

リチウムイオン二次電池用鉄系金属箔集電体

Fe-based Metal Foils for Current Collectors in Li-ion Secondary Batteries

海野 裕 人*
Hirotu UNNO永 田 辰 夫
Tatsuo NAGATA藤 本 直 樹
Naoki FUJIMOTO福 田 将 大
Masahiro FUKUDA

抄 録

車載用リチウムイオン二次電池では、走行距離やパワー・回生電力の受け入れ特性に関するエネルギー密度や入出力性能の向上に加え、安全性や寿命特性が重視されるため、電池を構成する材料にも変革が求められている。ステンレス鋼をはじめとした鉄系材料は、電池環境下での高い耐食性や機械的強度、広い電位窓など、他の金属材料にはない優れた特性を有しており、それら鉄系金属箔を電池の構成材料の一つである集電体に適用することにより、電池性能の大幅な向上が期待できる。

Abstract

In lithium-ion secondary batteries for vehicles, focusing on safety and cycle life has been required in addition to improvement of energy density and input/output performance concerning the travelling distance and power generation accepting characteristics. Therefore, materials for constituting the batteries are faced to realign some of fundamental functions. Fe-based materials including stainless steel are excellent in high electrolyte resistance which exhibit excellent mechanical properties and also have a wide electric potential window. As a result, the Fe-based metal foils for current collectors would contribute to significantly improve performance and quality of batteries.

1. 緒 言

昨今、自動車産業には100年に1度の転機が訪れているとされ、各国の環境規制を背景に、電動化車両への需要シフトが明確化している。この車両性能を左右する車載用二次電池は、ハイブリッド自動車(HEV)やプラグインハイブリッド自動車(PHEV)、電気自動車(EV)といった車両の種類によって要求特性が異なるが、総じて走行距離やパワー・回生電力の受け入れ特性に関するエネルギー密度や入出力性能の向上に加え、安全性や寿命特性が重視される。このような要求特性の高度化に伴い、二次電池を構成する正負極材料や電解液などの材料にも変革が求められており、以前から、リチウムイオン二次電池(LIB)の高エネルギー密度化を目的として種々の正負極材料が検討されてきた。さらに最近では、高エネルギー密度化と安全性の両立を目的に、電解質などが全て固体から構成された全固体LIBが精力的に研究されている。

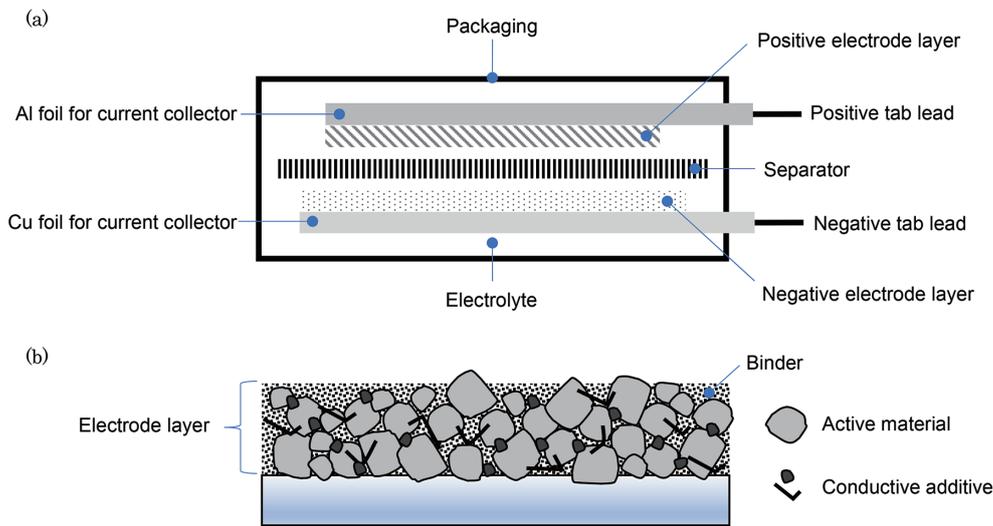
このような電池の構成材料がおかれる環境の変化に伴い、従来材に比べて耐食性や機械的特性に優れた鉄系金属

箔を、電池の構成材料の一つである集電体に適用する試みが活発化している。この集電体は、電池容量には直接寄与せず可能な限り薄いことが求められるため、冷間圧延により厚みを10 μm 程度まで薄手化する作り込み技術が必要とされる。日鉄ケミカル&マテリアル(株)金属箔事業部では、ハードディスクドライブのサスペンション用極薄ステンレス鋼箔で圧倒的な世界シェアを誇っており、非常に薄くとも厚みや平坦性を高精度に制御できる圧延技術や、原料調達から箔圧延までを日本製鉄(株)グループ内で行う一貫生産・品質管理体制に強みがある。本稿では、高容量で長寿命、かつ安全性や信頼性に優れたLIBを実現するために検討が進められている極薄の鉄系金属箔集電体について概説する。

2. 液系LIBの構造と正負極集電体

図1に液系LIBの構造を示す。正極と負極は短絡防止用のセパレータを介して対向し、電極から電池外へ電流を取り出すためのタブリードが溶接により接続されている。電極は、電極層と集電体から成り、電極層は充放電時にリ

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 事業開発企画部 シニアマネジャー 博士(工学) 東京都千代田区外神田4-14-1 〒101-0021



<Requirement matters for current collectors>

Conductivity, Mechanical strength, Adhesion with an electrode layer, Thin, Lightweight
Corrosion resistance, Non-reactivity with Li, Heat resistance, Work-ability, Weld-ability

図1 (a)リチウムイオン二次電池と(b)その電極の構造
Structures of (a) Li-ion secondary batteries and (b) Electrodes

チウム (Li) イオンの吸蔵放出が可能な活物質、電子導電性の向上を助ける導電助剤、活物質同士あるいは活物質と集電体を結着するバインダーから構成されている。電極やセパレータ内の空隙を含む外装で囲われた空間は、Li 塩を溶かした有機電解液で満たされている。集電体は電極層とタブリードに電流を流す通り道であり、機械的な意味では電極層の基材としての役割を担っている。そのため、導電性や機械的強度が求められるほか、電極層との密着性や薄手、軽量であること、電解液中での耐食性など種々の特性が必要とされる。また実用面では、入手しやすく低コストであることも重要とされる。

とりわけ電解液中における非反応性は重要な特性であり、素子の寿命に大きな影響を与える。集電体の候補材料について、水溶液系の値を単純に Li 電極電位基準に換算した酸化還元電位を図2に示す¹⁾。現在、負極の集電体に多く用いられる銅 (Cu) 箔は、酸化還元電位が 3.5V (vs. Li/Li⁺) 付近にあり、4V 以上に晒される正極には不適だが、負極の通常作動電位範囲では金属状態で安定である。また、タブリードに多用されるニッケル (Ni) は、酸化還元電位が 2.8V (vs. Li/Li⁺) 付近にあるため、負極の作動電位範囲であれば金属状態で安定であり、普通鋼の表面に Ni めっきを施した Ni めっき鋼箔が負極集電体として提案されている²⁾。

また、正極の集電体に多く用いられるアルミニウム (Al) 箔は、酸化還元電位が約 1.4V であるため、熱力学的には正極に適さないが、典型的な LIB の電解液環境下において容易に不動態化するため、実用上は比較的良好な耐食性を示すことが知られている³⁻⁶⁾。これは、Al は空気中で酸化被膜に覆われているが、LiPF₆ に代表されるフルオロ酸塩系

