

(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2016-1663

(P2016-1663A)

(43) 公開日 平成28年1月7日(2016.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 11/52 (2013.01)	H O 1 G 11/52	4 L 0 5 5
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16	N 5 E 0 7 8
D 2 1 H 11/18 (2006.01)	H O 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
D 2 1 H 13/10 (2006.01)	D 2 1 H 11/18	
H O 1 G 9/02 (2006.01)	D 2 1 H 13/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-120837 (P2014-120837)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		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	緑川 正敏
			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	重松 俊広
			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)	4L055 AF09 AF13 AF29 AF33 AG45
			CF03 EA14 EA16 EA32 FA13
			GA02
			5E078 AA03 AA10 CA02 CA08 CA12
			CA18 CA19
			5H021 BB01 BB07 BB08 BB12 BB13
			CC01 EE02 EE11 HH01 HH03

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用セパレータの製造方法及び電気化学素子用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、緻密でイオン透過性を阻害することなく、機械的強度及び紙面強度に優れた電気化学素子用セパレータを製造することができる電気化学素子用セパレータの製造方法を提供することにある。

【解決手段】フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維と合成短繊維を含有する繊維スラリーから湿式抄紙機を用いて形成された繊維ウェブを加熱体に接触させて乾燥する電気化学素子用セパレータの製造方法において、湿式抄紙機のワイヤー上又はフェルト上に形成された繊維ウェブの加熱体に接触する面に対し、平均繊維径60～600nmのフィブリル化天然セルロース繊維を固形分で0.01～0.50g/m²噴霧塗布してなることを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維と合成短繊維を含有する繊維スラリーから湿式抄紙機を用いて形成された繊維ウェブを加熱体に接触させて乾燥する電気化学素子用セパレータの製造方法において、湿式抄紙機のワイヤー上又はフェルト上に形成された繊維ウェブの加熱体に接触する面に対し、平均繊維径 60 ~ 600 nm のフィブリル化天然セルロース繊維を固形分で 0.01 ~ 0.50 g / m² 噴霧塗布してなることを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 2】

フィブリル化天然セルロース繊維の長さ加重平均繊維長が 0.10 ~ 0.60 mm である請求項 1 記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

10

【請求項 3】

フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維の含有量が、繊維ウェブに含まれる繊維全体の 10 ~ 95 質量 % である請求項 1 又は 2 に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータの製造方法によって製造されてなる電気化学素子用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電気化学素子用セパレータの製造方法及び電気化学素子用セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタにおいては、さらなる高容量化が求められている。より高い容量を得るためには電気化学素子内における電気化学素子用セパレータ（以下、「セパレータ」と表記することもある）の体積を減らし、電極成分の体積比を向上させる必要があるため、より薄膜化したセパレータが求められている。薄膜化してもショートしにくい緻密な構造を有する電気化学素子用セパレータとして、例えば、溶剤紡糸セルロース繊維や再生セルロース繊維の叩解物を主体とする紙製セパレータが使用されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。しかしながら、これら叩解されたセルロース繊維を主体とするセパレータは、繊維同士の絡合が弱く、融着もされていないため、機械的強度が低く、電極と一緒に巻回する際にセパレータが破断しやすいという問題があった。また、これらのセパレータは、繊維スラリーから湿式抄紙機を用いて形成された繊維ウェブを乾燥することによって製造されているが、紙面強度が低いためヤンキードライヤーなどの加熱体に繊維ウェブを接触させる乾燥方式においては、加熱体に接触した紙面が毛羽立ちやすく、後工程によっては繊維の脱落が多く発生して、異物混入（コンタミ）になるなどの問題があった。

30

【0003】

セパレータの機械的強度の向上を図る手段として、合成短繊維とフィブリル化天然セルロース繊維を含有してなるセパレータが提案されているが（例えば、特許文献 3 参照）、このフィブリル化天然セルロース繊維を繊維スラリーに添加する方法は、機械的強度の向上には有効であるが、紙面強度の向上には効果が不十分であった。

