

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4416506号

(P4416506)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01) HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 2/18 (2006.01) HO 1 M 2/16 N
HO 1 M 2/18 Z

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-544829 (P2003-544829)	(73) 特許権者	397043422
(86) (22) 出願日	平成14年11月8日(2002.11.8)		エバレダイ バッテリ カンパニー イン
(65) 公表番号	特表2005-525675 (P2005-525675A)		コーポレーテッド
(43) 公表日	平成17年8月25日(2005.8.25)		アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/035924		セントルイス メアリービル ユニバー
(87) 国際公開番号	W02003/043103		シテイ ドライブ 533
(87) 国際公開日	平成15年5月22日(2003.5.22)	(73) 特許権者	504183517
審査請求日	平成17年11月8日(2005.11.8)		カルル フロイデンベルグ コマンディト
(31) 優先権主張番号	101 54 896.6		ゲゼルシャフト
(32) 優先日	平成13年11月12日(2001.11.12)		ドイツ連邦共和国 69469 ヴァイン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ハイム ヘーネルヴェーグ 2-4
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セル用不織セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータで分離され且つケーシング内にアルカリ電解液と共に位置している、少なくとも1つの正電極と1つの負電極を有するアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）であって、該セパレータの基本重量が20～30 g/m²、厚さが乾燥状態で0.15 mm未満であり、該セパレータが25～95wt%のフィブリル化セルロース繊維と、100wt%までの残量として合成繊維とを含む、前記アルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項 2】

該セパレータの平均孔サイズが14 μm未満であることを特徴とする、請求項1記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項 3】

該セパレータの基本重量が20～28 g/m²、厚さが乾燥状態で0.05～0.09 mmであることを特徴とする、請求項1記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項 4】

該セパレータの基本重量が20～28 g/m²、厚さが乾燥状態で0.05～0.09 mm、平均孔サイズが8 μm～14 μmであることを特徴とする、請求項2記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項 5】

該セパレータが少なくとも45wt%のフィブリル化セルロース繊維を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）

10

20

。

【請求項6】

該セパレータが合成繊維としてポリビニルアルコール繊維を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項7】

該セルが該セパレータの二重層を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

【請求項8】

該サイズがLR61(AAAA)、LR03(AAA)又はLR6(AA)であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）。

10

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のアルカリセル又はアルカリ電池（バッテリー）に用いられるセパレータであって、紙積み重ね法によって製造されることを特徴とする、前記セパレータ。

【請求項10】

湿式積み重ね法によって製造されることを特徴とする、請求項9記載のセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、セパレータで分離され且つハウジング内にアルカリ電解液と共に位置している少なくとも1つの正電極と1つの負電極を有するアルカリセル又はアルカリ電池に関する。本発明は、特に、不織セパレータ及びアルカリセル又はアルカリ電池におけるその使用に関する。

20

アルカリ電気化学セルは、通常、スチール缶からなり、カソードとも呼ばれる正電極、ここではアノードと呼ばれる負電極、電解質溶液を含有している。円形セルタイプのマスセルにおいては、カソードは、典型的には二酸化マンガンを活性物質として含み、典型的にはスチール缶の内側に対称に回転して形成されている。アノードは、典型的には垂鉛末を活性物質として有し、一般的にはカソードによって形成された中央のアノード空間に配置され、同じ回転軸をもっている。セパレータはアノードとカソードの間に位置している。アルカリ電解液は、カソード、アノード、セパレータと同時に接触している。集電装置は、典型的にはアノード内に置かれている。缶内に電気化学的に活性な物質を封入するために、シール、通常はポリマーシールがスチール缶の開放端部の閉鎖を保証している。

