

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/010085 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/52 (2013.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070301
- (22) 国際出願日: 2015年7月15日(15.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-148234 2014年7月18日(18.07.2014) JP
- (71) 出願人: ニッポン高度紙工業株式会社(NIPPON KODOSHI CORPORATION) [JP/JP]; 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP).
- (72) 発明者: 市村 拓己(ICHIMURA Takumi); 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP). 藤本 直樹(FUJIMOTO Naoki); 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP). 和田 典弘(WADA Norihiro); 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP). 松岡 学(MATSUOKA Manabu); 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP).
- (74) 代理人: 丸山 幸雄(MARUYAMA Yukio); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1-5-8 オフィス虎ノ門1ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR POWER STORAGE DEVICE, AND POWER STORAGE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用セパレータおよび該セパレータを用いた蓄電デバイス

(57) Abstract: A separator for an electrical double-layer capacitor, said separator having a double-layer structure comprising a fiber layer (A) produced with a Fourdrinier machine or a 'tanmo' paper machine and a fiber layer (B) produced with a cylinder paper machine, wherein the CSF value for the fiber layer (A) initially is lowered to 0 ml (the lower limit value), after which the layer is beaten and the CSF value then increases until the CSF value reaches 10-600 ml, and the fiber layer (B) is a layer that is beaten until the CSF value is in the range of 700-0 ml. Both fiber layers (A, B) contain 70 mass% or greater of regenerated cellulose fibers, the overall density of the double-layer structure is 0.25-0.65 g/cm³, and the thickness is 10-150 μm. Thus, it is possible to provide a separator for an electrical double-layer capacitor having excellent tensile strength and tearing strength. In addition, it is possible to improve productivity in a process for manufacturing a coiled-type or a stacked-type electrical double-layer capacitor while achieving sufficient mechanical strength to prevent the separator from tearing, and without adversely affecting the internal resistance or leakage current characteristic of a capacitor used as a power storage device.

(57) 要約: 長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、繊維層AはCSF値が一旦0ml(下限値)まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値がCSF10~600mlとなるまで叩解した層であり、繊維層BはCSF値がCSF700~0mlとなる範囲まで叩解した層であって、繊維層A、Bそれぞれが再生セルロース繊維を70質量%以上含有し、二層構造全体の密度を0.25~0.65 g/cm³、厚さを10~150 μmの電気二重層キャパシタ用セパレータとした。これにより、引張強さと引裂強さに優れた電気二重層キャパシタ用セパレータを提供でき、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程において、セパレータが破断しない程度の機械的強度を実現し、蓄電デバイスとしてのキャパシタの内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えることなく、生産性を向上させることができる。

WO 2016/010085 A1

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用セパレータおよび該セパレータを用いた蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用セパレータおよび該セパレータを用いた蓄電デバイスに関し、例えば電気二重層キャパシタに好適な蓄電デバイス用セパレータおよび該セパレータを用いた蓄電デバイスである電気二重層キャパシタに関するものである。

背景技術

[0002] 蓄電デバイス、例えば電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液を接触させたときに、分極性電極表面と電解液界面に相対する電荷が蓄積される電気二重層現象を利用したキャパシタであり、一般的には対向する一対の分極性電極と、この一対の分極性電極を電氣的、物理的に隔離するセパレータ及び有機電解液とで構成されている。分極性電極としては、電荷蓄積界面の大きい、即ち比表面積の大きい活性炭粉末などが使用されている。

[0003] この電気二重層キャパシタは電極面積が広く、キャパシタの中では容量が大きいものとして認識されているアルミ電解キャパシタと比較してもはるかに大容量が得られるため、主として家庭用電化製品のメモリーバックアップ用途などに使用されてきた。近年、大容量の電気二重層キャパシタが着目されて、OA機器や産業機械向けに加え、車両用や太陽光・風力発電など、さまざまな用途にその使用が拡大している。

[0004] この電気二重層キャパシタには構造別にコイン型と捲回型と積層型があり、その容量は電荷蓄積界面として作用する電極の表面積により決定される。

[0005] コイン型は、微細な活性炭繊維や活性炭粉末をバインダーにより結着し、マット状にして円形に打ち抜いた一対の分極性電極の間に平行して介在させたセパレータに電解液を含浸させた後に外装材を兼ねる金属ケースに収められ、ガスケットを介して金属蓋をかしめることによって密封したものである

。

[0006] 捲回型は、電極物質の表面積を大きくするために、微粉末状にした活性炭をバインダーにより集電体である金属箔表面に塗布結着させて電極を構成し、この電極一対を、セパレータを介在させて捲回してキャパシタ素子とし、金属ケースに収納した後、電解液を注液し、密封したものである。

[0007] 積層型は、電極物質の表面積を大きくするために、微粉末状にした活性炭をバインダーにより集電体である金属箔表面に塗布結着させて電極を構成し、この活性炭電極とセパレータを交互に積層してキャパシタ素子とし、金属ケースまたは厚手のアルミ箔を使用した多層ラミネートフィルムに収められ、電解液を注液した後、密封したものである。

[0008] 近年用途が拡大してきている大容量の電気二重層キャパシタには、捲回型または積層型構造が採用されている。大容量タイプは車両などの回生エネルギー用または負荷変動の大きい風力・太陽光発電システム向けなどに使用され、この用途では瞬間的な充放電に優れ、長サイクル寿命といった特性が求められる。

[0009] 電気二重層キャパシタの長サイクル寿命化には、キャパシタの低抵抗化が必須となる。内部抵抗が高くと、大電流を短時間で充放電する場合、抵抗による損失で熱が発生し、発生した熱の影響により性能が劣化してしまう。電気二重層キャパシタの低抵抗化には電極材料や電解液などの各種部材の改良が活発に行われており、セパレータにも低抵抗化の要求が強くなっている。

[0010] また、電気二重層キャパシタの用途拡張による市場拡大に伴い、生産性を向上させるために、セパレータには内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えず、生産性を向上させることが可能な強度のあるセパレータが求められている。

[0011] 従来の捲回型および積層型電気二重層キャパシタに好適なセパレータとしては、特許文献1に記載された再生セルロース繊維セパレータ、特許文献2に記載された再生セルロースと合成繊維を含有した多層セパレータ、特許文献3に記載された再生セルロース繊維を含む層とポリオレフィン製多孔質膜

層を積層した二層セパレータ等がある。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2000-3834号公報

