

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-59716

(P2022-59716A)

(43)公開日 令和4年4月14日(2022.4.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 50/409(2021.01)	H 0 1 M 2/16 L	5 H 0 2 1
	H 0 1 M 2/16 P	
	H 0 1 M 2/16 M	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全14頁)

(21)出願番号	特願2020-167476(P2020-167476)	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22)出願日	令和2年10月2日(2020.10.2)	(72)発明者	古山 夏帆 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社那須工場内
		(72)発明者	二宮 裕一 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社那須工場内
		Fターム(参考)	5H021 CC03 CC04 EE01 EE04 EE21 HH03 HH04

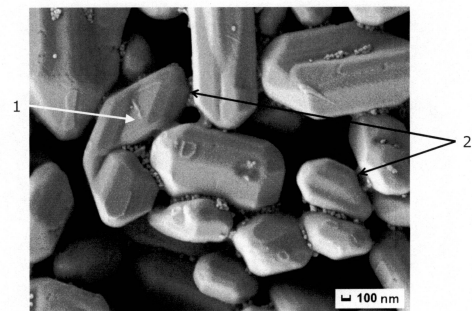
(54)【発明の名称】 二次電池セパレータ用組成物及びそれを用いた耐熱性セパレータ

(57)【要約】

【課題】本発明は、耐熱性多孔層が薄い場合でも耐熱収縮性に優れ、電気抵抗度が小さく高出力特性が改善されたセパレータの提供を目的とする。

【解決手段】本発明は、ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面に設けられた体積平均粒子径0.1 μm以上2.0 μm以下のフィラーを含有する耐熱性多孔層に用いられる二次電池セパレータ用組成物であって、前記組成物は、数平均粒子径1 nm以上100 nm以下の非導電性ナノ粒子と水溶性高分子を含有することを特徴とする二次電池セパレータ用組成物であることにより、本課題を解決することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均粒子径 1 nm 以上 100 nm 以下の非導電性ナノ粒子と水溶性高分子を含有することを特徴とする二次電池セパレータ用組成物。

【請求項 2】

前記組成物を 100 体積%としたとき前記非導電性ナノ粒子の含有量が、5 体積%以上、50 体積%以下である請求項 1 に記載の二次電池セパレータ用組成物。

【請求項 3】

前記水溶性高分子が、高分子骨格の側鎖の末端に、

アミノ基、アミド基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基、リン酸基、水酸基、アルキル基およびハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の二次電池セパレータ用組成物。

10

【請求項 4】

前記非導電性ナノ粒子が、有機粒子である請求項 1 に記載の二次電池セパレータ用組成物。

【請求項 5】

前記非導電性ナノ粒子が、無機粒子である請求項 1 に記載の二次電池セパレータ用組成物。

【請求項 6】

体積平均粒子径 0.1 μm 以上 2.0 μm 以下のフィラー、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の組成物を用いた耐熱層をポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面に設けた二次電池用セパレータ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン多孔質膜と、該多孔質膜の少なくとも片面に耐熱性多孔層とを有する電池用組成物及びセパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂多孔質膜は、物質の分離や選択透過及び隔離材等として広く用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、及びポリマー電池等に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、及び精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、及び医療用材料等である。

30

【0003】

特にリチウムイオン二次電池用セパレータとしては、電解液含浸によりイオン透過性を有し、電気絶縁性、耐電解液性及び耐酸化性に優れ、電池異常昇温時に 120 ~ 150 程度の温度において電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果をも備えているポリオレフィン多孔質膜が好適に使用されている。

【0004】

しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、ポリオレフィン多孔質膜は破膜を生じることがある。この現象はポリオレフィンを用いた場合に限定される現象ではなく、その多孔質膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。

40

【0005】

これに対し、ポリオレフィン多孔質膜に対して、無機粒子とバインダー樹脂を主として構成する耐熱性多孔層を被覆した耐熱性セパレータが採用されている。この耐熱性セパレータを用いることで、ポリオレフィン多孔質膜の昇温による収縮が耐熱性多孔層により抑制されている。

このようなセパレータにおいて、ポリオレフィン多孔質膜の昇温による収縮を耐熱性多孔層により抑制するために、例えば、特定の水溶性増粘剤、2 価以上のアルコール由来の単

50

量体単位を有するカルボジイミド化合物架橋剤および粒子重合体を含む多孔膜組成物から形成される耐熱性多孔層が形成されたセパレータ（特許文献1の段落[0034]）、無機粒子と、非導電性ナノ粒子を混合し、非導電性ナノ粒子が複数個の一次粒子が固着した非球状の連結粒子を主成分として含む耐熱層を有する積層多孔質フィルム（特許文献2）、が提案されているが、いずれも耐熱性多孔層が3～10μmであり、耐熱性多孔層が薄い場合でも耐熱収縮性に優れ、電気抵抗度が小さく、高出力特性が良好なセパレータではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】WO2014/024991号公報

