

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5448227号
(P5448227)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.		F I	
H O 1 M	2/16	(2006. 01)	H O 1 M 2/16 N
H O 1 G	9/02	(2006. 01)	H O 1 G 9/02 3 O 1
C O 8 J	9/28	(2006. 01)	C O 8 J 9/28 1 O 2
			C O 8 J 9/28 C E P

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-528423 (P2013-528423)	(73) 特許権者	507369811
(86) (22) 出願日	平成24年10月12日 (2012. 10. 12)		特種東海製紙株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/076483		静岡県島田市向島町4 3 7 9 番地
(87) 国際公開番号	W02013/054899	(74) 代理人	100134544
(87) 国際公開日	平成25年4月18日 (2013. 4. 18)		弁理士 森 隆一郎
審査請求日	平成25年6月21日 (2013. 6. 21)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	特願2011-226270 (P2011-226270)		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)	(72) 発明者	今井 将徳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		静岡県駿東郡長泉町本宿5 0 1 番地 特種 東海製紙株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	根本 聡
			静岡県駿東郡長泉町本宿5 0 1 番地 特種 東海製紙株式会社内
		審査官	川村 裕二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微多孔膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロース繊維からなる電気化学素子用のセパレータ用微多孔膜であって、
J I S P 8 1 2 0 による普通紙試験片の離解方法に従って前記セルロース繊維を再分散した後にコンゴーレッド染色によって測定したときの前記再分散セルロース繊維の表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である、微多孔膜。

【請求項 2】

前記セルロース繊維が、コンゴーレッド染色によって測定した表面積が $200 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であるセルロース繊維から得られる、請求項 1 記載の微多孔膜。

【請求項 3】

引張強度が $50 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{g}$ 以上である、請求項 1 又は 2 記載の微多孔膜。

【請求項 4】

空孔率が $30 \sim 70 \%$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の微多孔膜。

【請求項 5】

前記セルロース繊維と共に親水性開孔剤を含むスラリーから得られる、請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の微多孔膜。

【請求項 6】

前記親水性開孔剤の水への溶解度が $10 \text{ 重量} \%$ 以上である、請求項 5 記載の微多孔膜。

【請求項 7】

前記親水性開孔剤がグリコールエーテル類である、請求項 5 又は 6 記載の微多孔膜。

【請求項 8】

前記スラリーがセルロース繊維 100 重量部に対して 3～80 重量部の割合で親水性高分子バインダーを含む、請求項 5～7 のいずれかに記載の微多孔膜。

【請求項 9】

1 mol / LiPF₆ / プロピレンカーボネート溶液を含浸させた状態において 20 kHz の交流を使用して決定した体積抵抗率が 1500 Ω・cm 以下である、請求項 1～8 のいずれかに記載の微多孔膜。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載の微多孔膜を備える電気化学素子用セパレータ。

【請求項 11】

請求項 10 記載の電気化学素子用セパレータを備える電気化学素子。

【請求項 12】

電池又はキャパシタである請求項 11 記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2011 年 10 月 13 日に日本国に出願された特願 2011-226270 号に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【0002】

本発明は、微多孔膜及びその製造方法に関し、特に、電気化学素子用のセパレータに好適なセルロース製微多孔膜及びその製造方法に関する。

【0003】

本明細書において、電気化学素子とは、正極及び負極とセパレータとを備えた電気化学素子であり、例えば、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池等の各種二次電池、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等の各種キャパシタ等が挙げられる。

【背景技術】

【0004】

近年、化石資源の枯渇、及び、CO₂ 削減等に関する環境問題に対応するためのエネルギー源としての電気の利用が高まりつつある。そこで、例えば、自動車業界では二次電池を利用した電気自動車の開発が盛んに行われている。また、太陽光、風力等の自然エネルギーの有効利用の観点からも二次電池は注目を浴びている。

【0005】

電気自動車の駆動用の二次電池としては、一般に、出力とエネルギー密度の関係から現時点ではリチウムイオン二次電池が採用されている。一方で、より高いエネルギー密度、出力、安全性等の観点から次世代電池の開発に各社力を注いでおり、大きな市場が期待される分野である。

【0006】

一方、リチウムイオン二次電池に限らず、他の二次電池、一次電池、キャパシタ（コンデンサ）等には、紙、不織布、微多孔フィルム等からなるセパレータが使用されている。一般的にセパレータに要求される性能は、正負極間の短絡防止、電解液に対する化学的安定性、低い内部抵抗等である。これらの要求性能はデバイス間によって求められる程度に差があるが、種類によらずセパレータに共通して求められる特性でもある。

【0007】

ほとんどのリチウムイオン二次電池のセパレータには、ポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子有機化合物で作られた微多孔膜が採用されている。これらの微多孔膜は、リチウムイオン二次電池に適した幾つかの特徴を有する。例えば、

- 1) 電解液に対して化学的に安定であり、セパレータにより致命的な欠陥を起こさない。
- 2) セパレータの厚みを自由に設計することができるため、様々な要求に対応したセパレータの提供が可能である。

10

20

30

40

50

3) 細孔径のサイズを小さく設計することができるため、リチウム遮断特性が優れ、リチウムデンドライトによる短絡が発生し難い。

4) リチウムイオン二次電池が熱暴走を起こした際に、ポリプロピレンやポリエチレンが溶融することで細孔が狭くなり初期の熱暴走を抑制することが可能である。
といった点である。

【0008】

しかしながら、これまでのリチウムイオン二次電池の研究では、熱暴走を起こす根本的な原因は解明されておらず、二次電池に用いられる各種素材は熱暴走のリスクを回避するための手段を経験的な手法で各社検討し提案しているのが現状である。熱暴走の原理の解明から統一した評価法も含めて今後明らかになることによって、より安全性の高い自動車用途に適した材料開発が進むと考えられ、安全性に関する課題も解決されることが期待される。

10

【0009】

一方、自動車用途における二次電池への2つめの課題はコストである。コストの中でもセパレータは、電池コストの2割を占める材料であり今以上のコストダウンが求められているのが現状である。

【0010】

ところで、例えば、電気自動車等の充電式の輸送機器の分野、及び、携帯電話等の携帯電子端末の分野では、小さな体積でも長時間稼動するように単位体積当たりの貯蔵電気エネルギーが大きい電気エネルギー貯蔵デバイスが求められているが、かかる電気エネルギー貯蔵デバイスとしては、例えば、電解液に溶解している電解質が電極に吸着され、電解質と電極との間に形成される界面（電気二重層）に電気エネルギーを貯蔵する電気二重層キャパシタがある。

20

【0011】

電気二重層キャパシタにおけるセパレータの主な役割は、電極の短絡防止（セパレート性）、電解液中のイオンの移動を妨げないこと（低い内部抵抗）等である。しかし、上記のような微多孔膜は密度が高いため、内部抵抗が高くなる傾向にある。一方、不織布をキャパシタのセパレータに用いることも知られているが、セパレート性を保持するために繊維径を小さくしたり、繊維密度を高めると内部抵抗が高くなるという問題があった。そのため、内部抵抗の低いセパレータの開発が望まれている。

30

【0012】

ポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子微多孔膜の製造方法は大きく分けて、湿式法と乾式法に分けられる。それぞれの製造法には特徴があり、湿式法はポリエチレン等の高分子に可塑剤を添加しフィルム成形した後、二軸延伸し、溶剤で可塑剤を洗うことによって微多孔を設ける方法を取っている。この方法では細孔のサイズや膜厚の調整に優れており、電池のタイプ毎の様々な要求に対応できることがメリットだが製造プロセスが複雑なためコストが高いことが課題である。一方、乾式法はポリオレフィン等の高分子を溶解し、フィルム上に押出し、アニーリングしたものを低温で延伸して初期段階の空孔を形成した後、高温で延伸し多孔質化している。この方法では融点の異なる高分子を積層することができることと、プロセスが簡易であるためコストが安いことがメリットであるが、細孔の調整や膜厚の調整の精度に欠ける点が課題である。

