

連携記事

リチウムイオン二次電池用ステンレス箔集電体

Stainless Steel Foils for Current Collectors in Li-ion Batteries

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

1 はじめに

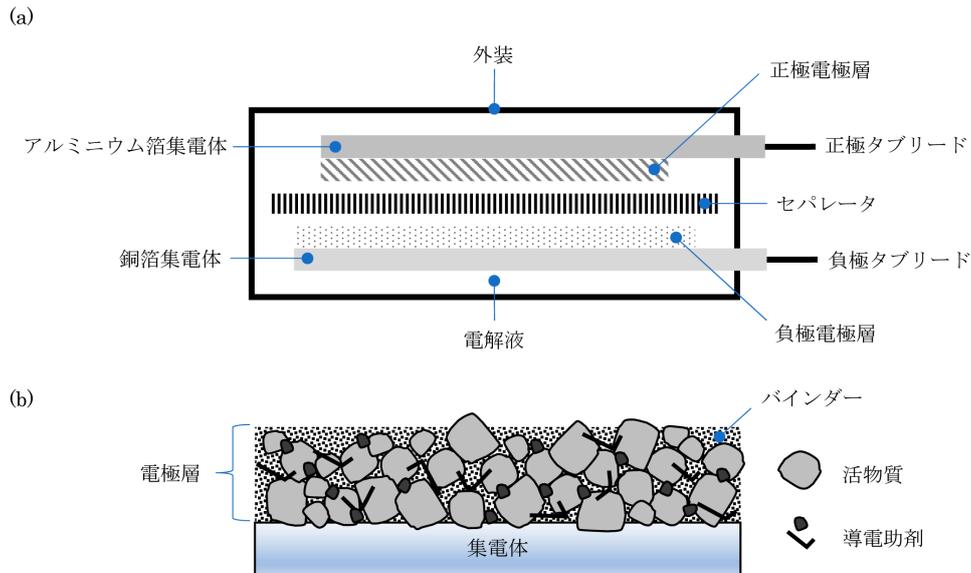
冷間圧延により厚み100 μm 以下に薄手化したステンレス箔は、その優れた機械的特性から、排気触媒担体の構造部材やハードディスクドライブ、スイッチ類のパネ部材などに広く適用されている¹⁾。日鉄ケミカル&マテリアル (株) (旧社名: 新日鉄住金化学 (株), 新日鉄住金マテリアルズ) では、原料調達から箔圧延までを新日鐵住金グループ内で行う一貫生産・品質管理体制や、非常に薄くとも厚みを高精度に制御しつつ、高い平坦性が実現できる圧延技術に強みがあり、ハードディスクドライブのサスペンション用途では圧倒的な世界シェアを誇っている。近年、機器の小型化、高機能化の進展により、適用されるステンレス箔にも用途に応じた高機能化が求められている。中でも、エネルギー問題から適用が拡大している二次電池の分野では、ステンレス箔の優れた機械的特性に加え、10 μm 前後までの薄手化や耐食性に注目が集まっている。特に、リチウムイオン二次電池 (LIB) は、エネルギー密度が高く小型軽量であるため、小型モバイル機器や電気自動車、大型電力貯蔵など多くの分野に適用されており、最近では、消費電力の大きい機器の普及により、一層の高エネルギー密度化が求められている。さらに電気自動車の用途では、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だけでなく、安全性や寿命特性が重視される。本稿では、これら高容量で長寿命、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ステンレス箔集電体について概説する。

2 LIBの構造と正負極集電体

図1に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ための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、耐食性など種々の特性が必要とされる。取り分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リチウム電極電位基準に換算した酸化還元電位を図2に示す。現在、負極の集電体に多く用いられる銅は、酸化還元電位が3.5 V (vs. Li/Li⁺) 付近にあるため、4 V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においては金属状態で安定である。また、正極の集電体に多く用いられるアルミニウムは、酸化還元電位が約1.4 V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は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。これは、アルミニウムは空気中で酸化皮膜に覆われているが、LiPF₆に代表されるフルオロ酸塩系の電解液中では、酸化被膜上にフッ化物 (AlF₃) 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、アルミニウムの酸化が進行しないためである²⁻⁵⁾。しかし、電解液中においてアルミニウムを1 V以下に分極するとリチウムと合金化するため、負極の集電体としては用いることができない⁶⁾。したがって、一般的な作動電位範囲においては、銅とアルミニウムがそれぞれ負極と正極に特化した集電体材料である。ステンレス鋼



