

## リチウムイオン2次電池用セパレータ開発動向

東レ株式会社 フィルム研究所 石原 毅

**要旨** リチウムイオン2次電池において正極と負極を絶縁する目的でセパレータが使用されている。セパレータの構造と安全性/充放電特性の関係を示すと共に、セパレータの構造分析を通じた最新の開発状況を報告する（本稿は、2016年12月15日に開催された弊社主催「第2回蓄電池ユーザーズミーティング」での、特別講演を基に構成したものです）。

### 1. リチウムイオンバッテリー(LIB)の概要

#### 1-1. 市場動向

LIB市場に関する調査によると、2020年には、高容量化が進んだEV/PHEVのマーケット、および民生用のマーケットがより高いエネルギー密度の分野で伸びると予測されている。こうした高容量化の流れがある一方、出力特性を要求するHEV用途もあり、高出力と高容量化の二つのトレンドがある。

市場の規模から判断した場合、円筒とパウチの用途がEV/PHEVにおいては約50%以上、民生においては約90%以上のマーケットを占めるであろうと予想されており、我々もこうした用途を中心に電池の高容量化がさらに進んでいくと考え、高容量化に適したLIBセパレータの開発を進めている。

#### 1-2. LIBの構成とセパレータの機能

セパレータはLIBの中で、負極と正極の間に挿入され使われている。図1に代表例として、円筒の電池を示す。通常の電池においては、電気絶縁性を担保するという最も基本的な能力を発揮する必要がある。同時に、リチウムイオンがこのセパレータを通して移動することで電池が機能することから、短期的な出力特性のみならず、長期的な寿命で透過性を担保することが当然ながら必要となる。

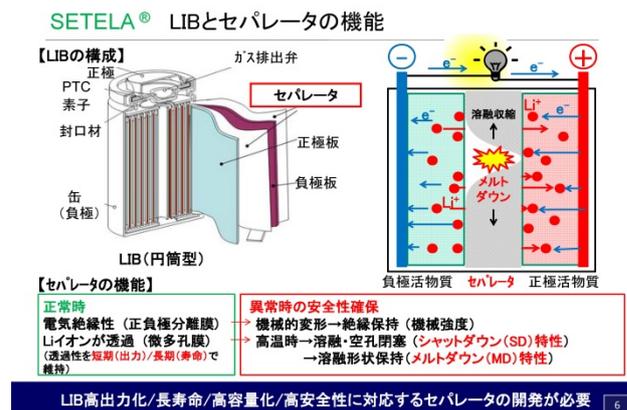


図1 LIB構造とセパレータの機能

通常時の電池機能に加えて、異常時の安全性確保という点から、電池が異常になった場合に、セパレータとして果たすべき機能が三つある。一つ目が、電池に機械的変形が加わった場合にも電極間の絶縁性を保つという「機械的強度」、二つ目が、何らかの異常反応が起こって電池内に高温な条件が発生した場合、セパレータの穴が塞がり、電極間のリチウムイオンの流れを停止して安全に電池の機能を止める「シャットダウン(SD)機能」、三つ目が、リチウムイオンの流れを遮断した後、さらに電池内の温度が上がった場合においても電極間の短絡を防ぐという機能、熔融形状保持性、「メルトダウン(MD)特性」である。

#### 1-3. LIBセパレータの種類

セパレータの主な作り方として、湿式法と乾式法がある(図2)。

SETELA® LIBセパレータの種類

	湿式	乾式
プロセス	二軸延伸 熱処理 キャスト	巻取 巻出 巻取 インフレーション(チューブラー法) 熱処理 延伸
孔構造 (SEM)	表面 TD MD 断面 MD 微細孔	表面 TD MD 断面 TD MD 直進孔
強み	低温シャットダウン特性、 高強度・均一構造	低抵抗、低TD熱収



