

【技術分類】 3-4-2 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／セパレータ

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-2-1 リチウムイオン2次電池（ポリオレフィン膜）

【技術内容】

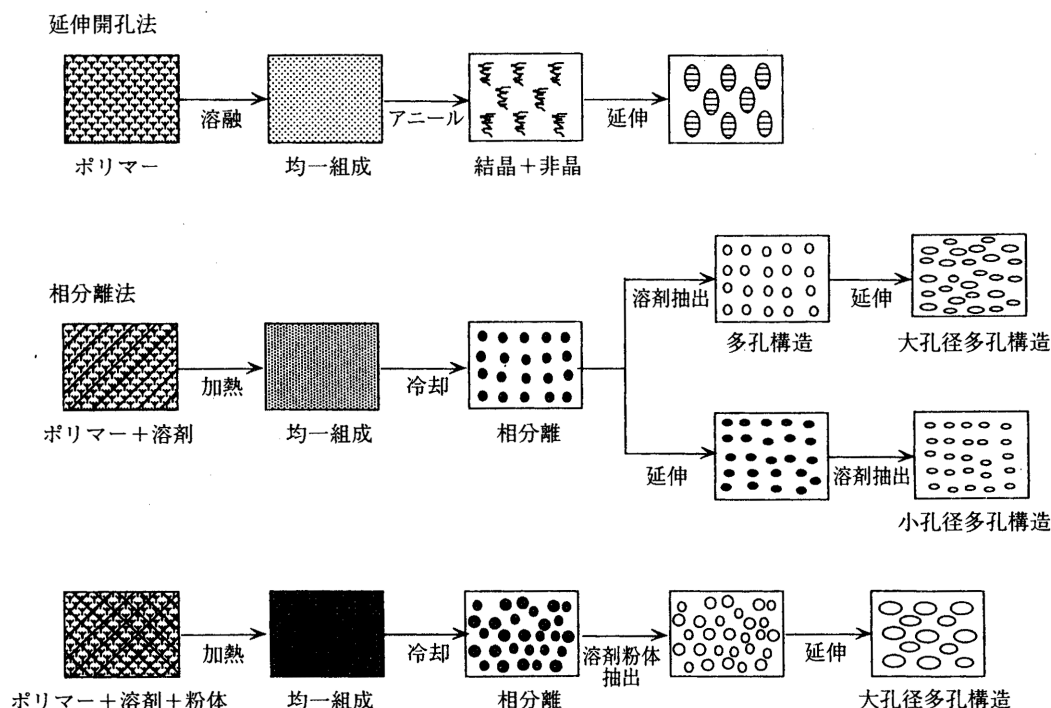
リチウムイオン二次電池(LIB)用セパレータとして、微多孔性ポリオレフィンフィルムが一般的に使用されている。シート状のセパレータは正極と負極の間に介在し、両極活物質の接触を防止するとともに、その空孔内に電解液を保持して電極間のイオン伝導の通路を形成する。

LIB セパレータでは、1) LIB の有機電解液は水系に比較して導電率が二桁ほど低いことからセパレータの薄膜化が重要で、概ね $20\sim 40\mu\text{m}$ で、NiCd 電池や Ni 水素電池に用いられている不織布セパレータの $150\sim 200\mu\text{m}$ に比較してかなり薄い。また、2) カarbonate系の有機電解質に対する化学的安定性が求められる。3) 電池の組立工程性、短絡防止の観点から、高強度かつ適切な伸度、弾性率を有する必要がある。さらに、4) 電池内の異常発熱防止と安全性確保のために、一定の温度域 ($140\sim 160^\circ\text{C}$) でセパレータ孔が閉じて電流を遮断する機能が求められ、電流遮断性は高温まで保持されることが好ましい。以上の特性を満たすものとして、特に電気遮断性を考慮して融点の低いポリオレフィン膜が主流となっている。

LIB 用セパレータの工業的製法として、「相分離法」と「延伸法」が実用化されている。製造フローおよび得られた多孔性フィルムの特徴を各々図1および表1に示す。

【図】

図1 LIB 用セパレータの製造方法とマイクロ構造



出典：「イオン二次電池用セパレータの成形加工」、「成形加工 VOL.11」、1999 年、丹治博司著、社団法人プラスチック成形加工学会発行、762 頁 図2 LIB 用セパレータの製造方法とマイクロ構造