【特許文献2】特開2017-1402号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、耐熱性多孔層が薄い場合でも耐熱収縮性に優れ、電気抵抗度が小さく高出力特性が改善されたセパレータの提供である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明者らは、従来技術を鑑み、鋭意検討し、

数平均粒子径1nm以上100nm以下の非導電性ナノ粒子と水溶性高分子を含有することを特徴とする二次電池セパレータ用組成物であることにより、本課題を解決することを見出した。

更に好ましい様態は、

(1)前記組成物を100体積%としたとき前記非導電性ナノ粒子の含有量が、5体積%以上、50体積%以下であること

(2)前記水溶性高分子が、高分子骨格の側鎖の末端に、

アミノ基、アミド基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基、リン酸基、水酸基、アルキル基およびハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことを特徴とすること、

30

(3)前記非導電性ナノ粒子が、有機粒子であること、

(4)前記非導電性ナノ粒子が、無機粒子であること、

(5)前記組成物と体積平均粒子径0.1μm以上2.0μm以下のフィラーとを用いた耐熱層を有する二次電池用セパレータ、である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の組成物によって耐熱層を形成した耐熱セパレータは、耐熱性多孔層が薄い場合でも耐熱収縮性に優れ、電気抵抗度が小さく高出力特性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

40

【図1】本願発明の実施例1で作製されたセパレータの耐熱性多孔層表面の走査型電子顕微鏡像である。

【図2】本願発明の比較例1で作製されたセパレータの耐熱性多孔層表面の走査型電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0012】

[二次電池セパレータ用組成物]

50

本発明のセパレータ用組成物は、非導電性ナノ粒子と水溶性高分子を含有する。水溶性高分子中に非導電性ナノ粒子が含有することによって水溶性高分子と非導電性ナノ粒子が複合化し、水溶性高分子単体よりも強固な構造体を形成することが出来る。このことにより、耐熱層を形成する際に、組成物が耐熱層の形成のために用いられるフィラー間に入り込み構造が崩れにくくなるため、フィラー同士がずれにくくなり、耐熱性多孔層が薄い場合でも高温時の熱収縮抑制効果を付与することが出来る。

【0013】

[水溶性高分子]

本発明で用いる水溶性高分子は、高分子骨格に、アミノ基、アミド基、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基、リン酸基、水酸基、アルキル基およびハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含んでいる。この事により非導電性ナノ粒子と混合しフィラーを結着する効果、耐熱性多孔層を構成するフィラー同士が結着する効果、及び耐熱性多孔層をポリオレフィン多孔質膜と密着させる効果を発揮することが出来る。水溶性高分子として、特に限定されるものではないが、具体的には(メタ)アクリル酸重合樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ(メタ)アラミド樹脂、ポリエチレングリコール樹脂、セルロースエーテル樹脂、の群より選ばれる1つ以上を使用することが出来、中でも、セルロースエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリルアミド樹脂が好ましく、セルロースエーテル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂がさらに好ましい。これらの水溶性高分子は、単独あるいは二種以上を混合して用いてもよい。ここで言う水溶性高分子とは少なくとも150以上の耐熱性を持つものである。例えば、市販されている水溶液を使用することができ、アクリル系樹脂として、具体的には、東亜合成(株)製“ジュリマー”(登録商標)AT-210、ET-410、“アロン”(登録商標)A-104、AS-2000、NW-7060、荒川化学(株)製“ポリストロン”(登録商標)117、705、1280、昭和電工(株)製“コーガム”(登録商標)シリーズ等が挙げられる。ポリビニルアルコールとして、クラレ(株)製“クラレポパール”(登録商標)3-98、3-88、三菱ケミカル(株)製“ゴーセノール”(登録商標)N-300、GH-20等が挙げられる。セルロース系樹脂として、日本製紙(株)製“サンローズ”(登録商標)MACシリーズ等が挙げられる。

【0014】

[非導電性ナノ粒子の粒子径]

本発明の非導電性ナノ粒子の数平均粒子径は、1.0nm以上、100nm以下である。ここでいう非導電性ナノ粒子の粒子径は、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと言う)にて30,000倍で観察された二次電子像(SEI)において、任意の30個の粒子の単軸径を測定し得られた平均値である。

非導電性ナノ粒子の数平均粒子径は、好ましくは90nm以下、更に好ましくは80nm以下である。100nmより大きいと、複合化した構造が弱くなったり、フィラー間に入り込みにくくなったりすることで熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができない場合がある。数平均粒子径が1.0nm以上、100nm以下であると、組成物中の非導電性ナノ粒子が複合化することで熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができる。

