

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3971905号
(P3971905)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 G 9/02 (2006.01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 C

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 2/16 L

H O 1 M 2/16 P

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-249795 (P2001-249795)
 (22) 出願日 平成13年8月21日(2001.8.21)
 (65) 公開番号 特開2003-59766 (P2003-59766A)
 (43) 公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)
 審査請求日 平成16年7月12日(2004.7.12)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 佃 貴裕
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 (72) 発明者 高岡 和千代
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 審査官 岸本 泰広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学素子用セパレーターおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に全芳香族ポリエステル繊維が10%以上存在し、反対側表面に全芳香族ポリアミド繊維が10%以上存在する湿式不織布からなることを特徴とする電気化学素子用セパレーター。

【請求項2】

全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維の少なくとも一部が繊維径1 μm以下にフィブリル化されてな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ー。

【請求項3】

全芳香族ポリエステル繊維を10%以上含有する層と全芳香族ポリアミド繊維を10%以上含有する層を抄き合わせて製造することを特徴とする電気化学素子用セパレーターの製造方法。

【請求項4】

150 ~ 250 で熱処理することを特徴とする請求項3記載の電気化学素子用セパレーターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、電解液保持性、耐電極性に優れる電気化学素子用セパレーターに関する

10

20

るものである。本発明における電気化学素子とは、一次電池、二次電池、電解コンデンサー、電気二重層キャパシターなどを指す。これらの電気化学素子に用いられる電解液は水溶液系、有機電解液系の何れでも良い。

【0002】

【従来の技術】

各種電池や電気二重層キャパシターなどの電気化学素子に用いられるセパレーターに要求される最も重要な特性として電解液保持性が挙げられる。この電解液保持性が低い場合には、電気化学素子の内部抵抗が高くなってしまい、その結果、電気化学素子の容量不足、電圧低下、短寿命化などの問題が生じる。

【0003】

本発明者らは、特開平9-27311号公報において、ガス透過性および電解液保持性に優れ、ピンホールがなく、内部短絡を防止することができる電池セパレーター用不織布を提供することを目的とし、少なくとも一部が繊維径1 μm 以下にフィブリル化された有機繊維を含有してなり、且つ透気度が100 mmHg以上である電池セパレーター用不織布を開示している。

【0004】

電解コンデンサーや電気二重層キャパシターなどは、電極の活性を上げる目的で、電極とセパレーターを一緒に巻き付けた状態または積層した状態で150以上の高温で数時間～1日程度処理することが一般に行われている。最近では処理温度がますます高くなる傾向にある。そのため、ポリオレフィンの多孔質体では溶融してしまい、セルロース繊維からなる多孔質体では炭化するため、これらの素材以外のセパレーターが要望されている。

【0005】

また、電気化学素子の電極表面は、電解液や電圧との関係によって、一方の極で強い酸化力が発生し、他方の極で強い還元力が発生するため、電極と接触しているセパレーター表面に存在する繊維が酸化または還元されてしまい、電気化学素子の性能を劣化させてしまう場合がある。例えば、ポリアミド繊維は比較的酸に弱いいため、酸化されやすく、ポリエステル繊維は比較的アルカリに弱く、還元されやすい傾向がある。そのため、電極の極性に対する耐性を備えた繊維を選択する必要がある。

【0006】

以上の理由から耐熱性、電解液保持性、耐電極性の3つの特性に優れるセパレーターが求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち、本発明の目的は、耐熱性、電解液保持性、耐電極性に優れる電気化学素子用セパレーターを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、耐熱性に優れる有機繊維を含有してなる湿式不織布について、表裏面の繊維構成を変える検討を重ねた結果、耐熱性、電解液保持性、耐電極性の3特性に優れる電気化学素子用セパレーターを実現できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0009】

即ち本発明は、表面に全芳香族ポリエステル繊維が10%以上存在し、反対側表面に全芳香族ポリアミド繊維が10%以上存在する湿式不織布からなることを特徴とする電気化学素子用セパレーターである。

【0010】

本発明においては、全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維の少なくとも一部が繊維径1 μm 以下にフィブリル化されてなることが好ましい。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明は、全芳香族ポリエステル繊維を10%以上含有する層と全芳香族ポリアミド繊維を10%以上含有する層を抄き合わせて製造することを特徴とする電気化学素子用セパレーターの製造方法である。

