

リチウムイオン2次電池用多層セパレータの開発

電子技術課 角田龍則*

1. 緒言

現在の社会において、電力供給の多様化が求められている。その中でも自然エネルギーは安定的な発電供給が難しく、そのシステムの中で蓄電デバイスが必要不可欠かつキーとなる部材となっている。そのようなことから、充放電可能な2次電池の需要は順調に拡大しており、今後も市場から強い要求があると考えられる。そのような2次電池の中でも特に導電物質にリチウムイオンを利用したものは、軽量化が可能で高いエネルギー密度が得られる。小型で高出力が要求されるデバイスにおいては、すでに広く普及している。これらの電池材料の開発は、多くの大学や企業で活発に進められており、高容量、高出力、高いエネルギー密度、長期信頼性およびサイクル特性の向上などを目指して研究がすすめられている。

現在、正極と負極の短絡を防ぐセパレータにはポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン）多孔質膜が採用されている。本研究ではセパレータに耐熱性の高いポリイミド樹脂を採用し、多孔性を付与するため無機フィラーを添加して、成膜後分解除去することとした。作製したポリイミド膜をセパレータとして電池セルを試作しその電池特性を評価した。

2. ポリイミド多孔質膜の作製

ポリイミド粉末を、NMPに溶かし15%のポリイミド溶液を作製した。その溶液に酸化チタン粉末を一定量混合し、ガラス基板にコーターで塗布した。塗布した膜は150℃で乾燥硬化した。乾燥した膜が、約20μmになるようにコーターのギャップ幅を調整した。その後、酸化チタン粉末をフッ化水素酸により分解し、蒸留水で洗浄後、真空乾燥して多孔質膜を得た。まずは、得られた膜の熱分析を行った。図1はそのDSC曲線を示す。

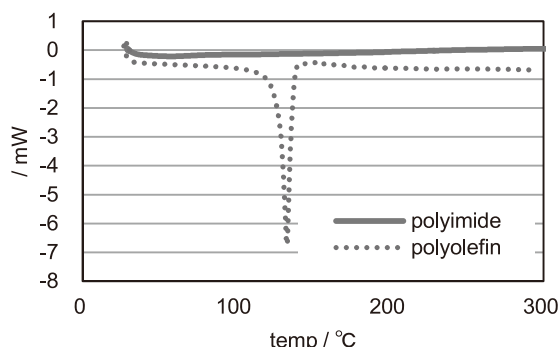


Fig.1 DSC curves for polyimide film and polyolefin film.

従来のセパレータであるポリオレフィンでは約120℃で融解のピークがみられる。ポリイミドでは、融解ピークがなく、作製した膜は、従来のポリオレフィンのセパレータよりも高い耐熱性をもつことがわかる。

図2は使用した酸化チタンのSEM画像である。

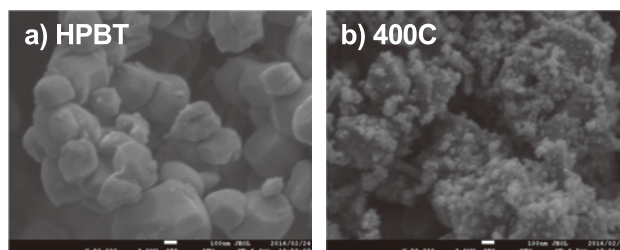


Fig.2 SEM image of titanium oxide particles.

HPBTと400Cの2種類の酸化チタン粉末を使用した。HPBTは、直径が300~500nmの粒子である。400Cは、直径は300~500nmで、表面に数十nmの酸化チタン粒子を付着させた2種類の径の粒子を混合させたものである。

次に、酸化チタン添加量を変えて膜を作製した結果を示す。図3は酸化チタンHPBTを使用した時の膜表面のSEM画像を示す。

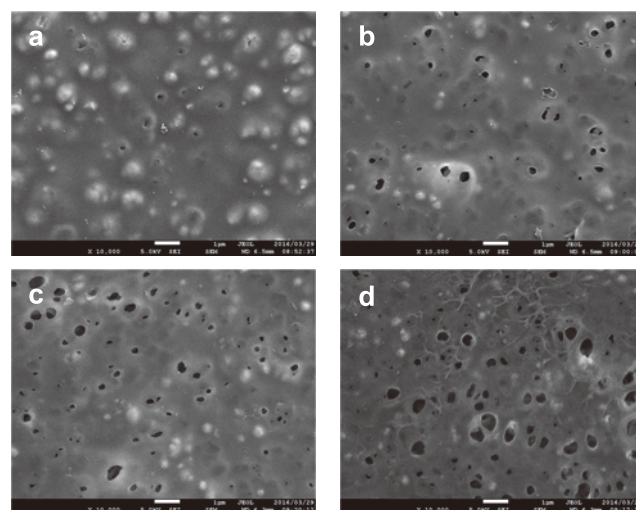


Fig.3 SEM image of the polyimide film surface prepared with HPBT titanium oxide.

polyimide : $\text{TiO}_2(\text{HPBT}) = \text{a) } 1:1 \text{ b) } 1:2 \text{ c) } 1:3 \text{ d) } 1:4$

樹脂と酸化チタンの比率をdの1:4にした場合もっとも表面に空孔が見られた。また、ところどころ酸化チタン粉末が分解しきれずに内包されている様子も確認できた（SEM画面上で白い部分）。これは、酸化チタンの添加量を増やすことで改善されているようにも見える。しか