30

従来の円形セルにおいては、セパレータは、一般にイオン透過性の多層繊維不織布からなり、正電極物質を負電極物質から分離し、電極物質間のイオンの輸送を可能にする。セパレータは、また、水酸化カリウム(KOH)溶液の貯蔵媒体として、アノードゲルがアノード空間から離れることを防止するカラーとして働いている。従来のセパレータの例は、2層や3層の不織紙を含み、一般的には、セパレータ全体の厚さが乾燥状態で0.28～0.46 mmになる。多くの従来の不織セパレータは大きな孔をもち、電解質溶液で飽和される場合、厚さがかなり増大する傾向がある。結果として、そのようなセパレータには大きな体積が必要である。

40

慣用のセパレータは、缶形のバスケット内におおむね予備形成されてから組み立ての間にカソード空洞に置かれる。或いは、組み立ての間に相互に分かれたいくつもの重ねた矩形シートを置くことによりバスケットが形成される。慣用の予備形成セパレータは、典型的には不織布のシートからつくられ、円筒状に巻かれ、カソードの内壁を覆い、更に底が閉じられている。或いは、スチール缶の底に位置し且つ巻き込んでいる円筒状セパレータに相接している栓の形の非導電性クロージャを置くことにより閉鎖端部をつくることのできる。

【0002】

従来のセパレータは、繊維状の多孔質紙材料からなり、一般的には、十分な電気絶縁とアノードとカソード間の短絡回路を避けることを保証するために、層の複数の重なりを必

50

要とする。従来のセパレータのための薄い紙材料の使用は、従来の紙に有する孔(例えば、開口)がアノードとカソード間に導電路を形成することを可能にするという事実から欠点がある。また、カソード成分がセパレータを浸透するとともにアノードへの導電路を形成し、それによりセル内に短絡回路を生じることが可能である。更に、従来の紙セパレータの孔に酸化亜鉛が蓄積することにより、短絡回路と望ましくないセルの放電を引き起こす導電路になり得る。

従来の多くのセパレータは、厚さが比較的大きい。しかしながら、そのような比較的厚いセパレータは、大体イオン抵抗の増大を引き起こし、結果としてセパレータを通るイオン拡散が減少し、よってセルの高放電率が制限される。結果として、従来の多くのセパレータは、電気化学的に活性な物質に利用できるセル内で大きな体積を使い果たしてしまう。

10

欧州特許第0572921号明細書から、主繊維の少なくとも一部がフィブリル化したセルロース繊維からなり、合成繊維を更に含む、アルカリ電池、特にセパレータが既知である。アルカリセル又はアルカリ電池用セパレータに対する要求に関して、そのようなセパレータはアルカリ耐性と電解質吸着については要求にかなっていない。しかしながら、アルカリセル又はアルカリ電池内の活性物質の最大配置に関して所定のサイズ全体が不活性物質によって占められる体積を最小にすることが望ましい。この点で、用いられるセパレータの厚さと重量を減少させることは1つの可能性である。しかしながら、低水銀又は水銀を含まないセルにおいて亜鉛ゲルのような活性物質はデンドライトを形成する傾向があり、それがセパレータを浸透し、よってセル又は電池の短絡回路を生じる点で、セパレータの厚さの減少が制限される。このための標準試験は3.9Ω GPI(汎用間欠)試験であり、3.9Ω抵抗器を経て5分間放電し、次に23時間55分休止し、もう1回放電することからなる。亜鉛デンドライトに対する抵抗について新規な潜在的セパレータ材料を試験するためにこの応力試験が用いられる。

20

【0003】

本発明は、負電極と正電極を効率よく分離し、最小体積を必要とし、よって電気化学的に活性な物質に対して空間を最大限にすることを可能にするセパレータを含み、イオン拡散の向上を可能にするアルカリセル又はアルカリ電池を特定するという問題に挑戦した。

