

(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2016-9579

(P2016-9579A)

(43) 公開日 平成28年1月18日(2016.1.18)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16 M	5 H 0 2 1
	H 0 1 M 2/16 P	
	H 0 1 M 2/16 L	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2014-129128 (P2014-129128)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成26年6月24日 (2014. 6. 24)		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	加藤 真
			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	佐藤 友洋
			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 CC03 CC04 EE02 EE22 HH10

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 これを用いて製造されるリチウムイオン二次電池の安全性が高く、電池特性の経年劣化が小さく、かつ極めて低い内部抵抗が得られるセパレータの製造に用いることができる。

【解決手段】 不織布に無機顔料を含む層を設けてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、当該無機顔料が、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織布に無機顔料を含む層を設けてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機顔料が、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータに関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池（以下、「電池」と略記する場合がある）には、正負極間の接触を防ぐためのセパレータが用いられている。

【0003】

リチウムイオン二次電池用セパレータ（以下、「セパレータ」と略記する場合がある）として従来用いられているポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔性フィルムは、耐熱性が低く、安全上重大な問題を抱えている。すなわち、このような多孔性フィルムをセパレータとして用いた電池は、内部短絡等の原因により電池内部で局所的な発熱が生じた場合、発熱部位周辺のセパレータが収縮して内部短絡がさらに拡大し、暴走的に発熱して発火・破裂等の重大な事象に至ることがある。

20

【0004】

このような問題に対し、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の耐熱性の高い繊維からなる不織布に、アルミナ等の無機顔料及び有機ポリマーバインダーを塗工してなるセパレータが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

しかし、塗工層にアルミニウム系無機顔料を用いたセパレータには、電解液の分解を促進し、電池特性の経年劣化が促進される場合があるという問題があった。このような問題を回避するため、無機顔料として、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等のマグネシウム系無機顔料を用いたセパレータが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

30

【0006】

しかし、近年、リチウムイオン二次電池用セパレータに求められる性能が高度化しており、特に急速充放電を可能にするために求められている極めて低い内部抵抗という性能は、アルミニウム系・マグネシウム系いずれの無機顔料を用いたセパレータの場合においても、十分に実現されているとは言い難かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特表 2009-507353 号公報

【特許文献 2】特開 2012-134024 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、リチウムイオン二次電池用セパレータに関し、これを用いた電池の安全性が高く、電池特性の経年劣化が小さく、かつ極めて低い内部抵抗の電池が得られる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】

【0009】

上記課題を解決するために鋭意研究し、下記手段を見出した。

【0010】

50

不織布に無機顔料を含む層を設けてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機顔料が、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【発明の効果】

【0011】

本発明のセパレータを用いることで、安全性が高く、電池特性の経年劣化が小さく、かつ電池の内部抵抗が極めて低いリチウムイオン二次電池を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のセパレータは、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料を含む層を不織布に設けてなることを特徴とする。本発明のセパレータは、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムであり、顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料を用いる点で、従来提案されている、顔料粒子全体が水酸化マグネシウムである無機顔料を用いたセパレータや顔料粒子全体が酸化マグネシウムである無機顔料を用いたセパレータとは異なる。顔料粒子表面が水酸化マグネシウムであり、顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料を用いることで、低い内部抵抗が得られる理由は究明できていないが、酸化マグネシウム粒子の形状と、水酸化マグネシウム粒子の表面物性を併せ持つ粒子であることが、内部抵抗に対し有利に作用しているものと推察している。