【0015】

[二次電池セパレータ用組成物の体積組成比]

本発明の実施形態における組成物中に含まれる非導電性ナノ粒子の含有量は、組成物全体の体積を100体積%としたとき非導電性ナノ粒子が、5.0体積%以上、50体積%以下である。より好ましくは40体積%以下であり、さらに好ましくは30体積%以下である。

【0016】

非導電性ナノ粒子の含有量が5体積%より小さいと、複合化の効果がなくなることで、多孔層の構造を維持できなくなり、熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができない。非導電性ナノ粒子の含有量が50体積%より大きいと、耐熱層を形成する際

に、本発明の組成物中の非導電性ナノ粒子と別途添加されるフィラー及びフィラー同士をつなぎ留める水溶性高分子が不足し、耐熱性多孔層としての構造が弱くなるため熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制できなくなる。非導電性ナノ粒子の含有量が、5.0体積%以上、50体積%以下であると、水溶性高分子が不足することがなく、複合化することで、熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができる。

【0017】

[非導電性ナノ粒子]

本発明の非導電性ナノ粒子は、特に限定するものではなく、有機粒子であっても無機粒子であっても良い。非導電性ナノ粒子として有機粒子を用いる場合、ガラス転移温度を持たなくてもよいが、当該有機粒子を形成する高分子化合物がガラス転移温度を有する場合、そのガラス転移温度は、好ましくは150以上、より好ましくは200以上、特に好ましくは250以上であり、通常500以下である。有機ナノ粒子として、具体的には、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋スチレン-アクリル酸共重合体、架橋アクリロニトリル樹脂、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミド等の有機化合物から構成される粒子が挙げられる。有機粒子は、2種以上の高分子化合物の混合物により形成されていてもよい。

10

【0018】

無機ナノ粒子として、具体的には、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、 SiO_2-MgO (ケイ酸マグネシウム)、 SiO_2-CaO (ケイ酸カルシウム)、ハイドロタルサイト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸セリウム、塩基性チタン酸塩、塩基性ケイチタン酸塩、塩基性酢酸銅、塩基性硫酸鉛、層状複水酸化物 ($Mg-Al$ タイプ、 $Mg-Fe$ タイプ、 $Ni-Fe$ タイプ、 $Li-Al$ タイプ)、層状複水酸化物-アルミナシリカゲル複合体、ペーサイト、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、ヘマタイト、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の陰イオン吸着材、リン酸ジルコニウム、リン酸チタニウム、アパタイト、非塩基性チタン酸塩、ニオブ酸塩、ニオブ・チタン酸塩等の陽イオン吸着材、ゼオライト、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、石膏、硫酸バリウム、アルミナ三水和物 (ATH)、ヒュームドシリカ、沈殿シリカ、ジルコニア、及びイットリア等の酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、カオリナイト、タルク、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、アメサイト、ベントナイト等の層状シリケート、アスベスト、ケイ藻土、ガラス繊維、合成層状シリケート、例えば、雲母又はフルオロ雲母、及びホウ酸亜鉛から成る群から選択される。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0019】

[ポリオレフィン多孔質膜]

本発明の実施形態におけるポリオレフィン多孔質膜の厚さは、電池用セパレータの機能を有する限りにおいて特に制限されるものではないが、25 μm 以下が好ましい。より好ましくは3 μm 以上、20 μm 以下であり、さらに好ましくは5 μm 以上、16 μm 以下である。ポリオレフィン多孔質膜の厚さが25 μm 以下であると、実用的な膜強度と孔閉塞機能を両立させることが出来、電池ケースの単位容積当たりの面積が制約されず、電池の高容量化に適する。

40

【0020】

ポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗度は30sec/100cm³Air以上、200sec/100cm³Air以下が好ましい。より好ましくは40sec/100cm³A

50

ir以上、150sec/100cm³Air以下であり、さらに好ましくは50sec/100cm³Air以上、100sec/100cm³Air以下である。透気抵抗度が30sec/100cm³Air以上であると、十分な機械的強度と絶縁性が得られることで電池の充放電時に短絡が起こる可能性が低くなる。200sec/100cm³Air以下であると、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性（充放電作動電圧）及び電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、電池としての機能を十分に発揮することができる。

【0021】

ポリオレフィン多孔質膜の空孔率は20%以上、70%以下が好ましい。より好ましくは30%以上、60%以下であり、さらに好ましくは55%以下である。空孔率が20%以上、70%以下であると、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性（充放電作動電圧）及び電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、電池としての機能を十分に発揮することができ、十分な機械的強度と絶縁性が得られることで充放電時に短絡が起こる可能性が低くなる。

