

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-179619

(P2015-179619A)

(43) 公開日 平成27年10月8日(2015.10.8)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)		
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M	2/16	P	5 E 0 7 8
H 0 1 G	11/52	(2013.01)	H 0 1 G	11/52		5 H 0 2 1
H 0 1 G	9/02	(2006.01)	H 0 1 G	9/02	3 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2014-56619 (P2014-56619)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成26年3月19日 (2014.3.19)		三菱製紙株式会社
			東京都墨田区両国二丁目10番14号
		(72) 発明者	鍛冶 裕夫
			東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	笠井 普子
			東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	山本 浩和
			東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内
		Fターム(参考)	5E078 AA14 AB01 CA06 CA08 5H021 BB08 EE11 HH10

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】均一性に優れ、加工性に優れた電気化学用セパレータを提供することにある。

【解決手段】平均繊維長0.60～1.10mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルローズ繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙法により製造され、表裏の繊維配向度の差が0.05以下の多孔質シートからなり、好ましくは、湿式抄紙において、少なくとも水温を25以上に調整したスラリーが用いられる電気化学素子用セパレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均繊維長 0.60 ~ 1.10 mm のフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙法により製造され、表裏の繊維配向度の差が 0.05 以下の多孔質シートからなることを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

【請求項 2】

湿式抄紙法において、少なくとも水温を 25 以上に調整したスラリーが用いられる請求項 1 記載の電気化学素子用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子用セパレータ（以下、「セパレータ」と略記する場合がある）に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電子機器の普及及びその高性能化に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池が望まれている。この種の電池として、有機電解液（非水電解液）を使用するリチウムイオン二次電池が注目されてきた。このリチウムイオン二次電池の平均電圧は、アルカリ二次電池の約 3 倍の 3.7 V であり、高エネルギー密度となるが、アルカリ二次電池のように水系の電解液を用いることができないため、十分な耐酸化還元性を有する非水電解液を用いている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池用セパレータとしては、ポリオレフィンからなるフィルム状の多孔質フィルムが多く使用されているが（例えば、特許文献 1 参照）、電解液の保液性が低いため、イオン伝導性が低く、内部抵抗が高くなる問題があった。

【0004】

また、電池の異常発熱時に発生する破膜やカール等の形状変化に伴う絶縁性不良、セパレータのカールによる電池組み立て時の作業性や精度の悪化を改善するために、ポリオレフィンからなるフィルムの上に含窒素芳香族ポリマーを含む塗工層を設けたセパレータ（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）、特定のガラス転移点を有した架橋性共重合体と顔料からなる塗工層を設けたセパレータ（例えば、特許文献 4 及び 5 参照）が提案されているが、複数の組成の異なる層によって構成されるため、カールの抑制効果は充分満足できるものではなかった。

30

【0005】

また、より高い耐熱性を有したセパレータとして、フィブリル化耐熱性繊維、フィブリル化セルロース、非フィブリル化繊維からなるセパレータやフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維、合成繊維からなるセパレータが提案されている（例えば、特許文献 6 及び 7 参照）。これらのセパレータを使用する場合には、ポリオレフィンからなる多孔質フィルムのセパレータに比較して、水の吸湿性が高いことから、電池に組み込む前に、セパレータを十分に加温し、脱湿する必要がある。この加温工程において、セパレータがカールし、電池組み立て時の作業性や精度を悪化させる場合がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2002 - 105235 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 054230 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 226921 号公報

【特許文献 4】特開 2012 - 219240 号公報

【特許文献 5】特開 2012 - 221889 号公報

50

【特許文献6】特開2012-221566号公報

【特許文献7】特開2012-221567号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記実情を鑑みたものであって、均一性に優れ、加工性に優れた電気化学素子用セパレータを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために鋭意研究した結果、

10

(1) 平均繊維長0.60～1.10mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙法により製造され、表裏の繊維配向度の差が0.05以下の多孔質シートからなることを特徴とする電気化学素子用セパレータ、

(2) 湿式抄紙法において、少なくとも水温を25℃以上に調整したスラリーが用いられる上記(1)記載の電気化学素子用セパレータ、
を見出した。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電気化学素子用セパレータは、平均繊維長0.60～1.10mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙法により製造された多孔質シートからなり、該セパレータにおける表裏の繊維配向度の差が0.05以下であることで、均一性に優れ、セパレータの水分の吸脱着に伴うカールを抑えることで、電気化学素子の組み立て時の作業性が向上する。