40

【0004】

また、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子を繊維ウェブ上に噴霧塗布することによりセパレータの機械的強度の向上を図る手段が提案されているが（例えば、特許文献 4 参照）、水溶性高分子はセパレータ上でフィルム状の皮膜を形成する場合があります、セパレータのイオン透過性を阻害するおそれがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特許第 3 6 6 1 1 0 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 3 8 3 4 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 8 5 5 9 号パンフレット

【特許文献 4】特開 2 0 1 0 - 2 1 9 3 5 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、緻密でイオン透過性を阻害することなく、機械的強度及び紙面強度に優れた電気化学素子用セパレータを製造することができる電気化学素子用セパレータの製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記発明を見出した。

【 0 0 0 8 】

(1) フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維と合成短繊維を含有する繊維スラリーから湿式抄紙機を用いて形成された繊維ウェブを加熱体に接触させて乾燥する電気化学素子用セパレータの製造方法において、湿式抄紙機のワイヤー上又はフェルト上に形成された繊維ウェブの加熱体に接触する面に対し、平均繊維径 6 0 ~ 6 0 0 n m のフィブリル化天然セルロース繊維を固形分で 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 g / m ² 噴霧塗布してなることを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

20

(2) フィブリル化天然セルロース繊維の長さ加重平均繊維長が 0 . 1 0 ~ 0 . 6 0 m m である上記 (1) に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

(3) フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維の含有量が、繊維ウェブに含まれる繊維全体の 1 0 ~ 9 5 質量%である上記 (1) または (2) いずれかに記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

(4) 上記 (1) ~ (3) のいずれかの電気化学素子用セパレータの製造方法によって製造される電気化学素子用セパレータ。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

30

本発明の電気化学素子用セパレータの製造方法は、微細なフィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維を含有してなることから、緻密性に優れた電気化学素子用セパレータを得ることができ、合成短繊維が絡合してネットワークを形成することに加え、フィブリル化天然セルロース繊維を接着剤として噴霧塗布することにより、機械的強度と紙面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。フィブリル化天然セルロース繊維は、繊維同士が融着することなく、繊維間の物理的な絡みと水素結合力によって接着するため、イオン透過性を損なうことなく、機械的強度と紙面強度を向上させることができる。また、本発明においては、繊維ウェブの加熱体に接触する面にフィブリル化天然セルロース繊維を噴霧塗布することにより、乾燥工程における紙面の毛羽立ちを抑え、繊維が脱落しにくい電気化学素子用セパレータを得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の電気化学素子用セパレータを詳細に説明する。本発明における電子化学素子とは、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、ポリアセン電池、有機ラジカル電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、レドックスキャパシタ、アルミ電解コンデンサ、導電性高分子アルミ固体電解コンデンサなど、蓄電機能や整流機能などを持つ電気化学素子を指す。

【 0 0 1 1 】

本発明におけるフィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維とは、セルロース誘導体を経ずに、直接、有機溶剤に溶解させて紡糸して得られるセルロース繊維を意味し、フィルム状で

50

なく、主に繊維軸と平行な方向に非常に細かく分割された部分を有する繊維状で、少なくとも一部の繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になっている繊維を指す。本発明においては、フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維における長さとの繊維径のアスペクト比が $20:1\sim10000:1$ の範囲に分布し、変法濾水度が $0\sim250\text{ ml}$ であることが好ましい。本発明における変法濾水度とは、ふるい板として線径 0.14 mm 、目開き 0.18 mm の 80 メッシュ金網を用い、試料濃度 0.1 質量%にした以外はJIS P 8121に準拠して測定した濾水度を意味する。溶剤紡糸セルロース繊維のフィブリル化は、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、高圧ホモジナイザーなどを用いて行う。

10

【0012】

本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維の含有量は、繊維ウェブに含まれる繊維全体の $10\sim95$ 質量%であることが好ましく、 $30\sim90$ 質量%であることがより好ましく、 $50\sim85$ 質量%であることがさらに好ましい。含有量が 10 質量%未満だと、セパレータの緻密性が不十分になり、内部短絡する場合がある。一方、 95 質量%を超えると、紙面強度が低くなる場合や、セパレータが緻密すぎてイオン透過性を阻害し、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合がある。

【0013】

本発明の電気化学素子用セパレータを構成する合成短繊維は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ジエン、ポリウレタン、フェノール、メラミン、フラン、尿素、アニリン、不飽和ポリエステル、アルキド、フッ素、シリコン、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、これらの誘導体などの樹脂からなる、フィブリル化されていない短繊維が挙げられる。