湿式:均一構造・高強度・低温シャットダウン特性が強み

引き伸ばされたフィブリルが発達し、厚み方向に真っすぐな孔（直進孔）構造が形成されている。乾式法が孔の開いている部分と開いていない部分が交互に並ぶような構造になっているのに対し、湿式法は、均一な構造が面内、断面に形成されているという特徴を有している。湿式法は乾式法と比べて、強度面に優れ、孔構造も緻密になっているので、非常時に孔が閉塞するシャットダウン機能も低温にて高速に働く。乾式は直進孔が存在することから、電池に組み込んだ際の抵抗値が低い特徴を持っており、また、一軸延伸なので、フィルムの幅方向に関して収縮しにくい長所を持つ。

図 2 代表的な LIB セパレータの特徴

乾式法は樹脂だけで微多孔膜を作る方法で、一例として、一軸延伸によって作るプロセスを紹介する。溶融した樹脂をインフレーション法（チューブラー法）により、薄いフィルムを形成し、これを切りながら巻き取って、原反を作る。この原反を熱処理等で安定化させ、特殊な延伸条件下で一軸方向に延伸しながら開孔させ、製膜する方法である。

一方、当社製品セパレータフィルム SETELA（セティーラ）（詳細後述）は湿式延伸プロセスで作っている。先ず、原料となる樹脂と溶剤を溶融混練し、板状シートを作製する。次に、本シートを延伸することで、微多孔を形成する。その後、投入した溶媒を洗浄して除去し、乾燥、熱安定化を施した後、製品として巻き取るというプロセスである（図3）。原料樹脂の組成、延伸・安定化条件により、物性をコントロールする。

SETELA® 湿式延伸プロセス概要

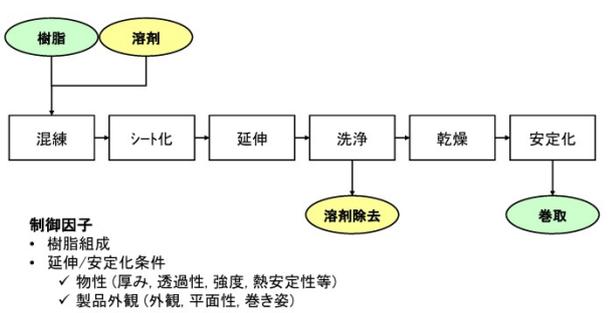


図 3 湿式延伸プロセス概要

図 2 に、SEM 断面写真を示す。MD が長手、TD が幅、ZD が厚み方向である。乾式法については、インフレーション法の特徴として、樹脂の間に長手方向に

2. セパレータフィルム SETELA（セティーラ）

当社製品「SETELA（セティーラ）」は世界初ポリエチレンゲル延伸微多孔膜で、図 4 左の AFM 像 (5 μm □) に示す通り、繊維状のポリエチレンフィブリルで構成され、貫通孔でありながら微細なネットワークをつくっている点が特徴で、流量径で約 20~100nm サイズの均一な微細孔が開いている。「不織布と似ている」という指摘も多いが、一般的な不織布に比べるとフィブリル径が細く、また延伸によってポリエチレンのフィブリルが形成されることから、不織布と違って強度面で著しく高いという特徴を持っている。厚みは 5~25 μm までの製品をラインナップしている。

SETELA® ホリエチレン微多孔膜 “セティーラ”

**世界初のPEゲル延伸による微多孔膜**

- 貫通微細孔ネットワーク
- 均一微細孔(平均流量径:0.02~0.1 μm)
- 薄膜高強度(厚み:5~25 μm)
- LIB電池の安全性・信頼性を担保
  - >シャットダウン特性(熱暴走抑制)
  - >メルトダウン特性(高温での絶縁性維持)
  - >機械強度(変形に対する絶縁性維持)

**SETELA 商標コンセプト**

分離機能と膜構造の特徴を示す  
語源はラテン語とし独自性を主張

↓

SE: 離れた・離す  
+  
TELA: 織物、微細組織、蜘蛛の巣状構造

図 4 ポリエチレン微多孔膜 “セティーラ”