【0012】

本発明の電気化学素子用セパレーターの製造方法としては、150 ~ 250 で熱処理することが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電気化学素子用セパレーターおよびその製造方法について詳細に説明する。

10

【0014】

本発明における電気化学素子とは、マンガン乾電池、アルカリマンガン電池、酸化銀電池、リチウム電池、鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池、ニッケル - 水素蓄電池、ニッケル - 亜鉛蓄電池、酸化銀 - 亜鉛蓄電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、各種のゲル電解質電池、亜鉛 - 空気蓄電池、鉄 - 空気蓄電池、アルミニウム - 空気蓄電池、燃料電池、太陽電池、ナトリウム硫黄電池、ポリアセン電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサともいう）などを指す。ここで、コンデンサまたはキャパシタとは、対向する2つの電極間に誘電体または電気二重層を挟んだ形で構成されてなる蓄電機能を有するものである。前者はアルミ電解コンデンサやタンタル電解コンデンサが挙げられ、後者は電気二重層キャパシタが挙げられる。電気二重層キャパシタの電極としては、一対の分極性電極、片方が分極性電極でもう片方が非分極性電極の組み合わせの何れでも良い。

20

【0015】

本発明に用いられる全芳香族ポリエステル繊維とは、全芳香族ポリエステル樹脂を溶融紡糸したものである。全芳香族ポリエステル樹脂としては、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸の3つのモノマーを組み合わせて、組成比を変えて合成される。例えばp - ヒドロキシ安息香酸と2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸との共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。全芳香族ポリエステル繊維は、一般的に融点が280以上で耐熱性に優れるため好ましい。

【0016】

本発明に用いられる全芳香族ポリアミド繊維は、全芳香族ポリアミド樹脂を紡糸してなるものである。全芳香族ポリアミド繊維の中でも耐熱性に優れるパラアラミド繊維が好ましい。パラアラミド繊維としては、ポリ - p - フェニレンテレフタルアミド、ポリ - p - ベンズアミド、ポリ - p - アミドヒドラジド、ポリ - p - フェニレンテレフタルアミド - 3, 4 - ジフェニルエーテルテレフタルアミドなどを紡糸して繊維化したものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0017】

本発明の電気化学素子用セパレーターは、表面に全芳香族ポリエステル繊維が10%以上存在し、反対側表面に全芳香族ポリアミド繊維が10%以上存在することを特徴とする。電気化学素子用セパレーターの各表面に各繊維が10%以上存在することによって、耐熱性に優れる電気化学素子用セパレーターが得られる。

40

【0018】

本発明における全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維の繊維度としては、0.05 d t e x ~ 5 d t e x が好ましく、0.05 d t e x ~ 3 d t e x がより好ましい。

【0019】

本発明における全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミドは、少なくとも一部が繊維径1 μ m以下にフィブリル化されてなることが好ましい。両繊維のフィブリル化は、少なくとも高圧ホモジナイザーを用いて行い、主に繊維軸と平行な方向に非常に細かく分割された部分を持ち、少なくとも一部が繊維径1 μ m以下の状態を指す。少なくとも高

50

圧ホモジナイザーを用いてという意味は、高圧ホモジナイザーだけを用いても良いし、高圧ホモジナイザーとそれ以外の装置、例えば、リファイナー、ビーター、摩砕装置などを組み合わせて用いても良いということである。高圧ホモジナイザーを用いてフィブリル化された有機繊維は、繊維径分布が相対的に狭く、均一性が高い特徴を有する。繊維径は電子顕微鏡観察により確認することができる。全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維の少なくとも一部が繊維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されてなることによって、該繊維の比表面積が増大するため、電気化学素子用セパレーターの耐熱性と電解液保持性がさらに向上する利点がある。