特許文献2：特開2013-171905号公報

特許文献3：特開2011-35373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献1のように叩解可能な再生セルロース繊維100質量%でセパレータを用いた場合、引裂強さが低いため、捲回型および積層型の電気二重層キャパシタの製造工程においてセパレータの破断が発生してしまうという問題があった。

[0014] これは、以下の理由によると考えられる。叩解可能な再生セルロース繊維の叩解を高度に進めることによって得られた数10nm～数 μ mの微細なフィブリルを用いて抄紙されたシートは、非常に緻密な紙層を形成する上に、フィブリルの剛性が高く潰れにくいため密度が高くなり、ESR特性に優れたシートとなる。またフィブリルが増加することにより繊維間の水素結合が増大するため、引張強さの値を高くすることができる。

[0015] しかし、叩解可能な再生セルロース繊維は叩解することで繊維間結合を増加させることにより引張強さは向上するが、さらに繊維の叩解を進め繊維間結合を増加させると引裂強さは急激に低下する。すなわち、ある程度叩解を進めた繊維では、繊維間結合による引張強さと引裂強さとは相反の関係にあり、叩解が高度になるほど引張強さは向上するが、引裂強さは低下してしまうことになる。

[0016] ここで、引裂強さを向上するために叩解を抑制すると引張強さだけでなく遮蔽性も低下してしまうため、電気二重層キャパシタの漏れ電流値が高くなる問題が発生する。

[0017] また、特許文献2のように叩解可能な再生セルロースと合成繊維を混抄した高密度層と、叩解可能な再生セルロースと合成繊維を混抄した低密度層とを有する多層セパレータにより、機械的強度に優れたセパレータが提案されている。しかしながら、特許文献2の実施例で使用されているセパレータでは、合成繊維の含有量が多いことで繊維間の水素結合が弱くなり、毛羽立ちの多いセパレータになることから、電気二重層キャパシタを作製する際にセパレータの毛羽立ちによる繊維の脱落が発生し、電気二重層キャパシタの漏れ電流値が高くなるという問題があった。

[0018] これは、セルロース製セパレータが形を保ち、強度を保持しているのは繊維間の絡み合いによる物理的な力だけでなく、セルロース分子間に水素結合という化学的な力が働いているためである。

[0019] また、特許文献3のように叩解可能な再生セルロース繊維に合成繊維を混抄した層に、ポリオレフィン製多孔質膜層を積層した二層セパレータとすることによって、機械的強度に優れたセパレータが提案されている。

しかしながら、ポリオレフィン製多孔質膜はセルロース製セパレータと比較して空隙が少ないことから、電解液のイオン伝導を阻害し、ESRが悪化してしまうという問題があった。

[0020] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、引張強さと引裂強さに優れた蓄電デバイス用セパレータを提供する。また、該セパレータを用いることによって、内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えることなく、生産性を向上させることが出来る蓄電デバイスを提供することを目的としたものである。

課題を解決するための手段

[0021] 上述した問題点を解決し、上述した目的を達成する一手段として、本発明に係る一発明の実施の形態例は、例えば以下の構成を備える。

即ち、一対の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能な蓄電デバイス用セパレータであって、長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、前記繊維層A及

び繊維層Bは、再生セルロース繊維を70質量%以上含有した、前記二層構造全体の密度が $0.25 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータとする。

[0022] そして例えば、一对の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能な蓄電デバイス用セパレータであって、長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、前記繊維層A及び繊維層Bは、再生セルロース繊維を70質量%以上含有した、前記二層構造全体の密度が $0.35 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする

[0023] また例えば、前記繊維層Aは、CSF値：一旦 0 ml （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値 $10 \sim 600 \text{ ml}$ の再生セルロース繊維を用いて抄紙し、前記繊維層Bは、CSF値：CSF $700 \sim 0 \text{ ml}$ まで叩解した再生セルロース繊維を用いて抄紙することを特徴とする。

[0024] そして例えば、前記再生セルロース繊維が、溶剤紡糸レーヨン繊維またはビスコース再生セルロース繊維から選択されることを特徴とする。

[0025] また例えば、上記のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータを用いた蓄電デバイスであることを特徴とする。

そして、たとえば係る蓄電デバイスは、電気二重層キャパシタまたはリチウムイオンキャパシタであることを特徴とする。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、引張強さと引裂強さの両方に優れた蓄電デバイス用セパレータを提供できる。また該セパレータを用いることによって、内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えることなく、生産性を向上させることが可能な蓄電デバイスを提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は本発明に係る一発明の実施の形態例におけるセパレータ構成素材の叩解処理のエネルギーと時間との積と、叩解したCSF値（ ml ）の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面なども参照して本発明に係る一発明の実施の形態例について詳細に説明する。

本発明に係る発明の実施の形態例では、使用する再生セルロースのろ水度を、「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」に従って測定した値を用いている。カナダ標準ろ水度は、カナダ標準ろ水度計のサイドオリフィスから集めた、ろ水の容量をm lで表したものである。

[0029] 具体的には、直径0.5 mm孔を1 cm²あたり97個持つふるい板上に形成された繊維マットを通過して、計測漏斗の中のサイドオリフィスから排出される、ろ水の量を測定する方法である。

[0030] 叩解可能な再生セルロースは叩解により微細化される。当該微細化された再生セルロースをふるい板上でろ過しようとする、ふるい板上に形成される初期に堆積する繊維マットの影響を受け、その後、通過しようとする懸濁液の抵抗が大きくなるため、叩解により再生セルロースを微細化していくと、ろ水度の値は次第に低くなり、0 m lとなる。

[0031] ここで、叩解を更に進めると、ふるい板の孔を通過する程度の微細な繊維が増加し、ろ水度の値は上昇に転じることが判明した。この状態を図1に示す。図1は本発明に係る一発明の実施の形態例におけるセパレータ素材（再生セルロース繊維）の叩解処理の実行時間と叩解したCSF値（m l）の関係を示す図である。

[0032] 図1に示すように、叩解により再生セルロースを微細化することで、ろ水度CSFの値が次第に低くなり（図1のa）、一旦0 m lまで低下する（図1のb）。その後、更に叩解を進めることで、ふるい板の孔を通過する程度の微細な繊維が増加することによってCSFの値は上昇に転じる（図1のc）ことが判明した。

