(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5841510号
(P5841510)
(45)発行日　平成28年1月13日(2016.1.13)　(24)登録日　平成27年11月20日(2015.11.20)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 2/16 (2006.01)　H01M 2/16 L
H01M 2/16 M
H01M 2/16 P

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2012-186350(P2012-186350)
(22)出願日　平成24年8月27日(2012.8.27)
(65)公開番号　特開2014-44857(P2014-44857A)
(43)公開日　平成26年3月13日(2014.3.13)
審査請求日　平成26年8月1日(2014.8.1)

(73)特許権者　000005980
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　高濱　信子
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　増田　敬生
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　落合　貴仁
東京都墨田区両国２丁目１０番１４号三菱製紙株式会社内

審査官　冨士　美香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属イオン二次電池セパレータ用塗液及び金属イオン二次電池セパレータ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料を含有してなり、不織布基材に塗工するための金属イオン二次電池セパレータ用塗液において、該塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ以上であることを特徴とする金属イオン二次電池セパレータ用塗液。
【請求項２】
請求項１記載の金属イオン二次電池セパレータ用塗液を、不織布基材に塗工、乾燥してなることを特徴とする金属イオン二次電池セパレータ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属イオン二次電池セパレータ用塗液及び金属イオン二次電池セパレータに関する。
【背景技術】
【０００２】
電気化学素子の一つである金属イオン二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴を有し、例えば、そのうちの一つであるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、携帯型音楽プレーヤー、ノート型パーソナルコンピューター等の携帯型電気機器の電源として広く利用されている。また、電気自転車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の大型機器にも、リチウムイオン二次電池を利用する動きが広がっている。また、ナトリウムイオン二次電

池等その他の金属イオン二次電池も注目されている。そのため、金属イオン二次電池には高容量化、大電流での充放電特性といった性能が求められているが、金属イオン二次電池は一般に非水系電池であるため、水系電池と比較して、発煙、発火、破裂等の危険性が高いことが知られており、安全性の向上も要求されている。

【０００３】

金属イオン二次電池では、外熱による温度上昇、過充電、内部短絡、外部短絡等によって発煙等の危険性が高まる。これらは、外部保護回路によってある程度防ぐことが可能である。また、金属イオン二次電池セパレータとして使用されているポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルムが１２０℃付近で溶融し、孔が閉塞して電流やイオンの流れを遮断することによって、電池の温度上昇が抑制される。これは、シャットダウン機能と呼ばれている。しかし、外熱によって温度が上昇した場合や温度上昇によって電池内部で化学反応が起きた場合には、シャットダウン機能が働いても、電池温度はさらに上昇し、電池温度が１５０℃以上にまで達すると、多孔質フィルムが収縮して内部短絡が起こり、発火等が起きることがあった。

【０００４】

このように、セパレータのシャットダウン機能では電池の発火を抑制することができ難くなっている。そのため、ポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルムよりも熱収縮温度を上げることによって、内部短絡を起こり難くして電池の発火を抑制することを目的として、ポリエステル系繊維で構成した不織布セパレータ、ポリエステル系繊維に耐熱繊維であるアラミド繊維を配合した不織布セパレータが提案されている（例えば、特許文献１～３参照）しかし、これら不織布セパレータは熱収縮性には優れるものの、孔径が大きく、両極活物質の接触による内部短絡、あるいは負極上に生成するデンドライトによる微小短絡が発生しやすく、実用的とは言い難かった。これら短絡を抑制し、また、耐熱性を更に向上させるため、不織布や織布等の基材に、顔料や樹脂を塗工することで担持させる例が開示されている（例えば、特許文献４～５参照）。しかしながら、顔料や樹脂を塗工しても、基材の孔が大きい場合には、塗液の裏抜けや、ピンホールと呼ばれる塗工欠陥が生じやすく、微小短絡の防止効果が不十分になる場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００３－１２３７２８号公報
【特許文献２】特開２００７－３１７６７５号公報
【特許文献３】特開２００６－１９１９１号公報
【特許文献４】特表２００５－５３６８５７号公報
【特許文献５】特開２００７－１５７７２３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の課題は、耐熱性の高い金属イオン二次電池電池セパレータを製造するにあたり、不織布に顔料を塗工した際の塗工適性に優れ、裏抜けが少なく、微小短絡防止に優れる金属イオン二次電池セパレータ用塗液及び該塗液を用いて製造された金属イオン二次電池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】