20

【0014】

アクリルとしては、アクリロニトリル 100% の重合体からなるもの、アクリロニトリルに対して、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸誘導体、酢酸ビニル等を共重合させたもの等が挙げられる。

30

【0015】

ポリアミドとしては、ナイロンなどの脂肪族ポリアミド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド-3,4-ジフェニルエーテルテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドなどの全芳香族ポリアミド、主鎖の一部に例えば脂肪鎖などを有する半芳香族ポリアミドが挙げられる。

【0016】

合成短繊維は、単一の樹脂からなる繊維(単繊維)であっても良いし、2種以上の樹脂からなる複合繊維であっても良い。また、本発明の電気化学素子用セパレータに含まれる合成短繊維は1種でも良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。複合繊維は、芯鞘型、偏芯型、サイドバイサイド型、海島型、オレンジ型、多重バイメタル型が挙げられる。

40

【0017】

合成短繊維の繊維度は、 $0.01\sim1.7\text{ d tex}$ が好ましく、 $0.03\sim0.6\text{ d tex}$ がより好ましい。合成短繊維の繊維度が 1.7 d tex を超えた場合、厚みを薄くしにくくなる。合成短繊維の繊維度が 0.01 d tex 未満の場合、繊維の安定製造が困難になる場合がある。

【0018】

合成短繊維の繊維長としては、 $1\sim10\text{ mm}$ が好ましく、 $1\sim6\text{ mm}$ がより好ましい。繊維長が 10 mm を超えた場合、地合不良となることがある。一方、繊維長が 1 mm 未満の場合には、繊維同士の絡み合いが不十分になり、機械的強度や紙面強度が低くなる場合

50

がある。

【0019】

合成短繊維の含有量は、繊維ウェブに含まれる繊維全体の5～90質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましく、15～50質量%であることがさらに好ましい。含有量が5質量%未満だと、機械的強度が不十分になる場合があり、90質量%を超えると、緻密性が不十分になる場合がある。

【0020】

本発明の電気化学素子用セパレータは、フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維と合成短繊維以外の繊維を含有しても良い。例えば、天然セルロース繊維、天然セルロース繊維のパルプ化物やフィブリル化物、溶剤紡糸セルロースの短繊維、再生セルロースの短繊維やフィブリル化物、合成樹脂からなるフィブリッド、パルプ化物、フィブリル化物、無機繊維が挙げられる。天然セルロースのパルプ化物やフィブリル化物の変法濾水度は0～400mlが好ましい。無機繊維としては、ガラス、アルミナ、シリカ、セラミックス、ロックウールが挙げられる。

10

【0021】

本発明において、噴霧塗布されるフィブリル化天然セルロース繊維としては、木材繊維（針葉樹、広葉樹などの木材パルプ）、竹繊維、サトウキビ繊維、種子毛繊維（コットンリントー、ボンバックス綿、カボックなど）、ジン皮繊維（麻、コウゾ、ミツマタなど）、葉繊維（マニラ麻、ニュージーランド麻など）などの植物由来の繊維、ホヤセルロースなどの動物由来の繊維、バクテリア由来の繊維などが挙げられるが、これら天然セルロース繊維のうち、適度な繊維径及び繊維長が得られる点から、植物由来のセルロース繊維が好ましい。

20

【0022】

本発明において、噴霧塗布されるフィブリル化天然セルロース繊維としては、フィルム状でなく、主に繊維軸と平行な方向に非常に細かく分割された部分を有する繊維状で、平均繊維径が60nm～600nmの繊維であることが好ましい。本発明において、フィブリル化天然セルロース繊維の平均繊維径は80～550nmであることがより好ましく、100～500nmであることがさらに好ましい。平均繊維径が60nm未満の場合、セパレータが緻密になりすぎてイオン透過性を阻害し、電気化学素子の内部抵抗が高くなる。一方、平均繊維径が600nmを超えると、フィブリル化天然セルロース同士の結合力が低下し、セパレータの機械的強度や紙面強度が不十分となる。本発明における平均繊維径は、乾燥したフィブリル化天然セルロース繊維について、5000倍以上の倍率で走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮影し、無作為に選んだ20以上の繊維の繊維径を測定して算出した平均値である。