【0020】

本発明においては、高圧ホモジナイザーを用いずに、例えば、リファイナー単独、ビーター単独、摩砕装置単独、あるいはこれら装置を組み合わせて用いて微細化された有機繊維のことをパルプと定義して明確に区別する。また、本発明におけるフィブリルは、フィブリッドとも異なる。フィブリッドとは、米国特許第 5 8 3 3 8 0 7 号明細書や米国特許第 5 0 2 6 4 5 6 号明細書に明記されているように、平均長さ $0.2\text{ mm} \sim 1\text{ mm}$ 、長さと巾のアスペクト比が $5:1 \sim 10:1$ のフィルム状粒子で繊維状ではない。本発明におけるフィブリルは、少なくとも一部が、すなわち分割された部分が繊維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば良い。フィブリル化の程度の目安としては、長さと巾のアスペクト比が $20:1 \sim 10000:1$ 、カナダ標準形濾水度が $0\text{ ml} \sim 500\text{ ml}$ である。

【0021】

本発明における高圧ホモジナイザーとは、対象物に少なくとも 10 kg/cm^2 以上、好ましくは $200 \sim 1000\text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $400 \sim 1000\text{ kg/cm}^2$ の圧力を加えてオリフィスを通過させ、急速に減圧、減速させることにより生じる剪断力をもって対象物を微細化することができる装置である。有機繊維の場合は、この剪断力によって、主として繊維軸と平行な方向に引き裂き、ほぐすような力として与えられ、次第にフィブリル化する。具体的には、有機繊維を繊維長 5 mm 以下、好ましくは 3 mm 以下に切断したものを原料とし、これを水に分散させて懸濁液とする。懸濁液の濃度は質量百分率で最大 25% 、好ましくは $1 \sim 10\%$ であり、さらに好ましくは、 $1 \sim 2\%$ である。この懸濁液を高圧ホモジナイザーに導入し、少なくとも 10 kg/cm^2 、好ましくは $200 \sim 1000\text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $400 \sim 1000\text{ kg/cm}^2$ の圧力を加え、この操作を数回～数十回繰り返し高圧ホモジナイザーに通過させる。場合によって、界面活性剤など薬品を添加して処理しても良い。

【0022】

本発明の電気化学素子用セパレーターは、全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維以外にも、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリベンズイミダゾール(PBI)などからなる単繊維、複合繊維、これらの中から2種以上を組み合わせる分割型複合繊維を含有しても良い。

【0023】

これらの有機繊維の繊維長としては、 $1 \sim 30\text{ mm}$ が好ましく、 $1 \sim 10\text{ mm}$ がより好ましい。繊維長が 1 mm より短いと、フィブリル化繊維の捕捉能が低下し、 30 mm より長くなると繊維同士がよれて電気化学素子用セパレーターの厚みむらが生じやすくなる。繊維径は $0.05\text{ d tex} \sim 3\text{ d tex}$ が好ましい。

【0024】

本発明の電気化学素子用セパレーターは、フィブリル化セルロース繊維やバクテリアセルロースを含有しても良い。これらの繊維は、水素結合により自他繊維との接着力が強いため、引張強度や突刺強度など機械的強度に優れる電気化学素子用セパレーターが得られる。

【0025】

ここで、フィブリル化セルロース繊維とは、リントーをはじめとする各種パルプ、リント、溶剤紡糸セルロースなどを原料とし、少なくとも高圧ホモジナイザーを用いて主に繊維軸と平行な方向に分割、微細化されて製造されたものを指し、セルロース繊維１本１本のほとんどが繊維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、平均繊維長が 2 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下である。高圧ホモジナイザーだけでフィブリル化されたものでも良いが、高圧ホモジナイザーとその他の装置、例えばリファイナー、ビーター、摩砕装置などを組み合わせて処理し、フィブリル化されたものでも良い。

【 0 0 2 6 】

本発明における電気化学素子用セパレーター中のフィブリル化セルロース繊維の含有量は 8% 以下が好ましい。フィブリル化セルロース繊維は、他の繊維に絡みつくため、繊維間の結合力を強め、結果として電気化学素子用セパレーターの引張強度が強くなる。さらにフィブリル化セルロース繊維が水素結合による自己結着力により膜を形成する場合には、電気化学素子用セパレーターにピンホールができにくくなり、電極活物質の貫通防止効果が高まるだけでなく、電気化学素子用セパレーターの突刺強度も強くなる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明におけるバクテリアセルロースとは、微生物が産生するバクテリアセルロースのことを指す。バクテリアセルロースは、非常に微細な繊維であるため、わずかな配合量でも、繊維間の結合力が強くなり、引張強度の強い電気化学素子用セパレーターが得られる。本発明における電気化学素子用セパレーター中のバクテリアセルロースの配合量としては 8% 以下が好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

