Access to your success
SHIMADZU

Application Note

島津アプリケーションノート No.11（電機・電子）

Electric and Electronic Industry

Liイオン電池セパレータの評価

太田　充　M.OHTA
枝廣雅美　M.EDAHIRO
武内誠治　S.TAKEUCHI
西埜　誠　M.NISHINO
村上　岳　T.MURAKAMI

1.はじめに

Li イオン電池は出力電圧とエネルギー密度の高さから携帯電話やノートパソコン等の家電機器用途に広く利用されています。最近では自動車業界においても，ハイブリッド車(HV)や電気自動車(EV)用途で，さらなる高出力化，高効率化，高性能化開発が進められています。このアプリケーションノートでは，Li イオン電池の部材であるセパレータの特性評価について紹介します。セパレータは，正極板と負極板の間に介在して，両極活物質の接触に伴う短絡の防止や，電解液を保持しイオンを通過させ導電性を確保する役割を担っており，その特性は電池の性能，安全性に大きく影響します。

ここでは，市販 Li イオン電池から取り出したセパレータを対象に，その組成，構造，物性についてX線 CT，FTIR，熱分析，X線回折，蛍光X線分析，材料試験機，SPM，水銀ポロシメータ等の試験，分析機器を使用してその組成，構造，物性について多角的な特性の評価を行った例を紹介します。

2.電池の構造

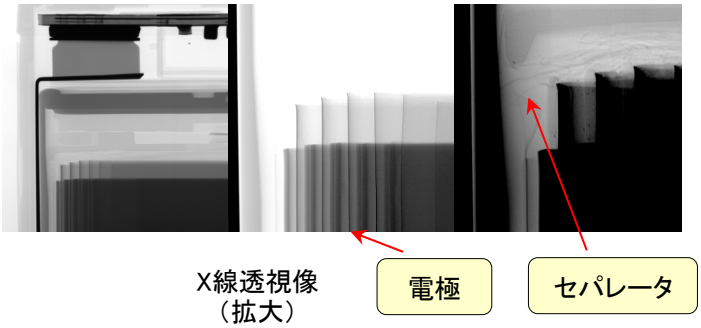
2-1 X線透視，CTによる観察 〔inspeXio SMX-225CT〕

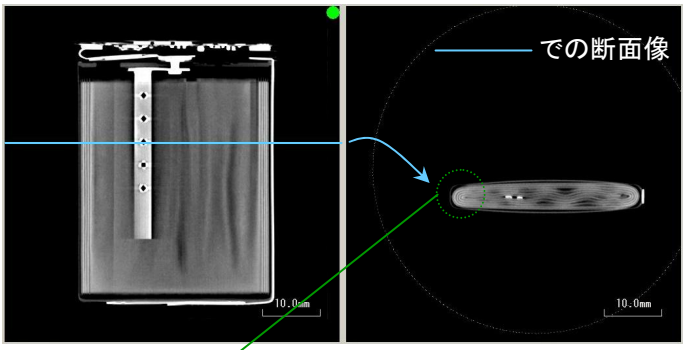
X 線透視装置を使うと，X 線を利用してサンプル内部の構造を簡単に観察することができます。また X 線 CT は，いろいろな方向から内部構造を透視したデータを使ってコンピュータによる計算をおこない，サンプルをカットして観察したかのような断面像を，実際にはサンプルを破壊することなく得ることができます。

このように X 線透視装置・X 線 CT 装置を使うと，携帯 Li イオン電池を破壊することなくパッケージのままで，内部電極やセパレータの形状といった電池内部の構造を観察することができます。

