— Article —

ポリアクリロニトリル (PAN) ナノファイバー不織布セパレータを用いた
リチウムイオン電池の特性田中政尚^{a,c,*}, 趙 泰衡^a, 中村達郎^a, 多羅尾 隆^a, 川部雅章^a, 境 哲男^{b,c,*}^a 日本バイリーン株式会社 (〒306-0213 茨城県古河市北利根7)^b 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター (〒563-8577 大阪府池田市緑ヶ丘1-8-31)^c 神戸大学大学院工学研究科 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)Electrochemical Performances of Polyacrylonitrile Nano-fiber based
Nonwoven Separator for Lithium Ion BatteryMasanao TANAKA,^{a,c,*} Tae-Hyung CHO,^a Tatsuo NAKAMURA,^a Takashi TARAO,^a
Masaaki KAWABE,^a and Tetsuo SAKAI^{b,c,*}^a Japan Vilene Co., Ltd. (7 Kita-Tone, Koga, Ibaraki 306-0213, Japan)^b National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai (1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan)^c Graduate School of Engineering, Kobe University (1-1 Rokkodai-cho, Nada, Kobe, Hyogo 657-8501, Japan)

Received July 27, 2010 ; Accepted September 28, 2010

Two types of polyacrylonitrile (PAN) nano-fiber based nonwovens as separator for lithium ion battery, which consist of different fiber diameters, have been developed by an electrospinning technique. SEM observation exhibited that the electrospun PAN nano-fibers had homogeneous thicknesses, and their diameters were around 250 and 380 nm. The physical, electrochemical and thermal properties of the PAN nonwovens were characterized. The nonwovens possessed homogeneous pore size distribution with similar pore sizes to a polyolefin membrane separator. Moreover, they showed higher porosities, lower Gurley values than that of the polyolefin one. Cyclic voltammetry revealed that they were electrochemically stable in the voltage range of -0.5 to 4.5 V vs. Li^0/Li^+ . They showed higher ionic conductivities than that of the polyolefin one in the temperature range of -10 to 60°C . Any internal short circuit was not observed for cells using them during charge-discharge tests. Cells using them showed better cycleabilities than that with the polyolefin one at -10 and 30°C . Besides, they showed better rate capabilities than a cell with the polyolefin one.

Key Words : Nano-fiber, Nonwoven Separator, Lithium Ion Battery, Electrospinning

1 緒 言

近年、リチウムイオン電池（二次電池）は、携帯電話、ノートブック型パソコンなどの民生用小型機器の電源、最近では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、高出力などの電池特性はもちろん、同時に高い安全性（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（特性）は使用するセパレータの厚さ、空隙率、透気度などの構造と密接に関連する¹⁾。ポリオレフィン系微孔膜は、耐化学薬品性、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ものの、空隙率においては約40%と低い²⁾、また、有機電解

液との親和性などの問題も有する³⁻⁵⁾。

一方、不織布を用いたセパレータはアルカリ系二次電池（Ni-Cd, Ni-MH電池）では幅広く用いられている。不織布のセパレータは、空隙率が微孔膜セパレータに比較して高く（50～90%）、リチウムイオン電池の高出力化に有効であると考えられるものの、一般的に基材が厚く、空孔サイズが大きいため、リチウムイオン電池に应用を考えた場合、微短絡の容易な発生、エネルギー密度の低下などの問題からリチウムイオン二次電池のセパレータとしてはあまり検討されていない。不織布の孔径、厚さ低減には、使用する繊維の細繊維化が重要な課題となる。しかし、現状でのポリオレフィン系繊維の最小繊維径は約1 μm レベルであり、繊維径が微孔膜の平均孔径より大きいため、通常の不織布に用いられる一般的な繊維原料、製法により作製された不織布は、リチウムイオン電池用セパレータへの応用は困難であった^{4,6,7)}。

前述のように、繊維径はリチウムイオン電池へ不織布からなるセパレータを応用させるために非常に重要であると考えられる。最近では、エレクトロスピンニング法によるナノサイズの繊維径を有する不織布の研究、実用化の検討が盛んに、多方面の用途で試みられている⁸⁾。我々は、エレクトロスピンニング法によって微孔膜セパレータに近似する厚さ、及び孔径サイズを持つポリアクリロニトリル (PAN) ナノ繊維不織布セパレータを作製し、リチウムイオン二次電池のセパレータとしての評価を行った。ここでは、PAN ナノファイバーからなる不織布セパレータの作製方法、熱及び電気化学特性に関する報告を行う。