* 現 商工企画課

し、さらに酸化チタンの添加量を増やすと樹脂との混合分散が難しくなり、またペースト粘度が高くなって、コーターによって塗布することが難しくなる傾向があった。図4は酸化チタン 400C を使用した時の表面 SEM 画像を示す。

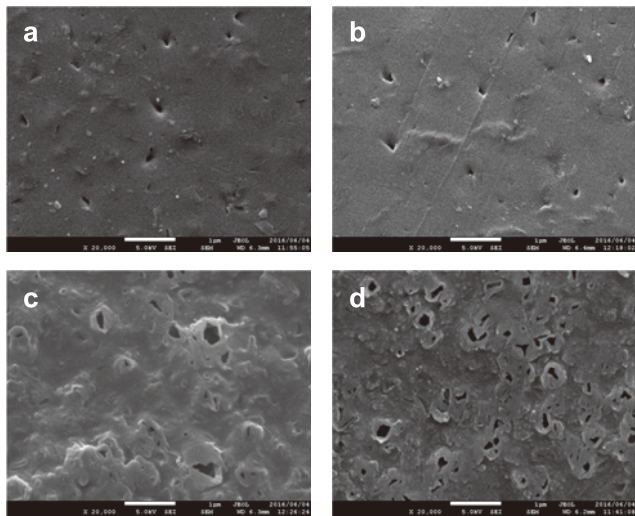


Fig.4 SEM image of the polyimide film surface prepared with 400C titanium oxide.

polyimide : TiO₂(400C) = a) 1:1 b) 1:2 c) 1:3 d) 1:4

樹脂と酸化チタンの比率をdの1:4にした場合もっとも表面に空孔が見られた。また、HPBT の酸化チタンを使用したときと比較すると酸化チタンが分解されず内包している様子は確認できなかった。さらに、d のもっとも酸化チタンを多く添加した場合は、表面にひび割れのような亀裂が確認できた。

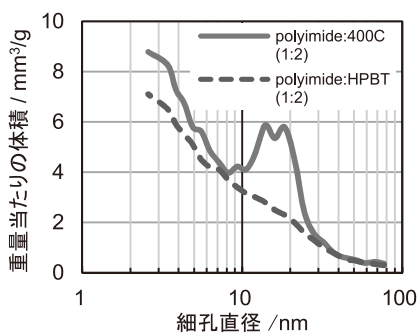


Fig.5 Pore size distributions of the polyimide films prepared with different titanium oxide particles.

BJH 法による解析をおこなった。窒素吸着による細孔分布測定の測定範囲は数 nm から 100nm 以下であるため、

得られたポリイミド膜 (ポリイミド : 酸化チタン = 1:2) の細孔分布測定をおこなった。図5は膜の細孔体積と細孔直径の分布を示す。測定は窒素吸着によりおこない、

キーワード：リチウムイオン 2 次電池、ポリイミド、セパレータ、酸化チタン粒子

Investigation of rechargeable lithium ion battery separator

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA

In this study, we improved the thermal durability of lithium ion battery by using polyimide separator. We measured charge-discharge properties by using the polyimide and polyolefin separator. The discharge capacity was 110 mAh/g at using the polyimide separator.

両方の膜で数百 nm の細孔は測定できていない。400C を使用した場合は 20nm 前後で細孔分布が確認でき、酸化チタン形状と同じ形状の細孔が形成されていることがわかる。

3. 充放電特性およびインピーダンス特性の評価

負極にリチウム金属、電解液に 1mol/L LiPF₆ EC:DEC [1:1v/v%]を用いたハーフセルを作製した。その充放電試験と交流インピーダンス特性を評価した。図6は放電特性を示す。電池の充放電特性を示したのは、ポリイミドと400Cを1:3の比率で混ぜて作製したフィルムのみであった。また、そのときの2次電池の容量は、従来のポリ

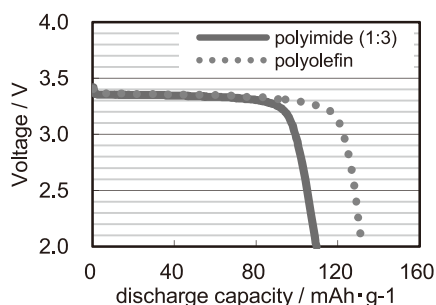


Fig.6 Discharge characteristic of polyimide separator and polyolefin separator.

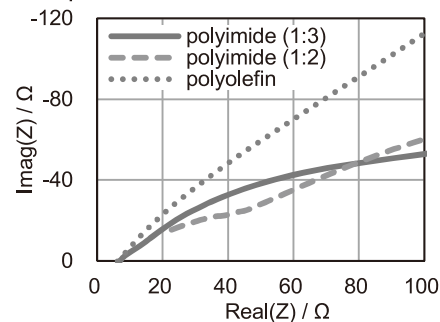


Fig.7 Cole-Cole plot for half cell of polyimide separator and polyolefin separator.

セパレータを使用した場合とほぼ同等(実軸との交点が7Ω)の抵抗値を示した。

4. 結言

ポリイミドを使用した多孔質膜を作製することができた。また、その膜を使用してリチウムイオン 2 次電池の性能を評価することができた。電池の初期容量はポリオレフィンセパレータを使用した場合の約 8 割であった。