半芳香族ポリアミド繊維は、主成分として芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンを縮合して得られる半芳香族ポリアミドからなる繊維であり、ジカルボン酸成分の60モル%以上が芳香族カルボン酸であり、ジアミン成分の60モル%以上が炭素数6から12の脂肪族アルキレンジアミンである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシ酢酸、1,3-フェニレンジオキシ酢酸、2,2-ピフェニルジカルボン酸、2,4-ピフェニルジカルボン酸、4,4-ピフェニルジカルボン酸、4,4-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4-ジカルボン酸が用いられる。脂肪族ジアミンとしては、1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタレンジアミン、1,9-ノナレンジアミン、1,10-デカレンジアミン、1,1-ウンデカレンジアミン、1,12-ドデカレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタレンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタレンジアミン

40

50

、 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン、 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン、 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン、 5 - メチル - 1, 9 - ノナンジアミン等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本発明の電池用セパレータに含有されるポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維の含有量は、全繊維に対して、40質量%以上100質量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは、60質量%以上100質量%以下、更に好ましくは、80質量%以上100質量%以下の範囲である。

【 0 0 2 7 】

本発明の電池用セパレータに用いる不織布の製造方法としては、一般的な不織布の製造方法が何れも使用でき、繊維ウェブを形成し、繊維ウェブ内の繊維を接着・融着・絡合させることにより製造することができる。繊維ウェブの製造方法としては、例えば、湿式抄造法や、カード法、エアレイド法等の乾式法等が挙げられる。しかしながら、カード法、エアレイド法等の乾式法は、繊維長の長い繊維を用いることができるが、均一な繊維ウェブの形成が困難で、湿式抄造法に比べ、一般的に地合が劣るという問題がある。

【 0 0 2 8 】

一方、湿式抄造法は、生産速度が乾式法に比べて速く、同一装置で繊維径の異なる繊維や複数の種類の繊維を任意の割合で均一に混合できる利点がある。即ち、繊維の形態もステープル状、パルプ状等と選択の幅は広く、使用可能な繊維径も極細繊維から太い繊維まで使用可能で、他の方法に比べ、良好な地合の繊維ウェブが得られる。これらのことから、本発明の電池用セパレータに用いる不織布は湿式抄造法によって得られた湿式不織布が好ましい。

【 0 0 2 9 】

繊維ウェブから不織布を製造する方法としては、水流交絡法、ニードルパンチ法、バインダー接着法等を使用することができる。特に、均一性を重視して前記湿式抄造法を用いる場合、熱融着繊維を不織布に含有させて、バインダー接着法により接着することが好ましく、これにより均一な不織布が形成される。

【 0 0 3 0 】

また湿式抄造法において、熱融着繊維の熱融着によるバインダー接着法により不織布を形成する場合、ウェット状態の繊維ウェブの加熱乾燥と同時に熱融着を生じさせる工程が用いられ、加熱乾燥方式としては、ヤンキードライヤーに代表される熱板圧着方式、バンド式スルードライヤー、エアスルードライヤーに代表される熱風通気方式等が挙げられるが、本発明においては熱板圧着方式による加熱乾燥がより好ましい。熱板圧着方式では、ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維の熱融着効率が高く、地合の均一性が高く、強度が向上した不織布を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の電池用セパレータは、ポリオレフィン系不織布にスルホン化処理を施し、繊維の表面から内部にスルホン酸基を導入する。スルホン化処理としては、二酸化硫黄ガス、三酸化硫黄ガス等による気相処理法や熱濃硫酸、発煙硫酸、又はクロロ硫酸等による液相処理法等を使用することができる。本発明の電池用セパレータにおいては、気相処理法によるスルホン化処理が好ましい。液相処理法によるスルホン化処理は、反応条件の設定が難しく、反応時間を長くし過ぎた場合や温度を高くし過ぎた場合に、不織布が炭化、収縮、フィルム化しやすいという問題がある。また、多量の強酸性廃液が出るという問題がある。

【 0 0 3 2 】

本発明の電池用セパレータにおいては、電解液との親和性を更に向上させるために、スルホン化処理後の不織布に界面活性剤を付与することが好ましい。用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、長鎖脂肪酸塩、 - ナフタレンスルホ

10

20

30

40

50

ン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレン誘導體類、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル類、ソルピタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルピトール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、含浸、塗布、スプレーした後、乾燥することにより不織布に付与することができ、界面活性剤の付与量は、スルホン化処理後の不織布に対して、0.1質量%以上1.0質量%以下が好ましい。

