

# 微細孔シートの抄紙技術に関する研究(第2報)

浅野良直、神山真一

## Study on Refining Process for Making Paper with Micropore (II)

Yoshinao ASANO and Shinichi KOHYAMA

二次電池(蓄電池、充電式電池)の高エネルギー密度や大型化を図る上で正極と負極の間に挟むセパレータの耐熱性向上は不可欠である。セパレータは極力薄く、機械的強度を維持した微多孔膜が求められるため、本研究では繊維長を維持しながら厚み100 $\mu$ m以下でサブミクロンの細孔径を有する耐熱性シートを目標とした。そこで、耐熱性機能を有するアラミドパルプを主体繊維として繊維長の切断を抑えながら、カナダ標準ろ水度(CSF)を100mL以下にする叩解処理技術を把握し、抄紙する際に加えるバインダーの比率や処理条件を変えた場合の細孔径、繊維長、CSFについて検証を行った。

### 1. はじめに

多孔質性を有する紙は電池セパレータやフィルタ等の産業資材として利用されている。近年、二次電池の高エネルギー密度化を図るため、セパレータの薄葉化や微細孔化が進められており、薄くて均一な加工が可能な湿式法による不織布製造が注目されている。

微細孔シートで使用するセルロース繊維、アクリル、アラミドなどの微細繊維は製紙企業が機械的に切断したり、ほぐしたり、押し潰したりする「叩解」処理をして得る場合がある。叩解は繊維の切断、フィブリル化、膨潤を起こさせて柔軟性を与える処理であり、紙の特性を決める重要な工程である。そのため、目的に合わせた叩解条件を把握する必要があり、県内製紙企業は独自の技術やノウハウで各社特色ある紙製品を製造している。

二次電池用セパレータとして一般的に利用されているポリオレフィン系セパレータは0.1 $\mu$ m以下の微細孔が均一に形成できる材料であるが、電池の高エネルギー密度化、大型化を図る上で、耐熱不足が指摘され、事故発生時の被害が甚大になることが危惧されており、より安全性の高いセパレータ開発が求められている。その対策の1つとして、耐熱性繊維による湿式製造がある。湿式製造は乾式に比べ低コストであるが、微細孔径は20~80 $\mu$ mであるためポリオレフィン系セパレータには及ばない。そこで、本研究では、二次電池用セパレータを想定して耐熱性繊維であるアラミドパルプを主体繊維とした厚さ100 $\mu$ m以下でサブミクロンの微細孔径のシートの抄紙を目標とした。

シートの微細孔化を図るには、繊維を細くするためのフィブリル化が必要であるが、繊維を切断するとシートの強度が低下するため、繊維長を維持しながら、CSFが100mL以下となる叩解条件の把握を図った<sup>1)</sup>。また、アラミドパルプの結合力は弱いため、バインダーで物理的に接合してシートの形状保持を行う。そこで、叩解したアラミドパルプに加えるバインダーの比率や処理条件を変えた場合のシートの細孔径や試料のCSF、繊維長を測定し、研究目標のシートを抄紙する条件について検証を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 叩解試験

叩解試験には試験用高濃度ディスクファイナー(熊谷理機工業製)を用いた。試験に用いたディスク形状(図1、表1)は繊維の切断が少ない特徴を有するディスクDと合成パルプの単繊維分離用であるディスクKを選択した。

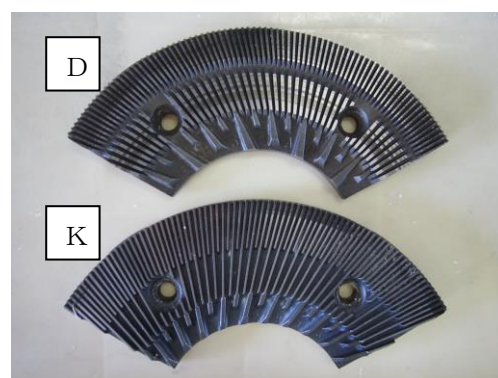


図1 ディスク形状

表1 叩解試験を行ったディスク

ディスク	用途	円周線の有無	その他の特徴
D	精細	無	繊維の切断が少ない
K	分離	無	合成パルプの単繊維分離用

叩解条件は表2に示す。試料は2Lのスラリーを用意し、1パス後に約500mLを採取し、さらに5パス後に約500mLを採取し、残ったスラリーで10パスまで試験する方法で行った。