2 実験

重量平均分子量 50 万の PAN を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) (沸点: 153 °C) に濃度 10.5 mass % となるように溶解させ、紡糸原液 (粘度: 1200 mPa·s) を用意した。

PAN ナノファイバーの紡糸に Fig. 1 に示すようなエレクトロスピンニング装置を用いた。装置は、紡糸用ポリマー溶液貯蔵部、押し出し機、内径が 0.4 mm のステンレススチール製針状紡糸ノズル、溶液に高電圧を印加するための高電圧電源、繊維集積のための対向電極からなる。対向電極は、ガラスクロスにポリテトラフルオロエチレン及び導電性粒子を含浸し、焼成した捕集体を用いた。また、紡糸ノズルの先端と捕集体の捕集表面との距離は 80 mm とした。

用意した PAN 紡糸原液を、マイクロフィーダーを用いて紡糸ノズルから紡糸原液を 1 g h⁻¹ の量で吐出した。このとき、高電圧電源で紡糸原液に 14 kV の電圧を印加して、吐出した紡糸原液に電界を作用させて繊維化し、捕集体上に集積させ平均繊維径 380 nm の PAN ナノファイバー不織布を作製した。このときの紡糸時雰囲気は温度 26 °C、相対湿度 23 % に調整した。この後、作製したナノファイバー不織布をアルミニウム製フレームに貼り付け、温度 160 °C に設定したオーブン中で 10 分間熱処理を行うことにより、静電紡糸繊維中に残留する DMF 溶媒を除去した後、厚さ調整を行い、ナノファイバー不織布セパレータを作製した。次に、紡糸時雰囲気を温度 26 °C、相対湿度 13 %、更に吐出条件を 0.65 g h⁻¹ に変更し、その後の熱処理、厚さ調整を 380 nm のものと同条件で行い、平均繊維径が 250 nm のセパレータも作製した。上記 2 種類の繊維径で 4 種類の PAN 不織布セパレータを目付と密度を調節し作製した。Fig. 2 に平均繊維径 380 nm のセパレータの電子顕微鏡写真 (SEM) を示す。

SEM (Miniscope TM-1000, Mitsubishi, Japan) を用いて PAN ナノファイバー不織布の繊維径を測定した。透気度

(Gurley) は、Gurley type Densometer (Yasuda Co., Japan) を用いて JIS P8177 に基づいて測定を行った。

PAN ナノファイバー不織布の平均孔径は Automated Perm Porometer (Porous Materials, Inc., USA) を用いて測定を行った。バブルポイント法とは、膜を液体で満たした状態で気体の透過挙動を測定し、膜にある最も大きな孔の大きさを評価する方法である。なお、孔径サイズは次式から求められる。

$$D = 4\gamma \times \cos \theta / P \quad (1)$$

ここで D は孔径の直径 (サイズ)、 P はバブルポイントの圧力、 γ は液体の表面張力、 θ は液体-固体の接触角である。

セパレータの熱特性については、Thermo plus 8230 (Rigaku, Japan) を用いて Celgard® 2400 (以下 PP 微孔膜) と PAN ナノファイバー不織布 (以下 PAN 不織布) の示差走査熱量 (DSC) により測定した。測定は、40 - 300 °C の温度範囲で 5 °C min⁻¹ の昇温速度にし、空気中で行った。

電解液との濡れ性は、動的接触角計 (DAT1100, Fibro system ab, Sweden) を用いて時間経過に伴う接触角変化を測定し評価した。

120 °C で 8 時間真空乾燥した PAN 不織布をセパレータとし、正極に LiCoO₂ 電極、負極にグラファイト電極を用いて作製した 2032 型コインセルを用いて電気化学特性評価を行った。正極は、LiCoO₂ (Tanaka Chemical, Japan) とケッチンブラック及びポリフッ化ビニリデンを (90 : 5 : 5 重量比) *N*-メチルピロリドンを用いて混合スラリーとし、アルミホイルに塗工した後 140 °C で乾燥し正極シートを作製。次に正極シートを圧延した後、直径 12 mm の円状に打ち抜いて使用した。負極には、市販のグラファイト電極 (Hohsen, Japan) を使用した。電解液には 1M LiPF₆ EC/DEC (1 : 1 容積比) を用いた (Kishida Chemical, Japan)。

Fig. 1 Schematic depiction of equipment for electrospinning.

Fig. 2 SEM photographs of (a) PAN nano-fiber nonwoven and (b) the Celgard® 2400.

