

Application News

No. S44

表面観察

リチウムイオン二次電池セパレータのSPM観察

■はじめに

リチウムイオン二次電池は、正極にコバルト酸リチウムに代表されるリチウム遷移金属複合酸化物、負極にグラファイトや黒鉛などの炭素材料、電解液に有機溶媒を使用した蓄電池です。その高いエネルギー密度とセル電圧を活かし、スマートフォンや情報機器などの小型家電用二次電池として幅広く使用されています。近年は、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車用途への開発も目覚ましく、さらなる高出力・高性能化が期待されています。

一方で、リチウムイオン二次電池は、短絡や過充放電、衝撃などによって不安定となることもあり、安全性を高める目的で様々な対策が取られています。その安全性に寄与する重要な部品の1つがセパレータです。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、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。一般的なセパレータ材料には、ポリオレフィン微多孔質フィルムが採用されており、高温になると材料の融点付近で細孔構造が閉塞してイオンの通過を阻止するシャットダウン機能が働きます。

今回は、走査型プローブ顕微鏡（SPM）によるセパレータの観察事例を紹介致します。

E. Iida, S. Moriguchi, C. Kawai



図2 雰囲気制御チャンバー

■セパレータ

今回観察した試料は、小型電子機器向けのリチウムイオン二次電池（市販品）から取り出したセパレータ3種（セパレータA～C）です。主な材料はポリオレフィンです。

一般的なリチウムイオン二次電池は、図3のようにセパレータで分離された正極と負極が巻かれた状態で電解液に浸漬されている構造です。

■観察装置

SPMは、試料表面を微小なプローブ（カンチレバー）で走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察する顕微鏡です。雰囲気制御チャンバーを使用することで、雰囲気制御下・真空環境下での観察にも対応できます。装置外観を図1・図2に示します。



図1 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT™

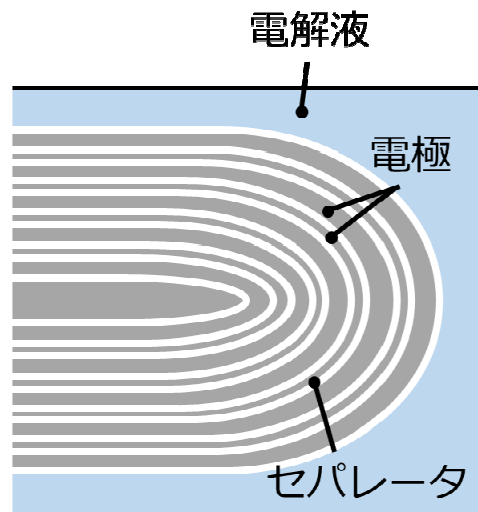


図3 リチウムイオン二次電池の内部構造模式図

■セパレータの表面形状観察

セパレータA～Cの表面形状像を図4に示します。観察視野は、5 μm × 5 μm で各画像の上下方向がセパレータの長手方向に対応します。セパレータの特徴的な多孔構造が見られます。Aの細孔径は、BとCに比べて大きく、またBとCを比べても細孔の形状に差があります。

■加熱による細孔収縮の観察

試料加熱ユニットを用いてセパレータAを室温から125℃、140℃に加熱し、各温度で表面形状観察しました。表面形状像を図5に示します。観察視野は、5 μm × 5 μm で各画像の上下方向がセパレータの長手方向に対応します。温度の上昇に伴って、セパレータの融解の影響で徐々に細孔が収縮していく様子が見られます。今回は、セパレータへの酸素や水分の吸着、加熱によるセパレータからのガス放出の影響を抑制する為、雰囲気制御チャンバーによる真空環境下で観察しました。

■まとめ

SPMでリチウムイオン二次電池のセパレータの表面形状を観察し、評価できました。さらに、試料加熱によって、加熱環境下における細孔の形状変化をとらえることに成功しました。加熱を含む環境制御が可能なSPMを用いることで実環境に近い状態での電池材料評価が実現できます。