40

【0013】

高分子微多孔フィルム以外に合成繊維、無機繊維等からなる不織布を用いたセパレータも提案されている。従来不織布は、乾式不織布と湿式不織布がありどちらもセパレータとして利用されてきたが、リチウムイオン二次電池用途においては繊維分布の均一性が得られない乾式不織布は電極隔離効果が低いため使用することができないといわれている。一方、湿式不織布は乾式不織布と比べると繊維分布が均一であることが特徴で、製法上の特徴から微多孔フィルムより空孔率を高く調整することができるため、インピーダンスの低いシートを作ることが可能である。しかしながら、現在広くリチウムイオン二次電池に採用されているグラファイト負極を用いた電池には使用することは実質困難である。これはリ

50

チウムイオン二次電池が負極側にリチウムデンドライトを生成するという特徴があるため、このリチウムデンドライトはセパレータ内のリチウムイオンが多く通る負極表面に生成しやすい特性がある。このため数十 μm オーダーの範囲でシートそのものに粗密ができる不織布では、リチウムデンドライトが発生しやすい箇所は粗であるため、リチウムデンドライトが生成した際にショートを抑制する遮断特性はフィルムタイプと比較して低いとされている。

【0014】

これらの課題を解決するために特許文献1（特開平11-040130号公報）に代表されるように、細孔サイズをある一定の範囲内に規定することが行われている。しかしながら、孔のサイズは繊維径に左右されるため、細孔サイズを小さくコントロールするには繊維径を細くすることが必要となるが、現在の技術では、安価にナノオーダーのサイズの繊維を作るのは難しいため、極細と呼ばれているような合成繊維を使用したとしてもリチウムイオン二次電池に適した孔のサイズにコントロールすることは実質不可能であり、リチウム遮断特性を向上することはできない。

【0015】

更に、特許文献2（特許第4425576号公報）に代表されるような静電紡糸法を用いて不織布を製造する方式が提案されている。しかしながら、静電紡糸法のみで数十 μm の厚みのシートを作るのは現在考案されている生産設備では実質困難あることと、生産効率を考えると現実的な手法とは言えない。

【0016】

一方、セルロースタイプのセパレータも数多く提案されている。例えば、特許文献3（特許第4201308号公報）には、セルロースの水酸基が電気化学的に安定ではないためアセチル化処理をすることで安定化させリチウムイオン二次電池の適性を持たせるとの記載があるが、セルロースを主体としたセパレータが一部のリチウムイオン二次電池で試験的に使われてきている実績があるため、セルロース自体のリチウムイオン二次電池における電気化学的安定性は問題とはならない。

【0017】

特許文献4（特許第4628764号公報）では、セルロースナノファイバーを使ったセパレータも提案されている。特許文献4に記載されている1000nm以下のセルロース繊維のみを得るには、特許文献4等に記載されているようにバクテリアセルロースを利用する方法が確実である。しかしながら、バクテリアセルロースを使用して工業的にセルロース繊維を得る方法は確立されておらず、生産コストの面で不明瞭な点があり、安価なシートを作るのに有効な手段であるとはいえない。また、特許文献4には天然セルロースを利用する手段も記載されているが、原料を全て1000nm以下まで微細化したセルロースとした場合、得られたシートの引裂強度が著しく低下し、電池を製造する組み立て作業の際に作業性が低下するという問題がある。また、天然セルロースを1000nm以下に均一に処理するとフィブリル化が進むことで保水性が高くなり、抄紙するための原料としては粘度が非常に高く、脱水効率が悪いことためこれも有効的な手段とは言えない。更に、キャスト法を用いて製造することもできるとの記載があるが、抄紙法とは細孔のできるプロセスが異なるにも関わらず、その手段については明記されておらず十分な説明がなされていない。

【0018】

また、シート化工程において濾布やメッシュ等を使用して抄紙を行っているが、この手法では脱水時に濾布面が転写されるため、転写面側に数 μm の凹凸ができる。したがって、リチウムイオン二次電池に組み込んだ際に電極との密着が不十分となり電池の性能を落とす可能性があるため好ましくない。

【0019】

特許文献5（特開2010-090486公報）では、微細なセルロース繊維を用いて油性化合物をエマルジョン化し、透気抵抗度を一定の範囲内に制御したシートが提案されている。この方法では、油性化合物をエマルジョン化して開孔する手法が取られているが

、乾燥工程の水分が揮発する際にエマルジョンが壊れてしまい、シート中に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな孔が不均一にできる。その結果、リチウム遮断特性が低下し、リチウムデンドライトによる短絡が発生しやすくなるので、リチウムイオン二次電池に使用することはできない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】特開平11-040130号公報

【特許文献2】特許第4425576号公報

【特許文献3】特許第4201308号公報

10

【特許文献4】特許第4628764号公報

【特許文献5】特開2010-090486号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は上述の状況に鑑みて為されたものであり、セパレータとしての性能に優れ、かつ、安価であって、更に、強度特性にも優れる電気化学素子用のセパレータとして好適に使用可能な、セルロース製の微多孔膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0022】

20

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の物性を備えるセルロース製微多孔膜が電気化学素子用のセパレータとしての性能に優れることを見出し、本発明を完成させた。

【0023】

すなわち、本発明は、セルロース繊維からなる微多孔膜であって、JIS P 8120による普通紙試験片の離解方法に従って前記セルロース繊維を再分散した後にコンゴレッド染色によって測定したときの前記再分散セルロース繊維の表面積が $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である微多孔膜に関する。

【0024】

前記セルロース繊維は、コンゴレッド染色によって測定した表面積が $200\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である原料セルロース繊維から得られるものが好ましい。

30

【0025】

本発明の微多孔膜は、引張強度が $50\text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0026】

本発明の微多孔膜は、空孔率が $30\sim 70\%$ であることが好ましい。

【0027】

本発明の微多孔膜は、前記原料セルロース繊維と共に親水性開孔剤を含むスラリーから得られるものが好ましい。

【0028】

前記親水性開孔剤の水への溶解度は $10\text{ 重量}\%$ 以上であることが好ましい。

40

【0029】

前記親水性開孔剤はグリコールエーテル類であることが好ましい。

【0030】

前記スラリーは原料セルロース繊維 100 重量部 に対して $3\sim 80\text{ 重量部}$ の割合で親水性高分子バインダーを含むことが好ましい。

【0031】

本発明の微多孔膜は、 $1\text{ mol}/\text{L}$ LiPF_6 /プロピレンカーボネート溶液を含浸させた状態において 20 kHz の交流を使用して決定した体積抵抗率が $1500\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0032】

50

また、本発明は、
コンゴーレッド染色によって測定した表面積が $200 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である原料セルロース繊維及び親水性開孔剤を少なくとも含むスラリーを基材上に塗布する工程、前記スラリーを乾燥させて前記基材上にシートを形成する工程、及び、前記シートを前記基材から剥離して該シートからなるセルロース微多孔膜を得る工程を備える上記微多孔膜の製造方法にも関する。

【0033】

本発明の微多孔膜の製造方法は、前記シート又は微多孔膜を有機溶媒で洗浄する工程を更に備えることが好ましい。

【発明の効果】

10

【0034】

本発明のセルロース製微多孔膜は電気化学素子用のセパレータとしての性能に優れている。したがって、本発明のセルロース製微多孔膜を用いて、不織布、紙等では困難であった高いリチウム遮断特性を有しつつ、且つ、低体積抵抗率を有する電気化学素子用セパレータを低コストで製造することが可能となる。また、本発明のセルロース製微多孔膜は引張強度が優れており、電気化学素子用のセパレータとして好ましい強度特性を有する。