[0033] 本発明の実施の形態例では、CSFの値が一旦0 m l（図1のb）まで低下するまでの原料と、更に叩解を進め、上昇に転じた原料を使用する。尚、

図1中の横軸はセパレータ構成材料を叩解する際の叩解エネルギーと時間との積を示す。

[0034] 本実施の形態例のセパレータは、一对の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能であって、長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、繊維層AとBとは再生セルロース繊維を70質量%以上含有した、前記二層構造全体の密度が $0.25 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であるセパレータとする。

[0035] また、本実施の形態例のセパレータは、一对の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能であって、長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、繊維層AとBとは再生セルロース繊維を70質量%以上含有した、前記二層構造全体の密度が $0.35 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であるセパレータとする。

[0036] そして、前記繊維層Aとして、CSF値が一旦 0 ml （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値 $10 \sim 600 \text{ ml}$ の原料（再生セルロース繊維）を採用する。又、前記繊維層Bとしては、CSF値が $CSF 700 \sim 0 \text{ ml}$ の原料（再生セルロース繊維）を採用する。

[0037] 以上の繊維層を採用することにより、本実施の形態例は、引張強さと引裂強さに優れた蓄電デバイス用セパレータを提供できる。また、該セパレータを用いることによって、内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えることなく蓄電デバイスの生産性を向上させることが可能なセパレータとすることができる。

[0038] また例えば、蓄電デバイスとしてキャパシタを想定することが好適であり、更に、キャパシタとしては電気二重層キャパシタを含めることができる。以下の説明においては、本実施の形態例のセパレータを用いる蓄電デバイスとして、キャパシタ、具体的には電気二重層キャパシタに用いる例について説明する。しかし、他の蓄電デバイス、キャパシタへの採用を排除するもの

ではない。

[0039] 本実施の形態例及び実施例に示す例のほか種々の材料、構成割合についての試験研究を行った結果、前記したように、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後も更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10～600mIまで叩解された再生セルロース繊維を70質量%以上含有し、長網または短網で抄紙された繊維層Aと、CSF値700～0mIまで叩解された再生セルロース繊維を70質量%以上含有し、円網で抄紙された繊維層Bとの二層構造とすることで良好な結果が得られることが判明した。

[0040] CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10～600mIまで叩解された再生セルロース繊維を70質量%以上含有し、長網または短網で抄紙された繊維層Aと、CSF値700～0mIまで叩解された再生セルロース繊維を70質量%以上含有し、円網で抄紙された繊維層Bとの二層構造とすることにより、相反の関係である引張強さと引裂強さを両立することが可能となる。

[0041] 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は、セパレータ部分に有機電解液を含浸保持させ、一对の分極性電極を該セパレータで隔離して電気二重層キャパシタとしている。

[0042] [セパレータの説明]

本実施の形態例のセパレータは、叩解可能な再生セルロース繊維を叩解した原料、或いは他の原料を使用して、長網円網抄紙機、短網円網抄紙機等により、長網又は短網で形成された紙層と円網で形成された紙層とを抄紙機上で抄き合わせて二層構造のセパレータとする。また、長網抄紙機と円網抄紙機、短網抄紙機と円網抄紙機にて抄造した二枚のセパレータを後加工で貼り合わせて二層構造のセパレータとすることも可能である。

[0043] 尚、再生セルロース繊維には、湿式紡糸法による銅アンモニア再生セルロース繊維、ビスコース再生セルロース繊維、およびN-メチルモルフォリン-N-オキサイドなどの有機溶媒で分子上にセルロースを溶解した溶液を紡糸原液とした溶剤紡糸再生セルロース繊維などがある。なかでも叩解可能な

再生セルロース繊維としては、ビスコース再生セルロース繊維としてのポリノジックレーヨン、及び溶剤紡糸レーヨン繊維としてのリヨセルが代表的なものとして挙げられ、これらの再生セルロース繊維を用いることで容易に繊維層を形成できる。

[0044] 再生セルロース繊維の叩解により得られるフィブリルの繊維径は細く、繊維間結合力が弱い。このため、繊維やフィブリルは交絡点では絡合するが、繊維やフィブリル同士が面や線で結着しないために内部抵抗が悪化しない特徴がある。本実施の形態例では、この特徴点が叩解可能な再生セルロース繊維を配合する理由である。しかし、以上の例に限定されるものではなく、叩解可能な再生セルロース繊維であれば何れでも良く、例えば、以下に詳細構成を示すポリノジックレーヨン繊維とリヨセル繊維に限定されるものではない。

[0045] キャパシタ用セパレータには、電気二重層キャパシタに組み込まれたときの内部抵抗と漏れ電流の悪化が発生しないことが求められる。そのため、叩解原料に混抄する他の繊維としては、特に限定はないが、ヘンプパルプ、マニラ麻パルプ、エスパルトパルプ、木材クラフトパルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維を使用することができ、また例えばアラミド、アクリル等の叩解可能な合成繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン（以下『PE』と呼ぶ）、ポリエチレンテレフタレート（以下『PET』と呼ぶ）、ポリフェニレンスルファイド、ポリエチレンナフタレート等の極細繊維を選択しても良い。また、叩解可能な合成繊維は繊維径によるが、繊維径が十分小さければ叩解せずに用いることもできる。

[0046] 叩解可能な再生セルロース繊維の叩解原料の含有率は70質量%以上が好ましい。叩解可能な再生セルロース繊維の叩解原料の含有率が70質量%未満であると、他の繊維の含有量が多くなることで、電気二重層キャパシタの内部抵抗値もしくは漏れ電流値が高くなるおそれがある。例えば天然セルロース繊維の含有量が多い場合では、電気二重層キャパシタの内部抵抗値が高くなるおそれがある。これは天然繊維を叩解して生じたフィブリル同士は水

素結合するため、フィブリルの発生度合いが高い程、繊維間が結着しやすくなる。

[0047] この繊維間の結着が過度になると繊維が面状に凝集し膜のようになりイオン透過性を阻害することとなる。また例えば合成繊維の含有量が多い場合には、繊維間の結合力が弱いことから、シート表面が磨耗に弱く毛羽立ちの多いシートになる。そのため、電気二重層キャパシタを作製する際に、シートの毛羽立ちによる繊維の脱落が発生し、電気二重層キャパシタの漏れ電流値が高くなるおそれがある。

[0048] 二層セパレータの密度としては、 $0.25 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.35 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。セパレータの密度が 0.25 g/cm^3 未満では、引張強さや、引裂強さが低すぎるため、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程において、セパレータの破断によるショート不良が発生するおそれがある。またセパレータの密度が 0.65 g/cm^3 を超過すると、セパレータの空隙が少なくなりイオンの透過性を阻害してしまい、電気二重層キャパシタの内部抵抗が悪化するという問題が生じる。