図1の説明：延伸開孔法では、溶融ポリマーをTダイやサーキュラーダイから押し出し、さらに熱処理を施し規則性の高い結晶構造を形成する。その後、低温延伸更には高温延伸して結晶界面を剥離させてラメラ間に間隙部分を作り、多孔構造を形成する。延伸そのものが多孔形成の支配原理となる

プロセスであるため、延伸前の結晶構造と延伸条件が重要となるが、取りうる多孔構造の範囲は狭く孔径等も限定される。

相分離法では、ポリマーと溶剤を高温で混合して調製した均一溶液を、T ダイ法、インフレーション法等でフィルム化した後、溶剤を別の揮発性溶剤で抽出除去することにより、微多孔性フィルムが形成される。原料ポリマーには、主に高密度ポリエチレンを使用し、必要に応じ他のポリオレフィン配合する。また、溶剤としては高温でポリエチレンを溶解する不揮発性の有機溶剤を単独あるいは混合して用いる。ポリマーと溶剤の組合せにより相分離の形態が異なり、多孔構造も変化する。延伸の方法は、通常のロール延伸による一軸延伸、ロール延伸とテンター延伸による逐次二軸延伸、同時二軸テンターによる同時二軸延伸等多様な延伸方法が適用可能である。また、抽出前に溶剤を含んだ状態で延伸する場合と、溶剤除去後に延伸する場合があり、前者の場合は緻密で強度が高く小口径の多孔構造が、後者の場合は高空隙率、大口径の多孔構造が得られる。また、原料系に無機微粉体や結晶核剤等の第3成分を加える場合もあり、特にシリカ等の無機微粉体を混合すると孔径が大きく、空隙率の高い膜が得られる。

表1 LIB用セパレータ用微多孔性フィルムの製法と特徴

製法	原料	長所	短所
相分離法 (湿式法)	ポリマー 低分子溶媒	孔径、空孔率の制御範囲が広い 多様なポリマー ↓ 性能の多様化（強度、熱特性等）	溶剤の使用
	ポリマー 低分子溶媒 無機フィラー	超大孔径化 超高空孔率化	溶剤、無機フィラーの使用
延伸開孔法 (乾式法)	ポリマー	単純な開孔メカニズム	孔径、空孔率の制御範囲が狭い 熱収縮率が大きい 特定のポリマーに限定

出典：「イオン二次電池用セパレータの成形加工」、「成形加工 VOL.11」、1999 年、丹治博司著、社団法人プラスチック成形加工学会発行、761 頁 表3 LIB用セパレータ用微多孔性フィルムの製法と特徴

表1の説明：相分離法及び延伸開孔法で製造したLIB用セパレータ用微多孔性フィルムの長所及び短所を表に纏めた。

【出典／参考資料】

「イオン二次電池用セパレータの成形加工」、「成形加工 VOL.11」、1999 年、丹治博司著、社団法人プラスチック成形加工学会発行、759－764 頁

「Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I, Solid-liquid phase separation.」、「Journal of Membrane Science VOL.52」、1990 年、Lloyd, Douglas 著、Elsevier Science B.V.発行、239－261 頁

「Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. II, Liquid-liquid phase separation.」、「Journal of Membrane Science VOL.64」、1991 年、Lloyd, Douglas 著、Elsevier Science B.V.発行、1－11 頁

【技術分類】 3-4-2 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／セパレータ

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-2-1 リチウムイオン2次電池（親水化ポリプロピレン膜）