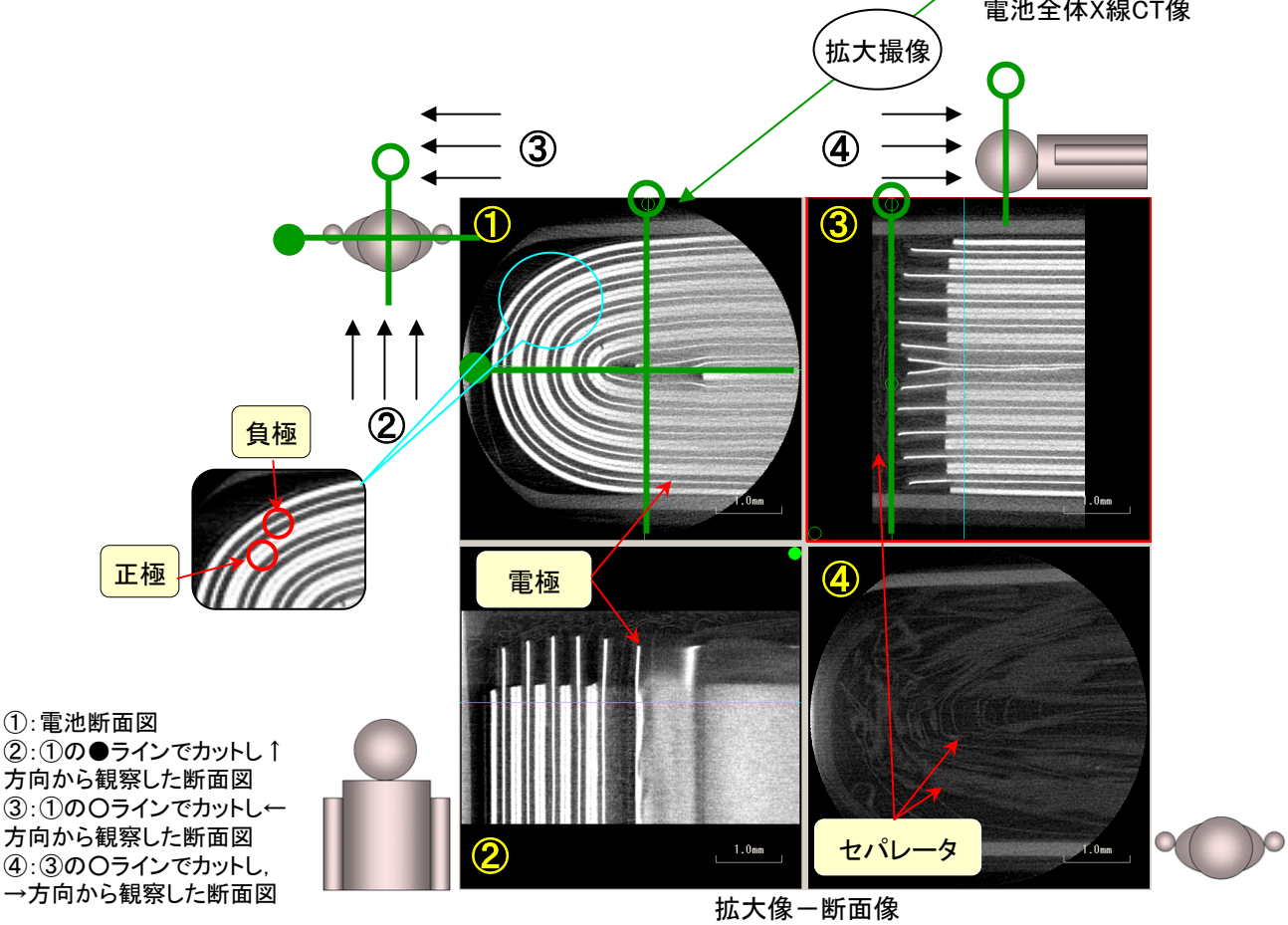
携帯電話用Liイオン電池

電池全体X線透視像





電池全体X線CT像



拡大像－断面像

図1　携帯電話用Liイオン電池X線CT像

3.セパレータの定性

3-1　FTIRによる測定〔IRPrestige-21〕

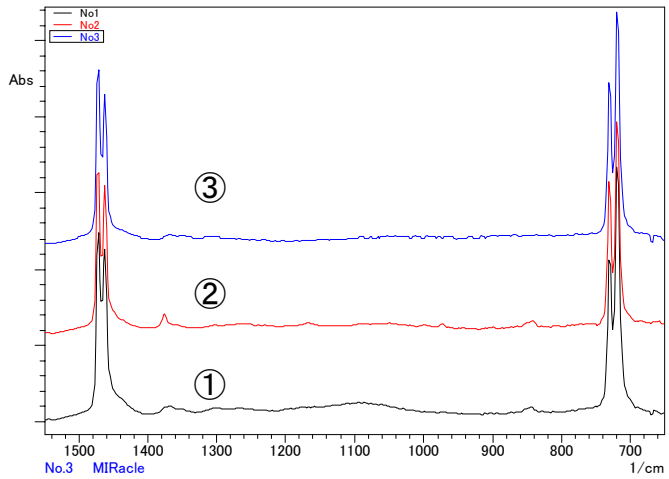


図2　3種セパレータのFTIR測定結果（1回反射ATR法）

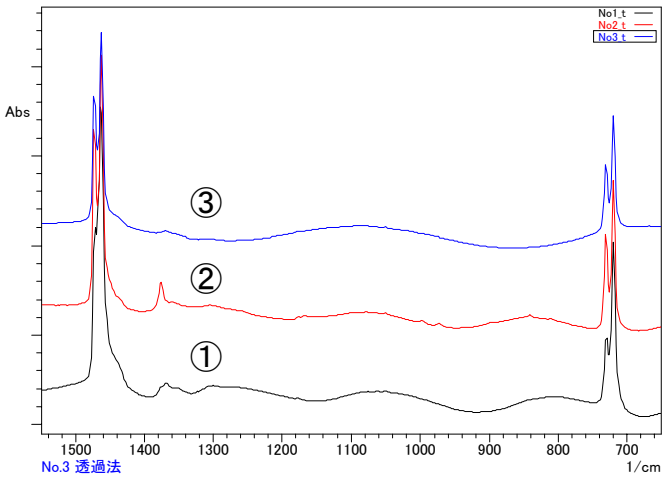


図3　3種セパレータのFTIR測定結果（透過法）

セパレータフィルムは，FTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）による ATR 法で簡単に測定することができます。図 2 は，3 種類のセパレータを 1 回反射 ATR 法（プリズム：ZnSe）で測定した 1550～650 cm^{-1} の範囲のスペクトルです。いずれのスペクトルにも 1470，720 cm^{-1} 付近にポリエチレンに特有の$-CH_2-$に由来するピークが確認できます。また試料②のスペクトルには 1375 cm^{-1} にポリプロピレンのものと思われるピークが確認でき，これは後述の DSC による結果とも符合します。これより，試料②はポリエチレンとポリプロピレンの混合物と推測されます。続いて同じ試料を透過法で測定した結果を図 3 に示します。いずれの試料とも先の ATR 法と同様なスペクトルが得られています。表面分析手法である ATR 法と膜全体の情報が現れる透過法の結果がほぼ同じであることから，これらのフィルムは多層構造ではなく，一層よりなるものと推定されます。

