

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6913439号  
(P6913439)

(45) 発行日 令和3年8月4日(2021.8.4)

(24) 登録日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 G</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 G 9/02
<b>HO 1 M</b>	<b>50/403</b>	<b>(2021.01)</b>	HO 1 M 50/403 B
<b>HO 1 G</b>	<b>11/52</b>	<b>(2013.01)</b>	HO 1 G 11/52

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-64769 (P2016-64769)	(73) 特許権者	390032230
(22) 出願日	平成28年3月28日 (2016.3.28)		ニッポン高度紙工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-183363 (P2017-183363A)		高知県高知市春野町弘岡上648番地
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(74) 代理人	110000925
審査請求日	平成31年2月22日 (2019.2.22)		特許業務法人信友国際特許事務所
		(72) 発明者	福永 了一
			高知県高知市春野町弘岡上648番地 ニッポン高度紙工業株式会社内
		(72) 発明者	和田 典弘
			高知県高知市春野町弘岡上648番地 ニッポン高度紙工業株式会社内
		(72) 発明者	田中 宏典
			高知県高知市春野町弘岡上648番地 ニッポン高度紙工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用セパレータ及び電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に介在し、繊維をシート状に形成した不織布から成り電解液を保持する電気化学素子用セパレータであって、

前記不織布の厚さが5～30μmであり、

前記不織布の空隙率が35～80%であり、

前記不織布の空孔径0.05～1.00μmの頻度が、全空孔の90%以上であり、

前記不織布の最頻空孔値の頻度が、全区間の頻度に対して60%以上であり、

前記不織布の最頻空孔値±10%の範囲の頻度が、全区間の頻度に対して75%以上である

ことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

【請求項 2】

前記不織布を形成する繊維は再生セルローズ繊維を含むことを特徴とする請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 3】

請求項1または請求項2に記載の電気化学素子用セパレータを用いたことを特徴とする電気化学素子。

【請求項 4】

アルミニウム電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池のいずれかであることを特徴とする請求項3に

記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子用セパレータ及び電気化学素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

コンデンサやキャパシタ、電池といった電気化学素子は、近年、自動車関連機器などの新たな分野にも採用されてきており、今後も市場拡大は続くと予想されている。

例えば、電気自動車やハイブリッド自動車では電源等としてリチウムイオン二次電池が、エネルギー回生等には電気二重層キャパシタが、燃料噴霧や変速機、電子スロットル、アンチロックブレーキシステム等の電子制御ユニット（ECU）及びモーター制御や電池制御、HEVシステム制御、外部交流電源からの直流変換にはアルミニウム電解コンデンサや電気二重層キャパシタが用いられたいしている。

こういった電気化学素子では、ショート不良が直ちに事故に結びつくおそれがあるため、高い信頼性が求められる。

【0003】

また、電子機器に用いられる回路基板では、実装される電気化学素子への薄型化や小型化といった要望が大きい。また、携帯機器の電源に用いられる電気化学素子では、一度の充電で長時間使用できることも求められる。

【0004】

基板上の電子素子への電力供給や交流電流の平滑化を目的として、基板上に実装されるアルミニウム電解コンデンサなどの電気化学素子が用いられるが、このような用途では、低背、小型であることが求められる。また、携帯機器の電源として用いられることの多いリチウムイオン二次電池には、小型かつ薄型でありながらも、長時間使用できるように高容量化も求められる。

【0005】

こういった用途の拡大や、使用される機器の高性能化に伴い、電気化学素子には、これまで以上に、長期使用に耐えうる信頼性や、充放電特性や出力特性といった性能の向上が求められている。

このため、遮蔽性等の特性の向上を図る目的で種々の構成が提案されている（例えば、特許文献1、2。）。

【0006】

特許文献1に記載されたセパレータは、溶剤紡糸セルロース繊維の叩解度と繊維長とを制御し、セパレータの緻密性と保液性とを共に向上させている。具体的には、溶剤紡糸セルロース繊維の叩解度と繊維長とを制御することで、セパレータの平均ポア径が0.1 μm以上、且つ最大ポア径が6.0 μm以下に制御して遮蔽性と電解液保持力を備えたセパレータとしている。

【0007】

また、特許文献2に記載されたセパレータは、ポリオレフィン製微多孔膜からなるセパレータであり、フィルム形成後に延伸することにより、微細な孔を形成したセパレータとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO2012/008559

【特許文献2】特開2000-198866号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

20

30

40

50

しかしながら、特許文献 1 に記載されたセパレータは、叩解した溶剤紡糸再生セルロース繊維を使用した不織布であるセパレータが提案されているが、近年要求されている薄葉化に対応しようとする、セパレータの遮蔽性が低下するため、高い遮蔽性能を維持したまま薄葉化することが困難であった。

また、特許文献 2 に記載されたセパレータは、素材がポリオレフィン製であり、電解液に対する濡れ性が低く、電解液を十分に保持できず、抵抗値が増大してしまうという問題が解決できない。