3 結果と考察

3.1 PAN ナノファイバー不織布の物性評価

エレクトロスピンニング法によるPAN不織布の物性評価結果とPP微孔膜の物性値をTable 1に示す。一般的に不織布セパレータの厚みと孔径サイズは、繊維原料の繊維径に依存する。通常の不織布製セパレータは、繊維径1 μm 以上の繊維を用いているため、厚さが80 μm 以上でも平均孔径が5 μm 以上と大きい。そのため、充放電時にリチウムデンドライトが成長し内部短絡が発生する恐れがあり、リチウムイオン二次電池セパレータとしての使用は出来ない。一方、PAN不織布は極細繊維径(250 nmと380 nm)からなるため、厚さ25–35 μm 、平均孔径0.17–0.38 μm で一般的なポリオレフィン系微孔膜に近い値を有することが分かる。電池のサイクル特性やレート特性は、セパレータの空隙率とGurley値に依存する。空隙率は電解液の保持量に密接に関係し、高い空隙率を有するセパレータは、より多くの電解液を保持することが可能となり、より高いイオン伝導性⁵⁾とサイクル特性を示すことが知られている。また、Gurley値は、セパレータのイオン抵抗と密接に関連し、低いGurley値は低いイオン抵抗を意味する⁹⁾。従って、PANナノファイバー不織布は、従来のPP微孔膜と比較して、高い空隙率を有し、非常に低いGurley値を有することより、良好な電池特性を示すことが推測出来る。

Fig. 3にPP微孔膜とPAN不織布の示差走査熱量(DSC)法により測定した熱量変化を示す¹⁰⁾。PP微孔膜より、163 $^{\circ}\text{C}$ でポリマー溶融による吸熱ピークが認められた。一方、PAN不織布からは250 $^{\circ}\text{C}$ まで熱量変化は観察出来ず、253 $^{\circ}\text{C}$ と284 $^{\circ}\text{C}$ で発熱ピークが観察された。いずれの発熱ピークもPANの酸化反応のために現れたものと考えられる。以上のことからPAN不織布はPP微孔膜より熱安定性が高いと考えられる。

セパレータの電解液への濡れ性は電池作製時の電解液注液性や電池の充放電時における電極の体積膨張、収縮による電解液の保持量に大きく影響するため、濡れ性の良いセパレータが求められている。Fig. 4に時間経過におけるPP微孔膜と電解液及びPAN不織布と電解液の接触角変化を示す。PP微孔膜は63 $^{\circ}$ の初期接触角を示し、時間が経過しても接触角の変化は見られなかった。一方PAN不織布は、PP微孔膜より低い48 $^{\circ}$ の初期接触角を示し、時間の経過に伴って段々低くなり0.3秒後21 $^{\circ}$ の接触角を示した。以上の結果より、PAN不織布の濡れ性がPP微孔膜より高いことが分かる。

3.2 PAN不織布の電気化学特性評価

サイクリックボルタメトリー(CV)法を用いてPAN不織布(PAN No.1)の電気化学的安定性評価を行った。CV測定は、ワーキング電極に白金板、カウンター電極に金属リチウムを用いた2032型電池を用い、リチウム酸化還元電位に対して–0.5–4.5 Vの電位幅で、0.1 mV sec^{-1} のスキャン速度で測定を行った。Fig. 5に示すように、PAN分解由来の酸化還元ピークは観測できず、–0.5 Vと0.6 V付近でリチウムの析出・溶解由来のピークが観測された。以上の結果より、PAN不織布はリチウムイオン二次電池の作動電圧範囲で安定であることが分かる。

Fig. 6にPAN不織布の導電率測定結果を示す。導電率測定は、金属リチウム電極の間にPAN不織布を挟んで作製した電池を用い、–10–60 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で交流インピーダンス法により測定した。比較のため、PP微孔膜を用いて同様な試験を行った。セパレータは正極と負極を分離する電池には必須不可欠な部材であるが、セパレータの存在によりリチウムイオンの拡散が阻害され、電池のバルク抵抗は6倍以上高くなる¹⁾。従って、電池の出力特性や寿命特性を向上するために、導電率の高いセパレータが求められている。セパレータの導電率測定結果より、PAN不織布は測定温度範囲内で、PP微

Table 1 Physical property of the polypropylene membrane and the PAN nonwovens.