10

【0022】

ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径は、孔閉塞性能に大きく影響を与えるため、0.01μm以上、1.0μm以下が好ましい。より好ましくは0.02μm以上、0.5μm以下であり、さらに好ましくは0.03μm以上、0.3μm以下である。ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径が0.01μm未満であると、耐熱性多孔層を積層した際に有機合成成分による孔の目詰まりが発生し、透気抵抗度および電気抵抗度が悪化する。1μm以上

20

【0023】

また、ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径が0.01μm以上、1.0μm以下であると、組成物のアンカー効果により、ポリオレフィン多孔質膜に対する、十分な耐熱性多孔層の密着強度が得られ、耐熱性多孔層を積層した際に透気抵抗度及び電気抵抗度が大幅に悪化せず、かつ、孔閉塞現象の温度に対する応答が緩慢になることもなく、昇温速度による孔閉塞温度がより高温側にシフトすることも少ない。本発明で言う平均孔径とはJISK 3832:1990で規定されるバブルポイント法にて得た測定値である。

【0024】

ポリオレフィン多孔質膜を構成するポリオレフィン樹脂は特に制限されるものではないが、ポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。また、単一物又は2種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、例えばポリエチレンとポリプロピレンとの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体であってもよい。電気絶縁性、及びイオン透過性等の基本特性に加え、電池異常昇温時において、電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を具備しているからである。

30

【0025】

なかでもポリエチレンが優れた孔閉塞性能の観点から特に好ましい。以下、本発明で用いるポリオレフィン樹脂としてポリエチレンを例に詳述するが、本発明の実施形態はこれに限定されるものではない。

40

【0026】

ポリエチレンとしては、例えば、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレン等が挙げられる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラール・ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒等が挙げられる。これらのポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他の - オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の - オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、スチレン等が好適である。

【0027】

ポリエチレンは単一物でもよいが、2種以上のポリエチレンからなる混合物であることが

50

好ましい。ポリエチレン混合物としては重量平均分子量（ M_w ）の異なる２種類以上の超高分子量ポリエチレン同士の混合物、同様な高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンの混合物を用いてもよいし、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれる２種以上ポリエチレンの混合物を用いてもよい。

【００２８】

ポリオレフィン多孔質膜は、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能を有することが必要である。従って、構成する樹脂の融点（軟化点）は 70 以上、 150 以下が好ましい。より好ましくは 80 以上、 140 以下、さらに好ましくは 100 以上、 130 以下である。構成する樹脂の融点が 70 以上、 150 以下であると、正常使用時に孔閉塞機能が発現してしまって電池が使用不可になることがなく、また、異常反応時に孔閉塞機能が発現することで安全性を確保できる。

10

【００２９】

[耐熱性多孔層]

本発明の実施形態に係る二次電池セパレータ用耐熱性多孔層は、上記ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面に耐熱性多孔層が設けられるものであり、フィラーと前記本発明の組成物とを含む。

【００３０】

前記耐熱性多孔層は、ポリオレフィン多孔質膜の片面のみに設けられていても、両面に設けられていてもよい。片面のみに設ける場合、耐熱性多孔層を形成する工程が少なくなり、より生産コストを抑えることができる、両面に設ける場合、ポリオレフィン多孔質膜の熱による収縮を、両面から抑制することで、より効果的に電池用セパレータの熱による収縮率を低減することができる。

20

【００３１】

[フィラー]

本発明におけるフィラーは、体積平均粒子径が $0.1\mu m$ 以上、 $2.0\mu m$ 以下であり、好ましくは、 $0.2\mu m$ 以上、 $1.5\mu m$ 以上であり、より好ましくは、 $0.3\mu m$ 以上、 $1.3\mu m$ 以下である。ここで体積平均粒子径が $0.1\mu m$ より小さいと耐熱性多孔層のフィラー同士の隙間が埋め尽くされ、電池内部のリチウムイオンの移動経路が狭くなったり長くなることによって電気抵抗度が大きくなり、また、ポリオレフィン多孔質膜の孔中に粒子が目詰まりすることによって、電池の性能を著しく低下させる場合がある。体積平均粒子径が $2.0\mu m$ より大きいと、耐熱性多孔層中の個々のフィラー同士の接点が少なくなることで、耐熱性多孔質層の構造がもろくなり、高温時にポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することが困難となったり、粗大粒子が多くなり、耐熱性多孔層の表面形状にむらができ、後述する耐熱性多孔層の製造方法においてスジ等が発生する場合がある。体積平均粒子径 $0.1\mu m$ 以上、 $2.0\mu m$ 以下の粒子であると、耐熱性多孔層のフィラー同士の隙間が埋め尽くされることなく、ポリオレフィン多孔質膜の孔中に粒子が目詰まりすることも少ないため、電気抵抗度を小さくすることができる。