[0049] 二層セパレータの厚さとしては、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。セパレータの厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満では、本発明の実施の形態例に係る二層構造のセパレータであっても、セパレータの引張強さと引裂強さが弱く、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程においてセパレータの破断によるショート不良が発生するおそれがあるうえに、セパレータの遮蔽性が低くなり、漏れ電流値が大きい電気二重層キャパシタになってしまうからである。更に、セパレータの厚さが $150 \mu\text{m}$ を超過すると、セパレータが厚いことで電気二重層キャパシタの極間距離が長くなることから、電気二重層キャパシタの内部抵抗が悪化するという問題が生じるからである。

[0050] 繊維層Aの叩解度としては、叩解原料のCSF値が一旦 0 ml （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値 $10 \sim 600 \text{ ml}$

まで叩解されていることが好ましい。CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10 m lよりも低くなると、セパレータの引張強さが弱く、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程において、セパレータの破断によるショート不良が発生するおそれがある。また、遮蔽性が低くなり、漏れ電流値が高い電気二重層キャパシタになる。

[0051] CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値600 m lよりも高くなると、繊維長が短くなることで湿紙強度が弱くなり、セパレータの抄紙工程において、セパレータを製造できない可能性がある。

[0052] 繊維層Bの叩解度としては、叩解原料がCSF値700～0 m lまで叩解されていることが好ましい。CSF値が700 m lよりも高い場合は未叩解の繊維が多く存在する状態であり、繊維間の結合が弱く、セパレータの毛羽立ちにより繊維の脱落が多くなる可能性がある。繊維の脱落が多くなると、脱落部分の厚さが薄くなることで、セパレータの遮蔽性が低下し、漏れ電流値が高い電気二重層キャパシタとなる。また、電気二重層キャパシタの製造工程において、製造機械に脱落した繊維が付着する可能性があり、電気二重層キャパシタの生産性が低下する。そのため、定期的に製造ラインを停止して、脱落した繊維を取り除く必要がある。

[0053] CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じてしまうと、叩解を進めたことで繊維間の水素結合が過度に増大することにより引裂強さが弱くなることから、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程において、セパレータの破断によるショート不良の発生が懸念され、電気二重層キャパシタの生産性が低くなってしまう可能性がある。

[0054] 上記したセパレータの構成により、電気二重層キャパシタの製造工程、およびキャパシタ特性の双方で良好なセパレータを見出した。すなわち、捲回型あるいは積層型電気二重層キャパシタの製造工程において、セパレータが

破断なく製造できる程度の引張強さと引裂強さを持ち、電気二重層キャパシタとしての電気特性とを兼ね備えた良好なセパレータである。

[0055] [セパレータの評価方法]

本実施の形態例のセパレータ及び電気二重層キャパシタの各特性の具体的な測定は、以下の条件及び方法で行う。

[0056] [厚さの測定]

「J I S 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た。

[0057] [密度の測定]

「J I S 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た。

[0058] [引張強さの測定]

「J I S C 2300-2 『電気用セルロース紙-第2部：試験方法』 8 引張強さ及び伸び」に規定された方法でセパレータの縦方向の引張強さを測定した。

[0059] [引裂強さの測定]

「J I S C 2300-2 『電気用セルロース紙-第2部：試験方法』 9 引裂強さ」に規定された方法でセパレータの横方向の引裂強さを測定した。

[0060] [セパレータを使用した電気二重層キャパシタの作製]

電気二重層キャパシタに本実施の形態例のセパレータを適用した例を以下に説明する。

本実施の形態例の電極としては、電気二重層キャパシタ用の活性炭電極（日本黒鉛工業株式会社製、製品名：SW-1）を用いた。また電解液としては

、プロピレンカーボネート溶媒に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート溶質を溶解したもの（富山薬品工業株式会社製、製品名：L I P A S T E - E A F 1 N）を用いた（「L I P A S T E」は、富山薬品工業株式会社の登録商標）。

[0061] 〔電気二重層キャパシタの作製方法〕

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造方法を説明する。

活性炭電極と本発明のセパレータとを渦巻き状に捲回後、その捲回体を有底円筒状のアルミニウムケース内に収納し、電解液を注入し真空含浸を行った後、封口ゴムで封止して電気二重層キャパシタを作製した。

[0062] 〔電気二重層キャパシタの評価方法〕

定格電圧 2.5 V の捲回型電気二重層キャパシタを作製し、キャパシタ特性として静電容量（C）、内部抵抗（Z）、漏れ電流（L C）を測定した。

[0063] 〔電気二重層キャパシタの静電容量〕

電気二重層キャパシタを定格電圧 2.5 V で充電し、30 分間電圧保持した後、定電流 10 mA で放電し、2.0 V から 1.0 V に下がるまでの時間 T を測定することで、以下の式により静電容量（C）を算出した。

$$C = \text{放電電流 (10 mA)} \times T \quad (\text{式1})$$

[0064] 〔電気二重層キャパシタの内部抵抗〕

電気二重層キャパシタの内部抵抗（Z）は、交流電流 1 mA、周波数 1 kHz とし、LCR メーターを用いて測定した。

[0065] 〔電気二重層キャパシタの漏れ電流〕

電気二重層キャパシタの漏れ電流（L C）は、電気二重層キャパシタを定格電圧 2.5 V で充電し、30 分間定電圧にて充電を継続した際の電流値を測定した。

[0066] 電気二重層キャパシタのショート不良率は、電気二重層キャパシタの静電容量を測定する際、定格電圧の 2.5 V 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、不良電気二重層キャパシタの個数を 1000 で除

して百分率をもって不良率とした。

実施例

[0067] 以上に説明した本発明に係る一発明の実施の形態例のセパレータに係る具体的な実施例を説明する。

本実施例のセパレータは、再生セルロースを使用して、長網円網抄紙機あるいは短網円網抄紙機により抄紙法にて不織布を得た。即ち、湿式不織布でセパレータを構成した。

[0068] 〔実施例 1〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量% 用い、CSF 値が一旦 $0\ \text{m l}$ (下限値) まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 $10\ \text{m l}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $5\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量% 用い、CSF 値 $700\ \text{m l}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $5\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.20\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0069] 〔実施例 2〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量% 用い、CSF 値が一旦 $0\ \text{m l}$ (下限値) まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 $600\ \text{m l}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $5\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.72\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量% 用い、CSF 値 $0\ \text{m l}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $5\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.58\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0070] 〔実施例 3〕