セパレータの基本重量が20~30 g/m²、厚さが乾燥状態で0.15 mm未満、平均孔サイズが14 μm未満である最初に述べたタイプのアルカリセル又はアルカリ電池によって本発明の問題が解決される。セパレータの厚さが乾燥状態で0.15 mm未満にもかかわらず、GPI(汎用間欠)試験において短絡回路は見られなかった。GPI試験において、サイズLR 03のセルに5.1Ω抵抗器を経て5分間放電し、次に23時間55分休止する。閉鎖セル電圧が0.9 Vに下がるまで放電を続ける。内部短絡回路の生成は、開放セル電圧がセルの休止時間に0.010 Vを超える電圧に下がる場合に認識し得る。

30

アルカリセル又はアルカリ電池は、セパレータの基本重量が20~28 g/cm²、厚さが乾燥状態で0.05~0.09 mm、平均孔サイズが8~14 μmであるものが好ましい。セパレータは、25~96wt%のフィブリル化セルロース繊維と100wt%になるまでの残りの合成繊維とを含むことが有利である。セパレータは少なくとも45wt%のフィブリル化セルロース繊維からなることが特に好ましい。

40

フィブリル化セルロース繊維のショッパーリーグラー(Shopper Riegler)度が30~65であるアルカリセル又はアルカリ電池が特に好ましい。本発明の意味でのショッパーリーグラー度は、DIN EN 25264-3や装置規格ZELLCHEMING V/7/61、1961年7月1日に準じる紙繊維希釈懸濁液の排流率の基準として理解される。排流挙動は、表面状態と繊維の膨潤状態に依存する。

アルカリセル又はアルカリ電池は、ポリビニルアルコール繊維が合成繊維として含まれるセパレータを有することが好ましい。また、融解範囲が60℃のポリビニルアルコール繊維とタイターが1.1 dtex以下の水不溶性ポリビニルアルコール繊維とが含まれることが好ましい。2種類の異なるポリビニルアルコール繊維の使用は、セパレータにおける孔の好ましい分布と安定性を必要としたセパレータの製造を可能にする。

50

【0004】

本発明のアルカリセル又はアルカリ電池がセパレータとして二重層を含むことは短絡回路に対する安全に特に好ましいことがわかった。よって電解液の貯蔵容量と短絡回路抵抗の双方が更に改善される。

本発明のアルカリセル又はアルカリ電池のサイズは、好ましくはLR61(AAAA)、LR03(AAA)又はLR6(AA)である。装置の厚さの減少、よって活性化学元素に利用できない空間の減少は、それらのエネルギー含量が抽出電力の量に関して不相応に増大することから小さなサイズに特に有利である。セルサイズがLR03(AAA)に関して、匹敵する物質は体積が 0.0674 cm^3 を占め、本発明の物質は体積がわずかに 0.0528 cm^3 を占める。このことは、本発明のこのサイズのセルにおいて22%以上の内部容積が活性成分に利用できることを意味している。

10

本発明のアルカリセル又はアルカリ電池においては、紙積み重ね法又は湿式積み重ね法によって製造されるセパレータが用いられる。

本発明のアルカリセル又はアルカリ電池においては、タイターが $0.5\sim 3\text{ dtex}$ の溶剤紡糸セルロース繊維が $3\sim 6\text{ mm}$ の長さに切断され、ショッパーリーグラ度 $30\sim 36$ がフィブリル化の標的基準として役に立つ湿式粉碎工程でフィブリル化される、セパレータが用いられることが好ましい。

次に、電気化学セルの縦方向部分である図1に基づいて本発明を更に詳述する。

図1は、円筒状アルカリ電気化学セル10を示す図である。電気化学セル10は、閉鎖底端部14と開放上端部16を有する円筒状スチール缶12からなる。正のスチール層18がシリンダ12の底端部に溶接或いは固着され、その中央の拡張部分がセル10の正の接触素子である。セル10の負の接触素子を構成する負の外層30を有するクロージャユニットは、スチールシリンダ12の上開放端部16に配置されている。金属化プラスチック膜20は、外端部を除いてシリンダ12の外壁を覆っている。膜20は、正の層18の外縁に伸び、図示されるように負の層30の部分に伸びることができる。