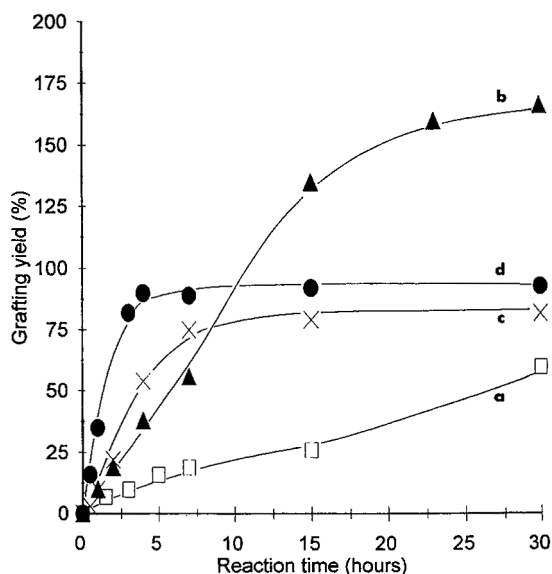
【技術内容】

リチウムイオン2次電池セパレータの濡れ性は、電池性能に重要な影響を与える。通常、セパレータとして、ポリエチレンあるいはポリプロピレンの微多孔性ポリオレフィン膜が使われる。セパレータと電解質の濡れ性を良好に保つためには、湿潤剤として作用するエステル混合物（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等）に溶解した高濃度のLi塩電解質(LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4)が必要である。しかし、使用するエステル類は炎症性、揮発性である上に、低温では結晶析出が起こる。このためセパレータの濡れ性を保つためには濃度の最適化が重要である。これらに対する解決の一つが、ビニル化合物のグラフトにより膜表面を親水化することである。その例として、多孔性ポリプロピレン膜表面に、架橋剤（DEGDM: diethyleneglycol dimethacrylate）の存在下でアクリル酸(AA)を放射線グラフトする方法をあげる。

予め電子線照射した膜厚 $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン膜(Celgard 2502)を、AA/DEGDM、硫酸銅および溶媒（水/メタノール）からなる溶液に浸せきし、グラフト反応を阻害する O_2 を N_2 ガスで除去し、溶液を $45\sim 75^\circ\text{C}$ の範囲の中で特定の温度に制御する。溶液から取り出した反応後の膜を、水とメタノールで洗浄し残存するホモポリマーを除去後、真空乾燥を行う。グラフト量は、処理前後の重量変化から求めた。図1にグラフト収率の温度依存性を示す。初速度はグラフト温度上昇と共に増大するが、到達値は 55°C で最大となる。高温ではAAの再結合がグラフト反応を阻害するためと考えられる。表1に示すように、グラフトモノマーとしてAAあるいはDEGDMを単独で使用する(PA, PD)よりも、AAとDEGDMを混合して(PDA)使用するほうが良好なサイクル効率を示した。

【図】

図1 AA+DEGDM のグラフト化速度



出典：「Polypropylene separator grafted with hydrophilic monomers for lithium batteries.」、
「J Membr Sci VOL.107 NO.1/2」、1995年11月15日、GINESTE J L、POURCELLY G 著、ELSEVIER 発行、158頁 Fig.5 AA+DEGDM grafting kinetics. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：AA18vol.%, DEGDM 4vol.%, 溶媒 水/メタノール 78%、硫酸銅 6 10-2g/l のグラフト溶液を用い、反応温度(a)45°C、(b)55°C、(c)65°C、(d)75°Cで行った。

表 1 グラフトモノマーのサイクル特性への影響

Separator	Grafting yield (%)	Number of cycles	Cycling efficiency (%)
PA1	25	13	76.9
		15	79.4
PD1	25	16	81.3
		19	84.2
PDA3	14	26	88.5
		30	90
PDA5	28	32	90.6
		35	91.4
PDA6	37	37	91.9
		33	90.9

出典：「Polypropylene separator grafted with hydrophilic monomers for lithium batteries.」、
「J Membr Sci VOL.107 NO.1/2」、1995 年 11 月 15 日、GINESTE J L、POURCELLY G 著、ELSEVIER 発
行、161 頁 Table 3 Influence of nature of grafted monomer on cycle efficiency. Electrolyte
is PC/EC,1/1, LiAsF₆ 1M. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表 1 の説明：セパレータとして、AA あるいは DEGDM を単独でグラフトした膜 (PA,PD) よりも、AA
と DEGDM を混合して使用(PDA)したほうが良好なサイクル効率を示し、また、PDA でもグラフト量が多
いほうが良好な結果を与えた。

【出典／参考資料】

「Polypropylene separator grafted with hydrophilic monomers for lithium batteries.」、
「J Membr Sci VOL.107 NO.1/2」、1995 年 11 月 15 日、GINESTE J L、POURCELLY G 著、ELSEVIER 発行、155—
164 頁

