

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6338759号
(P6338759)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01) HO 1 M 2/16 N
 HO 1 M 2/16 P

請求項の数 5 (全 22 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-223300 (P2017-223300)</p> <p>(22) 出願日 平成29年11月21日 (2017.11.21)</p> <p>審査請求日 平成30年1月10日 (2018.1.10)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 390032230 ニッポン高度紙工業株式会社 高知県高知市春野町弘岡上648番地</p> <p>(74) 代理人 110000925 特許業務法人信友国際特許事務所</p> <p>(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</p> <p>(72) 発明者 松岡 学 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</p> <p>(72) 発明者 市村 拓己 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</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(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て両極を隔離し、電解液を保持する電気化学素子用セパレータであって、

叩解された溶剤紡糸セルローズ繊維と熱可塑性合成繊維とからなり、前記2つの繊維が混合されて抄紙された一層のセパレータであり、

該セパレータの厚さが $5.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 、密度が $0.50 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ であり、平滑度が $500 \sim 2000$ 秒であり、透気抵抗度が $40 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$ 以下であり、厚さ $X (\mu\text{m})$ と透気抵抗度 $Y (\text{秒} / 100 \text{ ml})$ とが下記式2を満たすことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

$$\text{式2: } Y = 0.02X^2 - 1.2X + 22.5$$

【請求項2】

繊維中の前記溶剤紡糸セルローズ繊維の含有量が $50 \sim 90$ 質量%であり、前記熱可塑性合成繊維の含有量が $10 \sim 50$ 質量%である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】

前記熱可塑性合成繊維がポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、アクリル系繊維から選択される一種以上の繊維であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項4】

一对の電極間に介在して両極を隔離し、電解液を保持するセパレータを用いた電気化学素子であって、請求項1乃至請求項3のいずれか1項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5】

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、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池から選択される一種であることを特徴とする請求項4に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電気化学素子用セパレータ、及び、該電気化学素子用セパレータを用いた電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学素子には、アルミニウム電解コンデンサ、導電性高分子アルミニウム固体電解コンデンサ、導電性高分子ハイブリッド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、リチウムイオン二次電池、リチウム一次電池、等が挙げられる。そして、これら電気化学素子は、自動車関連機器やデジタル機器、風力発電・太陽光発電等の再生可能エネルギー関連機器、スマートメータなどの通信機器といった多くの分野に採用されており、今後も市場が拡大し、その用途も広がると予想されている。

20

【0003】

例えば、近年注目されている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電気二重層キャパシタが、電源となる電池やハイブリッドシステムの制御、外部交流電源からの直流変換の電子制御ユニット等にアルミニウム電解コンデンサが、用いられている。このような、自動車に用いられる電気化学素子では、不良が人命に関わるおそれがあるため、高い信頼性が求められる。つまり、車体の振動に耐え、寒冷地域や高温地域での長時間の使用であってもショート不良が発生せず、また、性能の劣化も少ないことが求められる。

【0004】

30

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の薄型化や低背化といった要望が大きい。このため、集積回路や回路周辺のチップへの電力供給、交流電流の平滑化を目的として、基板上にアルミニウム電解コンデンサ等の電気化学素子が実装されているが、これら電気化学素子にも低背、小型であることが求められる。

また、携帯機器は、一度の充電で長時間使用できることが求められる。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、薄型の要求とともに、長時間使用に耐えうるように、高容量化や、充放電を繰り返しても性能の劣化の少ないことが、求められる。

【0005】

上述した用途や、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、充放電に伴う特性劣化の低減や出力特性の向上、さらなる信頼性の向上や小型化等が求められている。

40

【0006】

電気化学素子用セパレータとしては、不織布セパレータやポリオレフィン系微多孔膜が、また、これらに無機物を塗工したセパレータ等が、用いられている。

ポリオレフィン系微多孔膜セパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレン製のセパレータが用いられる。

不織布セパレータとしては、木材や非木材から得られた天然セルロース繊維や、溶剤紡糸セルロース繊維等の再生セルロース繊維、ポリエステル繊維やアクリル繊維等の合成繊維を用いたセパレータや、これらを混合して用いたセパレータがある。

50

無機物を塗工したセパレータでは、ポリエステル繊維のような合成繊維を湿式抄紙法によりシート化した不織布に、無機粉末を塗布したものや、ポリオレフィン系微多孔膜に無機粉末を塗布したものが提案されている。

【0007】

電気化学素子に用いられるセパレータの主な役割は、一对の電極の隔離と電解液の保持である。一对の電極を隔離するために、セパレータには遮蔽性が要求される。そして、遮蔽性の向上のため、セパレータを高密度化する、セパレータの厚さを厚くする、といった手法がとられている。

また、電気化学素子の小型化（小径化及び/又は低背化）や容量向上、低抵抗化を目的として、セパレータをより薄葉化する、セパレータを低密度化するという手法がとられている。

10

【0008】

電気化学素子用セパレータの薄葉化のため、ポリオレフィン系微多孔膜セパレータは、その膜厚をますます薄くしなければならない、セパレータの薄膜化に起因する耐熱性の低下及び耐ショート性の低下を防止するため、ポリオレフィン系微多孔膜セパレータに酸化アルミニウム等の無機粉末を塗工したものが提案されている。

一方、不織布セパレータは、薄葉化のため、セパレータ製造時（抄紙時）の厚さを薄く抄紙したり、抄紙後のセパレータをプレスによる線圧で潰して薄くしたりする方法がとられている。

【0009】

20

セパレータの性能を向上させるため、例えば、特許文献1乃至特許文献5の技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2000-212323号公報

【特許文献2】特開2017-69229号公報

【特許文献3】国際特許公開第2012/008559号

【特許文献4】特開2017-117590号公報

【特許文献5】特開2011-82148号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1において、リチウムイオン二次電池用ポリオレフィン系微多孔膜セパレータが提案されている。ポリオレフィン系微多孔膜は、フィルムを延伸する等の方法で作製されるため、繊維の堆積により形成される不織布と比べ、薄膜化しやすい。しかしながら、ポリプロピレンやポリエチレンといったポリオレフィン系樹脂が有する融点以上の温度環境下では、収縮して微細孔が閉塞し、電気化学素子内部での電解質イオンの移動を阻害する。また、繊維の堆積により形成される不織布と異なり、微多孔膜の有する孔は、一方の面から他方の面に貫通した孔が多い。このため、セパレータの厚さを薄くすると、物理的に遮蔽するものが存在しないこととなり、耐ショート性が低下する。そして、このような微多孔膜に用いられるポリオレフィン系樹脂は、素材自体の電解液との親和性が乏しいため、電解液の含浸性が低く、電解液の保持性も低い。

40

【0012】

特許文献2において、叩解された溶剤紡糸セルロース繊維からなる電気化学素子用のセパレータが提案されている。セルロース繊維は、耐熱性や電解液との親和性が高く、電気化学素子用セパレータの構成材料として最適な素材である。抄紙法によりセルロース系セパレータを薄葉化する場合、原料のセルロース繊維を叩解等により微細化することで、セパレータの厚さを薄くする手法がとられるが、この手法によると、セルロース繊維間に介在する水分を脱水する際、セルロース繊維同士が反発し合うことで繊維間に空隙が発生し

