

リチウムイオン電池

Lithium Ion Battery

吉田 誠人 Masato Yoshida 平沢 今吉 Tokiyoshi Hirasawa 住谷 圭二 Keiji Sumiya
新事業本部 筑波総合研究所 電池技術開発センタ

リチウムイオン電池(以下、LIB)は小型電子機器、自動車、産業用機器の分野で使われており、今後の市場拡大が見込まれている。当社は、保有するさまざまな有機・無機材料合成技術やプロセス技術などをベースにして、高性能炭素系負極材を主体とするLIB材料の研究開発や製品化を進めてきた。2012年10月には、新神戸電機株式会社のLIBデバイス開発グループと当社筑波総合研究所のLIB材料開発グループを統合し、材料技術とLIBデバイス技術を融合させた研究開発組織を発足させた。以下、当社が進めている産業用LIB及び材料技術について概説する。

The market of lithium ion battery (LIB) is growing year by year in small electronic equipment, cars and industrial applications, and the further expansion in future is expected. We have developed and commercialized the LIB related materials such as high-performance carbon cathode based on the technologies of various organic and inorganic materials. In October 2012, the development group of our Tsukuba Research Laboratory and the LIB equipment development group of Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd. were consolidated for the fusion of technologies of material and device. In this paper, our LIB and LIB material technology for industrial use is outlined.

1 リチウムイオン電池の動向

リチウムイオン電池は、携帯電話、パソコン用などに代表される民生用から始まり、自動車用へ、さらに産業用へ普及しようとしている。民生用LIBは、スマートフォン、タブレット端末の登場によって、さらに高いエネルギー密度を要求されている。それを実現するために、炭素系負極活物質に代わりSi系負極活物質が採用され始めている。また、安全性をより高めるために、セパレーター表面あるいは電極表面にセラミックを塗布する技術¹⁾なども実用化している。

自動車用LIBについてみると、HEV、EVなど、それぞれの車に最適なセルが開発され、本格的な実用化が始まっている。HEV用LIBは高出力が要求され、現在4,500W/kgのセルも開発されている。内部抵抗を下げるための様々な工夫がなされている。EV用LIBは走行距離を伸ばすために高いエネルギー密度が要求され、現在130 Wh/kg前後のセルが実用化されている。自動車用LIBは、多くのセルを組み合わせたモジュールとして使用されるため、各セルの状態管理技術、熱管理技術も重要である。

一方、産業用LIBは、太陽光発電、風力発電の出力変動緩和、工場、ビルなどにおける使用電力のピークカット、非常時の電源バックアップなどを目的に各種実証試験が広く行なわれる段階となっており、一部実用化も始まっている。産業用LIBは、用途によって要求性能が大きく異なるが、長寿命、高いレベルの安全性、信頼性が要求され、開発が進められている。

以下、産業用LIBの具体例として、当社グループ新神戸電機株式会社の製品、技術を紹介する。

2 産業用リチウムイオン電池

2.1 高出力、長寿命の大容量セル：CH75

このセルは、容量75 Ahの大容量セルであり、大規模な蓄電システムを比較的少ないセル数で構成することができ、信頼性の高い、低コストの蓄電システムを提案することができる。大容量セルでありながら3 CA (225 A) 連続放電を可能としており、工場などにおける使用電力のピークカットに必要な30分以内の短時間放電にも対応できる。放電の繰返し(25℃、放電深さ70%)においても4,000サイクルの寿命が期待できる。このような高出力化、長寿命化を実現するために、新規なMn系正極活物質²⁾の採用、さらに、電極と電解液の低抵抗化、負極表面に形成されるSEI皮膜の安定化などを行なっている。

また、75 Ahという大容量セルでありながら、高い安全性を確保しており、JIS安全性規格(C 8715-2)などを満足している。図1にセルと6セルから構成されるモジュールの外観写真を示す。