30

【0023】

本発明において、噴霧塗布されるフィブリル化天然セルロース繊維は、長さ加重平均繊維長が0.10～0.60mmであることが好ましく、より好ましくは0.10～0.50mmであり、さらに好ましくは0.10～0.40mmである。長さ加重平均繊維長が0.10mm未満の場合、フィブリル化天然セルロース繊維間の物理的な絡みが弱くなり、紙面強度が低下するおそれがある。一方、長さ加重平均繊維長が0.60mmを超えると、繊維同士が縫れやすくなり、均一に噴霧できなくなり、紙面強度が低下するおそれがある。長さ加重平均繊維長は、繊維長測定器（装置名：FS-200、KAJANNI社製）を用いて測定した。

40

【0024】

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を用いる方法が挙げられ

50

る。この中でも、特に高圧ホモジナイザーを用いる方法が好ましい。

【0025】

本発明の電気化学素子用セパレータにおけるフィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は、固形分で $0.01 \sim 0.50 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 0.40 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.30 \text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましい。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量が 0.01 g/m^2 未満であると、機械的強度と紙面強度が不十分となり、 0.50 g/m^2 を超えると、イオン透過性を阻害し、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合がある。

【0026】

本発明の電気化学素子用セパレータの製造方法としては、フィブリル化溶剤紡糸セルロースと合成短繊維を含有する繊維スラリーから湿紙抄紙機を用いて繊維ウェブを形成し、湿式抄紙機のワイヤー上又はフェルト上で、湿紙状態の繊維ウェブにフィブリル化天然セルロース繊維を噴霧塗布した後、ヤンキードライヤーなどの加熱体に繊維ウェブを接触させる乾燥パートを通すことによって繊維ウェブを乾燥する。上記の加熱体に繊維ウェブを接触させる乾燥方式は薄膜なセパレータを製造するのに好適であり、本発明においては繊維ウェブの加熱体に接触する面にフィブリル化天然セルロース繊維を噴霧することにより、乾燥工程における紙面の毛羽立ちを抑え、繊維が脱落しにくい電気化学素子用セパレータを得ることができる。使用される湿式抄造法として、例えば、長網式、円網式、短網式、傾斜ワイヤー式等の湿式抄造方式を有する抄紙機を用いることができる。これらの湿式抄造方式から同種又は異種の2種以上の湿式抄造方式を有するコンビネーション抄紙機を使用することもできる。

【0027】

本発明の電気化学素子用セパレータの製造方法において、フィブリル化天然セルロース繊維は湿紙状態の繊維ウェブに噴霧塗布する。繊維スラリーにフィブリル化天然セルロース繊維を添加する内添法は機械的強度の向上には有効であるが、紙面強度の向上には効果が不十分である。また、湿紙状態の繊維ウェブにフィブリル化天然セルロース繊維を送り出して積層した場合、繊維ウェブを乱すおそれがあり、乾燥した後の繊維ウェブに含浸塗布又は噴霧塗布した場合、シワや紙切れが発生するおそれがある。

【0028】

本発明の電気化学素子用セパレータの製造方法においては、必要に応じて、熱処理、カレンダー処理、熱カレンダー処理などを施しても良い。

【0029】

本発明の電気化学素子用セパレータの厚みは、 $4 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $8 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。厚みが $4 \mu\text{m}$ 未満では、セパレータの機械的強度が不十分になる場合があり、 $60 \mu\text{m}$ を超えると、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合がある。

【0030】

本発明の電気化学素子用セパレータの密度は、 $0.20 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.40 \sim 0.70 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。密度が 0.20 g/cm^3 未満では、セパレータの緻密性が不十分になる場合があり、 0.80 g/cm^3 を超えると、セパレータの空隙率が低下し、電解液保持量が不十分になり、電気化学素子の内部抵抗が高くなる場合がある。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0032】

< 繊維スラリーの調製 >

表1に示す配合に従い、繊維スラリーを作製した。表1中のA1～A3は、リファイナーを用いて処理したフィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維を意味し、その変法濾水度は表