20

【0005】

管状カソード22は、シリンダ12の内部に位置している。カソード22は、二酸化マンガ、グラファイト、水酸化カリウム溶液、添加剤の混合物からなっている。らせん型不織布セパレータ24はカソード22の内部に配置されている。アノード26においては、アルカリ電解液がセパレータ24の円筒状内部の内側に且つ集電極28と接触して配置され、その中に伸

30

長した導電ロッドが配置されている。アノード26は垂鉛末、ゲル剤、添加剤からなっている。従って、カソード22は正電極として構成され、アノード26は負電極として構成されている。

集電装置28は負の外層30と接触し、セル10の負の接触素子を形成している。負の外層30は、接触圧又は溶接継ぎ目によって集電装置28と接触した被覆スチールからなることが好ましい。環状ポリマーシール32(例えば、ポリアミド6.6)は、缶12から電気化学的に活性なセル物質が逃げるのを防止するためにスチール缶12の開放端部16内に配置されている。硬金属からなっていることが好ましい、内層34は、安定性を増大させるとともに32の半径方向の圧縮とその作用を改善するものである。内層34は、シール32の中央ハブと外縁部と接触している。集電極28、シール32、内層34は、接合してクロージャユニットを形成し、

40

シリンダ12の開放端部16内に配置されてセル内部に活性成分を密封する。負の外層30はポリマーシール32によってシリンダ12に対して電気絶縁されることが有利である。

電気化学セル10の薄い不織布セパレータ24は、本発明によれば、高電気抵抗(即ち、低導電性)と高イオン透過性を有するが、同時に体積が小さいので、シリンダ12内に電気化学的に活性な物質のためにより大きな空間が残る。セパレータ24は、円筒状の側壁36と閉鎖底端部38を有する。らせん型セパレータ24は少なくとも1プライの不織布紙からなっている。アノード26とカソード22間にセパレータ材料の二重層を形成するために少なくとも2プライであることが好ましい。本発明によれば、2プライのらせん型セパレータ24が記載されている。しかしながら、セパレータ24は、1以上のプライからなり、よって本発明の規格から逸脱せずに体積の小さいセパレータにおいて所望の電気抵抗とイオン透過性を得

50

ることができることが有利である。

【0006】

本発明のセパレータ24は、基本重量が20～28 g/cm²の繊維紙のような不織布セパレータ材料からなる。セパレータ材料の乾燥した層の厚さは0.15 mm未満であるが、好ましくは0.02 mmを超える。厚さは0.05～0.09 mmであることが好ましい。セパレータ材料の平均孔サイズは14 μm未満、好ましくは8～14 μmである。セパレータ材料は、少なくとも45wt%のフィブリル化セルロースと少なくとも5wt%の合成繊維を含有している。セパレータ24は、少なくとも45wt%の合成繊維を含有することが好ましい。合成繊維は、ポリビニルアルコール繊維からなっている。セパレータ24は、60℃で水に溶解するポリビニルアルコールバインダー繊維としての合成繊維と、水不溶性ポリビニルアルコール繊維としての合成繊維を含んでいる。両タイプの繊維のサイズは1.1 dtex以下である。2種類の異なるタイプのポリビニルアルコール繊維の使用は、セパレータ材料における孔サイズの所望される分布と十分な安定性を可能にする。

10

不織布セパレータ材料プライは溶剤紡糸セルロース繊維を含み、フィブリル化前のサイズは0.4～3.0 denにばらつきがあり、カットの長さは3～12 mmである。セルロース繊維は、紙製造において周知の精製、消化法でフィブリル化される。フィブリル化の程度は、フィブリル化セルロース繊維のショッパーリーグラード度が30～65である程度まで行われる。セルロース繊維によるセパレータ材料は、リヨセルパルプを含むことができ、紙製造業者から入手することができる。市販のリヨセルパルプはSTW社(Schwarzwaelder Textil-Werke)製のLyocell Pulp VZLである。

