

公告本

385563

申請日期	87.9.30
案 號	87116238
類 別	H01M 2/14

A4
C4

385563

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鹼性二次電池隔板、其製造方法及使用該隔板之 鹼性二次電池
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 奧 井 良 幸 (2) 二 木 弘 之 (3) 猪 野 壽 一 (4) 山 岸 隆 司
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1) 日本國三重縣津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子纖維株式會社內 (2) 同 (1) (3) 同 (1) (4) 同 (1)
	代 表 人 姓 名	明 石 尚 友

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期 1997-11-11 案號 9-309006，☒有 ☐無主張優先權
1998-3-4 10-52547

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明所屬之技術領域

本發明係關於製造電解液之保液性優異的鹼性二次電池隔板及其製造方法。

先行技術

於從前的鹼性二次電池隔板(以下略稱為電池隔板)，只要使用的是聚醯胺(polyamide)纖維的不織布。此不織布雖然具有優異的電解液之保液性，但是在高溫下，會有一部份分解而使電池的自我放電特性惡化的問題。在此，近年來，聚烯烴(polyolefin)系纖維的不織布慢慢成為主要被使用的材料。

此聚烯烴系纖維的不織布(以下稱為聚烯烴不織布)，具有優異的耐電解異性最適合用於電池的長壽命化，但是因為表面係疏水性所以與電解液之間親和性很小。與電解液之親和性，亦即電解液保持性，係左右電池隔板的性能的重要特性。在此，聚烯烴不織布，於其表面施以親水性處理，例如附加界面活性劑，施以電暈放電或是電漿放電，施以親水基的接枝聚合化、化學處理(磺化等)。

但是，使於聚烯烴不織布的表面附著界面活性劑的場合，界面活性劑溶出至電解液中，使電池性能降低。進而，界面活性劑溶出的部份回到疏水性的緣故，所以會有電池隔板的電解液保持性極度降低的問題。此外，施以電暈放電、電漿放電或者是接枝聚合化的場合，長時間放置在高溫下親水性會顯著降低之點，以及不具有耐久性之點為其最大的問題。在施以使用濃硫酸使其磺化等的化學處理的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

場合，雖然改善了相當大的電解液保持性；但是會引起纖維強度的極端劣化之點；以及因為處理繁雜而使得電池隔板變得相當貴之點為其最大的問題。

此外，在充放電時；已知電極板會膨脹收縮。電池隔板因為存在於電極板之間；所以電極板膨脹的話會被壓縮，相反地在電極板收縮時則會被拉離。亦即；由於電池的充放電，使得電池隔板受到外力的作用；每次受到外力作用時，電池隔板所保持的電解液徐徐被吸取於正極板。反覆進行充放電；直到電池隔板無法充分保持電解液的場合，電池變成無法充放電而結束壽命。所以電解液保持性低的電池隔板；因為容易產生此種電解液枯竭的緣故，所以使用此隔板的電池壽命很短。

近年來；對於電池的長壽命化以及大容量化有著越來越高的要求，電池隔板被要求著有高電解液保持性而且被要求厚度更薄。但是；從前的電池隔板，要滿足這些要件是困難的。

發明所欲解決之課題

為了解決這些問題，於日本專利特開平2-213047號公報，記載著使用有機結合劑等；使粒子直徑500Å以下的非晶質氧化鈦或是水和氧化鈦；附著0.1~10重量%之電池隔板。

但是，日本專利特開平2-213047號公報的電池隔板，因為使用聚乙炔醇等有機結合劑的緣故；而具有以下的問題。亦即，有機結合劑溶出至電解液中使得充放電變得難

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

以引起，進而氧化鈦表面附著有機結合劑使得電池隔板的親水性降低。

此外，於日本特開平8-64193號公報記載著於聚烯烴不織布上使附著有具自我結合性之膠質狀無機氧化物粒子之無機氧化物溶膠(sol.)之電池隔板。這是以橡膠滾輪或減壓處理使膠質強制浸透於不織布，或者是添加界面活性劑使膠質被結合於不織布表面，以熱風乾燥者。於此電池隔板的表面僅僅形成有膠質粒子所導致之緻密的膜，但是電池隔板的電解液保持性並非充分。此外，為了使膠質粒子定著於電池隔板的表面而有使用界面活性劑的方法被提案，但是如前所述因為此法具有對電池性能造成不良影響的問題，所以最好不要使用。

進而，在日本特開平9-59403號公報，記載著使光觸媒之氧化鈦附著於聚烯烴系纖維的表面而照射紫外線，使其表面親水化之方法。但是，電解液的保液性能方面則與前述之根據化學處理而礦化是屬於相同的程度，並不能夠算是充分。

本發明係著眼於如此般的存在於先行技術的問題而發明者。其目的在於提供提高電解液的保液性，使電池長壽命化之電池隔板。進而提供在過充電時在電極上產生的氣體的透過性(以下，稱為氣體透過性)較高的電池隔板。

供解決課題之手段

為達成上述目的，申請專利範圍第1項所記載的發明之電池隔板，其構成不織布的纖維表面，具有保持電解液之

五、發明說明(4)

多孔質層；

申請專利範圍第2項之電池隔板，係如申請專利範圍第1項之發明，其中該多孔質層之表面積-重量比為 $1-500\text{m}^2/\text{g}$ 。

申請專利範圍第3項之電池隔板，係如申請專利範圍第1項之發明，其中前述多孔質層，係由氧化鈦、氧化鋅之微粒子或者是其混合之微粒子所構成者。

申請專利範圍第4項之電池隔板，係如申請專利範圍第3項之發明，其中前述氧化鈦或是氧化鋅的微粒子；其直徑係 $1-50\text{nm}$ ，多孔質的厚度係 50nm 以上，係構成不織布的纖維直徑的 $1/4$ 以上。

申請專利範圍第5項之電池隔板，係如申請專利範圍第1、2、3或4項之發明；其中前述多孔質層的重量率為 $4-50$ 重量%。

申請專利範圍第6項之電池隔板，係如申請專利範圍第1、2、3或4項之發明，其中前述纖維，係聚醯胺(polyamide)或聚烯烴(polyolefin)系纖維。

申請專利範圍第7項之電池隔板，係如申請專利範圍第1、2、3或4項之發明；其中前述纖維的平均直徑為 $1-20\mu\text{m}$ 。

申請專利範圍第8項之電池隔板，係如申請專利範圍第1、2、3或4項之發明，其中前述纖維的表面，具有親水性官能基

申請專利範圍第9項之電池隔板的製造方法，其特徵為

五、發明說明(5)