【0035】

そして、本発明のセルロース製微多孔膜の製造方法ではセルロース製微多孔膜の細孔径及び細孔量を自由に設計することが可能であるため、不織布、紙等では困難であった高いリチウム遮断特性を有しつつ、且つ、低インピーダンス又は低体積抵抗率を有する、電気化学素子用セパレータに好適なセルロース製微多孔膜を得ることが可能であり、また、得られたセルロース製微多孔質膜は優れた強度特性を備えており、更に、そのようなセルロース製微多孔膜を低コストで製造することが可能となる。

20

【発明を実施するための形態】

【0036】

本発明のセルロース製微多孔膜は、セルロース繊維からなる微多孔膜であって、JIS P 8120による普通紙試験片の離解方法に従って前記セルロース繊維を再分散した後にコンゴーレッド染色によって測定したときの前記再分散セルロース繊維の表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。

【0037】

30

本発明において使用可能なセルロース繊維は、特にセルロースⅠ型、セルロースⅡ型等のセルロースの型は限定されないが、コットン、コットンリントー、木材パルプに代表されるような、セルロースⅠ型の天然繊維が好ましい。再生セルロースに代表されるセルロースⅡ型の繊維はセルロースⅠ型の繊維に比べ結晶化度が低くフィブリル化処理を行う際に、短繊維化しやすい傾向があるので好ましくない。

【0038】

本発明においては、セルロース繊維をマイクロフィブリル化してもよい。セルロース繊維をマイクロフィブリル化処理する装置は特に限定されるものではないが、例えば、高圧ホモジナイザー処理（マントン・ゴーリン型分散機による高圧分散処理）、ラニエタイプ圧力式ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー処理（アルテマイザーTM（スギノマシン株式会社製）、ビーズミルや流星ミル等の分散装置、マスコロイダー（粒度16～120番の砥粒を備える砥粒板を複数枚擦合せ配置した砥粒板擦合装置、増幸産業株式会社製）等のホモジナイザー等が挙げられる。また、マイクロフィブリル化処理する前にダブルディスククリファイナー、ピーター等製紙用で使用している叩解機を前処理に使用することも可能である。また、添加量は限られてくるが、TEMPO酸化触媒によってナノファイバー化されたセルロースナノファイバーを用いることも可能である。特に、本発明においては、本発明で使用されるセルロース繊維が、粒度16～120番の砥粒を備える砥粒板を複数枚擦合せ配置した砥粒板擦合装置の擦合せ部に予め叩解処理したパルプスラリーを通過させる微細化処理、又は予め叩解処理したパルプスラリーを高圧ホモジナイザー処理する微細化処理を受けていることが好ましい。

40

50

【0039】

本発明においては、使用されるセルロース繊維の全重量に対して1 μm 以上の径を有する繊維が5重量%以上含まれていることが好ましく、10重量%以上含まれていることがより好ましい。特に、後述する本発明の製造方法では基材上にキャスト塗工を行うため、スラリーの粘度が極端に高くなるような繊維径が1 μm 未満の細いセルロース繊維のみを用いてスラリーを調製して使用することが困難である。また、これを塗工可能とするためにはスラリーの低濃度化が必要となり、そのために使用する溶媒等の乾燥コストが増えるため経済的ではない。また一般的手法でセルロース繊維にせん断力を与えて繊維径の細いセルロース繊維を製造すると繊維長もあわせて短くなる傾向があり、作成したシートの引裂き強度が低下する傾向がある。そのため、1 μm 以上の太さを有する繊維が5重量%以上存在することで得られるシートの引裂き強度を向上させることができる。なお、1 μm 以上の太さを有する繊維以外の主体とする繊維については、1重量%以上の濃度でキャスト塗工できる粘度であれば、数nm程度の非常に細いナノファイバーを使用することも可能である。なお、本発明において使用されるセルロース繊維中に占める1 μm 以上の径を有する繊維量の上限は特に限定されるものではないが、例えば、40重量%以下とすることができ、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。1 μm 以上の径を有する繊維が所定量を超えて存在すると、セルロース繊維同士が水素結合によって接触する接点の数が減少するため、得られるシートの強度が低下するおそれがある。

10

【0040】

セルロース繊維はセルロース分子の持つ水酸基により、水に均一に分散することが可能であるが、そのスラリーの粘度は、セルロース繊維の繊維長と表面積に依存する。セルロース繊維が細くなることは、それだけセルロースの表面積が増えるため、スラリーの粘度も必然的に上昇することになる。またその繊維長が長くなるほど繊維間の相互作用が増えることによってこれも粘度上昇に繋がる要因として考えられる。これらの相互作用による粘度上昇は、高濃度におけるシート化を阻害する要因となっており、ナノセルロースを取り扱うには濃度を下げる手段が一般的にとられている。

20

【0041】

更に、セルロース繊維はその水酸基により、脱水工程において繊維同士が水素結合を行う性質を持っており、再生セルロース以外の合成繊維で作った不織布にはない特徴が見られる。この水素結合形成の工程において強度が発現する一方で、繊維間が相互作用により乾燥工程における収縮が合成繊維を使った不織布よりも大きいことも特徴として挙げられる。特に繊維径が細くなるに従い繊維の剛度が下がるため、この収縮が顕著に見られる。また極度にフィブリル化が進んだ繊維を用いて作成したシートは繊維間が完全に密着するために透明化することが知られている。つまり、繊維径を細くすることのみでは孔径をコントロールするどころか、多孔質化シートを作ることは困難である。このため、多孔質化されたシートを製造するには乾燥時の収縮を抑えることと繊維間の水素結合を阻害させることが必要となる。これまでに提案されている具体的な手法は、抄紙法やキャスト法でシート化した原料をアセトンのような親水性の溶媒に置換した後、更にトルエンとアセトンの混合溶媒といったより疎水性の高い溶媒に置換して乾燥させる等の方法が提案されている。しかしながらこの手法は2つの問題点がある。まず一つは分散溶媒の水からアセトンに溶媒置換する作業である。セルロース繊維は、繊維径が細くなるに従い保水性が高くなるため、水から溶媒への置換は非常に時間のかかる作業となっており実生産の面で生産性を下げる要因となっている。更に、細孔径は繊維の太さに依存されるため、細孔径はあくまで繊維の太さによってコントロールされることになり、均一化された繊維を利用しなくては目的の細孔径をえることが出来ず、セルロース繊維の処理工程にも時間とコストが必要となっている。

30

40

【0042】

ところで、一般的な紙を製造する際に使用するセルロースの繊維長や繊維径は、パルプ分析装置にて測定が行われるが、微細化したセルロースの繊維自体の物性を評価することは容易ではない。例えば、直径が数百nm程度まで微細化された原料では、繊維長も繊維径

50

も装置の検出限界を超えるため、測定を行うことができない。これらの評価は多くの場合、電子顕微鏡を使用した目視観察によって評価が行われる。これは観察者の主観が入る測定方法であるため測定が客観性に欠け、また他物性との相関を取ることが困難であるという問題がある。

【0043】

そこで、微細化セルロースの物性を客観的に評価する方法として、微細化セルロースの表面積を、分子のサイズが既知である分子の最大吸着量を測定することによって評価する手法が報告されている。例えば、Hiroshi Ougiya et. al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes., Biosci. Biotechnol. Biochem., 62(10), 1880-1884, 1998では、
10
バクテリアセルロース、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)等のセルロース原料の表面積を、コンゴアレッドや各種酵素の吸着量を測定することで測定しており、それら表面積の値と、繊維を分散した際の粘度、填料の歩留まり量等の物性との間に相関があることが報告されている。本発明では、Hiroshi Ougiya et. al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes., Biosci. Biotechnol. Biochem., 62 (10), 1880-1884, 1998に記載の方法に基づいて、コンゴアレッドによってセルロース繊維を着色し、当該セルロース繊維へのコンゴアレッドの吸着量を用いて当該セルロースの表面積を決定する(本明細書において「コンゴアレッド染色」という)。