【0033】

本発明の電池用セパレータにおいては、必要に応じて、スーパーカレンダーや熱カレンダー処理により、厚みを調整して用いられる。本発明の電池用セパレータの目付は、 30 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下の範囲が好ましく、厚みは、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。電池用セパレータの目付及び厚みは、適用する電池の特性に応じて、適宜選択できる。ここで目付は、JIS P 8124に規定されている坪量を表し、厚みはJIS P 8118に規定される厚さを表す。また本発明の電池用セパレータの最大細孔径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、より好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲である。最大細孔径が $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えて大きくなると、短絡しやすくなり、電池製造時の不良率が大きくなる場合がある。また、最大細孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、酸素ガス透過性やイオン導電性が低下する場合がある。ここで、最大細孔径はJIS K 3832に規定されるバブルポイント法による最大細孔径を表す。

【実施例】

【0034】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】

(実施例1)

示差走査熱量分析のDSC曲線において、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.06であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比50/50、織度0.8d tex、繊維長5mm)100質量部を、パルパーの水中で離解、分散させ、アジテーターで緩やかに攪拌して均一な抄造用スラリーを調製した。この抄造用スラリーを円網抄紙機による湿式抄造法を用いて抄造し、135に設定された熱板圧着方式であるヤンキードライヤーと併設されている熱風フードにより乾燥させると共に、芯鞘型複合繊維の鞘部分を熱溶融接着させて、幅500mmの不織布を作製した。三酸化硫黄ガスを含む75の乾燥空気中で、この不織布に25秒間スルホン化処理を行い、2.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、イオン交換水で十分洗浄し、次いで、界面活性剤として、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを、スルホン化処理後の不織布に対して0.3質量%となるようにスプレー塗布し、乾燥後、スーパーカレンダーにて、 $120\text{ }\mu\text{m}$ に厚み調整して、目付 53.7 g/m^2 の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.04であった。

【0036】

(実施例2)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.27であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比50/50、織度0.8d tex、繊維長5mm)を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.6 g/m^2 の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差

10

20

30

40

50

走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 1.24 であった。

【0037】

(実施例3)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 1.38 であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維 (芯/鞘質量比 50/50、織度 0.8 dtex、繊維長 5mm) を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.7 g/m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 1.42 であった。

10

【0038】

(実施例4)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 1.75 であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維 (芯/鞘質量比 50/50、織度 0.8 dtex、繊維長 5mm) を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.9 g/m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 1.70 であった。

20

【0039】

(実施例5)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 1.95 であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維 (芯/鞘質量比 50/50、織度 0.8 dtex、繊維長 5mm) を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.5 g/m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 1.97 であった。

【0040】

(実施例6)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 2.24 であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維 (芯/鞘質量比 50/50、織度 0.8 dtex、繊維長 5mm) を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.6 g/m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 2.18 であった。

30

【0041】

(実施例7)

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 2.42 であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維 (芯/鞘質量比 50/50、織度 0.8 dtex、繊維長 5mm) を使用した以外は、実施例1と同様にし、目付 53.4 g/m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積 (A) と高融点側の融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) は 2.46 であった。

40

【0042】

(実施例8)

実施例4において、抄造時の乾燥方式を熱板圧着方式であるヤンキードライヤーと併設

50

された熱風フードの代わりに、135 設定のエアスルードライヤーを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.7 g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.67であった。

【0043】

(実施例9)

実施例4において、抄造時の乾燥方式を熱板圧着方式であるヤンキードライヤーと併設された熱風フードの代わりに、135 設定のバンド式スルードライヤーを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.5 g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.64であった。

10

【0044】

(実施例10)

実施例4において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.70であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比50/50、織度1.7 d t e x、繊維長10 mm)90質量部と1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維(織度0.7 d t e x、繊維長10 mm)10質量部とを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.6 g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.65であった。

20

【0045】

(実施例11)

実施例4において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.70であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比50/50、織度1.7 d t e x、繊維長10 mm)75質量部と1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維(織度0.7 d t e x、繊維長10 mm)25質量部とを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.8 g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.67であった。

30

【0046】

(実施例12)

実施例4において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.40であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比40/60、織度1.7 d t e x、繊維長10 mm)75質量部と1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維(織度0.7 d t e x、繊維長10 mm)25質量部とを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.7 g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)は1.37であった。