Property	Celgard®2400	PAN No.1	PAN No.2	PAN No.3	PAN No.4
Composition	PP	PAN	PAN	PAN	PAN
Thickness, μm	25	33	35	25	30
Pore size, μm	< 0.1	0.28	0.38	0.18	0.17
Porosity, %	40	64	76	64	56
Gurley, s 100 cm^{-3}	730	7	3	9.5	11
Fiber diameter, nm	–	380	380	250	250

Fig. 3 Thermal properties of the polypropylene membrane and the PAN nonwoven.

Fig. 4 Variations of contact angles between separators and electrolyte depending on the time.

Fig. 5 Cyclic voltammogram of a cell with the PAN nonwoven in the voltage range of -0.5 to 4.5 V vs. Li^0/Li^+ .

Fig. 6 Ionic conductivities of the Celgard® 2400 and the PAN nonwovens.

孔膜より高い導電率を示すことが分かった。また、同じPAN不織布でも空隙率が高く Gurley 値の低い PAN No.2の方がNo.3より高い導電率を示したことからセパレータの導電率は、その空隙率と透気度に密接に関連し、空隙率と透気度が高いほど導電率が高いと考えられる。

従来の不織布は、緒言で述べたように平均孔径が大きく、孔径分布も従来の微孔膜セパレータに比べブロードな分布を持つ。この性質から、充放電時のリチウムデンドライト成長により内部短絡が起こりやすい。以前我々が報告したように、従来製法による不織布セパレータは、金属リチウム負極を用いた電池は勿論、グラファイト負極を用いた電池においても、充電時リチウムデンドライト成長による微小短絡が発生し、安定的に充放電を行うことが出来なかった¹¹⁾。Fig. 7に LiCoO_2 正極、金属リチウム負極、PAN不織布 (PAN No.1)を用いた電池で、 $3 - 4.2$ V 電圧範囲、 0.2 C のレートで行った充放電試験結果を示す。Fig. 7-aに示すようにPAN不織布は金属リチウム負極を用いた電池系でも微小短絡の発生がなく、安定的に充放電できることが分かった。更に、PAN不織布を用いた電池は、ほぼ100%の充放電効率を示し、20サイクル後も大きな容量低下もなく良好なサイクル特性を示した (Fig. 7-b)。このようなPAN不織布を用いた電池の安定な充放電特性は、PAN不織布がナノファイバーから形成されているため、その孔径が小さく、分布も狭いためと考えられる。

次に、グラファイト負極と LiCoO_2 正極でPP微孔膜及びPAN不織布を用いた電池のサイクル (寿命) 特性評価を実

Fig. 7 (a) Initial charge-discharge curves and (b) cycle stabilities for cells, which consist of LiCoO_2 cathode and Li metal anode, with the Celgard® 2400 and the PAN nonwoven.

施した。初期サイクルでは、 0.2 C のレートで 4.2 V まで定電流充電を行った後、さらに定電圧で5時間充電を行った。その後 3 V まで 0.2 C のレートで放電した。2サイクル目からは、 0.5 C (定電流) のレートで充放電を繰り返した。得られた初期充放電曲線を Fig. 8-aに、サイクル特性を Fig. 8-bに示す。Fig. 8-aで確認出来るようにいずれの電池も初期サイクルで安定な充放電曲線が得られ、ほぼ同一な放電容量を示し、初期の充放電サイクルでは、電池性能の差は見られなかった。しかし Fig. 8-bに示すように、充放電サイクルが進むにつれて、容量維持率が徐々に異なる挙動を示すことが分かる。PAN不織布を用いた電池はいずれも250サイクル後に76%以上の容量維持率を示したが、PP微孔膜を用いた電池は、68%の容量維持率だった。PAN不織布を用いた電池が良好な充放電サイクル特性を示した理由として、PP微孔膜と比較し、PAN不織布が高い空隙率を有し、かつ良好な濡れ特性を有することにより微孔膜より電解液保液特性が良いものと考えられる。

Fig. 9にPP微孔膜とPAN No.2を用いたグラファイト/ LiCoO_2 電池において、 -10°C での低温充放電特性評価結果を示す。試験は、 30°C で 0.2 C のレートで5回充放電を繰り返して、電池が異常なく作動することを確認した後に実施した。いずれの電池も雰囲気温度の低下により放電容量低下を示したが、PAN不織布を用いた電池はPP微孔膜を用いた電池より放電容量低下も少なく、より安定なサイクル特性を示した。80サイクル経過後においてPAN No.2を用いた電池は正極活物質の質量換算値で約 96 mAh g^{-1} 容量を示すことに対し、

Fig. 8 (a) Initial charge-discharge curves and (b) cycle stabilities for cells, which consist of LiCoO₂ cathode and graphite anode, with the Celgard® 2400 and the PAN nonwovens.

