

MAO/NMP 溶液を用いたリチウムイオン電池用セパレータの熱安定性の向上

小牧 優太^{a)}・今井 正人^{b)}・吉野 賢二^{c)}

Improvement of thermal stability of separators for lithium-ion battery by using MAO/NMP solution

Yuta KOMAKI, Masato IMAI, Kenji YOSHINO

Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) are indispensable devices in our daily lives as a power source for various electronic devices. However, the high energy density of LIB has increased the possibility of accidents such as ignition and explosions, and higher safety is required. In this study, to improve the thermal stability of separators for lithium-ion batteries, a precursor solution (MAO/NMP) of methylaluminoxane (MAO) diluted with N-methylpyrrolide (NMP) to 1 wt% Al concentration was used for spray coating. As a result, the solution was able to improve the thermal stability by penetrating into the interior during spraying and depositing as fine polycrystals of Al_2O_3 on the micropore sidewalls. In addition, there was no increase in film thickness and little increased resistance. This method was promising for improving the performance of separators for LIB.

Keywords: Lithium-ion battery, Separator, methylaluminoxane (MAO)

1. はじめに

多様な機器やシステムの利用が急速に進む中、リチウムイオン電池 (LIB) は、軽量、長寿命、自己放電が少ない、高エネルギー密度といった利点を持ち、スマートフォンや PC、ゲーム機など、モバイル電子機器の電力源としての需要が高まり、我々の生活の中に欠かせないデバイスの一つとなっている。近年では高度な貯蔵デバイスの進歩により電気自動車にも使用されるなど LIB の応用の拡大につれて、LIB の高エネルギー密度化の要求が高まっている^{1,2)}。

LIB は正極、セパレータ、負極で構成されており、その中を液体電解液で充満させている。正極と負極の活物質がバッテリーのエネルギー密度に大きく関わるが、高エネルギー密度化に伴い、セパレータの薄膜化も求められている。不活性物質であるセパレータの薄膜化は電池内の活物質により多くのスペースを与え、電池性能の向上に役立ち、高エネルギー密度が実現される³⁾。しかし、その一方で高エネルギー密度化に伴い、発火や爆発などの事故につながる可能性が高く、より高い安全性が求められている⁴⁾。

LIB におけるセパレータは、電池の正極・負極を隔離し内部短絡を防ぎ、電解液を保持して正極-負極間のイオン電導を確保することができ、LIB の安全性や性能の重要な役割を果たしている²⁾。しかし、熱安定性が低く、セル内

の温度がセパレータの融点に近づくと寸法が小さくなり、正・負極が短絡し大電流による事故(熱暴走)につながるといった課題がある。そのためセパレータの熱安定性の向上が強く求められている⁵⁾。

セパレータの熱安定性を向上させるため、セパレータ表面へ無機粒子(Al_2O_3 , SiO_2) をポリマーバインダーでコートし、数 μm の保護膜を付けることで、収縮率を低下(10%以下)させる方法について多く報告されている。この方法でコーティングされたセパレータは、イオン輸送を確保しながら熱収縮を抑えることができるが、膜厚の増加に伴い電池のエネルギー密度が低下するという懸念がある。また、100 °C付近ではセパレータが軟化するため、保護膜は低温プロセスで作製する必要がある⁶⁾。

本研究では、新規材料であるメチルアルミノキサン(MAO)をN-メチルピロリドン(NMP)でAl濃度1 wt%に希釈した前駆体溶液(MAO/NMP)を用いて、大気圧中で大面積成膜が可能なスプレー塗布を行い、セパレータの熱安定性について調査した。

2. 実験方法

本実験で使用したセパレータについて表1に示す。原材料はポリプロピレンから製造されており、内部に微細孔が存在する多孔質のフィルムである。実用化されているセパレータのほとんどがポリオレフィン製であり、低コストで、

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電気電子工学プログラム特別教授

c) 電気電子工学プログラム教授

機械的特性と化学的安定性が優れているという特徴がある⁷⁾。

表 1：使用したセパレータのカタログ値

原材料	ポリプロピレン(PP)
膜厚(mm)	25
空隙率(%)	41
透気抵抗度(s)	620

使用した前駆体溶液は、MAOをNMPでAl濃度1 wt%に希釈して調整を行った。MAOは、近似式 $(Al(CH_3)_O)_n$ で表される有機アルミニウム化合物の混合物である⁸⁾。

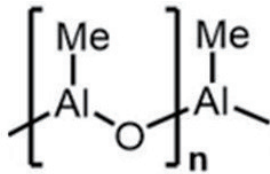


図 1. メチルアミノキサンの分子式.