本発明の電気化学素子用セパレーターは、さらにガラス繊維、マイクロガラス繊維、アルミナ繊維、アルミナ・シリカ繊維、ロックウール、セラミックス繊維、各種ウイスカなどの無機繊維を含有しても良い。これら無機繊維は、水溶液系電解液、有機電解液の何れに対しても濡れ性が良好なため、無機繊維を含有しない場合よりも優れた電解液保持性が得られるだけでなく、電気化学素子用セパレーターの熱収縮が抑制されるため、電極同士の短絡が起こりにくく、電気化学素子の製造歩留りが高くなる効果も併せ持つ。本発明の電気化学素子用セパレーター中の無機繊維の含有量としては、 30% 以下が好ましく、 20% 以下がより好ましい。含有量が 30% より多くなると、電気化学素子用セパレーターの耐折強度が弱くなりやすい。

30

【 0 0 2 9 】

本発明における電気化学素子用セパレーターの製造方法は、全芳香族ポリエステル繊維を 10% 以上含有する層と全芳香族ポリアミド繊維を 10% 以上含有する層を抄き合わせることを特徴とする。抄き合わせに用いる抄紙機としては、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機の中から同種または異種の抄紙機を組み合わせたコンビネーションマシンが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

湿式抄紙法は、通常、繊維を固形分濃度が $0.1 \sim 5\%$ 程度になるように分散助剤、増粘剤などを用いて水中に均一に分散してスラリーとし、さらにスラリー中に水を追加し、固形分濃度を $0.1 \sim 0.001\%$ に希釈して希薄水性スラリーとし、これを抄紙機を用いてシート化するものである。

40

【 0 0 3 1 】

本発明における電気化学素子用セパレーターの坪量は、特に制限はないが、 $5 \sim 100\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 50\text{ g/m}^2$ がさらに好ましく用いられる。

【 0 0 3 2 】

本発明における電気化学素子用セパレーターの厚みは、特に制限はないが、電気化学素子が小型化できること、収容できる電極面積を大きくでき容量を稼げる点から薄い方が好ましい。具体的には電池組立時に破断しない程度の強度を持ち、ピンホールが無く、高い均一性を備える厚みとして $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく用いられ、 $20 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく用いられる。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、電気化学素子の製造時の短絡不良率が増加する

50

ため好ましくない。一方、 $200\mu\text{m}$ より厚くなると、電気化学素子に収納できる電極面積が減少するため電気化学素子の容量が低いものになる。

【0033】

本発明の電気化学素子用セパレーターの厚みが所望の厚みよりも厚い場合には二次加工処理により厚みを薄くする必要がある。この二次加工処理としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、熱ソフトカレンダーなどのカレンダーを用いてカレンダー処理を施して厚み調整が行われる。なるべく電解液保持性を損なわないようにするため、加熱しないでカレンダー処理を行うことがより好ましい。

【0034】

本発明において加圧処理または加圧熱処理することにより、電気化学素子用セパレーターの表面平滑性が向上するため電極との密着性が良くなり、電極との巻回時に電極と電気化学素子用セパレーター間にずれや空隙が生じにくくなる。

10

【0035】

本発明の電気化学素子用セパレーターの強度が弱く、電気化学素子組立時の巻回性に問題が生じる場合には、予め電気化学素子用セパレー터를 $150\sim 250$ 、より好ましくは $180\sim 250$ で熱処理することが好ましい。予め高温で熱処理することによって、電気化学素子用セパレー터를構成する有機繊維の一部が軟化、溶融して自他繊維と融着するため、セパレーターの耐熱寸法安定性が向上する。そのため、セパレー터를電極と一緒に高温処理してもセパレーターが熱収縮しにくく、電極同士が接触する事故を防止することができる。熱処理することによってセパレーターの引張強度や突刺強度が向上するため、電極と一緒に巻回する際にセパレーターの破断や貫通事故が生じにくくなり、電気化学素子の生産効率と歩留りが向上する。

