



Studies on the Novel Nonwoven Separators for High power and Large-scale Lithium-ion Battery

Tanaka, Masanao

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2012-03-25

(Date of Publication)

2014-12-09

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5465

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005465>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名	田中 政尚		
論文 題目	Studies on the Novel Non woven Separators for High power and Large-scale Lithium-ion Battery (高出力大型リチウムイオン電池用新規不織布セパレータに関する研究)		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	境 哲男
	副査	教授	水畑 稔※
	副査	教授	徐 強
要 旨			
<p>概要</p> <p>本論文は、電気自動車などでの利用が始まった大型リチウムイオン二次電池に関するものであり、大型化、高出力化に対応するため、微孔膜セパレータと比較して、高空隙率を有し、電池特性の優れた新規不織布セパレータの研究開発を行ったものである。</p> <p>第1章では、リチウムイオン二次電池セパレータの背景と本研究の目的について概説する。</p> <p>第2章では、静電紡糸法を用いたナノファイバー不織布セパレータの開発内容及びそのセパレータの電池特性と熱安全性について述べる。</p> <p>一般的な繊維原料、製法により作製された不織布は、孔径が大きく、そのままではリチウムイオン電池用セパレータへの応用は困難である。現行微孔膜セパレータと同等の厚さ、及び孔径、分布を有する不織布を作製するため、静電紡糸法を用いたナノサイズの繊維径を有する不織布の作成を試みた。作製したポリアクリロニトリル(PAN)不織布は、SEM観察より繊維径が380nm以下の非常に細い繊維からなっていることが分かった。この電気化学的安定性をCV法で評価した結果、4.5V vs. Liまで安定であり、微孔膜に比べ高いイオン導電率有することが明らかになった。充放電試験により金属リチウム負極を用いても安定に充放電が可能であった。また、微孔膜を用いた電池より優れたサイクル安定性、充放電特性を示すことが分かった。ただ、実用化に向けては、電解液中での熱安定性、機械強度の不足の課題があることも明らかになった。</p> <p>次に、工業材料の中で代表的な水溶性ポリマーであるPVAは、環境負荷が低く、比較的安価で容易に入手でき、人体への低有害性、また、アルカリ性溶液及び非水系溶媒で不溶のため、電池用セパレータの素材として有望である。本研究では、作動電圧が高いリチウムイオン二次電池において、PVA不織布の電気化学的安定性、サイクル特性、高率充放電特性の評価を行い、PVA不織布のリチウムイオン二次電池への応用可能性を明らかにした。250nmの繊維からなるPVA不織布は、4.5V vs. Liまで安定であることが明らかになった。微孔膜に比較して高い空隙率、非常に低いGurley値を有するにもかかわらず、金属リチウムを用いても内部短絡も見られず、安定に充放電できることが明らかになった。又、長期寿命評価で微孔膜より安定なサイクル特性を示し、試験後(250サイクル)のPVA不織布セパレータは形状変化なく安定であることも明らかになった。更に、微孔膜を用いた電池より高い高率充放電特性を示した。</p>			