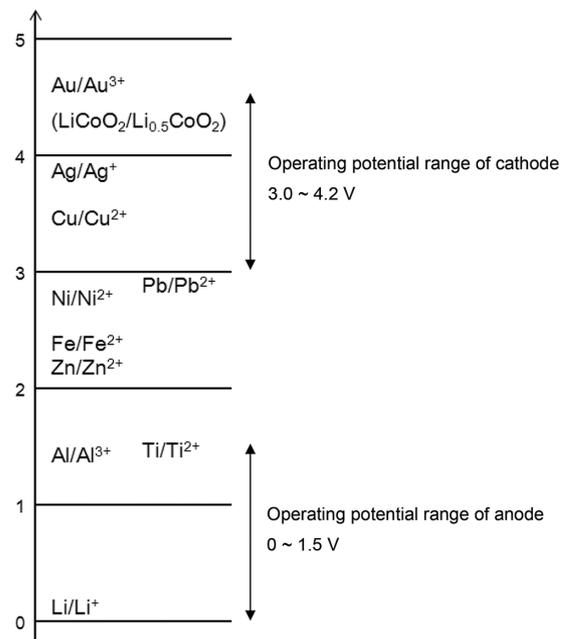


図2 各種金属の酸化還元電位 (vs. Li/Li⁺)
Oxidation-reduction potential of various metals (vs. Li/Li⁺)

の電解液中では、この酸化被膜上にふっ化物 (AlF₃) の被膜を生成するため、強い酸化力を持つ正極活物質との接触状態においても、Al の酸化が進行しないためである³⁻⁶⁾。しかし、電解液中において Al を 1V 以下に分極すると Li と合金化するため、負極集電体として用いることはできない⁷⁾。

ステンレス鋼は Al と同様に、表面に不動態被膜を形成し、さらに Li と合金化しないため、正負両極の集電体として期待される。ステンレス鋼の不動態被膜は、金属地側はクロム (Cr) の酸化物、環境側は鉄 (Fe) および Cr の水酸化物から成る 2 層構造になっていると考えられており、

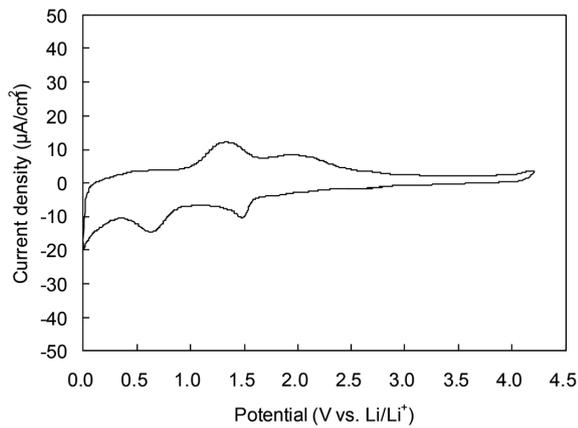


図3 電解液中における SUS316L のサイクリックボルタモグラム

Cyclic voltammogram of SUS316L in electrolyte

その厚さは条件によって異なるが、およそ1~3nmとされる。不動態被膜は、ステンレス鋼が置かれている環境において自然に生成され、それが耐食性の維持に寄与する。一般的な環境下では、ステンレス鋼の不動態被膜中のCr量(Cr/(Cr+Fe)比)が大きいほど耐食性が高く、メタルイオンの溶出が少なくなるとされる。

一方、液系 LIB に用いられる電解液環境下におけるステンレス鋼の不動態化学動については、Fe に Cr と Ni が添加されたオーステナイト (γ) 系ステンレス鋼である SUS304 を用いた詳細な研究がなされている^{8,9)}。これによると、 LiPF_6 に代表されるフルオロ酸塩系の電解液中ではふっ素を含むアニオンと反応して酸化物の上にふっ化物 (CrF_3 , FeF_3) を生成するため、5V (vs. Li/Li^+) まで優れた耐食性が維持されることが報告されている。図3に、同じ γ 系ステンレス鋼である SUS316L の 1M- LiPF_6 +EC:DEC (EC: Ethylene Carbonate, DEC: Diethyl Carbonate) (1:1 体積比) 電解液中におけるサイクリックボルタモグラム (CV) を示す¹⁰⁾。既報の SUS304 と同様に、アノード電流は 4.2V (vs. Li/Li^+) まで $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下と非常に小さな値を示しており、カソードおよびアノードのピークについても SUS304 の場合と類似している。したがって、SUS316L においても、電解液中では酸化物の上にふっ化物が生成し、高電位まで耐食性が維持されることが期待できる。

図4に日本製鉄グループが有する代表的なステンレス鋼の 1M- LiPF_6 +EC:EMC (EMC: Ethyl Methyl Carbonate) (1:3 体積比) 電解液中における CV を示す。測定は、定速電圧掃引で掃引速度 5mV/s, 2.5V→4.7V→2.0V→4.3V→2.3V のサイクル条件にて行った。いずれの鋼種においても、各電位でのアノード電流は $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下と非常に小さく、現行の正極集電体である Al 箔に比べて遜色ないレベルであるといえる。特に、17wt%以上のCrが添加されたフェライト (α) 系の NSSC430D, NSSC436S, NSSC190, および γ 系の SUS304, NSSC27AS, NSSC304JS, SUS316L では小さなアノード電流値を示し、Cr 添加量を低減し、代

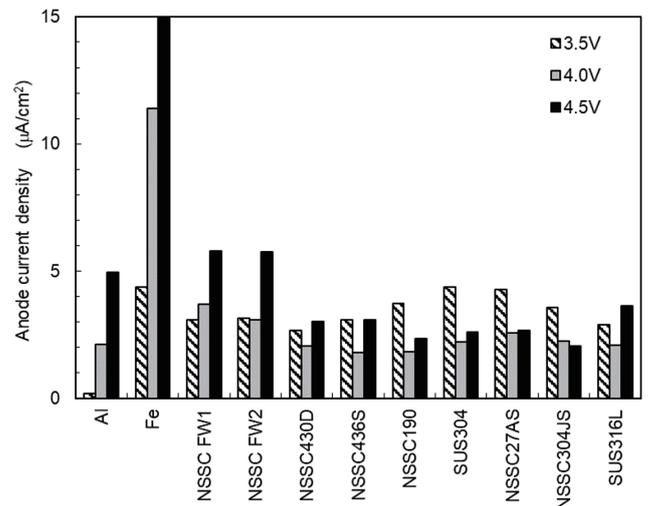


図4 代表的なステンレス鋼種の耐電解液性

Electrolyte resistance behavior of typical stainless steel grades

わりに微量の錫 (Sn) が添加された NSSCFW1, NSSCFW2 でも、比較的小さなアノード電流値に抑えられている。

したがって、電解液中における非反応性以外に、用途毎に要求レベルの異なる機械的特性や生産性等の特性に応じて最適な鋼種が選択できる。いずれにしても、これらステンレス鋼は、Li 電極電位基準で 4V 以上に晒される正極の集電体として適用可能であり、実用的な材料の中では唯一正負両極の集電体になり得るといえる。

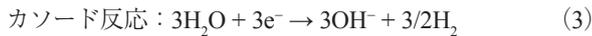
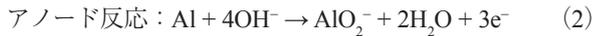
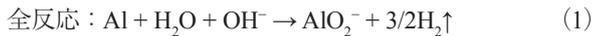
3. 車載用 LIB の高エネルギー密度化に向けた取り組み

3.1 高容量正極と集電体に求められる耐アルカリ性

LIB の研究開発は 1960 年代から始まり、種々の正負極材料の組み合わせが検討されてきた。現在までに、 LiCoO_2 (LCO) 正極と炭素系負極を用いた LIB が我が国で初めて商品化され、今日の LIB の基本構成が完成するに至った。しかしながら、これら正負極材料の組み合わせではこれ以上の高エネルギー密度化は難しく、正極側では LCO に代わる高容量な活物質が精力的に研究されている¹¹⁾。特に、Ni を主体とする $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) は、LCO の 120~150mAh/g に比べて重量当たりの容量が 190mAh/g 以上と大きく、高エネルギー密度化を達成できる有望な正極材料とされる。