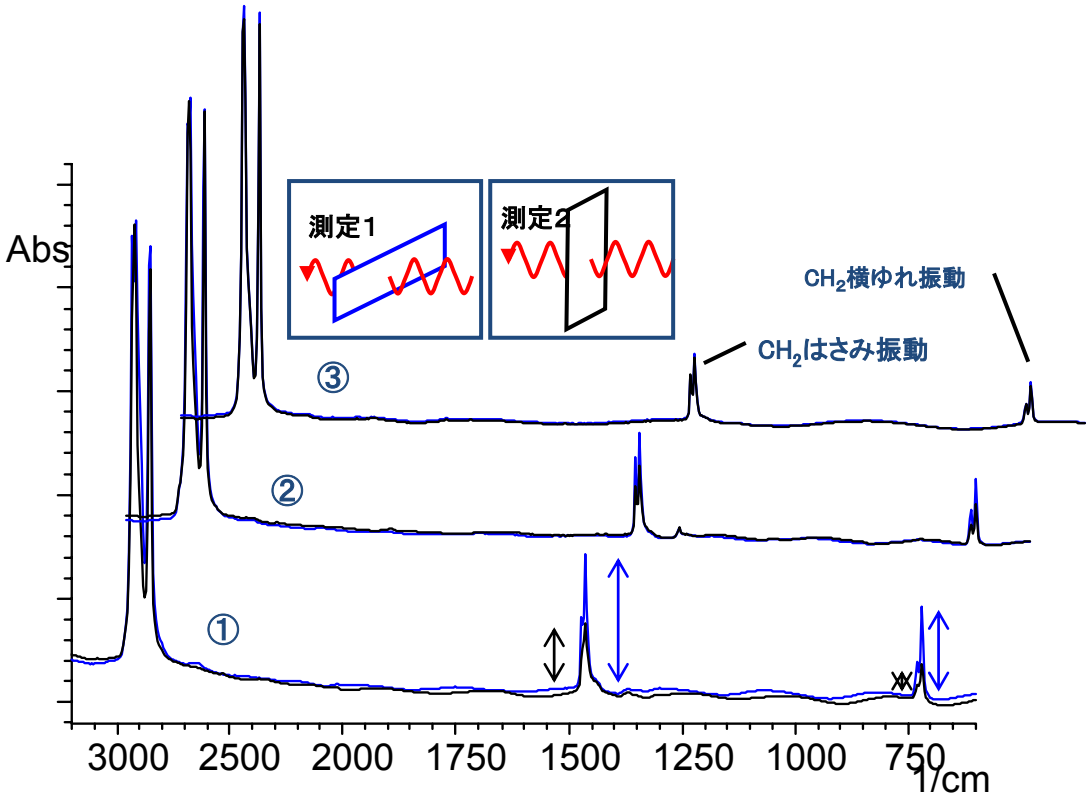


図4　3種セパレータの透過法での偏光測定（青線：測定1のスペクトル、黒線：測定2のスペクトル）

セパレータは，「2-1　X線CTによる観察」でも示されているとおり，電池内部で電極と一緒に巻き束ねられているため，帯状の形状になっています。ここではセパレータフイルムの配向性を調べるため，FTIR による透過法で偏光子を用いた偏光測定を行いました。図 4 に測定結果を示します。図 4 で，測定 1 は試料の長さ方向に対して垂直な偏光を照射した場合，測定 2 は平行な偏光を照射した場合で，試料①は測定 1 のほうが，$-CH_2-$の 2 種の変角振動によるピークが強くなっています。これらのピークはポリエチレンの直鎖に対して垂直方向の振動であることから，ポリエチレン分子は，セパレータの長さ方向に沿って配向していることがわかります。試料②の場合も試料①と同様に，$-CH_2-$の 2 種の変角振動のピーク強度に変化が見られますが，その差は小さいことから，試料①に比べると配向性が低いことがわかります。試料③については，両者のスペクトルはほぼ一致していることから，ポリエチレン分子の配向性はないことがわかります。

3-2 DSCによる測定〔DSC-60〕

熱分析の代表的手法である DSC で 3 種類のセパレータの測定を行いました。それぞれの試料で 100～150℃にかけてポリエチレンの融解と考えられる吸熱ピークが測定されました。融解のピーク温度は試料①＜②＜③の順で高くなっています。セパレータは融解温度付近で収縮すると考えられ，電池が異常発熱した際，高温で収縮するほうがより安全と予想されます。試料②では 160℃付近にわずかな吸熱ピークが観察され微小量のポリプロピレンの含有が推定されました。また，一般的に融解熱量は結晶化度と比例するため，これらのセパレータでは①＜②＜③の順に結晶化度大きくなっていると考えられます。

