

## 進化するリチウムイオン電池と次世代二次電池の最新開発動向

神鋼リサーチ（株） 大西 隆

2014年2月26日から2月28日までの3日間にかけて「スマートエネルギーWeek 2014」が東京ビックサイトで開催された。スマートエネルギーWeek 2014では、「第10回国際水素・燃料電池展」「第7回国際太陽電池展」「第5回国際二次電池展」「第4回国際スマートグリッド EXPO」「第2回国際風力発電展」など新エネルギーに係わる8つの展示会が同時開催された。このうち「第4回国際二次電池展」の専門技術セミナーを聴講し、リチウムイオン電池部材と次世代二次電池の最新開発動向に関する情報収集を図った。

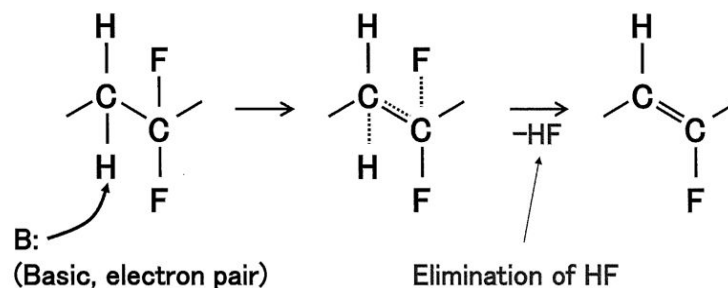
スマートエネルギーWeek 2014の過去3年間の入場者数は次の通りで、減少傾向にある。  
93,497名（2012年）⇒76,328名（2013年）⇒67,371名（2014年）

第5回国際二次電池展の出展企業数も342社（2013年）から290社（2014年）に減少しており、東日本大震災を契機に深刻化した電力不足に伴う新エネルギーへの関心も一段落したように感じられる。

専門技術セミナーでは、「進化するリチウムイオン電池材料の最新動向」と「多様化する蓄電池市場の将来を担う次世代電池の最新開発動向」のセミナーを聴講した。

リチウムイオン電池では、正極集電体、正極活物質、電解質、負極活物質、負極集電体などが主要な構成材料に挙げられるが、これら材料を組み上げて電池を作製するためには「バインダー」や「セパレーター」などの周辺部材も重要な役割を演じている。

バインダーは、正極活物質や負極活物質（粉末）を結着させて電極板を作製するための添加剤であり、これまで PVdF（Poly Vinylidene Di Fluoride：ポリフッ化ビニリデン）が一般的に使用されてきた。しかしながら、バインダーを電池製造の前工程（混練→塗工→乾燥→プレス→裁断）におけるプロセス剤と捉えると、バインダーは「結着剤」に加えて、「分散剤」「レオロジー調整剤」「レベリング剤」の機能も有している。また、バインダーは電池作製後も電池内部（正極および負極内部）に残る内部構成剤でもあり、バインダーを高機能化することにより電池性能を向上させることもできる。このため、PVdFなどの非水系バインダーに対して、近年は正極、負極を問わず水系バインダーの開発が活発に行われている。日本ゼオンが開発した正極用水系バインダー「Polymer L」は正極活物質のバインダーとして使用することにより高電位耐性、セパレーターのコーティング剤として使用することにより絶縁性と注液性、負極活物質のバインダーとして使用することにより耐膨張性がそれぞれ向上することが報告された。従来バインダーに使用されてきた PVdF は高温で容易に HF を脱離してポリエンを生成する。生成したポリエンは高電位の正極側で酸化劣化を受ける。



これに対して、Polymer L ではこのような劣化が抑制できるため、高電位耐性が確保できるとしている。PVdF の高温での劣化は電解液の分解をもたらす、電池の内部抵抗も増加させる。Polymer L では高温劣化が生じないため、Polymer L を正極にコーティングするこ

とにより、電池セルの内部抵抗増加も抑制できる。さらに、Polymer L の引張強度は PVdF に比べて 10 倍程度高く、繰り返し試験により引張強度が低下しないため、充電時の負極膨張も抑制できることも報告された。

セパレーターは、正極と負極を電氣的に絶縁すると共にイオンを透過させる部材であり、耐熱性向上が主要技術課題の一つになっている。通常セパレーターは電池が所定温度以上に至ると、樹脂成分が熔融して微多孔が閉塞する。これにより、イオン電流が遮断され、電池の暴走が回避される仕組み（シャットダウン機能）を備えている。しかし、シャットダウン機能だけでは安全性確保は不十分であり、耐熱性セパレーターではシャットダウン機能に加えて、「シャットダウン温度の低減」「メルトダウン温度の向上」が図られている。耐熱性セパレーター開発の方向として、

- ・単層膜による性能の追求
- ・複合化（多層膜化、塗工膜化）による機能の付与

の 2 通りのアプローチがあり、これらのアプローチにより様々な耐熱性セパレーターが開発されている。

**次世代二次電池**に関しては、様々なタイプの二次電池が研究・開発の対象になっているが、この中で「全固体電池」が最も実用に近い電池と位置づけられる。

全固体電池はリチウムイオン電池の有機電解液を固体電解質に置き換えた電池であり、固体電解質が不燃性であることから発火の恐れがない安全な電池を実現することができる。また、充放電時の拡散種が Li イオンのみであるため副反応が生じないというメリットもある。現在は硫化物系固体電解質を用いた全固体電池が開発の主流になっているが、高出力が得られる電池を実用化するためには、固体電解質のイオン伝導度を向上させると共に、正極/電解質界面に生じる抵抗層を抑制する必要がある。この対策として、界面に緩衝層（酸化物固体電解質層）を介在させるなどの検討が行われている。

次世代二次電池の中では、「硫黄/シリコン系二次電池」が最大の理論エネルギー密度を有することから、その実用化が期待されている。ただし、この電池は正極に硫黄を使用するため、S と Li の化合物 ( $\text{LiS}_2$ ) が生成して電解質に溶解して、電池が劣化するという課題を抱えている。この解決策として S をカーボンの中に閉じ込めて使用する手法が検討されている。

直近では、ナトリウムイオン二次電池の研究開発が盛んになっている。Na は資源的に豊富であり、低コストでもあることから、電力貯蔵用の大型電池実現を目標に開発が進められている。Na は Li に比べて危険性が高いことから、安全性確保の観点から電解液にイオン液体を使用することが提案されている。FSA 系のイオン液体 (NaFSA-KFSA 二元系無機イオン液体) を取り上げ、溶媒を使用せずに  $90^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$  の中温域において熔融塩として使用する試みが報告された。

リチウムイオン電池に代表される高性能蓄電池は、民生用電池として広く普及しており、電力貯蔵用や車載用に大型リチウムイオン電池の実用化も進んでいる。リチウムイオン電池は今後とも着実に進化していくと予想されるが、電極活物質や電解質に加えて電池バインダー、電池セパレーターなどの周辺部材が進化の鍵を握っている。また、リチウムイオン電池にかわる次世代二次電池の開発も着実に進捗しており、全固体電池などは実用化が近い段階に来ている。今後ともこの分野の情報収集を続け、高性能蓄電池がどのように進化を遂げていくかを見極めていきたいと考えている。

以上