【技術分類】 3-4-2 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／セパレータ

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-2-1 リチウムイオン2次電池（セパレータの基本物性）

【技術内容】

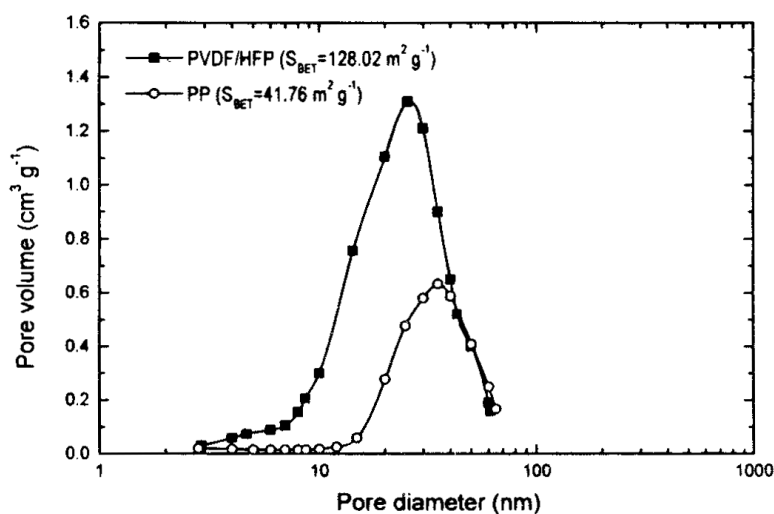
多孔質膜のイオン導電率は、基本的には膜の細孔に含まれる電解質の導電率により決まり、膜の空隙率、細孔の屈曲性、電解質そのものの導電率、膜厚および電解質と膜表面の濡れ性の影響を受ける。ポリオレフィン膜では、電解質に対する濡れ性が不十分なために、電解質自体から期待される導電性を発現していない。これに対し、電解質に対する濡れ性が改善された PVDF/HEP :poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)をベースとする多孔質高分子電解質膜では、導電性が大幅に改善された。ここでは、PVDF/HFP 膜と代表的なポリプロピレン(PP)セパレータである Celgard 2400 の物性および導電性を比較する。

PVDF/HEF コポリマー、シリカ、DBP(dibutyl phthalate)、アセトニトリルを含む粘性スラリーをキャストした膜を 80℃で乾燥し、次いでメタノールで DBP を抽出する。得られた白色の膜にグローブボックス中で電解質液を吸着させ、多孔質高分子電解質膜とする。

図 1、表 1 に物性を比較するが、PVDF/HFP 膜の細孔径は Celgard 2400 よりも若干小さいが、細孔容積は大きい。また、PVDF/HFP 膜のイオン導電性は、Celgard 2400 に対し大幅に改善された。

【図】

図 1 PVDF/HFP 膜と PP セパレータ(Celgard 2400)の N₂ 吸着法による細孔分布



出典：「Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride). A Comparison with Polypropylene Separators.」、*J Electrochem Soc* VOL.147 NO.9、2000 年 9 月、SONG J Y、WANG Y Y、WAN C C 著、The Electrochemical Society 発行、3220 頁 Figure 2 Pore size distributions determined by nitrogen desorption of the PVDF/HFP-based polymeric membrane and PP separator (Celgard 2400). Reprinted with permission from the Electrochemical Society.

図 1 の説明：N₂ 吸着法により測定した PVDF/HFP 膜と PP セパレータ(Celgard 2400)の細孔分布を示す。PVDF/HFP 膜の細孔径は、Celgard 2400 に比較して若干小さいがメソ細孔領域であり、また細孔容積は大きい。いずれも、リチウム二次電池セパレータとしては好ましい特性である。