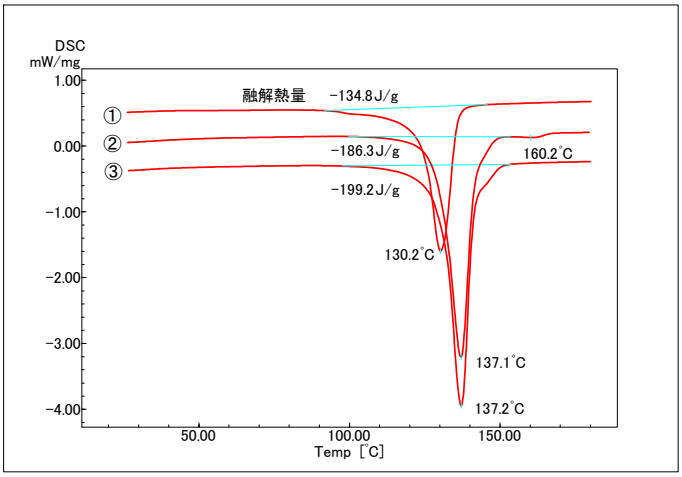


図5　3種セパレータのDSC測定

3-3 X線回折による測定〔XRD-6100〕

X線回折は，結晶によるX線の回折現象を利用することにより物質の結晶構造がわかり，そこから化合物の情報が得られます。セパレータ試料 3 点のX線回折パターンを図 6 に示します。検索の結果，試料 3 点ともポリエチレンと定性されました。データベース 53-1859 より，(110)面と(200)面の強度比は 100:35 です。②，③はこの強度比に近いスペクトルが得られましたが，①は(200)の強度が大きい結果となりました。

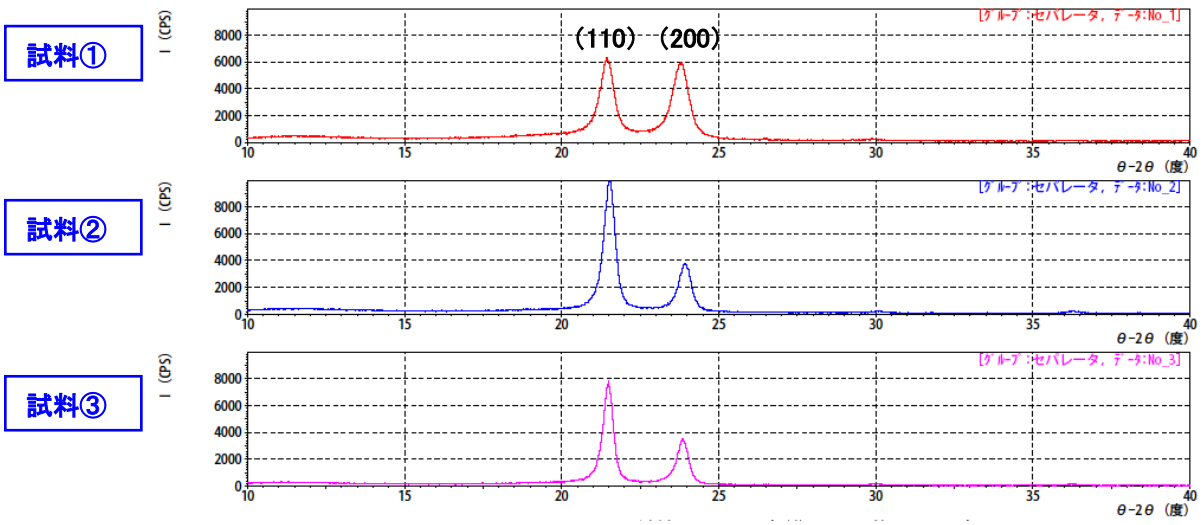


図6　3種セパレータのX線回折パターン

3-4 蛍光X線による元素分析〔XRF-1800〕

蛍光X線分析は，試料に含まれる元素の定性分析，定量分析ができます。セパレータ試料 3 点の定性チャートを図 7 に示します。これらの結果から Si，S に顕著な差が認められました。Co は正極材料からの付着物，P，F は電解液からの付着物と考えられます。炭素は主成分のポリエチレンから発生したと考えられます。