<集電体への要求事項>

- 導電性、機械的強度、電極層との密着性、薄手、軽量、耐食性
- Li との非反応性、耐熱性、加工性、溶接性

図1 (a) リチウムイオン二次電池の構造と (b) 電極の構造

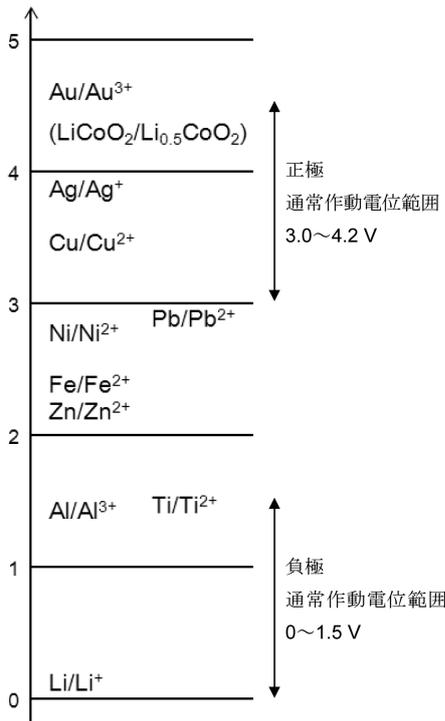


図2 各種金属の酸化還元電位 (vs. Li/Li⁺)

はアルミニウムと同様に、表面に不動態皮膜を形成するため電解液環境下での耐食性が期待でき、さらにリチウムとも合金化しないことから、正負両極の集電体の候補材料になり得るといえる。

3 ステンレス鋼とその耐食性

3.1 ステンレス鋼の一般環境下における耐食性

ステンレス鋼は、耐食性の付与を目的に鉄 (Fe) にクロム (Cr) やニッケル (Ni) を添加した合金であり、現在ではJISにおいて100種類程度のステンレス鋼種が規定されている。化学成分上はFe-Cr (Cr系) またはFe-Cr-Ni (Cr-Ni系) がベースとなっており、各種特性を向上させるためにMo、Cu、Si、Mn、Nなどの元素が添加される。さらにその金属組織によってCr系はマルテンサイト系とフェライト系に、Cr-Ni系はオーステナイト系、オーステナイト・フェライト系及び析出硬化系の合計5種類の系統に分類される。したがって、化学成分や熱処理により強度や加工性、耐食性などの特性を幅広い範囲で調整できることが特徴といえる。代表的な鋼種であるフェライト系は、軟質で延性に富み良好な加工性と耐食性を有している。その結晶構造は α -Feと同じ体心立方であり、フェライト系ステンレス鋼の物理的性質や機械的性質は軟鋼のそれに近い。一方、オーステナイト系ステンレス鋼は、一般に耐食性、溶接性、加工性に優れており、各種用途に広く使用されている。結晶構造は α -Feとは異なる面心立方であり、非磁性で電気抵抗が高く、熱膨張係数が高いなどオーステナイト系ステンレス鋼の物理的性質や機械的性質はフェライト系のそれとはかなり異なる。

これらステンレス鋼の表面には前述のように不動態皮膜が形成される。この不動態皮膜は、金属地側はCrの酸化物、環

境側はFe、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、その厚さは条件によって異なるが、およそ1~3 nmとされる。不動態皮膜は、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皮膜中のCr量 (Cr / (Cr + Fe) 比) が大きいほど耐食性が高く、メタルイオンの溶解は少なくなるとされる。

3.2 電池環境下における耐食性と電池特性

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挙動については、オーステナイト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^{7,8)}。これによると、LiPF₆に代表されるフルオロ酸塩系の電解液中ではフッ素を含むアニオンと反応して酸化物の上にフッ化物 (CrF₃、FeF₃) を生成するため、5 V (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、同じオーステナイト系であるSUS316Lの1M LiPF₆ + EC/DEC (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⁹⁾。既報のSUS304と同様に、アノード電流は4.2 V (vs. Li/Li⁺) まで25 μA/cm²以下と非常に小さなレベルであり、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ことがわかる。したがって、SUS316Lにおいても、電解液中では酸化物の上にフッ化物が生成し、高電位まで耐食性が維持されることが期待できる。図4に新日鐵住金グループが有する代表的なステンレス鋼の1M LiPF₆ + EC/EMC (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5 mV/sec、2.5 V→4.7 V→2.0 V→4.3 V→2.3 V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 μA/cm²以下と非常に小さく、現行の正極集

電体であるアルミニウムと比べて遜色ないレベルであるといえる。特に、17 wt.%以上のCrが添加されたフェライト系のNSSC430D、NSSC436S、NSSC190、オーステナイト系のSUS304、NSSC27AS、NSSC304JS、SUS316Lでは特に小さなアノード電流値を示し、Cr添加量を低減し、代わりに微量のSnを添加したNSSCFW1、NSSCFW2においても、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、これらステンレス鋼は、リチウム電極電位基準で4 V以上に晒される正極の集電体としても適用可能であるといえる。