10

20

30

40

50

1 に示した通りである。B 1 は繊維度 0 . 0 3 d t e x、繊維長 1 m m のポリエチレンテレフタレート短繊維、B 2 は繊維度 0 . 1 d t e x、繊維長 3 m m のポリエチレンテレフタレート短繊維、B 3 は繊維度 1 . 1 d t e x、繊維長 1 0 m m の、芯部がポリエチレンテレフタレート（融点 2 5 3 ） 、 鞘部がポリエチレンテレフタレート - イソフタレート共重合体（軟化点 7 5 ） のポリエステル系芯鞘型熱融着短繊維、C 1 は繊維度 0 . 4 d t e x、繊維長 5 m m のポリアクリロニトリル短繊維を意味する。D 1 は、リンターを高圧ホモジナイザーにて処理した、変法濾水度 0 m l のフィブリル化天然セルロース繊維を意味する。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

繊維	変法濾水度 ml	繊維度 dtex	繊維長 mm	繊維スラリー(配合(固形分):質量%)								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
A1	0				50	60		10		8		
A2	100			70								
A3	300						95		97		100	
B1		0.03	1	30				90		92		50
B2		0.1	3		50							
B3		1.1	10									50
C1		0.4	5			35	5		3			
D1	0					5						

【 0 0 3 4 】

< 塗液 1 >

高圧ホモジナイザーを用いてリンターを処理し、平均繊維径 1 4 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 1 4 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 0 5 質量 % の塗液 1 を作製した。

【 0 0 3 5 】

< 塗液 2 >

高圧ホモジナイザーを用いてリンターを処理し、平均繊維径 4 3 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 5 7 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 5 0 質量 % の塗液 2 を作製した。

【 0 0 3 6 】

< 塗液 3 >

高圧ホモジナイザーを用いてリンターを処理し、平均繊維径 2 8 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 3 0 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 2 0 質量 % の塗液 3 を作製した。

【 0 0 3 7 】

< 塗液 4 >

高圧ホモジナイザーを用いてリンターを処理し、平均繊維径 6 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 0 9 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 0 5 質量 % の塗液 4 を作製した。

【 0 0 3 8 】

< 塗液 5 >

高圧ホモジナイザーを用いてサトウキビの絞り粕であるバガスを処理し、平均繊維径 5 8 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 6 5 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 5 0 質量 % の塗液 5 を作製した。

【 0 0 3 9 】

< 塗液 6 >

高圧ホモジナイザーを用いてリンターを処理し、平均繊維径 5 0 n m、長さ加重平均繊維長 0 . 1 6 m m のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0 . 0 5 質量 % の塗液 6 を作製した。

【 0 0 4 0 】

< 塗液 7 >

高圧ホモジナイザーを用いてサトウキビの絞り粕であるバガス进行处理し、平均繊維径 620 nm、長さ加重平均繊維長 0.58 mm のフィブリル化天然セルロース繊維を作製し、水を分散媒として 0.50 質量 % の塗液 7 を作製した。

【 0 0 4 1 】

< 塗液 8 >

0.30 質量 % のカルボキシメチルセルロース水溶液を作製し、塗液 8 とした。

【 0 0 4 2 】

< 塗液 9 >

0.30 質量 % のポリアクリルアミド水溶液を作製し、塗液 9 とした。

【 0 0 4 3 】

< 電気化学素子用セパレータの作製 >

(実施例 1)

繊維スラリー 1 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに、塗液 1 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 1 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.01 g / m² であった。

【 0 0 4 4 】

(実施例 2)

繊維スラリー 2 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに、塗液 2 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 2 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.48 g / m² であった。

【 0 0 4 5 】

(実施例 3)

繊維スラリー 3 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに、塗液 3 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 3 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.16 g / m² であった。

【 0 0 4 6 】

(実施例 4)

繊維スラリー 4 から円網 / 傾斜複合式抄紙機を用いて、傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液 3 を噴霧塗布した後、円網ワイヤー上に形成した繊維ウェブと積層して、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 4 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.25 g / m² であった。

【 0 0 4 7 】

(実施例 5)

繊維スラリー 5 から円網式抄紙機を用いて円網ワイヤー上に形成された繊維ウェブをフェルトに転写した後、フェルト上の湿紙状態の繊維ウェブに塗液 3 を噴霧塗布して、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 5 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.34 g / m² であった。