短網円網抄紙機にて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。短網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロ

ース繊維であるポリノジックレーヨン繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値550mIまで叩解した原料で構成された、厚さ10 μ m、密度0.72g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるポリノジックレーヨン繊維を100質量%用い、CSF値10mIまで叩解した原料で構成された、厚さ10 μ m、密度0.58g/cm³の層である。

[0071] 〔実施例4〕

長網円網抄紙機にて、厚さ20 μ m、密度0.55g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値400mIまで叩解した原料で構成された、厚さ10 μ m、密度0.65g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値50mIまで叩解した原料で構成された、厚さ10 μ m、密度0.45g/cm³の層である。

[0072] 〔実施例5〕

長網円網抄紙機にて、厚さ150 μ m、密度0.25g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10mIまで叩解した原料で構成された、厚さ50 μ m、密度0.35g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値690mIまで叩解した原料で構成された、厚さ100 μ m、密度0.20g/cm³の層である。

[0073] 〔実施例6〕

長網円網抄紙機にて、厚さ150 μ m、密度0.65g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セル

ロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値580 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ100 μ m、密度0.72 g / c m³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値10 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ50 μ m、密度0.51 g / c m³の層である。

[0074] 〔実施例7〕

長網円網抄紙機にて、厚さ40 μ m、密度0.40 g / c m³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値200 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.46 g / c m³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値100 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ15 μ m、密度0.30 g / c m³の層である。

[0075] 〔実施例8〕

長網円網抄紙機にて、厚さ40 μ m、密度0.40 g / c m³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を70質量%と天然繊維であるヘンプを30質量%用い、CSF値が一旦0 m l（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値200 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.46 g / c m³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を70質量%と天然繊維であるヘンプを30質量%用い、CSF値100 m lまで叩解した原料で構成された、厚さ15 μ m、密度0.30 g / c m³の層である。

[0076] 〔実施例9〕

長網円網抄紙機にて、厚さ70 μ m、密度0.25 g / c m³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロ

ース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値30mIまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.34g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値650mIまで叩解した原料で構成された、厚さ45 μ m、密度0.20g/cm³の層である。

[0077] 〔実施例10〕

長網円網抄紙機にて、厚さ60 μ m、密度0.25g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10mIまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.33g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値700mIまで叩解した原料で構成された、厚さ35 μ m、密度0.19g/cm³の層である。

[0078] 〔実施例11〕

長網円網抄紙機にて、厚さ60 μ m、密度0.35g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値50mIまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.37g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値30mIまで叩解した原料で構成された、厚さ35 μ m、密度0.34g/cm³の層である。

[0079] 〔実施例12〕

長網円網抄紙機にて、厚さ60 μ m、密度0.35g/cm³の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を70質量%と合成繊維であるPET繊維を3

0質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値50mIまで叩解した原料で構成された、厚さ25 μ m、密度0.37g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を70質量%と合成繊維であるPET繊維を30質量%用い、CSF値30mIまで叩解した原料で構成された、厚さ35 μ m、密度0.34g/cm³の層である。

[0080] [比較例1]

長網で抄紙する繊維層Aの抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10mIまで叩解した原料を使用し、また円網で抄紙する繊維層Bの抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値700mIまで叩解した原料を使用することで、厚さ10 μ m、密度0.23g/cm³の二層セパレータの作製を試みたが、乾燥工程において破断が相次ぎ、セパレータを得ることができなかった。

[0081] [比較例2]

長網で抄紙する繊維層Aの抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値50mIまで叩解した原料を使用し、また円網で抄紙する繊維層Bの抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値650mIまで叩解した原料を使用することで、厚さ8 μ m、密度0.25g/cm³の二層セパレータの作製を試みたが、乾燥工程において破断が相次ぎ、セパレータを得ることができなかった。

[0082] [比較例3]

長網円網抄紙機にて、長網で抄紙する繊維層Aの抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値65

0 m l まで叩解した原料を使用し、また円網で抄紙する繊維層 B の抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量%用い、CSF 値 0 m l まで叩解した原料を使用することで、厚さ $8\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータの作製を試みたが、繊維層 A が抄紙ワイヤーからプレス工程に移行しなかったため、セパレータを得ることができなかった。これは繊維層 A の叩解を進めることでセパレータの引張強さを向上させる狙いであったが、繊維層 A の叩解を進め過ぎたため、繊維長が短く、湿紙強度が弱くなったことが原因と考えられる。

[0083] [比較例 4]

長網円網抄紙機にて、厚さ $8\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.70\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量%用い、CSF 値が一旦 0 m l (下限値) まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 600 m l まで叩解した原料で構成された、厚さ $5\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.72\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。また、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、CSF 値が一旦 0 m l (下限値) まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 10 m l まで叩解した原料を使用し、厚さ $3\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.67\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層を得た。

[0084] [比較例 5]

長網円網抄紙機にて、厚さ $160\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量%用い、CSF 値が一旦 0 m l (下限値) まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 10 m l まで叩解した原料で構成された、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 100 質量%用い、CSF 値 750 m l まで叩解した原料で構成された、厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.19\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0085] [比較例 6]

長網円網抄紙機にて、厚さ $160\mu\text{m}$ 、密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値 600mI まで叩解した原料で構成された、厚さ $100\mu\text{m}$ 、密度 $0.72\text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値 0mI まで叩解した原料で構成された、厚さ $60\mu\text{m}$ 、密度 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0086] 〔比較例7〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $250\mu\text{m}$ 、密度 $0.39\text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値 0mI まで叩解した原料で構成された、厚さ $167\mu\text{m}$ 、密度 $0.39\text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、CSF値 0mI まで叩解した原料で構成された、厚さ $83\mu\text{m}$ 、密度 $0.39\text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0087] その後、当該セパレータをカレンダー加工することにより、厚さ $150\mu\text{m}$ 、密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを得た。カレンダー加工後の繊維層Aは厚さ $100\mu\text{m}$ 、密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、繊維層Bは厚さ $50\mu\text{m}$ 、密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ となった。

[0088] 〔比較例8〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $40\mu\text{m}$ 、密度 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層Aは、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を60質量%と天然繊維であるヘンプを40質量%用い、CSF値が一旦 0mI （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値 200mI まで叩解した原料で構成された、厚さ $25\mu\text{m}$ 、密度 $0.46\text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、抄紙原料として再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を70質量%と天然繊維であるヘンプを30質量%用い、CSF値 100mI まで叩解した原料