40

【0047】

(実施例13)

実施例4において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積(A)と高融点側の融解ピーク面積(B)の比(A/B)が2.08であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維(芯/鞘質量比40/60、織度1.7 d t e x、繊維長10 mm)75質量部と1,9-ノナンジアミン

50

とテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維（繊維度0.7 dtex、繊維長10mm）25質量部とを使用した以外は、実施例4と同様にして、目付53.9g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）は2.05であった。

【0048】

（実施例14）

実施例4において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）が1.70であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維（芯/鞘質量比50/50、繊維度1.7 dtex、繊維長10mm）75質量部と1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維（繊維度0.7 dtex、繊維長10mm）25質量部とを使用し、湿式抄造法の代わりに、エアレイド法にてウェブを作製し、135 設定のバンド式スルードライヤーを使用し、芯鞘型複合繊維の鞘成分を熱溶融接着させて、幅500mmの不織布を作製した以外は、実施例4と同様にして、目付54.1g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）は1.60であった。

【0049】

（比較例1）

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）が0.95であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維（芯/鞘質量比50/50、繊維度0.8 dtex、繊維長5mm）100質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、目付53.7g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）は0.92であった。

【0050】

（比較例2）

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）が2.65であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維（芯/鞘質量比50/50、繊維度0.8 dtex、繊維長5mm）100質量部とした以外は、実施例1と同様にして、目付54.6g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）は2.58であった。

【0051】

（比較例3）

実施例1において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）が1.12であり、芯成分がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維（芯/鞘質量比50/50、繊維度1.7 dtex、繊維長5mm）75質量部とエチレン-ビニルアルコール共重合体繊維（繊維度0.8 dtex、繊維長5mm）25質量部とした以外は、実施例1と同様にして、目付54.2g/m²の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）は0.88であった。

【0052】

（比較例4）

実施例14において、示差走査熱量分析のDSC曲線における、低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A/B）が2.56であり、芯成分

10

20

30

40

50

がポリプロピレンで、鞘成分が高密度ポリエチレンである芯鞘型複合繊維（芯／鞘質量比 50 / 50、織度 1.7 d t e x、繊維長 10 mm）75 質量部と 1,9 - ノナンジアミンとテレフタル酸をモノマーとする半芳香族ポリアミド繊維（織度 0.7 d t e x、繊維径 10 mm）25 質量部とした以外は、実施例 14 と同様にして、目付 53.9 g / m² の電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの示差走査熱量分析における低融点側の融解ピーク面積（A）と高融点側の融解ピーク面積（B）の比（A / B）は 2.64 であった。

【0053】

<評価>

実施例及び比較例で得られた電池用セパレータについて、下記の評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0054】

[ピーク面積比（A / B）の評価]

ポリプロピレンを芯成分とし、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維のピーク面積比を評価する場合、繊維をエタノールで洗浄し、80℃で30分間乾燥した後、温度 23℃、湿度 50% で 24 時間状態調節した試料 10 mg を A1 製試料容器に封入し、JIS K 7121 に規定される示差走査熱量分析を行い、DSC 曲線を求め、JIS K 7122 に規定される方法により、高密度ポリエチレンに由来する低融点側の融解ピーク面積（A）とポリプロピレンに由来する高融点側の融解ピーク面積（B）を算出し、次の式（1）からピーク面積比（A / B）を得た。一方、スルホン化処理された電池用セパレータのピーク面積比を評価する場合、電池用セパレータをイオン交換水で十分洗浄し、80℃で30分間乾燥した後、温度 23℃、湿度 50% で 24 時間状態調節した試料 10 mg を A1 製試料容器に封入し、JIS K 7121 に規定される示差走査熱量分析を行い、DSC 曲線を求め、JIS K 7122 に規定される方法により、高密度ポリエチレンに由来する低融点側の融解ピーク面積（A）とポリプロピレンに由来する高融点側の融解ピーク面積（B）を算出し、次の式（1）からピーク面積比（A / B）を得た。

ピーク面積比（A / B）= 融解ピーク面積（A） / 融解ピーク面積（B） （1）

【0055】

[セパレータ均一性の評価]

厚み調整済みの電池用セパレータから縦横 500 mm 角のシートを切り取り、ここから 50 mm 角の通気度測定用試料 100 枚を作製し、JIS L 1096 に規定される通気性 A 法（フラジール形法）に準じて、通気性試験機（装置名：KES - F8 - AP1、カトーテック（株）製）で通気度を測定し、試料 100 枚の通気度の平均値（Q₁）と標準偏差（Q₂）を算出し、次の式（2）から変動係数を求めた。変動係数が小さいほどセパレータの均一性が高いことを示す。