：以1-50nm直徑的氧化鈦或者氧化鋅微粒子；以及70%以上為10-800nm直徑的前述微粒子之2次凝集粒子作為溶質，以水、有機溶劑或者是水與有機溶劑的相溶液作為溶媒製造濃度1-100g/L的分散液；再

藉由使此分散液附著於構成不織布的纖維表面，並使其乾燥，以形成多孔質層之鹼性二次電池隔板之製造方法。

申請專利範圍第10項之電池隔板的製造方法；係如申請專利範圍第9項之發明，其中對於多孔質層內含有氧化鈦的電池隔板，照射以波長400nm以下的紫外線。

申請專利範圍第11項之二次電池，係使用申請專圍第1、2、3、4項之電池隔板者。

發明之實施形態

以下，針對本發明之實施形態詳細說明。

本發明係於構成不織布的纖維表面，形成與電解性親和力高的多孔質層者。本發明的發明人；為提高電池隔板的電解液保持性與氣體透過性；經過銳意研究之後，認識到在構成電池隔板的纖維（以下，以纖維簡稱之）的表面拉附電解液的必要。在此，於該纖維的表面；使形成與電解液親和性高的多孔質層（以下，簡稱為多孔質層），而發明了使電解液保持於該多孔質層的表面以及內部之電池隔板。又，藉由掃描式電子顯微鏡觀察纖維的表面；可以容易確認多孔質層的存在。

本發明，雖然與日本特開平8-64193號公報之發明在使與電解液親和性高的物質（以下，稱為親水性物質）附著於

五、發明說明(6)

纖維表面上這一點是共通的，但是在使形成多孔質層這一點上相異。此外，與日本特開平2-213047號公報，在技術思想方面有基本上的差異。

特開平2-213047號公報之發明：係使用有機結合劑將具有特定粒子直徑、表面積-重量比、結晶形態的氧化鈦保持於電池隔板，而提高其電解液保持性及電池性能者。亦即：在纖維的表面或是纖維間的空孔，使用有機結合劑將氧化鈦粒子化學性地結合而成者。

相對於此，本發明在不使用有機結合劑等而使用親水性物質之氧化鈦或是氧化鋯的微粒子：使於纖維的表面形成多孔質層這一點上是相異的。此多孔質層，因為以覆蓋住大部分的纖維表面的方式存在，所以可以藉由其凝集力（作用於微粒子間的力）而固定於纖維的表面。也就是說，本發明因為在本質上不需要使用有機結合劑或是界面活性劑，所以不會阻害電池的充放電，不會使電池的性能降低。進而，與上述之使以化學性結合的場合相比：親水性物質的固定很牢靠，具有不易因外力而引起脫落的優點。此外，多孔質層因為於內部具有空隙，而於該處取入電解液的緣故，所以可以提高電池隔板的電解液保持性以及氣體透過性。

日本特開平8-64193號公報之發明，係使含有自我結合性的膠質狀無機氧化物粒子之無機氧化物溶膠附著於纖維表面，藉由熱風乾燥而使無機氧化物粒子或是水和物粒子析出固定於纖維上者。此發明係使微粒子極為緻密地固定

五、發明說明(7)

於纖維表面，使形成如電鍍般的覆膜；對電池隔板賦予親水性之發明。

相對於此，本發明在如上述般的使多孔質層形成於纖維表面這一點，與特開平8-64193號公報的發明相異。即使讓親水性物質附著於纖維的表面全體；只要該親水性物質沒有形成多孔質層，電池隔板的電解液保持性就不算充分。也就是說，特開平8-64193號公報的發明，電解液保持性並不充分。

本發明的電池隔板，其表面積-重量比以 $1\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍較佳，更佳者為 $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。此表面積-重量比小於 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的場合，電池隔板與電解液的接觸面積太小，電池隔板的電解液保持性變低。進而，在此場合，電解液變得容易被電極板吸收，而有電池的壽命變短的問題。相反地，此表面積-重量比大於 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的場合，纖維直徑變小而纖維間的空孔也變小的緣故，在電池過充電時正極所產生的氧氣氣體的氣體透過性變差。也就是說，在此場合，在負極不易產生還原反應，而電池的充放電性能降低。

形成本發明之多孔質層的材料，因其使用目的而被要求需具有親水性以及耐鹼性，但是除此之外並沒有其他特別的限制。作為此材料，例如可以舉出無機氧化物、親水性高分子或者是離子交換樹脂的微粒子。其中氧化鈦與氧化鋇的微粒子，具有優異的親水性、耐鹼性，容易凝集，容易取得所以較佳。氧化鈦與氧化鋇微粒子可以分別單獨使

五、發明說明(8)

用，也可以混合使用。

使用上述微粒子的場合，其直徑雖為特別加以限定，但較佳者為 $1\sim 50\text{nm}$ 。此微粒子的直徑較 1nm 為小的場合，製造粒子的成本變高，並非實用。相反地，微粒子的直徑較 50nm 為大的場合，多孔質層的表面積變小，電池隔板的電解液保持性變低所以不佳。此外，在此場合，微粒子容易從纖維的表面剝離。

多孔質層的厚度係 50nm 以上；而且與纖維直徑之比在 $1/4$ 以下，進而以在 $1/6$ 以下者較佳。多孔質層的厚度，可以用下述方法來測定。也就是說，藉由壓縮電池隔板，強制使多孔質層的一部份剝離，以掃描型電子顯微鏡觀察該剝離部分。第3圖顯示從纖維剝離的多孔質層的狀態。多孔質層的厚度較 50nm 為小的場合，取入其內部的電解液的量也變少，電池隔板的電解液保持性容易變得不夠充分。此外，此厚度較纖維直徑的 $1/4$ 更厚的場合，在對纖維施以屈曲等外力時，容易引起微粒子的脫落或是剝離。

形成多孔質層的微粒子，以粒度分部範圍較小亦即粒子直徑較為均勻者為佳。粒子直徑不均一的場合，微粒子不會均勻地附著於纖維的表面，變得不易形成多孔質層。此外，微粒子的脫落也變多，電池隔板的電解液保持性變差。進而，微粒子以均勻地附著於纖維表面者較佳。這是因為凝集力變強，而變得不易從纖維表面剝離的緣故。

此外，多孔質層的空隙大小，已被確認對於從電池隔板吸收電解液具有重要的影響。所謂多孔質層的空隙係指微

五、發明說明(9)