各条件で叩解した試料は、CSF(カナダ標準型フリーネステスター(カナデアン用ワイヤ 180 $\mu$ ):東洋精機製作所製)と平均繊維長(Fiber Tester :Lorentzen & Wettre社製)を測定した。なお、CSFは2回の測定結果が平均値から2%以下になるまで実施した。

表2 リファイナーでの叩解試験の条件

ディスク間隔	0.01mm、0.03mm、0.05mm
試料濃度	1wt%、3wt%
パス回数	1回、5回、10回
回転数	3,000rpm

## 2. 2 抄紙試験

叩解したアラミドパルプを表3で示す条件でバインダーを加え、シートの厚みが100 μ mとなるように調整し、タッピシートマシンで抄紙を行った。

シートを評価する方法として、シートの細孔径分布測定(型式:CFP-1200AXL(ポーラスマテリアル製))と各条件で調整した試料のCSF、繊維長の測定を行った。

表3 抄紙の試料条件

アラミド:バインダー	5:5、7:3、9:1
バインダーの叩解処理	無 / 有

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 叩解試験結果

叩解前後のアラミドパルプを観察(図2)したところ繊維のフィブリル化が確認できた。

叩解前のアラミドパルプのCSF(169mL)と平均繊維長(0.977mm)を基準として評価を行う。

ディスクD、Kのディスク間隔0.05mmで濃度1wt%、2wt%、3wt%の試料を10パスまで処理したが、CSFは100mL以下にならず、繊維長もほとんど変化しなかった。濃度3wt%のアラミドパルプは膨潤しており流動性が低いので、ディスク間隔が狭ければ試料が強制的に排出されて、繊維は切断されて短くなると考えられる。そのため、本条件ではディスク間隔が広いために、ディスク間を試料が通過してしまい繊維切断に至らなかったと考えられる。そこで、ディスクDの間隔を0.03mmおよび0.01mmとして、濃度1wt%の試料を10パスまで処理を行った。ディスク間隔0.03mmのCSFは100mL以下に達しなかったが、0.01mmは10パス目で100mL以下となった。しかし、平均繊維長が0.8mm程度となり基準よりも15%以上短くなった。繊維切断はディスク間隔を広げたり、パス回数を少なくしたりすることで解消できるが、ディスク間隔を広げた場合は、CSFを100mL以下にすることが難しくなる。そこで、濃度を3wt%に上げて叩解したところ、ディスクDは図3、ディスクKは図4のような結果が得られた。

ディスクDはディスク間隔0.03mmの1パス目でCSFを100mL付近まで下げることができ、繊維長は基準の5%程度まで抑えることができた。10パス目では約70mLまで低下したが、平均繊維長は基準よりも30%程度短くなった。

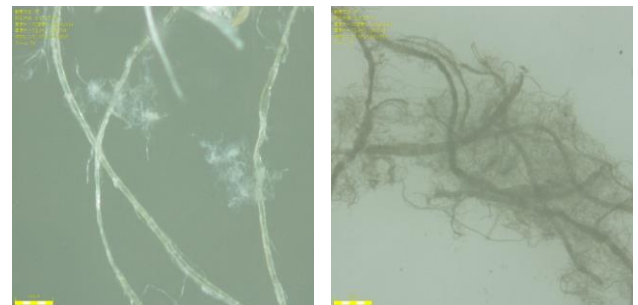
ディスクKは間隔0.01mmとした場合に5パス目で100mL以下となり、平均繊維長は基準とほとんど変わらない結果を得

た。また、10パス目まで実施しても平均繊維長は基準よりも7%短くなる程度であった。

したがって、ディスクDは繊維切断が少ない特徴を有するが、本試験においてはディスクKの方がアラミドパルプの繊維の切断を抑えて、フィブリル化を促進できると考えられる。そこで、シート用の試料は以下の叩解条件で作成した。