50

、充填率を一定以上に上げることは困難である。ここで、原料繊維を叩解し、フィブリル化を更に進めシートを高密度化した場合、抵抗が高くなる。例えば、特許文献2の実施例4等が開示されているように、セルロース系セパレータを調厚加工（カレンダー加工）することにより、厚さを薄くする方法もあるが、この方法では耐ショート性は向上しても、抵抗が大きくなるし、電解液の含浸性や保持性能は劣ることとなる。

さらに近年では、電気化学素子の用途拡大や性能向上に伴い、セパレータにもさらなる高性能化が求められる場合が出てきた。具体的には、電気化学素子の電極近傍の酸性環境にも耐えることである。

電気化学素子の電解液には、フッ素を含有する電解質が広く使用されている。

この電解質は、電気化学素子系内に水があると分解し、フッ酸を生じる。電極材やセパレータは、事前に乾燥（予備乾燥）した後に使用されているが、水分の完全な排除は困難であるため、系内に水分が持ち込まれる場合がある。近年の電気化学素子の高電圧化への取組みの結果、電気化学素子が高電圧で使用されると、通常の電圧と比べ電解液がより強く分極することで、正極近傍の酸性度も高まり、セパレータを構成するセルロース繊維を分解する場合があることが判明してきた。このため、セパレータには、高電圧であっても長期に渡る使用に耐えうる物理的・化学的な安定性といったような、信頼性の向上が要求されている。

【0013】

特許文献3では、濾水度と繊維長をコントロールした溶剤紡糸セルロース繊維と、合成繊維とからなるリチウムイオン二次電池用セパレータが提案されている。このセパレータは、叩解された溶剤紡糸セルロース繊維と、合成繊維とが、均質に絡み合ったセパレータであり、セパレータ強度が強い。このセパレータを用いることで、リチウムイオン二次電池の放電特性のバラツキを抑え、サイクル特性を優れたものにするという技術が開示されている。

しかしながら、このセパレータでは、強度を維持するために、溶剤紡糸セルロース繊維が合成繊維と絡み合うことができる程度の長さを有する必要があり、溶剤紡糸セルロース繊維の微細化の程度が低い。さらに、セルロース繊維間に合成繊維が介在することにより、セルロース繊維同士の水素結合が阻害される。このため、特許文献2に開示されたようなセルロース繊維のみからなるセパレータと比べると、遮蔽性が高いとはいえず、特に、近年求められる程度の薄さのセパレータとしたとき、このセパレータを用いた電気化学素子でショート不良が発生するおそれがある。仮に、このセパレータの遮蔽性を向上させるため、さらに溶剤紡糸セルロース繊維の叩解を行うと、溶剤紡糸セルロース繊維と合成繊維との絡み合いが減少し、セパレータ強度が著しく低下する。

また、抄紙に供する合成繊維は、ある程度繊維径が大きいいため、繊維を堆積させて作製する不織布では、薄葉化が困難になる。仮に調厚加工により厚さを薄くした場合、特許文献2を調厚加工により厚さを薄くしたときと同様、抵抗が大きくなるし、電解液の含浸性や保持性能は劣ることとなる。

【0014】

特許文献4において、熱可塑性合成繊維と再生セルロース繊維とを電気化学素子用セパレータの厚さ方向に偏在させることで、セパレータの遮蔽性、機械強度、化学的な安定性を高める技術が開示されている。

特許文献4のセパレータは、セルロース繊維と合成繊維とが偏在している。これにより、特許文献4のセパレータは、特許文献3のようなセルロース繊維と合成繊維とが均質に絡み合ったセパレータと比べ、強度を担保する部分と緻密性を担保する部分といったように、それぞれの役割を分離させ、強度と緻密性とをとともに高めている。

しかしながら、近年さらなる遮蔽性の高いセパレータが求められている。

特許文献4のセパレータの遮蔽性を向上させるため、セルロース繊維の微細化を進めすぎると、セパレータ形成時、抄紙網からの微細化したセルロース繊維の脱落が増加し、セルロース繊維と合成繊維との偏在化が困難になるため、特許文献4のセパレータの遮蔽性を大幅に向上させることは困難であった。

10

20

30

40

50

また、仮にこのセパレータを調厚加工して密度を高くしても、セパレータの遮蔽性向上には限界がある。これは、調厚加工は、セパレータの厚さ方向への加圧圧縮であり、セパレータの厚さ方向への緻密性は向上しても、セパレータの面方向（セパレータ断面の、厚さ方向に垂直な方向）の緻密性には影響がないためと考えられる。

【0015】

特許文献5において、ポリエステル系繊維からなる不織布に、無機粉末を塗布することで無機層を形成したリチウムイオン二次電池用セパレータが提案されている。

抄紙に供する合成繊維は、ある程度繊維径が大きいため、繊維を堆積させて作製する不織布では、薄葉化が困難になる。仮に、抄紙後に、加熱や圧縮によりセパレータを薄葉化しようとする、合成繊維同士が圧着し、該圧着箇所が融着してフィルム状になるため、セパレータの抵抗が増大する。このため、このようなセパレータは、薄葉化が困難である。ここで、無機層（塗布層）で耐ショート性を担保し、不織布層（基材層）を極限まで薄く（繊維の堆積量を少なく）したとしても、耐ショート性を担保できる程の塗布層の厚さが基材層の厚さに加算されるため、薄葉化は困難である。また、無機層を塗布したセパレータは、セパレータ表面が摩擦されることにより、無機微粒子が脱落するという懸念もある。

10

【0016】

上述したように、電気化学素子を小型化するために、電気化学素子用セパレータの耐ショート性、抵抗、電解液含浸性、電解液保持性のバランスを維持しつつ、化学的安定性を有した薄いセパレータを提供することは困難であった。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、上述した問題点に鑑みてなされたものであり、セパレータの化学的安定性、抵抗、電解液含浸性、電解液保持性のバランスを維持しつつ薄葉化し、遮蔽性を向上させた電気化学素子用セパレータを提供するものである。また、該電気化学素子用セパレータを用いることで、小径化、低背化した、電気化学素子を提供するものである。

【0018】

本発明は、具体的には以下の構成を備える。

即ち、本発明の電気化学素子用セパレータは、叩解されたセルロース繊維と熱可塑性合成繊維とからなり、これら2つの繊維が混合されて抄紙された一層のセパレータであり、該セパレータの厚さが $5.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 、密度が $0.50 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ であり、平滑度が $500 \sim 2000$ 秒であり、透気抵抗度が 40 秒/100 ml 以下であり、厚さ $X (\mu\text{m})$ と透気抵抗度 $Y (\text{秒/100 ml})$ とが下記式2を満たすことを特徴とする。