#### 【 0 0 1 0 】

ポリオレフィン製の微多孔膜には、電気化学素子が高温になった際、セパレータが部分的に溶融、或いは収縮し、空孔を閉塞（シャットダウン）することで、電気化学素子に流れる電流を遮断し、電池が熱暴走を起こすほどの高温になることを防止する機能を有するものがある。

10

しかしながら、近年求められる高容量、高出力の電気化学素子では、流れる電流値も大きいので、前記したシャットダウンを生じて電流を遮断しても、電池内の発熱をおさえることが出来ずセパレータ全体が溶融（メルトダウン）し、内部短絡して熱暴走を引き起こす可能性があった。

本発明は、上記課題に鑑みてなされたもので、従来のセパレータで困難であった十分な遮蔽性と薄葉化を両立したセパレータ及び、該セパレータを用いた電気化学素子を提供することを目的として成されたものである。

#### 【課題を解決するための手段】

20

#### 【 0 0 1 1 】

上述した課題を解決し、上述した目的を達成する一手段として例えば、以下の構成を備える。

即ち、一對の電極間に介在し、繊維をシート状に形成した不織布から成り電解液を保持する電気化学素子用セパレータであって、前記不織布の厚さが  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  であり、前記不織布の空隙率が  $35 \sim 80\%$  であり、前記不織布の空孔径  $0.05 \sim 1.00 \mu\text{m}$  の頻度が、全空孔の  $90\%$  以上であり、前記不織布の最頻空孔値の頻度が、全区間の頻度に対して  $60\%$  以上であり、前記不織布の最頻空孔値  $\pm 10\%$  の範囲の頻度が、全区間の頻度に対して  $75\%$  以上であることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 3 】

30

また例えば前記不織布を形成する繊維は再生セルロース繊維を含むことを特徴とする。

#### 【 0 0 1 4 】

または、以上に記載したいずれかの電気化学素子用セパレータを用いたことを特徴とする電気化学素子とする。そして例えば、電気化学素子は、アルミニウム電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池のいずれかであることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 1 5 】

本発明によれば、十分な遮蔽性と薄葉化を両立した、電気化学素子用セパレータ及び小型化、ショート不良率が低減した、安全性の向上した電気化学素子が提供できる。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 1 6 】

以下、図面も参照して本発明に係る一発明の実施の形態例を詳細に説明する。

以下の説明は、まず本発明を実施するための形態に係る電気化学素子用のセパレータについておこなう。電気化学素子としては、例えばアルミ電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウム一次電池、リチウムイオン二次電池等が適用して好適なものである。

#### 【 0 0 1 7 】

電気化学素子における、セパレータの主な役割は、一對の電極の隔離と電解液の保持である。一對の電極を隔離するために、セパレータには高い遮蔽性を有する事が求められる

50

。電気化学素子の用途拡大に伴い、セパレータにも、これらの性能の向上が一層求められてきている。

また、セパレータの素材には、電気絶縁性が必要とされ、また様々な種類の電解液の保持のために、親液性（親電解液性）が求められている。

【0018】

上述の性能を満たすセパレータ素材として、セルロースがある。セルロース繊維にせん断力を加えて処理（叩解）することで、繊維は微細化され、この微細化された繊維から紙・不織布を形成することで、非常に緻密なシートが得られる。

【0019】

微細化されたセルロース繊維は、合成繊維などと比較して繊維長が短小であり、シートの間隙を埋めやすく、セパレータの遮蔽性を向上させることから、セルロース繊維からなるセパレータが広く採用され、電気化学素子のショート不良低減に寄与している。

【0020】

本実施の形態のセパレータは、十分な遮蔽性と薄葉化を両立し、電解液への濡れ性や保液性、耐熱性に優れた電気化学素子用セパレータであり、具体的には、セパレータの空孔径0.05～1.00μmの頻度（以下「A値」と称する。）が、全空孔の90%以上であるセパレータである。

【0021】

なお、以下の説明における「空孔」とは、「ASTM F0314-03」に規定された方法で測定される空孔である。

また、「最頻空孔値」とは、「ASTM F316-03の『TEST METHOD B』」に規定された方法で測定した空孔の空孔径分布の最頻値である。

【0022】

本願発明者は、A値が90%以上の不織布は、非常に空孔径が小さく、且つ存在する空孔径のバラツキが小さいことを見出した。

A値が90%未満のとき、空孔の径が大きいか、空孔径のバラツキが大きくなる。

電気化学素子のショート不良率低減のためには、セパレータの遮蔽性が重要である。そしてセパレータの遮蔽性能を向上させるには、空孔径を小さくすることが重要である。

しかし、セパレータの空孔径を小さくするのみでは、遮蔽性能を一定のレベルから改善できないことを見出した。

【0023】

これは、以下の理由によると考えられる。

電気化学素子、例えばリチウムイオン二次電池では、負極のリチウムイオンの濃度が高まると、リチウムが針状結晶（デンドライト）として析出する。そしてこのデンドライトは、セパレータの空孔中を徐々に成長していき、両電極を接触させ、ショートにいたる。