氏名	田中 政尚
<p>第3章では、耐熱性を有するシリカ(SiO₂)粒子を複合した不織布セパレータの開発内容及びそのセパレータの電池特性について述べる。</p> <p>不織布の大きな孔径サイズの低減、耐熱性の向上、有機電解液との濡れ性向上の目的で、親水性ナノサイズシリカコンポジット不織布をAir-laid法を用いて開発した。本方法で作製したセパレータの表面と断面のSEM観察よりシリカ無機粒子がセパレータ内部に均一に分布していることが分かった。セパレータと有機電解液の接触角測定よりシリカ複合不織布セパレータは微孔膜より高い濡れ性を有することが分かった。このセパレータのガーレ値と内部短絡の相関を検討した結果、ガーレ値が200秒/100mL以上になると内部短絡が見られず、安定に充放電できることを見出した。長期充放電安定性評価より微孔膜を用いた電池より高い長期寿命特性を示すことも明らかになった。より安定した充放電特性はセパレータの高空隙率及び濡れ性に起因すると考えられる。20%放電状態で30秒間放電して行ったパルス放電試験では、微孔膜に比較し高い出力密度を示し、このことから産業機器用高出力電池のセパレータに適していると考えられた。160℃で20分間保持して行った熱収縮率評価では微孔膜は約37%の収縮したが、このセパレータではほとんど収縮は見られず安定であった。それぞれのセパレータを用いた電池を4.2Vまで充電した後、150℃で1時間保持して行った充電状態での熱安全性評価では、微孔膜を用いた電池は10分後セパレータの収縮による内部短絡が発生したが、開発セパレータを用いた電池は1時間経過しても内部短絡が認められず、高い熱安全性を有することが明らかになった。</p> <p>第4章では、PANナノファイバー不織布と酸化物担持不織布との複合化により、熱安全性と機械特性を向上させた、高出力の複合不織布セパレータの開発内容について述べる。</p> <p>PANナノファイバー不織布は、第2章で述べたように優れた電池特性を示すが、低い熱安全性及び機械強度が課題となっている。一方、シリカ複合不織布セパレータは優れた電池特性及び熱安全性を示すが、酸化物粉末の脱落が課題となっている。上記2種類セパレータの利点を生かし、欠点を改良するため、PANナノファイバー不織布と酸化物担持不織布を接着積層した不織布セパレータ(複合不織布)を開発した。複合不織布のガーレ値は約1秒/100mLで、微孔膜の700秒/100mLに比べ、極端に低い値(高い透気度)を有することが分かった。複合不織布は0.8μm程度の孔径を有し、その分布も非常にシャープであることが分かった。複合不織布の引っ張り強度測定結果、複合不織布はPANナノファイバー不織布に比べて2倍以上の最大強度(50N/5cm)を有することも確認した。この強度は自動電池作製装置へも問題なく応用可能なレベルである。充放電安定性及びサイクル安定性を評価した結果、複合不織布は極端に低いガーレ値を有するにも関わらず内部短絡もなく安定に充放電出来る。また、微孔膜より高いサイクル安定性を示すことが明らかになった。更に、高率充放電特性評価では、微孔膜セパレータより高い放電特性を示した。150℃で10分間加熱して行った熱収縮率評価では約4%の熱収縮率を示した。また、充電状態の電池を150℃で1時間保持して行った熱安全性試験においても、内部短絡はなく安定であることが明らかになった。以上の結果より、複合不織布は高出力大型電池のセパレータとして有望であると考えられた。</p> <p>第5章では、本研究で得られた成果を総括した。</p> <p>本研究は、産業用高出力大型電池向けのリチウムイオン二次電池について、新規不織布セパレータ開発を開発したものであり、高安全性、高出力特性が要求されるHEV、EV、電動工具、バックアップ電源など産業用機器関連電池の進展に大きな貢献をすることが期待される重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。</p> <p>よって、学位申請者田中 政尚 は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。</p>	

論文内容の要旨

氏 名 田 中 政 尚

専 攻 応用化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Studies on the Novel Nonwoven Separators for High power and Large-scale Lithium-ion Battery

高出力大型リチウムイオン電池用新規不織布セパレータに関する研究

指導教員 境 哲 男

本論文は、産業用大型リチウムイオン二次電池の熱安全性及び出力特性の向上に向けた新規不織布セパレータの開発に関するものである。

第 1 章では、本研究の背景及び目的について述べる。

リチウムイオン二次電池は、民生用小型機器の電源、Ni-MH 電池に代わる HEV、電気自動車、電動工具、バックアップ電源など産業用機器関連への用途が急速に広がりつつある。産業用機器の電源としての電池には、高容量化、高出力化などの電池特性はもちろん、高い安全性(熱安全性、高信頼性)が求められている。この電池のセパレータには、通常ポリオレフィン系微孔膜が使用されている。リチウムイオン二次電池では、充放電時にリチウムイオンがセパレータを介して移動するため、電池性能は使用するセパレータの厚さ、空隙率、透気度などの各特性と密接に関係する。ポリオレフィン系微孔膜は、耐薬品性、厚さ、機械的強度などリチウムイオン電池に適した特性を備えているが、空隙率は約 40%と低い、また、有機電解液との親和性などの問題も有する。更に、融点が低い(ポリエチレンは約 130℃、ポリプロピレンは約 160℃) 大型リチウムイオン二次電池のセパレータに応用するには、熱安全性が懸念される。

一方、不織布セパレータはアルカリ系二次電池(Ni-Cd, Ni-MH 電池)で幅広く用いられている。不織布セパレータは、空隙率が微孔膜セパレータに比較して高く(50~90%)、耐熱材料、素材(金属酸化物など)と微孔膜に比較し複合化しやすいと考えられる。リチウムイオン電池の高出力化、耐熱性の向上に有効であるが、一般的に基材が厚く、孔径が大きいため、リチウムイオン電池への応用を考えた場合、微短絡が容易に発生しやすく、またエネルギー密度が低いなど、リチウムイオン二次電池のセパレータとしては適さず、検討も盛んではない。