【 0 0 4 8 】

(実施例 6)

繊維スラリー 1 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液 4 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す実施例 6 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.05 g / m² であった。

10

20

30

40

50

【0049】

(実施例7)

繊維スラリー2から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液5を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す実施例7の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.45 g/m^2 であった。

【0050】

(実施例8)

繊維スラリー6から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液1を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す実施例8の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.25 g/m^2 であった。

10

【0051】

(実施例9)

繊維スラリー7から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液4を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す実施例9の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.35 g/m^2 であった。

【0052】

(比較例1)

繊維スラリー1から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液6を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す比較例1の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.05 g/m^2 であった。

20

【0053】

(比較例2)

繊維スラリー2から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液7を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す比較例2の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.45 g/m^2 であった。

30

【0054】

(比較例3)

フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量を固形分で 0.008 g/m^2 に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表2に示す比較例3の電気化学素子用セパレータを得た。

【0055】

(比較例4)

フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量を固形分で 0.55 g/m^2 に変更した以外は、実施例2と同様の方法にて、表2に示す比較例4の電気化学素子用セパレータを得た。

40

【0056】

(比較例5)

繊維スラリー1から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液8を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表2に示す比較例5の電気化学素子用セパレータを得た。カルボキシメチルセルロースの塗布量は固形分で 0.10 g/m^2 であった。

【0057】

(比較例6)

繊維スラリー1から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液9を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾

50

燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 6 の電気化学素子用セパレータを得た。ポリアクリルアミドの塗布量は固形分で 0.15 g/m^2 であった。

【0058】

(比較例 7)

繊維スラリー 2 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブ上に塗液 3 を送り出して、フィブリル化天然セルロース繊維を積層して搾水した後、フィブリル化天然セルロース繊維を積層した面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 7 の電気化学素子用セパレータを得た。積層されたフィブリル化天然セルロース繊維の量は固形分で 0.20 g/m^2 であった。

10

【0059】

(比較例 8)

繊維スラリー 2 から傾斜式抄紙機を用いて繊維ウェブを形成し、ヤンキードライヤーで乾燥して湿式不織布を得た。この乾燥した後の湿式不織布に塗液 3 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして再度乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 8 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.18 g/m^2 であった。

【0060】

(比較例 9)

繊維スラリー 8 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液 3 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 9 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.12 g/m^2 であった。

20

【0061】

(比較例 10)

繊維スラリー 9 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに塗液 3 を噴霧塗布した後、噴霧面がヤンキードライヤーに接触するようにして乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 10 の電気化学素子用セパレータを得た。フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量は固形分で 0.38 g/m^2 であった。

30

【0062】

(比較例 11)

繊維スラリー 3 から傾斜式抄紙機を用いて傾斜ワイヤー上に形成された湿紙状態の繊維ウェブに噴霧塗布を行わず、ヤンキードライヤーで乾燥し、カレンダー処理して、表 2 に示す比較例 11 の電気化学素子用セパレータを得た。

【0063】

実施例及び比較例で得た電気化学素子用セパレータの厚さ及び密度を測定し、結果を表 2 に示した。

【0064】

(厚さ)

JIS C 2111 に準拠して、厚さを測定した。

40

【0065】

(密度)

JIS C 2111 に準拠して、密度を測定した。

【0066】

実施例及び比較例において、電気化学素子用セパレータを製造する過程でシワの発生状況を観察し、結果を表 2 に示した。また、実施例及び比較例で得た電気化学素子用セパレータに対して以下の評価を行い、結果を表 2 に示した。

【0067】

評価 1 (シワの発生状況)

上記実施例及び比較例で得られたセパレータのシワの発生状況について。下記の基準で

50

評価した。

【0068】

：シワの発生がなかった。

×：シワが発生した。

【0069】

評価2（毛羽評価）

実施例及び比較例で得た電気化学素子用セパレータを、20mm幅、50mm長に切り揃えた。試験片を学振型摩擦堅牢度試験機（商品名：AB-301、テスター産業（株）製）にセットし、摩擦子に綿100%の黒布（ピリケンモス（登録商標））を用い、荷重2N、毎分30往復の速度で10秒間、試験片の繊維ウェブ上面を摩擦した後、黒布に付着した繊維を目視判定し、毛羽立ちを評価した。毛羽評価基準は以下の通りである。