30

$$\text{式2: } Y = 0.02X^2 - 1.2X + 22.5$$

【0019】

好ましくは、繊維中の溶剤紡糸セルロース繊維の含有量が $50 \sim 90$ 質量%であり、熱可塑性合成繊維の含有量が $10 \sim 50$ 質量%であることを特徴とする。

【0022】

さらに、上記熱可塑性合成繊維がポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、アクリル系繊維から選択される一種以上の繊維であることが好ましい。

40

【0023】

本発明の電気化学素子は、上記本発明の電気化学素子用セパレータが用いられている構成である。

また、本発明の電気化学素子は、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、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池から選択できる。

【発明の効果】

【0024】

50

上述の本発明によれば、セパレータの抵抗、電解液含浸性、電解液保持性を損なうことなく、耐ショート性を向上させ、薄葉化も可能となる。

また、本発明のセパレータを用いることで、電気化学素子の小型化にも寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例、比較例、従来例の各例のセパレータについて、厚さと透気抵抗度の関係を比較して示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の電気化学素子用セパレータは、叩解されたセルロース繊維と熱可塑性合成繊維とからなるセパレータである。セルロース繊維であれば、繊維を叩解するなどして、所望の繊維径にすることや、所望のフィブリル発生度合いに制御することが可能である。セルロース繊維の中でも、セパレータの低抵抗化の観点から、溶剤紡糸セルロース繊維がより好ましい。また、熱可塑性合成繊維の中でも、耐酸性や耐熱性、抄紙適性の観点から、ポリエチレンテレフタレートといったポリエステル系繊維や、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィン系繊維、ポリアクリロニトリルといったアクリル系繊維が好ましい。

【0027】

電気化学素子用セパレータの遮蔽性は、通常、厚さが厚くなるほど高くなり、厚さが薄くなるほど低くなる。

このため、セパレータの厚さと遮蔽性とは、正の相関関係を示すのが一般的である。

しかしながら、近年の電気化学素子の小型化要求に応えるために、セパレータを薄葉化していくと、セパレータの遮蔽性が不足し、電気化学素子のショート不良を抑制することが困難になってきた。

ここで、セパレータの遮蔽性向上と薄葉化を同時に達成することを目的に、繊維の過度な微細化や調厚加工等をする、セパレータの抵抗が上昇し、さらに機械的強度が低下する場合もある。

【0028】

本発明の電気化学素子用セパレータは、セパレータの厚さ X (μm)と透気抵抗度 Y (秒/100ml)との関係式が、次に示す式1を満足する、薄葉化と遮蔽性向上が同時に達成できるセパレータである。

$$\text{式1: } Y = 0.01X^2 - 0.6X + 11.5$$

【0029】

さらに、セパレータの厚さ X と透気抵抗度 Y とが、次に示す式2を満足するとき、セパレータの遮蔽性をさらに高めることができ、より好ましい。

$$\text{式2: } Y = 0.02X^2 - 1.2X + 22.5$$

【0030】

透気抵抗度とは、100mlの空気がシートを厚さ方向に通過するのに要する時間であり、透気抵抗度が高いほど、緻密なシートであることを示す。本発明では、透気抵抗度をセパレータの遮蔽性を測る指標とした。

遮蔽性の観点からは、セパレータの透気抵抗度は高いことが望ましいが、セパレータの密度等を考慮すると、実質的には40秒/100ml程度が上限になると考えられる。

【0031】

従来、上述したように、セパレータの抵抗や化学的安定性を維持しながら、薄葉化と遮蔽性向上とを両立することは困難であった。

本発明では、セパレータの透気抵抗度と厚さを制御し、上記式1のように、セパレータの厚さと透気抵抗度とを、所定の厚さ範囲において負の相関関係とすることで、遮蔽性向上と薄葉化を両立している。

【0032】

本発明のセパレータの厚さは、5.0~30.0 μm である。

10

20

30

40

50

セパレータの厚さが5.0 μm未満では、遮蔽性が良好な本発明のセパレータであっても、電気化学素子のショート不良を抑制できない場合がある。

一方、セパレータの厚さが30.0 μmを超過すると、本発明の目的である電気化学素子の小型化が達成できず、また、セパレータの抵抗も増大することで、電気化学素子の抵抗も増大する。

【0033】

本発明のセパレータの密度は、0.50 ~ 0.75 g/cm³である。

セパレータの密度が0.50 g/cm³未満では、セパレータを薄葉化した際の遮蔽性が不足する場合がある。

一方、密度が0.75 g/cm³を超過すると、セパレータを構成する繊維同士が圧着や融着し、セパレータの抵抗が増大する場合がある。

【0034】

本発明のセパレータは、熱可塑性合成繊維と、叩解された（即ち、叩解済みの）セルロース繊維とを、ともに用いている。

繊維は、叩解（水中での機械的せん断処理）により、フィブリル化しつつ微細化するので、セパレータの緻密性を向上させる。特に、溶剤紡糸セルロース繊維からは、微細なフィブリルを得ることができる。そして、このような叩解されたセルロース繊維を用いた上記式1を満足するセパレータは、セパレータの遮蔽性を最大限高めつつ薄葉化できる。

そして、熱可塑性合成繊維がセパレータの化学的安定性を向上させることで、セパレータに近年求められる、高温環境や電極近傍の酸性環境のような過酷な環境下での安定性も向上できる。

熱可塑性合成繊維は、水素結合を有さないため、シートの機械的強度を低下させる、或いは熱可塑性合成繊維が脱落するリスクがある。しかしながら、熱可塑性合成繊維とセルロース繊維とをともに用い、上記の式1を満足し、厚さ及び密度が上記の範囲内のセパレータは、セパレータを構成する繊維同士が非常に密に絡み合い、熱可塑性合成繊維によるセパレータの機械的強度の低下や、熱可塑性合成繊維のセパレータからの脱落を防止する。さらに、合成繊維がセルロースの水素結合を適度に阻害することにより、セパレータの抵抗増大を抑制できる。

【0035】

本発明のセパレータにおいて、繊維中のセルロース繊維の含有量は50 ~ 90質量%、熱可塑性合成繊維の含有量は10 ~ 50質量%の範囲が好ましい。

セルロース繊維の含有量が50質量%未満で、熱可塑性合成繊維の含有量が50質量%を超過すると、セパレータの緻密性が低下し、セパレータの遮蔽性を向上できず、また、セパレータから熱可塑性合成繊維の脱落が増加する場合がある。

セルロース繊維の含有量が90質量%を超過し、熱可塑性合成繊維の含有量が10質量%未満では、セパレータの化学的安定性が低下する場合がある。

【0036】

上述した本発明の電気化学素子用セパレータの構成は、例えば、叩解されたセルロース繊維と合成繊維とを混合してシートを作製した後に、ソフトカレンダーにより調厚することによって、製造することができる。