粒子彼此間的空隙。也就是說，多孔質層的空隙的大小，與構成電極的活性物質之間的空隙相比如果是同等或是更小，則電解液變得不易被電極吸收。

本發明之被形成於纖維表面的多孔質層的重量率(百分比)雖然並沒有特別的限制；但是以對於電池隔板的總重量的4~50重量%為佳。此重量率在比4重量%為小的場合，多孔質層之所佔有的比率變小，電池隔板的電解液保持性變得不夠充分。相反地，在比50重量%還大的場合，因為形成電池隔板的骨架的纖維的量很少的緣故，所以緩衝性變得不足。緩衝性不足的話，電池隔板與電極板之密接力變小，其間容易產生空隙。而容易產生電極板對電解液之吸收；使得電池壽命變短。

本發明的纖維種類；雖未有特別的限定；但在使用鹼性電解液的場合，以耐鹼性優異的尼龍或是聚烯烴系的纖維較佳。特別是以耐酸性優異的聚丙烯或是聚乙烯為佳。

本發明的纖維直徑，雖未有特別的限定，但其數值以1~20 μm 為佳。纖維直徑較1 μm 為細的場合，電池隔板的空孔變得過小；使得氣體透過性變差。相反地，較20 μm 為大地場合，電池隔板的表面積-重量比變小，電池隔板的電解液保持性變得不夠充分。

電池隔板的氣體透過性；以依照滅滴靈(flagyl：或譯為硝基羥乙唑)法(JIS L 1096)所測得之值為3~100 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 者較佳，更佳者為5~40 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

本發明的纖維表面；如上所述，其大部分係以親水性物質之微粒子所覆蓋；也就是說，本發明之多孔質層如果被形成於纖維的表面，則電池隔板的電解液保持性係充分的。但是，在有必要更為提高電解液保持性的場合，以對纖維的表面進行親水化處理者較佳。在使形成多孔質層之前先將纖維表面施以親水性處理的電池隔板，即使多孔質層從纖維表面剝離也因為現出的是被親水化的纖維表面，所以電解液保持性不會降低。也就是說，多孔質層剝離之後也可以為持高電解液保持性。於此親水化處理，可以使用習知的方法。例如在形成多孔質層之前將纖維表面礦化處理，或者使附著氧化鈦而進行紫外線照射等。進而，在將纖維表面施以親水化處理的場合，已經確認由於外力導致多孔質層脫落的情形變得更不容易發生。

本發明之在纖維表面形成多孔質層的方法，雖未有特別的限定，但以下述方法較佳。首先，將親水性物質之1~50nm直徑的微粒子之2次凝集粒子，混入水、有機溶劑或者是水與有機溶劑之相溶液；製造2次凝集粒子的粗分散液。此處，2次凝集粒子可以在被混入溶媒前進行粗粉碎，也可以在混入後藉由攪拌器進行粗粉碎。其後，使用微珠粉碎機等濕式粉碎機，以使其70%以上成為10~800nm的方式進行微粉碎。此外，以其70%以上係10~500nm者較佳，進而，更以60%以上係10~200nm者尤佳。此處，上述親水性物質的種類，雖未加以特別限定，但以氧化鈦或是氧化鋇較佳。

五、發明說明(11)

此外，由聚烯烴系纖維所構成的電池隔板係疏水性，所以在此場合的分散液的溶媒，以有機溶劑或水與有機溶劑的相溶液較佳。此相溶液之水的比率，雖然因為隨著有機溶劑的種類不同而相異而沒有加以限定，但是以醇系佔0～80重量%較佳。作為有機溶劑以乙醇、2-丙醇等較佳。水的比率偏高的話，因為使親水性物質固定於纖維的表面，所以有必要使用界面活性劑或是有機結合劑因此不佳。相對於此，使用聚醯胺纖維的場合，溶媒以有機溶劑或是水與有機溶劑之相溶液較佳，也可以只使用水。

接著，將此分散液塗布於纖維的表面。塗布方法，並沒有特別的限定，可以利用噴霧法或者是浸漬法。但是從多孔質層的均勻性，塗布工程的環境等觀點來看，以浸漬法較佳。此分散液的粒子濃度，以1～100g/L較佳，更佳者為1～60g/L。此濃度較1g/L為低的場合，因為1次的塗布在纖維的表面所形成的多孔質層太薄的緣故，所以塗布必須反復進行多次。相反的，濃度較100g/L為高的場合，多孔質層的部分濃淡差異變得顯著而多孔質層越不容易均勻地形成。此外，這個場合，親水性物質也可能會塞住電池隔板上的小孔，所以不佳。

進而，加熱乾燥已經附著了分散液的電池隔板，除去溶媒，使親水性物質集合於纖維的表面，形成多孔質層。

如以上所述而形成的多孔質層，固定於纖維表面，即使施以超音波洗淨也幾乎完全不會剝離。如此可以不使用結合劑或界面活性劑而使多孔質層固定於纖維表面，被認為

五、發明說明(12)

是因為在纖維的表面上親水性物質引起2次凝集的緣故。

此外，於上述方法，選擇氧化鈦為親水性物質，於該纖維的表面照射以波長400nm以下的紫外線，可以使纖維表面親水化。這是因為氧化鈦發揮光觸媒的作用的緣故。纖維的表面被親水化的話，電池隔板其電解液保持性變高，在多孔質層剝離之後也可以維持電解液保持性。此處之紫外線照射，以進行於多孔質層被形成之前較佳。也就是說，使氧化鈦粒子散在於纖維的表面並以紫外線照射，其後形成多孔質層。在多孔質層被形成之前使纖維的表面親水化，可藉此使更多的部分親水化，可以強力固定住多孔質層。

氧化鈦，藉由光觸媒作用，可以分解除去有機系附著物。也就是說，具備含有氧化鈦的多孔質層的電池隔板，藉由被照射紫外線，可以除去其表面所附著的有機物，容易回復電解液保持性。

使用具備上述特性的電池隔板的鹼性二次電池，可以提高電解液保持性，防止隔板內的電解液的枯竭。此外，可以抑制內部電阻的上升，延長充放電的循環壽命，而且快速充放電特性（以大電流充放電的場合的電池容量特性）或是高溫充放電特性皆佳。

特別是，使用具備由氧化鈦或是氧化鋅的微粒子所構成的多孔質層的隔板之二次電池，快速充放電特性極佳。其理由尚未明朗，但有可能是以下的理由。氧化鈦或是氧化鋅是無機氧化物的緣故，在流通著大電流的高負荷狀態也