この NCA は、水酸化リチウムのようなリチウム化合物と Ni, Co, Al を含む水酸化物を焼成することにより合成されるが、未反応のリチウム化合物が材料中に残存することがあり、この残存アルカリ成分がスラリーのゲル化や、式(1)~(3)に従い集電体の腐食を引き起こす課題があった。このような腐食反応は Al 箔表面に絶縁層を形成するほか、正極活物質と集電体の密着性を低下させ、活物質の脱落の原因ともなり得る。そのため、正極活物質の水洗や炭酸ガスでの中和処理が提案されているが、それに伴う活

物質の容量低下が不可避とされていた¹²⁾。



3.2 ステンレス鋼の優れた耐アルカリ性を活かした高容量正極の実現

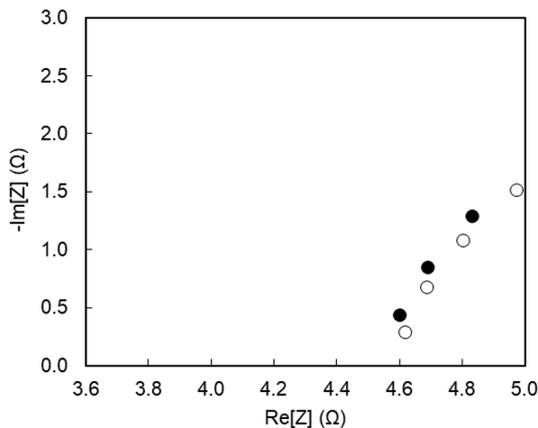
図5には、現行の正極集電体であるAl箔と、厚み10 μm まで箔化したNSSCFW2ステンレス鋼箔にNCA正極スラリーを塗工、乾燥した後、電極層を剥がした各集電体の交流インピーダンスを測定した結果を示す¹¹⁾。虚数部=0のときの実数部の抵抗値は、ステンレス鋼箔では塗工前後で変化していないが、Al箔では塗工後に抵抗が増大している。これは、ステンレス鋼箔が強塩基性スラリーに対して耐食性を有しているのに対し、Al箔表面には腐食により高抵抗な被膜が形成されたためであると考えられる。

図6にはNSSCFW2ステンレス鋼箔とAl箔にNCA正極を塗工、乾燥した電極板の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す¹¹⁾。スラリー塗工後の電極板は、80 $^{\circ}\text{C}$ にて乾燥した。ステンレス鋼箔の場合、球状のNCA粒子が密に詰ま

り、高い充填性を示していることがわかる。一方、Al箔の場合、腐食により発生した水素(H_2)ガスに起因すると考えられる空隙が観察できる。またスコッチテープによる電極層の剥離試験をすると、Al箔の場合のみ剥離が生じた。これは発生したガスにより正極活物質と集電体との密着性が低下したためであると考えられる。このように集電体の腐食によるガス発生は、電極層の充填性や電極層/集電体界面の密着性に大きな影響を及ぼすといえる。

図7に、NSSCFW2ステンレス鋼箔とAl箔を用いたNCA正極について、Li金属箔を対極とした2032型コインセルを評価した結果を示す¹¹⁾。ステンレス鋼箔を用いたNCA正極では、初期放電容量は192mAh/g、初期充放電効率率は90%であり、ほぼ理論値を示している。また2サイクル目以降の充放電効率が100%であることから、2.0~4.3V(vs. Li/Li $^+$)の正極の作動電位範囲において、ステンレス鋼箔は電気化学的に安定しているといえる。一方、Al箔を用いたNCA正極は、初期放電容量が178mAh/gと低く、集電体の腐食が電池特性に影響を及ぼしていることがわかる。これらNCA正極のサイクル特性を評価した結果を図8に示す¹¹⁾。ステンレス鋼箔のNCA正極はほぼサイ

(a) NSSCFW2 stainless steel foil



(b) Aluminum foil

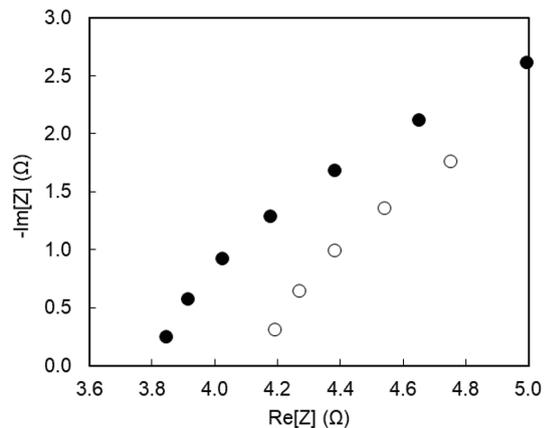
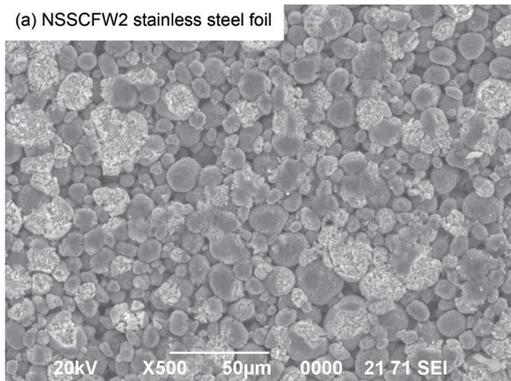


図5 NCA電極塗工前後における(a)NSSCFW2ステンレス鋼箔と(b)Al箔の交流インピーダンス測定結果
AC impedance measurement results before and after NCA electrode coating when using (a) NSSCFW2 stainless steel and (b) Aluminum foils

(a) NSSCFW2 stainless steel foil



(b) Aluminum foil

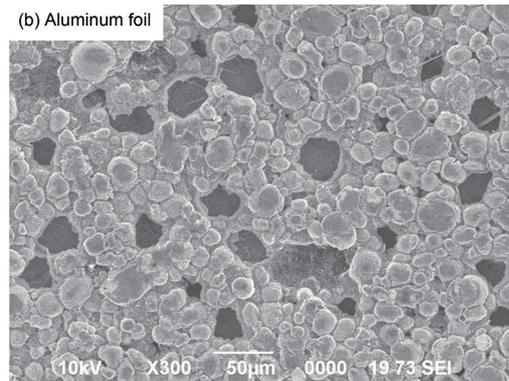


図6 (a)NSSCFW2ステンレス鋼箔と(b)Al箔を用いたNCA正極のSEM写真
SEM images of the NCA electrodes when using (a) NSSCFW2 stainless steel and (b) Aluminum foils