【０００７】

本発明者らは鋭意研究した結果、課題を解決できる金属イオン二次電池セパレータ用塗液及び金属イオン二次電池セパレータを発明するに至った。即ち、

（１）顔料を含有してなり、不織布基材に塗工するための金属イオン二次電池セパレータ用塗液において、該塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ以上であることを特徴とする金属イオン二次電池セパレータ用塗液、

（２）上記（１）記載の金属イオン二次電池セパレータ用塗液を、不織布基材に塗工、乾

燥してなることを特徴とする金属イオン二次電池セパレータ、
である。
【発明の効果】
【０００８】
顔料を含有してなる金属イオン二次電池セパレータ用塗液において、該塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ以上であることにより、塗工性に優れ、不織布基材に塗工した際、裏抜けの少ない塗液を提供することができる。
【０００９】
該塗液を、不織布に基材に塗工、乾燥することによって、微小短絡防止に優れる金属イオン二次電池セパレータを得ることができる。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明の塗液は、顔料を含有してなり、該塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ以上である。
【００１１】
一般に孔が大きい不織布基材では、塗液の浸透による裏抜けが発生しやすく、それによってピンホールが生じやすくなる。また、裏抜けした塗液が塗工機のガイドロール等に付着、堆積することにより、裏面をこすりやすくなり、汚れが発生する原因ともなる。一般に多孔質セパレータに塗液を塗布する場合は塗液の静的表面張力を下げ、レベリング性を上げるのが有効であるが、本発明においては塗液の静的表面張力を４５ｍＮ／ｍ以上とすることで、不織布基材に塗工した場合、塗液の浸透を抑制し、塗工適性を高め、ピンホールを抑制できることを見出した。静的表面張力は５０ｍＮ／ｍ以上であることがより好ましく、さらに好ましくは５５ｍＮ／ｍ以上である。また、静的表面張力が６５ｍＮ／ｍ以下であるのが、平坦な塗面が得やすく、好ましい。
【００１２】
本発明の塗液を、不織布基材に塗工することで、不織布基材の孔の大きさに係わらず、ピンホールのない、微小短絡抑止に優れたセパレータが得られる。
【００１３】
本発明において、塗液の静的表面張力を４５ｍＮ／ｍ以上とする方法は任意により選択されるが、例えば、界面剤等の添加剤の選択にて調整可能である。
【００１４】
本発明に用いる無機顔料としては、α－アルミナ、β－アルミナ、γ－アルミナ等のアルミナ、ベーマイト等のアルミナ水和物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等が上げられる。これらを単独で用いても、２種以上併用して用いてもよい。なかでも熱安定性の点から、α－アルミナ又はアルミナ水和物が好ましく用いられる。また、熱安定性の点から本発明のセパレータに含有される無機顔料は、セパレータの全固形分中の３０～７０質量％であるのが好ましい。
【００１５】
本発明に用いる顔料の粒径としては０．１～１０．０μｍが好ましく用いられ、より好ましくは０．２～７．５μｍ、更に好ましくは０．３～５．０μｍである。粒径０．１μｍ以上とすることで塗液の安定性が高くなり、また粒径１０．０μｍ以下とすることで平坦な塗面が得やすくなる。なお、ここで言う平均粒子径とはレーザー回折散乱法により測定される平均粒子径（Ｄ５０）を指す。
【００１６】
本発明においては各種界面剤にて静的表面張力を調整することができる。界面剤としては、アルキル系界面剤、シリコーン系界面剤、フッ素系界面剤等を用いることができる。界面剤の添加量としては、無機顔料に対し０～１％程度であるのが好ましい。
【００１７】
本発明の塗液においては、$1sec^{-1}$における粘度が８００ｍＰａ・ｓ以上であることが、塗液の基材への浸透が更に抑制されるため好ましい。