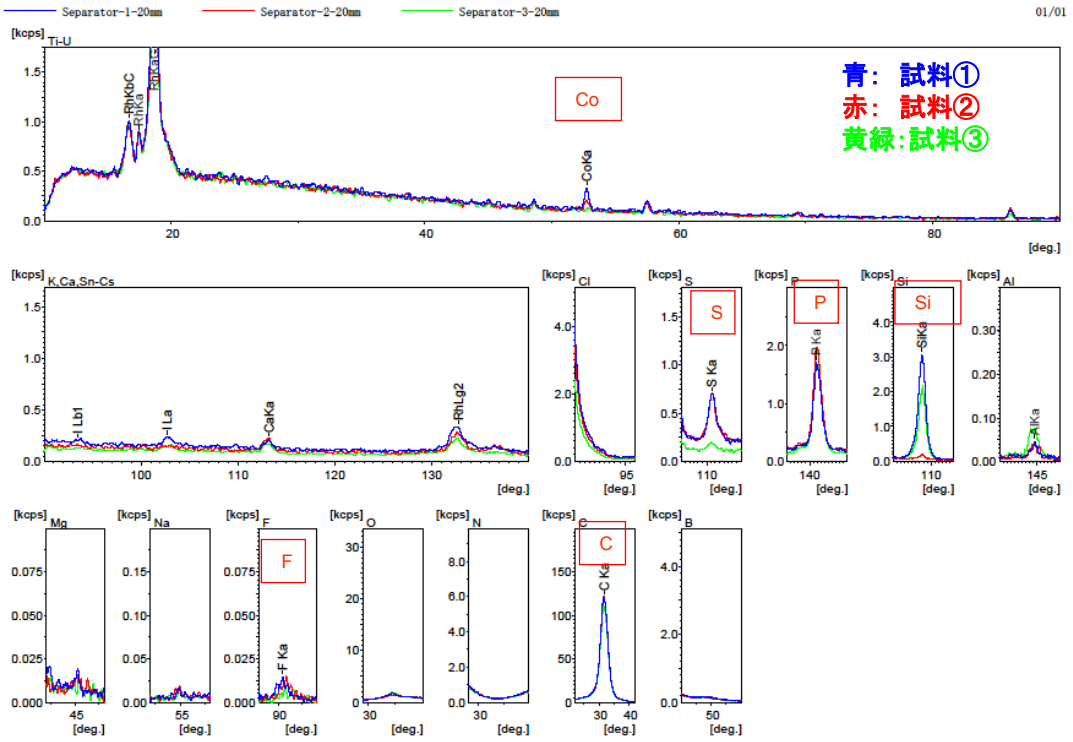


図7　3種セパレータの定性チャート

4.セパレータの機械的特性

4-1 TMAによる測定〔TMA-60〕

DSC とともに熱分析の代表的な手法である TMA でセパレータの熱機械的な特性を評価しました。TMA ではフィルムに微小な引っ張り方向の負荷をあたえながらその伸びまたは収縮を測定します。試料は DSC で測定した試料①，②と同じものを対象とし，それぞれ MD（長辺方向），TD（短辺方向）の 2 方向で，幅 3 mm の短冊状に切り出し，測定に用いました。付加荷重は 1 g とし 10℃/min で加熱しました。

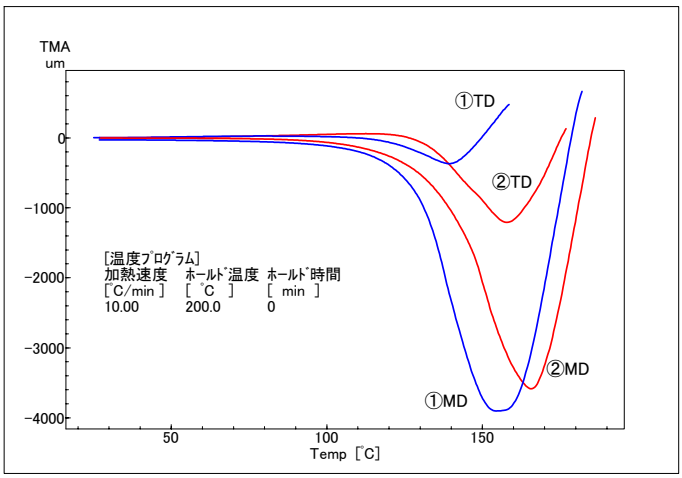


図8　TMAによる加熱時の収縮測定

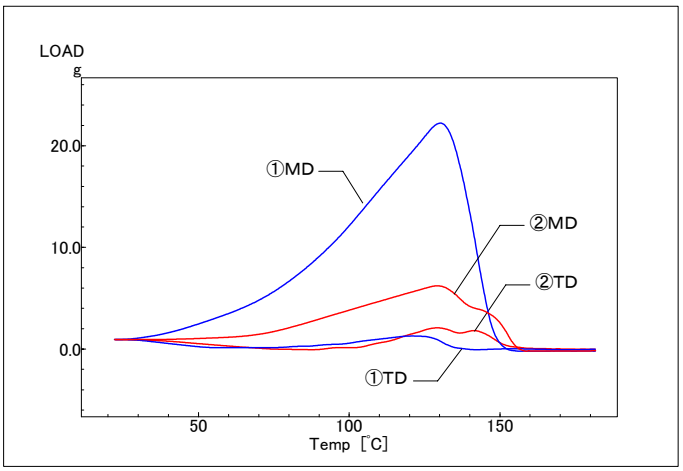


図9　TMAによる収縮応力の測定

図 8 に測定結果を示します。全試料とも 100℃付近より収縮が始まり，150℃以降で伸びが生じていることがわかります。セパレータフィルムは成形時延伸されており，融解が始まると収縮することに対応します。試料①と②を比較すると DSC の結果に対応して MD，TD とも試料②の方が高温で収縮が見られ，また試料①，②とも収縮量は MD より TD の方が小さく，TD の比較では②より①の収縮量が小さいことがわかります。異常発熱時の短絡防止という安全性の面で考えると収縮温度が低い点では試料①の方が不利ですが，TD 方向の収縮量が小さい点では逆に有利と予想されます。TMA では一般に一定負荷のもとでの試料の伸び縮みを測定しますが，装置によっては寸法を一定に制御しその際の応力変化を測定可能なものもあります。図 9 に収縮時の応力を測定した結果を示しました。加熱に伴って収縮応力が増大，130℃前後で極大となり以後減少します。

MD と TD では，MD の方が収縮応力が大きく，試料②では 140℃付近にショルダーが見られ，若干高温で応力が減少します。図 2 で試料①と②の MD 方向で収縮時の寸法変化にはあまり差は見られませんでしたが，収縮応力では顕著な差が見られました。