20

【0036】

本発明における熱処理の具体的な方法としては、 $150\sim 250$ 、より好ましくは $180\sim 250$ に加熱したロールに電気化学素子用セパレーターの少なくとも片面、好ましくは両面を接触させて、連続処理することが挙げられる。熱処理時間が長い程、熱処理効果が大きいため、少なくとも片面で5秒以上接触させて両面を処理することが好ましい。

【0037】

活性炭や活性炭素繊維を電極活物質として用いる電気化学素子の場合、セパレーター内に不純物があると、活性炭や活性炭素繊維が不純物を吸着してしまい、その結果、活性炭や活性炭素繊維の細孔が潰れたり、比表面積が減少し、電気化学素子の容量が理論値よりも大幅に低下する場合がある。湿式不織布には、湿式抄紙時に用いられる界面活性剤や消泡剤などの添加薬品が微量ではあるが付着していることが多く、湿式不織布を電気化学素子用セパレーターとして用いる場合、これらの付着物が活性炭や活性炭素繊維に吸着して容量が低下する場合がある。湿式不織布を $150\sim 250$ で熱処理することによって、これらの付着物が揮発して除去される効果もある。 150 より低い温度では、これら付着物が揮発しにくい。

30

【0038】

【実施例】

40

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。

【0039】

<スラリー1の調製>

平均繊維長 0.5mm で、少なくとも一部が繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下にフィブリル化された全芳香族ポリエステル繊維 40% 、繊維度 0.1d tex 、繊維長 3mm のポリエステル繊維 30% 、芯部に融点 255 のポリエステル、鞘部に融点 110 の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度 1d tex 、繊維長 3mm ） 30% の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー1を調製した。

50

【0040】

<スラリー2の調製>

平均繊維長0.6mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリアミド繊維30%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維10%、芯部に融点255のポリエステル、鞘部に融点110の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー2を調製した。

【0041】

<スラリー3の調製>

平均繊維長0.7mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリエステル繊維10%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維25%、芯部に融点255のポリエステル、鞘部に融点110の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%、フィブリル化セルロース繊維5%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー3を調製した。

【0042】

<スラリー4の調製>

平均繊維長0.4mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリアミド繊維10%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維25%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維20%、芯部に融点255のポリエステル、鞘部に融点110の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%、平均繊維径0.3μmのマイクロガラス繊維15%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー4を調製した。

【0043】

<スラリー5の調製>

全芳香族ポリエステル繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維40%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維22%、バクテリアセルロース8%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー5を調製した。

【0044】

<スラリー6の調製>

平均繊維長0.7mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリエステル繊維5%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維35%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、芯部に融点255のポリエステル、鞘部に融点110の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー6を調製した。

【0045】

<スラリー7の調製>

平均繊維長0.4mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリアミド繊維5%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維35%、繊維度0.4d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、芯部に融点255のポリエステル、鞘部に融点110の変性ポリエステル繊維を配した芯鞘複合繊維（繊維度1d tex、繊維長3mm）30%の配合比で分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈してスラリー7を調製した。

【0046】

実施例1

10

20

30

40

50

傾斜型 / 円網コンビネーション抄紙機を用い、スラリー 1 を傾斜ワイヤーへ、スラリー 2 を円網へ移送し、傾斜側で坪量 8 g/m^2 、円網側で坪量 8 g/m^2 にして抄き合わせし、坪量 16 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 150°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 10 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 16.4 g/m^2 、厚み $44 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 1 とした。

【0047】

実施例 2

円網 2 連式の抄紙機を用い、スラリー 1 から坪量 8 g/m^2 、スラリー 4 から坪量 10 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 18 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 180°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 18.5 g/m^2 、厚み $55 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 2 とした。

10

【0048】

実施例 3

長網 / 円網コンビネーション抄紙機を用い、スラリー 2 を長網へ、スラリー 3 を円網へ移送し、長網側で坪量 8 g/m^2 、円網側で坪量 10 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 18 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 19 g/m^2 、厚み $56 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 3 とした。