この膜をリチウムイオン電池用のセパレータとして用いた場合には先に述べた構造上の特徴が生かされ、優れた電池性能に寄与するだけでなく、電池の安全性、信頼性を担保するという一方で、以下の三つの特徴を

持つ。一つ目がシャットダウン特性。リチウムイオン電池の中で異常反応が起きた場合に熱暴走を抑止する機能として組み込まれている。二つ目がメルトダウン特性。これは、高温になった場合でも絶縁性を維持できる機能である。三つ目が、電池の中に用いられた場合に何らかの力がかかり変形した場合にも、電極間の絶縁性を維持することができる機械的強度を持つことである。

このような特徴を持つポリエチレン微多孔膜だが、商標名は「SETELA (セティーラ)」と名付けている。これは構造から考えて、分離機能と膜構造の二つの特徴があることからラテン語を用いて組み合わせた造語で、「SE」は「離れた」「分離する」、「TELA」は「織物」「微細構造」の意味から取った。

SETELA の基となる技術は、1984 年ポリエチレンのゲル延伸による微多孔膜作製技術の開発に遡る。開発当時は分離膜として、フィルタなどの用途開発を進め、7 年ほど用途探索および連続製膜技術開発を行っていたところ、1991 年に電池メーカーから LIB セパレータに使えないかという提案を受け、事業化にたどり着いた。これが世界で初めて開発された LIB になり、初めて採用されたケースとなる。

### 3. セパレータ物性による電池特性の改良

当社製品「SETELA (セティーラ)」について、図 5 に示す幾つかの観点からまとめたものを紹介する。

#### セパレータ物性による電池特性の改良： LIB 高出力化/長寿命化/高容量化/高安全化

1. LIB の高出力化、長寿命化
  - ✓ 微細孔制御 (高出力、長寿命)
  - ✓ 樹脂設計 (長寿命)
2. LIB の高容量化
  - ✓ セパレータ薄膜化 (高エネルギー密度化)
  - ✓ 耐圧縮性改善 (高エネルギー密度化/長寿命の両立)
3. LIB の高安全化
  - ✓ 積層化技術 (シャットダウン特性 (低温、急速))
  - ✓ 積層化技術 (メルトダウン特性 (高温特性))

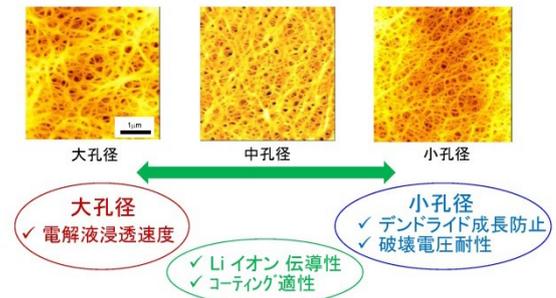
図 5 セパレータ物性による電池特性の改良

#### 3-1. LIB の高出力化・長寿命化

当社の微多孔膜は、製法によって大孔径～中孔径～小孔径を作り分けることができる。孔径を大きくする

と、電池に組んだ場合の電解液の浸透速度が上がる傾向がある。一方、小孔径では、電池に使った場合にデンドライト (dendrite: 樹枝状結晶) の成長が防止され、また破壊電圧が上がる特徴がある (図 6)。