このようにステンレス鋼は、酸化還元電位が3.5 V (vs. Li/Li⁺) 付近にある銅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5には、各種集電体材料を用いた電池の充放電特性を示す。厳密な電池設計は異なるものの、負極集電体に銅箔、正極集電体にアルミニウム箔を用いた電池では、1サイクル目において1.5 Vまで10時間かけて深く放電した場合 (0.1 C率)、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認められる。一方、負極集電体にニッケルめっき銅箔、正極集電体にNSSCFW1ステンレス箔を用いた電池では、0 V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。

前述のように、ステンレス鋼は正負両極の集電体の候補材料となり得る。図6には、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¹⁰⁾、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できる。

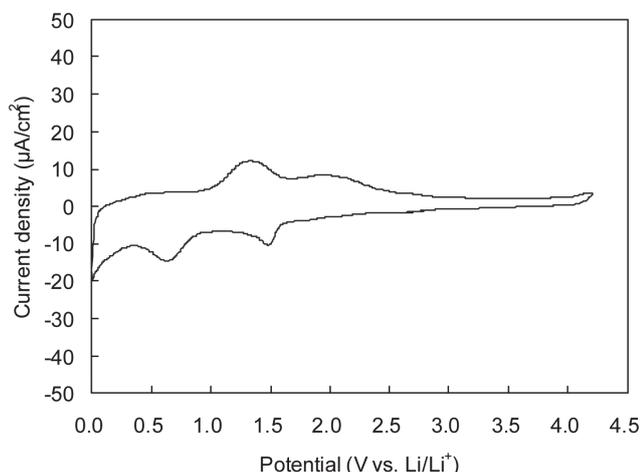


図3 電解液中におけるSUS316Lのサイクリックボルタモグラム

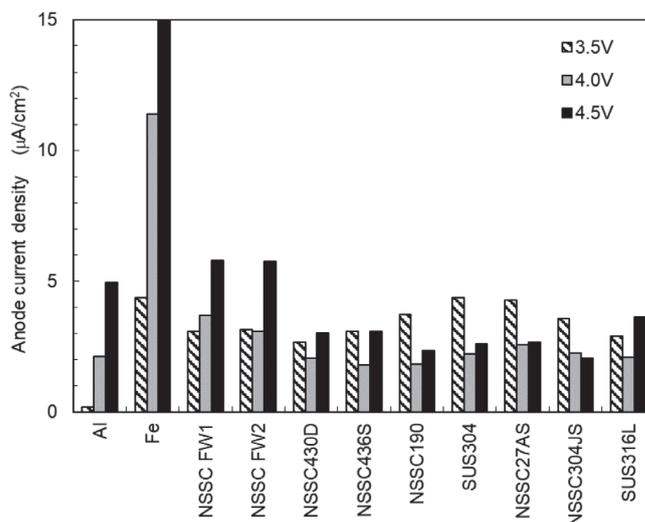


図4 各種材料の1サイクル目のアノード電流

さらに最近、高い安全性とエネルギー密度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すべ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、安全性の高さが一つの特徴とされる一方、集電体のおかれる環境は従来までの電解液環境下とは大きく異なる。現在、種々の固体電解質に適した集電体材料が検討されており、ステンレス鋼特有の優れた耐食性を活かした用途展開が期待される。

4 高容量正極と集電体の耐アルカリ性

4.1 高容量正極

LIBの研究開発は1960年代からなされており、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、コバルト

酸リチウム (LiCoO_2) 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、これら正負極材料を組み合わせた電池ではこれ以上の高エネルギー化は難しく、正極側では LiCoO_2 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、 LiCoO_2 の120~150 mAh/gに比べて重量あたりの容量が190 mAh/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る。この残存するアルカリ成分は、スラリーのゲル化や集電体の腐食などを引き起こすため、活物質材料の水洗や炭酸ガスでの中和処理が提案されている¹²⁾。強塩基性を示す