Fig. 9 Cycle stabilities of cells with the Celgard® 2400 and the PAN nonwovens at -10°C.

PP微孔膜を用いた電池は約85 mAh g⁻¹のより低い放電容量を示した。これらの結果より、PAN不織布を用いると、低温においてもPP微孔膜より高い電池特性が得られることが分かる。

Fig. 10にそれぞれのセパレータを用いたグラファイト/LiCoO₂電池のレート特性評価結果を示す。レート特性は、0.2 Cのレートで充電した後、0.2, 0.5, 1, 2, 4, 8 Cのレートで放電し、それぞれのレートでの放電特性を評価した。PP微孔膜を用いた電池は、1 Cのレートで初期容量の90%を示したが、放電レートの増加につれて徐々に容量維持率が低下し、4 Cでは初期容量の42%, 8 Cでは7%しか得られなかった (Fig. 10-a)。一方、PAN不織布を用いた電池は、

Fig. 10 Results of rate capability tests for cells with the separators; (a) Celgard® 2400, (b) PAN No.1, (c) PAN No.2, (d) PAN No.3 and (e) PAN No.4.

いずれも8 Cで37%以上の容量維持率を示し、PP微孔膜を用いた電池より優れたレート特性を示すことが分かった (Fig. 10-b–10-e)。このような優れたレート特性は、PAN不織布セパレータが高い空隙率と低いGurley値（透気度）を有するため、セパレータ内でのリチウムイオンの拡散抵抗が低いことによるものと考えられる。

4 結論

我々はエレクトロスピンニング法によって微孔膜に近い厚みと孔径を有し、かつ高い空隙率を有するポリアクリロニトリル (PAN) のナノ繊維不織布を作製した。PANナノファイバー不織布は金属リチウムの酸化還元電位に対して-0.5から4.5 Vの範囲で安定であり、金属リチウム負極を用いても安定に充放出来ることが分かった。また、-10から60°Cの温度範囲で従来微孔膜セパレータより高いイオン導電性を示し、常温では勿論、低温でも従来のPP微孔膜セパレータを用いた電池に比べ、良好な電池特性を示すことが分かった。更に、PANナノファイバー不織布が高い空隙率と高い透気度を有するため、それを用いた電池が優れたレート特性を示すことも分かった。

今回検討したエレクトロスピンニング法でのナノファイバー不織布は、空隙率を幅広く調節することも可能であり、この適正化によりリチウムイオン電池のサイクル特性や充放電レート性能の向上に大きく寄与出来るものと考えている。

現在、エレクトロスピンニング法によるポリアクリロニトリル (PAN) のナノ繊維不織布の製造については、工業的に1 m幅での連続的な生産が可能になっているが、セパレータへの実用化に向けての課題は、基布強度向上など機械的特性の改良・改善は必須と考えられる。今後は、さらに機械的強度の改善、他ポリマーでのリチウムイオン電池特性への影響検討などについて研究を進めていく。

文 献

- 1) P. Azora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
- 2) F. G. B. Ooms, E. M. Kelder, J. Schoonman, N. Gerrits, J. Smedinga, and G. Callis, *J. Power Sources*, **97-98**, 598 (2001).
- 3) J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and G. Caillon, *J. Power Sources*, **119-121**, 451 (2003).
- 4) Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, and J. K. Park, *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
- 5) K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 683 (1995).
- 6) Y. M. Lee, N. S. Choi, J. A. Lee, K. Y. Cho, H. Y. Jung, J. W. Kim, and J. K. Park, *J. Power Sources*, **146**, 431 (2005).
- 7) K. Gao, X. Hu, C. Dai, and T. Yi, *Mat. Sci. Eng. B*, **131**, 100 (2006).
- 8) M. Kawabe, *Seni gakkaiishi*, **64(2)**, 64 (2008).
- 9) D. Takemura, S. Aihara, K. Hamano, M. Kise, T. Nishimura, H. Urushibata, and H. Yoshiyasu, *J. Power Sources*, **146**, 779 (2005).
- 10) T. H. Cho, T. Sakai, S. Tanase, K. Kimura, Y. Kondo, T. Tarao, and M. Tanaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10(7)**, A159 (2007).
- 11) T. H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A699 (2008).