【0013】

本発明において、無機顔料の組成は、作製されたセパレータの断面において観察される顔料粒子表面及び断面を、走査型電子顕微鏡に備えられたエネルギー分散型X線分析装置により分析することによって調べることができる。本発明において、「顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなる」とは、X線光電子分光法により求められる酸素原子：マグネシウム原子の原子数比が1.8～2.1であることを言う。また、「顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる」とは、エネルギー分散型X線分析装置により求められる酸素原子：マグネシウム原子の原子数比が0.9～1.6であることを言う。X線光電子分光法は、試料の表面から数nmの領域における原子組成が測定されるのに対し、エネルギー分散型X線分析装置は、試料の表面から1μm程度の領域における原子組成が測定されるため、両者を併用することによって、顔料粒子の表面及び内部それぞれの原子組成を測定することができる。酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムにおいて、量論的には、酸素原子：マグネシウム原子の原子数比が1.0を下回ることや、2.0を超えることは無いが、これら測定方法による分析結果は、5%程度の誤差を含むことがあるため、0.9と言った低い原子数比や、2.1と言った高い原子数比が観測される場合がある。

【0014】

顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料は、酸化マグネシウム粒子を水中での分散状態に置き、その表面の酸化マグネシウムを、加水分解することによって得られる。酸化マグネシウムの加水分解では、 $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ の反応によって、酸化マグネシウムが水酸化マグネシウムへ変換する。しかし、酸化マグネシウム粒子を長時間水中での分散状態に置いた場合には、顔料粒子の内部までが水酸化マグネシウムに高度に変換されてしまい、本発明の効果である内部抵抗の低減を好ましい水準で得ることができない。本発明において、酸化マグネシウム粒子を水中での分散状態に置く時間の好ましい範囲は、酸化マグネシウム粒子の種類や、添加される他の材料によっても異なるが、概ね2時間～200時間の範囲にある。

【0015】

なお、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムが複合した無機顔料としては、上記の酸化マグネシウム粒子を水中での分散状態に置いて得られた無機顔料の他に、水酸化マグネシウムを低温焼成するか又は短時間焼成し、部分的に脱水して酸化マグネシウムとした無

機顔料が挙げられる。しかし、このような無機顔料は、顔料粒子表面において酸化マグネシウムの割合が高く、顔料粒子の内部において水酸化マグネシウムの割合が高いか、又は顔料粒子表面と内部とで、両者の割合が変わらない。そのため、このような無機顔料を用いたセパレータでは、本発明の効果である極めて内部抵抗の低い電池を得ることはできない

【0016】

本発明のセパレータに用いる不織布は、特に制限されないが、耐熱性の高いセパレータを製造するという目的を達成するためには、不織布についても耐熱性の高いものであることが好ましい。このような観点からは、不織布が融点の高い繊維から構成されることが好ましい。本発明のセパレータに用いる不織布を形成する繊維としては、ポリプロピレン、
10
ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアクリロニトリル等のアクリル、6, 6ナイロン、6ナイロン等のポリアミド等の各種合成繊維、木材パルプ、麻パルプ、コットンパルプ等の各種セルロースパルプ、レーヨン、リヨセルなどのセルロース系再生繊維等が例示される。これらの中で、耐熱性、低吸湿性等の理由から、ポリエステル又はポリプロピレンを主体とした不織布が好ましい。不織布を形成する繊維の好ましい繊維径は、塗液の物性にも依存するが、1~8 μm の範囲にあることが好ましい。不織布の厚みとしては、8~25 μm の範囲にあることが好ましい。

【0017】

本発明において、無機顔料を含む層（塗層）にバインダーを含むことが好ましく、高い塗層強度が得られる。バインダーとしては、各種の有機ポリマーを用いることができる。その例としては、スチレンーブタジエン共重合エラストマー、アクリロニトリルーブタジエン共重合エラストマー、（メタ）アクリル酸エステル重合体エラストマー、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル重合体エラストマー、フッ化ビニリデン重合体等の各種有機ポリマーが挙げられる。
20

【0018】

本発明において、塗層を形成するために用いる塗液には、前記無機顔料及びバインダーの他に、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースナトリウム等の各種分散剤、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリエチレンオキサ
30
イド等の各種増粘剤、各種の濡れ剤、防腐剤、消泡剤等の各種添加剤を、必要に応じて配合することもできる。