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

不會被氧化分解，可以保持親水性。此外，於鹼性電解液中這些氧化物的表面（與電解液之界面）帶有負電，且其帶電值很大。因此，鹼性電解液的離子解離度變大，結果導致了離子傳導度也跟著變大。

使用具有由氧化鈦或是氧化鋅所構成的多孔質層的隔板之二次電池，使用於必須要用大電流的用途或是要在高溫使用的場合，例如電動工具或是電動車等，可以有效發揮該效果。

實施例

以下，藉由實施例與比較例，進而更具體地說明本發明。

首先，為了評估電池隔板的特性，先說明該評估項目的定義以及測定方法。

(平均纖維直徑)

使用掃描式電子顯微鏡將纖維放大1000倍後攝影，於該攝得的相片測定任意100根纖維的直徑，而取其單純之平均值。又，單位為 μm 。

(單位面積重量)

係 1m^2 的電池隔板的重量，單位為 g/m^2 。又，將電池隔板任意採樣 0.1m^2 ，將測定值乘以10倍而換算為 1m^2 的重量。

(隔板厚度)

以微測定儀測定電池隔板的任意5處，將其值單純平均而得。又，單位為 μm 。

(充填率)

五、發明說明 (14)

從不織布的單位面積重量與厚度所算出來的名目密度 ρ 以纖維的密度 ρ_0 除之而得的百分率。

也就是說，充填率 = $\{ \rho / \rho_0 \} \times 100$

此值越高，代表電池隔板中纖維所佔的比率越高，而空孔越少。

(附著率)

將附著於電池隔板的氧化鈦或是氧化鋅（以下稱為氧化物）的重量 w ，除以電池隔板的重量的所得的值的百分比。

也就是說，附著率 = $\{ (\text{氧化物重量 } w) / (\text{電池隔板重量}) \} \times 100$ 。又，係將電池隔板任意採樣 0.1m^2 來測定。

(多孔質層的厚度)。

將電池隔板以 100kg/cm^2 的壓力壓縮，使部分多孔質層從纖維剝離。使用掃描式電子顯微鏡觀察剝離之後的多孔質層的剖面，計測其厚度。又，單位為 μm 。

(脫落率)

將電池隔板任意採樣測定重量 a_1 ，將此浸入常溫水的燒杯中，在超音波洗淨槽（柴田科學社製造之 SU-2T）洗淨 10 分鐘。其後，將此電池隔板取出，使其乾燥測定重量 a_2 。將此時的重量差亦即 $(a_1 - a_2)$ ，除以氧化物重量 w 之值的百分比就是脫落率。

也就是說，脫落率 = $\{ (a_1 - a_2) / w \} \times 100$

此值越低，多孔質層越是強固地固定於纖維表面；顯示電池隔板的耐久性很高。

(重量 - 表面積比)。

五、發明說明 (15)

使用了根據B.E.T理論以低溫氣體吸附法為基本之BET重量-表面積比測定裝置(QUANTASORB社製造之QS-17)進行測定。又：吸附氣體：使用氮氣體。單位為 g/m^2 。

(通氣度降低率)

使用減滴靈(flagyl：或譯為硝基羥乙唑)型測試器(JIS L 1096)測定電池隔板的通氣度 b_1 與不織布的通氣度 b_2 ，將其差($b_2 - b_1$)除以 b_2 的值的百分率。

也就是說，通氣度降低率 = $\{(b_2 - b_1) / b_2\} \times 100$

此值越小，多孔質層的形成所導致的電池隔板的小孔被塞住的情形越少；代表電池隔板的氣體透過性越高。

(自然保液率)。

100×100mm的電池隔板(重量 c_1)浸漬於30重量%的氫氧化鉀KOH水溶液內3分鐘，其後拉起而在室溫下垂下放置10分鐘；測定電池隔板的重量 c_2 。此時的KOH水溶液的殘留量以 c_1 除之所得的值的百分率為自然保液率。

也就是說，自然保液率 = $\{(c_2 - c_1) / c_1\} \times 100$

此值越高，代表電池隔板的電解液保持性越高。

(吸取保液率)。

將70×70mm的電池隔板(重量 d_1)浸漬於30重量%的氫氧化鉀KOH水溶液內3分鐘，將此電池隔板置於重疊2枚的5A濾紙上，於其上再放置2枚5A濾紙。進而：於此組合上再放置1公斤的加重板放置1分鐘；測定電池隔板的重量 d_2 。殘留於電池隔板的氫氧化鉀KOH水溶液的重量也就是($d_2 - d_1$)以 d_1 除之所得的值的百分率即為吸取保液率。

五、發明說明(16)

也就是說，吸取保液率 = $\{(d_2 - d_1) / d_1\} \times 100$

此值越高，代表電池隔板的電解液保持性越高，即使電極板膨脹收縮電解液也不易被吸取。

實施例 1

首先，製造成為電池隔板的骨架的不織布。使用聚丙烯為芯部聚合物而聚乙烯為鞘部聚合物之 $12\mu\text{m}$ 直徑的芯鞘複合纖維，藉由抄紙法成形出薄的不織布。重疊 2 枚此薄的不織布通過表面溫度為 120°C 的壓延輥輪，接著成形為 $150\mu\text{m}$ 的厚度，而獲得不織布。

將氧化鈦 (Degussa 公司製造之 P-25，平均粒子直徑 21nm ，且為 2 次凝集) 混入 2-丙醇，使用均化器 (Omni 公司製造) 以 $6,000 \sim 9,000\text{rpm}$ 攪拌 10 分鐘，製造氧化鈦濃度 180g/L 的分散液 A。接著以離心沈降式粒度分布測定裝置 (島津製作所製造之 SA-CP3) 測定此分散液 A 的平均粒子直徑。結果，分散液 A 之平均粒子直徑為 800nm 程度，其粒度分布在 800nm 以下者佔 $50 \sim 60\%$ ，在 500nm 以下者佔 $30 \sim 40\%$ 。

將上述分散液 A 以微珠粉碎機 (WAB 公司製造) 進而使其微粉碎。此時的平均粒子直徑為 120nm 程度，其粒度分布在 $1,000\text{nm}$ 以下者佔 $90 \sim 95\%$ ， 500nm 以下者佔 $80 \sim 90\%$ ， 200nm 以下者佔 $70 \sim 80\%$ 。於此分散液再加入 2-丙醇，而獲得氧化鈦濃度為 20g/L 的分散液 B。將此分散液 B 放入浸漬槽，其後將上述不織布浸漬 30 分鐘以內，使氧化鈦附著於纖維表面。接著，吹以常溫空氣使氧化鈦固定於纖維的表面，製造出電池隔板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