本研究では、今後のリチウムイオン電池の大型化、高出力化に対応するため、微孔膜セパレータに比較して、高空隙率を有し、電池特性の優れた新規不織布セパレータを研究し、今後の電池産業の発展に寄与する。

第 2 章では、静電紡糸法を用いたナノファイバー不織布セパレータの開発内容及びそのセパレータの電池特性と熱安全性について述べる。

一般的な繊維原料、製法により作製された不織布は、孔径が大きく、そのままではリチウムイオン電池用セパレータへの応用は困難である。現行微孔膜セパレータと同等の厚さ、及び孔径、分布を有する不織布を作製するため、最近、盛んに研究がなされている静電紡糸法を用いナノサイズの繊維径を有する不織布の作成を試みた。

静電紡糸法を用いて作製したポリアクリロニトリル (PAN) 不織布は SEM 観察より繊維径が 380nm 以下の非常に細い繊維からなっていることが分かった。PAN 不織布の電気化学的安定性を CV 法で評価した結果、4.5 V vs. Li まで安定であり、微孔膜に比べ高いイオン導電率有することが明らかになった。充放電試験により PAN 不織布は金属リチウム負極を用いても安定に充放電が可能であった。また、微孔膜を用いた電池より優れたサイクル安定性、充放電特性を示すことが分かった。PAN 不織布の優れた電池特性は、この基材が持つ高い空隙率及び透気度を有するためと考えられる。PAN 不織布は、空隙率を変化、調節が可能で、この適正化によりリチウムイオン電池のサイクル特性、充放電特性の向上に大きく寄与できる。一方、実用化に向けては、電解液中での熱安定性、機械強度の不足の課題があることも明らかになった。

次に、工業材料の中で代表的な水溶性ポリマーである PVA は、環境負荷が低く、比較的安価で容易に入手でき、工業的な応用が容と考えられる。更に、人体への低有害性などの長所を持つ。又、アルカリ性溶液及び非水系溶媒で不溶のため、アルカリ系電池や非水系電池用セパレータの素材として有望な樹脂と考えられる。今まで、非水系電解液を使用するリチウムイオン二次電池への応用検討はほとんど試みられていない。本研究では、作動電圧が高いリチウムイオン二次電池において PVA 不織布の電気化学的安定性、サイクル特性、高率充放電特性の評価を行い、PVA 不織布のリチウムイオン二次電池への応用可能性を明らかにした。250nm の繊維からなる PVA 不織布は、4.5 V vs. Li まで安定であることが明らかになった。微孔膜に比較して高い空隙率、非常に低い Gurley 値を有するにもかかわらず、金属リチウムを用いても内部短絡も見られず、安定に充放電できることが明らかになった。又、長期寿命評価で微孔膜より安定なサイクル特性を示し、試験後 (250 サイクル) の PVA 不織布セパレータは形状変化なく安定であることも明らかになった。更に、微孔膜を用いた電池より高い高率充放電特性を示した。PVA 不織布は、高電位を有するリチウムイオン二次電池において、安定で、優れた電池特性を示すため、高率充放電特性が要求される電池に有望であると考ええる。

第 3 章では、耐熱性を有するシリカ(SiO₂)粒子を複合した不織布セパレータの開発内容及びそのセパレータの電池特性について述べる。

不織布の大きな孔径サイズの低減、耐熱性の向上、有機電解液との濡れ性向上の目的で、親水性ナノサイズシリカコンポジット不織布を Air-laid 方法を用いて開発した。本方法で作製したセパレータの表面と断面の SEM 観察よりシリカ無機粒子がセパレータ内部に均一に分布していることが分かった。セパレータと有機電解液の接触角測定よりシリカ複合不織布セパレータは微孔膜より高い濡れ性を有することが分かった。このセパレータのガーレ値と内部短絡の相関を検討した結果、ガーレ値が 200 秒/100mL 以上になると内部短絡が