で構成された、厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0089] 〔比較例 9〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $40\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 70 質量%と天然繊維であるヘンプを 30 質量%用い、CSF 値が一旦 $0\ \text{mI}$ （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 $200\ \text{mI}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.46\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 60 質量%と天然繊維であるヘンプを 40 質量%用い、CSF 値 $100\ \text{mI}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0090] 〔比較例 10〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 60 質量%と合成繊維である PET 繊維を 40 質量%用い、CSF 値が一旦 $0\ \text{mI}$ （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 $50\ \text{mI}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.36\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 70 質量%と合成繊維である PET 繊維を 30 質量%用い、CSF 値 $30\ \text{mI}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $35\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.34\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層である。

[0091] 〔比較例 11〕

長網円網抄紙機にて、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ の二層セパレータを作製した。長網で抄紙した繊維層 A は、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を 70 質量%と合成繊維である PET 繊維を 30 質量%用い、CSF 値が一旦 $0\ \text{mI}$ （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた CSF 値 $50\ \text{mI}$ まで叩解した原料で構成された、厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、密度 $0.37\ \text{g}/\text{cm}^3$ の層であり、円網で抄紙した繊維層 B は

、抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を60質量%と合成繊維であるPET繊維を40質量%用い、CSF値30mIまで叩解した原料で構成された、厚さ35 μ m、密度0.34g/cm³の層である。

[0092] [従来例1]

抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維を100質量%用い、長網抄紙機でセパレータを作製した。CSF値0mIまで叩解した原料で構成された、厚さ40 μ m、密度0.40g/cm³のセパレータを得た。

[0093] [従来例2]

抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維と合成繊維であるPET繊維を用い、短網円網抄紙機で、厚さ40 μ m、密度0.51g/cm³の二層セパレータを作製した。短網で抄紙した繊維層Aは、リヨセル繊維50%とPET繊維50%を混合し、CSF値0mIまで叩解した原料で構成された、厚さ17 μ m、密度0.58g/cm³の層であり、円網で抄紙した繊維層Bは、リヨセル繊維50%とPET繊維50%を混合し、CSF値50mIまで叩解した原料で構成された、厚さ23 μ m、密度0.46g/cm³の層である。

[0094] [従来例3]

抄紙原料として、再生セルロース繊維であるリヨセル繊維と合成繊維であるPET繊維を用い、JIS P822に規定される標準型手抄き装置で作製した繊維層Aと、PEパルプを原料とし、フィルム製造機にて製造された繊維層Bを積層し、厚さ60 μ m、密度0.35g/cm³の二層セパレータを作製した。繊維層Aは、リヨセル繊維80質量%とPET繊維20質量%を混合し、CSF値0mIまで叩解した原料で構成された、厚さ40 μ m、密度0.22g/cm³の層であり、繊維層Bは、厚さ20 μ m、密度0.61g/cm³の層である。繊維層Bは高密度PEパルプ（比重：0.96）をTダイにより熔融押出してフィルム化した後、熱風循環オーブン中で通過過熱処理をし、次いで、ニップロール間で延伸させたものである。

[0095] 実施例1乃至4、比較例4のセパレータを用いて、セルサイズ60mmφ×138mmL、定格電圧2.5V、容量3000Fの電気二重層キャパシタを、実施例5のセパレータを用いて、セルサイズ10mmφ×20mmL、定格電圧2.5V、容量1Fの電気二重層キャパシタを、実施例6、比較例6、比較例7のセパレータを用いて、セルサイズ18mmφ×40mmL、定格電圧2.5V、容量50Fの電気二重層キャパシタを、実施例7、実施例8、比較例8、比較例9、従来例1、従来例2のセパレータを用いて、セルサイズ36mmφ×64mmL、定格電圧2.5V、容量300Fの電気二重層キャパシタを、実施例9乃至12、比較例10、比較例11、従来例3のセパレータを用いて、セルサイズ22mmφ×45mmL、定格電圧2.5V、容量100Fの電気二重層キャパシタを作製した。比較例6のセパレータでは、電気二重層コンデンサの製造工程において、セパレータの表面が磨耗し、毛羽立ちによる繊維の脱落が多かったため、使用できなかった。

[0096] 以上記載の本実施の形態例、比較例1乃至11、従来例1乃至3の各セパレータ単体の評価結果、及び電気二重層キャパシタの性能評価結果を表1に示す。表1では叩解度の違いを区別するために、CSF値が一旦0mI（下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値に*をつけて記載する。電気二重層キャパシタは各1000個製作し、各種測定値は平均値を示している。

[0097]

[表1]