【0024】

このデンドライトは、デンドライトの成長抵抗の小さい箇所、即ちセパレータの抵抗値の小さい所（セパレータの空孔が相対的に大きい箇所）を成長していくので、セパレータの空孔径を小さくするのみでは、セパレータの遮蔽性能向上に限界があったと考えられる。

また例えばキャパシタでも、セパレータの空孔が大きい箇所は、相対的に抵抗値が小さくなるため、この空孔が大きい箇所を通して落雷するようにしてショート不良にいたると考えられる。

【0025】

以上のように、電気化学素子用セパレータの遮蔽性能の向上には、セパレータの空孔径の大きさのみでなく、空孔径のバラツキが小さいことも重要であることを見出した。

本実施の一形態例のセパレータは、繊維をシート状に堆積させて形成した不織布構造であり、不織布の形成方法として、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0026】

繊維を水中に分散し、抄紙法により網面から濾水することでシートを形成する。即ち、

10

20

30

40

50

湿式不織布とする。湿紙不織布の形成方法としては、長網抄紙機や円網抄紙機、短網抄紙機、及びこれらの組み合わせなどが挙げられる。ただし、空孔径のバラツキが小さいことも重要であり、これが達成されるならば本実施の形態例に示す特定の抄紙法によるセパレータに限定されるものではない。

【0027】

A値を90%以上とするための一手段として、例えば、フィブリル化した再生セルロース繊維を含有する湿式不織布を、調圧加工等により厚さ方向に加圧圧縮することで、A値が90%以上の不織布とすることができる。

フィブリル化が可能な繊維は、水中でせん断力を加えて処理（叩解）することで微細化され、この微細化された繊維から不織布を形成することで、シートの緻密性が向上する。

10

【0028】

フィブリル化が可能な繊維として、再生セルロース繊維である溶剤紡糸セルロース繊維や、ポリノジック繊維を30質量%以上含有することが特に好ましい。

これらの再生セルロース繊維は、高い結晶化度を有する。その繊維の内部構造は、セルロース結晶質部分と非晶質部分とからなっており、結晶質部分は非晶質部分を介して互いに接着して繊維を構成している。

【0029】

この繊維を叩解すると非晶質部分が破壊され、結晶質部分が繊維から剥離し直径1 $\mu$ m以下のフィブリルが発生する。このフィブリル化再生セルロース繊維により構成されたセパレータは非常に緻密なシートとなる。またこのフィブリルは、結晶化度が非常に高いセルロースであるため剛性も高く、抄造工程におけるプレスによってもフィブリル自体は偏平に潰れることが少なく円形に近い断面形状を維持し、フィブリル同士は、接触点の交絡及び水素結合により紙層を形成する。

20

【0030】

したがって、当該フィブリル化再生セルロース繊維を含有するセパレータは、緻密な紙質となりながらも、イオン流路が冗長にならずイオン透過性の優れたものとなる。

フィブリル化した再生セルロース繊維の含有量が30質量%未満のとき、セパレータの遮蔽性能が低下し電気化学素子のショート不良が増加するか、セパレータのイオン透過性が低下することにより電気化学素子の抵抗値が増大する。

【0031】

30

フィブリル化再生セルロース繊維以外の繊維を含有させることも可能であり、合成繊維やその他のセルロース繊維を特に限定なく使用できる。

合成繊維としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維のようなポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維のようなアクリル繊維、ナイロン繊維やアラミド繊維のようなポリアミド繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維などがあげられる。

【0032】

その他のセルロース繊維としては、例えば、フィブリル化していない再生セルロース繊維、広葉樹や針葉樹などの木材パルプ、マニラ麻やサイザル、ジュート、エスパルトなどの非木材パルプが挙げられる。

【0033】

40

パルプのパルプ化方法としては、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法などが使用でき、通常の製紙用パルプだけでなく溶解パルプやマーセル化パルプであっても使用できる。また、漂白されたものであってもよい。

【0034】

この不織布の調厚加工としては、例えば、カレンダーロールやタッチロールなどの加圧圧縮設備等を使用することが望ましい。カレンダーロールやタッチロールは、樹脂製であっても金属製であってもよい。また、これらの組み合わせでもよい。

また、加圧圧縮の際、必要に応じて加熱処理をおこなってもよい。

【0035】

なお、線圧が過大にかけると、シートに過剰な圧力がかかることとなり、繊維同士が融

50

合するように結着してフィルム状になってしまい、セパレータの抵抗値が増大しやすくなる。

また、線圧が過小であると、所望の空孔径比率まで低減できず、A 値を 90 % 以上にできなくなる。

【0036】

不織布は、繊維と繊維とが重なったシートであり、シート内部には繊維が存在しない空間が存在する。本実施の形態例では、シートを形成後に加圧圧縮することで、この空間を減少させ、繊維間距離を短くして空孔径を制御している。