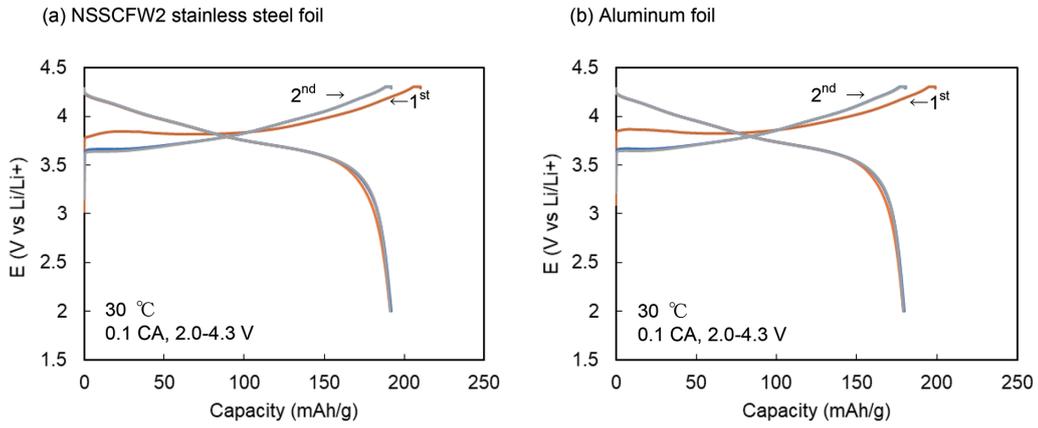


図7 (a)NSSCFW2 ステンレス鋼箔と(b)Al箔を用いたNCA正極/Li金属2032型コインセルの初期充放電特性
Charge-discharge curves of 2032 type coin cells with NCA and Li metal electrodes when using (a) NSSCFW2 stainless steel and (b) Aluminum foils

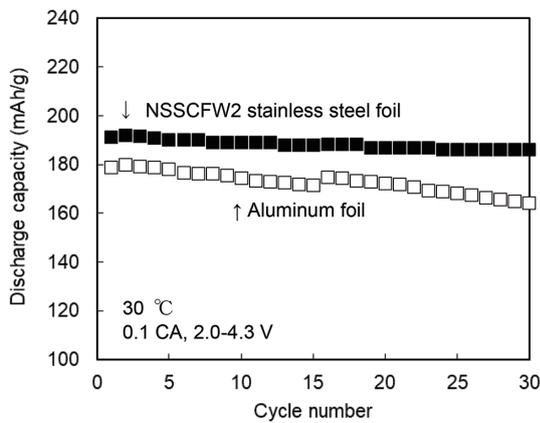


図8 NSSCFW2 ステンレス鋼箔とAl箔を用いたNCA正極のサイクル特性
Cycle performance of the NCA electrodes when using NSSCFW2 stainless steel and aluminum foils

クル劣化せず、2サイクル目に対する30サイクル目の容量維持率は97%である。一方、Al箔のNCA正極はサイクルとともに徐々に容量が減少しており、2サイクル目に対する30サイクル目の容量維持率は92%まで低下している。

次に、これらNCA正極と黒鉛負極を組み合わせたコイン

型NCA正極/黒鉛負極セルを作製し、50%充電率(SOC: States of Charge)における2, 5, 10sの直流抵抗を求めた結果を図9に示す¹¹⁾。このセルの負極/正極容量比は1.2とし、正極容量規制のセル設計とした。図9から、入力、出力ともに、正極にNSSCFW2ステンレス鋼箔を用いた方が低抵抗化していることがわかる。ステンレス鋼の電気的特性については後述するが、一般的な α 系ステンレス鋼とAlの体積固有抵抗率はそれぞれ $53.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と $2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、通常であれば前者を用いた電池の内部抵抗は高くなることが予想される。しかしながら、NCAのような腐食性を示す材料の場合には、ステンレス鋼の方が良い特性を示しており、ステンレス鋼の持つ優れた耐アルカリ性が高容量NCA正極の実現に資するといえる。

3.3 高容量負極と集電体に求められる機械的特性

現在、主に使用されている負極材料は炭素系材料であり、その充放電容量の理論値は372mAh/gである。それに対して、高容量な負極材料として有望視されているSiOは1500~2000mAh/gであり、Liと合金化するSiやSnでは4000mAh/g以上と非常に大きい^{10, 13, 14)}。しかしながら、こ

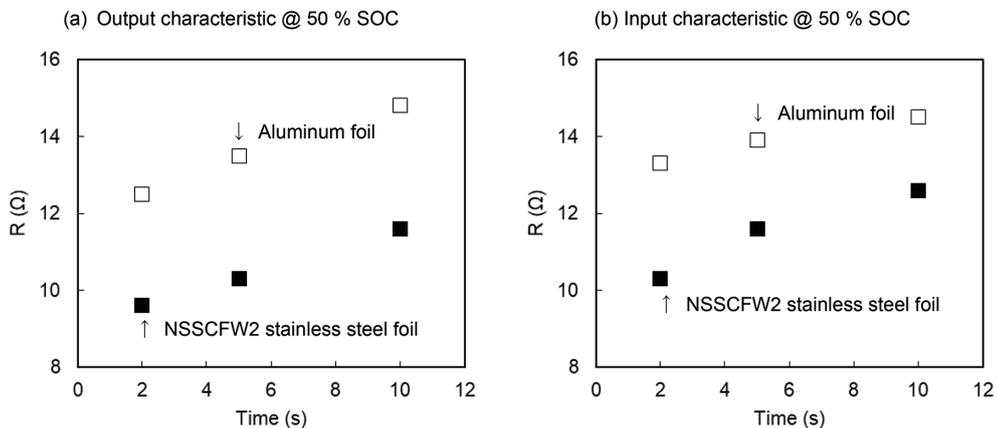


図9 NSSCFW2 ステンレス鋼箔とAl箔を用いたNCA正極/黒鉛負極セルの入出力特性
Input-output characteristics of the NCA/graphite coin cells when using NSSCFW2 stainless steel and aluminum foils

これらの高容量な活物質は、充放電時に多くのLiイオンを吸蔵放出する分、その際の結晶格子の膨張収縮が非常に激しくなる。その充電時の体積変化は、黒鉛では元の体積の10%程度である一方、SiOでは2.5倍にも及び、より高容量なSiでは3~4倍に膨張する^{10,13,14}。これらの大きな体積変化は、活物質を結着する集電体にも大きな応力を生じさせ、集電体の形状変化や集電体と活物質の密着性低下により電池のサイクル特性が劣化する課題があった¹⁵。

さらに最近では、ウェアラブル市場の進展に伴いフレキシブル性を有する二次電池が注目されており、電池を構成する材料には繰り返しの折り曲げに対する耐久性が要求される。このような背景から、従来のCu箔よりも機械的特性の優れたNiめっき銅箔やステンレス銅箔などの鉄系金属箔が負極集電体として注目されている。これら鉄系金属箔の代表的な機械的特性を表1に示す。銅種や調質により機械的特性は変化するものの、いずれも850N/mm²以上の高い引張強度を有している。鉄系金属箔と同様に集電体への適用が検討されている高強度な圧延合金銅箔でも、引張強度は800N/mm²程度が最も高い値であり¹⁵、機械的特性の面では鉄系金属箔の優位性は明白である。

この集電体と活物質を結着するバインダーには、従来から、非水溶媒系で使用されるポリふっ化ビニリデン (PVdF) や水系で使用されるスチレンブタジエンゴム (SBR) をはじめとした比較的結着力の低いバインダーが用いられる。そ

のため、使用されるバインダーが現行の材料に限定される場合には、充放電に伴う体積膨張収縮を抑制する点から、炭素系材料に高容量なSi系活物質を僅かに添加する程度に止まっており、その高容量化に限界があった。

一方、高容量な活物質のみから負極を構成する場合には、結着力が高いポリイミド (PI) バインダーの適用が検討されている。このPIバインダーはイミド化に200~350℃の熱処理を必要とするため、基材である集電体にもある程度の耐熱性が要求される¹⁵。図10には、熱処理温度に対する各種鉄系金属箔およびCu箔の引張強度の変化を示す¹⁰。Cu箔では100℃以上の熱処理において急激な強度低下を示すのに対し、鉄系金属箔では400℃程度まで顕著な強度変化はなく、耐熱性に優れていることがわかる。したがって、鉄系金属箔であれば、PIバインダーの熱処理を経ても軟化せず高い機械的強度を維持しており、高容量なSi系負極の集電体として適用可能であるといえる。