<シート用試料の叩解条件>

- ディスク : K
- ディスク間隔 : 0.01mm
- 試料濃度 : 3wt%
- パス回数 : 5回
- 回転数 : 3,000rpm



叩解前 叩解後

図2 フィブリル化

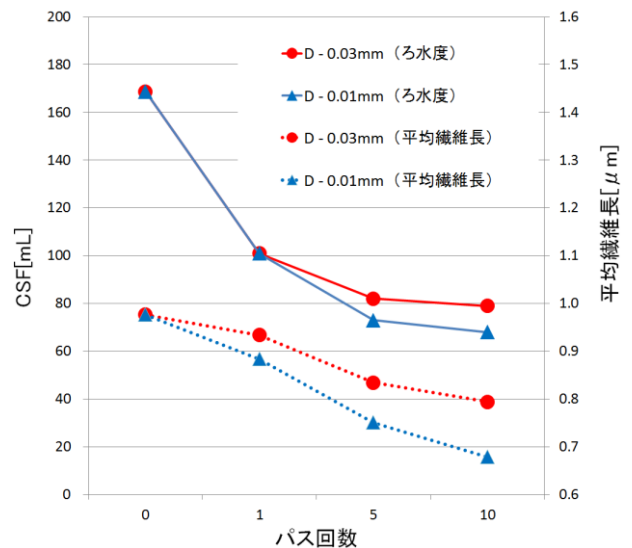


図3 ディスクD、試料濃度3wt%の叩解結果

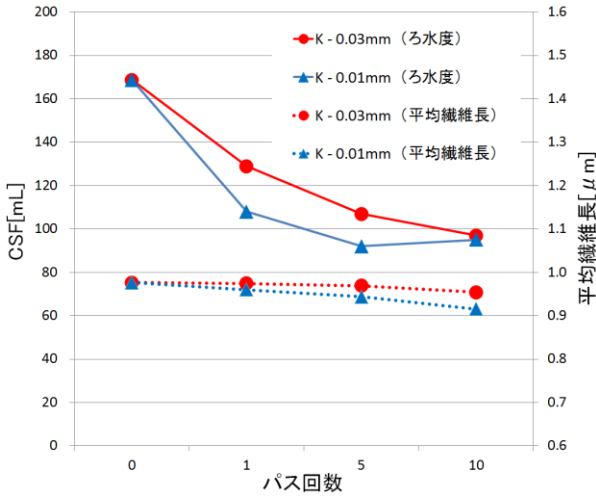


図4 ディスクK、試料濃度3wt%の叩解結果

### 3.2 抄紙試験結果

叩解した試料は十分に分散させて繊維の塊がない状態とし、分散剤は添加しないでシートの抄紙を行った。なお、シートの厚さを100 μmとするため坪量を調整したところ、坪量は約26.6g/m<sup>2</sup>となった。また、バインダーの平均繊維長は1.058mmであった。

各条件で作成したシートの平均流量細孔径(以下、平均細孔径)と最大細孔径を測定した結果を表4に示す。

平均細孔径はバインダーを多く加え、バインダーも叩解した方が1 μm以下の細孔径を得ることができた。しかし、最大細孔径は350~600 μm程度となり、平均細孔径と最大細孔径の差が大きい結果となった。使用したバインダーは熱を加えると膜状になって主体繊維を接合する特徴を有しており、また、バインダーの叩解により繊維がフィブリル化したことで平均細孔径が1 μm以下になったと考えられるが、抄紙する際の分散が均一でないために平均細孔径と最大細孔径の差が大きくなったと考えられる。

表4 シートの細孔径

アラミド:バインダー	5:5		7:3		9:1	
	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]
バインダー 叩解/無	1.17	495.99	1.49	566.37	1.43	429.41
バインダー 叩解/有	0.96	380.92	1.11	500.45	1.37	470.04

図5、図6は各条件における平均細孔径、平均繊維長、CSFを比較したグラフである。グラフの目標値(100%)はCSF=100mL、平均繊維長=0.977mm、平均細孔径=1 μmとした。なお、CSFは100mL以下、平均細孔径は1 μm以下の場合を100%以上で換算する。

図5は叩解していないバインダーを加えた結果である。平均繊維長は維持されているが、平均細孔径は20%~50%程度大きくなり、CSFも10%程度増加した。図6はアラミドパル

プとバインダーを叩解した結果である。バインダーを多く加えて叩解することで、CSFは下がり、平均細孔径も1 μm以下になるが、繊維長は20%程度短くなった。また、バインダーの量を少なくすると平均繊維長は維持されるが、平均細孔径は目標値に対して40%程度大きくなる結果となった。

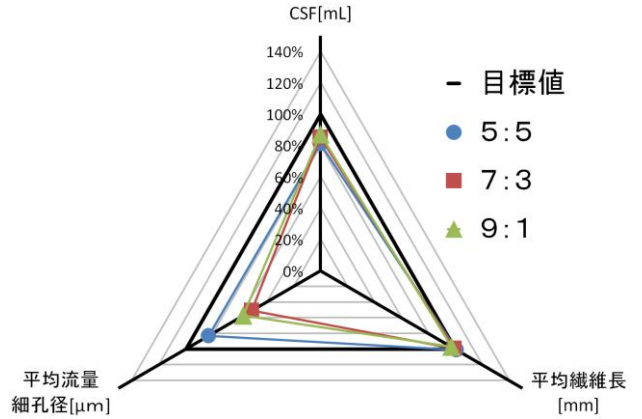


図5 シート評価(バインダー叩解:無)