セパレータの厚さが薄くなると、セパレータの遮蔽性能は低下する場合が多い。

【0037】

一方、本実施の形態例では、加圧圧縮することにより、不織布中の繊維自体も潰され、やや扁平な形状となる。このため、不織布の厚さ方向の緻密性が高まり、加圧圧縮により薄くしても遮蔽性の低下がない。

そして、セパレータの最頻空孔値の頻度を、全区間の頻度に対して 60 % 以上とすることがより好ましい。

【0038】

セパレータの最頻空孔値の頻度（以下「B 値」と称する。）が 60 % 以上とは、セパレータに存在する空孔が特定の径に特に集中していることを示す。

B 値が 60 % 未満では、空孔径のバラツキを一定のレベルから小さくできない。

なお、本実施の形態例における最頻空孔値とは、「ASTM F316-03 の『TEST METHOD B』」による空孔径分布の最頻値である。

【0039】

セパレータの B 値を 60 % 以上とする一手段として、本実施の形態例では、セパレータに用いるフィブリル化再生セルロース繊維の叩解の程度に注目した。

この叩解の程度を示す指標として、本実施の形態例では、「JIS P8121-2」による濾水度（CSF 値）を用いる。

【0040】

叩解可能な繊維を叩解していくと、CSF 値は徐々に低下し、下限に到達する。ここで、更に叩解を進めると、CSF 値はその後再び上昇に転じる。

本実施の形態例のセパレータに用いる繊維の CSF 値は、低下している CSF 値で 100 ml 以下、上昇している CSF 値で 700 ml 以下の範囲が好ましい。

【0041】

低下している CSF 値が 100 ml より大きいと、繊維の叩解の程度が低いため、セパレータの B 値が 60 % 未満となりやすく、遮蔽性能を向上できない。また、上昇している CSF 値がさらに増えて 700 ml を超えた場合は、繊維が微細になりすぎ、抄紙時に抄紙網から抜け落ちる繊維が増加するため、B 値が 60 % 未満となりやすい。

【0042】

本実施の形態例のセパレータに使用する再生セルロース繊維の叩解に用いる設備は、通常の抄紙原料の調製に使用されるものであればいずれでもよい。例えば、ビーター、コンカルリファイナー、ディスクリファイナー、高圧ホモジナイザーなどを使用することができる。

【0043】

そして、セパレータの最頻空孔値  $\pm 10\%$  の範囲の頻度を、全区間の頻度に対して 75 % 以上とすることがより好ましい。

セパレータの最頻空孔値  $\pm 10\%$  の範囲の頻度（以下「C 値」と称する。）が全区間の 75 % 以上とは、セパレータに存在する空孔の大部分が、特定の径及びその近辺に分布していることを示し、セパレータのバラツキが更に小さくなるので、より遮蔽性能を向上させられる。

【0044】

C 値が 75 % 未満では、空孔径のバラツキを一定のレベルから小さくできない。

10

20

30

40

50

本実施の形態例のセパレータの空隙率は、35～80%であることが好ましい。

セパレータの空隙率が35%未満では、不織布中に占める空間が少なすぎ、電解液の保持量が減少し、電気化学素子の容量低下や、抵抗値増大に繋がる。

【0045】

空隙率が80%を超過すると、セパレータの緻密性も低下する場合があるため、遮蔽性を向上できない。遮蔽性の観点から、セパレータの空隙率は、35～65%がより好ましく、35～55%が更に好ましい。

【0046】

本実施の形態例のセパレータの厚さは、5～30 $\mu\text{m}$ が好ましい。

セパレータの厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満であると、本発明の技術を持ってしても、一对の電極間の距離が短くなるためショート不良率を低減できない。30 $\mu\text{m}$ を超過すると、電極間距離が長くなるため、電気化学素子の抵抗値が増大する。

【0047】

〔セパレータ物性の測定方法〕

以下に説明する実施例、比較例および従来例にかかるセパレータの各測定値は次の方法で測定している。

〔CSF値〕

「JIS P 8121-2 パルプ-ろ水度試験法-第2部：カナダ標準ろ水度法」に従い測定している。

【0048】

〔厚さ〕

「JIS C 2300-2 『電気用セルロース紙-第2部：試験方法』 5.1 厚さ」に規定された、「5.1.1 測定器及び測定方法 a外側マイクロメータを用いる場合」のマイクロメータを用いて、「5.1.3 紙を折り重ねて厚さを測る場合」の10枚に折り重ねる方法でセパレータの厚さを測定している。

【0049】

〔空隙率〕

以下の式1により、セパレータの空隙率を求めている。

(セパレータの真比重 - セパレータ密度) / セパレータの真比重  $\times$  100 (%) 式1

例えば、密度0.4 g/cm<sup>3</sup>のセルロースのみからなるセパレータの空隙率は、以下のようにして求めている。

【0050】

本実施の形態例では、セルロースの真比重を1.5とし、上記式にあてはめ、(1.5 - 0.4) / 1.5  $\times$  100 = 73.3 (%)となる。