2.2 フロート用長寿命大容量セル：KL200FL

このセルは、新神戸電機株式会社がNTTファシリティーズ株式会社殿とフロート用を目的に共同開発した容量210 Ahの大

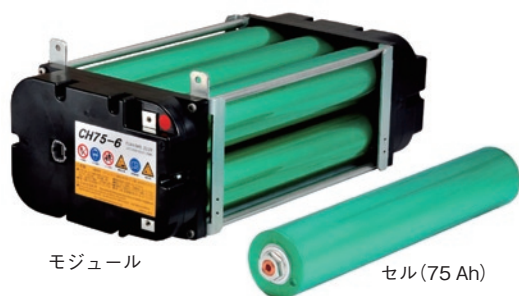


図1 CH75 セルとモジュール
Figure 1 CH75 Cell and Module



図2 KL200FL セルと48 V系蓄電池システム
Figure 2 KL200FL Cell and 48 V Battery System

容量セルである。通信設備、データセンタなどにおける電源バックアップ用の蓄電池システムに使用される。このセルの大きな特長は、都市部のビル内に多くのセルがデータセンタのように設置されることを考慮して、可燃性の有機電解液を難燃化し高安全化していることである。電解液を難燃化するためには、ホスファゼン系の難燃剤が新規な電解液組成と組み合わせて用いられている³⁾。また、寿命については、Mn系正極活物質の改良や上述した新規な電解液組成の採用などによって、10年以上の期待寿命を達成している⁴⁾。図2にセルとこのセルを使用した電源バックアップ用48 V系蓄電池システムの外観写真を示す。

以上、当社の産業用LIBの技術を紹介したが、大規模蓄電システムにおけるセルの寿命については、設備と同等の10~20年の寿命が期待されている。このため、当社は、電解液の難燃化や不燃性イオン液体などを用いた本質的安全化技術、長寿命化技術の開発を進めている。

3 将来のリチウムイオン電池普及に向けて

LIBの民生用、自動車用、産業用、それぞれの市場規模は今後とも拡大が見込まれている。特に自動車用はここ数年で急速に立ち上がり、産業用も2015年には約4,500億円/年規模の市場が予測されている。自動車用、特にEV用LIBは、普及のために画期的なエネルギー密度の向上と低コスト化が求められている。NEDOによれば、2020年頃にはエネルギー密度250 Wh/kg、コスト約20円/Whの目標が設定されている。さらに、2030年頃にはポストLIBを視野に入れ、エネルギー密度500 Wh/kg、コスト約10円/Whを目指している。

当社の事業領域となる産業用LIBの市場は自動車用LIBの普及拡大を追う形で立上ることが予想されるため、先行する民生用、自動車用で市場実績を積んだ技術が、低コストで産業用に展開されると考えられる。したがって、先行するこれらの技術を見極めながら、産業用LIBの技術を開発する必要がある。また、将来のエネルギー計画の中で期待されている各種大規模蓄電システムに対して、早期に実証試験に取り組み、実用化のための技術を蓄積して行く必要がある。

一方、蓄電システムの使われ方は、太陽光発電の出力変動緩和、工場の使用電力ピークカットなど、目的によって大きく異なっている。そのため、例えばLIBと鉛蓄電池のハイブリット蓄電システムによって、急速充放電はLIBで、ゆっくりとした充放電は鉛蓄電池で行うなど機能分担し、コスト、長期信頼性から最適な蓄電システムを構成し提案して行く必要がある。産業用LIBの性能向上と共に、当社の鉛蓄電池、リチウムイオンキャパシタ、コンデンサを組合せた最適なソリューションを提案するための技術が期待されており、今後ますます重要となる。