【0037】

ソフトカレンダー（樹脂ロールと金属ロールとの組合せによる加圧圧縮）は、加圧圧縮した際、樹脂ロールがごく僅かに変形し、面圧縮となる。面での圧縮であるため、加圧面に存在する繊維が、比較的自由に移動することができ、幹繊維もわずかに厚さ方向以外にも移動することができる。このため、厚さ方向のみでなく、面方向の緻密性も向上できる。つまり、仮に圧縮前のシートに、局所的に繊維が少ない箇所があったとしても、面圧縮による繊維の移動が起これば、この繊維が少ない箇所の緻密性を高めることができる。また、面圧縮により繊維自体の自由度があるため、セパレータを構成する繊維自体の変形や加圧劣化が少ない。加圧圧縮の際、ロールを加熱することで、この移動を補助してもよい。

一方、従来採用されてきたハードカレンダー（金属ロール同士による加圧圧縮）では、金

10

20

30

40

50

属ロールが変形しないため、線圧縮となり、セパレータを構成する繊維は厚さ方向の自由度しかなく、セパレータを構成する繊維自体への変形や加圧劣化が大きい。また、ロールを加熱した場合、さらに変形や加圧劣化が大きくなる。

【0038】

また、セパレータのシートの平滑度は、500～2000秒が好ましい。

平滑度が500秒以上のとき、セパレータの面方向の緻密性が非常に高いことを示す。平滑度が500秒以上の本発明のセパレータは、厚さ方向だけでなく面方向の緻密性も高いため、貫通孔や局所的に緻密性が低い箇所無く、セパレータ中に均質に繊維が充填されている。このため、平滑度が500秒以上のセパレータは、透気抵抗度を高くでき、上記の式2を満足させやすい。また、平滑度が高いセパレータは、セパレータの内部だけでなく、表層の面方向の緻密性も高い、例えばリチウムイオン二次電池では、充放電に伴い負極から正極に向けてデンドライト（樹状もしくは針状に析出したリチウムの結晶）が成長し、両極が電氣的に接触してショートに至る場合や、デンドライトがセパレータを突き破りショートに至る場合がある。しかしながら、表層の面方向の緻密性が高い本発明のセパレータでは、デンドライトの成長の基点となるような、局所的に繊維が存在しない箇所がない。このため、デンドライトの局所的な成長を防止でき、セパレータの耐ショート性向上につながる。また、セパレータ表層の緻密性が高いため、仮に電極箔粉等の異物や電極箔バリ等があった場合でも、これらがセパレータを突き刺して貫通し、ショートに至るリスクを低減できる。

一方、平滑度が500秒未満では、透気抵抗度、耐ショート性を一定以上に高くし難い

。そして、平滑度が2000秒を超過すると、熱可塑性合成繊維や溶融する場合や、合成繊維同士、或いは合成繊維とセルロース繊維とが融着する場合がある。これらの場合、セパレータ表面がフィルムのように液をはじく、電気化学素子の抵抗が増大する、電解液の含浸性や保持性が低下する等の不具合が起こる可能性がある。一方、平滑度が2000秒以下のセパレータは、加圧圧縮により熱可塑性合成繊維が溶融したり、合成繊維同士、或いは合成繊維とセルロース繊維とが融着したりすることがない。

このことから、セパレータの平滑度は、500～2000秒の範囲が好ましい。

なお、本実施の形態例における平滑度とは、ベック平滑度を指す。

【0039】

セパレータのフィブリル化率は、7.0～20.0%の範囲が好ましい。

セパレータのフィブリル化率が20.0%以下であれば、幹繊維の移動が起こりやすく、幹繊維同士が圧着して抵抗が増大することや、電解液の含浸性、保持性が低下することがない。一方、フィブリル化率が20.0%を超過すると、フィブリルにより幹繊維が強固に固定され、幹繊維の移動が阻害される。また、セパレータのフィブリル化率が7.0%以上であれば、繊維が適度に微細化されているため、セパレータの電解液の保持性を向上でき、また、耐ショート性も向上させることができる。一方、フィブリル化率が7.0%未満では、セパレータの電解液の保持性や耐ショート性の向上が困難になる。

このことから、セパレータのフィブリル化率は、7.0～20.0%の範囲が好ましい

。なお、本実施の形態例のフィブリル化率とは、「JIS P 8226-2 『パルプ - 光学的自動分析法による繊維長測定方法 - 第2部：非偏光法 (ISO 16065-2) 』」に規定された測定器を用いて測定した「Fibrillation」の値を指す。

【0040】

以下、本発明に係る電気化学素子用セパレータ、及び当該電気化学素子用セパレータを備えた電気化学素子の具体的な各種実施例、比較例等について、詳細に説明する。

【0041】

なお、本実施例では、全てセパレータを抄紙法により形成した湿式不織布としたが、セパレータの厚さXと透気抵抗度Yとが上記の式1を満足すれば、セパレータの形成方法は抄紙法に限定されるものではない。例えば、繊維分散液をキャストリング等によりシート

10

20

30

40

50

化する方法でも、問題ない。

【0042】

〔セパレータ及び電気化学素子の評価方法〕

セパレータ及び電気化学素子の具体的な特性は、以下の条件及び方法で行った。

【0043】

〔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(μm)を測定した。

10

【0044】

〔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、絶乾状態の坪量(g/m^2)を測定し、セパレータの密度(g/cm^3)を算出した。

【0045】

〔透気抵抗度〕

「JIS P 8117 『紙及び板紙 透気度及び透気抵抗度試験方法(中間領域) ガーレー法』」に規定された方法で、B形試験機を用いてセパレータの透気抵抗度を測定した。

20

【0046】

〔セパレータの平滑度〕

「JIS P 8119 『紙及び板紙 - ベック平滑度試験機による平滑度試験方法』」に従って、セパレータのベック平滑度(秒)を測定した。

【0047】

〔セパレータのフィブリル化率〕

「JIS P 8226-2 『パルプ - 光学的自動分析法による繊維長測定方法 - 第2部：非偏光法(ISO16065-2)』」に規定された測定器を用いて、セパレータシートを離解、分散した繊維を用いてフィブリル化率を測定した。

具体的には、「Kajaani Fiber Lab. 4」を用いて測定した「Fibrillation」の値を採用した。「Fibrillation」の値は、「Kajaani Fiber Lab. 4」の測定結果のCalculated Valuesシート、又は測定結果をテキストファイルで出力することで得ることができる。

30

なお、「Fibrillation」とは、水に分散させた繊維の投影面積を測定し、次に、フィブリルの投影面積を測定する。このフィブリルの投影面積を、繊維の投影面積で除すことで表される数値(%)を指す。本実施の形態例では、この「Fibrillation」の値をフィブリル化率とした。

【0048】

〔電気化学素子〕

両電極材料の間にセパレータを介在させ、巻回することで素子巻を作製した。

40

各電気化学素子は、この素子巻と電解液とをケースに封入することで得た。具体的には、アルミニウム電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池の各電気化学素子を、以下の方法で作製した。

【0049】

〔アルミニウム電解コンデンサの作製方法〕

エッチング処理及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巻を得た。この素子巻に電解液を含浸させ、ケースに入れた後に封口して、直径10mm、高さ20mm、定格電圧63V、定格容量120μFのアルミニウム電解コンデンサを作製した。