20

【0010】

また、湿式抄紙法において、少なくとも水温を25℃以上に調整したスラリーが用いられることによって、表裏の繊維配向度の差が0.05以下で、均一性に優れ、セパレータの水分の吸脱着に伴うカールを抑えることで、電気化学素子の組み立て時の作業性に優れた多孔質シートをより効率良く製造することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0011】

本発明における溶剤紡糸セルロース繊維とは、従来のビスコースレーヨンや銅アンモニアレーヨンのように、セルロースを一旦セルロース誘導体に化学的に変換させたのち再度セルロースに戻す、いわゆる再生セルロース繊維と異なり、セルロースを化学的に変化させることなく、アミノオキサイドに溶解させた紡糸原液を水中に乾湿式紡糸してセルロースを析出させた繊維を指す。溶剤紡糸セルロース繊維は、天然セルロース繊維やバクテリアセルロース繊維、レーヨン繊維に比べ、繊維長軸方向に分子が高度に配列しているため、湿潤状態で摩擦等の機械的な力が加えられると、微細化しやすく、細くて長い微細繊維が生成する。この微細繊維間に電解液を強固に保持するため、天然セルロース繊維、バクテリアセルロース繊維、レーヨン繊維の微細化物に比べ、微細化された溶剤紡糸セルロース繊維は、電解液の保液性に優れる。

40

【0012】

本発明では、平均繊維長0.60～1.10mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維が用いられる。溶剤紡糸セルロース繊維の平均繊維長は、0.70～1.10mmであることがより好ましく、0.75～1.05mmであることがさらに好ましい。平均繊維長が1.10mmより長いと、セパレータの緻密性が不十分になり、繊維と繊維の絡み合いの間に大きな隙間が発生しやすくなり、セパレータに欠陥が生じやすくなる。平均繊維長が0.60mmより短いと、目開きの小さいプラスチックワイヤーを使用して湿式抄紙する際に、ワイヤー上の脱水が進みにくくなる。このような場合、吸引脱水装置などを使い、ワイヤー上のスラリーの脱水を強制的に進めようとする、湿紙に脱水ムラが

50

発生し、セパレータに欠陥が生じやすくなってしまう。

【0013】

本発明の溶剤紡糸セルロース繊維の平均繊維長は、K a j a a n i F i b e r L a b V 3 . 5 (M e t s o A u t o m a t i o n 社製)を使用して測定した。本発明における「平均繊維長」とは、屈曲した繊維の両端部の最短の長さ(1)を測定・算出した「長さ加重平均繊維長」である。

【0014】

平均繊維長0.60~1.10mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を製作する方法としては、リファイナー、ピーター、ミル、摩砕装置、高速の回転刃により剪断力を与える回転刃式ホモジナイザー、高速で回転する円筒形の内刃と固定された外刃との間で剪断力を生じる二重円筒式の高速度ホモジナイザー、超音波による衝撃で微細化する超音波破砕器、繊維懸濁液に少なくとも20MPaの圧力差を与えて小径のオリフィスを通して高速度とし、これを衝突させて急減速することにより繊維に剪断力、切断力を加える高圧ホモジナイザー等が挙げられる。この中でも特にリファイナーが好ましい。

10

【0015】

本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、主体繊維である平均繊維長0.60~1.10mmの溶剤紡糸セルロース繊維の含有量は50~100質量%である。平均繊維長0.60~1.10mmの溶剤紡糸セルロース繊維の含有量は、60~95質量%がより好ましく、70~90質量%がさらに好ましい。平均繊維長0.60~1.10mmの溶剤紡糸セルロース繊維の含有率が50質量%未満の場合、電解液の保液性が不十分で内部抵抗が高くなったり、セパレータの緻密性が不十分で、内部短絡不良率が高くなったりする。また、溶剤紡糸セルロース繊維同士の密着度合いが低下し、セパレータの裁断加工時に切り口からのバリの発生や繊維の脱落が発生しやすくなる。

20

【0016】

本発明の電気化学素子用セパレータは、平均繊維長0.60~1.10mmの溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とする。機械的処理を受けて、フィブリル化した溶剤紡糸セルロース繊維は、比表面積が大きく、スラリー中で絡み合いを起こしやすく、湿式抄紙を行う場合には、スラリー濃度が少なくとも0.30質量%以下で湿式抄紙される。非常に比表面積の大きい溶剤紡糸セルロース繊維を、希薄な濃度で、欠点の少ない均一な多孔質シートを形成するためには、ブロンズワイヤーよりもプラスチックワイヤーが有効であることを見出した。特に、フィブリル化した溶剤紡糸セルロース繊維のスラリー中に含まれる微細繊維(繊維長として0.20mm以下の繊維)をワイヤー上に保持する効果としては、プラスチックワイヤーの方が、ブロンズワイヤーよりも優れている。微細繊維を保持させることで、多孔質シートの緻密性が向上し、欠点の少ない多孔質シートを提供することができる。