#### SETELA® 孔径制御によるセパレータ特性制御



電池用途において顧客優先要求事項に対応して細孔径を制御

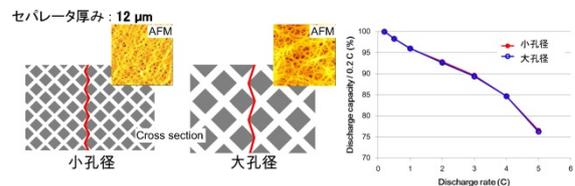
図 6 孔径制御によるセパレータ特性制御

図 7 に、高出力化に関する孔径の影響を示す。孔径 (平均流量径) が大きくなる (約 1.7 倍) と気体透過性は良くなり (約 1.3 倍)、ほぼ同等のインピーダンス (約 1.1 倍) を示す。また、小孔径と大孔径を比べた場合、容量保持に関しては変わらないという結果が得られており、リチウムイオンの拡散性に関しては、孔径の影響は小さく、曲路率という形状の複雑性によって支配されている。結論として、小孔径でも高出力化について対応可能と考えている。

#### SETELA® 高出力化 (小孔径の影響)

Tested cell : 320 mAh pouch cell, LCO/Gr, 4.35 V. 小孔径サンプルを標準として比較

	平均流量径	空孔率	気体透過性	AC インピーダンス (@ 1 cycle)	AC インピーダンス (@ 400 cycles)
小孔径	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
大孔径	1.7	1.0	1.3	1.1	1.2



✓ Liイオン拡散性には曲路率が重要、孔径サイズは影響せず

小孔径: 高出力化に対応可能

図 7 電池出力特性に対する孔径の影響

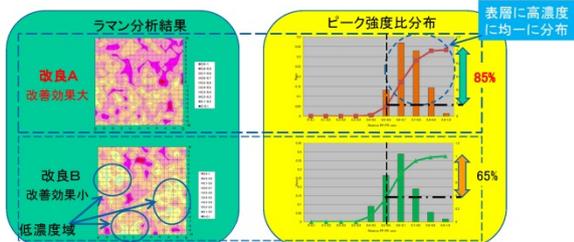
寿命に対する孔径の影響について、同じセパレータを用い、サイクル試験により調べた結果を、図 8 に示す。横軸にサイクルの回数、縦軸に容量を取っており、400 サイクル後のインピーダンスを比較した場合、大孔径のサンプルにて劣化が進行した現象が見られた。



りも高濃度側の比率を求めると改良品 A は約 85%、改良品 B は約 65%となり、改良品 A では添加された樹脂がセパレータの表層に高比率で均一に存在し、耐久性が改善されたと考えられる。

**SETELA® 長寿命化 (ラマン分析結果)**

- 耐久性の改善されたサンプル(改良品A): 添加樹脂が面内に、より均一に分布  
⇒ 添加樹脂が高比率で均一に存在することで耐久性が改善



- セパレータ10mic四方をマッピング。添加した樹脂由来のピークとポリエチレンピークとの相対強度をグラフ化。
- ピーク強度(添加樹脂/ピーク強度(ポリエチレン))
- 最も高濃度の部分を標準(強度 1.0、最も明るい部分)として、グラフ化

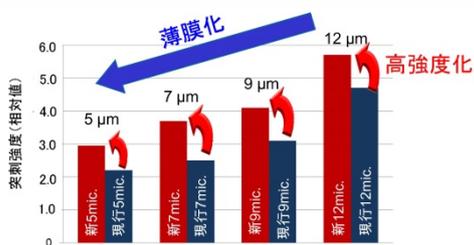
Copyright © 2016 Toray Battery Separator Film Co., Ltd.

図 11 顕微ラマン法によるセパレータ表面構造解析

3-2. LIB の高容量化

図 12 は、12 $\mu$ m 以下の薄膜セパレータの突刺強度(針状のもので押した際の破膜強度(相対値))を示した。当社では膜厚 5~25 $\mu$ m をラインナップとして持っており、これまでは 12 $\mu$ m が主流だったが、今後、電極を電池の中に多く入れたいという要望から、5 $\mu$ m のセパレータを求めるユーザーの方が増えるの見込みである。この様な背景の基、樹脂設計や延伸法を改良し、強度について従来品比 20~30%UP、9 $\mu$ m 品とほぼ同等の強度を 5 $\mu$ m 品で達成したというのが最近の進捗である。