20

不織布セパレータ24は、紙製造から既知である、リヨセルパルプをシート/プライに処理することにより製造される。このように所望の結果を得るためにセルロース繊維がフィブリル化される。個々のセパレータをセパレータ材料のプライから切断し、端部が閉鎖した円筒状バスケットに形成される。米国特許第6,270,833号に記載されるように、1プライのセパレータ材料がシリンダに形成され、セルに挿入される。上記特許には、端部が丸く閉鎖されたセパレータの製造が記載されている。

【0007】

それぞれ個々に形成したセパレータをスチール缶内に位置するカソードに入れ、正電極と負電極を相互に分離する。セパレータの導入に続いてアノードゲルと電解液の充填が行われる。その後、集電装置とシール配置が定位置に置かれるので、スチール缶の開放端部はそれらで閉鎖される。

30

セパレータ24は、様々なタイプとサイズの電気化学セルに用いることができる。セパレータ24は、例えば、サイズLR61(AAAA)、LR03(AAA)、LR6(AA)の円筒状電気化学セルに用いられる。サイズLR03(AAA)の典型的な最大寸法は直径10.5 mm、高さ40.5 mmであり、サイズLR6(AA)は直径14.5 mm、高さ50.5 mmであり、サイズLR61(AAAA)は直径8 mm、高さ42 mmである。セパレータ厚さが薄いために、セパレータ24が用いられる電気化学セルは電気化学的に活性な成分に利用できる体積が増加する。

セパレータ24が用いられる電気化学セルは、更に、性能が改善される。電気化学セルの放電のための周知の標準試験は“汎用間欠”(GPI)試験である。GPI試験は、24時間の開始から5分間既知の電気抵抗を経て閉鎖セル電圧が0.9 Vより下がるまで放電することを必要とする。即ち、各セルは5分間“試験”され、“休止時間”が1試験サイクルに対して23時間55分である。放電が終わった直後に部分的に放電されたセルの開放セル電圧が回復(上昇)する場合には、セパレータ24は導電路(短絡回路)の形成を阻止した。しかしながら、部分的に放電されたセルの開放セル電圧が0.05 Vを超える電圧まで下がる場合には、導電路(短絡回路)の形成が示される。GPI試験は、セパレータ材料について亜鉛デンドライト短絡回路の防止を試験するために用いられる。LR03(AAA)を試験する場合、5.1 Ωの抵抗が用いられ、LR6(AA)を試験する場合、3.9 Ωの抵抗が用いられる。

40

【0008】

セパレータ材料の平均孔径は周知の工業規格、ASTM(アメリカ材料試験協会)E-1294に準じて求められる。言及したASTM E-1294は、アメリカ材料試験協会E-1294-89(1999年確立)

50

に“Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter,” pp.1-2として記載されている。ASTM法E-1294は、液体充填キャピラリーによる表示のように同じような特性をもつ流体で湿らせるフィルタを用いる。試験試料を表面張力の小さい流体で十分に湿らせ、試料ホルダー装置へ低蒸気圧下で挿入する。試験試料へ垂直に気圧を増加させることにより、小さな孔が漸次に現れる。試料を通る気流がブリストア点(最大孔サイズ)である。気圧の上昇は、測定可能な最小孔に達するまで続けられる。情報は、乾燥試料に加えられた圧力の関数として流量を比較する。試験法による乾燥試料と湿潤試料の曲線から孔サイズ分布を得る。