また例えば、比重1.2の合成繊維を30質量%、比重1.5のセルロース繊維を70質量%含有する密度0.45 g/cm<sup>3</sup>のセパレータでは、セパレータの比重は1.5  $\times$  0.7 + 1.2  $\times$  0.3 = 1.41となる。そして上記式にあてはめ、空隙率は(1.41 - 0.45) / 1.41  $\times$  100 = 68.1 (%)となる。

【0051】

〔密度〕

「JIS C 2300-2 『電気用セルロース紙-第2部：試験方法』 7.0 A 密度」のB法に規定された方法で絶乾状態のセパレータの密度を測定している。

〔A値、B値、及びC値〕

CFP-1200-AEXL-ESA (Porous Materials, Inc. 社製)を用いて、「ASTM F316-03の『TEST METHOD B』」により、区間幅0.01 $\mu\text{m}$ で空孔径分布を求めた。試験液としてGALWICK (Porous Materials, Inc 社製)を用いている。

【0052】

なお、0.015 $\mu\text{m}$ の空孔は0.02 $\mu\text{m}$ の区間に、また0.020 $\mu\text{m}$ の空孔は0.02 $\mu\text{m}$ の区間に振り分けた。

10

20

30

40

50

この空孔径分布を用いて、全区間のうち、区間  $0.05 \sim 1.00 \mu\text{m}$  の比率 (%) を求め、A 値とした。

そして、この空孔径分布の最頻空孔値の頻度 (%) を読み取り、B 値とした。

更に、この最頻空孔値  $\pm 10\%$  の空孔値区間範囲の頻度 (%) を求め、C 値とした。

#### 【0053】

〔セパレータを使用したリチウムイオン二次電池の製作〕

以下、本実施の形態例のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池の製作方法を説明する。具体的には、リチウムイオン二次電池として、円筒形リチウムイオン二次電池及びコイン型リチウム二次電池の2種類を作製した。

#### 【0054】

円筒型リチウムイオン二次電池は、以下のように作製した。

正極材として、リチウムイオン二次電池用のコバルト酸リチウム電極を用い、負極材としてグラファイト電極を用い、セパレータと共に捲回し、リチウムイオン二次電池素子を得た。その素子を有底円筒状のケース内に収納し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解液を注入し、プレス機で封口して、定格電圧  $3.7\text{V}$ 、定格容量  $3000\text{mAh}$ 、直径  $18\text{mm}$ 、高さ  $65\text{mm}$  の円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0055】

コイン型リチウムイオン二次電池は、以下のように作製した。

正極材として、リチウムイオン二次電池用のコバルト酸リチウム電極を用い、負極材としてグラファイト電極を用い、セパレータを介在させて積層した。次に、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解液を含浸させ、かしめ封口して、定格電圧  $3.6\text{V}$ 、定格容量  $30\text{mAh}$ 、直径  $20\text{mm}$ 、高さ  $3.2\text{mm}$  のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0056】

〔セパレータを使用した電気二重層キャパシタの製作〕

以下、本実施の形態例のセパレータを用いた電気二重層キャパシタの製作方法を説明する。

活性炭電極と本発明のセパレータとを交互に折り重ね、電気二重層キャパシタ素子を得た。その素子をアルミニウムケースに収納し、アセトニトリルにトリエチルメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェイトを溶解した電解液を注入し、真空含浸を行った後に密封して、定格電圧  $2.5\text{V}$ 、定格容量  $3000\text{F}$ 、サイズ  $55 \times 55 \times 155\text{mm}$  ( $W \times D \times L$ ) の電気二重層キャパシタを作製した。

#### 【0057】

〔セパレータを使用したアルミニウム電解コンデンサの製作〕

以下、本実施の形態例のセパレータを用いたアルミニウム電解コンデンサの製作方法を説明する。

エッチング処理および酸化皮膜形成処理を行った陽極アルミ箔と陰極アルミ箔とを、セパレータを介在させて捲回してコンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子に電解液を含浸させ、ケースに入れた後に封口して、直径  $10\text{mm}$ 、高さ  $20\text{mm}$ 、定格電圧  $63\text{V}$ 、定格容量  $120\mu\text{F}$  のアルミニウム電解コンデンサを作製した。なお、コンデンサ素子を作製する際の陽極アルミニウム箔の長さは一定とした。

#### 【0058】

各電気化学素子は、各例につき  $1000$  個作製し、以下の特性評価に用いた。

〔電気化学素子の特性評価方法〕

本実施の形態例の電気化学素子の特性評価は、以下の条件及び方法で行った。

〔ショート不良率〕

電気化学素子のショート不良率は、定格電圧まで充電電圧が上がらなかった場合をショート不良とみなし、これらのショート不良となった電気化学素子の個数を、静電容量測定に供した電気化学素子数で除して、百分率をもってショート不良率とした。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 9 】