4 リチウムイオン電池材料の概況

リチウムイオン電池(LIB)は1991年の製品化以降、携帯電話、PCなどの小型モバイル機器の需要急拡大、HEV、EVなどの環境対応車の市場拡大、更に震災後の再生可能エネルギー政策等による産業用途の拡大によって2020年には10兆円規模の基幹産業に成長すること⁵⁾が予想される。一方、特性面ではさらなる高エネルギー密度、長寿命化、高安全化、低コスト化などについてブレークスルーが求められており、新材料も含めた新たな技術開発が必須の状況にある。LIB主要材料は以下の一般的な主要共通課題として⁶⁾

- ・正極材／高容量化、電子伝導性向上、高速充放電対応、他
- ・負極材／高容量化、サイクル特性向上、他
- ・セパレーター／安全性向上(耐熱性とシャットダウン機能の両立)、他
- ・電解液／難燃性、不燃性、Liイオン伝導性、浸透性、他
- ・バインダ樹脂／耐電解液性、高密着性、他

が挙げられ、用途、使い方に応じた要求特性の実現に向けて様々な材料開発が進められている。当社では保有する様々な有機・無機材料合成技術、プロセス技術などの材料関連技術をベースにして、高性能炭素系負極材を主体としたLIB材料の研究開発や製品化を進めてきた。以下にその具体例として、当社で進めるLIB材料及び材料技術について紹介する。

5 当社のLIB材料および材料技術

5.1 負極材

LIBが1991年に製品化されて以来、高性能化の中で高エネルギー密度化、大電流特性の向上への要求は現在も続いている。この間、炭素系材料がその主流材料の位置にあり続けているが、近年では化学量論的に炭素系材料よりも大きな容量が期待できるシリコン(Si)、スズ(Sn)などを利用した金属系負極材料や複合系材料も一部実用化され始めている。しかしながら、これらの新規材料にはまだサイクル特性などの課題が残っているために、従来の炭素系負極材の性能向上が引き続き求められている⁷⁾。当社炭素系負極材の中で黒鉛系負極材は放電容量が黒鉛理論容量(372 Ah/kg)に近く、大電流放電時の放電容量低下が少ないこと、急速充放電に優れること、さらに、高い電極密度でも放電容量低下が小さく、電池の高容量化に貢献できるなどの特長⁸⁾をもつために、用途、使い方に応じた材料開発、製品化が行われ、各方面に供給している。一方、黒鉛理論容量以上の高容量化が要求される次世代負極材に対しては、現在、炭素系材料の2倍以上の高容量化が可能な急速充放電特性に優れた次世代向け金属系負極材の実用化の検証を進めている。今後さらなる性能向上実現に向けて研究開発、製品化を進めていく予定である。

5.2 バインダ樹脂

LIBの電極形成に不可欠なバインダ樹脂については電池特性の高性能化に対応するため、耐電解液膨潤性と接着性に優れた新規の溶剤系アクリルバインダ樹脂を開発している⁹⁾。この溶剤系アクリルバインダ樹脂は高い接着性能を有し、少量でも比表面積の大きい活物質の特性を十分に引き出すことが可能であり、電極を高密度化したときの容量低下が少ないことから、電池の高容量化に有効である。近年、環境や資源の問題の少ない負極電極形成用バインダ樹脂として、水分散系(以下、水系)バインダの要求が高まっている。また、Si系など次世代金属系負極材は充放電時の膨張/収縮の変化が黒鉛系負極と比較して大きいいため、電極構造維持にはバインダの新たな機能向上が求められる。このため、当社ではこれらの要求に対応した水系アクリルバインダ樹脂の開発に取り組み、以下の要素技術を確立している。(a)架橋構造を制御して高温弾性率を向上させ、高温サイクル耐性を改善する。(b)モノマを検討して高密着強度を実現する。(c)バインダの適度な分散性と被膜性を制御して電極形成時の活物質層/集電体層の高密着化と低抵抗の両立を実現する。これらの要素技術を活かした水系アクリルバインダ樹脂を次世代LIBへ展開し、更なる特性向上を期したい。