藉由以上的方法所製造的電池隔板，以覆蓋纖維的全部表面的方式形成了多孔質層。多孔質層的存在，可以藉由掃描式電子顯微鏡簡單地確認。又，此電池隔板的掃描式電子顯微鏡照片的略圖顯示於圖1。

此電池隔板，單位面積重量為 $55\text{g}/\text{m}^2$ ，充填率為40%，附著率為5重量%，多孔質層的厚度為 $0.1\mu\text{m}$ ，單位重量面積為 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 。此外，電池隔板的性質為脫落率0.9%，通氣度降低率為7%，自然保液率為167%，吸取保液率為16%。

實施例2～實施例6

對於實施例1的製造條件，僅改變浸漬的次數，而製造電池隔板。也就是說，各實施例的電池隔板，隨著浸漬次數越高，附著率也跟著成比例變高。各實施例之電池隔板如下述表1所示。

實施例7及實施例8

在距離紫外線燈(NEC公司製造之黑燈20型)40mm的位置，放置實施例3及實施例5所得的電池隔板，照射紫外線40分鐘。實施例7及實施例8的電池隔板，顯示於下述表1。

實施例9

於實施例1的電池隔板，以與實施例7同樣的方法照射紫外線，使纖維表面親水化之後，進而浸漬於分散液B，而獲得附著率22重量%的電池隔板。此電池隔板顯示於表1。

實施例10

使用實施例9的電池隔板製造評估用的簡易密閉型電池

五、發明說明(18)

。此電池的剖面略圖顯示於圖6。

電池的製造方法如以下所述。首先，作為導電材使用將氫氧化鈷水和物塗覆之氫氧化鎳粉末添加少量增黏劑使成為糝糊狀。將此糝糊充填於發泡鎳而使其乾燥後，以5,000 kg/cm²的壓力擠壓成形，成為正極32。此外，於加入作為導電輔助劑的鎳粉之鈰鎳合金(Misch metal)，添加少量增黏劑而成為糝糊狀。其後與正極的場合相同地製造負極34。將此正極、負極切斷為3cm×4cm的尺寸，作為試驗用電極。

接著，於此正負兩電極32、34之間夾入1枚電池隔板33。將30重量%的氫氧化鉀水溶液1g添加至電池隔板作為電解液之後，以表面鍍鎳的SUS容器38、39夾入此二電極。負極為下部SUS容器39，正即係上部SUS容器38以及鎳板31，在上下SUS容器38、39之間以鐵氟龍襯墊35絕緣。將此以螺絲40鎖緊至一定的壓力，而成為簡易密閉型電池。此電池，與實際鹼性二次電池的隔板使用狀況近似。此外，負極容量為正極容量的2倍。

針對此電池使用定電流充放電裝置進行充放電測試。充電不論是在何場合都是以充電率0.25C(以4個小時充滿電池容量的電流值)充電至電池容量的120%。放電是以放電率0.25C(以4個小時放出所有電池容量的電流值)、0.5C(以2個小時放出所有電池容量的電流值)、1.0C(以1個小時放出所有電池容量的電流值)之變化使其放電。放電容量，是以0.8V作為放電終點的場合下的數值作為基準。此處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

，所謂充電率或者放電率是將電池的容量完全充飽或是完全放電所必須要花費的時間(h)的倒數，單位以C表示。例如，以2個小時放光電池所有的電量的場合為0.5C。

首先，將所製造的簡易密閉型電池以0.25C進行10次循環充放電。結果，正極的利用率幾達100%，確認其為可供評估的電池。接著，使放電率各為0.25C、0.5C、1.0C而求出在進行高功率放電時的放電容量的維持率。0.25C的容量維持率為100%時，0.5C以及1.0C的容量維持率列於表2。

【比較例1】

以與實施例1同樣的方法，製造重量—面積比為 $64\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度 $150\mu\text{m}$ 的不織布。於此不織布，使附著0.7重量%的界面活性劑，進行以下的磺化處理。也就是說，將不織布浸漬於保持於 40°C 的濃度15%的發煙硫酸槽10分鐘，接著依序浸漬於濃度較低的稀硫酸中，最後水洗在 40°C 使其乾燥。此電池隔板記載如下述表1所示。

【比較例2】

於分散液A加入2-丙醇使其稀釋，製造氧化鈦濃度 $20\text{g}/\text{L}$ 的分散液C。以與實施例1同樣的方法製造不織布。浸漬於分散液C使其加熱乾燥，而將氧化鈦固定於纖維的表面。進而，於此不織布，以與實施例7同樣的方法進行40分鐘的紫外線照射。將此電池隔板顯示於下述表1。又，使用掃描式電子顯微鏡觀察此電池隔板時，氧化鈦偏散於纖維的表面，並未形成多孔質層。此掃描式電子顯微鏡的相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

片略圖顯示於圖4。

【比較例3】

於實施例1，將分散液B變更為分散液C，製造電池隔板。使用掃描式電子顯微鏡觀察此電池隔板時，並未形成多孔質層。此電池隔板顯示於下述表1。

【比較例4】

使用比較例1之電池隔板，製造與實施例10同樣的簡易密閉型電池。對此電池進行與實施例10同樣的測試，評估高功率充放電特性。此評估結果係以實施例10所進行的0.25C放電的電池容量為100%，而於表2顯示其容量比。

表1

	單位面 積重量 g/m ²	隔板 厚度 μm	充填 率 %	附著 率 %	多孔質 層厚度 μm	脫落 率 %	通氣度 降低率 %	自然 保液率 %	吸取 保液率 %
實施例1	55	150	40	5	0.1	0.9	7	167	16
實施例2	58	151	42	7	0.3	1.5	13	171	27
實施例3	61	155	43	13	0.7	3.6	22	175	28
實施例4	64	157	45	17	0.9	2.7	25	181	29
實施例5	66	154	47	23	1.1	3.2	28	170	31
實施例6	69	153	50	26	1.6	2.9	32	169	41
實施例7	61	155	43	13	0.8	3.3	22	175	32
實施例8	66	154	47	23	1.2	3.1	28	181	34
實施例9	65	152	47	22	1.2	1.5	27	175	32
比較例1	64	150	47	—	—	—	—	132	12
比較例2	53	151	46	5	—	13	21	140	12
比較例3	53	150	39	5	—	14	21	0	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