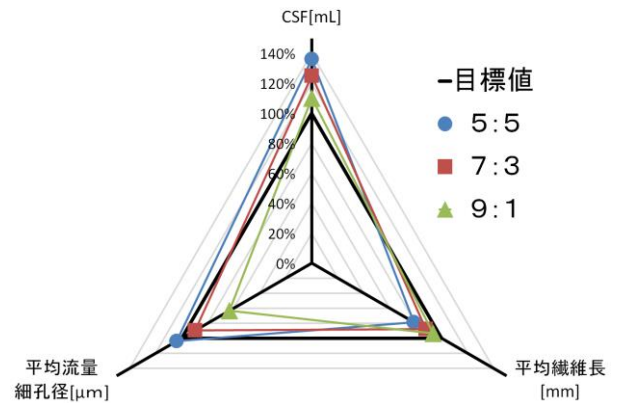


図6 シート評価(バインダー叩解:有)

そこで、繊維長を維持しながら1 μm以下の微細孔シートを抄紙するため、細孔径および繊維長の結果が目標値に近い条件(バインダー叩解:有、アラミドパルプ:バインダー=7:3)の試料におけるパス回数の変化を検証した。

叩解処理の1パス目と3パス目の試料による測定結果を表5、図7に示す。なお、5パス目の測定値は表4、図5の測定値とする。結果として、パス回数による平均細孔径、平均繊維長、CSFに大きな変化なかったが、最大細孔径は少ないパス回数の方が大きくなる傾向が得られた。これはパス回数が少ないと試料のフィブリル化が少ないためと考えられる。

表5 シートの細孔径

アラミド:バインダー	1パス		3パス		5パス	
	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]	平均流量細孔径[μm]	最大細孔径[μm]
7:3 叩解/有	1.05	632.48	1.19	696.00	1.11	500.45

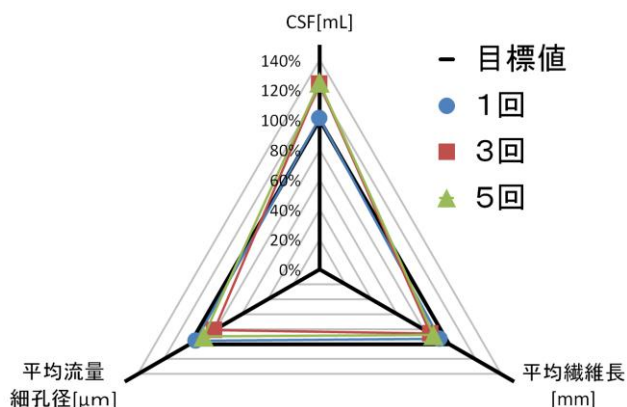


図7 シート評価(パス回数)

#### 4. まとめ

二次電池の高エネルギー密度化を図るためフィルタの表面積増大を目指して、薄葉化や微細孔化が進められており、薄くて均一な加工が可能な湿式法による不織布製造が注目されている。しかし、電池の高エネルギー密度化、大型化を図る上で、セパレータの耐熱不足が課題となっている。

本研究では、耐熱性繊維であるアラミドパルプを主体繊維とした二次電池用セパレータを想定し、シートの微細孔化

に適した繊維を効率的に得るため、繊維長を維持しながらCSFが100mL以下となる叩解条件を把握し、厚さ100 $\mu$ mで1 $\mu$ m以下の微細孔径を有するシートを抄紙する試料条件について検証したところ以下のような結果を得た。

- ① 合成パルプの単繊維分離用ディスクを使用して、濃度3wt%の試料をディスク間隔0.01mmで5回叩解したところ、CSFは90mL程度となり、平均繊維長は無処理の試料と比べて3%程度短くなった。
- ② アラミドパルプに対するバインダーの比率を多くし、バインダーも叩解処理した試料で抄紙することで、シートの平均細孔径は1 $\mu$ m以下となった。

シートの平均細孔径は目標値に達したが、最大細孔径は300 $\mu$ m以上となった。シートを実用化するには、抄紙における試料の分散方法などを検討して最大細孔径を100 $\mu$ m以下とし、30%以上の開口率が必要である。

#### 【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、アラミドパルプを提供していただきました帝人(株)に心よりお礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- 1) 河瀬ら、岐阜県産業技術センター研究報告 8, pp59-61, 2014.