【実施例】

【0019】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例において、%及び部は、断りのない限り、全て質量基準である。また、塗工量は絶乾塗工量である。

【0020】

<不織布の作製>

繊維度0.1 d t e x（平均繊維径3.0 μm ）、繊維長3mmの配向結晶化ポリエチレンテレフタレート（PET）系短繊維50質量部と繊維度0.2 d t e x（平均繊維径4.3 μm ）、繊維長3mmの単一成分型バインダー用PET系短繊維（軟化点120℃、融点230℃）50質量部とをパルパーにより水中に分散し、濃度1質量%の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、円網型抄紙機により抄き上げ、135℃のシリンダードライヤーによって、バインダー用PET系短繊維同士、及びバインダー用PET系短繊維と配向結晶化PET系短繊維の交点を接着させて強度を発現させ、目付12 g/m²の不織布とした。さらに、この不織布を、誘電発熱ジャケットロール（金属製熱ロール）及び弾性ロールからなる1ニップ式熱カレンダーを使用して、熱ロール温度200℃、線圧100 kN/m、処理速度30 m/分の条件で熱カレンダー処理し、厚み18 μm の不織布を作製した。
40

【0021】

10

20

30

40

50

<塗液 A>

水 80 部にマレイン酸－アクリル酸共重合体からなる分散剤 0.4 部を溶解し、体積平均粒子径 0.7 μm 、比表面積 11 m^2/g の水酸化マグネシウム 100 部を投入し、ローターステーター型分散機により 30 分間分散した。次いで、その 1 質量％水溶液の 25 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が 7000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩の 0.5％水溶液を 200 部（固形分として 1.0 部）、スチレン－ブタジエンラテックス（固形分率 48 質量％）3 部（固形分として 1.5 部）を添加した後 15 分間攪拌し、水を追加して、固形分率 25 質量％の塗液 A を調製した。

【0022】

<塗液 B>

水 80 部にマレイン酸－アクリル酸共重合体からなる分散剤 0.4 部を溶解し、体積平均粒子径 0.8 μm 、比表面積 10 m^2/g の酸化マグネシウム 100 部を投入し、ローターステーター型分散機により 30 分間分散した。次いで、その 1 質量％水溶液の 25 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が 7000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩の 0.5％水溶液を 200 部（固形分として 1.0 部）、スチレン－ブタジエンラテックス（固形分率 48 質量％）3 部（固形分として 1.5 部）を添加した後 15 分間攪拌し、水を追加して、固形分率 25 質量％の塗液 B を調製した。

【0023】

<塗液 C>

水 80 部にマレイン酸－アクリル酸共重合体からなる分散剤 0.4 部を溶解し、体積平均粒子径 0.8 μm 、比表面積 10 m^2/g の部分焼成水酸化マグネシウム 100 部を投入し、ローターステーター型分散機により 30 分間分散した。次いで、その 1 質量％水溶液の 25 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が 7000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩の 0.5％水溶液を 200 部（固形分として 1.0 部）、スチレン－ブタジエンラテックス（固形分率 48 質量％）3 部（固形分として 1.5 部）を添加した後 15 分間攪拌し、水を追加して、固形分率 25 質量％の塗液 C を調製した。

【0024】

<セパレータ A1 の作製>

塗液 A を調製してから 10 分経過後、前記不織布上に、ロッドコーターを用いて絶乾塗工量が 8 g/m^2 となるように塗工し、熱風乾燥機により乾燥して、厚み 25 μm のセパレータ A を作製した。

【0025】

<セパレータ A2、B1～B3、C1～C2 の作製>

各面に塗工した塗液の種類、塗液を調製してから塗工までの時間を表 1 のように変更した以外は、セパレータ A1 と同様にして、セパレータ A2、B1～B3、C1～C2 を作製した。