4-2 精密万能試験機（オートグラフ）による測定〔AG-X〕

オートグラフではセパレータを 50 mm/min の速度で引張り試験を行い，引張り強度と歪（注 1）の関係を測定しました。TMA と同様の試料①，②を対象とし，それぞれ MD（長辺方向）と TD(短辺方向）の 2 方向で，全長 35 mm（平行部：10(L)x2(W) mm)のダンベル形状に加工して測定に供しました。雰囲気温度は RT(25℃)，60℃，90℃とし，温度を変化させた場合の引張り強度と破断点歪（注 2）の関係を測定しました。

図 10 に試料①TD の測定結果を示します。これはセパレータ材料であるポリエチレンの機械的物性に近い性状を示しており，短辺方向に対する延伸倍率が低いことがわかります。それに対して図 11 に示す試料①MD の測定結果では，引張り強度が TD の約 5 倍に増大し，また破断点歪は約 1/15 に減少していることからこのセパレータが長辺方向への一軸延伸に近い状態で製造されていることが窺えます。

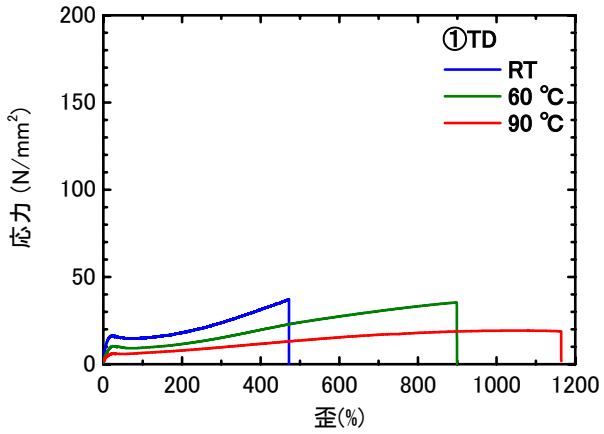


図10　試料①TDの応力−歪線図

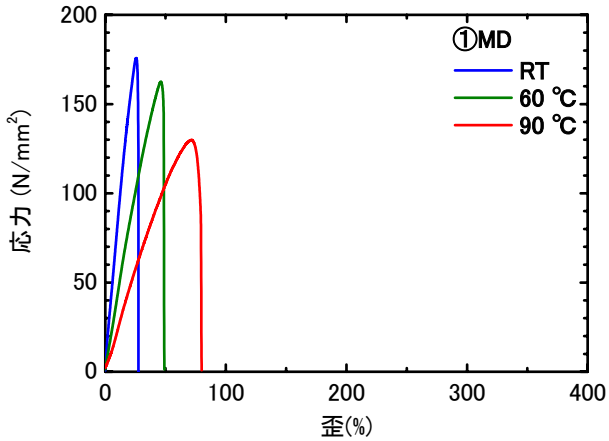


図11　試料①MDの応力−歪線図

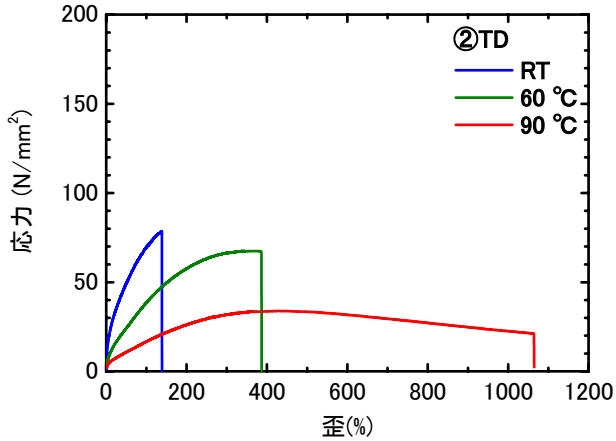


図12 試料②TDの応力−歪線図

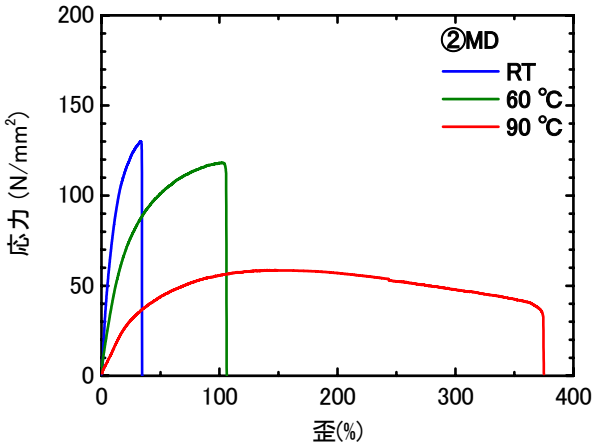


図13 試料②MDの応力−歪線図

注1，2）　歪は試験機のクロスヘッドストローク変位を試料のチャック間距離で除して求めたものです。

図 12，図 13 はそれぞれ試料②TD と試料②MD の測定結果です。図 12 では，試料②TD の引張り強度が試料①TD の約 2 倍に，また破断点歪は大幅に減少しています。図 13 の試料②MD も試料②TD と同様の傾向があり，試料②MD の方が引張り強度の増加と破断点歪の減少傾向が大きいことから，試料②は低延伸倍率の 2 軸延伸によって製造されており，TD 方向よりも MD 方向の延伸倍率が大きいことが推定できます。