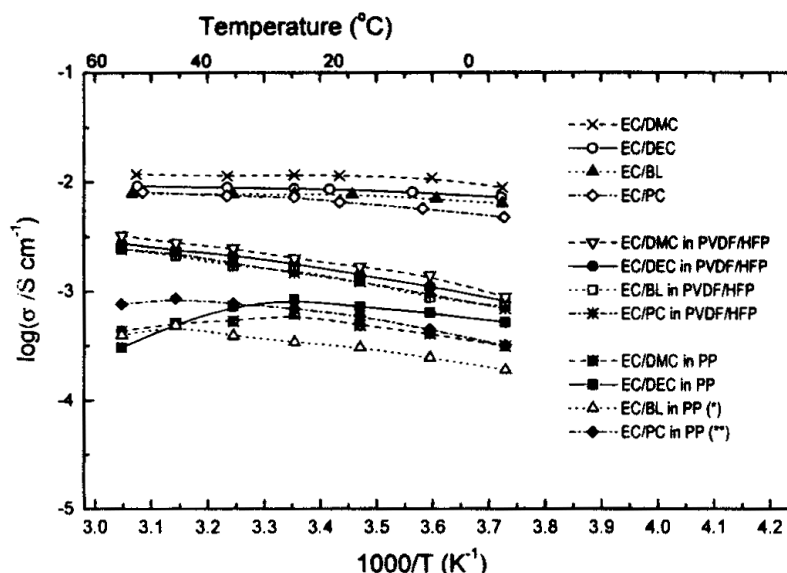
表 1 多孔質 PVDF/HFP 膜および PP 膜(Celgard 2400)の基本特性

Membranes	Average film thickness (μm)	Average pore diameter (nm)	Peak pore diameter (nm)	BET surface area (m ² g ⁻¹)
PVDF/HFP	56	16.4	25	128.02
PP (Celgard 2400)	25	26	36	41.76

出典：「Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride). A Comparison with Polypropylene Separators.」、『J Electrochem Soc VOL.147 NO.9』、2000 年 9 月、SONG J Y、WANG Y Y、WAN C C 著、The Electrochemical Society 発行、3221 頁 Table I Basic properties of porous PVDF/HFP and PP (Celgard 2400) membranes. Reprinted with permission from the Electrochemical Society.

表 1 の説明：多孔質 PVDF/HFP 膜および PP 膜(Celgard 2400)の基本特性（膜厚、平均細孔径、ピーク細孔径、BET 表面積）を纏めて示す。

図 2 4 種の電解質を用いた、多孔質 PVDF/HFP 膜および PP 膜のイオン導電性



出典：「Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride). A Comparison with Polypropylene Separators.」、『J Electrochem Soc VOL.147 NO.9』、2000 年 9 月、SONG J Y、WANG Y Y、WAN C C 著、The Electrochemical Society 発行、3223 頁 Figure 6 Arrhenius plot of the ionic conductivity of four electrolytes under three conditions: neat electrolytes, electrolytes absorbed in PVDF/HFP, and Celgard 2400 membranes, respectively. Reprinted with permission from the Electrochemical Society.

図 2 の説明：多孔質 PVDF/HFP 膜のイオン導電性は、液体電解質との差はあるものの、PP 膜(Celgard 2400)に比較すると大幅に改善されている。

【出典／参考資料】

「Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride). A Comparison with Polypropylene Separators.」、『J Electrochem Soc VOL.147 NO.9』、2000 年 9 月、SONG J Y、WANG Y Y、WAN C C 著、The Electrochemical Society 発行、3219—3225 頁