【0044】

本発明のセルロース製微多孔膜は、JIS P 8120による普通紙試験片の離解方法に従ってセルロース製微多孔膜を再分散させ、得られた再分散セルロース繊維をコンゴアレッド染色によって測定したときの当該再分散セルロース繊維の表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、好ましくは $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。
20

【0045】

セルロース繊維を再分散する際には、シートに含まれるバインダー等の添加物を除去するために、セルロース繊維を損傷しない範囲において適宜洗浄を行うことが好ましい。洗浄の方法は特に限定されないが、例えばろ紙やグラスフィルター、メンブレンフィルター等での濾過によって行う方法や、遠心分離装置を使用した方法が利用できる。また、添加物の種類によっては、水のほかにアルコール等の有機溶媒を利用することもできる。
30

【0046】

そして、本発明のセルロース製微多孔膜を構成するセルロース繊維は、コンゴアレッド染色によって測定した表面積が $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $230 \sim 470 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $250 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である原料セルロース繊維から得られるものが好ましい。

【0047】

本発明のセルロース製微多孔膜は強度特性に優れるものであることができる。例えば、本発明のセルロース製微多孔膜の引張強度は $50 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 以上であることができる。引張強度はJIS C 2151に従って測定することができる。引張強度は $55 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 以上が好ましく、 $60 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 以上がより好ましい。本発明のセルロース製微多孔膜は、JIS P 8120による普通紙試験片の離解方法に従って前記セルロース繊維を再分散した後にコンゴアレッド染色によって測定したときの前記再分散セルロース繊維の表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であるために、引張強度が高く、作業性に優れている。
40

【0048】

また、本発明のセルロース製微多孔膜の引裂強度は $0.45 \text{ kN}/\text{m}$ 以上であることができる。引裂強度はJIS K 7128-1に従うトラウザー引裂法によって測定することができる。引裂強度は $0.5 \text{ kN}/\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.55 \text{ kN}/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.6 \text{ kN}/\text{m}$ 以上が更に好ましい。なお、通常の電気化学素子セパレータ用
50

セルロース膜は引張強度及び引裂強度を共に優れたものとすることは困難であるが、本発明では、J I S P 8 1 2 0 による普通紙試験片の離解方法に従って前記セルロース繊維を再分散した後にコンゴーレッド染色によって測定したときの前記再分散セルロース繊維の表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であるために、引張強度及び引裂強度を共に優れたものとすることができる。

【0049】

本発明のセルロース製微多孔膜の細孔径は、水銀圧入法で測定される細孔径の最大値が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。リチウムイオン電池等の二次電池で使用される電極活物質の粒子径は様々な大きさがあるため、必ずしも細孔径が小さくならない訳ではない。およその基準としては、使用される活物質の粒子径の $1/4$ の細孔径であれば短絡は起きないとされている。一方で粒子径の小さい活物質を使用する電気化学素子に用いる場合には最大値が $1.5 \mu\text{m}$ よりも小さくする必要がある場合もありうる。なお、本発明によって作成したシートを水銀圧入法により粒子径分布を測定すると、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上の部分にもピークが確認されるが、この値はシート表面の凹凸に起因するものであり、セルロース製微多孔膜の細孔径を示すものではない。

【0050】

本発明のセルロース製微多孔膜は、膜厚 $10 \mu\text{m}$ 当たりの透気抵抗度が $20 \sim 600$ 秒 ($/100 \text{ cc}$) であり、 $20 \sim 450$ 秒が好ましく、 $30 \sim 250$ 秒がより好ましい。前記透気抵抗度は J I S P 8 1 1 7 に基づいて測定することができる。前記透気抵抗度が 20 秒未満の場合、リチウムイオン二次電池用途ではリチウム遮断特性が低下し、リチウムデンドライトによる短絡が発生するリスクが高くなるため、安全上好ましくない。 600 秒超の場合は、特に体積抵抗率が大きくなり電気化学素子の出力特性を落とすことになるため好ましくない。

【0051】

本発明のセルロース製微多孔膜は、 1 mol/L の濃度の LiPF_6 のプロピレンカーボネート溶液を含浸させた状態において 20 kHz の交流電流を用いて測定される体積抵抗率が $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。体積抵抗率は、前述の透気抵抗度及び空孔率と相関があり、基本的には透気抵抗度が低く、空孔率が高くなると体積抵抗率が下がる傾向にあるが、体積抵抗率には空孔のサイズ及び膜中の空孔の分布状態も影響するため、透気抵抗度が低く、空孔率が高いものが必ずしも低い体積抵抗率を示すとは限らない。ここで、周波数が 20 kHz の交流を利用するのは、電極界面の反応等の電気化学的な要素を体積抵抗率の測定値から除くことが目的である。これにより、測定装置の抵抗とセルロース製微多孔膜のイオン電導性の合計のみが測定値に寄与するため、当該測定値がセルロース製微多孔膜細孔分布及び細孔径を反映することができる。本発明のセルロース製微多孔膜は、この体積抵抗率が $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましい。 $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるとサイクル特性が悪くなるおそれがある。 $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下では良好なサイクル特性を発現し電気化学素子用セパレータとして好適に使用可能である。

【0052】

本発明における 20 kHz の交流を用いた体積抵抗率の測定は、以下の手順で行うことができる。まず、直径 20 mm のサイズに打ち抜いたセルロース製微多孔膜を 150°C の条件で 24 時間以上乾燥させる。次に、乾燥したセルロース製微多孔膜を、例えば、SH2-Z 型固体用サンプルホルダ（東陽テクニカ製）に 5 枚重ねて入れ、 1 mol/L の濃度の LiPF_6 / プロピレンカーボネートの電解液に十分に浸す。そして、好ましくは、 0.8 MPa まで減圧してセルロース製微多孔膜間に残る空気を脱気した後、対向する 2 枚の金電極の間に挟み、ポテンショ／ガルバノスタッドを組み合わせた周波数応答アナライザ V S P (B i o - L o g i c 製) を用いて掃引周波数 $100 \text{ m} \sim 1 \text{ MHz}$ 、振幅 10 mV の条件で交流インピーダンス値 (Ω) を測定する。この値とセルロース製微多孔膜の厚みから単位体積当たりの抵抗率（体積抵抗率）に換算する。なお、測定装置が持つ抵抗成分のみを測定しておくか、測定結果に反映されないようキャンセルしておくことが望まし

10

20

30

40

50

い。

【0053】

本発明のセルロース製微多孔膜の空孔率は30～70%が好ましい。本発明のセルロース製微多孔膜は、空孔率を30%～70%の範囲に維持することで、電気化学素子に良好に対応可能である。空孔率30%未満でも電気化学素子として作動することは可能ではあるが、抵抗値が高いため出力が下がり電気化学素子としての性能が十分ではないおそれがある。空孔率が70%を超える場合には、細孔分布のモード径が大きくなり微多孔膜に起因する抵抗が下がるので電気化学素子の出力性能及びサイクル特性は向上するが、リチウムイオン二次電池用途ではリチウム遮断特性が低下し、リチウムデンドライトによる短絡が発生するリスクが高くなるため、安全上好ましくない。

10

【0054】

本発明における空孔率は、セルロース繊維を膨潤させない溶媒をセルロース製微多孔膜に含浸させて、その吸液した溶媒の重量から計算することが可能である。具体的には、50mm×50mmのサイズにカットしたサンプルを23℃50%相対湿度の雰囲気下で1日調湿した後、サンプルの厚みを測定し、更にサンプルの重量を4桁若しくは5桁秤を用いて秤量する。秤量後、溶媒に1分間含浸させた後、表面について余分な溶媒を吸い取り紙で吸収した後、再度秤量を行う。含浸後の重量から含浸前の重量を引いた値を含浸した溶媒の密度で割ることにより溶媒の体積を求める。この体積を厚みから計算した全体の体積の百分率を空孔率とする。したがって、この場合の空孔率は以下の式により求めることができる。