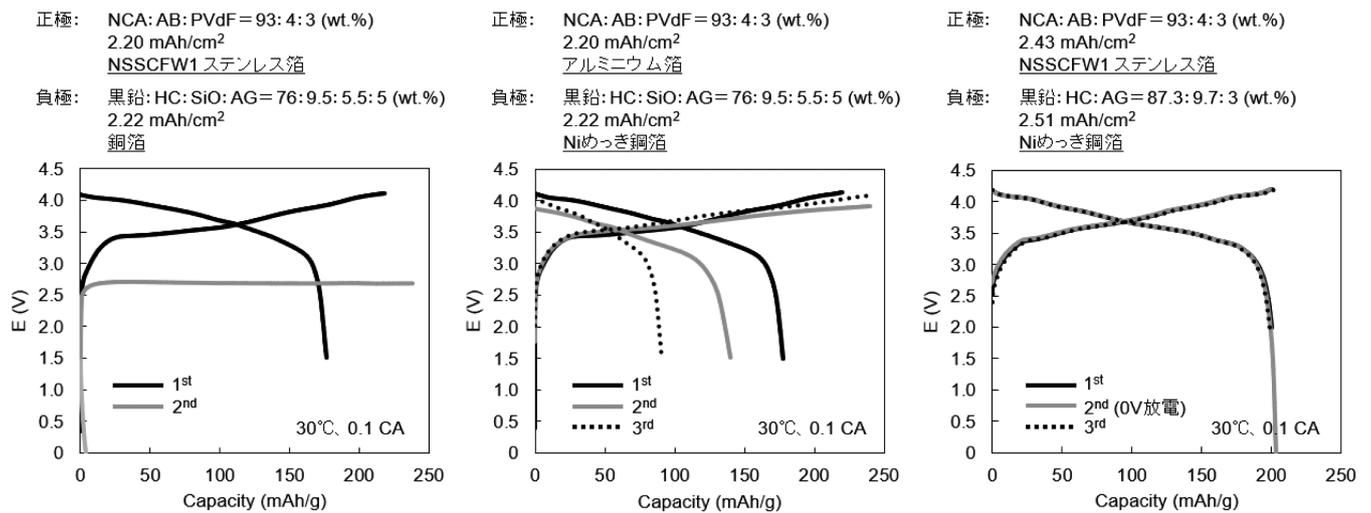


図5 各種集電体材料を用いた電池の過放電溶解挙動の違い

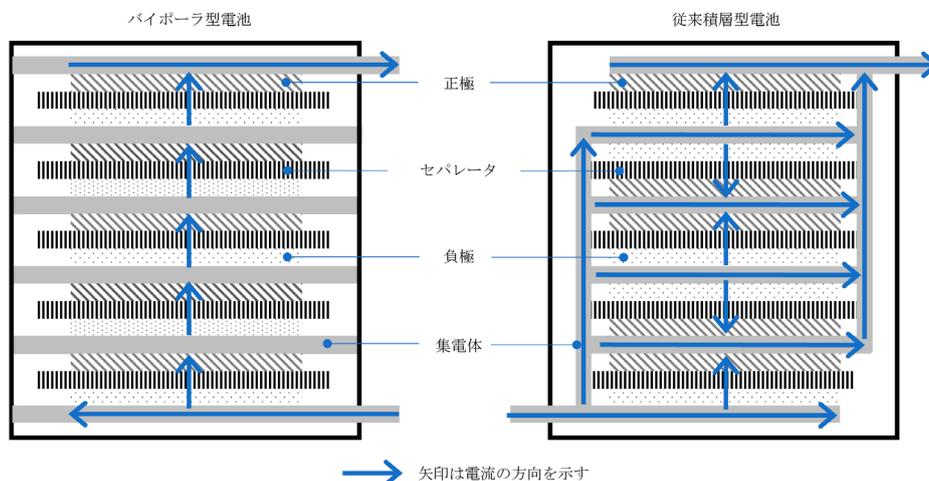
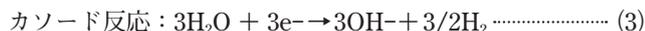


図6 ステンレス箔集電体を用いたバイポーラ型電池

スラリーを現行の正極集電体であるアルミニウム表面に塗工すると、式 (1) ~ (3) に従い、水素ガスを発生しながら腐食が進行する。このような腐食反応は箔表面に絶縁層を形成するとともに、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なる。



4.2 ステンレス鋼の耐アルカリ性と電池特性

図7には、現行の正極集電体であるアルミニウム箔と、厚み 10 μm まで溶化したNSSCFW2 ステンレス箔について、NCA 正極材料のスラリーを塗工する前と、塗工後に電極層を剥がした状態で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、ステンレス箔では塗工前後で変化していないが、アルミニウム箔では塗工後に抵

抗が増大していることがわかる。これは、ステンレス箔が強塩基性スラリーに対して耐性を有しているのに対し、アルミニウム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8にはNSSCFW2 ステンレス箔とアルミニウム箔を用いたNCA正極のSEM写真を示す¹¹⁾。スラリー塗工後の電極板は、80℃にて乾燥を行った。ステンレス箔の場合、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、アルミニウム箔は電極内にアルミニウムの腐食により発生したH₂ガスによる空隙が観察できる。またスコッチテープによる活物質層の剥離試験を行ったところ、アルミニウム箔の場合のみ活物質が剥離した。これはガス発生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、活物質層の充填性と活物質層/集電体界面の密着性に大きな影響を与えることがわかる。