4種の試料と1種の比較試料に基づいて本発明を更に説明する。このために、3つのLR03(AAA)セルをそれぞれに製造し、二酸化マンガンをグラファイトからカソードリングを押し出し、ケーシングに挿入し、二重に巻き込んでいるセパレータとしてのセパレータを入れ、微粉末の亜鉛と、電解液としての水酸化カリウムと、バインダーからなるアノードとしての亜鉛ゲルで充填した。電解液を追加し、集電装置を挿入することによりセルを閉鎖した。フィブリル化セルロース繊維として、表示したショッパーリーグラ度の特徴とするVZL型のリヨセルパルプを用いた。対応する気流ふるい分析を表1に示す。平均孔径をコールターポロシメータで求め、空気透過性は35~100 L/sec/m²であった。用いた個々のセパレータの組成と特性を表1に示し、表面積が10 cm²で接触圧が1.25 kPaで接触時間1秒の試料に対する測定により厚さを求めた。セルで行われたGPI試験については、セルは一定の放電条件下で短絡回路を生じることなく、対照セルは内部短絡回路を有することがわかった。

【0009】

		1	2	3	4
リヨセルパルプ	Dtex:	1.7	1.7	1.7	1.7
	パルプタイプ:	VZL	VZL	VZL	VZL
	ショッパーリーグラ度:	50.00	48.50	52.00	50.00
	気流ふるい分析:				
	残留物 100 μm:	97.80%	97.60%	99.00%	97.80%
	残留物 200 μm:	96.60%	96.20%	98.60%	96.60%
	残留物 500 μm:	92.80%	93.40%	95.80%	92.80%
	残留物 1000 μm:	92.20%	91.40%	71.20%	92.20%
	全体として混合物%に対する%	45.00%	44.10%	45.00%	45.00%
PVA	Dtex:	0.33	0.33	0.33	0.33
	全体として混合物%に対する%	35.00	34.50	35.00	35.00
PVAバインダー繊維					
	Dtex:	1.10	1.10	1.10	1.10
	全体として混合物%に対する%	20.00	21.30	20.00	20.00
不織布(セパレータ)					
	重量、g/m ²	24.10	24.50	26.00	23.50
	厚さ(12.5 mbar)	0.074	0.090	0.070	0.069
空気透過性、Dm ³ /sec*m ²		51	60	46	52
KOH(電解質)吸収量(g/m ²)		151	154	133	164
KOH(電解質)増大レベル(mm)					
(1分)	縦	11	12	15	12
	横	10	10	14	10
(10分)	縦	32	32	43	32
	横	27	29	38	29

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】円筒状アルカリ電気化学セル10を示す図である。

【図1】

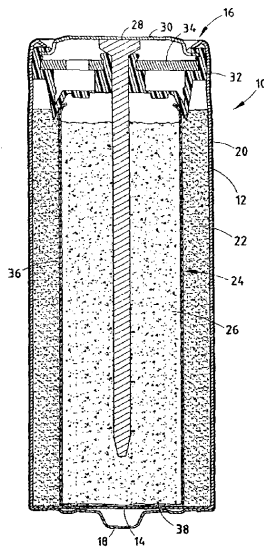


FIG. 1

フロントページの続き

- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 オードベール ジャン フランソワ
アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウェストレイク アトランタ レーン 30721
- (72)発明者 ファイストネル ハンス ヨアヒム
ドイツ連邦共和国 69518 アプスタイナッハ クリンゲンシュトラーセ 12
- (72)発明者 ヴァイス マチアス
ドイツ連邦共和国 71642 ルドヴィグスブルグ リーベンツェルレルシュトラーセ 4
- (72)発明者 フレイ グンテル
ドイツ連邦共和国 79418 シュリンゲン シュヴァルツヴァルドシュトラーセ 1
- (72)発明者 ファレル ラウル
ドイツ連邦共和国 79098 フライブルグ ザルツシュトラーセ 25-27
- (72)発明者 スラッシャー ゲイリー リー
アメリカ合衆国 オハイオ州 44140 ベイ ヴィレッジ ウェスト オークランド ロード
29506

審査官 蛭田 敦

- (56)参考文献 特開平09-289005 (JP, A)
特開2001-081660 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/14 ~ 2/18