【0049】

20

実施例 4

円網 2 連式の抄紙機を用い、スラリー 3 から坪量 10 g/m^2 、スラリー 4 から坪量 10 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 20 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 240°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 30 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 21 g/m^2 、厚み $63 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 4 とした。

【0050】

実施例 5

熱処理をしなかった以外は実施例 1 と同様にして、坪量 16 g/m^2 、厚み $41 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 5 とした。

30

【0051】

実施例 6

円網 2 連式の抄紙機を用い、スラリー 2 から坪量 10 g/m^2 、スラリー 5 から坪量 14 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 24 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 210°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 24.5 g/m^2 、厚み $75 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 6 とした。

【0052】

比較例 1

円網 2 連式の抄紙機を用い、スラリー 2 から坪量 8 g/m^2 、スラリー 4 から坪量 10 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 18 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 18.5 g/m^2 、厚み $56 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 7 とした。

40

【0053】

比較例 2

円網 2 連式の抄紙機を用い、スラリー 1 から坪量 8 g/m^2 、スラリー 3 から坪量 10 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 18 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 18.5 g/m^2 、厚み $56 \text{ }\mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 8 と

50

した。

【 0 0 5 4 】

比較例 3

円網 2 連式の抄紙機を用いて、スラリー 6 から坪量 9 g/m^2 、スラリー 7 から坪量 9 g/m^2 で抄き合わせし、坪量 18 g/m^2 の湿式不織布を作製した。次いで、200 に加熱した直径 1.2 m のドラムロール 2 本に速度 20 m/min で該不織布の両面を接触させて熱処理し、坪量 18.5 g/m^2 、厚み $56 \mu\text{m}$ の電気化学素子用セパレーター 9 とした。

【 0 0 5 5 】

< 電気化学素子の作製 >

電極活物質として活性炭 85%、導電材としてカーボンブラック 7%、結着材としてポリテトラフルオロエチレン 8% を混練して厚み 0.2 mm のシート状電極を作製した。これを厚み $50 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に導電性接着剤を用いて接着させ、圧延して有効電極面積 $55 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、集電体面積 $10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の電極を作製した。この電極を正極および負極として用いた。実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で作製した電気化学素子セパレーターを介して正極と負極を交互に積層していき、正極と負極が 20 枚ずつになるまで積層し素子を作製した。正極側および負極側の最外層には何れもセパレーターを配した。この素子をアルミニウム製ケースに収納した。次いで、ケースに取り付けられた正極端子および負極端子に正極リードおよび負極リードを溶接した後、電解液注液口を残してケースを封口した。この素子を収納したケースごと 200 に 3 時間加熱し乾燥処理した。次いで、このケース内に電解液を注入し、注液口を密栓して電気二重層キャパシタ、すなわち電気化学素子を作製し、それぞれを電気化学素子 1 ~ 9 とした。ここで、電気化学素子用セパレーター 1 ~ 6 および 9 については、正極側に全芳香族ポリアミド繊維含有層、負極側に全芳香族ポリエステル繊維含有層が接するように配置した。電解液には、プロピレンカーボネートに 1.5 mol/l になるように $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を溶解させたものを用いた。

【 0 0 5 6 】

電気化学素子用セパレーター 1 ~ 9 および電気化学素子 1 ~ 9 について、下記の試験方法により測定し、その結果を下記表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

< 熱収縮率 >

$15 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の大きさに切り取った各セパレーター試料をアルミニウム板に載せ、縦方向に直角な 2 辺をクリップで挟んで固定し、200 に設定した恒温乾燥器の中に 3 時間静置した。横方向の寸法を計り、元の寸法に対する収縮による寸法変化の割合を求め、熱収縮率 (%) とした。

【 0 0 5 8 】

< 引張強度 >

各セパレーター試料を、抄紙方向に平行になるように 50 mm 巾に 10 本切りそろえ、引張試験機を用いて引張強度を測定し、平均値を求めた。

【 0 0 5 9 】

< 電解液保液率 >

$15 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の大きさに切り取ったセパレーター試料を 200 で 3 時間乾燥処理した直後の重量 (W_1) を計測し、次いでセパレーター試料を電解液に 1 分間浸漬した後、ピンセットで該試料を取り出し、つるした。電解液が垂れなくなったところで該試料の重量 (W_2) を計測した。下記の数式 1 より、セパレーターの自重に対する電解液保液率 (%) を求めた。電解液としては、プロピレンカーボネートに 1.5 mol/l になるように $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を溶解させたものを用いた。