表 2

放電率	實施例 10	比較例 4
0.25C	100%	97%
0.5C	92%	79%
1.0C	83%	68%

實施例 1~6，使用相同的不織布與相同的分散液 B，而僅使附著率變化而已。由此結果可知隨著附著率的增加，自然保液率並無太大變化，而吸取保液率則隨著增加。也就是說，可以知道附著率高的電池隔板，即使在充放電時極板會膨脹收縮也不易被吸取電解液。

比較例 1 係藉由從前的磺化處理的電池隔板，比較例 2 係日本專利特開平 9-59403 號公報所記載的電池隔板。藉由比較實施例 1~9 與比較例 1 及 2，可清楚看出本發明之電池隔板，具有優異的電解液保持性。

此外，實施例 1~9 的氧化鈦脫落率為 3% 程度，可知與比較例 2、3 相比脫落率非常少。這被認為是因為氧化鈦微粒子使以覆蓋纖維全面的方式存在的緣故，微粒子在纖維上 2 次凝集，所以會被固定地更堅固。

藉由比較實施例 1 與比較例 2、3，可知氧化鈦的粒度較申請專利範圍第 9 項的範圍更大的話，在纖維表面形成多孔質層的困難度會變大。

藉由比較實施例 1 與比較例 2、3，可知即使附著率相同也因為形成多孔質層而使通氣度降低率成為 1/3 程度。有可能是因為電池隔板的空孔被氧化鈦的 2 次凝集粒子塞住。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

藉由比較實施例3、5與實施例7、8，可知由於照射紫外線，電池隔板的吸取保液率變高。有可能是因為纖維的表面被親水化，進而附著於氧化鈦表面的有機溶劑被分解去除的緣故。

藉由比較實施例8與實施例9，可知藉由使纖維表面直接親水化，可以降低脫落率。實施例9雖然在多孔質層被形成後接受紫外線的照射，但是因為多孔質層的厚度很薄所以可以將纖維表面親水化。

藉由比較實施例10與比較例4，可知使用實施例9的隔板的電池，與使用從前形式的比較例1的隔板相比，放電率越高電池容量維持率也越高。如此，使用具有多孔質層的隔板的電池，高功率充放電特性極佳，特別適於必須要大電流的用途。

發明的效果

根據申請專利範圍第1項所記載的發明之電池隔板，因為構成不織布的纖維表面，具有保持電解液之多孔質層，所以可以提高電池隔板的電解液保持性。

根據申請專利範圍第2項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1項所記載的發明所具有的效果之外，因為其表面積-重量比為 $1-500\text{m}^2/\text{g}$ ，所以電池隔板的電解液保持性與氣體透過性可以在高次元雙重成立。

根據申請專利範圍第3項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1或2項所記載的發明所具有的效果之外，因為多孔質層，係由氧化鈦、氧化鋅之微粒子或者是其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

混合之微粒子所構成的緣故，所以容易形成多孔質層，此外可以容易製造耐久性高的電池隔板。

根據申請專利範圍第4項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第3項所記載的發明所具有的效果之外，因為氧化鈦或是氧化鋅的微粒子，其直徑係1-50nm，而且多孔質層的厚度係構成不織布的纖維直徑的1/4以上，且在50nm以上，所以可以製造多孔質層的耐強度與電解液保持性高的電池隔板。

根據申請專利範圍第5項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1、2、3或4項所記載的發明所具有的效果之外，因為多孔質層的重量率為4-50重量%，所以不會降低電池隔板的緩衝性而可以提高電解液保持性。

根據申請專利範圍第6項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1、2、3、4或5項所記載的發明所具有的效果之外，因為纖維，係聚醯胺(polyamide)或聚烯烴(polyolefin)系纖維的緣故，所以可以容易地製造不織布，可以製造與多孔質層配合性佳的不織布。

根據申請專利範圍第7項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項所記載的發明所具有的效果之外，因為纖維的平均直徑為1-20 μ m的緣故，所以可製造在電解液保持性與氣體透過性之間取得平衡的電池隔板。

根據申請專利範圍第8項所記載的發明之電池隔板，除了申請專利範圍第1~7項之任一項所記載的發明所具有的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

效果之外，因為纖維的表面，具有親水性官能基的緣故，所以可以進一步提高電池隔板的電解液保持性。此外，此電池隔板即使有多孔質層剝離之後，也可以呈現很高的電解液保持性。進而，此多孔質層堅固地固定於纖維表面上，耐久性高。

根據申請專利範圍第9項所記載的發明之電池隔板的製造方法：以1-50nm直徑的氧化物微粒子，以及70%以上為10-800nm直徑的前述微粒子之2次凝集粒子作為溶質，以水、有機溶劑或者是水與有機溶劑的相溶液作為溶媒製造濃度1-100g/L的分散液，再藉由使此分散液附著於構成不織布的纖維表面，並使其乾燥，以形成多孔質層的緣故，所以氧化物均勻地附著於纖維的表面，可以容易製造出性能協調的電池隔板。

根據申請專利範圍第10項所記載的發明之電池隔板的製造方法，除了申請專利範圍第9項所記載的發明所具有的效果之外，因為對於具備含有氧化鈦的多孔質層的電池隔板，照射以波長400nm以下的紫外線的緣故，所以可以容易製造纖維的表面具有親水性官能基的電池隔板。此外也可以得到分解洗淨附著於多孔質層的有機物的效果。

根據申請專利範圍第11項所記載的發明之鹼性二次電池，因為使用申請專利範圍第1~8項之任一項所記載的電池隔板的緣故，所以可獲得壽命長，充放電特性極佳的電池。

圖面之簡單說明

圖1(a)係實施例1之電池隔板的掃描式電子顯微鏡相片

五、發明說明(25)

的略圖，(b)係沿著A-A點線的纖維的擴大剖面圖。

圖2係A-A點線附近的纖維長度方向的擴大剖面圖。

圖3係多孔質層從纖維表面剝離的狀態之略圖。

圖4(a)係比較例2之電池隔板的掃描式電子顯微鏡相片的略圖，(b)係沿著B-B點線的纖維的擴大剖面圖。

圖5係B-B點線附近的纖維長度方向的擴大剖面圖。

圖6係實施例10與比較例4的簡易密閉型電池的剖面略圖。

符號說明

1	芯鞘複合纖維
2	芯部聚合物
3	鞘部聚合物
10	多孔質層
11	氧化鈦之2次凝集粒子
20	纖維
31	鎳板
32	正極
33	電池隔板
34	負極
35	鐵氟龍襯墊
38	上部SUS容器
39	下部SUS容器
40	螺絲
41	墊片
42	正極端子

五、發明說明(26)