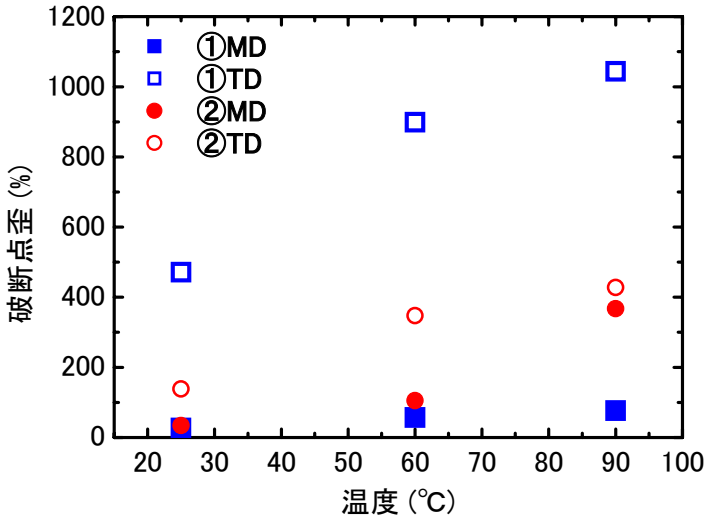


図14　全試料の破断点歪の温度変化

図 14 は各試料の引張り試験で得られた破断点歪を測定温度ごとにプロットして比較したものです。

試料①MD は，破断点歪が相対的に一番小さく，温度変化に対する変動が最も小さい一方で，試料①TD の破断点歪は相対的に最も大きく，また温度変化に対する変動も比較的に大きいことがわかります。即ち，試料①の温度特性は，長辺方向に極めて安定であり，短辺方向には伸び量において温度変化の影響を受けやすいと言えます。

また，試料②については，TD，MD 両者とも破断点歪の相対値はそれ程大きくなく，温度変化に対する変動も比較的小さいことがわかります。

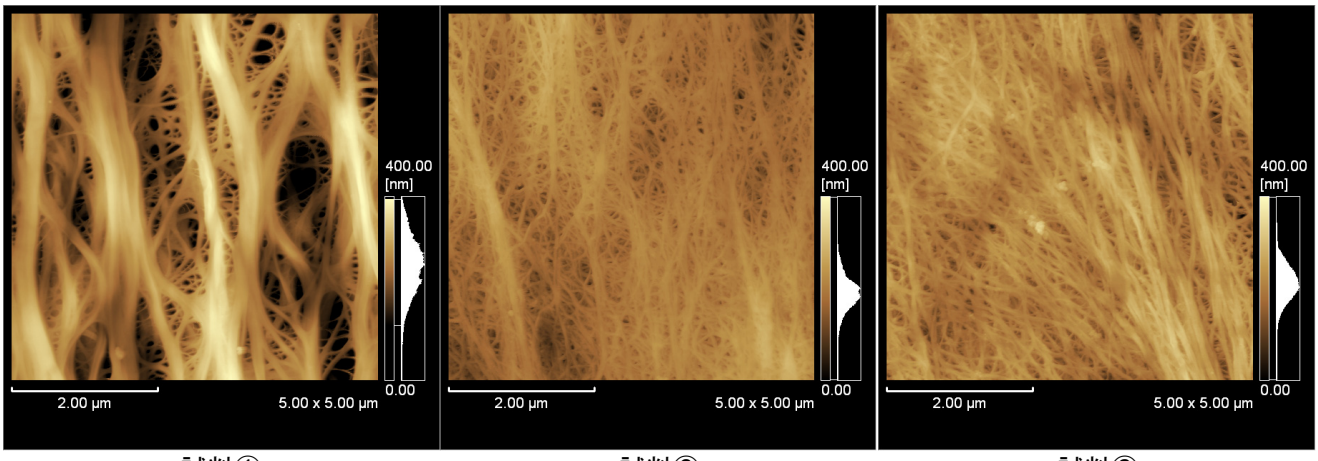
セパレータの基本性能として，電池内の温度変化に対する短辺方向への膨張と収縮を抑制したり，またセパレータの細孔サイズの変化を制御するような機能的な仕様が求められています。今回のオートグラフによる機械的特性の測定結果は，セパレータに要求される温度変化に対する伸び量の仕様に合わせて，セパレータ製造時の延伸方向や延伸倍率を制御することにより，より機能的なセパレータ材料を開発できることを示唆していると言えます。

