

リチウムイオン電池セパレータの多面的評価

Multifaceted evaluation approach for lithium-ion battery separator

■はじめに

Introduction

リチウムイオン 2 次電池(本報では以下単に「リチウムイオン電池」と記載します)は、高いエネルギー密度を有し、かつセル電圧が高いことから携帯電話・情報機器などの電源として幅広く使用されています。近年は、環境保全に対する意識の高まりを背景にハイブリッド自動車や電気自動車の開発が加速していますが、それらの電力系統にもリチウムイオン電池は欠かすことができません。更に自然エネルギー利用(太陽光や風力発電)分野でも、電力需要への弾力的な対応のために大容量の 2 次電池が要求されるようになってきました。

しかし一方で、リチウムイオン電池は短絡や過充放電、衝撃などの外力によって不安定となることもあり、

そのため安全性確保に対する様々な検討や対策が電池を構成する部品レベルでもなされています。

本アプリケーションニュースでは、上記のように応用に拡がり期待できるリチウムイオン電池の構成部品の 1 つであるセパレータについて、物性評価例としていくつかの試みを紹介いたします。セパレータは正負電極間の短絡を防止すると同時にリチウムイオンをスムーズに通過させる役割を担うものですが、一方では電池短絡などによる発熱時には電流を遮断する機能も併せ持っています。現在一般的なセパレータ材料はポリオレフィン(PE)微多孔質フィルムが採用され、高温になると材料の融点近くで孔構造が閉塞しイオンの通過を阻止するシャットダウン機構が働きます。

■試料

Testing specimens

今回の評価に用いた試料は、小形電子機器に使用されるリチウムイオン電池(市中入手品。一般的な製品の X 線透視・CT による内部観察画像を Fig.1 に示します)から取り出したセパレータ 3 種(試料 A~C)で、い

ずれもポリオレフィンを主たる材料としたものです。なお比較のために一般的なポリオレフィンフィルム(以下、試料 PE と記します)も同時に評価しました。

これら試料の一覧を Table 1 にまとめています。

Table 1 試料
Sample

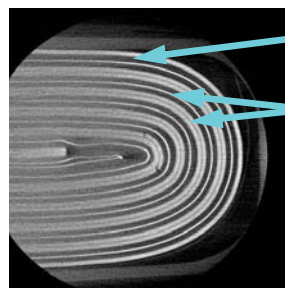
試料	リチウム電池セパレータ			汎用ポリオレフィンフィルム
試料名	A	B	C	PE
厚さ(μm)	20	20	10	13

内部構造の参考として、代表的な小形電子機器用リチウム電池(携帯電話用。市中入手品)の X 線による透視・CT 画像を Fig.1 に示します。セパレータにより分離された電極(正極と負極)が巻いた状態で電解液に浸

漬されている構造を見ることができます。(観察装置として、島津工業用 X 線 CT 装置 Inspexio SMX-225CT を使用しています)



Fluoroscopic image



Sectional CT image

セパレータ

電極

Fig.1 リチウム電池の X 線による観察像
X-ray observation images with X-ray system.

■ 試験結果

Test results

物性評価項目として、今回はプローブ顕微鏡による表面観察、水銀ポロシメータによる細孔測定、精密万

能試験機による強度評価(引張試験)を行いました。

① プローブ顕微鏡による表面観察

島津プローブ顕微鏡 SPM-9600 によるセパレータ試料 A~C および、汎用ポリオレフィンフィルム試料 (PE) の表面観察像を Fig.2 に示します。それぞれの画像において、上下方向がセパレータの長手方向に対応します。

セパレータ試料は、それぞれ特徴的な微多孔構造が

観察されます。これを見ると試料 A の細孔径は、試料 B, C に比べて感覚的に大きく見え、また試料 B と C を比べても孔の形状に差が認められます。これに対し、汎用フィルム試料 PE ではセパレータのような細孔は認められません。