20

【数1】

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 \times (\text{吸液後のシート重量} - \text{吸液前のシート重量}) / \text{吸液させた溶媒の密度} \times 5 \times 5 \times \text{厚み (cm)}$$

【0055】

本発明において空孔率を測定することが可能な溶媒は、セルロースを膨潤させない溶媒なので、極性の低い有機溶媒を用いるのが好ましい。また吸液させた溶媒が短い測定時間の間で揮発してしまわないものを選定する必要がある。特に好ましいものとしては、通常電解液で使用されるプロピレングリコールやケロシン等石油系の高沸点溶媒等が挙げられる。

30

【0056】

本発明のセルロース製微多孔膜の表面粗さは、表裏ともにRa値1.5以下が好ましい。表面粗さは、電気化学素子を作製した際の正極とセパレータの接触抵抗として交流インピーダンスに影響を与えることが知られている。この接触抵抗は、ラミネートセルやコイン電池等の電気化学素子で測定した周波数が0.1Hzの値と20000Hzの交流インピーダンス値の差から算出することができる。表面粗さRa値が大きくなるに従い0.1Hzの値と20000Hzの値の差が大きくなる。交流インピーダンスの値はオームの法則に従い対向面積に反比例するが、対向面積を大きくすると測定値自体が小さくなるため測定誤差の影響を受けやすいことや、周波数が低くなるに従い、正極、負極の抵抗成分も交流インピーダンスの値に含まれるため、セパレータの違いだけで値を指定できるものではない。但し、同じ電極、同じ電解液、同じサイズの電池であれば、セパレータの表面性の影響の違いを見ることができる。例えばCoLiO₂系正極、グラファイト系負極を用い、電解液にはLiPF₆といった一般的なリチウムイオン二次電池で用いる材料で作成した対向面積15cm²のラミネートセルのこの値は、Ra値1.5でおよそ1Ω程度となる。電池の接触抵抗は出来るだけ低い方が好ましいことからRaができるだけ小さくなる条件が好ましい。なお電池を組んで交流インピーダンスを測定する際には、事前に3から5サイクルほど低いレートで充放電を行ったのち、一定の電圧まで充電後にインピーダンスを測定するのが望ましい。

40

【0057】

表面粗さRaは原料の細かさ、繊維の分散状態、基材の表面性の影響により変動する。特

50

にセパレータの基材転写面は、原料の細かさや繊維の分散状態の影響よりも顕著に影響が
得るため正極側に好適に使用できる。抄紙法のワイヤメッシュや濾布を用いるケースで
は、ワイヤメッシュは濾布の転写面がそのまま出てしまうため、 R_a の値を小さく制御
することができず不適である。

【0058】

本発明のセルロース製微多孔膜は、上記原料セルロース繊維を含むスラリーから得ること
ができるが、当該スラリーの粘度は、 25°C において、B型粘度計（回転数 60rpm ）
を用いて測定した場合に 3000cps 未満の粘度を有することが好ましく、 2500cps
以下がより好ましく、 2000cps 以下が更に好ましい。

【0059】

好ましくは、本発明のセルロース製微多孔膜は、コンゴーレッド染色によって測定した表
面積が $200\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である原料セルロース繊維及び親水性開孔剤を必須
に含むスラリーを基材上に塗布する工程、前記スラリーを乾燥させて前記基材上にシート
を形成する工程、及び、前記シートを前記基材から剥離して該シートからなるセルロース
製微多孔膜を得る工程を少なくとも含む製造方法により得ることができる。

【0060】

本発明の製造方法では、セルロース繊維からなるシートの多孔質化の手段として親水性
開孔剤を含むスラリーを剥離基材上に塗布し乾燥することで、生産効率を大幅に改善す
ることができる。更に、本発明では、親水性開孔剤の水への溶解度を調整することによ
ってシートの孔のサイズを制御することができる。また、本発明では、親水性開孔剤の添加量
の調整により空孔率を自由に制御することができる。例えば、本発明では、セルロース繊
維 100 重量（質量）部に対して親水性開孔剤を好ましくは $50\sim 600$ 重量部、より好
ましくは $80\sim 400$ 重量部、更に好ましくは $100\sim 300$ 重量部の割合で使用す
ることができる。

【0061】

本発明で使用される親水性開孔剤は、セルロース繊維からなるシートに微細な孔を形成
可能な親水性物質であれば特に限定されるものではないが、親水性開孔剤の沸点は、 180°C
以上であることが好ましい。繊維間の水素結合は、乾燥時のシート水分が $10\sim 20$
重量%の間で形成されることが知られている。この水素結合が形成される際に開孔剤がシ
ート中に存在し、かつ繊維間の水素結合を阻害することにより多孔質化が可能となる。沸
点が 180°C 未満の開孔剤を用いた場合は、添加量を多くしても乾燥工程において開孔剤
が揮発してしまい、十分に多孔化することができないおそれがある。そのため沸点が 180°C
以上の開孔剤が好ましいが、より好ましくは 200°C 以上である。例えばヘキサノール
よりも少ない分子量の一級アルコール等は、水溶性と疎水性をあわせ持つ材料であるが
、乾燥工程において水よりも揮発しやすいため十分に水素結合を阻害することができない
ため本発明においては用いることはできない。但し開孔剤の蒸気で満たした空気を用いて
乾燥したり、水よりも蒸気圧の低い溶媒を用いて多段乾燥を用いる等の通常の乾燥条件と
は異なる乾燥方法を用いた場合は必ずしも沸点が 180°C 以上である必要はない。

【0062】

本発明で使用される親水性開孔剤は、水への溶解度が 20 重量%以上のものが好ましく、
 30 重量%以上のものがより好ましい。水への溶解度が 20 重量%未満の開孔剤を用いた
場合には、開孔剤の添加量が限られるため、目的とする空孔率を開孔剤の添加量のみでコ
ントロールすることが困難となりうる。また乾燥が進むに従い溶媒量が減少することで溶
解できない開孔剤が分離するため、シートの面方向、厚み方向に均一に多孔化することが
困難となりうる。なお、このような疎水性の開孔剤は乳化剤等によりエマルジョン化する
ことで、ある程度均一に多孔化することが可能であるが、孔径の制御は困難である。一方
、水への溶解度が 20 重量%以上の開孔剤を用いた場合には、スラリーに均一に分散可能
であり、また、水への溶解性が高いので乾燥工程で分離しないため、乾燥工程において均
一に水素結合を阻害することで細孔を均一に作ることができる。

【0063】

本発明で使用される親水性開孔剤は、25℃における蒸気圧が0.1kPa未満のものが好ましく、0.09kPa未満のものがより好ましく、0.08kPa未満のものが更に好ましい。蒸気圧が0.1kPa以上の親水性開孔剤は揮発性が高いのでセルロース膜の多孔化の寄与する前に揮発する傾向が高く、結果として、微多孔質のセルロース膜を得ることが困難となる。

【0064】

本発明で使用される親水性開孔剤は、水／オクタノールの分配係数(Log Pow)が-1.2~0.8の範囲のものが好ましく、-1.1~0.8の範囲のものがより好ましく、-0.7~0.4のものが更に好ましい。前記オクタノールとしてはn-オクタノールが好ましい。前記分配係数が-1.2未満の親水性開孔剤を使用すると、得られるセルロース製微多孔膜のインピーダンス値が高まるおそれがある。

10

【0065】

本発明で用いることのできる親水性開孔剤としては具体的には次のようなものがある。例えば1,5-ペンタンジオール、1-メチルアミノ-2,3-プロパンジオール等の高級アルコール類、イプロシンカプロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチルラクトン等のラクトン類、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、更にその他にグリセリン、炭酸プロピレン、N-メチルピロリドン等が挙げられるがその限りではない。これらの中でもグリコールエーテル類は蒸気圧が低く、本発明の製造方法において最も適している。