10

【0070】

：目視確認される繊維が3本以下。毛羽立ちによる繊維脱落が少なく良好。

：目視確認される繊維が4～10本。毛羽立ちによる繊維脱落があるが、効果は認められる。

×：目視確認される繊維が11本以上。毛羽立ちによる繊維脱落が多く、実用上問題がある。

【0071】

評価3（巻回性評価）

セパレータ、電気二重層キャパシタ負極、セパレータ、電気二重層キャパシタ正極の順に積層し、巻回機を用いて巻回し、巻回素子を作製したときの巻回性について、下記基準で判定した。負極及び正極の活物質としては、BET比表面積2000m²/gの活性炭を用いた。

20

【0072】

：セパレータが破断せずに巻回できた。

×：セパレータが破断して巻回性に支障を来した。

【0073】

評価4（DC抵抗）

上記の巻回性評価の方法で作製した巻回素子を所定の金属缶に入れ、電解液を注入して密封し、実施例及び比較例で得たセパレータを具備した電気二重層キャパシタを作製した。電解液にはプロピレンカーボネートに1.5mol/lとなるように(C₂H₅)₃(CH₃)NBF₄を溶解させたものを用いた。これらの電気二重層キャパシタを25℃、充放電電圧範囲0～2.7V、充放電電流1Aで、定電流充放電を500サイクル繰り返し、500サイクル目の放電開始直後の電圧低下より、内部抵抗を算出し、100個の平均値をDC抵抗とした。

30

【0074】

：DC抵抗2 未満

：DC抵抗2 以上3 未満

×：DC抵抗3 以上

【0075】

評価5（内部短絡不良率）

上記DC抵抗測定の際、内部短絡不良率を算出した。

40

【0076】

：内部短絡不良率0%

：内部短絡不良率1%以上5%未満

×：内部短絡不良率5%以上

【0077】

【表 2】

	繊維 スラリー	塗液	平均 繊維径 (nm)	長さ加重 平均 繊維長 (mm)	塗布量 (g/m ²)	シワ 発生 状況	厚み (μm)	密度 (g/cm ³)	毛羽 評価	巻回性 評価	DC 抵抗	内部 短絡率
実施例1	1	1	140	0.14	0.01	○	10	0.60	○	○	○	○
実施例2	2	2	430	0.57	0.48	○	20	0.50	○	○	○	○
実施例3	3	3	280	0.30	0.16	○	30	0.65	○	○	○	○
実施例4	4	3	280	0.30	0.25	○	40	0.75	○	○	○	○
実施例5	5	3	280	0.30	0.34	○	50	0.35	○	○	○	○
実施例6	1	4	60	0.09	0.05	○	15	0.60	△	○	○	○
実施例7	2	5	580	0.65	0.45	○	20	0.45	△	○	○	○
実施例8	6	1	140	0.14	0.25	○	10	0.75	△	○	△	○
実施例9	7	4	60	0.09	0.35	○	50	0.35	○	○	○	△
比較例1	1	6	50	0.16	0.05	○	10	0.60	○	○	×	○
比較例2	2	7	620	0.58	0.45	○	20	0.45	×	×	○	×
比較例3	1	1	140	0.14	0.008	○	10	0.60	×	×	○	×
比較例4	2	2	430	0.57	0.55	○	20	0.50	○	○	×	○
比較例5	1	8	—	—	0.10	○	30	0.65	○	○	×	○
比較例6	1	9	—	—	0.15	○	30	0.65	○	○	×	○
比較例7	2	3	280	0.30	0.20	○	30	0.60	○	○	○	×
比較例8	2	3	280	0.30	0.18	×	30	0.60	○	○	×	○
比較例9	8	3	280	0.30	0.12	○	30	0.75	×	×	△	×
比較例10	9	3	280	0.30	0.38	○	50	0.30	○	○	○	×
比較例11	3	—	—	—	—	○	30	0.65	×	○	○	○