3.4 鉄系金属箔の優れた機械的特性を活かした高容量負極の実現

図11には、集電体にNiめっき銅箔とCu箔を用いたSi負極について、Li金属箔を対極とした2032型コインセルを評価した結果を示す¹¹。Niめっき銅箔とCu箔の厚みは、それぞれ10μmと20μmとし、いずれのSi負極においてもPIバインダーを用いた。Niめっき銅箔を用いた負極の初

表1 集電体用鉄系金属箔の機械的特性
Mechanical properties of various Fe-based metal foils for current collectors

	Symbol of steel grade	Symbol of thermal refining	Thickness (μm)	Hardness (HV)	Tensile strength (N/mm ²)	Yield strength (N/mm ²)	Elongation (%)
Austenitic stainless steel	SUS304	H	10	417	1198	1099	1.0
	SUS316L	H	10	366	1062	992	1.5
Ferritic stainless steel	NSSC190	H	10	320	1046	978	0.5
	NSSCFW2	H	10	263	959	928	0.6
Ni-plated steel	—	H	10	175	851	713	1.0

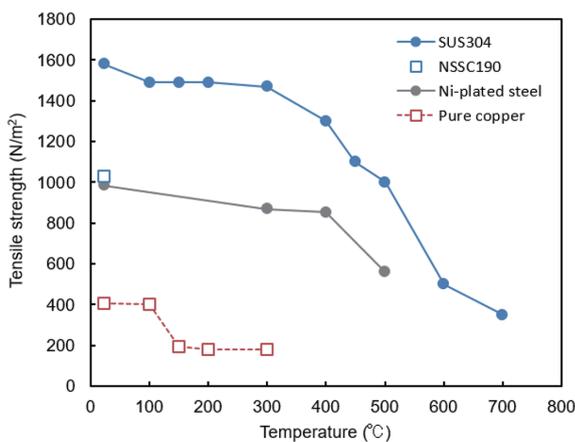


図10 鉄系金属箔およびCu箔の引張強度の熱処理温度依存性
Tensile strength of Fe-base metal foils and pure copper foil heat treated at various temperatures

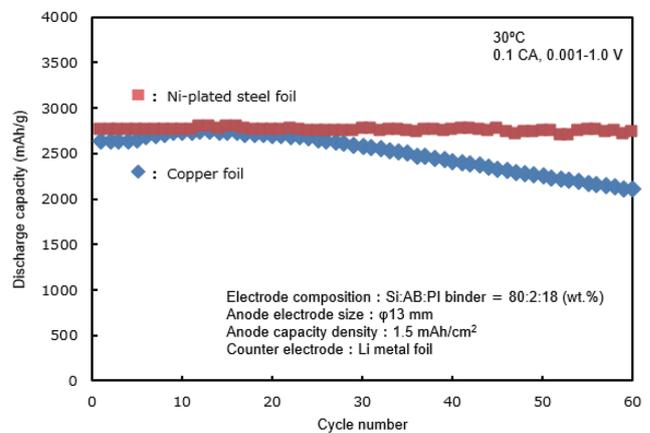


図11 集電体としてNiめっき銅箔とCu箔を用いたSi電極のサイクル特性
Cycle performance of the Si electrodes when using the Ni-plated steel and copper foils as current collectors

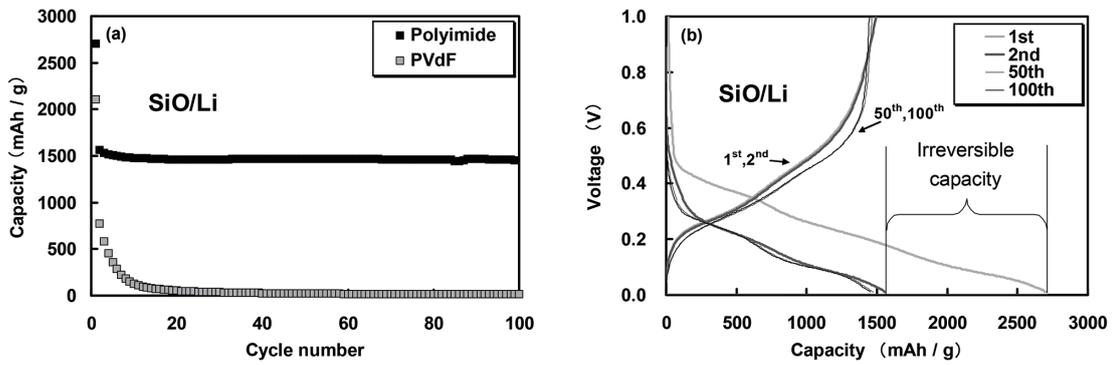


図 12 NSSC190 ステンレス鋼箔を用いた SiO 電極の(a)サイクル特性と(b)充放電曲線
 (a) Cycle performance of the SiO electrodes when using NSSC190 stainless steel foil with PI and PVdF binders
 (b) Charge-discharge curves of the SiO electrode when using NSSC190 stainless steel foil with PI binder

期放電容量は 2760mAh/g と高容量であるのに対し、Cu 箔の場合には 2650mAh/g と劣位となっている。また、Ni めっき鋼箔を用いた Si 負極は初期の高い容量を維持しながらサイクルしており、1 サイクル目に対する 50 サイクル目の容量維持率は 99.7% である。一方、Cu 箔を用いた負極では 30 サイクル目以降に急激に容量が減少し、1 サイクル目に対する 50 サイクル目の維持率は 85% まで低下している。

次に、PI バインダーと高強度なステンレス鋼箔を用いた例として、図 12 に SiO 電極と Li 対極で構成したハーフセルのサイクル特性と充放電曲線をそれぞれ示す^{10,13)}。負極の活物質には、平均粒径 5 μm のアモルファスな SiO を使用した。電極の組成は SiO: 導電助剤: PI=80:5:15 重量% とし、集電体には厚み 10 μm の NSSC190 ステンレス鋼箔を用いた。また、電解液には 1M-LiPF₆+EC:DEC(1:1 体積比) を、セパレータにはポリプロピレン製微多孔膜を使用した。初回 Li 吸蔵時には約 2700mAh/g、その後は 1500mAh/g 程度の容量が安定して得られ、100 サイクル後の容量維持率は 97.8% (100th/10th) で、分極の増加もみられない。一方、バインダーに PI を使用せず従来の PVdF を用いた場合には、バインダーが充放電時の体積変化に耐えられず、数十サイクルの寿命になっている。

図 13 には、SiO 電極と Li 対極で構成した 2032 型コインセルを、繰り返し充放電した後の各種集電体の様子を示す。民生用 LIB で一般に採用されている約 2 倍の厚みに相当する 18 μm の Cu 箔では、充放電時の体積変化に耐えられず集電体が変形破損しているのに対し、厚み 10 μm のステンレス鋼箔を用いた場合には外観上のダメージが全くないことがわかる。この電極層の体積膨張による影響は、図 14 に示すように、巻回式のような大面積の電極の場合にはさらに顕著になる。従来の Cu 箔においても、集電体の厚みを 35 μm 程度まで大きくし、充放電時の体積変化に耐えられる十分な強度を持たせることも可能であるが^{10,13)}、集電体が厚くなると電極の総厚が厚くなるため、体積当たりのエネルギー密度が大幅に低下してしまう。したがって、このような充放電時の体積変化が激しい高容量の負極材料

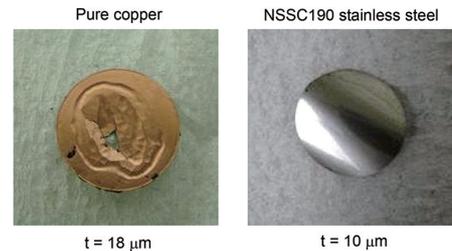


図 13 SiO 電極と Li 対極で構成した 2032 型コインセルを充放電した後の各種集電体
 Various kinds of current collector foils after charge and discharge of 2032 type coin cells with SiO and Li metal electrodes