見られず、安定に充放電できることを見出した。長期充放電安定性評価より微孔膜を用いた電池より高い長期寿命特性を示すことも明らかになった。より安定した充放電特性はセパレータの高空隙率及び濡れ性に起因すると考えられる。20%放電状態で 30 秒間放電して行ったパルス放電試験では、微孔膜に比較し高い出力密度を示し、このことから産業機器用高出力電池のセパレータに適していると考えられた。160°C で 20 分間保持して行った熱収縮率評価では微孔膜は約 37%収縮したが、このセパレータはほとんど収縮が見られず安定であった。それぞれのセパレータを用いた電池を 4.2V まで充電した後、150°C で 1 時間保持して行った充電状態での熱安全性評価では、微孔膜を用いた電池は 10 分後セパレータの収縮による内部短絡が発生したが、開発セパレータを用いた電池は 1 時間経過しても内部短絡が認められず、高い熱安全性を有することが明らかになった。

シリカ複合不織布は、微孔膜セパレータより高い出力密度及びサイクル安定性を示し、優れた熱安全性を有することが明らかになり、産業用大型リチウムイオン電池のサイクル寿命特性、出力性能、熱安全性の向上に大きく寄与できるものとする。

第 4 章では、PAN ナノファイバー不織布と酸化物担持不織布を複合することにより、熱安全性、機械特性に優れ、高出力の複合不織布セパレータの開発内容及びそのセパレータの特性評価を述べる。

PAN ナノファイバー不織布は、第 2 章で述べたように優れた電池特性を示すが、低い熱安全性及び機械強度が課題となっている。一方、シリカ複合不織布セパレータは優れた電池特性及び熱安全性を示すが、酸化物粉末の脱落が課題となっている。上記 2 種類セパレータの利点を生かし、欠点を改良するため、PAN ナノファイバー不織布と酸化物担持不織布を接着積層した不織布セパレータ (複合不織布) を開発した。複合不織布のガーレ値は約 1 秒/100mL で、微孔膜の 700 秒/100mL に比べ、極端に低い値 (高い透気度) を有することが分かった。複合不織布は 0.8 μm 程度の孔径を有し、その分布も非常にシャープであることが分かった。複合不織布の引っ張り強度測定結果、複合不織布は PAN ナノファイバー不織布に比べて 2 倍以上の最大強度 (50N/5cm) を有することも確認した。この強度は自動電池作製装置へも問題なく応用可能なレベルである。充放電安定性及びサイクル安定性を評価した結果、複合不織布は極端に低いガーレ値を有するにも関わらず内部短絡もなく安定に充放電出来る。また、微孔膜より高いサイクル安定性を示すことが明らかになった。更に、高率充放電特性評価では、微孔膜セパレータより高い放電特性を示した。150°C で 10 分間加熱して行った熱収縮率評価では約 4%の熱収縮率を示した。また、充電状態の電池を 150°C で 1 時間保持して行った熱安全性試験においても、内部短絡はなく安定であることが明らかになった。以上の結果より、複合不織布は高出力大型電池のセパレータとして有望であるとする。

第5章では、本研究に関する成果について述べる。

リチウムイオン二次電池用新規不織布セパレータを開発した。又、物性評価、電池特性評価、熱安全性評価より以下の成果を得た。

1. 静電紡糸法を用いて、微孔膜に近い厚みや孔径サイズ、高い空隙率を有する不織布作製に成功した。ナノファイバー不織布は、金属リチウム負極を用いても安定に充放電可能で、従来の微孔膜より優れた電池特性を示すことが分かった。電池特性は、セパレータの空隙率、透気度に依存し、空隙率と透気度が高いほど電池の出力特性の向上出来ることが明らかになった。又、安価で容易に入手できるPVAは、リチウムイオン二次電池のセパレータの素材として有望であることも分かった。
2. SiO₂と不織布を複合化することで、セパレータ耐熱性の改善が行え、有機電解液との濡れ性も改善できることが分かった。又、ガーレ値と充放電安定性の相関性検討より、ガーレ値を200秒/100mL以上にするという開発の指針を得た。コンボジット不織布を用いた電池は微孔膜を用いた電池より高いサイクル安定性や出力密度を示すことが分かった。
3. ナノファイバー不織布と酸化物担持不織布を複合することにより高熱安全性、高出力特性、自動電池生産装置に対応可能な機械強度を有するセパレータの開発に成功した。

本研究は、産業用高出力大型電池向けの新規不織布セパレータ開発に関するものである。高安全性、高出力特性が要求されるHEV、EV、電動工具、バックアップ電源など産業界用機器関連電池の進展に寄与できるものと期待している。

以 上