〔過充電試験不良率〕

コイン型及び円筒型のリチウムイオン二次電池にて実施し、過充電試験不良率を、セパレータの遮蔽性の指標とした。本試験は、通常のショート不良試験では差が現れないようなセパレータの遮蔽性の違いを数値化するためにおこなったものである。

具体的には、作製したリチウムイオン二次電池を60にて1.0Cレートで5.0Vまで定電流充電した際に、定格電圧まで充電電圧が上がらなかった場合を不良とみなし、これらの不良となった電気化学素子の個数を、静電容量測定に供した電気化学素子数で除して、百分率をもって過充電試験不良率とした。

## 【 0 0 6 0 】

〔内部抵抗〕

リチウムイオン二次電池の内部抵抗は、「JIS C 8715-1『産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システム-第一部：性能要求事項』」に規定された、「8.6.3交流内部抵抗」に従い測定した。

電気二重層キャパシタの内部抵抗は、「JIS C 5160-1『電子機器用固定電気二重層コンデンサ』」に規定された、「4.6内部抵抗」の交流(a.c.)抵抗法により測定した。

## 【 0 0 6 1 】

〔アルミニウム電解コンデンサのインピーダンス〕

アルミニウム電解コンデンサのインピーダンスは、20、100kHzの周波数でLCRメータを用いて測定した。

〔放電容量〕

リチウムイオン二次電池の放電容量は、「JIS C 8715-1『産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システム-第一部：性能要求事項』」に規定された、「8.4.1放電性能試験」に従い測定した。

## 【 0 0 6 2 】

〔静電容量〕

電気二重層キャパシタの静電容量は、「JIS C 5160-1『電子機器用固定電気二重層コンデンサ』」に規定された、「4.5静電容量」の定電流放電法により求めた。

アルミニウム電解コンデンサの静電容量は、20、100Hzの周波数でLCRメータを用いて測定した。

## 【 0 0 6 3 】

以下、本発明に係る一発明の実施の形態例に係る具体的な実施例と、比較例及び従来例について説明する。

なお、各例のCSF値は、特に記載が無い限り、低下している段階のCSF値を示す。

## 【 0 0 6 4 】

〔実施例1〕

再生セルロース繊維である溶剤紡糸セルロース繊維(具体的にはリヨセル(登録商標)繊維を用いる。)100質量%を叩解しCSF値100mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、樹脂ロールと金属ロールとを用いて線圧0.5kN/cmで調厚処理し、厚さ20 $\mu$ m、密度0.35g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。この実施例1のセパレータの空隙率は76.7%、A値は90.5%、最頻空孔値0.70 $\mu$ m、B値64.9%、C値76.8%であった。

## 【 0 0 6 5 】

〔実施例2〕

溶剤紡糸セルロース繊維を30質量%と、広葉樹溶解パルプ(LDP)70質量%とを混合叩解し、CSF値0mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、樹脂ロールと金属ロールとを用いて線圧1.0kN/cmで調厚処理し、厚さ30 $\mu$ m、密度0.50g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。この実施例2のセパレータの空隙率は66.7%

10

20

30

40

50

、A値は100%、最頻空孔値0.40 $\mu$ m、B値70.2%、C値78.5%であった。

【0066】

[参考例1]

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解してCSF値150mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、樹脂ロールと金属ロールとを用いて線圧4.0kN/cmで調厚処理し、厚さ30 $\mu$ m、密度0.60g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は60.0%、A値92.0%、最頻空孔値0.51 $\mu$ m、B値55.1%、C値89.0%であった。

【0067】

[参考例2]

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解してCSF値75mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機でシート形成した後、樹脂製タッチロールを用いて線圧0.3kN/cmで加圧圧縮し、厚さ25 $\mu$ m、密度0.27g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は82.0%、A値92.0%、最頻空孔値0.82 $\mu$ m、B値62.3%、C値73.0%であった。

【0068】

[比較例1]

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解して上昇しているCSF値680mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機でシート形成した後、樹脂製タッチロールを用いて線圧0.2kN/cmで加圧圧縮し、厚さ30 $\mu$ m、密度0.65g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は56.7%、A値75.0%、最頻空孔値0.71 $\mu$ m、B値67.3%、C値76.6%であった。

【0069】

[比較例2]

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解してCSF値0mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、樹脂ロールと金属ロールとを用いて線圧0.3kN/cmで調厚処理し、厚さ40 $\mu$ m、密度0.33g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は78.0%、A値97.7%、最頻空孔値0.42 $\mu$ m、B値71.1%、C値85.4%であった。

【0070】

[従来例1]

厚さ25 $\mu$ m、空隙率36.8%のポリエチレン製の市販の微多孔膜を従来例1のセパレータとした。このセパレータのA値は21.6%、最頻空孔値0.03 $\mu$ m、B値88.0%、C値96.6%であった。