30

【００３２】

本発明のフィラーは、電気化学的に安定であれば特に材質を制限するものではない。具体的には、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、 $SiO_2 - MgO$ （ケイ酸マグネシウム）、 $SiO_2 - CaO$ （ケイ酸カルシウム）、ハイドロタルサイト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸セリウム、塩基性チタン酸塩、塩基性ケイチタン酸塩、塩基性酢酸銅、塩基性硫酸鉛、層状複水酸化物（ $Mg - Al$ タイプ、 $Mg - Fe$ タイプ、 $Ni - Fe$ タイプ、 $Li - Al$ タイプ）、層状複水酸化物 - アルミナシリカゲル複合体、ペーマイト、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、ヘマタイト、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の陰イオン吸着材、リン酸ジルコニウム、リン酸チタニウム、アパタイト、非塩基性チタン酸塩、ニオブ酸塩、ニオブ・チタン酸

40

50

塩等の陽イオン吸着材、ゼオライト、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、石膏、硫酸バリウム、アルミナ三水和物（ATH）、ヒュームドシリカ、沈殿シリカ、ジルコニア、及びイットリア等の酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、カオリナイト、タルク、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、アメサイト、ベントナイト等の層状シリケート、アスベスト、ケイ藻土、ガラス繊維、合成層状シリケート、例えば、雲母又はフルオロ雲母、及びホウ酸亜鉛から成る群から選択される。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでも特に硫酸バリウムが好ましく、より好ましくは、沈降性硫酸バリウムである。具体的には、炭酸バリウム、又は硫化バリウムに硫酸を加えることによって硫酸バリウムを得る方法（硫酸法）、塩化バリウムに硫酸ナトリウムを加えることによって硫酸バリウムを得る方法（芒硝法）で得られる硫酸バリウム粒子である。合成法により作製された硫酸バリウム粒子を用いることにより、フィラーの体積平均粒子径の制御を精度良く行うことができる。

10

【0033】

[耐熱性多孔層の重量組成比]

本発明の実施形態における耐熱性多孔層中に含まれるフィラーの含有量は、フィラーと前記セパレータ用組成物の合計を100質量%として50質量%以上、99質量%以下である。より好ましくは77質量%以上、95質量%以下であり、さらに好ましくは80質量%以上、93質量%以下である。

20

【0034】

フィラーの含有量が50質量%より小さいと、耐熱性多孔層中の個々のフィラーの隙間が組成物で目詰まりしてしまうため、イオンの移動経路が狭くなったり、長くなることで電気抵抗度や透気抵抗度が大きくなる。

【0035】

フィラーの含有量が99質量%より大きいと、個々のフィラー同士をつなぎ留めている組成物が不足し、耐熱性多孔層としての構造が保てない。

【0036】

フィラーの含有量が50質量%以上、99質量%以下であると、耐熱性多孔層中の個々のフィラーの隙間が組成物で目詰まりすることが少なくなり、良好な電気抵抗度や透気抵抗度を得ることができ、且つ、フィラー同士をつなぎ留めている組成物が不足することがなくなるため、熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができる。

30

【0037】

[耐熱性多孔層の平均厚さ]

本発明の実施形態における耐熱性多孔層の平均厚さは、0.5 μ m以上、3.0 μ m以下であることが好ましい。より好ましくは1.0 μ m以上、2.5 μ m以下であり、さらに好ましくは1.5 μ m以上、2.0 μ m以下である。耐熱性多孔層の厚さが0.5 μ mより小さいと、熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができなくなる場合がある。耐熱性多孔層の平均厚さが3.0 μ mより大きいと、イオンの移動経路が長くなるため、透気抵抗度が大きくなったり、電池セルの正極と負極の極間距離が大きくなることで電池セル容量に占める電池用セパレータの割合が多くなり、電気抵抗度が大きくなる場合がある。耐熱性多孔質層の平均厚さが0.5 μ m以上、3.0 μ m以下であると、透気抵抗度が大きくなったり、電気抵抗度が大きくなることはない。

40

【0038】

[その他添加剤]

前記耐熱性多孔層には、無機粒子の分散安定性を向上させる目的の分散剤や、塗工性を向上させる目的で増粘剤及び濡れ剤等、耐熱性を向上させる目的で熱硬化剤及び架橋剤等を適宜含んでもよい。市販されている水溶液又は水分散体を使用することができ、アクリル系樹脂として、具体的には、昭和電工（株）製“ポリゾール”シリーズ、日本ゼオン（株）製“BM”シリーズ、東亜合成（株）製“ジュリマー”（登録商標）AT-210、ET-4