5.3 LIB高安全化添加剤/不純物金属トラップ素材：イモゴライト

LIBは環境対応車の需要急拡大、更に産業用途への用途拡大に伴い、大型化、高容量化が進んでいる。このため、従来以上に高安全化の重要性が高まり、過充放電保護回路や保護素子などのシステム上の対策と並行して、難燃剤の開発、短絡防止機構の実用化などの材料からの対策が進んでいる⁶⁾。当社ではLIBの短絡防止に効果のある不純物金属トラップ素材：イモゴライトを開発し、その実用化を進めている。図3にイモゴライトの外観を示す。イモゴライトは単層ナノチューブのアルミニウム珪酸塩でチューブ内外周表面に多数のOH基が存在する高比表面積材料であり、そのMn, Fe, Co, Ni, Cuの吸着能については、ゼオライト、活性炭など他吸着材料と比べ、優れていることを確認している。この結果を基にLIBの安全性向上原理検証としてCu異物添加電極を用いたLIBによる微短絡抑制効果について評価した。その結果、イモゴライト層を正極活物質に添加したセルの開路電圧(Open circuit voltage: OCV)の低下が6割以上以上改善された。また同抑制効果はセラミックス層や



図3 イモゴライトの外観

Figure 3 Appearance of Imogolite

キレートセラミックス含有層に比べて高いことも確認した。今後、イモゴライトの適応対象となるLIB構成材料(正極材・負極材・セパレーター・電解液)とのマッチングを図ることで、次世代大型・高容量LIBがより高安全化されることを期待している。

6 将来のLIB材料開発と日立化成グループのデバイス開発との融合

上記材料も含めてLIB構成材料(正極材・負極材・セパレーター・電解液・バインダなど)には優れた電池特性に加えて、高い安全性と信頼性を備え、資源・環境問題も考慮した、生産プロセスに対応可能な裕度の高い、高機能で経済性に優れた材料の必要性が、今後、一層高まるものと予想される。当社はこれまで高性能炭素系負極材事業を進めてきたが、今後は当社の有機・無機材料技術を駆使し、技術動向に適応可能な新材料の開発も進めて、次世代LIB高性能化に貢献したいと考える。

10月1日付けで新神戸電機株式会社のLIBデバイス開発グループと当社筑波総合研究所のLIB材料開発グループが統合し、電池技術の研究開発を総合的に実行する組織が発足した。今後、材料技術とLIBデバイス技術を融合することで優位な製品開発を加速し、今後のエネルギー分野に貢献し続けたい。

【参考文献】

- 1) 電池システム技術, p.158-159, オーム社(2012)
- 2) 春名博史, 他: 電力貯蔵用大容量リチウムイオン二次電池, 新神戸テクニカルレポート, 21号, p.11-14(2011.3)
- 3) 林晃司, 他: 通信バックアップ用リチウムイオン電池の要素技術, 新神戸テクニカルレポート, 20号, p.3-8(2010.2)
- 4) 林晃司, 他: 機器バックアップ用フロート充電仕様リチウムイオン電池・電池システム, 新神戸テクニカルレポート, 22号, p.3-8(2012.3)
- 5) 境哲男 マテリアルインテグレーション Vol.23, No.06 p.1-11, ティー・アイ・シー社(2010)
- 6) 2010電池関連市場実態総調査(下巻) 富士経済(2009)
- 7) 石井義人 マテリアルインテグレーション Vol.23, No.06 p.49-54, ティー・アイ・シー社(2010)
- 8) 石井義人, 他: 高エネルギー密度リチウムイオン電池負極材, 日立化成テクニカルレポート, No.36, P29-32(2006)
- 9) 真下清孝, 他: リチウムイオン電池負極用バインダ樹脂, 日立化成テクニカルレポート, No.36, P7-10(2005)
- 10) 電池ハンドブック, 電気化学会電池技術委員会編(2010)