30

【0017】

本発明の電気化学素子用セパレータを湿式抄紙する際に使用するプラスチックワイヤーとしては、2重織り、2.5重織り、3重織りのワイヤーを使用することができる。セパレータの緻密性の点からは、2.5重織り以上の織り目のワイヤーを使用することが望ましい。

40

【0018】

本発明の電気化学素子用セパレータは、電気化学素子に組み込まれる前に、電気化学素子の寿命を短くさせないために、セパレータ内に含まれる水分を充分に除去する前処理が施されることが好ましい。本発明の電気化学素子用セパレータを製造する工程でも、セパレータの含有水分が少なくなるように乾燥するが、包装仕上げ、輸送、保管の工程でセパレータが水分を再び吸湿してしまう。その結果、電気化学素子にセパレータを組み込む前の前処理工程で、セパレータから水分が脱湿される際に、セパレータに寸法変化が生じ、カールが生じる場合があり、電気化学素子にセパレータを組み込む際の寸法精度が悪くなってしまう。

【0019】

50

本発明では、電気化学素子用セパレータのカールの原因とセパレータの構造に関して、鋭意検討した結果、セパレータにおける表裏の繊維配向度合いの差異が、セパレータの脱湿時のカールを引き起こす原因であり、セパレータにおける表裏の繊維配向度の差を0.05以下に抑えることで、カールの小さい、電気化学素子組み立て時の作業性に優れたセパレータを提供することができることを見出した。

【0020】

本発明の電気化学素子用セパレータを湿式抄紙で製造する場合、単層で抄紙製造する場合にも、ワイヤー上でのスラリーが脱水される際に、ワイヤー側が最初に不動化し、次第にワイヤーと反対側の面も不動化して行く。ワイヤー側の面とワイヤーと反対側の面とのスラリーの不動化に時間差が生じることで、表裏で繊維配向度に差異が生じる。繊維配向度は、面方向での寸法安定性の異方性に影響すると考えられ、表裏での繊維配向度の差異が、表裏の面方向での寸法安定性の差異を誘発する結果、カールが生じる。

10

【0021】

本発明において、電気化学素子用セパレータの表裏の繊維配向度は、湿式抄紙時の濃度の調整、スラリー流速とワイヤーの相対速度の調整、ワイヤー上の脱水エレメントの調整等を単独又は組み合わせて行うことで、制御することができる。

【0022】

特に、ワイヤー上でのスラリーの脱水性を制御する手段が有効である。しかし、強制吸引装置を強化して脱水する際には、微細繊維の方が、先にワイヤーの目を詰めてしまい、結果、スラリー全体の脱水時間が遅くなり、セパレータの表裏の繊維配向度差が大きくなり、微細繊維がワイヤーから脱落することで、ピンホールを発生させる場合がある。湿紙抄紙時のワイヤー上でのスラリーの脱水を円滑に進めるためには、スラリーの温度が25以上であることで、ワイヤー上でのスラリーの脱水が効率良く進み、その結果、表裏の繊維配向度差が小さく、欠点の少ないセパレータを提供することができる。

20

【0023】

本発明において、電気化学素子用セパレータにおける表裏の繊維配向度の測定は、セパレータが非常に薄いシートであることから、光学的に測定する方法が有効である。例えば、特開平11-269790号公報に記載された方法、シート表面の観察画像の2次元フーリエ変換から繊維配向度を求める方法(<http://www.enomae.com/FiberOri/index.htm>)が有効である。

30

【0024】

本発明の電気化学素子用セパレータは、平均繊維長0.60~1.10mmの溶剤紡系セルロース繊維以外に、合成繊維や溶剤紡系セルロース繊維以外のセルロース繊維も適宜配合することができる。