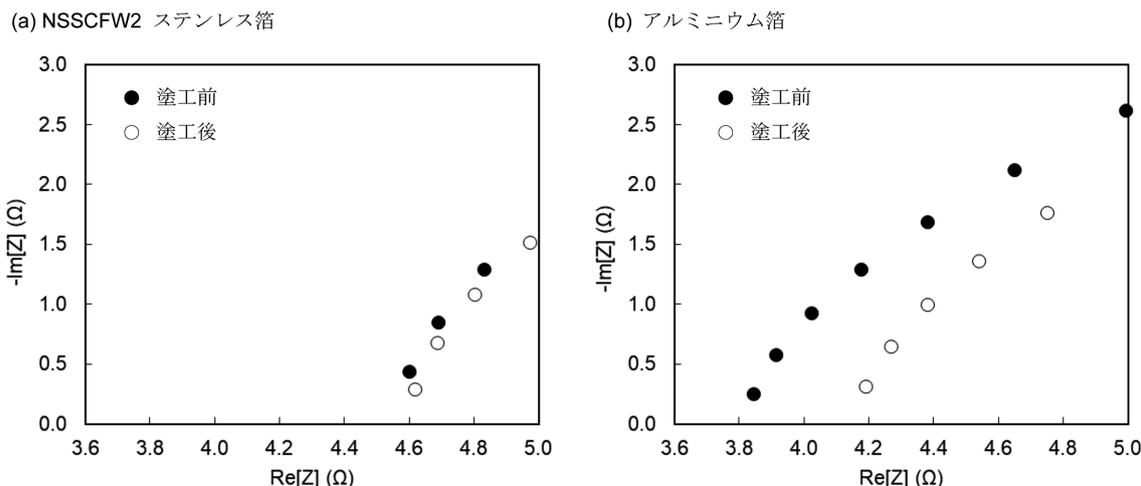


図7 NCA正極材料のスラリー塗工前後における (a) NSSCFW2ステンレス箔と (b) アルミニウム箔の交流インピーダンス測定結果

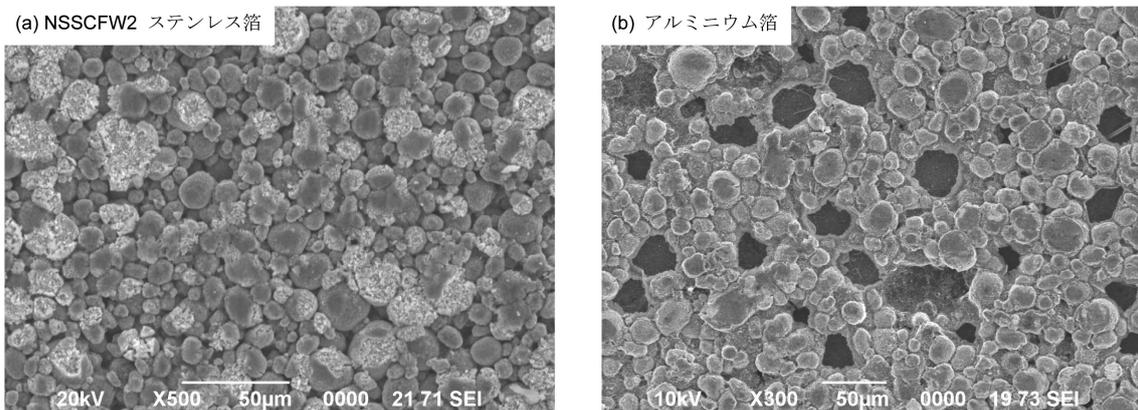


図8 (a) NSSCFW2ステンレス箔と (b) アルミニウム箔を用いたNCA正極のSEM写真

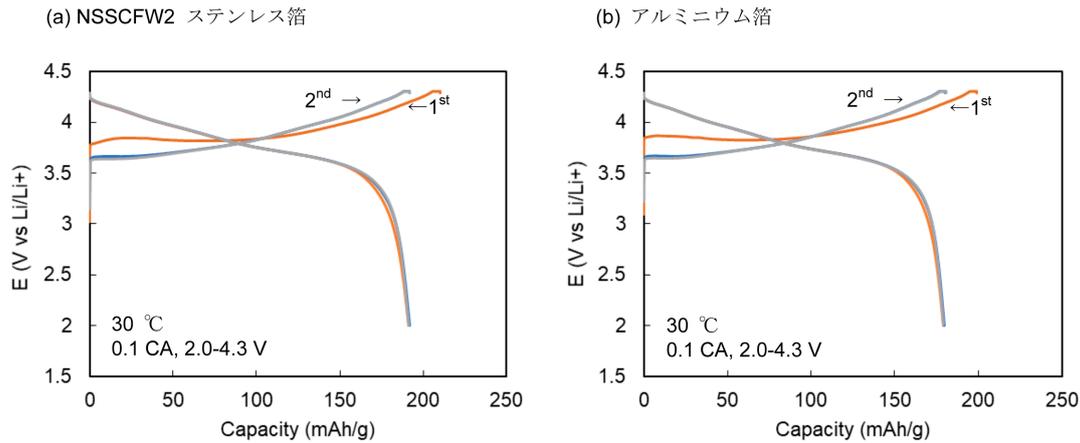


図9 (a) NSSCFW2ステンレス箔と (b) アルミニウム箔を用いたNCA正極/Li金属セルの初期充放電特性

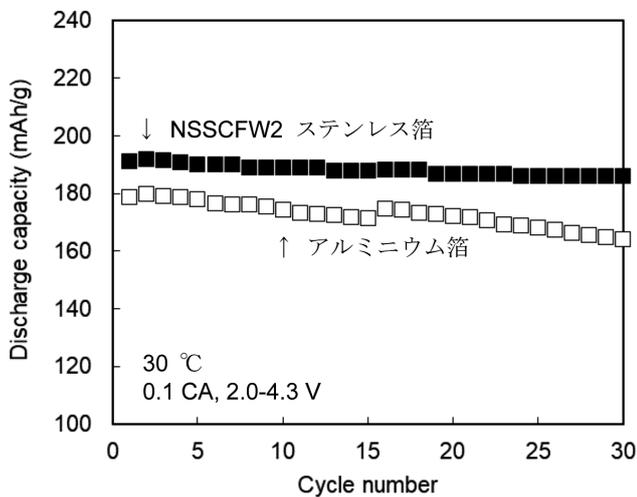


図10 NSSCFW2ステンレス箔とアルミニウム箔を用いたNCA正極/Li金属セルのサイクル特性

図9に、NSSCFW2ステンレス箔とアルミニウム箔を用いた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⁾。ステンレス箔を用いたNCA正極では、初期放電容量は192 mAh/g、初期充放電効率は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、2.0~4.3 V (vs Li/Li⁺)の電位範囲においてステンレス箔は電気化学的に安定であることが示唆される。一方、アルミニウム箔を用いたNCA正極は、初期放電容量が178 mAh/gと低く、集電体の腐食が電気化学特性にまで影響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10に示す¹¹⁾。ステンレス箔のNCA正極はほぼ劣化することなくサイクルし、2サイクル目に対する30サイクル目の維持率は97%である。一方、アルミニウム箔のNCA正極はサイクルとともに徐々に容量が減少しており、上記同様に30サイクル目の維持率は

92%まで低下している。以上の結果から、集電体に用いられる金属箔の耐食性と電極の電気化学特性との間には密接な相関があることがわかる。