20

【0066】

本発明で使用されるスラリーは、原料セルロース繊維と親水性開孔剤以外に繊維間を繋ぐための接着剤として親水性高分子バインダーを該セルロース繊維100重量部に対して3~80重量部、好ましくは5~50重量部含むことが好ましい。親水性高分子バインダーは、接着剤としての機能以外に、セルロースの分散性を向上させる機能を発揮することができる。均一な細孔分布を得るためには、スラリー中に繊維が均一に分散する必要があるが、親水性高分子バインダーはセルロース繊維の表面に定着することで保護コロイドに似た役割を果たすため分散性が向上する。バインダーの添加量が3重量部未満となると、出来上がったシートの強度が低下するおそれがあり、また、セルロース繊維の分散性が悪化するため、均一な細孔を得ることが困難となる。一方、80重量部よりも多い場合には、バインダーが細孔を埋めてしまう形となり、セルロース製微多孔膜の体積抵抗率が高くなるため好ましくない。

30

40

【0067】

前記親水性高分子バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシアシルセルロース等のセルロース誘導体、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン、コーンスターチ等の多糖類の誘導体、電極用のバインダーとして知られているスチレンブタジエン共重合体エマルジョン、ポリフッ化ビニリデン等のバインダーを使用することが可能である。

【0068】

本発明で使用される基材は、特に限定されるものではないが、高分子フィルム、ガラス板、金属板、剥離紙等が使用可能である。基材の素材は、ワイヤー、濾布、濾紙等のスラ

50

リー中の親水性開孔剤が裏に抜けないものが好ましい。本発明の製造方法では、親水性開孔剤を用いて多孔化しているため、乾燥前に親水性開孔剤が基材の裏から抜けてしまうと十分にシートを多孔化することができない。更に、乾燥したシートは、基材の表面性を転写する特性があるため、基材の表面はできるだけ平滑な方が好ましい。これらのことを考慮すると、二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムはフレキシブル性があり、溶融温度も比較的高いため、乾燥時の伸びや収縮の影響が少ない。また、ポリプロピレンフィルムと比較して極性も高いため、水系のスラリー処方においても塗工しやすく、好適に使用することが可能である。

【0069】

本発明の製造方法において、セルロース繊維及び親水性開孔剤を含むスラリーを基材上に塗布する手法は、塗布層の膜厚が一定の範囲内となるように均一塗布できる塗工方法であればいかなる手段でも使うことができる。例えば、スロットダイコーター、カーテンコーター等の前計量タイプのコーターや、MBコーター、MBリバースコーター、コンマコーター等の後計量タイプでも塗工が可能である。

【0070】

本発明において、必要な場合には、添加剤として界面活性剤をスラリーに添加することができる。消泡剤やレベリング剤としてアセチレングリコール等に代表されるノニオン性の界面活性剤を電気化学素子性能に影響を与えない程度であれば使用可能である。イオン性の界面活性剤は、電気化学素子性能に影響を与える可能性があるので使わない方が好ましい。

【0071】

この他に、セルロース繊維及び親水性開孔剤を含むスラリーには、前記バインダー、前記界面活性剤以外にも填料を含むことが可能である。例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子といった無機填料、シリコンパウダー等の有機填料等を使用することが可能である。これらの粒子は、セルロース製微多孔膜の細孔に影響を与えない程度に添加可能であるが、できるだけ平均粒子径が2 μm 未満のものを使用する方が好ましい。平均粒子径が2 μm 以上になると、粒子間の隙間により細孔径の大きな孔が開いてしまうため好ましくない。なお、これらの填料は塗工スラリーの粘度を下げる効果があるために塗料濃度を上げることが可能となり生産効率を上げるのに好適である。一方、添加量が多すぎると強度が低下するため、セルロース繊維100重量部に対して100重量部よりも多い添加量は好ましくない。

【0072】

本発明で用いるスラリーの溶媒は基本的に水を使用する必要があるが、乾燥効率を向上させることを目的としてメタノールやエタノール、トールエンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル等のエーテル類等の水よりも蒸気圧の高い溶媒を溶媒全体量の50重量%まで添加することが可能である。これらの溶媒を50重量%以上添加するとセルロース繊維の分散性が悪くなり細孔分布の均一性が悪くなるため好ましくない。

【0073】

本発明の製造方法では、基材上に塗布された前記スラリーを乾燥してシートを得ることができる。乾燥方法は特に限定されるものではないが、具体的には、熱風乾燥及び遠赤外線乾燥の単独又は組み合わせ等の一般的に使用されている乾燥手法を使用して実施することが可能であり、例えば熱風温度は、30～150℃、好ましくは60～120℃とすることができるが、できるだけシートの厚み方向の構造が均一に乾燥されるように熱風温度、熱風量、遠赤外線の照射条件等を調整する必要がある。また乾燥効率の向上のために、マイクロ波加熱を使用することもできる。

【0074】

本発明におけるシート厚みは、10～40 μm の範囲が好ましい。セルロース製微多孔膜の厚みは、電気化学素子性能を大きく変えうる要因であるが、10 μm 未満であるとリチウム遮断特性が十分ではなく、安全性の面で十分でないおそれがある。一方、40 μm

を超えるとセルロース製微多孔膜の体積抵抗率の値が大きくなってしまい、電気化学素子の出力性能を落とすことになるため好ましくない。特に好ましいのはリチウム遮断特性及び体積抵抗率の値のバランスから、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲のシートである。

【0075】

本発明の製造方法では、このようにして基材上に形成されたシートを剥離して当該シートからなるセルロース製微多孔膜を得ることができる。基材から微多孔膜を剥離する方法は特に限定されるものではない。

【0076】

本発明の製造方法は、コンゴーレッド染色によって測定した表面積が $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である原料セルロース繊維及び親水性開孔剤を少なくとも含むスラリーを基材に塗布する工程、前記スラリーを乾燥させて前記基材上にシートを形成する工程、前記シートを前記基材から剥離して該シートからなるセルロース製微多孔膜を得る工程に加えて、前記シートを有機溶媒で洗浄する工程を更に有することができる。この洗浄工程は、界面活性剤等を必要に応じて使用した場合等において電気化学素子性能を阻害するような成分を取り除き、また、基材から前記シートを剥がす工程をスムーズに行うためのものである。洗浄工程に用いることのできる有機溶媒であれば、特に限定されるものではないが、残留水分が有機溶媒中に移行することによるシートの収縮の影響を避けるためには、水の溶解度が低い疎水性の溶媒が好ましい。

【0077】

前記有機溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、 n -ヘキサン、トルエン、プロパノール等の比較的揮発速度の速い有機溶剤を1種類又は2種類以上を単独又は混合で1回から数回に分けて使用することができるが、これらに限定されるものではない。残留した開孔剤を洗浄する目的では、エタノール、メタノール等の水と親和性の高い溶媒が好ましいが、シート中の水分が溶媒に移行したり、空気中の水分を吸湿したりして、セルロース製微多孔膜の物性やシート形状に影響与えるため、水分量が管理された状態で使用することが必要である。 n -ヘキサン、トルエン等の疎水性の高い溶媒は、親水性開孔剤の洗浄効果は劣るが吸湿しにくいため好適に使用できる。以上の理由から例えば、アセトン、トルエン、 n -ヘキサンのように、次第に疎水性が高くなるような順序で洗浄を繰り返しながら溶媒置換していく手法が好ましい。

【0078】

本発明のセルロース製微多孔膜は、電気化学素子用セパレータの一構成要素として又はそのまま電気化学素子用セパレータとして使用することができる。

【0079】

本発明の電気化学素子用セパレータは、例えば、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム電池等の電池、並びに、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等のキャパシタに用いることができる。

【0080】

上記電気化学素子の構成は、本発明の電気化学素子用セパレータをセパレータとして用いていること以外は、従来の電気化学素子と全く同様の構成とすることができる。なお、電気化学素子のセル構造は特に限定するものではなく、積層型、円筒型、角型、コイン型等が挙げられる。