【0025】

合成繊維としては、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエーテル、全芳香族ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの樹脂からなる単繊維や複合繊維を挙げることができる。これらの合成繊維は、単独で使用しても良いし、2種類以上の組み合わせで使用しても良い。また、各種の分割型複合繊維を分割させたものを使用しても良い。この中でも、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミドが好ましく、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィンがさらに好ましい。ポリエステル、アクリル、ポリオレフィンを使用すると、他の合成繊維よりも各繊維とフィブリル化した溶剤紡系セルロース繊維とが均一に絡み合ってネットワーク構造を形成しやすいため、緻密性や機械強度に優れた電気化学素子用セパレータを得ることができる。

40

50

【0026】

合成繊維の平均繊維径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。平均繊維径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、繊維が細すぎてセパレータから脱落する場合があります、平均繊維径が $20 \mu\text{m}$ より太いと、セパレータの厚みを薄くすることが困難になる場合がある。

【0027】

合成繊維の繊維長は $0.1 \sim 15 \text{mm}$ が好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{mm}$ がより好ましく、 $2 \sim 5 \text{mm}$ がさらに好ましい。繊維長が 0.1mm より短いと、セパレータから脱落することがあり、 15mm より長いと、繊維がもつれてダマになることがあり、厚みむらが生じる場合がある。

【0028】

本発明の電気化学素子用セパレータが合成繊維を含有している場合、その含有量は 50 質量%以下であることが好ましい。また、合成繊維の含有量は、 $5 \sim 40$ 質量%がより好ましく、 $10 \sim 30$ 質量%がさらに好ましい。合成繊維の含有率が 50 質量%を超える場合、電解液の保液性が不十分で内部抵抗が高くなったり、セパレータの緻密性が不十分で、内部短絡不良率が高くなったりする。

【0029】

本発明の電気化学素子用セパレータは、平均繊維長 $0.60 \sim 1.10 \text{mm}$ のフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維以外のセルロース繊維も併用することができる。例えば、平均繊維長 $0.20 \sim 1.00 \text{mm}$ のフィブリル化天然セルロース繊維を 20 質量%以下含有していることが好ましい。フィブリル化天然セルロース繊維の含有量は、 10 質量%以下がより好ましく、 5 質量%以下がさらに好ましい。フィブリル化天然セルロース繊維は溶剤紡糸セルロース繊維に比べ、繊維1本の太さの均一性が劣る傾向にあるが、繊維間の物理的な絡みと水素結合力が強いという特徴を有する。フィブリル化天然セルロース繊維の含有率が 20 質量%を超えると、セパレータ表面にフィルムを形成し、イオン伝導性が阻害されることで、内部抵抗が高くなることや、放電特性が低くなる場合がある。

【0030】

天然セルロース繊維をフィブリル化する方法としては、リファイナー、ピーター、ミル、摩砕装置、高速の回転刃により剪断力を与える回転刃式ホモジナイザー、高速で回転する円筒形の内刃と固定された外刃との間で剪断力を生じる二重円筒式の高速度ホモジナイザー、超音波による衝撃で微細化する超音波破砕器、繊維懸濁液に少なくとも 20MPa の圧力差を与えて小径のオリフィスを通して高速度とし、これを衝突させて急減速することにより繊維に剪断力、切断力を加える高圧ホモジナイザー等が挙げられる。この中でも、特に高圧ホモジナイザーが好ましい。

【0031】

電気化学素子用セパレータは、円網、長網、短網、傾斜型等の抄紙網を有する抄紙機、これらの抄紙網の中から同種又は異種の抄紙機を組み合わせるコンビネーション抄紙機などを用いて湿式抄紙する湿式抄紙法によって製造することができる。繊維配向度の表裏差を抑えるためには、単層で湿式抄紙するのが望ましい。スラリーには、繊維原料の他に、必要に応じて、分散剤、増粘剤、無機填料、有機填料、消泡剤などを適宜添加し、 $5 \sim 0.001$ 質量%程度の固形分濃度にスラリーを調製する。このスラリーをさらに所定濃度に希釈して湿式抄紙する。湿式抄紙して得られた電気化学素子用セパレータは、必要に応じて、カレンダー処理、熱カレンダー処理、熱処理などが施される。

【0032】

電気化学素子用セパレータの厚みは、 $6 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $8 \sim 45 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。 $6 \mu\text{m}$ 未満では、十分な機械的強度が得られなかったり、正極と負極との間の絶縁性が不十分で、内部短絡不良率、放電特性のパラッキが高くなったり、容量維持率やサイクル特性が悪くなったりする場合がある。 $50 \mu\text{m}$ より厚いと、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合や、放電特性が低くなる場合がある。なお、本発明のセパレータの厚さはJIS B 7502に規定された方法により測定し