150

0、“アロン”（登録商標）A-104、AS-2000、NW-7060、トーヨーケム（株）製“LIOACCUM”（登録商標）シリーズ、JSR（株）製TRD202A、TRD102A、荒川化学（株）製“ポリストロン”（登録商標）117、705、1280、昭和電工（株）製“コーガム”（登録商標）シリーズ、大成ファインケミカル（株）製WEM-200U、及びWEM-3000等が挙げられる。ポリビニルアルコールとして、クラレ（株）製“クラレポパール”（登録商標）3-98、3-88、三菱ケミカル（株）製“ゴーセノール”（登録商標）N-300、GH-20等が挙げられる。

【0039】

[二次電池セパレータ用組成物の作製方法]

本発明を得るための組成物は公知の方法で作製できる。例えば、水溶性高分子と非導電性ナノ粒子と分散媒を混合し、分散処理することで得られる。 10

【0040】

セパレータ用組成物の分散媒として水を用いることが好ましい。耐熱性多孔層用塗工分散液の分散安定性を損なわない範囲であれば、分散媒として水にメタノール、エタノール、N-メチルピロリドンなどの親水性の溶媒を混ぜたものを使用してもよい。非導電性ナノ粒子と水溶性高分子を含有するセパレータ用組成物を分散処理する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーおよび遊星式混練機、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌等が挙げられる。本願発明のセパレータ用組成物は、本工程で凝集体ができるだけ発生しないよう非導電性ナノ粒子を添加し、十分分散することが望ましい。分散が不十分であると、非導電性ナノ粒子が凝集して二次凝集体が形成する場合がある。二次凝集体が形成すると、組成物が形成しにくく、フィルター間に入り込むことが出来ないため熱収縮抑制効果が低下してしまう場合がある。 20

【0041】

[耐熱性多孔層の形成方法]

本発明における耐熱性多孔層は以下の工程で得ることができる。

(a) 組成物とフィルターを用いた耐熱性多孔層用塗工分散液の作製。

(b) ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面、又は両面に前記塗工分散液をコーティングする工程。 30

(c) 前記コーティング後、溶媒をドライヤーで乾燥させ、耐熱性多孔層を形成する工程。

【0042】

前記工程(a)において、分散媒として水を用いることが好ましい。耐熱性多孔層用塗工分散液の分散安定性を損なわない範囲であれば、分散媒として水にメタノール、エタノール、N-メチルピロリドンなどの親水性の溶媒を混ぜたものを使用してもよい。フィルターと前記組成物を少なくとも含有する耐熱性多孔層用塗工分散液を作製する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーおよび遊星式混練機、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌等が挙げられる。 40

【0043】

前記工程(b)において、ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面又は両面に耐熱性多孔層用塗工分散液をコーティングする方法は公知の方法を用いることができる。例えば、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、小径グラビアコーター法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法及びダイコート法等が挙げられ、これらの方法は単独又は組み合わせて行うことができる。

【0044】

本発明の実施形態に係る電池用セパレータは、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウ 50

ム電池、ニッケル - 亜鉛電池、銀 - 亜鉛電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウム - 硫黄電池等の二次電池等の電池用セパレータとして用いることができる。特に、リチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。

【実施例】

【0045】

以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で得た値である。

【0046】

1. フィラーの体積平均粒子径 (μm)

フィラーの体積平均粒子径は、JIS Z 8825 (2013) に従いレーザー回折式粒度分布測定装置 ((株)堀場製作所製、LA-960V2) を用いて体積基準積算率が50%のときの値D50 (μm) を測定した。

【0047】

2. 非導電性ナノ粒子の数平均粒子径 (nm) および分散状態

走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、型式JSM-6700F、以下、SEMと言う) を用いて、加速電圧2.0kVで、電池用セパレータの表面に設けられた耐熱性多孔層の表面を30,000倍にて観察し得られた二次電子像(SEI)を撮影し、非導電性ナノ粒子の数平均粒子径および分散状態を評価した。任意の30個の粒子の単軸径平均値を四捨五入した値を非導電性ナノ粒子の数平均粒子径とした。また、非導電性ナノ粒子の分散状態を確認し、分散しているものは“○”、二次凝集体を形成しているものは“×”とした。

【0048】

3. 厚さ (μm)

ポリオレフィン多孔質膜及び電池用セパレータを接触式膜厚計 ((株)ミットヨ製“ライトマチック” (登録商標) series 318) を使用して5点の測定値を平均することによって厚さを求めた。超硬球面測定子 9.5mmを用い、荷重0.01Nの条件で測定した。さらに、耐熱性多孔層の厚さ (μm) は、電池用セパレータを前記塗工分散液に含まれる溶媒と同じ液で洗浄し、耐熱性多孔層を除去したポリオレフィン多孔質膜を前記接触式膜厚計にて測定し、下記計算式にて得た。