【0081】

例えば、本発明のセパレータを備える電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池は、正極と負極とを有し、これらの間に本発明の電気化学素子用セパレータが配置され、この電気化学素子用セパレータに電解液が含浸されたものである。

【0082】

上記正極及び負極は電極活物質を含む。正極活物質としては従来公知のものをを用いることができ、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム遷移金属酸化物や、 LiFePO_4 等のリチウム金属リン酸塩等が挙げられる。負極活物質としては従来公知のものをを用いることができ、例えば、グラファイト等の炭素材料やリチウム合金

10

20

30

40

50

等が挙げられる。また、電極には必要に応じて、従来公知の導電助材や結着剤が添加される。

【0083】

リチウムイオン二次電池を製造するにはまず、正極活物質、負極活物質とそれぞれ、必要に応じて、従来公知の導電助材や結着剤とを含有してなる正極合剤、負極合剤を従来公知の集電体に塗布する。集電体としては例えば、正極にはアルミニウム等、負極には銅、ニッケル等が用いられる。正極合剤、負極合剤を集電体に塗布した後、乾燥させ、加圧成形することにより、集電体に活物質層が形成された正極及び負極がそれぞれ得られる。

【0084】

次いで、得られた正極及び負極と、本発明の電気化学素子用セパレータとを、正極、電気化学素子用セパレータ、負極の順に積層し或いは巻回して素子を構成する。次いで、その素子を外装材に収納し、集電体を外部電極に接続して、従来公知の電解液を含浸した後、外装材を封止してリチウムイオン二次電池が得られる。

10

【0085】

また、例えば、本発明のセパレータを備える電気化学素子としての電気二重層キャパシタは、正極と負極とを有し、これらの間に本発明の電気化学素子用セパレータが配置され、この電気化学素子用セパレータに電解液が含浸されたものである。

【0086】

正極及び負極の電極は例えば、活性炭粉末と従来公知の導電助材や結着剤とを含有してなる電極合剤を従来公知の集電体に塗布し、乾燥させ、加圧成形することにより得られる。集電体としては例えば、アルミニウム等が用いられる。

20

【0087】

電気二重層キャパシタは、正極及び負極と、本発明の電気化学素子用セパレータとを、正極、電気化学素子用セパレータ、負極の順に積層し或いは巻回して素子を構成する。次いで、その素子を外装材に収納し、集電体を外部電極に接続して、従来公知の電解液を含浸した後、外装材を封止することにより得られる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

30

【0089】

(1) 繊維長の測定

繊維長測定機 F I B E R T E S T E R (L & W 社製) にて、数平均繊維長を測定した。

(2) 厚さの測定

厚み計 T M 6 0 0 (熊谷理機製) を用い、セルロース製微多孔膜 5 0 m m × 5 0 m m のサンプルの厚さを任意で 5 点測定し、その平均値を膜厚とした。

(3) 引張強度の測定

J I S C 2 1 5 1 に準じた測定法により引張強度を測定した。

(4) 2 0 k H z の交流インピーダンスの測定及び体積抵抗率の決定

40

インピーダンス測定用のセルとして S H 2 - Z 型固体用サンプルホルダ (東陽テクニカ製) を使用した。直径 2 0 m m のサイズに打ち抜いたセパレータを 1 5 0 ° C の条件で 2 4 時間以上乾燥させる。乾燥したセパレータを 5 枚重ねて 1 m o l / L の L i P F ₆ / プロピレンカーボネートの電解液に十分に浸したのち、0 . 8 M P a まで減圧してセパレータ間に残る空気を脱気した後、対向する 2 枚の金電極間に挟み、ポテンショ / ガルバノスタッドを組み合わせた周波数応答アナライザ V S P (B i o - L o g i c 製) を用いて掃引周波数 1 0 0 m ~ 1 M H z 、振幅 1 0 m V の条件で交流インピーダンス値 (Ω) を測定した。なお、測定温度は 2 5 ° C とした。この値と (2) で測定した厚みから単位体積当たりの抵抗率 (体積抵抗率) 値に換算した。

(5) セルロース製微多孔膜の再分散

50

セルロース製微多孔膜を0.5 g採取し、49.5 gのイオン交換水を加えて水温が60℃となるまで加熱した後、ホモキサー（アズワン株式会社 CELL MASTER CM-100）にて7000 rpmで10分間攪拌することで、セルロース製微多孔膜の再分散を行った。得られた分散液は、グラスフィルターにて洗浄した後コンゴレッド染色に供した。

（6）コンゴレッド染色による表面積の測定

Hiroshi Ougiya et. al., Relationship between the physical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes., Biosci. Biotechnol. Biochem., 62(10), 1880-1884, 1998に記載の方法に基づいて行った。具体的には、50 mlのリン酸バッファー（pH 6）中に、セルロース濃度が0.1重量%となるように微細化繊維を分散し、各種濃度のコンゴレッドとともに30℃で12時間保持した。その後、懸濁液を3000 rpmで10分間遠心分離をし、上澄み中のコンゴレッドの量を492 nmの吸光度を測定することによって求めた。コンゴレッドの最大吸着量は、Langmuirの吸着理論から導き出した以下の式（1）によって求めた。

$$[E]/[A] = 1 / (K_{ad}[A]_{max}) + (1/[A]_{max}) [E] \quad (1)$$

[E]：平衡状態でのコンゴレッド濃度（mg/ml）

[A]：セルロース表面に吸着したコンゴレッド量（g/セルロースg）

K_{ad} ：平衡定数

$[A]_{max}$ ：セルロース表面へのコンゴレッドの最大吸着量（g/セルロースg）

微細化セルロースの表面積 S_s は、 $[A]_{max}$ から以下の式（2）によって求めた。セルロースの表面積は、セルロース固型分1 gあたりの数値として表示した。

$$S_s = ([A]_{max} \cdot N \cdot S_a) / (Mw \times 10^{-21}) \quad (2)$$

S_s ：セルロースの表面積（ m^2 /セルロースg）

S_a ：コンゴレッドの1分子が表面に吸着した際に占める面積（ 1.73 nm^2 ）

N：アボガドロ数

Mw：コンゴレッドの分子量

（7）空孔率の測定

50 mm×50 mmのサイズにカットしたサンプルを23℃50%RHの雰囲気下で1日調湿した後、サンプルの厚みを測定し、更にサンプルの重量を4桁若しくは5桁秤を用いて秤量する。秤量後、ケロシンに1分間含浸させた後、表面について余分な溶媒を吸い取り紙で吸収した後、再度秤量を行い、前述の計算式より算出した。

【0090】

[実施例1]

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスクリファイナーを用いて数平均繊維長1.0 mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0 mm以下となったセルロース繊維分散液を高圧ホモジナイザー（LAB-1000 製）で800 barの条件で5回処理することによりセルロース繊維原料1を得た。コンゴレッド染色によって測定したセルロース繊維原料1の表面積は、 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。原料繊維は遠心分離装置を用いて10000 rpmの条件で5分処理することにより約10重量%まで濃縮した。

【0091】

セルロース繊維原料1の100重量部に対して、親水性開孔剤として沸点が261℃、水への溶解度が無限大であるトリエチレングリコールブチルメチルエーテルを250重量部、バインダーとして1重量%濃度でイオン交換水に溶解したカルボキシメチルセルロース（商品名：MAC-500LC 日本製紙ケミカル製）を20重量部添加し、最終的に

固形分濃度が1.5重量%となるように水を加えた塗料を3 μ mのジルコニアビーズを用いて、ビーズミルを使用して均一に混ざるまで分散を行った。

【0092】

調合した塗料を100 μ mのPETフィルム上にWET膜厚が1mmとなるようアプリケーションターを用いて塗布し、80℃の熱風及び赤外線ヒーターを用いて12分間乾燥した。得られた塗工膜をトルエン中でPETフィルムから剥離してトルエンを揮発させることにより膜厚が20 μ mのシート（セルロース製微多孔膜）を得た。