**SETELA® 高容量化(薄膜/高強度化)**



- 高容量化のために、LIB内の電極体積増加が要望されており、セパレータの薄膜化要望が高まっている
- 樹脂設計見直し及び延伸技術の改良により従来製品比で高強度薄膜品を開発

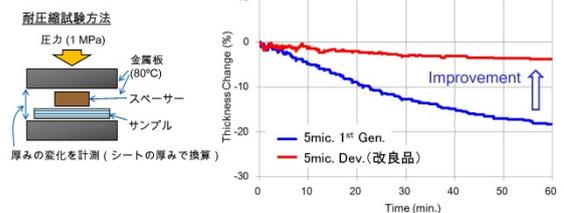
強度向上により、安全性(耐衝撃性)を確保しつつ、高容量化に対応

図 12 薄膜品による高強度化検討

また、高容量化を進めるに当たり、単位体積当たりの電気容量の大きい電極材料を用いる方法があり、こ

のような電極材料は充放電に伴って電極の体積膨張を伴う傾向がある。セパレータに圧縮応力がかかることから、セパレータの耐圧縮性検討として、プレス試験による模擬実験を実施した(図 13)。改良 5 $\mu$ m 品において、80 $^{\circ}$ C、1MPa で押し続けても膜厚はほぼ変化せず、耐圧縮性に優れることを確認した。

**SETELA® 高容量化(セパレータの耐圧縮性)**



- 高容量化のため負極にSi添加等の技術が検討され、充放電時の電極体積変化が従来の電極よりも増大  
→ 充放電時にセパレータに繰り返し圧縮がかかる  
→ プレス試験による模擬実験を実施
- 高温/高圧下、耐圧縮性に優れた膜厚が変化しにくい薄膜セパレータを開発  
⇒ 高容量電池において寿命向上を目指す

Copyright © 2016 Toray Battery Separator Film Co., Ltd.

図 13 セパレータの耐圧特性について

4. 総括

今後進む LIB の高出力化、長寿命化、高容量化、高安全化に寄与するセパレータ開発を進めていく(図 14)。

**SETELA® 総括**

- LIBの高出力化/長寿命化/高容量化/高安全化に寄与するセパレータを開発中
- LIBの高容量化対応セパレータとして、下記開発を進行
  - 高出力化/長寿命化: 微細孔制御及び樹脂設計(耐酸化性樹脂添加)
  - 高容量化: 薄膜高強度(強度向上、耐圧縮性付与)
  - 高安全化: 積層化技術(低温SD化、高温MD化)
- セパレータ構造分析:
  - ラマン分光法による樹脂分布の可視化
  - 断面SEMIによる構造可視化
  - 電池性能を理解する上で重要なツール
  - ⇒ 最新分析手法を活用し、次世代セパレータ開発を加速する

Copyright © 2016 Toray Battery Separator Film Co., Ltd.

図 14 総括

高出力化と長寿命化に関しては、細孔の制御と樹脂設計の最適化でニーズに合わせた提案をしたいと考えている。また、電池の高容量化手法として、単セル当たりの電極量を増やすというアプローチには高強度薄膜品の展開を進めている。本稿では省略したが、高安全化に関しては、積層化技術を用いた SD 温度の低温化及び MD 温度の高温化、二つのアプローチでより安全な電池システムへの提案を検討している。

今回の発表でも幾つか、最新の分析手法を活用した開発例を示した。ラマン分光法によりセパレータの構造解析を行い、セパレータ表面構造と高寿命化の関係を明らかにすることができた。また、断面 SEM によりセパレータの構造を可視化し、製造方法の違いによる構造/物性差を明らかにした。今後、東レリサーチセンターの最新分析手法等を活用し、次世代のセパレータ開発を進める。

**石原 毅 (いしはら たけし)**

東レ株式会社 フィルム研究所

〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2-1-1

日本橋三井タワー