5.セパレータの構造

5-1 SPMによる観察〔SPM-9600〕

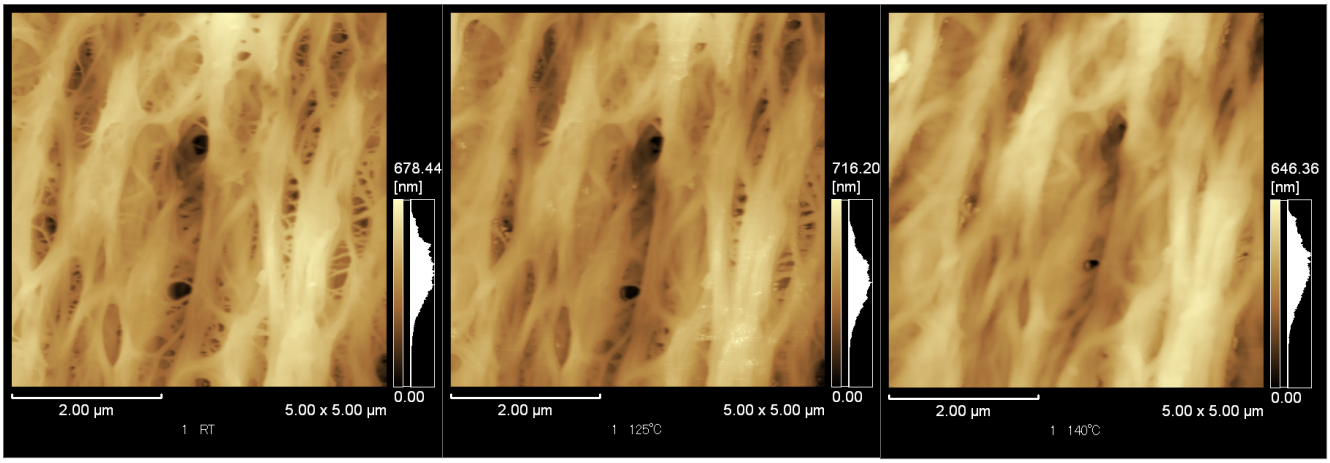
SPM（走査型プローブ顕微鏡）は，試料表面を微小な探針で走査することによって，三次元形状を高倍率で観察する顕微鏡です。大気中や液中で高分解能の表面観察データが得られます。図 15 は，セパレータ表面の凹凸を画像化したもので，黒い部分が細孔に相当します。各試料の細孔の大きさや三次元構造がわかります。

図 16 は試料①を加熱したときの変化を観察した結果です。セパレータの融解により徐々に細孔が縮小していくのがわかります。セパレータは正極と負極に介在し，通常は Li イオンを通しますが，電池に異常発熱が生じた際は融解により細孔を閉じてイオンを通らなくするという，「シャットダウン」の機能も有しています。



試料①　　試料②　　試料③

図15　3種セパレータ表面の凹凸像



室温　　125℃　　140℃

図16　試料①の加熱時の凹凸像

5-2 水銀ポロシメータによる測定〔Autopore Ⅳ 9520〕

水銀圧入法は，濡れ性の悪い水銀を用いて，固体の細孔もしくは隙間に水銀を押し込み，そのときの圧力と圧入量から細孔分布を求める方法です。細孔の解析範囲は3 nmから900 µmと非常に広範囲の測定が可能です。セパレータ3種類を比較しますと，ともに0.1 µm 付近にピークがありますがサンプル①，②と比べるとサンプル③は細孔径が小さく分布幅も狭いことがわかります。

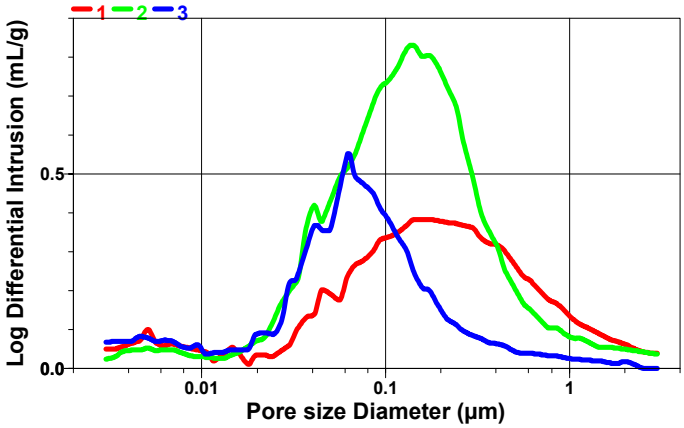


図17　3種セパレータの細孔分布測定

6. まとめ

・定性

DSC，FTIR，X線回折の結果よりフィルムの主成分は試料①，②，③ともPEと推定されました。また，DSCとFTIRより②には微量のPPの存在も示されました。PEとPPの多層構造も想定されますが，FTIRではATR法，透過法とも同様の結果となっており均一な一層のフィルムと考えられます。

・結晶性・配向性

DSCの融解熱量（面積）は結晶化度に比例します。X線回折でも相対比較が可能です。
FTIRによる偏光測定からは，試料①が高い配向性を示す結果が得られました。

・構造

水銀ポロシメータにより細孔分布，細孔容積が求められます。SPMの観察像により，表面三次元構造を高分解能で評価でき，さらに加熱時の変化も観察が可能です。
X線CTは電池の外から非破壊で内部構造，セパレータの状態が観察できます。

・元素分析

蛍光X線分析により含有元素の定性分析が行えます。また，薄膜FP法により，膜重量や含有元素の定量分析が行えます。

・機械的特性

TMAでは熱収縮の過程，収縮応力の測定が可能です。材料試験機では各種条件での強度評価が実施できます。

A改訂版発行　2018年8月
初版発行　2010年5月

＊本資料は発行時の情報に基づいて作成されており，予告なく改訂することがあります。

島津製作所　分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター
● 0120-131691（携帯電話不可）
● 携帯電話専用番号（075）813-1691

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Web (Solution Navigator) の閲覧など，いろいろな情報サービスが受けられます。