【0049】

耐熱性多孔層の厚さ (μm) = 電池用セパレータの厚さ (μm) - ポリオレフィン多孔質膜の厚さ (μm)

4. 電池用セパレータの熱収縮率 (%) (耐熱収縮性)

電池用セパレータの耐熱収縮性は下記の方法にて、電池用セパレータのMD方向 (長手方向) とTD方向 (横手方向) について測定した。詳細な手順を下記に説明する。

【0050】

1) 電池用セパレータを100mm×100mmの大きさに3枚切り出し、透明なガラススケール (測定精度0.1mm) を乗せ、電池用セパレータの対面する2辺の midpoint 同士の距離を、それぞれMD方向の長さ、TD方向の長さとして計測し、初期寸法 (mm) とする。

【0051】

2) 電池用セパレータをA3サイズの紙2枚で挟み、温度130℃にしたオープンに入れ1時間放置した。その後、電池用セパレータを取り出し30分放冷した。

【0052】

3) 電池用セパレータの対面する2辺の midpoint 同士の距離を再度、前記ガラススケールにて測定し、収縮後の寸法 (mm) とした。この時の測定位置は初期寸法を測定した位置と同じ位置であり、電池用セパレータの端部がカールしていた場合は、広げて測定を実施した。得られた初期寸法と、収縮後の寸法を用い、下記計算式にてMD方向の長さ、及びTD方向の長さ、それぞれの熱収縮率 (%) を得た。

【0053】

10

30

40

50

熱収縮率 (%) = { 初期寸法 (mm) - 収縮後の寸法 (mm) } / 初期寸法 (mm) × 100

5. 電池用セパレータの電気抵抗度

電池用セパレータの電気抵抗度は、下記の方法にて測定した。CR2032型コインセルを電池用セパレータの枚数が3枚、4枚、5枚となるようにそれぞれ作製した。具体的には、切り出した電池用セパレータに電解液(1M-LiPF₆ / EC:EMC (4:6 vol%))を含浸させ、コイン状のケースの中に減圧封入しセルを作製した。前記セルを25の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅20mV、周波数200kHzにて前記セルの抵抗を測定した。測定されたセルの抵抗値を、電池用セパレータの枚数に対してプロットし、このプロットを線形近似し傾きを求めた。この傾きに測定面積を乗じて、電池用セパレータ1枚当たりの電気抵抗度(ohm・cm²)を求めた。

10

【0054】

(実施例1)

[セパレータ用組成物の作製]

水溶性高分子として、ポリアクリルアミド系樹脂(荒川化学工業(株)製、“ポリストロン”(登録商標))および非導電性ナノ粒子として、ジルコニウム粒子(日産化学(株)社製、“ジルコスタ”(登録商標)ZP-153)を体積比率85:15になるように混合し、水を加え、ビーズミル分散し、有効成分率が15重量%であるセパレータ用組成物(組成物a)を得た。

【0055】

20

[電池用セパレータの作製]

フィラーとして硫酸バリウム(堺化学工業(株)社製、“バリエース”(登録商標)、体積平均粒子径D₅₀=0.6μm)を100重量部、ポリアクリル酸系分散剤((株)日本触媒製、“アクアリック”(登録商標))0.5重量部(有効成分)、前記組成物a2.5重量部(有効成分)および水を加え、ビーズミル分散し、有効成分率が50重量%である塗工液を得た。

【0056】

得られた塗工液を、ポリエチレン多孔質膜(厚さ9μm、東レ(株)製“SETELA”(登録商標))の片面(1面)に、マイクログラビア法にて塗布、乾燥し、耐熱性多孔層を有する電池用セパレータを作製した。

30

作製した電池用セパレータについて、セパレータの熱収縮率(%)および電気抵抗度(ohm・cm²)の評価を実施し、結果を表2に示した。

【0057】

(実施例2、3、6、比較例2、3、4)

実施例1の組成物を表1に示す組成物b~gに変えた以外は、実施例1と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表2に示した。

(実施例4)

実施例1の塗工液を片面1.5μmで両面塗工したこと以外は、実施例1と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表2に示した。

(実施例5)

40

実施例1のフィラーの体積平均粒子径を1.2μmに代えた以外は、実施例1と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表2に示した。

【0058】

(比較例1)

実施例1の組成物をビーズミル分散せずに混合したこと以外は、実施例1と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表2に示した。

【0059】

(参考例1)