変動係数（%）= 通気度の標準偏差（Q₂） / 通気度の平均値（Q₁） × 100 （2）

【0056】

[引張強度の評価]

スルホン化処理前の不織布及び厚み調整済みの電池用セパレータから、巻き取りの流れ方向 250 mm、幅方向 50 mm の試料を 10 枚切り取り、JIS P 8113 に準じて、卓上型材料試験機（装置名：STA - 1150、（株）オリエンテック製）を用いて、引張強度を測定し、10 枚の平均値をセパレータの引張強度とした。

【0057】

[強度維持率の評価]

スルホン化処理前の不織布としての引張強度（P₁）、厚み調整済みの電池用セパレータの引張強度（P₂）とし、次の式（3）から強度維持率（%）を求めた。強度維持率が大きいほど、スルホン化処理による強度の低下が小さいことを示す。

強度維持率（%）= P₂ / P₁ × 100 （3）

【0058】

10

20

30

40

50

[最大細孔径の評価]

電池用セパレータについて、J I S K 3 8 3 2 に規定されるバブルポイント法により最大細孔径を求めた。

【 0 0 5 9 】

[硫黄含有率の評価]

スルホン化処理された電池用セパレータから直径 3 5 m m の試料を採取し、イオン交換水 2 0 0 m L 中で 1 0 分間、2 回洗浄し、6 0 ° C で 1 0 分間乾燥して測定用試料を作製した。この試料をホルダーにセットして、蛍光 X 線装置 (装置名 : Z S X P r i m u s I I 、 R h ターゲット、5 0 k V - 5 0 m A 、 (株) リガク製) で全元素測定を行った。硫黄含有率は、測定値を半定量分析法である S Q X 計算することで算出し、スルホン化処理量を質量 % で見積もった。

10

【 0 0 6 0 】

[電池の作製]

電極の集電体として、発泡ニッケル基材を用いたペースト式水酸化ニッケル正極 (4 0 m m 幅) と、ニッケルメッキパンチングメタル基材を用いた水素吸蔵合金負極 (4 0 m m 幅) を 1 枚ずつ使い、これらの電極の間に、4 3 m m 幅の実施例及び比較例で得られた電池用セパレータを介在させて、電池構成機を用いて巻き取り、渦巻状極板群を作製した。該渦巻状極板群を円筒形の金属ケースに収納した後、1 N 水酸化リチウムを含む 7 N 水酸化カリウム水溶液を主体とするアルカリ電解液を一定量注入した後、安全弁付きの封印蓋を取り付けて、公称容量が 1 . 7 A h の単 3 形密閉式ニッケル水素電池を作製した。その後、正極と負極との間に 2 4 0 V の電圧を印加し、電気抵抗が 1 k Ω を超えるものを正常とした。

20

【 0 0 6 1 】

[容量維持率の評価]

上記のようにして製造した電池のうち、正常な電池を各電池用セパレータについて 1 0 個選別した。電池の化成のため、2 5 ° C において、1 7 0 m A (0 . 1 C) の電流で 1 5 時間充電し、1 . 7 A (1 C) の電流で端子電圧が 0 . 8 V になるまで放電するという放電を 4 回繰り返した。得られた化成済みの電池 1 0 個を用い、2 5 ° C で、1 . 7 A (1 C) の電流で充電し、満充電に達した後、電池電圧が 1 0 m V 低下した時点で充電を 1 時間休止させ、次に 3 4 0 m A (0 . 2 C) の電流で終止電圧が 1 . 0 V になるまで放電させたときの放電容量を測定し、 C_1 とする。そして、同様に 1 . 7 A (1 C) の電流で充電してから、6 0 ° C の恒温槽中にて 7 日間保存し、その後 2 5 ° C で 6 時間放冷し、同様に 3 4 0 m A (0 . 2 C) の電流で放電させたときの放電容量を測定して C_2 とし、次の式 (4) から容量維持率を算出した。容量維持率の値が大きいくほど、自己放電特性が優れることを示す。