図 14 SiO/LiFePO₄ セルを充放電した後の(a)Cu 箔および(b)NSSC190 ステンレス鋼箔集電体
 (a) Copper and (b) NSSC190 stainless steel foils as current collectors after charge and discharge of SiO/LiFePO₄ cells

を適用する場合には、集電体材料とバインダーの擦り合わせ技術が重要になるといえる。

3.5 鉄系金属箔集電体の厚み

前述のように、集電体の厚みは高容量な電池を実現する

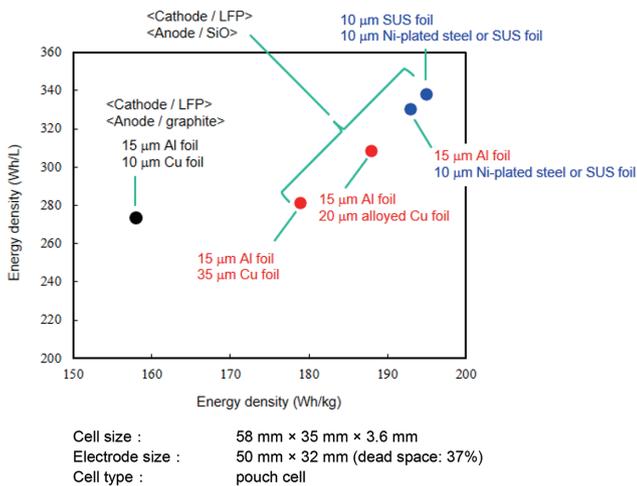


図 15 各種集電体を用いた電池のエネルギー密度の計算結果

Calculation results of cell energy density when using thinner various metal foils for current collectors

上で重要な特性の一つであり、電池容量に寄与しないため可能な限り薄いことが求められる。この厚み 10 μ m 前後の鉄系金属箔を実現するための冷間圧延工程では、鉄系材料の硬度が Al や Cu に比べると非常に高いため、圧延荷重の制約から小径ワークロールを使った多段クラスター圧延機が用いられる。日鉄ケミカル&マテリアルでは、高精度な極薄ステンレス鋼箔用 12 段圧延設備を用いることにより、厚み 10 μ m の極薄箔においても $\pm 0.3\mu$ m の優れた板厚精度を実現することが可能である。

実際に、各種材料で可能な限り薄い集電体を用いて、モバイル機器向けのサイズ：58mm × 35mm × 3.6mm の LiFePO₄ (LFP)/SiO セルを設計した際に得られるエネルギー密度を計算した結果を図 15 に示す¹⁰⁾。鉄系金属箔の場合には、厚み 10 μ m でも高容量負極の充放電に伴う体積変化に耐えられるため、電池容積内の集電体が占める割合を小さくでき、空いたスペースに活物質を充填することができる。そのため、体積当たりのエネルギー密度は Cu 箔を用いた場合に比べて 16% 程度向上している。また、一般的な Cu 箔の比重が 8.96g/cm³ であるのに対し、SUS304 では 7.93g/cm³ と小さいため、重量当たりのエネルギー密度は 8% 程度向上し、軽量化にも寄与するといえる。

4. 車載用 LIB の入出力性能改善と鉄系金属箔の電気的特性

車載用 LIB において、パワー・回生電力の受け入れ特性に関係する入出力性能の向上は大きな課題であり、LIB の内部抵抗の低減が望まれている。図 1 に液系 LIB の構造を示したように、電池内の抵抗要素としては、集電体金属内部の電子抵抗もさることながら、正負極の活物質や導電助剤、バインダー、またそれらの界面など実に様々な要素がある。

表 2 に集電体の候補材料と、代表的な導電助剤であるアセチレンブラックの電気的特性を示す¹⁰⁾。電気伝導性が最も高い Cu を 100% とした導電率 (IACS: International Annealed Copper Standard) は、 α , γ 系ステンレス鋼および Ni めっき鋼ともに 2~13% 程度と低いが、導電助剤であるアセチレンブラックと比較した場合には、鉄系金属箔の方が 5 桁以上も高い導電率を有している。代表的な正極活物質である LCO や LiMn₂O₄ (LMN)、LFP 等の酸化物の導電率は 10⁻⁹ ~ 10⁻¹ S/cm と非常に低く¹⁶⁾、電子伝導性が非常に良いとされる負極活物質のグラファイト材料でも鉄系材料より導電率が低い。したがって、電池内部の抵抗要素の中でも最も抵抗が大きい要素が電池全体の応答性を律速すると考えれば、鉄系材料の低い導電率は大きな問題にならないと考えられる。

図 16 に、NSSC190 ステンレス鋼箔を用いた LFP 電極の出力特性を、Al 箔の場合と比較した例を示す¹⁰⁾。なお、電極の容量密度は 1.3mAh/cm² とし、ハーフセルにて評価を行った。どちらの集電体を用いても 10C 率 (電池容量に対する充放電時の電流の相対的比率。1C とは、公称容量の電池を定格充電/放電して 1 時間で充電/放電終了となる電流値を示す。) で LFP 重量当たり 138mAh/g が得られ、50C 率では 50mAh/g が得られている。分極もほぼ同程度であり、集電体の導電率の違いによる出力特性への影響は認められない。また、図 17 に NSSC190 ステンレス鋼箔を用いた LFP/SiO 系電池の 25℃ における出力特性を示す^{10, 13)}。充電は 0.2C 率一定とし、放電を 0.1C 率から 50C 率まで変化させた。ステンレス鋼は、一般に抵抗が高く、高出力化には不利だとされるが、10C 率放電で 140mAh/g、わず

表 2 各種集電体と導電助剤の電気抵抗の比較

Comparison of electrical resistivity between various metal foils for current collectors and conductive additives

Material		Thickness (μ m)	Electrical resistivity ($\Omega \cdot$ cm)		IACS (%)
Stainless steel	SUS304	10	71.2	$\times 10^{-6}$	2.4
	NSSC190	20	53.5	$\times 10^{-6}$	3.2
Carbon steel	Ni-plated steel	10	12.8	$\times 10^{-6}$	13.3
		15	12.6	$\times 10^{-6}$	13.5
Copper		15	1.7	$\times 10^{-6}$	100
Aluminum		12	2.7-3.6	$\times 10^{-6}$	63.0
Conductive additive		-	3-5	$\times 10^0$	0.00006

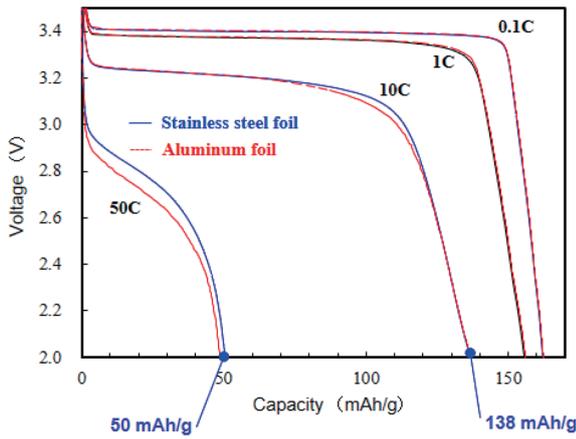


図 16 NSSC190 ステンレス鋼箔と Al 箔を用いた LFP 正極のレート特性

Rate profiles of the LFP positive electrodes when using NSSC190 stainless steel and aluminum foils as current collectors