	セパレータの配合						セパレータの物性				電気二重層キャパシタの性能			
	繊維層A			繊維層B			厚さ	密度	引張強さ	引裂強さ	容量C	内部抵抗Z	漏れ電流LC	ショート不良率
	原料名	配合量	CSF	原料名	配合量	CSF								
		%	ml		%	ml	μm	g/cm^3	$\text{N}/15\text{mm}$	mN	F	$\text{m}\Omega$	mA	%
実施例1	リヨセル	100	*10	リヨセル	100	700	10	0.25	5.9	90	3000	0.4	4.5	2.9
実施例2	リヨセル	100	*800	リヨセル	100	0	10	0.65	7.8	120	3000	0.7	1.7	1.6
実施例3	ポリノジックレーヨン	100	*550	ポリノジックレーヨン	100	10	20	0.65	9.8	140	3000	0.9	0.9	0
実施例4	リヨセル	100	*400	リヨセル	100	50	20	0.55	7.8	170	3000	0.5	1.1	0
比較例1	リヨセル	100	*10	リヨセル	100	700	10	0.23	-	-	-	-	-	-
比較例2	リヨセル	100	*50	リヨセル	100	850	8	0.25	-	-	3000	-	-	-
比較例3	リヨセル	100	*850	リヨセル	100	0	8	0.65	-	-	3000	-	-	-
比較例4	リヨセル	100	*800	リヨセル	100	*10	8	0.70	4.9	50	3000	1.4	6.8	29.6
実施例5	リヨセル	100	*10	リヨセル	100	890	150	0.25	10.8	540	1	110	0.03	1.4
比較例5	リヨセル	100	*10	リヨセル	100	750	180	0.25	11.8	320	-	-	-	-
実施例6	リヨセル	100	*580	リヨセル	100	10	150	0.65	20.6	610	50	14.5	0.1	0
比較例6	リヨセル	100	*800	リヨセル	100	0	180	0.65	21.6	630	50	38.7	0.1	0
比較例7	リヨセル	100	0	リヨセル	100	0	150	0.65	7.8	640	50	13.9	0.4	1.5
実施例7	リヨセル	100	*200	リヨセル	100	100	40	0.40	12.7	460	300	4.3	0.9	0
実施例8	リヨセル ヘンツ	70 30	*200	リヨセル ヘンツ	70 30	100	40	0.40	14.7	540	300	5.8	1.1	0
比較例8	リヨセル ヘンツ	60 40	*200	リヨセル ヘンツ	70 30	100	40	0.40	15.7	530	300	10.7	1.5	1.3
比較例9	リヨセル ヘンツ	70 30	*200	リヨセル ヘンツ	60 40	100	40	0.40	13.7	530	300	9.6	1.3	0.8
従来例1	リヨセル	100	0	-	-	-	40	0.40	12.7	150	300	4.4	0.9	2.1
従来例2	リヨセル PET	50 50	0	リヨセル PET	50 50	50	40	0.51	6.9	100	300	4.1	3.9	14.1
実施例9	リヨセル	100	*30	リヨセル	100	850	70	0.25	8.8	160	100	5.4	0.7	0.8
実施例10	リヨセル	100	*10	リヨセル	100	700	60	0.25	7.8	120	100	5.3	0.8	1.7
実施例11	リヨセル	100	*50	リヨセル	100	30	60	0.35	9.8	200	100	5.4	0.3	0
実施例12	リヨセル PET	70 30	*50	リヨセル PET	70 30	30	60	0.35	6.9	140	100	5.3	0.6	1.0
比較例10	リヨセル PET	60 40	*50	リヨセル PET	70 30	30	60	0.35	5.9	130	100	5.3	1.9	4.6
比較例11	リヨセル PET	70 30	*50	リヨセル PET	60 40	30	60	0.35	7.8	80	100	5.3	2.2	5.0
従来例3	リヨセル PET	80 20	0	PE	100	-	60	0.35	20.8	500	100	15.6	0.2	0

繊維層Aと繊維層Bの叩解度の違いを区別するために、CSF値が一旦0ml(下限値)まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値に*をつけて記載する。

[0098] 以下、各実施例、比較例、従来例について、詳細に説明する。

[0099] 実施例1乃至4のセパレータは、厚さ10 μm および20 μm で、密度は0.25~0.65 g/cm^3 のセパレータである。これら実施例1乃至4のセパレータ、およびそれらを用いて製作した電気二重層キャパシタは、性能を満足していることが分かる。一方、比較例4のセパレータは、厚さが8 μm で、実施例1乃至4のセパレータより薄く、繊維層Bの叩解が進んでいることから、引裂強さが弱い。このことより、電気二重層キャパシタのショート不良率が29.6%と高くなっている。

[0100] また、厚さが $8\mu\text{m}$ であるにもかかわらず、電気二重層キャパシタの内部抵抗は実施例3よりも高くなっているが、これはセパレータの密度が $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ と高いことに起因すると考えられる。このことより、セパレータの厚さは $10\mu\text{m}$ よりも厚く、密度は $0.25\sim 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内であれば、電気二重層キャパシタ用セパレータとして好ましいことがわかる。また、セパレータに引裂強さを持たせるためには、繊維層Bの叩解を $\text{CSF } 0\text{m l}$ よりも抑える必要がある。

[0101] 実施例2と実施例3を比較した際、実施例3の方が漏れ電流、ショート不良率ともに良好である。これは、実施例3のセパレータの厚さが $20\mu\text{m}$ であることから、引張強さ、引裂強さが強くなったことによる。

実施例3と実施例4を比較した際、実施例4の方がセパレータの密度が低いため、電気二重層キャパシタの内部抵抗も低くなっている。

[0102] 比較例5のセパレータは、厚さ $160\mu\text{m}$ 、密度 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータである。電気二重層キャパシタの製造工程において、繊維層Bの叩解度が 750m l と叩解されていないため、セパレータの毛羽立ちが多く、繊維の脱落が多かったため、電気二重層キャパシタの評価に供せなかった。

[0103] 一方、実施例5は、厚さ $150\mu\text{m}$ 、密度が $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータである。このセパレータは、電気二重層キャパシタの製造工程において、繊維の脱落が多少あったが、電気二重層キャパシタの性能としては満足できるものであった。このことより、繊維の脱落等を抑制するためには、繊維層Bの叩解度を $\text{CSF } 700\text{m l}$ 以下にする必要がある。

[0104] 実施例6と比較例6を比較すると、比較例6のセパレータを用いた電気二重層キャパシタの内部抵抗が $38.7\text{m}\Omega$ と高くなっている。これは、比較例6のセパレータの厚さが厚いことから、電気二重層キャパシタの極間距離が長くなったためである。

また、比較例7のセパレータを用いた電気二重層キャパシタでは、ショート不良率 1.5% となった。これは、繊維層Aの叩解度が $\text{CSF } 0\text{m l}$ と低く、セパレータの引張強さが低くなったためである。

[0105] このことより、繊維層 A の叩解度は C S F O m l より、更に進める必要があることがわかる。

ここで、実施例 6 および比較例 6、比較例 7 の電気二重層キャパシタを比較すると比較例 6 の内部抵抗が高くなっている。このことから、セパレータの厚さが $150\mu\text{m}$ を超過すると、電気二重層キャパシタの内部抵抗が高くなることがわかる。

[0106] 比較例 8、比較例 9 のセパレータを用いた電気二重層キャパシタでは、実施例 7、実施例 8 のセパレータを用いた電気二重層キャパシタに比べ、内部抵抗が高くなっている。これは、片側の繊維層に叩解した天然繊維を 40 質量%配合したことにより、セパレータ自体の抵抗が悪化したためである。天然繊維を叩解して生じたフィブリル同士は水素結合するため、フィブリルの発生度合いが高い程、繊維間が結着しやすくなる。この繊維間の結着が過度になると繊維が面状に凝集し膜のようになり、イオン透過性を阻害したと考えられる。このことから、天然繊維の配合量が 30 質量%以下であれば、セパレータとして好適に使用できることがわかる。