【0050】

50

〔電気二重層キャパシタの作製方法〕

活性炭電極とセパレータとを捲回し、電気二重層キャパシタ素子巻を得た。その素子巻を有底円筒状のアルミニウムケース内に収納し、プロピレンカーボネート溶媒に、電解質としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート溶解した電解液を注入し真空含浸を行った後、封口ゴムで封止した。このようにして、定格電圧2.5V、容量300F、直径35mm、高さ60mm電気二重層キャパシタを作製した。

【0051】

〔リチウムイオン二次電池の作製方法〕

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、負極材としてグラファイト電極を用い、セパレータと共に巻回し、リチウムイオン二次電池素子巻を得た。その素子巻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、プレス機で封口した。このようにして、定格電圧3.7V、定格容量3000mAh、直径18mm、高さ65mmのリチウムイオン二次電池を作製した。

【0052】

作製した各電気化学素子は、以下の方法により特性を測定した。なお、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。

【0053】

〔含浸性〕

作製した素子巻を用いて、以下の方法により含浸速度を測定した。それぞれの素子巻に、電解液を含浸させる際、電解液を注液、或いは素子を電解液に浸漬したときから、定格静電容量、または定格放電容量の80%に到達するまでの時間を計測し、含浸性の評価をした。

この測定は、素子巻製作時、それぞれの素子巻につき20回行い、その平均値を含浸時間とした。なお、含浸時に減圧等を行わずに測定した。

アルミニウム電解コンデンサでは、含浸時間が4分以内を「○」、4分を超過し、6分以内を「△」、6分を超過したものを「×」とした。

また、電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン二次電池では、含浸時間が10分以内を「○」、10分を超過し、15分以内を「△」、15分を超過したものを「×」とした。

【0054】

〔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。

【0055】

〔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、LCRメータを用いて、20で1kHzの周波数で測定した。

【0056】

〔内部抵抗〕

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ー第1部：品目別通則』」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。

また、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。

【0057】

〔加熱による容量変化率〕

高温環境下での特性劣化をはかることを目的に、電気化学素子の加熱による容量変化率

10

20

30

40

50

を求めた。

アルミニウム電解コンデンサの加熱による容量変化率は、以下の方法により求めた。

「JIS C 5101-1 『電子機器用固定コンデンサー第1部：品目別通則』」に規定された、「4.7 静電容量」の方法により、初期の静電容量を測定した。

次に、アルミニウム電解コンデンサを、160 環境下に250時間静置（加熱処理）した後、上述の方法で加熱処理後の静電容量を測定した。そして、加熱処理前後の静電容量を用いて、以下の式3により加熱による容量変化率を算出した。

$$\text{式3： } C = \{ 1 - (C1 - C2) / C1 \} \times 100$$

C：加熱による容量変化率（%）

C1：初期の容量（F）

C2：加熱後の容量（F）

10

【0058】

電気二重層キャパシタの加熱による容量変化率は、以下の方法により求めた。

「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、初期の静電容量を測定した。

次に、電気二重層キャパシタを、150 環境下に1時間静置（加熱処理）した後、上述の方法で加熱処理後の静電容量を測定した。そして、加熱処理前後の静電容量を用いて、式3により加熱による容量変化率を算出した。

【0059】

リチウムイオン二次電池の加熱による容量変化率は、以下の方法により求めた。

「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、初期の放電容量を測定した。

次に、リチウムイオン二次電池を、150 環境下に1時間静置（加熱処理）した後、上述の方法で加熱処理後の放電容量を測定した。そして、加熱処理前後の放電容量を用いて、以下の式4により加熱による容量変化率を算出した。

$$\text{式4： } C = \{ 1 - (C1 - C2) / C1 \} \times 100$$

C：加熱による容量変化率（%）

C1：初期の容量（mA）

C2：加熱後の容量（mA）

20

30

【0060】

以下、本発明に係る具体的な実施例、比較例及び従来例について説明する。

なお、各実施例のセパレータは、セルロース繊維として、溶剤紡糸セルロース繊維（以下、リヨセル繊維）を使用し、抄紙機による抄紙法にてセパレータを得た。

【0061】

（実施例1）

90質量%のリヨセル繊維を叩解し、10質量%の、繊維径2.0 μm、長さ2mmのポリエチレンテレフタレート繊維（以下、PET繊維）と混合して長網抄紙することで、坪量3.0 g/m²、厚さ9.0 μmのシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ5.0 μm、密度0.60 g/cm³のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は17.4秒/100mlであり、フィブリル化率は7.1%、ベック平滑度は516.9秒であった。

【0062】

（実施例2）

50質量%のリヨセル繊維を叩解し、50質量%の、繊維径2.5 μm、長さ3mmのPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量12.0 g/m²、厚さ32.5 μmのシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ20.0 μm、密度0.60 g/cm³のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は6.6秒/100mlであり、フィブリル化率は9.8%、ベック平滑度は805.6秒であった。

40

50

【0063】

(実施例3)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、長さ4mmのPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $22.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $60.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $30.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $37.9\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 14.7% 、ベック平滑度は 1546.7秒 であった。

【0064】

(実施例4)

75質量%のリヨセル繊維を叩解し、25質量%の、繊維径 $15\mu\text{m}$ 、長さ5mmのポリプロピレン繊維(以下、PP繊維)と混合して円網抄紙することで、坪量 $15.6\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $30.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.52\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $4.7\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 8.0% 、ベック平滑度は 643.4秒 であった。

【0065】

(実施例5)

80質量%のリヨセル繊維を叩解し、20質量%の、繊維径 $4\mu\text{m}$ 、長さ3mmのアクリル繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $7.0\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $17.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $10.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $13.0\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 12.5% 、ベック平滑度は 1217.8秒 であった。

【0066】

(実施例6)

75質量%のリヨセル繊維を叩解し、25質量%の、繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、長さ3mmのPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $4.2\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $10.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $6.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $38.4\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 19.8% 、ベック平滑度は 1922.3秒 であった。

【0067】

(実施例7)

75質量%のリヨセル繊維を叩解し、25質量%の、繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、長さ3mmのPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $10.2\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $25.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $15.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $33.6\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 17.6% 、ベック平滑度は 1721.2秒 であった。

【0068】

(実施例8)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、長さ3mmのPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $12.0\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $30.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $20.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $22.0\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 11.3% 、ベック平滑度は 1096.7秒 であった。

【0069】

(実施例9)

10

20

30

40

50

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $17.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $42.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $25.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $27.9\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 13.9% 、ベック平滑度は 993.1秒 であった。

【0070】

(実施例10)

75質量%のリヨセル繊維を叩解し、25質量%の、繊維径 $2\mu\text{m}$ 、長さ 2mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $3.3\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $9.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $6.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $10.0\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 18.5% 、ベック平滑度は 432.0秒 であった。