試料の作製はセパレータを 55×80 mmにカットしガラスに固定し基板とした。基板全体に溶液が行き届くように大型スプレー装置の走査範囲を 70×100 mmに設定し、大気圧中で溶液供給速度を10 mL/min、キャリアガス (N_2 ガス) 流量を8 L/min、ノズル高さを200 mmの位置から溶液塗布を行った。基板温度依存性を調査するため、設定温度を $25 \sim 110$ °Cに変化させ、50回の走査を行った。

表面評価は走査型電子顕微鏡(SEM)、内部評価は透過型電子顕微鏡(TEM)、TEM/エネルギー分散型X線分析(EDX)を用いて実施した。また、熱安定性はアニール処理により評価を行った。アニール処理は、塗布後のセパレータを 20×20 mmにカットし 150 °Cで20分保持した後、処理前後の試料の寸法から式(1)を用いて収縮率を算出した。

$$\text{Shrinkage} = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (1)$$

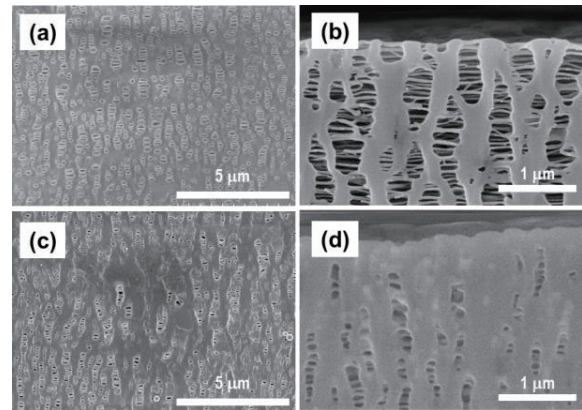
A：アニール処理後の試料の横方向の寸法

B：アニール処理前の試料の横方向の寸法

3. 実験結果

3.1 表面評価(SEM)

図2に塗布前後の試料表面の表面・断面SEM像を示す。塗布前の試料表面には延伸により形成された微細孔が観察された。また、 $70 \sim 110$ °Cで塗布した試料表面には全体を覆う堆積物は確認されず、塗布前と同様に微細孔が表面に多く現れていることが観察された。断面SEM像でも同様に、表面に堆積層は確認されないため、MAO溶液のセパレータ上への塗布は膜厚が増加しないということが示された。

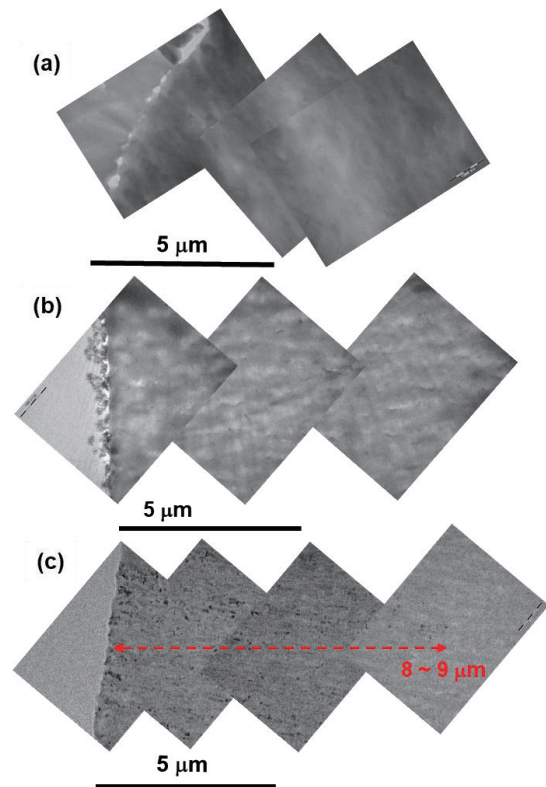


(a), (b)塗布前 (c), (d)塗布後 70°C~

図 2. 表面・断面 SEM.