10

20

30

40

50

た値、つまり、5 N 荷重時の外側マイクロメーターにより測定された値を意味する。

【0033】

本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、平均ポア径が0.10 μm 以上、かつ、最大ポア径が6.0 μm 以下であることが好ましい。平均繊維長0.60～1.10 mmのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維が絡み合うことによって、この平均ポア径を達成することができる。平均ポア径が0.10 μm 未満では、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合や、放電特性が低くなる場合がある。最大ポア径が6.0 μm 超では、電気化学素子の内部短絡不良率や放電特性のパラツキが大きくなる場合がある。平均ポア径が0.10 μm 以上、かつ、最大ポア径が4 μm 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは平均ポア径が0.15 μm 以上、かつ、最大ポア径が3 μm 以下である。

10

【0034】

本発明の電気化学素子用セパレータの坪量は、5～40 g/m^2 が好ましく、7～30 g/m^2 がより好ましく、10～20 g/m^2 がさらに好ましい。5 g/m^2 未満では、十分な機械的強度が得られない場合や、正極と負極との間の絶縁性が不十分で、内部短絡不良率や放電特性のパラツキが高くなる場合がある。40 g/m^2 を超えると、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合や、放電特性が低くなる場合がある。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における部や百分率は断りのない限り、全て質量によるものである。

20

【0036】

< 溶剤紡糸セルロース繊維の調成 >

未処理の溶剤紡糸セルロース繊維（LENZING社製、1.7 d t e x 繊維）を濃度2%で分散した後、相川鉄工株式会社製ダブルディスクリファイナーで処理時間を変えて、平均繊維長の異なるフィブリル化した溶剤紡糸セルロース繊維を調成した。

【0037】

< 合成繊維 B 1 >

平均繊維径3 μm 、繊維長3 mmのポリエチレンテレフタレート繊維を合成繊維 B 1 とした。

30

【0038】

実施例1～10及び比較例1～5

< セパレータ >

表1に示した原料と配合量に従って、抄紙用スラリーを調製し、表1に示した湿式抄紙条件（ワイヤー、インレット濃度、水温）に従って、傾斜ワイヤー抄紙機を用いて湿式抄紙し、実施例1～10及び比較例1～5の坪量12 g/m^2 、厚み16 μm の多孔質シートからなるセパレータを作製した。厚みは室温でカレンダー処理して調整した。坪量は、JIS P 8124に準拠して坪量を測定した。厚みは、JIS B 7502に規定された方法、つまり、5 N 荷重時の外側マイクロメーターにより、厚みを測定した。

【0039】

40

【表 1】

	溶剤紡糸セルローズ繊維		合成繊維B1 部数	ワイヤー		インレット 濃度 %	水温 ℃
	繊維長 mm	部数					
実施例1	0.85	100	10	プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例2	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.013	23
実施例3	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.015	23
実施例1	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例4	1.10	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例5	0.60	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例1	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例6	0.85	90		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例7	0.85	80		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例1	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
実施例8	0.85	100	20	プラスチック	2.5重織り	0.010	25
実施例9	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	35
実施例10	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	40
比較例1	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.008	23
比較例2	0.85	100		プラスチック	2.5重織り	0.006	23
比較例3	1.15	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
比較例4	0.59	100		プラスチック	2.5重織り	0.010	23
比較例5	0.85	100		ブロンズ #90	#90	0.010	23

表1中のブロンズワイヤーは、90メッシュ(#90)のワイヤーを使用した。

【 0 0 4 0 】

実施例及び比較例のセパレータについて、下記評価を行い、結果を表2に示した。

【 0 0 4 1 】

[繊維配向度]

実施例及び比較例のセパレータの繊維配向度は、以下の手順に従って測定を行った。

1) 撮影

1. 倍率×200で、表面の様子をマイクロスコブ観測した。撮影されたデジタル画像の1ピクセルの大きさは、実寸0.96μmに相当する。
2. 撮影は、1つのサンプルに関して表面と裏面に関して行った。
3. 撮影の際、上下はMD方向(流れ方向)、左右はCD方向である。撮影の際には、できるだけ、セパレータ表面の凹凸が見やすいような照明を行った。
4. 各セパレータについては、測定点数10箇所の撮影を行った。