30

$$\text{容量維持率}(\%) = C_2 / C_1 \times 100 \quad (4)$$

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	A/B	変動係数 (%)	引張強度 (kN/m)	強度維持率 (%)	最大細孔径 (μm)	硫黄含有率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	1.04	13.8	3.92	88.4	24.2	0.60	79
実施例 2	1.24	10.4	4.05	92.2	22.3	0.62	81
実施例 3	1.42	8.2	4.12	93.6	20.8	0.64	85
実施例 4	1.70	7.5	4.26	94.2	20.2	0.63	84
実施例 5	1.97	7.8	4.18	93.4	20.5	0.62	83
実施例 6	2.18	10.2	4.08	91.8	21.5	0.61	81
実施例 7	2.46	13.6	3.84	88.7	22.7	0.59	80
実施例 8	1.67	18.3	3.52	86.2	27.8	0.60	82
実施例 9	1.64	17.6	3.61	86.6	26.2	0.58	81
実施例10	1.65	9.8	3.95	89.8	22.2	0.62	81
実施例11	1.67	10.5	3.85	89.2	22.6	0.63	81
実施例12	1.37	14.6	3.82	88.2	23.2	0.62	79
実施例13	2.05	13.2	3.78	87.8	23.6	0.60	80
実施例14	1.60	20.2	3.56	86.8	35.8	0.61	80
比較例 1	0.92	23.5	3.22	77.3	28.2	0.59	75
比較例 2	2.58	24.4	3.34	79.5	27.3	0.57	73
比較例 3	0.88	22.6	3.06	77.4	26.5	0.63	45
比較例 4	2.64	28.7	3.15	78.2	41.2	0.56	70

10

20

【0063】

表 1 において、A/B 及び引張強度は厚み調整済みの電池用セパレータの測定結果を示す。実施例 1 ~ 14 の電池用セパレータは、示差走査熱量分析により得られる DSC 曲線において、低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積 (A) と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積 (B) の比 (A/B) が 1.00 以上 2.50 以下であり、ポリプロピレンを芯成分、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布にスルホン化処理を施したものであり、セパレータの地合の均一性が良好でスルホン化処理による強度低下が小さく自己放電抑制効果に優れている。

30

【0064】

実施例 1 ~ 7 を比較すると、実施例 2 ~ 6 は、融解ピーク面積の比 (A/B) が 1.20 以上 2.20 以下の範囲であり、セパレータの地合の均一性、強度維持率並びに容量維持率がより優れている。中でも、実施例 3 ~ 5 は、融解ピーク面積の比 (A/B) が 1.40 以上 2.00 以下の範囲であり、セパレータの地合の均一性、強度維持率並びに容量維持率がより一層優れている。

40

【0065】

実施例 4 と実施例 8 及び実施例 9 を比較すると、熱板圧着方式で加熱乾燥した湿式不織布である実施例 4 の方が、同じ湿式不織布であっても、エアスルードライヤーやバンド式スルードライヤーを使用した実施例 8 及び実施例 9 より、セパレータの地合の均一性に優れ、強度維持率が高く、最大細孔径も小さく優れている。

【0066】

実施例 11 と実施例 14 を比較すると、湿式不織布である実施例 11 の方が、乾式不織布を用いた実施例 14 より、セパレータの地合の均一性に優れ、引張強度及び強度維持率

50

が高く、最大細孔径も小さく優れている。

【0067】

一方、比較例1～4で得られた電池用セパレータは、本発明の条件を満足しておらず、セパレータの均一性、引張強度、強度維持率が低く、電池の容量維持率も劣っている。特に比較例3は、エチレン-ビニルアルコール共重合体を併用しており、電池の容量維持率の低下が著しい。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の活用例としては、セパレータとしての地合の均一性が良好で、電池の自己放電を抑制して、長期にわたって電池容量を維持することができるアルカリ二次電池用セパレータとして好適に用いることができる。

10

【要約】

【課題】ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池に好適で、地合の均一性に優れ、スルホン化処理による強度低下が小さく自己放電抑制効果に優れた電池用セパレータを提供する。

【解決手段】ポリプロピレンを芯成分、高密度ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型複合繊維を含有するポリオレフィン系不織布をスルホン化処理した電池用セパレータにおいて、該セパレータの示差走査熱量分析により得られるDSC曲線で低融点側の高密度ポリエチレンに由来する融解ピーク面積(A)と高融点側のポリプロピレンに由来する融解ピーク面積(B)の比(A/B)が1.00以上2.50以下であることを特徴とする電池用セパレータ。

20

【選択図】なし

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-269384(JP,A)
特開2006-054123(JP,A)
特開2006-054124(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16