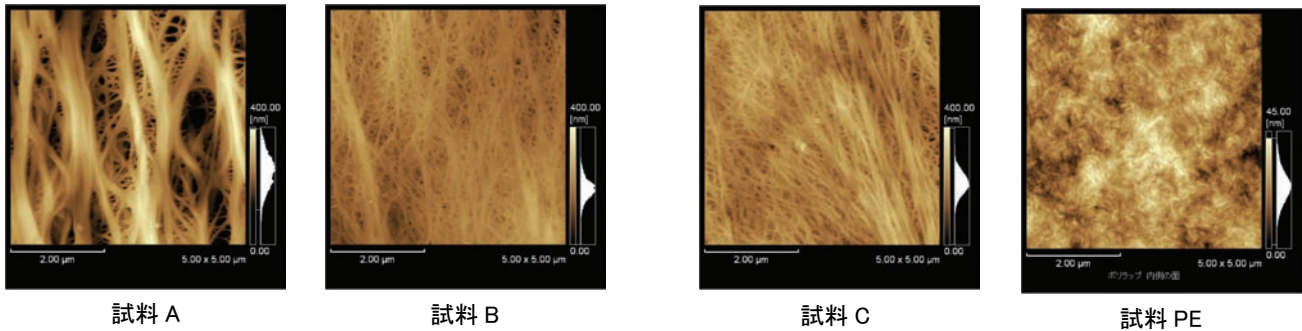


Fig.2 走査型プローブ顕微鏡による表面観察
Surface observation with scanning probe microscope.

② 水銀ポロシメータによる細孔分布測定

次に、①で観察したセパレータの細孔について、その大きさを定量評価する方法の1つとして、島津水銀ポロシメータ Auto Pore 9520(Fig.3 に外観を示す)による細孔分布測定を行いました。

この装置は水銀圧入法によって対象試料の細孔分布評価を行なうもので、その結果を Fig.4, Table 2 に示します。これによると、試料の細孔についてそのメ

ディアン径は、試料 A > 試料 B > 試料 C であることが分かり、①の顕微鏡観察による結果と整合していることが分かります。また、同時に測定した細孔容積では試料 B が他に比べて大きいことが特徴的です。一方、汎用フィルム(試料 PE)では、ほとんど細孔は認められませんでした。



Fig.3 水銀ポロシメータ外観
Overview of mercury porosimeter.

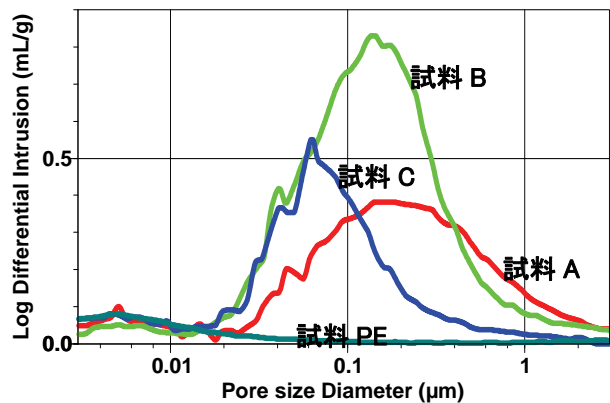


Fig.4 フィルム試料の細孔分布測定結果
Micropore distribution for firm specimens.

Table 2 細孔分布測定結果
Micropore measurement data

Shiryou	リチウム電池セパレータ			汎用ポリオレフィンフィルム
試料名	A	B	C	PE
細孔容積(ml/g)	0.50	0.80	0.41	0.07
メディアン径(μm)	0.18	0.13	0.07	—

③ 精密万能試験機による機械的性質の測定

リチウム電池中のセパレータは電極表面へ接触しており、様々な機械的・温度的な変動にさらされています。従ってセパレータの機械的性質(強度など)評価は、リチウムイオン電池の信頼性を高める上で重要なものとなっています。