SPM-9700HTは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

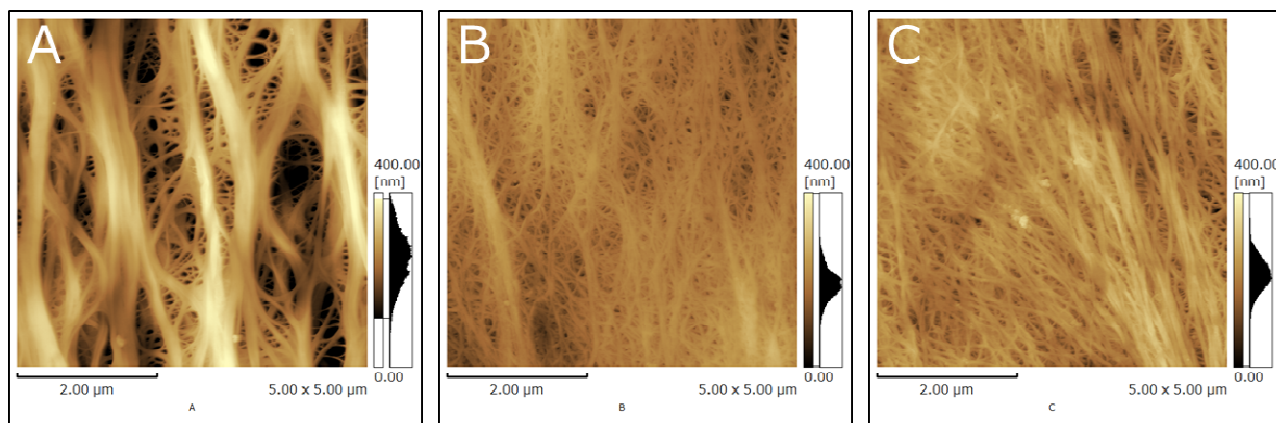


図4 セパレータ3種の表面形状像

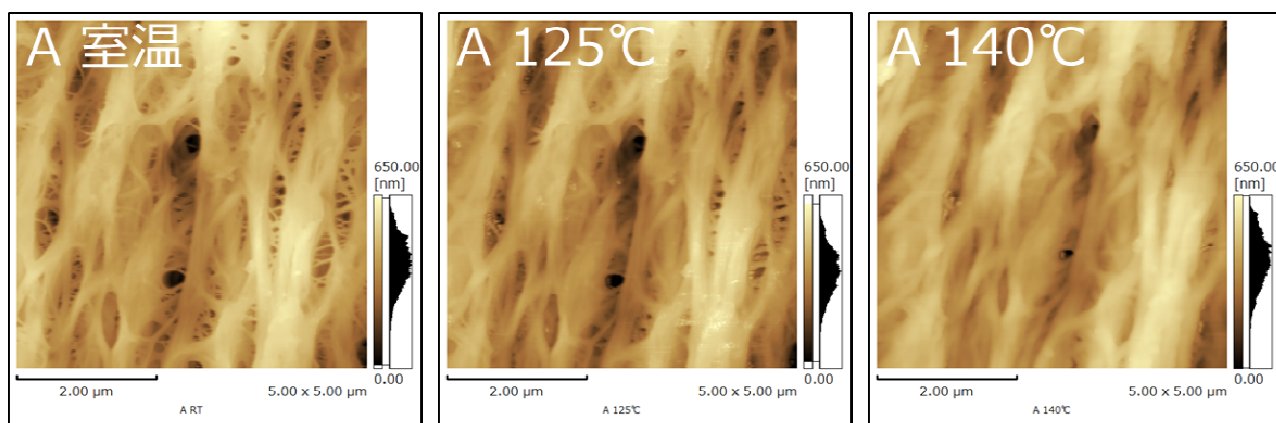


図5 加熱環境下におけるセパレータAの表面形状像

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。