【００１８】
本発明の塗液には、バインダとして、スチレン－ブタジエン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂等、各種の合成樹脂を含有させることができる。本発明においては、セパレータの内部抵抗の点から塗工層中のバインダ量は、固形分中２０質量％以下とするのが好ましく、より好ましくは１０質量％以下である。
【００１９】
本発明においては、発明の効果を損ねない範囲で、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤等の各種添加剤を用いることができる。
【００２０】
本発明の塗液は、多孔質フィルム、織布、不織布等の基材に塗工することができるが、好ましくは織布基材、不織布基材に塗工され、より好ましくは不織布基材に塗工される。不織布基材は従来公知の方法によって製造したものを用いることができる。例えば、スパンボンド法、メルトブロー法、乾式法、湿式法、エレクトロスピニング法などの方法によって製造したものを使用することができる。
【００２１】
本発明において、不織布基材表面の平坦化や厚みをコントロールする目的で、カレンダー処理や熱カレンダー処理により不織布基材を平滑化しても良い。
【００２２】
不織布基材の構成材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びそれらの誘導体、芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルなどのポリエステル、ポリオレフィン、アクリル、ポリアセタール、ポリカーボネート、脂肪族ポリケトン、芳香族ポリケトン、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリ（パラ－フェニレンベンゾビスチアゾール）、ポリ（パラ－フェニレン－２，６－ベンゾビスオキサゾール）、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン及びポリ塩化ビニルなどの樹脂からなる繊維並びにセルロース繊維などが挙げられる。該不織布基材はこれらの構成材料の２種以上を含有していても構わない。
【００２３】
本発明の金属イオン二次電池セパレータに用いる不織布基材としては、目付が５～３０ｇ／ｍ^{2}であるのが好ましく、より好ましくは７～２０ｇ／ｍ^{2}である。目付を５ｇ／ｍ^{2}以上とすることで不織布としての均一性を得やすくなり、また、３０ｇ／ｍ^{2}以下とすることで金属イオン二次電池セパレータに適した厚みとなる。なお、目付はＪＩＳ　Ｐ８１２４（紙及び板紙－坪量測定法）に規定された方法に基づく坪量を意味する。
【００２４】
本発明の塗液を不織布機材に塗工する方法に特に制限はなく、例えば、従来公知のエアドクターコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、ロッドコーター、スクイズコーター、含浸コーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ダイコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、スプレーコーター等が挙げられる。特に均一塗工の観点から含浸コーター、グラビアコーター、ダイコーターが好ましく用いられる。
【００２５】
本発明において、塗工層の塗工量としては、５～３０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、さらに好ましくは１０～２０ｇ／ｍ^{2}である。塗工量が５ｇ／ｍ^{2}以上とすることで、不織布基材表面を十分に被覆しやすくなり、内部短絡を防止しやすくなる。また、塗工量を３０ｇ／ｍ^{2}以下とすることでセパレータの内部抵抗上昇を抑えることができる。
【００２６】
本発明において、塗工後に乾燥する方法は特に限定されず、公知の乾燥方法を用いることができるが、特に熱風を吹きつける方法、赤外線を照射する方法など、加熱により乾燥

する方法は、生産性が良く好ましく用いられる。
【００２７】
本発明の金属イオン二次電池セパレータにおいて、セパレータの坪量は１０～５０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、より好ましくは、１７～４０ｇ／ｍ^{2}である。また、セパレータの厚みは１０～５０μｍが好ましく、より好ましくは１５～４０μｍである。セパレータの密度としては０．４～１．２ｇ／ｃｍ^{3}が好ましく、より好ましくは０．５～１．０ｇ／ｃｍ^{3}である。
【００２８】
本発明において、塗工、乾燥後、塗工層表面の平坦化や厚みをコントロールする目的で、カレンダー処理により金属イオン二次電池セパレータを平滑化しても良い。
【実施例】
【００２９】
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、すべて質量基準である。また塗工量は絶乾塗工量である。
【００３０】
実施例１
（１）不織布基材の作製
繊度０．０６ｄｔｅｘ（平均繊維径２．４μｍ）、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４０質量部と繊度０．１ｄｔｅｘ（平均繊維径３．０μｍ）、繊維長３ｍｍの配向結晶化ＰＥＴ系短繊維２０質量部と繊度０．２ｄｔｅｘ（平均繊維径４．３μｍ）、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℃）４０質量部とを一緒に混合し、パルパーにより水中で離解させ、アジテーターによる攪拌のもと、濃度１質量％の均一な抄造用スラリーを調製した。円網抄紙機を用い、この抄造用スラリーを湿式方式で抄き上げ、１３０℃のシリンダードライヤーによって、バインダー用ＰＥＴ系短繊維を接着させて不織布強度を発現させ、目付１２ｇ／ｍ^{2}の不織布とした。さらに、この不織布を金属ロール－金属ロールからなる１ニップの熱カレンダーを使用して、ロール温度２００℃、線圧８００Ｎ／ｃｍ、搬送速度４０ｍ／分で加熱処理を実施し、厚み１７μｍの不織布基材を作製した。
【００３１】
（２）塗液の作製
体積平均粒子径２．３μｍ、比表面積３ｍ^2／ｇのベーマイト１００部を、その１質量％水溶液の２５℃における粘度が２００ｍＰａ・ｓのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩０．３％水溶液１２０部に分散し、よく攪拌してベーマイト分散液を作製した。次いで、その１質量％水溶液の２５℃における粘度が７０００ｍＰａ・ｓのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩０．５％水溶液３００部を混合、攪拌し、更に４９％スチレンブタジエンラテックス１０部を混合、攪拌して、セパレータ用塗液を作製した。
【００３２】
（３）セパレータの作製
（１）にて作製した不織布基材上に、（２）で作製した塗液をキスリバース方式のグラビアコーターにて絶乾塗工量が１６ｇ／ｍ^{2}となるように塗工、乾燥し、厚み３４μｍの金属イオン二次電池セパレータを得た。
【００３３】
（４）電池の作製
（３）で作製したセパレータを用い、正極活物質がマンガン酸リチウム、負極活物質が人造黒鉛、電解液がリチウムヘキサフルオロフォスフェートのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの１／１／１（容量比）混合溶媒溶液（１ｍｏｌ／Ｌ）である設計容量が１００ｍＡｈのラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。
【００３４】