【0071】

(実施例11)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $9.0\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $23.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $15.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $6.0\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 12.2% 、ベック平滑度は 467.9秒 であった。

【0072】

(実施例12)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して円網抄紙することで、坪量 $12.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $35.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $25.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $3.1\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 9.5% 、ベック平滑度は 401.2秒 であった。

【0073】

(比較例1)

30質量%のリヨセル繊維を叩解し、70質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $19.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $45.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $30.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $16.9\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 9.4% 、ベック平滑度は 2361.1秒 であった。

【0074】

(比較例2)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $19.3\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $45.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $35.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は $5.4\text{秒}/100\text{ml}$ であり、フィブリル化率は 5.5% 、ベック平滑度は 703.0秒 であった。

【0075】

(比較例3)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $2\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $1.8\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $5.0\mu\text{m}$ のシートを

10

20

30

40

50

得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $3.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 13.0 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 13.5% 、ベック平滑度は 1512.5 秒であった。

【0076】

(比較例4)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して円網抄紙することで、坪量 $15.0\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $40.0\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $25.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 1.6 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 12.3% 、ベック平滑度は 1269.7 秒であった。

【0077】

(比較例5)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して円網抄紙することで、坪量 $10.5\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $25.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $15.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 3.1 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 16.6% 、ベック平滑度は 1013.5 秒であった。

【0078】

(比較例6)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $15.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $10.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 5.5 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 7.7% 、ベック平滑度は 612.0 秒であった。

【0079】

(比較例7)

70質量%のリヨセル繊維を叩解し、30質量%の、繊維径 $3\mu\text{m}$ 、長さ 3mm のPET繊維と混合して長網抄紙することで、坪量 $2.3\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $6.5\mu\text{m}$ のシートを得た。このシートを、ソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $3.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 38.9 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 19.5% 、ベック平滑度は 1997.3 秒であった。

【0080】

(従来例1)

リヨセル繊維を高度に叩解し、円網抄紙することで、厚さ $30.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 2.1 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 21.2% 、ベック平滑度は 115.3 秒であった。

なお、このセパレータは、抄紙のみで形成し、調厚処理はしていない。

【0081】

(従来例2)

従来例1のセパレータをソフトカレンダーにより調厚し、厚さ $20.0\mu\text{m}$ 、密度 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 3.3 秒/ 100ml であり、フィブリル化率は 21.2% 、ベック平滑度は 321.1 秒であった。

【0082】

10

20

30

40

50

(従来例 3)

70 質量%のリヨセル繊維を叩解し、30 質量%の、繊維径 2.5 μm 、長さ 3 mm の PET 繊維と混合して長網抄紙することで、厚さ 30.0 μm 、密度 0.40 g/cm^3 のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 4.7 秒 / 100 ml であり、フィブリル化率は 25.5%、ベック平滑度は 112.3 秒であった。

【0083】

(従来例 4)

70 質量%のリヨセル繊維を叩解し、30 質量%の、繊維径 2.5 μm 、長さ 2 mm の PET 繊維と混合し、長網抄紙することで、坪量 30.0 g/m^2 、厚さ 75.0 μm のシートを得た。このシートを、ハードカレンダにより調厚し、厚さ 30.0 μm 、密度 1.00 g/cm^3 のセパレータを得た。

このセパレータの透気抵抗度は 31.2 秒 / 100 ml であり、フィブリル化率は 8.3%、ベック平滑度は 1646.5 秒であった。

【0084】

(従来例 5)

厚さ 30.0 μm 、坪量 19 g/m^2 のポリエチレン製微多孔膜を、セパレータとした。このセパレータの密度は、0.63 g/cm^3 であった。

このセパレータは、繊維からなるセパレータでないため、フィブリル化率は測定できない。このセパレータの透気抵抗度は 135.1 秒 / 100 ml、ベック平滑度は 6764.8 秒であった。

【0085】

(従来例 6)

従来例 4 のセパレータを基材とし、基材両面に酸化アルミニウム粉末を塗布乾燥することで、厚さ 35.0 μm 、密度 0.81 g/cm^3 のセパレータを得た。なお、酸化アルミニウム粉末を基材に保持させるため、ポリフッ化ビニリデンバインダを用いた。

このセパレータは、従来例 4 のセパレータに無機層を設けたセパレータであるため、フィブリル化率は測定していない。このセパレータの透気抵抗度は 169.0 秒 / 100 ml であった。ベック平滑度は、測定中に無機粉末が徐々に脱落していき、正確な測定ができなかった。

【0086】

各実施例、比較例、従来例のセパレータの評価結果を、表 1 に示す。

また、各例のセパレータを用いて作製した電気化学素子の評価結果を、表 2 に示す。

【0087】

10

20

30

【表 1】

	セパレータ					
	繊維含有量	厚さ	密度	透気抵抗度	フィブリル化率	バック平滑度
	%	μm	g/cm ³	秒/100ml	%	秒
実施例1	リヨセル90 PET10	5	0.60	17.4	7.1	516.9
実施例2	リヨセル50 PET50	20	0.60	6.6	9.8	805.6
実施例3	リヨセル70 PET30	30	0.75	37.9	14.7	1546.7
実施例4	リヨセル75 PP25	30	0.52	4.7	8.0	643.4
実施例5	リヨセル80 アクリル20	10	0.70	13.0	12.5	1217.8
実施例6	リヨセル75 PET25	6	0.70	38.4	19.8	1922.3
実施例7	リヨセル75 PET25	15	0.68	33.6	17.6	1721.2
実施例8	リヨセル70 PET30	20	0.60	22.0	11.3	1096.7
実施例9	リヨセル70 PET30	25	0.70	27.9	13.9	993.1
実施例10	リヨセル75 PET25	6	0.55	10.0	18.5	432.0
実施例11	リヨセル70 PET30	15	0.60	6.0	12.2	467.9
実施例12	リヨセル70 PET30	25	0.50	3.1	9.5	401.2
比較例1	リヨセル30 PET70	30	0.65	16.9	9.4	2361.1
比較例2	リヨセル70 PET30	35	0.55	5.4	5.5	703.0
比較例3	リヨセル70 PET30	3	0.60	13.0	13.5	1512.5
比較例4	リヨセル70 PET30	25	0.60	1.6	12.3	1269.7
比較例5	リヨセル70 PET30	15	0.70	3.1	16.6	1013.5
比較例6	リヨセル70 PET30	10	0.60	5.5	7.7	612.0
比較例7	リヨセル70 PET30	3	0.75	38.9	19.5	1997.3
従来例1	リヨセル100	30	0.40	2.1	21.2	115.3
従来例2	リヨセル100	20	0.60	3.3	21.2	321.1
従来例3	リヨセル70 PET30	30	0.40	4.7	25.5	112.3
従来例4	リヨセル70 PET30	30	1.00	31.2	8.3	1646.5
従来例5	-	30	0.63	135.1	-	6764.8
従来例6	-	35	0.81	169.0	-	-