3.2 内部評価(TEM, TEM/EDX)

図3に塗布前後の試料のTEM像を示す。塗布前及び室温塗布 (25 °C)では内部にコントラストは観察されなかった。 $70 \sim 110$ °Cで塗布した試料の内部には黒いコントラストが観察され、 70 °Cの試料で約 $8 \sim 9$ μm、 80 °Cでは約 $6 \sim 9$ μm、 90 °Cでは約 $6 \sim 8$ μm、 100 °Cでは $5 \sim 7$ μm、 110 °Cでは約 $4 \sim 6$ μmの深さまで確認された。塗布時の温度の上昇に伴い黒いコントラストの浸透深さは浅くなっているこ

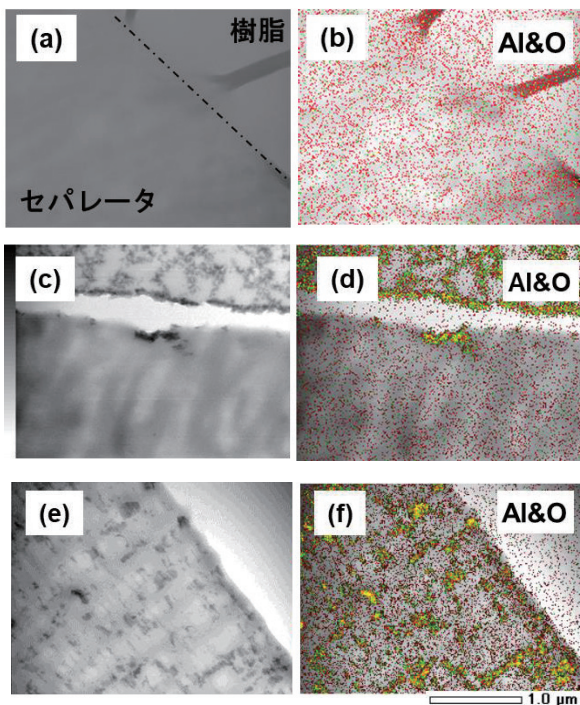


(a)塗布前 (b)25°C (c)70°C~

図 3. 塗布前後試料の TEM 像.

とが判明した。

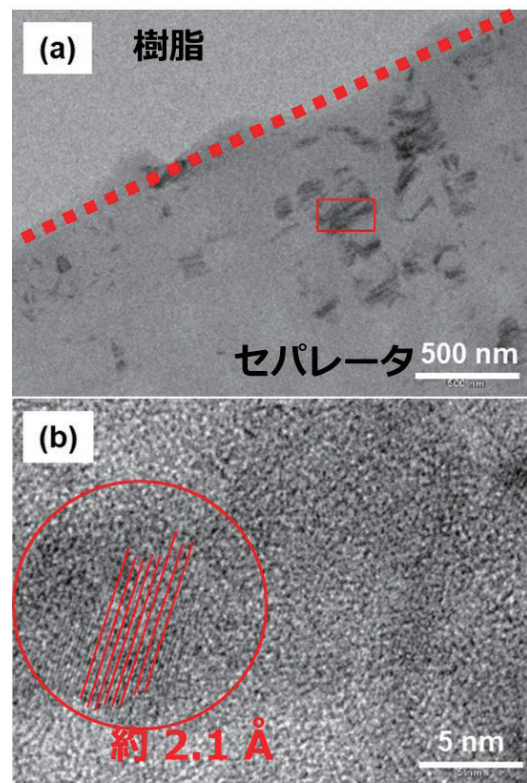
また、図4に塗布前後の試料のTEM・TEM/EDX像を示す。図4(a), (c), (e)はTEM像、図4(b), (d), (f)はAlとOのマッピングを重ね合わせたものである。塗布前の試料内部ではコントラストやAlとOの検出は確認されなかった。室温塗布では堆積層に黒いコントラストやAl と Oが検出された。70 ~ 110 °Cで作製した試料では内部に黒いコントラストとAlとOが検出された。TEM像で観察された黒いコントラストと重なり部分が一致していることから、コントラストはAlとOの析出により形成されていることが明らかとなった。これらの結果より、温度を加えながら塗布を行うと溶液は内部に浸透することが示された。