実施例２
実施例１の（２）塗液の作製において、シリコーン系界面活性剤０．１部を加えた以外は実施例１と同様にして金属イオン二次電池セパレータ及びリチウムイオン二次電池を作製した。
【００３５】
実施例３
実施例１の（２）塗液の作製において、シリコーン系界面活性剤０．２部を加えた以外は実施例１と同様にして金属イオン二次電池セパレータ及びリチウムイオン二次電池を作製した。
【００３６】
比較例１
実施例１の（２）塗液の作製において、１質量％水溶液の２５℃における粘度が７０００ｍＰａ・ｓのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩０．５％水溶液を１００部とし、シリコーン系界面活性剤０．２５部を加えた以外は実施例１と同様にして金属イオン二次電池セパレータ及びリチウムイオン二次電池を作製した。
【００３７】
比較例２
実施例１の（２）塗液の作製において、１質量％水溶液の２５℃における粘度が７０００ｍＰａ・ｓのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩０．５％水溶液を１００部とし、ポリオキシエチレン系界面活性剤０．５部を加えた以外は実施例１と同様にして金属イオン二次電池セパレータ及びリチウムイオン二次電池を作製した。
【００３８】
＜評価＞
実施例及び比較例で得られた塗液、金属イオン二次電池セパレータ、及びリチウムイオン二次電池について、下記の評価を行い、結果を表１に示した。
【００３９】
［塗液表面張力］
作製した塗液の２３℃における静的表面張力を協和界面科学社の全自動表面張力計ＣＢＶＰ－Ｚにて測定した。
【００４０】
［塗液裏抜け］
各実施例、比較例の（３）セパレータの作製において、５００ｍ塗工後のグラビアコーターにおけるグラビアロール直後のガイドロールに堆積した塗液乾燥物の量を目視にて評価した。評価基準は以下に従った。
◎：ガイドロール上に堆積物はほとんど見られない。
○：わずかに堆積物が見られるが、操業上問題ないレベルである。
△：堆積物が多く、セパレータの汚れが発生する懸念がある。
×：堆積物が多く、セパレータにも転写している。
【００４１】
［初回充放電時のクーロン効率］
作製した電池について、１００ｍＡ定電流充電→４．２Ｖ定電圧充電（１時間）→１００ｍＡで２．８Ｖまで定電流放電を行い、充電容量及び放電容量を測定し、（クーロン効率）＝（放電容量）／（充電容量）を算出した。クーロン効率が小さいものは、微小短絡が発生していると考えられる。
【００４２】

【表１】

	不織布基材 塗液表面張力 ［mN／m］	ガイドロールの汚れ	クーロン効率
実施例1	60	◎	0.93
実施例2	53	○	0.87
実施例3	46	○	0.84
比較例1	39	×	0.60
比較例2	42	△	0.62

【００４３】

表１から明らかなように、塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ以上である実施例１～３では、塗工時の裏抜け発生が少なく、塗工適性に優れる。また、初回充放電時のクーロン効率に優れる。これに対し、塗液の静的表面張力が４５ｍＮ／ｍ未満である比較例１～２では、塗工時に裏抜けが発生し、初回充電時のクーロン効率が低く、微小短絡が発生していると考えられる結果であった。

【産業上の利用可能性】

【００４４】

本発明の金属イオン二次電池セパレータ用塗液及び金属イオン二次電池セパレータは、金属イオン二次電池用途以外にも、金属イオンポリマー電池、金属イオンキャパシター等にも利用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００９－０７６４１０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０９６４５１（WO，Ａ1）
国際公開第２０１０／０２９９９４（WO，Ａ1）
国際公開第２０１２／０９９１４９（WO，Ａ1）
特開２０１１－２０４５８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１７９９０３（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２１０５４１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１２３９５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　２／１６