次に、これらNCA正極と黒鉛負極とを組み合わせさせたコイン型NCA正極/黒鉛負極セルを作製し、50% SOCにおける2、5、10 secの直流抵抗を求めた結果を図11に示す¹¹⁾。このセルの負極容量/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11から、入力、出力ともに正極にNSSCFW2ステンレス箔を用いると低抵抗化でき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、一般的なフェライト系ステンレス鋼とアルミニウム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電極抵抗は増加することが予想される。しかしながら、NCAのように腐食性を示すような材料の場合には、ステンレス箔はアルミニウム箔以上の特性を示すことがわかる。

5 高容量負極とステンレス箔の機械的特性

5.1 高容量負極と集電体の機械的特性

代表的な負極活物質の理論容量を図12に示す^{9,13)}。現在、主に使用されている黒鉛は充放電容量の理論値が372 mAh/gであるのに対し、SiOでは約1500~2000 mAh/g、Siは4200 mAh/gと非常に大きいため、これまでに精力的に研究がなされている¹⁴⁾。しかしながら、これらの高容量な活物質は、充放電時のLi吸蔵放出に伴う結晶格子の膨張収縮が激しく、活物質の微粉化や電極層の剥がれによるサイクル特性の悪化が著しいため、長らく実用化が困難であった。図13に代表的な負極活物質のLi吸蔵時の体積変化を示す^{9,13)}。黒鉛の体積変化は10%程度である一方、SiOは大きな容量を持つため体

積膨張は2.5倍にも及び、SnやSi系では元の体積の3~4倍に膨張する。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るため、電極層の基材である集電体にはそれに応じた機械的特性が求められる。

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いる。これらの電池では繰り返しの曲げが負荷されるため、電池を構成する部材にも折り曲げに対する耐久性が求められることがある。このように最近では、これまで多用されている銅箔よりも機械的