[実施例3]

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解して上昇しているCSF値350mlの原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後樹脂ロールと金属ロールとを用いて線圧5.5kN/cmで調厚処理し、厚さ5 $\mu$ m、密度0.70g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は53.3%、A値100.0%、最頻空孔値0.45 $\mu$ m、B値79.0%、C値91.0%であった。

【0071】

[実施例4]

上昇しているCSF値650mlの溶剤紡糸セルロース繊維85質量%と、ポリエチレンテレフタレート繊維(PET繊維)15質量%とを混合し、抄紙原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、金属ロールと金属ロールとを用いて線圧7.5kN/cmで調厚処理し、厚さ15 $\mu$ m、密度0.85g/cm<sup>3</sup>のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は39.2%、A値100.0%、最頻空孔値0.28 $\mu$ m、B値78.9%、C値93.5%であった。

【0072】

10

20

30

40

50

## 【比較例 3】

実施例 3 と同じ原料を用いて、長網抄紙機で抄紙した後、金属ロールと金属ロールとを用いて線圧 7.0 kN/cm で調厚処理し、厚さ 3 μm、密度 0.90 g/cm<sup>3</sup> のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は 37.8%、A 値 100.0%、最頻空孔値 0.47 μm、B 値 60.6%、C 値 92.2% であった。

## 【0073】

## 【比較例 4】

溶剤紡糸セルロース繊維を叩解して上昇している CSF 値 500 ml の原料を得た。この原料を長網抄紙機で抄紙した後、金属ロールと金属ロールとを用いて線圧 8.0 kN/cm で調厚処理し、厚さ 5 μm、密度 1.05 g/cm<sup>3</sup> のセパレータを得た。このセパレータの空隙率は 30.0%、A 値 95.7%、最頻空孔値 0.21 μm、B 値 88.8%、C 値 95.7% であった。

## 【0074】

## 【従来例 2】

厚さ 25 μm、空隙率 32.0% のポリエチレン製の微多孔膜に、アルミナ粉末を塗布乾燥し、厚さ 30 μm、空隙率 57.6% のセパレータを得た。このセパレータの A 値は 5.0%、最頻空孔値 0.02 μm、B 値 91.7%、C 値 98.0% であった。

## 【0075】

実施例 1 及び実施例 2、参考例 1 及び参考例 2、比較例 1 及び比較例 2、従来例 1 で得たセパレータを用いて、定格電圧 3.6 V、定格容量 30 mAh、直径 20 mm、高さ 3.2 mm のコイン型リチウムイオン二次電池、および定格電圧 6.3 V、定格容量 120 μF、直径 10 mm、高さ 20 mm のアルミニウム電解コンデンサを作製し、評価した。これらのセパレータの諸物性、リチウムイオン二次電池及びアルミニウム電解コンデンサの評価結果を、表 1 に示す。

## 【0076】

## 【表 1】

	セパレータ							コイン型リチウムイオン二次電池			アルミニウム電解コンデンサ	
	繊維種	割合	厚さ	空隙率	A 値	B 値	C 値	内部抵抗	ショート不良率	過充電試験不良率	インピーダンス	ショート不良率
		質量%	μm	%	%	%	%	mΩ	%	%	mΩ	%
実施例 1	リヨセル	100	20	76.7	90.5	64.9	76.8	280	0	0.2	235	0
実施例 2	リヨセル LDP	30 70	30	66.7	100.0	70.2	78.5	300	0	0.2	260	0
参考例 1	リヨセル	100	30	60.0	92.0	55.1	89.0	290	0	0.3	245	0
参考例 2	リヨセル	100	25	82.0	92.0	62.3	73.0	215	0	0.6	185	0
比較例 1	リヨセル	100	30	56.7	75.0	67.3	76.6	295	0.6	0.9	250	0.1
比較例 2	リヨセル	100	40	78.0	97.7	71.1	85.4	350	0	0.1	310	0
従来例 1	ポリエチレン微多孔膜		25	36.8	21.6	88.0	96.6	400	0	0	350	0

## 【0077】

実施例 3 及び実施例 4、比較例 3 及び比較例 4、従来例 2 で得たセパレータを用いて、定格電圧 3.7 V、定格容量 3000 mAh、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒型リチウムイオン二次電池、および定格電圧 2.5 V、定格容量 3000 F、サイズ 55 × 55 × 155 mm (W × D × L) の積層型電気二重層キャパシタを作製し、評価した。