[0107] 従来例 1 のセパレータは、繊維層 B を持たない一層構造のセパレータであるが、繊維層 B を持たないため引裂強さが弱く、このセパレータを用いた電気二重層キャパシタのショート不良率が 2.1% となった。

従来例 2 のセパレータは、繊維層 A および繊維層 B の P E T 繊維の含有量が 50 質量%であり、セパレータを構成する繊維間の結合力が低い。このため、セパレータの引張強さと引裂強さが弱く、またセパレータの表面が毛羽立ち、繊維の脱落が多く、ショート不良率が高い結果となった。

[0108] 実施例 9 乃至 12 のセパレータは、厚さ $60\mu\text{m}$ および $70\mu\text{m}$ で、密度は $0.25\sim 0.35\text{g}/\text{cm}^3$ のセパレータである。これら実施例 9 乃至 12 のセパレータ、およびそれらを用いて製作した電気二重層キャパシタは、性能を満足していることが分かる。一方、比較例 10、比較例 11 のセパレータは、片側の繊維層に P E T 繊維を 40 質量%含有しており、セパレータの引張強さもしくは引裂強さが弱い。また、セパレータの表面が毛羽立ち、繊

維の脱落が多く、ショート不良率が高い結果となった。このことから、合成繊維の含有量が30質量%以下であれば、セパレータとして好適に使用できることがわかる。

実施例9と実施例11を比較した際、実施例11の方が漏れ電流、ショート不良率ともに良好である。実施例11は厚さが60 μm で、実施例9よりも薄い、密度が0.35 g/cm^3 と高いことに起因すると考えられる。

従来例3のセパレータは、片側の繊維層がポリオレフィン製多孔質膜であるが、ポリオレフィン製多孔質膜はセルロース製セパレータと比較して空隙が少ないことから、実施例9乃至12よりも電気二重層キャパシタの内部抵抗が悪化した。

[0109] 以上、本実施の形態例によれば、長網または短網抄紙された繊維層Aと、円網抄紙された繊維層Bとからなる二層構造を有し、繊維層AとBとはそれぞれ下記範囲まで叩解されており、かつ、繊維層AとBとは再生セルロース繊維を70質量%以上含有した、前記二層構造全体の密度が0.25～0.65 g/cm^3 、厚さが10～150 μm のセパレータとすることにより、捲回時および積層時にセパレータが破断しない程度の機械的強度を持ち、高遮蔽性と低ESRを実現した電気二重層キャパシタ用セパレータを提供することができる。

繊維層AのCSF値：一旦0 mI （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じたCSF値10～600 mI

繊維層BのCSF値：CSF700～0 mI

[0110] また該セパレータを用いることによって、内部抵抗、漏れ電流特性に悪影響を与えることなく、生産性を向上させることが可能な電気二重層キャパシタを提供することができる。

産業上の利用可能性

[0111] 以上の説明は本実施の形態例のセパレータを電気二重層キャパシタについて用いる例を説明し、電気二重層キャパシタの他の構成、製造方法の詳細についての説明は省略したが、上記した捲回および積層型電気二重層キャパシ

タにおいて、電極材料及び電解液に材料については、特別に限定を必要とすることはなく、種々のものを用いることができる。

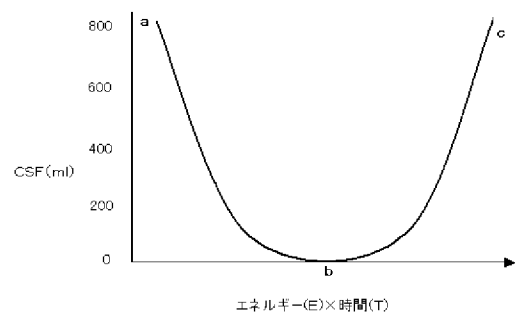
[0112] 更に、セパレータは、電気二重層キャパシタに適用できるほか、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン電池、リチウム電池、ナトリウムイオン電池、アルミ電解コンデンサ、固体電解コンデンサなどの各種蓄電デバイスにも適用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 一対の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能な蓄電デバイス用セパレータであって、
- 長網または短網抄紙された繊維層 A と、円網抄紙された繊維層 B とからなる二層構造を有し、
- 前記繊維層 A 及び繊維層 B は、叩解可能な再生セルロース繊維を 70 質量%以上含有し、前記二層構造全体の密度が $0.25 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項2] 一対の分極性電極の間に介在し、電解質を含有した電解液を保持可能な蓄電デバイス用セパレータであって、
- 長網または短網抄紙された繊維層 A と、円網抄紙された繊維層 B とからなる二層構造を有し、
- 前記繊維層 A 及び繊維層 B は、叩解可能な再生セルロース繊維を 70 質量%以上含有し、前記二層構造全体の密度が $0.35 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ 、厚さが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項3] 前記繊維層 A は、
- C S F 値：一旦 0 m l （下限値）まで低下した後、更に叩解を進め、上昇に転じた C S F 値 $10 \sim 600 \text{ m l}$ の再生セルロース繊維を抄紙し、
- 前記繊維層 B は、
- C S F 値：C S F $700 \sim 0 \text{ m l}$ まで叩解した再生セルロース繊維を抄紙することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項4] 前記再生セルロース繊維が、溶剤紡糸レーヨン繊維またはビスコース再生セルロース繊維から選択されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

- [請求項5] 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータを用いたことを特徴とする蓄電デバイス。
- [請求項6] 電気二重層キャパシタまたはリチウムイオンキャパシタであることを特徴とする請求項 5 記載の蓄電デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/52(2013.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G11/52, H01G9/02, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-3834 A (Nippon Kodoshi Corp.), 07 January 2000 (07.01.2000), claims (Family: none)	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 6-168848 A (Nippon Kodoshi Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), claim 1; paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	1, 2, 4-6 3
A	JP 63-254717 A (Nippon Kodoshi Corp.), 21 October 1988 (21.10.1988), example 5 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September 2015 (15.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070301

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-171905 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G11/52(2013.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G11/52, H01G9/02, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2000-3834 A（ニッポン高度紙工業株式会社）2000.01.07, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 6-168848 A（ニッポン高度紙工業株式会社）1994.06.14, 請求項1, 段落[0012], [0013]（ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3
A	JP 63-254717 A（ニッポン高度紙工業株式会社）1988.10.21, 実施例5（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.09.2015

国際調査報告の発送日

29.09.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 晃洋

5 D

3800

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-171905 A (三菱製紙株式会社) 2013. 09. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6