【 0 0 4 2 】

2) 計測

1. 元画像は、撮影時にJPG形式の画像になっており、これをbmp形式に変換した。
2. 筑波大学江前敏晴教授が開発し、公開しているプログラム「FiberOri8S03」を使用した。本プログラムの中で、元画像から1024ピクセル×1024ピクセルの画像を抽出 2値化 FFT変換 強度分布計測を行い、異方性の度合い「繊維配向比(縦横比)」と「主軸角度(配向角)」を計測した。
3. 各セパレータについては、測定点数10箇所で行い、平均値を求めた。

【 0 0 4 3 】

[カール]

実施例及び比較例のセパレータから150mm×200mm(流れ方向)の試験片を採取し、110℃の乾燥器で3時間乾燥した後に、試験片の4隅の高さを測定し、平均高さ

10

20

30

40

50

を求める。本測定を5枚の試験片に行い、平均値（カール）を求めた。カールの高さは、10 mm以下であれば実用上使用可能であり、カール高さが小さいほど、電気化学素子組み立て時の加工性が向上する。

【0044】

[ピンホール]

実施例及び比較例のセパレータから200 mm×200 mmの試験片を200枚採取し、各試験片の表面を目視で観察し、ピンホールの有無を測定することにより、次の3段階で評価した。以上は、使用可能と考える。

【0045】

；全試験片においてピンホールが観察されない。

10

；全試験片のうち、ピンホールが観察されたが、4枚未満であった。

×；全試験片のうち、4枚以上においてピンホールが観察された。

【0046】

【表2】

	繊維配向差	カール mm	ピンホール
実施例1	0.05	9	1
実施例2	0.04	7	0
実施例3	0.03	5	0
実施例1	0.05	9	1
実施例4	0.03	4	2
実施例5	0.05	10	3
実施例1	0.05	9	1
実施例6	0.04	6	0
実施例7	0.03	4	0
実施例1	0.05	9	1
実施例8	0.04	8	0
実施例9	0.03	7	0
実施例10	0.02	6	0
比較例1	0.06	12	0
比較例2	0.10	14	0
比較例3	0.05	9	5
比較例4	0.06	13	7
比較例5	0.03	7	10

20

30

【0047】

実施例1～3と比較例1及び2とを比較することで、平均繊維長0.60～1.10 mのフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙された表裏の繊維配向度の差が0.05以下のセパレータは、脱湿時のカールが小さく、ピンホールの発生が少ないことがわかる。セパレータを湿式抄紙する際に、スラリー濃度（インレット濃度）を高めにするすることで、ワイヤー上での脱水性が早まり、表裏差が少なくなり、カールが良化することがわかる。

40

【0048】

実施例1、4及び5と比較例3及び4とを比較することで、主体繊維とするフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維の平均繊維長が0.60～1.10 mmであることで、カールが小さく、ピンホールの発生が少ないことがわかる。平均繊維長が1.10 mmを越えた比較例3では、繊維間のネットワーク密度が充分でなく、ピンホールが多くなる。

50

また、平均繊維長が 0.60 mm 未満の比較例 4 では、微細繊維分が増加し、ワイヤー上での脱水性が悪くなる結果、該セパレータにおける表裏の繊維配向度の差が大きくなる。また、ワイヤー上から、強制脱水されると、微細繊維が抜けて、ピンホールが逆に増加してしまう。

【0049】

実施例 1 と比較例 5 とを比較することで、平均繊維長 0.60 ~ 1.10 mm のフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、プラスチックワイヤーを使って湿式抄紙した実施例 1 では、目開きの大きいブロンズワイヤーを使用した比較例 5 よりも、ピンホールの発生を抑えることができることがわかる。

【0050】

実施例 1 と実施例 6 及び 7 とを比較することで、平均繊維長 0.60 ~ 1.10 mm のフィブリル化された溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、合成繊維と一緒に配合することで、ワイヤー上での濾水性が良くなり、スラリーの脱水性が良くなることから、セパレータにおける表裏の繊維配向度の差が小さくなり、カールが抑制され、ピンホールの発生も抑えられることがわかる。

【0051】

実施例 1 と実施例 8 ~ 10 とを比較することで、湿式抄紙時のスラリーの温度を 25 以上に調整することで、プラスチックワイヤー上でのスラリーの脱水性が促進される結果、セパレータにおける表裏の繊維配向度の差を小さくすることができ、カールが抑制され、かつ、ピンホールの発生も抑えられることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の活用例として、リチウムイオン二次電池用セパレータ、リチウムイオンポリマー二次電池用セパレータ、キャパシタ用セパレータ、電解コンデンサ用セパレータ、その他の電気化学素子用セパレータに好適である。

10

20