【0026】

【表 1】

セパレータ	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2
塗液	塗液 A	塗液 A	塗液 B	塗液 B	塗液 B	塗液 C	塗液 C
塗液調製→塗工までの時間	10分	1日	10分	2時間	1日	10分	1日
顔料粒子表面の 酸素/マグネシウム原子数比	2.0	2.0	1.4	2.0	2.0	1.4	2.0
顔料粒子内部の 酸素/マグネシウム原子数比	2.0	2.0	1.1	1.1	1.2	1.6	1.8
内部抵抗	4.4	4.4	4.3	3.9	3.9	4.4	4.3
本発明内／外	本発明外	本発明外	本発明外	本発明内	本発明内	本発明外	本発明外

10

20

30

40

50

【0027】

<評価用電池の作製>

正極にマンガン酸リチウム、負極にメソカーボンマイクロビーズ、電解液にヘキサフルオロリン酸リチウムの1mol/L炭酸ジエチル/炭酸エチレン(容量比7/3)混合溶媒溶液、セパレータに前記セパレータA1~A2、B1~B3、C1~C2を用いた、設計容量30mAhの評価用電池を作製した。なお、セパレータの塗工面は、負極に対向するようにした。

【0028】

<内部抵抗の評価>

作製した各電池について、60mA定電流充電→4.2V定電圧充電(1時間)→60mAで定電流放電→2.8Vになったら次のサイクルのシーケンスにて、5サイクルの慣らし充放電を行った後、60mA定電流充電→4.2V定電圧充電(1時間)→6mAで30分間定電流放電(放電量3mAh)→放電終了直前の電圧を測定(電圧a)→60mA定電流充電→4.2V定電圧充電(1時間)→90mAで2分間定電流放電(放電量3mAh)→放電終了直前の電圧(電圧b)を測定、を行い、内部抵抗 $\Omega = (\text{電圧 a} - \text{電圧 b}) / (90\text{mA} - 6\text{mA})$ の式で内部抵抗を求めた。結果を表1に記す。

【0029】

<無機顔料の原子組成>

作製した各セパレータについて、無機顔料の顔料粒子表面における酸素/マグネシウムの原子数比を、X線光電子分光装置(装置名:PHI5400、アルバック・ファイ株式会社)により、無機顔料の内部における酸素/マグネシウムの原子数比を、走査型電子顕微鏡(装置名:JSM-6610、日本電子株式会社)に備えられたエネルギー分散型X線分析装置(装置名:6743A、サーモサイエンティフィック株式会社)により分析した。結果を表1に示す。

【0030】

表1に記すように、不織布に無機顔料を含む層を設けてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、当該無機顔料が、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなる無機顔料であることによって、電池の内部抵抗を低くすることができる。すなわち、顔料粒子表面及び内部がいずれも水酸化マグネシウムからなるセパレータA1及びA2の内部抵抗はいずれも4.4 Ω であり、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムの混合物からなり、顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなるセパレータB1の内部抵抗は4.3 Ω であり、顔料粒子表面及び内部がいずれも水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムの混合物からなるセパレータC1の内部抵抗は4.4 Ω であり、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としていないセパレータC2の内部抵抗は4.3 Ω であった。これらに対し、顔料粒子表面が水酸化マグネシウムからなり、かつ顔料粒子内部が酸化マグネシウムを主体としてなるセパレータB2及びB3の内部抵抗はいずれも3.9 Ω と低い。

【0031】

また、本発明のセパレータは、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の耐熱性の高い繊維からなる不織布に無機顔料を含む層を設けてなるため、耐熱性が高く、これを用いて製造された電池の安全性が高い。

【0032】

また、本発明のセパレータは、マグネシウム系無機顔料を用いているため、電解液の分解を促進することが無く、電池特性の経年劣化が小さい。

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明は、電池の安全性が高く、電池特性の経年劣化が小さく、かつ極めて低い内部抵抗の電池が得られるセパレータの製造に用いることができる。