【技術分類】 3-4-2 有機高分子多孔質体の用途／電池部材／セパレータ

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 *

【技術名称】 3-4-2-1 リチウムイオン2次電池（ポリエチレン膜の製造プロセス）

【技術内容】

工業的製造プロセスの1例として、1990年代のポリエチレンセパレータ膜製造プロセスの例を示す。

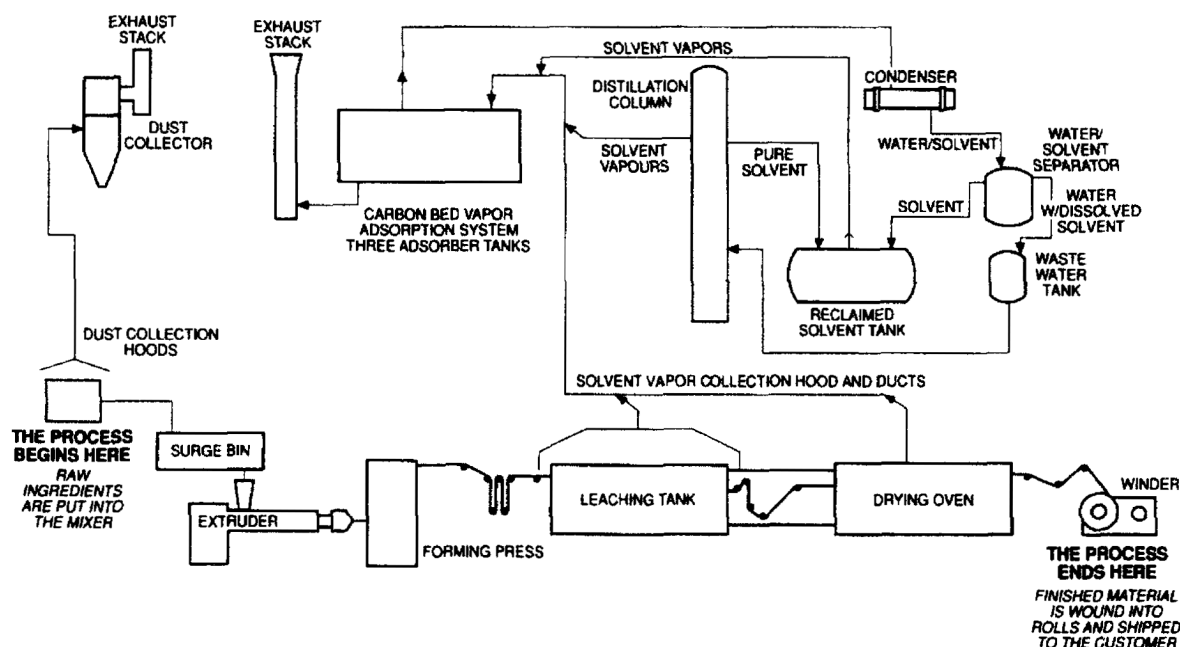
ポリエチレンセパレータは、微多孔性、低電気抵抗、高い刺し抵抗および引き裂き抵抗、耐酸性、化学的純度の高さ、耐酸性、柔軟性が高く破損せずに折り畳みが可能、圧縮および超音波溶着による密封性等に利点を持ち、広範に使用されてきた。

原料として超高分子量のポリエチレン、平均細孔径 1μ 以下のシリカ粒子、鉱油を用い、製品のセパレータには 60%以上のシリカ、12%の鉱油を含む。シリカは、製造工程においては、後工程で溶媒抽出される細孔形成剤である鉱油の担体として機能する。また、高度な骨格構造を持ち、細孔がつぶれるのを防止するとともに、その親水性により膜に濡れ性を付与する。プロセス油は、押し出しプロセスで流動化剤としても機能し、一部（9-15%程度）は最終製品に残存し膜に柔軟性を与える。

プロセスフローを図1に示す。超高分子量ポリエチレンは、特別の押し出し機から直接にカレンダープロセスに送られる。カレンダープロセスで許容される温度範囲は非常に狭いが、飽和水蒸気でカレンダーロールを加熱することにより、狭い温度範囲での温度制御を可能にしている。鉱油の抽出工程では溶媒としてトリクロロエチレンを使用していた。続く溶媒抽出工程では、抽出に水蒸気が使われ、最後に乾燥機で水を除去する。最終製品での鉱油の残存量は非常に重要で、多すぎると細孔の一部がブロックされることでイオン伝導性が低下し、少なすぎると柔軟性・伸縮性が低下するため、製品中の鉱油量は狭い範囲に保つ必要がある。ピンホールの検査後、巻き取って製品とする。

【図】

図1 ポリエチレンセパレータ膜製造プロセス



出典：「Recent advances in polyethylene separator technology」、[J Power Sources VOL.34]、1991 年、Weighall M J 著、Elsevier 発行、261 頁 Fig.5 Entek's process for manufacturing microporous membrane. Reprinted with permission from Elsevier.

図1の説明：セパレータ製造プロセスの例として、ポリエチレンセパレータ膜製造プロセスの製造フローを示す。

【出典／参考資料】

「Recent advances in polyethylene separator technology」、*J Power Sources* VOL.34、1991年、Weighall M J 著、Elsevier 発行、257－268 頁