## 【0078】

これらのセパレータの諸物性、リチウムイオン二次電池及び電気二重層キャパシタの評価結果を、表 2 に示す。

【表 2】

	セパレータ							円筒型リチウムイオン二次電池			電気二重層 キャパシタ	
	繊維種	割合	厚さ	空隙率	A値	B値	C値	内部抵抗	ショート 不良率	過充電試験 不良率	内部抵抗	ショート 不良率
		質量%	μm	%	%	%	%	mΩ	%	%	mΩ	%
実施例3	リヨセル	100	5	53.3	100.0	79.0	91.0	49	0	0	0.36	0
実施例4	リヨセル PET	85 15	15	39.2	100.0	78.9	93.5	60	0	0	0.45	0
比較例3	リヨセル	100	3	37.8	100.0	60.6	92.2	47	0.2	0.6	0.32	0.3
比較例4	リヨセル	100	5	30.0	95.7	88.8	95.7	70	0	0	0.51	0
従来例2	ポリエチレン微多孔膜 +アルミナ層		30	57.6	5.0	91.7	98.0	85	0	0	0.60	0

10

## 【0079】

以下、各実施例、比較例、従来例について、評価結果を詳細に説明する。

実施例1及び実施例2のセパレータは厚さが20～30μm、A値が90%以上であり、またB値が60%以上、C値が75%以上であり、空隙率が35～80%の範囲にある。この実施例1乃至6のセパレータを用いて作製したリチウムイオン二次電池及びアルミニウム電解コンデンサは、ショート不良の発生がない。また、内部抵抗値も従来例と比べて十分に小さい値である。

20

## 【0080】

参考例1及び参考例2のリチウムイオン二次電池は、ショート不良の発生がなく、また内部抵抗も従来例と比べて十分に低い。しかしながら、過電圧試験の不良率が0.3%以上と、実施例1及び実施例2と比べ、わずかに高い。これは、参考例1ではセパレータのB値が55.1%、参考例2ではセパレータのC値が73.0%であるためと考えられる。

実施例1及び実施例2、参考例1及び参考例2から、セパレータのB値は60%以上、C値は75%以上が好ましいとわかる。

## 【0081】

比較例1のセパレータのA値は75.0%である。そして、比較例1のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池及びアルミニウム電解コンデンサでは、ショート不良が発生している。比較例1のセパレータは、実施例1及び実施例2のセパレータよりも空隙率が低いにもかかわらずショート不良が発生していることから、セパレータのA値は90.0%以上が好ましいとわかる。

30

## 【0082】

比較例2のセパレータは、実施例1及び実施例2のセパレータよりも空隙率が高い。しかしながら、比較例2のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池の内部抵抗値は、各実施例よりも10%以上大きい。これは、比較例2のセパレータの厚さが40μmと厚いためであり、実施例1及び実施例2と比較例2とから、セパレータの厚さは30μm以下が好ましいとわかる。

## 【0083】

実施例3及び実施例4のセパレータは厚さが5～15μm、A値が90%以上であり、またB値が60%以上、C値が75%以上、空隙率が35～80%の範囲にある。この実施例3及び実施例4のセパレータを用いて作製したリチウムイオン二次電池及び電気二重層キャパシタは、ショート不良の発生がない。また、内部抵抗値も従来例と比べて十分に小さい値である。

40

## 【0084】

比較例3のセパレータは、実施例3と同じ原料を用いて厚さを3μmに調整したセパレータであり、比較例3のセパレータの空隙率が低い。それにも関わらず、比較例3のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池はショート不良が発生している。このことから、セパレータの厚さが5μmを下回るとショート不良が発生する可能性があることがわかる

50

。

## 【 0 0 8 5 】

比較例 4 のセパレータは、空隙率が 3 0 . 0 % と低い。このため、比較例 4 のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池の内部抵抗値が、同厚さである実施例 3 のセパレータを用いた電池と比べ、2 0 % 以上大きい。また、比較例 4 よりも厚い実施例 4 のセパレータを用いたリチウムイオン二次電池の抵抗値と比べ、1 0 % 以上大きい。実施例 3 及び実施例 4 と比較例 4 とから、セパレータの空隙率は 3 5 % 以上が好ましいとわかる。

## 【 0 0 8 6 】

そして本実施の形態例のセパレータは、いずれの実施例においても耐熱性に優れるセルローズ繊維を用いており、従来使用されているポリオレフィン製多孔質膜と比べ、電気化学素子の耐熱性が高まり、その安全性も向上することが期待できる。

10

以上、本実施の形態のセパレータをリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、アルミニウム電解コンデンサについて用いた例を説明した。

## 【 0 0 8 7 】

本発明にかかる発明の実施の形態例の電気化学素子としては、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、アルミニウム電解コンデンサに適用可能であり、電極材料及び電解液材料、その他の部材等については、特別に限定を必要とすることはなく、種々の材料を用いることができる。

また、本発明に係る一発明の実施の形態例の電気化学素子用セパレータは、以上に説明した以外の電気化学素子、例えばリチウムイオンキャパシタやリチウム一次電池といった電気化学素子に適用することも可能である。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 井河 篤

高知県高知市春野町弘岡上648番地 ニッポン高度紙工業株式会社内

審査官 北原 昂

(56)参考文献 特開2008-112827(JP,A)

特開2008-124064(JP,A)

特開2014-056953(JP,A)

特開2015-065153(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/02

H01G 11/52

H01M 50/403