そこで、引張強度試験によりセパレータの機械的強度評価を行いました。引張試験は島津精密万能試験機オートグラフ AG-50NX とビデオ式非接触伸び計を使用し、負荷(引張)速度 50mm/min で破断までの試験を行いました。ビデオ式非接触伸び計は試料に接触せず、また 2 個のカメラを使用することで、弾性域では微小な伸び測定を行い、さらに連続して以後

の領域については破断までの伸びを測定することができます。(Fig.5 に試料負荷部の状況を示します)

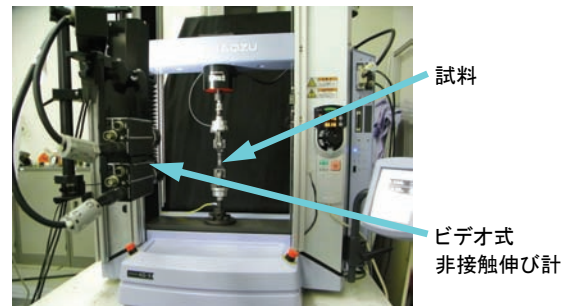


Fig.5 引張試験の状況
Tensile test for firm specimen..

引張試験の結果を、応力(試験力を試料の断面積で除した値)とひずみ(伸び計標点間の伸びを比率で表した値)との関係として Fig.6 に、またこのデー

タから算出された弾性率、引張強さ(最大応力)、破断点ひずみをまとめて Table 3 に掲げます。

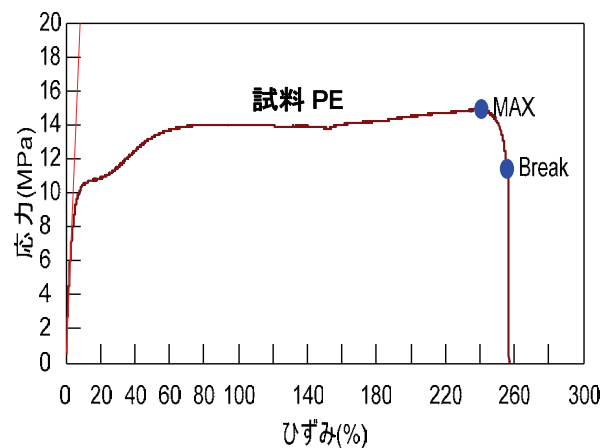
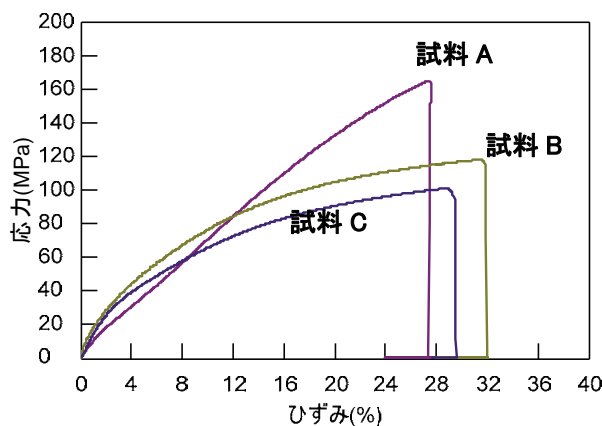


Fig.6 引張試験結果
Tensile test results for firm specimen..

Table 3 引張試験結果
Tensile test results

試料	リチウム電池セパレータ			汎用ポリオレフィンフィルム
試料名	A	B	C	PE
弾性率(MPa)	902	1856	1376	265
引張強さ(MPa)	165	118	101	15
破断点ひずみ(%)	27.6	31.7	29.1	255

この結果から分かるように、セパレータ(試料 A ~C)はいずれも汎用フィルム(試料 PE)に比べて 1 桁程度引張強度が高く、その製造プロセスにおいて

機械的強度の向上や細孔の制御のため延伸等の処理がなされていることが推察できます。

初版発行:2009年8月