【 0 0 6 0 】

【 数 1 】

10

20

30

40

$$\text{電解液保液率 (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

【0061】

< 内部短絡不良率 >

電気化学素子 1 ～ 9 に 2 . 5 V の直流電圧を 7 2 時間印加した後、2 . 5 V まで充電し、充電直後のもれ電流を計測し、1 0 m A 以上もれ電流が観測されたものを内部短絡不良と見なし、1 0 0 固当たりの内部短絡不良率を示した。

【0062】

< 容量変化率 >

電気化学素子 1 ～ 9 について、7 0 、2 . 5 V 印加状態で 1 0 0 0 時間経過後の容量変化率を求めた。容量変化率が小さい程、寿命が長いことを意味する。

【0063】

【表 1】

例	熱収縮率 %	引張強度 N / 5 0 m m	電解液 保液率 %	内部短絡 不良率 %	容量 変化率 %
実施例 1	0 . 8	1 8 . 4	3 2 2	0	6 . 6
実施例 2	0 . 5	2 1 . 2	3 1 6	0	6 . 9
実施例 3	0 . 7	2 8 . 1	2 8 5	0	7 . 2
実施例 4	0 . 6	3 4 . 5	2 9 1	0	6 . 8
実施例 5	2 . 1	1 1 . 7	3 2 7	0	8 . 3
実施例 6	0 . 7	3 8 . 8	2 7 3	7	7 . 5
比較例 1	0 . 5	2 2 . 9	3 0 1	0	1 1 . 4
比較例 2	0 . 7	2 7 . 7	2 8 0	0	1 0 . 2
比較例 3	1 . 0	2 2 . 5	2 5 5	1 8	1 4 . 3

【0064】

評価：

表 1 の結果から明らかなように、本発明における実施例 1 ～ 6 で作製した電気化学素子用セパレーターは、表面に全芳香族ポリエステル繊維が 1 0 % 以上存在し、反対側表面に全芳香族ポリアミド繊維が 1 0 % 以上存在する湿式不織布からなるため、耐熱性および電解液保持性に優れていた。また、電気化学素子 1 ～ 6 は、電極の極性に対応した配置で電気化学素子用セパレーターを具備してなるため、容量変化率が小さく、優れていた。

【0065】

実施例 1 ～ 6 で作製した電気化学素子用セパレーターは、全芳香族ポリエステル繊維および全芳香族ポリアミド繊維の少なくとも一部が繊維径 1 μ m 以下にフィブリル化されてなるため、緻密で内部短絡することがなかったが、実施例 6 で作製した電気化学素子用セパ

レーターの片面は、フィブリル化繊維を含有しないため、細孔がやや大きく、該セパレーターを具備してなる電気化学素子6は、内部短絡する場合があった。

【0066】

実施例5で作製した電気化学素子用セパレーターは、熱処理されていないため、引張強度が弱めであった。

【0067】

一方、比較例1で作製した電気化学素子用セパレーターは、両面に全芳香族ポリアミド繊維を含有してなるため、該セパレーターを具備してなる電気化学素子7は、容量変化率がやや大きくなった。

【0068】

比較例2で作製した電気化学素子用セパレーターは、両面に全芳香族ポリエステル繊維を含有してなるため、該セパレーターを具備してなる電気化学素子8は、容量変化率がやや大きくなった。

【0069】

比較例3で作製した電気化学素子用セパレーターは、全芳香族ポリエステル繊維と全芳香族ポリアミド繊維の含有量がそれぞれ5%であるため、耐熱性と電解液保持性がやや劣っていた。さらにセパレーターは粗く、内部短絡不良率が高く、該セパレーターを具備してなる電気化学素子9は、容量変化率が大きくなった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-027311(JP,A)
特開2001-040597(JP,A)
特開2000-331665(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/02
H01M 2/16