10

20

30

【 0 0 8 8 】

【 表 2 】

	アルミニウム電解コンデンサ			電気二重層キャパシタ			リチウムイオン二次電池					
	ショート不良率 %	インピーダンス mΩ	含浸性	加熱後の容量変化率 %	ショート不良率 %	内部抵抗 mΩ	含浸性	加熱後の容量変化率 %	ショート不良率 %	内部抵抗 mΩ	含浸性	加熱後の容量変化率 %
実施例1	0	112	○	10	0	0.30	○	10	0	45	○	14
実施例2	0	124	○	8	0	0.36	○	9	0	50	○	12
実施例3	0	135	○	9	0	0.40	○	9	0	57	○	14
実施例4	0	125	○	8	0	0.38	○	7	0	52	○	11
実施例5	0	119	○	7	0	0.33	○	7	0	48	○	10
実施例6	0	113	○	11	0	0.31	○	11	0	45	○	17
実施例7	0	129	○	10	0	0.39	○	10	0	52	○	16
実施例8	0	120	○	7	0	0.35	○	7	0	49	○	12
実施例9	0	130	○	8	0	0.47	○	8	0	55	○	11
実施例10	0	102	○	15	0.3	0.25	○	15	0.4	39	○	23
実施例11	0	105	○	11	0.3	0.26	○	11	0.2	40	○	18
実施例12	0	109	○	16	0.1	0.29	○	16	0.1	42	○	24
比較例1	2.3	221	△	22	3.1	0.60	△	25	4.6	90	△	34
比較例2	0.1	230	○	20	0.5	0.62	○	20	0.5	90	○	30
比較例3	1.9	116	○	9	2.5	0.31	○	7	4.4	47	○	16
比較例4	0.3	114	○	9	0.6	0.30	○	8	0.6	46	○	18
比較例5	0.2	112	○	9	0.9	0.31	○	8	0.8	46	○	18
比較例6	0.7	111	○	8	1.1	0.30	○	7	1.0	45	○	17
比較例7	1.3	122	○	8	1.7	0.36	○	7	3.2	53	○	17
従来例1	0	190	△	23	0.7	0.58	△	24	1.1	89	△	31
従来例2	0	202	△	23	0.5	0.61	△	23	0.6	95	△	31
従来例3	0	182	○	20	0.9	0.55	○	19	2	84	○	30
従来例4	0	280	×	29	0	0.71	×	26	0	92	×	33
従来例5	0	245	×	-	0	0.75	×	-	0	95	×	-
従来例6	0	295	×	-	0	0.84	×	-	0	106	×	-

10

20

30

【 0 0 8 9 】

また、表 1 の実施例、比較例、従来例の各例のセパレータについて、厚さと透気抵抗度の関係を比較して、図 1 に示す。図 1 において、1 の線は本発明のセパレータの厚さの下限、2 の線は本発明のセパレータの厚さの上限、3 の線は本発明のセパレータの透気抵抗度の上限、1 1 の線は式 1 の境界線、1 2 の線は式 2 の境界線を、それぞれ示す。

40

【 0 0 9 0 】

表 2 からわかる通り、各実施例の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ない。電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン二次電池のショート不良率も、0.5%未満であり、十分に低い。また、従来例の電気化学素子と比べ、インピーダンスや内部抵抗も低減できている。そして、含浸性も全て「○」であり、さらに、各実施例のアルミニウム電解コンデンサ及び電気二重層キャパシタの静電容量の変化率も20%以下、リチウムイオン二次電池の放電容量の変化率も30%以下と、良好である。

【 0 0 9 1 】

比較例 1 のセパレータは、熱可塑性合成繊維の含有量が70質量%と多く、セルロース

50

繊維の含有量が30質量%と少ない。そして、比較例1のセパレータを用いた各電気化学素子では、セパレータのベック平滑度が2361.1秒と高いにもかかわらず、ショート不良が発生している。これは、セルロース繊維の含有量が少なくなった結果、セパレータの緻密性が低下したことが原因と考えられる。また、ベック平滑度が高いため、電気化学素子のインピーダンスや内部抵抗も、各従来例と同等の水準であり、電気化学素子加熱後の容量変化率も低減していない。これは、電解液の保持量、及び保持性を向上できなかったことが原因と考えられる。

比較例1と各実施例との比較から、熱可塑性合成繊維の含有量は50質量%以下、セルロース繊維の含有量は50質量%以上が好ましいとわかる。また、ベック平滑度は2000秒以下が好ましいとわかる。

【0092】

比較例2のセパレータは、厚さが35 μm である。このため、セパレータのフィブリル化率が5.5%と低いにも関わらず、電気化学素子のインピーダンスや内部抵抗が高く、各従来例と同等の水準となった。

また、各実施例のセパレータは、比較例2のセパレータと比べフィブリル化率が高いため、電解液の保持性、及び緻密性が高く、加熱後の容量変化率、及びショート不良率を低減できている。

比較例2と各実施例との比較から、セパレータの厚さは30.0 μm 以下が好ましいとわかる。また、フィブリル化率は7.0%以上が好ましいとわかる。

【0093】

比較例3のセパレータは、厚さが3.0 μm である。そして、このセパレータを用いた電気化学素子では、ショート不良が発生している。比較例3と各実施例との比較から、セパレータの厚さは5.0 μm 以上が好ましいとわかる。

【0094】

比較例4のセパレータは、厚さが25.0 μm 、透気抵抗度が1.6秒/100mlである。また、比較例5のセパレータは、厚さが15.0 μm 、透気抵抗度が3.1秒/100mlである。さらに、比較例6のセパレータは、厚さが10.0 μm 、透気抵抗度が5.5秒/100mlである。比較例4乃至比較例6のセパレータは、上記の式1を満足しない。

そして、これらのセパレータを用いた電気化学素子では、ショート不良が発生している。

各実施例と比較例4乃至比較例6との比較から、式1を満足することで、セパレータの遮蔽性を向上し、電気化学素子のショート不良を低減できるとわかる。

【0095】

比較例7のセパレータは、比較例3と同じく厚さが3.0 μm である。このセパレータは、比較例3と比べ透気抵抗度が大幅に高いが、このセパレータを用いた電気化学素子で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薄すぎた場合、セパレータの透気抵抗度を高くしても、遮蔽性を向上できないことがわかる。

【0096】

従来例1のセパレータは、セルロース繊維のみからなるセパレータである。

従来例1と各実施例との比較から、合成繊維を含有した本発明のセパレータを用いることで、加熱後の容量変化率を低減できることがわかる。これは、合成繊維によりセパレータの電解液に対する化学的安定性が向上したためと考えられる。このことから、熱可塑性繊維の含有量は10質量%以上、セルロース繊維の含有量は90質量%以下が好ましいとわかる。また、各実施例の電気化学素子は、従来例1の電気化学素子と比べ抵抗が低い。これは、合成繊維がセルロースの水素結合を適度に阻害したことが理由と考えられ、この点からも、合成繊維を含有するメリットが大きいとわかる。

そしてまた、従来例1のセパレータは、密度が0.40 g/cm^3 と低いため、このセパレータを用いた電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン二次電池ではショート不良が発生している。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