実施例1の組成物を表1に示す組成物hに変えたこと、ビーズミル分散せずに混合したこと、および耐熱性多孔層の厚さを6μmにしたこと以外は、実施例1と同様に電池用セパ

50

レータを作製し、評価を実施し、結果を表 2 に示した。

【 0 0 6 0 】

(参考例 2)

実施例 1 のフィラーの体積平均粒子径を 2 . 6 μm に変えた以外は、実施例 1 と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表 2 に示した。

参考例 2 では均一な厚みの耐熱性多孔層を得ることが出来なかった。

表 2 から明らかとなり、実施例 1 から実施例 6 の電池用セパレータはセパレータの熱収縮率 (%) および電気抵抗度 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) が良好であった。

【 0 0 6 1 】

【 表 1 】

10

	非導電性ナノ粒子	非導電性ナノ粒子の 粒径 [nm]	水溶性高分子	組成物中のナノ粒子 の体積 [%]
組成物a	ZrO ₂	10	PAM	15
組成物b	Al ₂ O ₃	10	PAM	15
組成物c	熱硬化性樹脂c	40	PAM	40
組成物d	ZrO ₂	10	CMCNa	15
組成物e	熱硬化性樹脂e	350	PAM	15
組成物f	熱硬化性樹脂c	40	PAM	90
組成物g	-	-	PAM	0
組成物h	Al ₂ O ₃	10	CMCNa	40

20

【 0 0 6 2 】

30

40

50

【表 2】

	組成物	非導電性ナノ粒子の 粒子径 [nm]	フィラーの粒子径 [μm]	基材の厚さ [μm]	耐熱性多孔層の 厚さ [μm]	分散状態	電池用セパレータの物性		
							130℃熱収縮率 [%] (耐熱収縮性)		電気抵抗度 [ohm·cm ²]
							MD	TD	
実施例 1	a	10	0.6	9	2.5	○	2.3	2.3	1.10
実施例 2	b	10	0.6	9	2.5	○	2.3	2.3	0.95
実施例 3	c	40	0.6	9	2.5	○	2.3	2.4	1.05
実施例 4	a	10	0.6	9	3.0	○	1.6	1.9	1.10
実施例 5	a	10	1.2	9	2.5	○	2.2	2.3	0.90
実施例 6	d	10	0.6	9	2.5	○	2.2	2.3	1.05
比較例 1	a	10	0.6	9	2.5	×	10.3	10.0	1.95
比較例 2	e	350	0.6	9	2.5	○	10.2	10.0	1.15
比較例 3	f	40	0.6	9	2.5	×	2.5	2.5	1.90
比較例 4	g	-	0.6	9	2.5	-	10.5	10.3	1.20
参考例 1	h	10	0.6	9	6.0	×	1.5	1.5	2.50
参考例 2	a	10	2.6	9	4.0	○	2.5	2.7	1.15

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

Al₂O₃ : 酸化アルミニウム

PAM : ポリアクリルアミド樹脂

CMC-Na : カルボキシメチルセルロース樹脂

熱硬化性樹脂 c : (株)日本触媒製、 “ エポスター ” (登録商標)、 D 5 0 = 4 0 n m

熱硬化性樹脂 e : (株)日本触媒製、 “ エポスター ” (登録商標)、 D 5 0 = 3 5 0 n m

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 6 4 】

本発明の組成物は、リチウムイオン電池などの非水電解質電池に好ましく用いられるバッ

50

テリ-用セパレータとして好適に用いることができる。

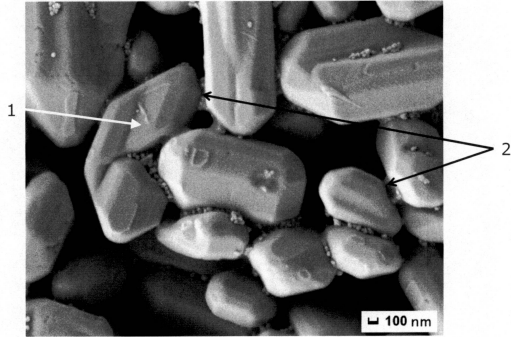
【符号の説明】

【0065】

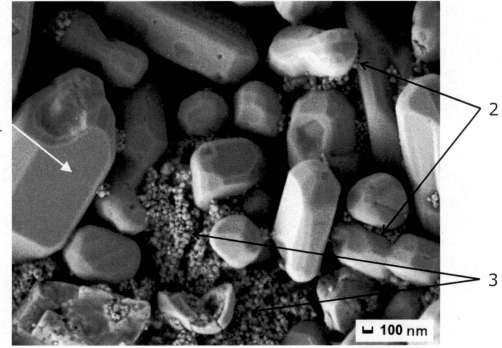
- 1 フィラー
- 2 非導電性ナノ粒子
- 3 二次凝集体

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50