(a), (b) : 塗布前 (c), (d) : 25°C (e), (f) : 70°C~

図 4. TEM, TEM/EDX 像.

図5に断面TEM像を示す。基板温度70°C以上の試料では黒いコントラストがセパレータ内部の細孔壁に沿って析出しており、高倍率の(b)では格子像が観察された。格子面間隔は約2.1 Åであり、Al₂O₃結晶の{001}面(2.0861 Å)に対応する⁹⁾。表面・内部評価の結果から、溶液は表面上に堆積層を形成せず、セパレータ内部に浸透し、細孔壁に微細なAl₂O₃多結晶として析出していると考えられる。



(a) : 低倍率 (b) : 高倍率

図 5. 塗布後試料の断面 TEM 像.

3.3 熱安定性(アニール処理)

アニール処理後の外観写真を図6に示す。セパレータの収縮は延伸で造られた微細孔が閉塞することにより起こるため横方向のみに収縮している。塗布前の試料の外観は半分溶融し、白色から透明になっていることが観察された。対して、塗布後の試料では形状を保ち白色であった。PPの融点が160°Cであるため、溶液塗布により溶融を抑えられたと考えられる。

150°C, 20分加熱			
	アニール前	塗布前	
塗布前			
塗布温度	25 °C	70 °C	80 °C
塗布後			
塗布温度	90 °C	100 °C	110 °C
塗布後			

図 6. アニール処理後の外観写真.

アニール処理より得られた収縮率のグラフを図7に示す。塗布前の試料のアニール後は38%の収縮率を示した。25~110℃で塗布した試料のアニール後の収縮率はそれぞれ、21, 26, 29, 30, 29, 32%を示し、各試料で熱安定性に効果があることが示された。今回作製した試料の中で塗布時の温度が低温側(25, 70℃)であると、熱安定性向上の効果が大きいということが明らかになった。これらの結果から、MAO溶液を塗布することにより、セパレータの熱安定性を向上することが示された。

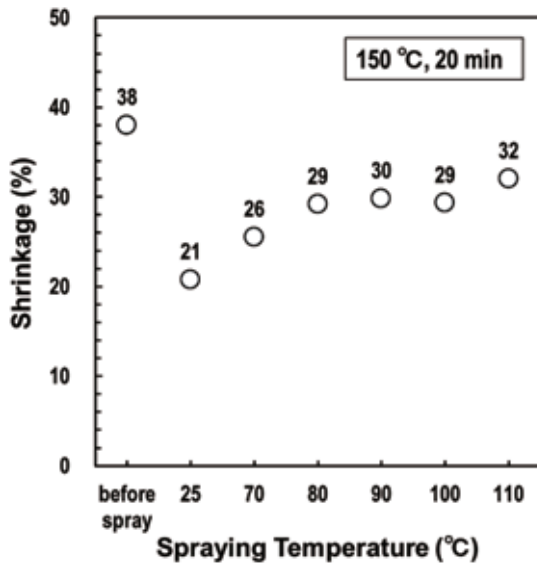


図7. アニール後(150℃, 20分)の収縮率比較.