43

負極端子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

鹼性二次電池隔板、其製造方)
法及使用該隔板之鹼性二次電
池

本發明之課題在於提供在過度充電時,在電極處所產生的氣體具有高度的透過性,而且電解質的保持性亦很高之使電池長壽命化之電池隔板,其製造方法;及使用該隔板之鹼性二次電池。

本發明之解決手段在於:在構成不織布的纖維表面,使形成與電解液的親和性相當高之多孔質層。

以1-50nm直徑的氧化鈦或者氧化鋅微粒子,以及70%以上為10-800nm直徑的前述微粒子之2次凝集粒子作為溶質,以水、有機溶劑、或者是水與有機溶劑的相溶液作為溶媒製造濃度1-100g/L的分散液;再將不織布浸漬於此分散液;使其乾燥;使於纖維表面形成多孔質層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種鹼性二次電池隔板，其特徵為：構成不織布的纖維表面，具有保持電解液之多孔質層。

2. 如申請專利範圍第1項之鹼性二次電池隔板：其中該多孔質層之表面積－重量比為 $1-500\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如申請專利範圍第1項之鹼性二次電池隔板，其中前述多孔質層，係由氧化鈦、氧化鋅之微粒子或者是其混合之微粒子所構成者。

4. 如申請專利範圍第2項之鹼性二次電池隔板，其中前述多孔質層：係由氧化鈦、氧化鋅之微粒子或者是其混合之微粒子所構成者。

5. 如申請專利範圍第3項之鹼性二次電池隔板，其中前述氧化鈦或是氧化鋅的微粒子，其直徑係 $1-50\text{nm}$ ；多孔質的厚度係 50nm 以上，係構成不織布的纖維直徑的 $1/4$ 以上。

6. 如申請專利範圍第4項之鹼性二次電池隔板，其中前述氧化鈦或是氧化鋅的微粒子，其直徑係 $1-50\text{nm}$ ，多孔質的厚度係 50nm 以上，係構成不織布的纖維直徑的 $1/4$ 以上。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之鹼性二次電池隔板，其中前述多孔質層的重量率為 $4-50$ 重量%。

8. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之鹼性二次電池隔板，其中前述纖維，係聚醯胺(polyamide)或聚烯烴(polyolefin)系纖維。

9. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之鹼性二次電

六、申請專利範圍

池隔板；其中前述纖維的平均值徑為 $1-20\mu m$ 。

10.如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之鹼性二次電池隔板；其中前述纖維的表面，具有親水性官能基。

11.一種鹼性二次電池隔板之製造方法，其特徵為：以 $1-50nm$ 直徑的氧化鈦或者氧化鋅微粒子；以及70%以上為 $10-800nm$ 直徑的前述微粒子之2次凝集粒子作為溶質；以水、有機溶劑或者是水與有機溶劑的相溶液作為溶媒製造濃度 $1-100g/L$ 的分散液；再

藉由使此分散液附著於構成不織布的纖維表面，並使其乾燥，以形成多孔質層之鹼性二次電池隔板之製造方法。

12.如申請專利範圍第11項之鹼性二次電池隔板之製造方法，其中對於多孔質層內含有氧化鈦的電池隔板，照射以波長 $400nm$ 以下的紫外線。

13.一種鹼性二次電池，其特徵為：使用申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之鹼性二次電池隔板。

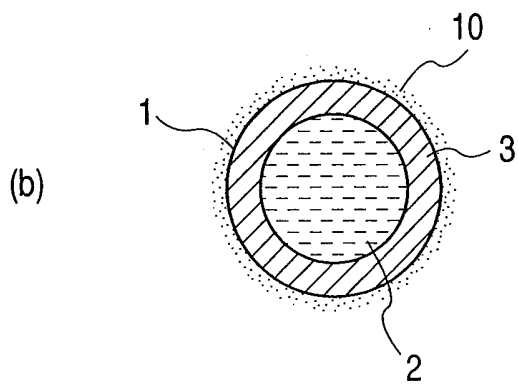
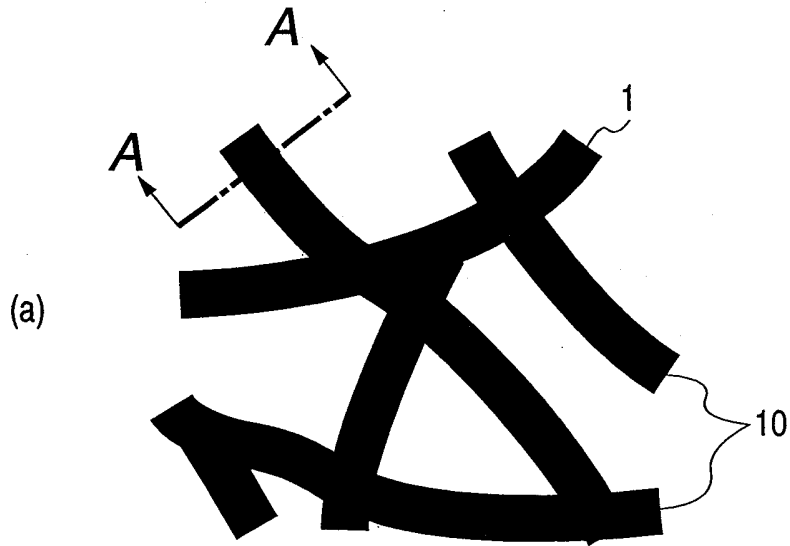
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