性の優れたステンレス箔が負極集電体として注目されている。

5.2 ステンレス箔の機械的特性と電池特性

LIB集電体への適用が検討されている各種ステンレス箔の代表的な機械的特性を表1に示す⁹⁾。鋼種や調質により機械的特性は変化するものの、いずれも900 N/mm²以上の高い引張強度を有している。ステンレス箔と同様にLIB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800 N/mm²程度が最も高い値であり¹⁵⁾、機械的強度の

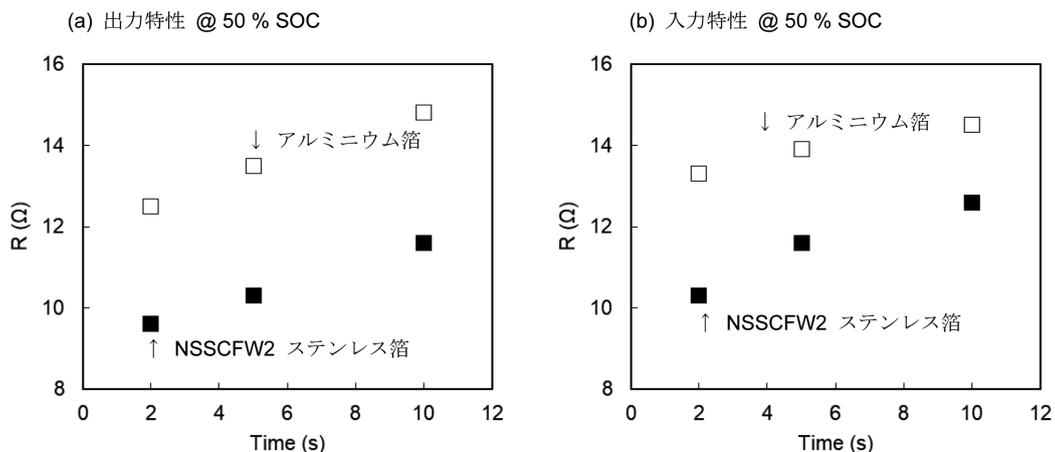


図11 NSSCFW2ステンレス箔とアルミニウム箔を用いたNCA正極/黒鉛負極セルの入出力特性

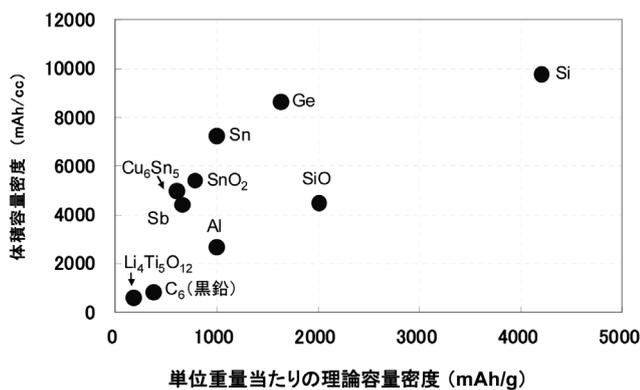


図12 各種負極材料の理論容量密度

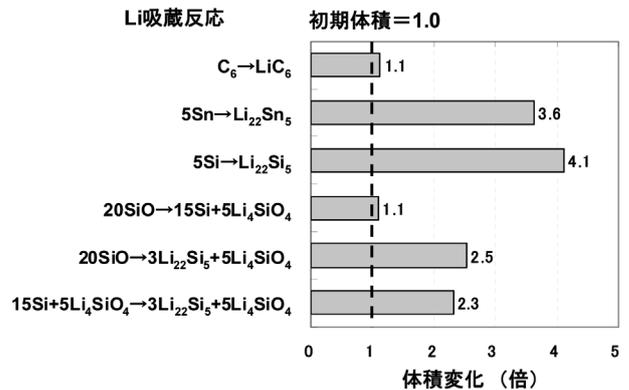


図13 各種負極材料のLi吸蔵時の体積変化

表1 ステンレス箔の機械的特性

鋼種	硬さ	引張強さ	耐力	伸び	
	Hv	N/mm ²	N/mm ²	%	
オーステナイト系	SUS304	325	1246	1081	3
		304	979	755	17
フェライト系	NSSC190	322	1029	1005	0.5

面ではステンレス箔の優位性は明白である。

集電体と活物質を結着するバインダーには、従来から、非水溶媒系で使用するポリフッ化ビニリデン (PVdF) や水系で使用するスチレンブタジエンゴム (SBR) などが用いられているが、高容量な負極活物質の場合には、充放電時に電極層の膨張収縮が大きいため集電体との界面で剥がれが生じるか、または活物質が電極層内の導電ネットワークから脱落するなどして、十分な耐久性が得られなかった¹³⁾。そのため従来のバインダーを用いる場合には、実用上、炭素材料に高容量なSi系活物質を微量に添加する程度に止まっており、その高容量化には限界があった。