従来例 2 のセパレータは、従来例 1 のセパレータをソフトカレンダにより調厚したセパレータである。このセパレータは、調厚により透気抵抗度が上昇しているが、それでもこのセパレータを用いた電気二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池では、ショート不良が発生している。ここで、仮に従来例 1 及び従来例 2 のセパレータに用いるセルロース繊維の叩解をさらに行い、耐ショート性を向上させた場合、電気化学素子の抵抗がさらに増大することが予想される。

【 0 0 9 8 】

従来例 3 のセパレータは、緻密性を高めるため、繊維を高度に微細化しており、セパレータのフィブリル化率は 25.5% と高いが、調厚加工を施しておらず、密度は 0.40 g/cm³ と低い。

そして、各実施例のセパレータを用いた電気化学素子は、従来例 3 のセパレータを用いた電気化学素子と比べショート不良率が低い。

従来例 3 と各実施例との比較から、セパレータの密度は 0.50 g/cm³ 以上が好ましいとわかる。

【 0 0 9 9 】

従来例 4 のセパレータは、密度が 1.00 g/cm³ である。これは、セパレータを構成する繊維同士が、過度の圧縮により部分的にフィルム状に結着して一体化したためであり、従来例 4 の電気化学素子のインピーダンスや内部抵抗は、高い。また、従来例 4 の電気化学素子の含浸性は「x」である。従来例 4 と各実施例との比較から、セパレータの密度は 0.75 g/cm³ 以下が好ましいとわかる。

【 0 1 0 0 】

従来例 5 及び従来例 6 のセパレータは、ポリエチレン製微多孔膜である。従来例 6 のセパレータは、従来例 5 のセパレータに無機塗工を施し、耐熱性を高めているが、従来例 5、従来例 6 とともに、加熱後の容量変化率の試験後は、電気化学素子として機能していなかった。一方、各実施例の電気化学素子は、加熱処理による若干の容量減少は見られたが問題なく作動している。

このことから、セルロース繊維を含有した本発明のセパレータを用いることで、電気化学素子の耐熱性を向上できるとわかる。

また、従来例 6 の無機粉末を塗布したセパレータは、ベック平滑度の測定中に無機粉末が徐々に脱落したため、正確に測定できなかった。

このことから、これらのようなセパレータは、セパレータとして電気化学素子に使用する際にも、無機粉末が脱落することが懸念される。

【 0 1 0 1 】

そして、実施例 1 乃至実施例 9 と、実施例 10 乃至実施例 12 とを比較すると、実施例 1 乃至実施例 9 の各電気化学素子では、ショート不良が発生していないのに対し、実施例 10 乃至実施例 12 の電気二重層キャパシタ及びリチウムイオン二次電池では、わずかにショート不良が発生した。

実施例 1 乃至実施例 9 のセパレータは、ベック平滑度が 500 秒以上の、面方向の緻密性が非常に高いセパレータであり、遮蔽性が良好な、式 2 を満足するセパレータである。

このことから、式 1 だけでなく、式 2 を満足することで、セパレータの遮蔽性をさらに向上できるとわかる。

【 0 1 0 2 】

図 1 において、式 1 の境界線 (11) は、実施例 10 乃至実施例 12 の各例の値に沿って、これらの各例の値のすぐ下を通っている。また、式 2 の境界線 (12) は、実施例 1 と実施例 2 と実施例 5 の各例の値に沿って、これら各例の値のすぐ下を通っている。

図 1 の式 1 の境界線 11 の付近の実施例 10 乃至実施例 12 の評価結果と式 1 の境界線 11 の下の比較例 4 乃至比較例 6 の評価結果から、式 1 を満たすことにより、ショート不良を低減できることがわかる。また、式 2 の境界線 12 の付近の実施例 1, 2, 5 の評価結果と式 2 の境界線 12 の下の実施例 10 乃至実施例 12 の評価結果から、式 2 を満たす

10

20

30

40

50

ことにより、さらにショート不良を低減できることがわかる。

【0103】

以上説明した通り、本発明のセパレータは、厚さが $5.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 、密度が $0.50 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ であり、厚さ $X (\mu\text{m})$ と透気抵抗度 $Y (\text{秒}/100\text{ml})$ とが下記式1を満たすことを特徴とする電気化学素子用セパレータである。

$$\text{式1: } Y = 0.01X^2 - 0.6X + 11.5$$

【0104】

各実施例のセパレータは、多くの従来例のセパレータ以下の厚さであり、薄いにも関わらず、ショート不良率が低い。

本発明のセパレータを用いることで、セパレータの抵抗、電解液含浸性、電解液保持性を損なうことなく、耐ショート性を向上させ、薄葉化も可能となり、ひいては電気化学素子の小型化にも寄与できる。

10

【0105】

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

本発明に係る電気化学素子において、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とはなく、種々の材料を用いることができる。

また、本発明の電気化学素子用セパレータは、本実施の形態例で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、ナトリウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二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

【符号の説明】

【0106】

1 厚さの下限、2 厚さの上限、3 透気抵抗度の上限、11 式1の境界線、12 式2の境界線

【要約】

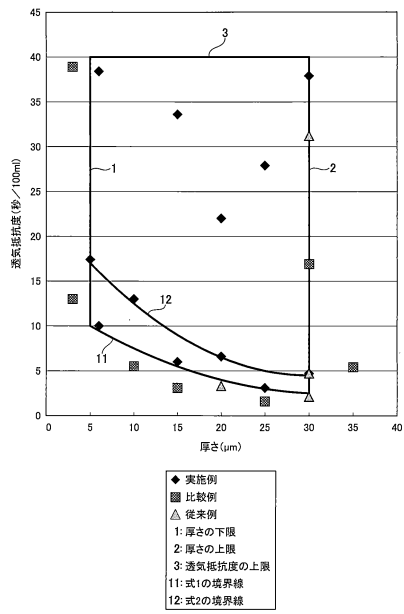
【課題】セパレータの耐ショート性、抵抗、電解液含浸性、電解液保持性のバランスを維持しつつ、化学的安定性を有した薄い電気化学素子用セパレータを提供する。

【解決手段】一対の電極間に介在して両極を隔離し、電解液を保持する電気化学素子用セパレータであって、叩解されたセルロース繊維と熱可塑性合成繊維とからなり、該セパレータの厚さが $5.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 、密度が $0.50 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ であり、厚さ $X (\mu\text{m})$ と透気抵抗度 $Y (\text{秒}/100\text{ml})$ とが、式1： $Y = 0.01X^2 - 0.6X + 11.5$ を満たす電気化学素子用セパレータを構成する。

30

【選択図】図1

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 西森 雄平
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 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 宮田 透

- (56)参考文献 特開2011-187515(JP,A)
特開2015-088461(JP,A)
国際公開第2013/054936(WO,A1)
特開2015-088703(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------------|
| H01M | 2/14 - 2/18 |
| H01G | 9/02 |
| H01G | 11/52 |