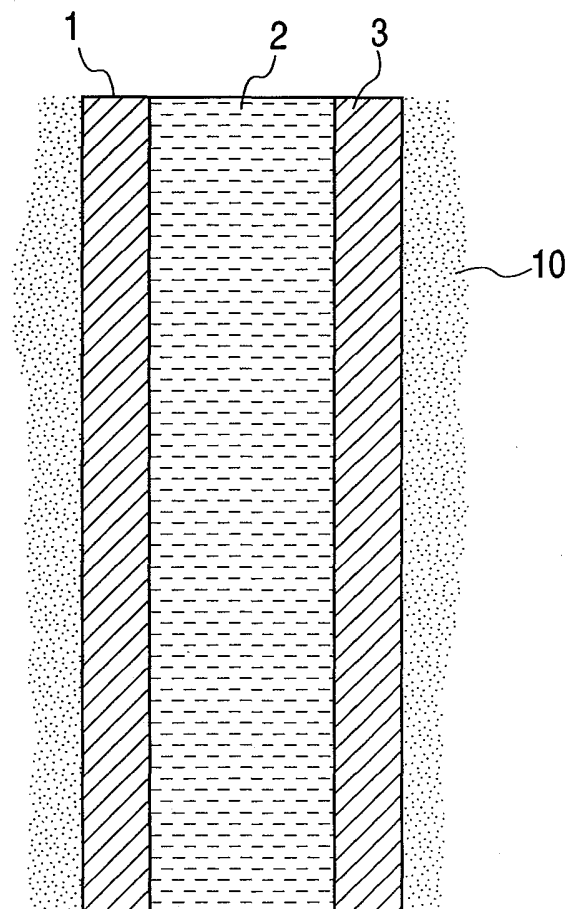
訂

線

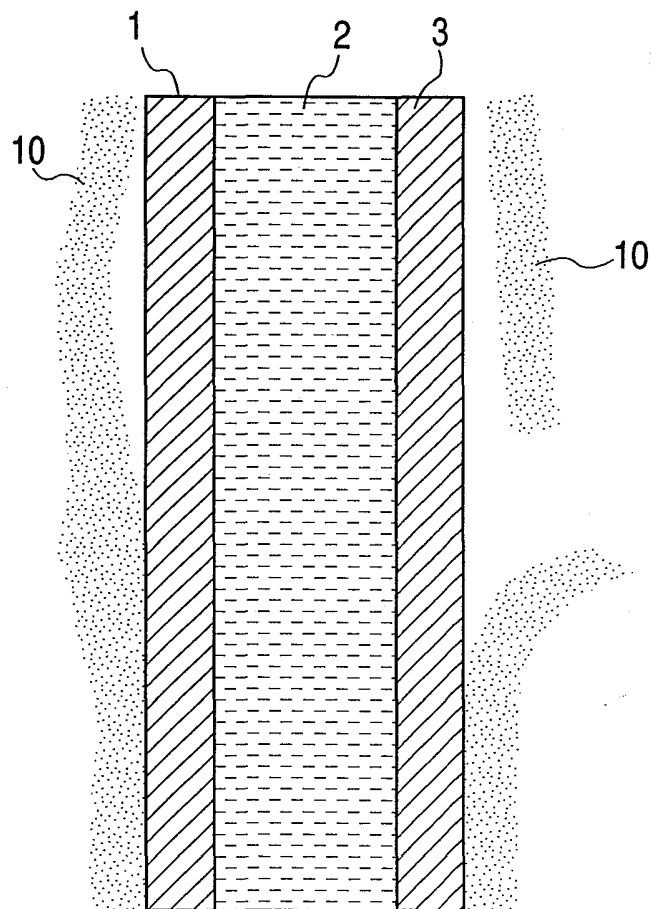
87116238



385563

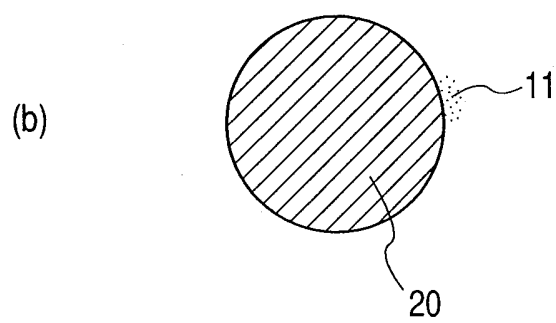
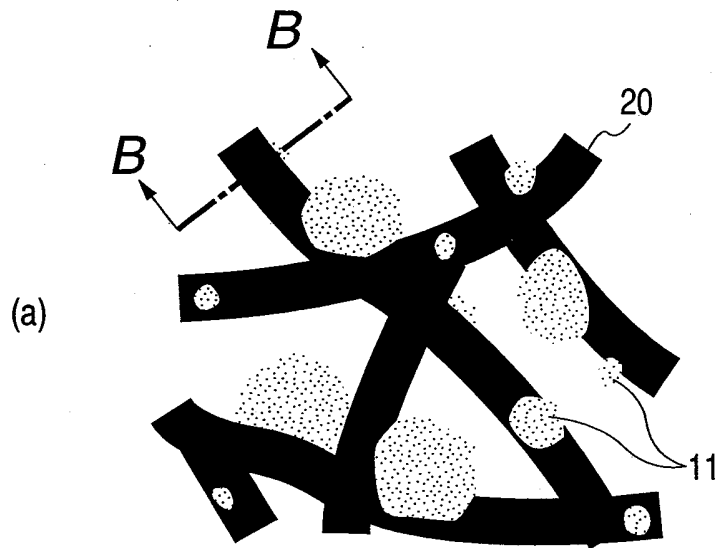


385563

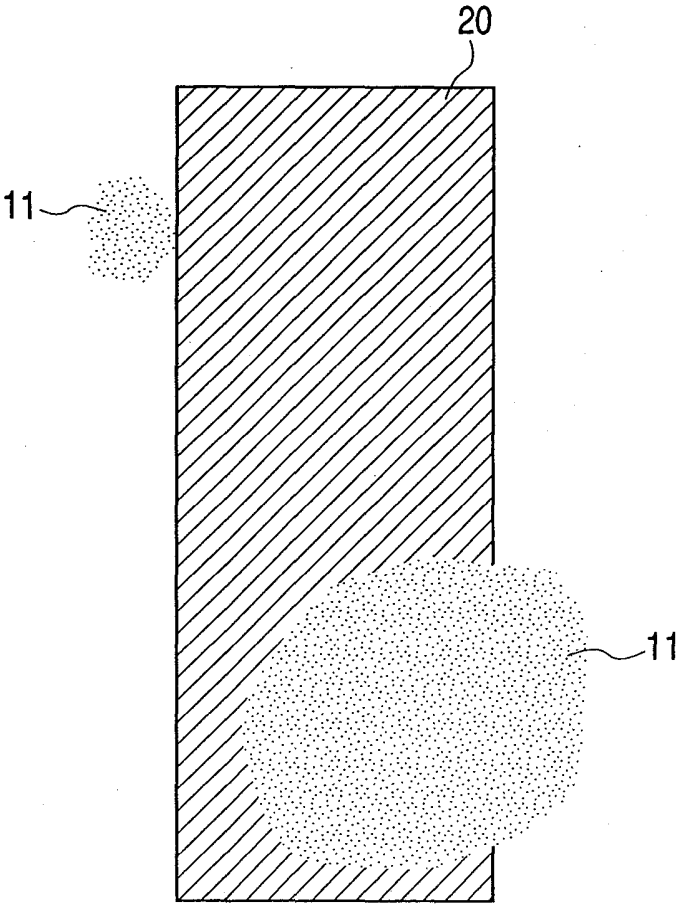


圖

3



385563



385563