【0093】

〔実施例2〕

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスキリファイナーを用いて数平均繊維長1.0mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0mm以下となったセルロース繊維分散液を高圧ホモジナイザー（LAB-1000 製）で800barの条件で3回処理することによりセルロース繊維原料2を得た。コンゴーレッド染色によって測定したセルロース繊維原料2の表面積は、240m²/gであった。セルロース繊維原料2を100%使用した以外は実施例1と同様の手法を用いて、膜厚が20 μ mのシートを得た。

10

【0094】

〔実施例3〕

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスキリファイナーを用いて数平均繊維長1.0mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0mm以下となったセルロース繊維分散液を高圧ホモジナイザー（LAB-1000 製）で800barの条件で15回処理することによりセルロース繊維原料3を得た。コンゴーレッド染色によって測定したセルロース繊維原料3の表面積は、450m²/gであった。セルロース繊維原料3を100%使用した以外は実施例1と同様の手法を用いて、膜厚が19 μ mのシートを得た。

20

【0095】

〔実施例4〕

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスキリファイナーを用いて数平均繊維長1.0mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0mm以下となったセルロース繊維分散液をマスコロイダー（増幸産業株式会社製）で3回処理することにより、セルロース繊維原料4を得た。コンゴーレッド染色によって測定したセルロース繊維原料4の表面積は、410m²/gであった。セルロース繊維原料4を100%使用した以外は実施例1と同様の手法を用いて、膜厚が19 μ mのシートを得た。

30

【0096】

〔比較例1〕

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスキリファイナーを用いて数平均繊維長1.0mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0mm以下となったセルロース繊維分散液を高圧ホモジナイザー（LAB-1000 製）で800barの条件で2回処理することによりセルロース繊維原料5を得た。コンゴーレッド染色によって測定したセルロース繊維原料5の表面積は、170m²/gであった。セルロース繊維原料5を使用した以外は実施例1と同様の手法を用いて、膜厚が23 μ mのシートを得た。

40

【0097】

〔比較例2〕

NBKPをイオン交換水中に2重量%濃度になるように分散させ、ダブルリスキリファイナーを用いて数平均繊維長1.0mm以下となるような条件までサイクリングにて叩解した。数平均繊維長が1.0mm以下となったセルロース繊維分散液を高圧ホモジナイザー（LAB-1000 製）で800barの条件で25回処理することによりセルロース繊維原料6を得た。コンゴーレッド染色によって測定したセルロース繊維原料6の表面積

50

は、 $530\text{ m}^2/\text{g}$ であった。セルロース繊維原料6を使用した以外は、実施例1と同様の手法を用いてシートの作成を試みたが、調合段階でスラリーがゲル化し、PETフィルムへの均一なキャストを行うことができず、均一なシートの形成を行うことができなかった。

【0098】

実施例1～4並びに比較例1～2のシートをホモキサー（アズワン株式会社製 CELL MASTER CM-100）にて7000rpmで10分間攪拌し、固型分1重量%の再分散スラリーを得た。得られた再分散スラリーを使用し、上記「(6) コンゴーレッド染色による表面積の測定」に示した手法に従って、コンゴーレッド染色にて各再分散スラリー中の微細化セルロース繊維の表面積を測定した。

10

【0099】

実施例1～4及び比較例1～2で作成したセルロース製シートの各種物性を表1に示す。

【表1】

	原料表面積 g/g	再分散時の 表面積 g/g	膜厚 μm	空孔率 %	引張強度 $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	体積抵抗率 $\Omega\cdot\text{cm}$
実施例1	320	160	20	45	67.9	750
実施例2	240	110	20	43	53.6	920
実施例3	450	280	19	47	61.5	690
実施例4	410	210	19	47	58.5	870
比較例1	170	80	23	42	23.8	1050
比較例2	530	330	均一なシートとならない			

20

【0100】

実施例1～4の結果から、コンゴーレッド染色によって測定した再分散後の表面積が $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のセルロース繊維からなるセルロース製微多孔膜は引張強度が $50\text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 以上であり、強度に優れた電気化学素子セパレータ用のセルロース製微多孔膜を製造することができることが示された。

【0101】

一方、比較例1により、前記表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のセルロース繊維からなるセルロース製微多孔膜は引張強度が低いことが示された。また、比較例2により、前記表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるセルロース繊維からなるセルロース製微多孔膜は製造できないことが示された。

30

【0102】

電気化学素子の一例として、リチウムイオン二次電池についてその性能を確認した。

【0103】

〔実施例5〕

（リチウムイオン二次電池の作製）

正極は、 LiCoO_2 、アセチレンブラック及びPvdF-NMP溶液（ポリフッ化ビニリデン-N-メチルピロリドン）を固形分の質量比89：6：5で混合した合剤を、アルミニウム箔上に塗布・乾燥し、加圧成型した後に加熱処理して作製した。負極は、メソカーボンマイクロビーズ黒鉛、アセチレンブラック及びPvdF-NMP溶液を、固形分の質量比90：5：5で混合した合剤を、銅箔上に塗布・乾燥し、加圧成型した後に加熱処理して作製した。

40

【0104】

セパレータとして、実施例1のセルロース製微多孔膜を用い、そのセパレータを負極と正極との間に介在させて電極群を形成し、その電極群と、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に $1\text{ mol}/\text{L}$ の LiPF_6 を溶解させた非水電解液とをアルミパック内に装填して、リチウムイオン二次電池（セルサイズ： $30\times50\text{ mm}$ 、電池容量： 180 mAh ）を作製した。

【0105】

50

(リチウムイオン二次電池の評価)

実施例5で作製したリチウムイオン二次電池について、電池の内部抵抗を交流インピーダンスの測定で評価した。周波数応答アナライザ1260型(ソーラトロン製)を用いて掃引周波数10m~500kHz、振幅5mVの条件で交流インピーダンス(Ω)を測定した測定値からコール・コールプロットを作成し虚数部の値が0となる実数部の値を読み取り内部抵抗(Ω)とした。内部抵抗は0.121 Ω となった。

【0106】

次に、リチウムイオン二次電池以外の電気化学素子の例として、電気二重層キャパシタについてその性能を確認した。

【0107】

[実施例6]

(電気二重層キャパシタの作製)

活性炭、アセチレンブラック及びテトラフルオロエチレンの混合物を固形分の質量比10:1:1で混合した合剤を、アルミニウム箔上に塗布・乾燥し、加圧成型した後に加熱処理して電極を作製した。

【0108】

セパレータとして、実施例1のセルローズ製微多孔膜を用い、そのセパレータを電極より0.5mm程大きいサイズに切り出した。電極は対向面積15cm²となるようにし、2枚の電極の間にセパレータを介在させ、1mol/LのテトラエチルアンモニウムBF₄塩(有機系電解質)のプロピレンカーボネート溶液を充填し、電気二重層キャパシタを作製した。

【0109】

(電気二重層キャパシタの評価)

実施例6で作製した電気二重層キャパシタの性能を評価した。電池の内部抵抗を交流インピーダンスの測定で評価した。周波数応答アナライザ1260型(ソーラトロン製)を用いて掃引周波数10m~500kHz、振幅5mVの条件で交流インピーダンス(Ω)を測定した測定値からコール・コールプロットを作成し虚数部の値が0となる実数部の値を読み取り内部抵抗(Ω)とした。内部抵抗は0.060 Ω となった。

【0110】

以上のように、実施例5及び実施例6の結果より、本発明のセルローズ製微多孔膜を備えた電池及びキャパシタは内部抵抗が低く、電池及びキャパシタとして好適に使用できることが分かる。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-049797 (JP, A)
特開2009-224100 (JP, A)
特開2009-158811 (JP, A)
国際公開第2005/101432 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16
C08J 9/28
H01G 9/02