4. 考察

図8に Al_2O_3 析出のメカニズムを示す。TEM測定より室温では表面に堆積層が形成された。基板温度の増加にしたがって内部への浸透深さが浅くなることから、 Al_2O_3 が析出する深さは、浸透溶液の溶媒の蒸発によって決められていることが示された。アニール処理の結果からMAO/NMP溶液を塗布することで、熱安定性を向上させる効果があることを突き止めた。これは、TEM・TEM/EDXで示したように、セパレータ内部の細孔壁に析出した Al_2O_3 の多結晶が、熱安定性向上の効果をもたらしていると考えられる。また、塗布時に低温であると熱安定性の効果が増した。したがって、収縮率と溶液の浸透深さが関係していると考えられる。また、室温塗布で形成された表面

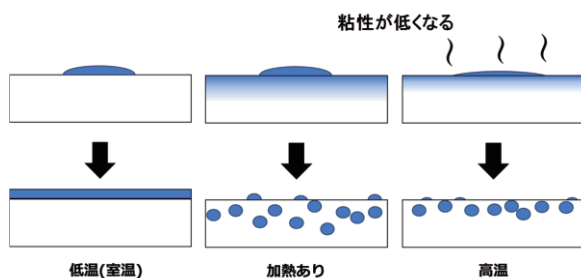


図8. Al_2O_3 析出のメカニズム.

の堆積層は剥離しやすく脆いため、保護膜として適さないと考える。

5. 結論

SEM測定より、基板温度70℃以上では表面を覆う堆積層を形成せず、膜厚が増加しないことを明らかにした。また、TEM, TEM/EDX測定、アニール処理より、セパレータ内部の細孔壁に微細な Al_2O_3 多結晶が析出し、深く浸透することで熱安定性が向上することが判明した。

MAO/NMP溶液を用いたスプレー塗布は、膜厚を増加させずに熱安定性を向上できるため、LIB用セパレータの性能向上のための有望な手法であることが示された。

参考文献

- 1) Lupeng Zhang, Xinle Li, Mingrui Yang, Weihua Chen: High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective, *Energy Storage Materials*, Vol.41, pp.522-545, 2021.
- 2) Xingyi Zhang, Qingwei Sun, Cheng Zhen, Yinghua Niu, Yupei Han, Guangfeng Zeng, Dongjiang Chen, Chao Feng, Ning Chen, Weiqiang Lv, Weidong He: Recent progress in flame-retardant separators for safe lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, Vol.37, pp.628-647, 2021.
- 3) Shijie Zhong, Botao Yuan, Zhaoxu Guang, Dongjiang Chen, Qun Li, Liwei Dong, Yuanpeng Ji, Yunfa Dong, Jiecai Han, Weidong He: Recent progress in thin separators for upgraded lithium ion batteries, *Energy Storage Materials*, Vol.41, pp.805-841, 2021.
- 4) Peiyi Sun, Roeland Bisschop, Huichang Niu, Xinyan Huang, A review of battery fires in electric vehicles, *Fire technology*, Vol.56, pp.1361-1410, 2020.
- 5) Jiayi Li, Yizhuo Zhang, Rong Shang, Chen Cheng, Yan Cheng, Jianxin Xing, Zhenzhen Wei, Yan Zhao: Recent advances in lithium-ion battery separators with reversible/irreversible thermal shutdown capability, *Energy Storage Materials*, Vol.43, pp.143-157, 2021.
- 6) Fenfen Wang, Xinyou Ke, Kang Shen, Lei Zhu, Chris Yuan: A Critical Review on Materials and Fabrications of Thermally Stable Separators for Lithium Ion Batteries, *Advanced Materials Technologies*, Vol.7, 2100772, 2022.
- 7) Ali Davoodabadi, Congrui Jin, David L. Wood III, Timothy J. Singler, Jianlin Li: On electrolyte wetting through lithium ion battery separators, *Extreme Mechanics Letters*, Vol.40, 100960, 2020.
- 8) E. Y.-X. Chen, and T. J. Marks: Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure-activity relationships, *Chem. Rev.*, Vol.100, pp.1391-1434, 2000.
- 9) V. Tsirelson, M. Antipin, R. Gerr, R. Ozerov and Y. Struchkov: Ruby structure peculiarities derived from X-ray diffraction data localization of chromium atoms and electron deformation density, *Physica Status Solidi A*, Vol.87, pp.425-433, 1985.