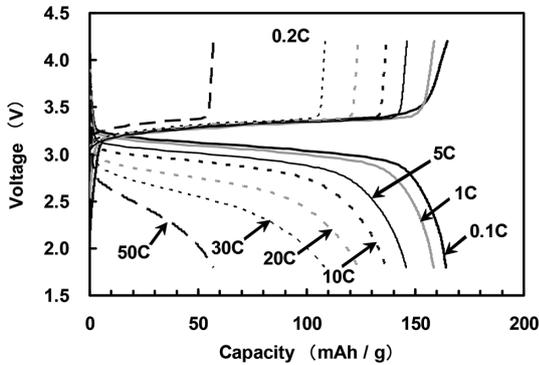


図 17 ステンレス鋼箔集電体を用いた LFP/SiO 電池の出力特性

Rate performance of the LFP/SiO cell using the NSSC190 stainless steel foil for the current collector

か 2 分間の放電 (30C 率) でも全容量の約 2/3 に相当する 110mAh/g が得られており、ステンレス鋼箔を用いた電池においても優れた高出力特性を実現できることがわかる。

さらに、HEV や PHEV に用いられるより大きな電流が流れる LIB では、タブリードの取り付け位置や溶接部の改良など、できるだけ電池の内部抵抗を下げるための工夫が求められる。鉄系材料は、他の金属材料に比べて溶接性に優れるため、従来からタブリードとの接合に多用されている超音波溶接以外に抵抗溶接等のより信頼性の高い溶接法が適用可能である点で優位といえる。

また前述のように、ステンレス鋼であれば一つの集電体の表裏に正負極を配したバイポーラ型電池の集電体にも適用できる。図 18 には、その構造を示す。このようなバイポーラ型電池の集電体として、それぞれ正負両極に特化した金属材料を貼り合わせたクラッド材の適用が検討されているが¹⁷⁾、ステンレス鋼であれば単一の集電体のみで電池を構成することが可能である。この構造では薄い集電体が広い面方向に直列に接続されるため直列接続抵抗が小さくなり、ステンレス鋼箔の高い電気抵抗の影響を少なくでき

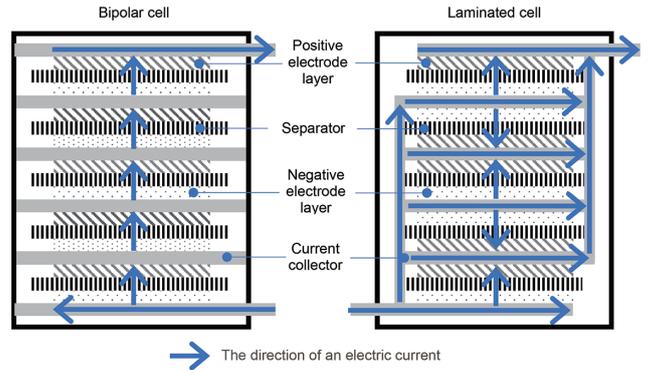


図 18 バイポーラ型電池と積層型電池の構造 Structures of the bipolar and the laminated cell

る。

一方でステンレス鋼の表面には、Al の場合と同様に、電気絶縁性を示す自然酸化被膜が形成されており、電解液から保護して耐食性を向上させるばかりでなく、電解液の劣化防止に寄与する側面もある。しかし、この不動態被膜によるステンレス鋼箔と電極層との界面抵抗は電子移動の妨げになるため、特に高出力化が求められる用途においては改善の余地があるといえる。

従来の Al 箔集電体では、このような入出力特性の向上を目的に、表面粗化や下地処理 (プライマコート)、カーボンコート等が検討、適用されており、ステンレス鋼箔集電体でも同様の手法による特性改善が期待できる。また、LIB の製造プロセスでは、集電体の表面に電極層を塗工、乾燥した後、電極密度を上げるためにプレス加工が施される。Al や Cu 箔は硬度が低いため、このプレス加工により活物質の食い込みが生じ、界面抵抗が低下するが、特にステンレス鋼箔は硬度が高いため、その効果が得られにくい。したがって、電池の内部抵抗を低減するためには、より軟質な Ni めっき鋼箔の適用や、ステンレス鋼であれば化学成分や熱処理により軟質化を図るなど、電極の製造条件や用途に応じた擦り合わせ技術の検討が必要になるといえる。

5. 車載用 LIB の安全性や信頼性向上に向けた取り組み

5.1 過放電耐性の改善

通常の LIB は内部に可燃性の有機電解液をもっており、また高いエネルギー密度を有するため、過充電や過放電、外部短絡、過大電流、100℃ 以上の異常高温など過酷な条件に遭遇した場合には、通常の発熱から熱暴走に至り、破裂や発火する恐れがある。このような危険を防止するために、シャットダウンセパレータや PTC (Positive Temperature Coefficient) サーミスタ、保護回路および電流遮断機構、安全弁などの多くの安全対策が施されているが¹⁸⁾、電池の構成材料の点からも安全性を考慮する必要がある。ステンレス鋼は、酸化還元電位が 3.5V (vs. Li/Li⁺) 付近にある Cu

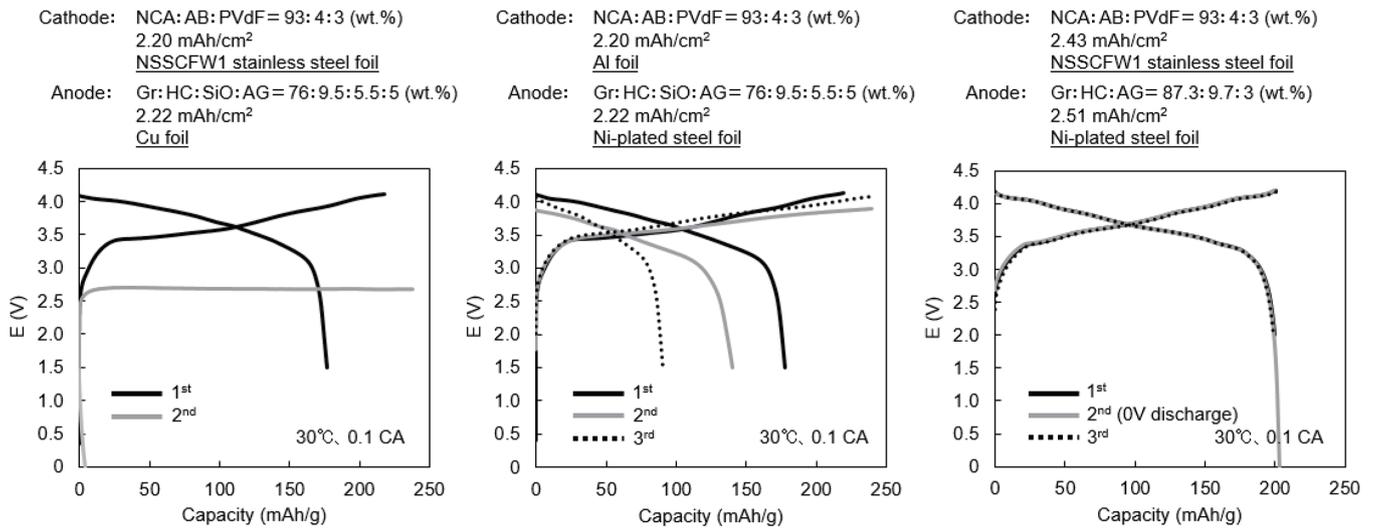


図 19 各種集電体材料を用いた電池の充放電曲線

Charge and discharge curves when using four different current collectors; using NSSCFW1 stainless steel and Cu foils, using Al and Ni-plated steel foils and using NSSCFW1 stainless steel and Ni-plated steel foils