10

20

【0078】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 9 のセパレータは、フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維と合成短繊維を含有する繊維スラリーから湿式抄紙機を用いて形成された繊維ウェブを乾燥するセパレータの製造方法において、湿式抄紙機のワイヤー上又はフェルト上で繊維ウェブの加熱体に接触する面に対し、平均繊維径 60 ～ 600 nm のフィブリル化天然セルロース繊維を固形分で 0.01 ～ 0.50 g/m² 噴霧塗布してなるため、巻回性と毛羽評価で優れた結果が得られ、機械的強度と紙面強度に優れていた。また、実施例 1 ～ 9 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタは、内部抵抗と内部短絡不良率が低く、優れていた。

30

【0079】

実施例 1 と 6 の比較から、噴霧塗布されたフィブリル化天然セルロース繊維の長さ加重平均繊維長が 0.10 mm 未満である実施例 6 のセパレータよりも、該長さ加重平均繊維長が 0.10 mm である実施例 1 のセパレータの方が、毛羽評価で良好な結果を示した。また、実施例 2 と 7 の比較から、該長さ加重平均繊維長が 0.60 mm を超えている実施例 7 のセパレータよりも、該長さ加重平均繊維長が 0.57 mm である実施例 2 のセパレータの方が、毛羽評価で良好な結果を示した。

【0080】

実施例 4 と 8 の比較から、繊維ウェブに含まれる繊維全体に対するフィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維の含有量が 95 質量%を超える実施例 8 のセパレータよりも、該含有量が 95 質量%である実施例 4 のセパレータの方が、毛羽評価で良好な結果を示した。また、実施例 8 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタよりも実施例 4 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタは、低めの内部抵抗を示した。また、実施例 5 と 9 の比較から、繊維ウェブに含まれる繊維全体に対するフィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維の含有量が 10 質量%未満である実施例 9 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタよりも、該含有量が 10 質量%である実施例 5 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタは、内部短絡率測定で良好な結果を示した。

40

【0081】

実施例に対し、塗布されたフィブリル化天然セルロース繊維の平均繊維径が 60 nm 未

50

満である比較例 1 のセパレータは緻密すぎるため、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部抵抗を示した。一方、該平均繊維径が 600 nm を超えている比較例 2 のセパレータは、毛羽評価と巻回性で劣る結果を示し、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部短絡率を示した。

【0082】

フィブリル化天然セルロース繊維の塗布量が固形分で 0.01 g/m² 未満の比較例 3 のセパレータは、毛羽評価と巻回性で劣る結果を示し、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部短絡率を示した。一方、該塗布量が固形分で 0.50 g/m² を超えている比較例 4 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタは、高い内部抵抗を示した。

10

【0083】

カルボキシメチルセルロース及びポリアクリルアミドを噴霧塗布した比較例 5 及び 6 のセパレータを具備した電気二重層キャパシタは、高い内部抵抗を示した。

【0084】

比較例 7 のセパレータでは、塗液を繊維ウェブ上に送り出して繊維ウェブにフィブリル化天然セルロース繊維を積層する工程において、繊維ウェブの地合が乱されたことから、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部短絡率を示した。

【0085】

フィブリル化天然セルロース繊維を乾燥状態の湿式不織布に噴霧塗布して作製した比較例 8 のセパレータでは、再乾燥工程においてシワが発生し、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部抵抗を示した。

20

【0086】

合成短繊維を含有しない比較例 9 のセパレータは、毛羽評価と巻回性評価で劣る結果を示し、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部短絡率を示した。

【0087】

フィブリル化溶剤紡糸セルロース繊維を含有しない比較例 10 のセパレータは緻密性に劣るため、該セパレータを具備した電気二重層キャパシタは高い内部短絡率を示した。

【0088】

フィブリル化天然セルロース繊維を内添し、フィブリル化天然セルロース繊維を噴霧塗布していない比較例 11 のセパレータは、毛羽評価において劣る結果となった。

30

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明は、電気化学素子用セパレータに関するものである。本発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、ポリアセン電池、有機ラジカル電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、レドックスキャパシタ、アルミ電解コンデンサ、導電性高分子アルミ固体電解コンデンサなど、蓄電機能や整流機能などを持つ電気化学素子のセパレータに利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 G

9/02

3 0 1

テーマコード(参考)