に比べて電気化学的な安定性が高いことから、負極が高電位に晒される過放電に強い電池が実現できる可能性がある。

図 19 には、各種集電体材料を用いた電池の充放電特性を示す。各電池において厳密な電池設計は異なるものの、負極集電体に Cu 箔、正極集電体に Al 箔を用いた電池では、1 サイクル目において 1.5V まで 10 時間かけて深く放電 (0.1C 率) した場合、2 サイクル目以降では充放電が全くできないか、もしくは電池容量の大幅な低下が生じている。一方、負極集電体に Ni めっき鋼箔、正極集電体に NSSCFW1 ステンレス鋼箔を用いた電池では、0V まで過放電した後も初期の充放電特性が維持されている。これは、集電体材料の電気化学的な安定性が電池の過放電溶解挙動に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

5.2 全固体 LIB の実現

前述のように、特に車載向け LIB では、高いエネルギー密度と安全性を両立する次世代の高性能蓄電池として、全固体 LIB が注目されている。この全固体 LIB は正極、負極および電解質の全てが固体材料から構成されているため、液漏れや発火の危険性がなく、安全性の高さが特徴の一つとされる一方、電池の構成材料である集電体の置かれる環境は従来までの有機電解液の環境下とは大きく異なる。主に車載向けでは、有機電解質比で 2 倍ものイオン伝導率を誇る硫化物系固体電解質がこれまでに見出されているが、この硫化物による他の構成材料への腐食が懸念されている。従来の Cu 箔を負極集電体を用いた場合には、集電体の表面に硫化銅が生成することが報告されており、Ni めっきやカーボンコートによる表面被覆が検討されている¹⁹⁾。一方、ステンレス鋼をはじめとする鉄系材料は、種々の環境下において優れた耐食性を有しており、今後の市場形成

とその急拡大が見込まれる全固体 LIB の分野においても、その優れた耐食性を活かした用途展開の進展が期待される。

5.3 集電体材料による安全性の向上

これまで LIB 正極の集電体に用いられている Al は、融点が 660°C 程度と低く、テルミット反応で知られるように酸素との親和性が高く活性な物質である。そのため、何らかの原因で電池が熱暴走に至ると燃焼を加速する危険がある。これを検証するために Al 箔ならびにステンレス鋼箔上に LCO 正極材料を塗布し、窒素ガスフロー環境下で示差熱分析 (DTA) した結果を図 20 に示す。ステンレス鋼箔では 700°C まで昇温しても顕著な熱反応は認められないが、Al 箔では 600°C 以上で融解吸熱が生じる前に発熱反応が生じている。不活性ガス環境であるため正極材料の酸素と Al が反応するテルミット反応が生じたと考えられる。このような反応熱により電池温度が上昇していくと電解液や正極材料の熱分解を含む熱暴走へとつながる危険性が示唆される。これに対しステンレス鋼の融点は 1400°C 程度と高く耐熱性に優れているため、集電体に用いることで電池の安全性を向上することができるといえる。

6. 結 言

ステンレス鋼をはじめとした鉄系金属箔集電体には、高い耐食性や機械的強度、広い電位窓など、他の金属箔にはない優れた特性がある。高強度極薄鉄系金属箔を用いることで、高容量な NCA 正極および Si 系負極の実現や飛躍的な長寿命化など、これまで困難とされていた分野での高性能化が可能となる。また、課題とされる電気抵抗については、電極構造の最適化やバイポーラ型電池の適用などによる課題解決が検討されている。今後、鉄系金属箔の適用に

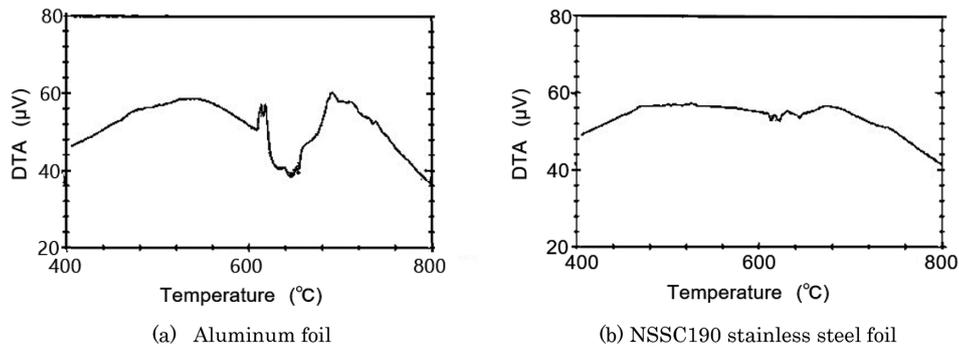


図 20 正極塗布された集電体の DTA 分析結果
Differential thermal analysis results of LCO coated (a) Aluminum foil and (b) NSSC190 stainless steel foil

より、高容量で安全性と信頼性に優れた LIB の実用化が期待される。

謝 辞

本稿は、山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンター蓄電デバイス部門特任教授境哲男博士、および同連携准教授森下正典博士との共同研究成果を含んでおり、関係各位には深く感謝を申し上げます。

参考文献

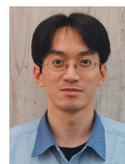
- 1) 海野裕人：ふえらむ. 23 (10), 12 (2018)
- 2) 日本国特許公報 特許第 6124801 号
- 3) Myung, S.T., Sasaki, Y., Sakurada, S., Sun, Y.K., Yashiro, H.: *Electrochim. Acta.* 55, 288 (2009)
- 4) Kanamura, K., Toriyama, S., Shiraishi, S., Takehara, Z.: *J. Electrochem. Soc.* 142, 1383 (1995)
- 5) Zhang, X., Devine, T.M.: *J. Electrochem. Soc.*, 153, B375 (2006)
- 6) 立花和宏, 佐藤幸裕, 仁科辰夫, 遠藤孝志, 松木健三, 小野幸子: *Electrochemistry.* 69 (9), 670 (2001)
- 7) Dey, A. N.: *J. Electrochem. Soc.* 118, 1547 (1971)
- 8) Myung, S.T., Sasaki, Y., Saito, T., Sun, Y.K., Yashiro, H.: *Electrochim. Acta.* 54, 5804 (2009)
- 9) Myung, S.T., Yashiro, H., Sun, Y.K.: *J. Materials Chem.* 21, 9891 (2011)
- 10) 海野裕人：次世代蓄電池の最新材料技術と性能評価. 技術情報協会, 2013, p.267
- 11) 森下正典, 境哲男, 海野裕人：ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発. エヌ・ティー・エス, 2018, p.311
- 12) 柳田昌宏, 向井孝志, 池内勇太, 山下直人, 田中秀明, 大西慶一郎, 浅見圭一, 坂本太地：第 57 回電池討論会要旨集. IE23 2016, p.292
- 13) 幸琢寛, 境哲男：機能材料. 33, 43 (2013)
- 14) 境哲男：Electrochemistry. 8, 723 (2003)
- 15) 小平宗男, 清藤雅宏, 白四平：日立電線. 29, 23 (2010)
- 16) 芳尾真幸, 小沢昭弥 編：リチウムイオン二次電池. 日刊工業新聞社, 2007, p.15
- 17) 日本国特許公報 特開平 8-7926 号
- 18) 日本電池(株)編：最新実用二次電池. 日刊工業新聞社, 1995, p.266
- 19) 日本国特許公報 特願 2014-127653



海野裕人 Hiroto UNNO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
事業開発企画部 シニアマネジャー
博士(工学)
東京都千代田区外神田4-14-1 〒101-0021



永田辰夫 Tatsuo NAGATA
先端技術研究所 環境基盤研究部
上席主幹研究員



藤本直樹 Naoki FUJIMOTO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
金属箔事業部 金属箔工場 マネジャー



福田将大 Masahiro FUKUDA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
金属箔事業部 金属箔工場