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14には、熱処理温度に対する各種ステンレス箔および銅箔の引張強度の変化を示す⁹⁾。銅箔では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、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304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。このPIバインダーと高強度なステンレス箔集電体を用いた例として、図15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^{9,13)}。負極の活物質には、平均粒径5μm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10μmのNSSC190ステンレス箔を用いた。また、電解液には1 M 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2700 mAh/g、その後は1500 mAh/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ことがわか

る。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。また、図16には、正負両極にPIバインダーと厚み10μmのNSSC190ステンレス箔を用いたLiFePO₄/SiO系電池の充放電曲線とサイクル特性を示す^{9,13)}。60℃で、10C率 (1600mA/g) で充放電させる加速試験を行ったところ、4.0-2.0 Vの電圧範囲で、2700サイクル後の容量維持率は97.5%である。サイクルが進んだ場合にも分極の増大は認められないことから、NSSC190ステンレス箔を用いたSiO負極において電極抵抗は殆ど増加していないと考えられる。

図17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で一般的に用いられる厚さ10μmの約2倍近い18μmの銅箔では、充放電時の体積変化に耐えられず集電体に変形破損したのに対し、厚さ10μmのステンレス箔を用いた場合

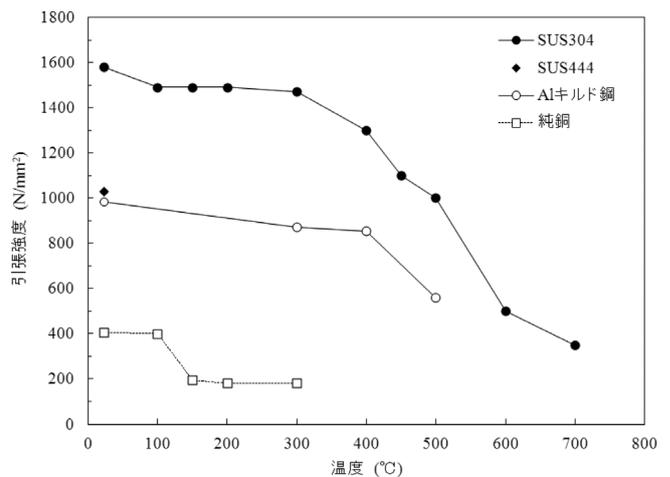


図14 各種ステンレス箔および銅箔の引張強度の熱処理温度依存性

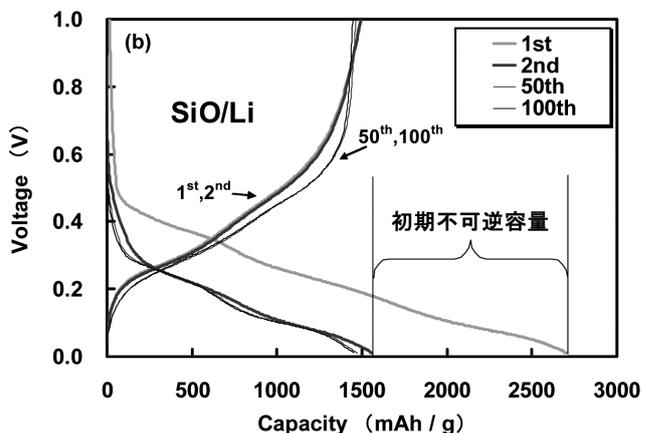
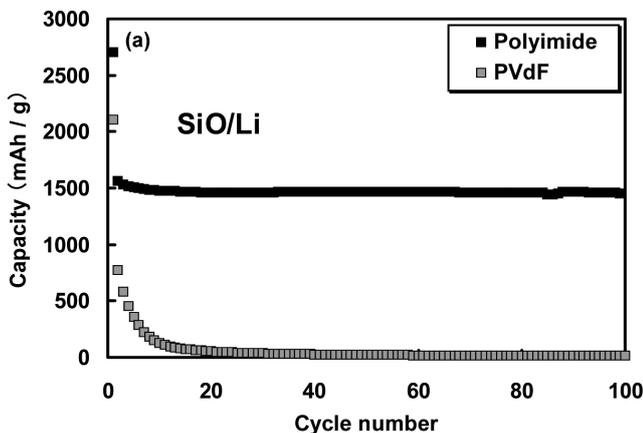


図15 NSSC190ステンレス箔を用いたSiO電極の (a) サイクル特性と (b) 充放電曲線

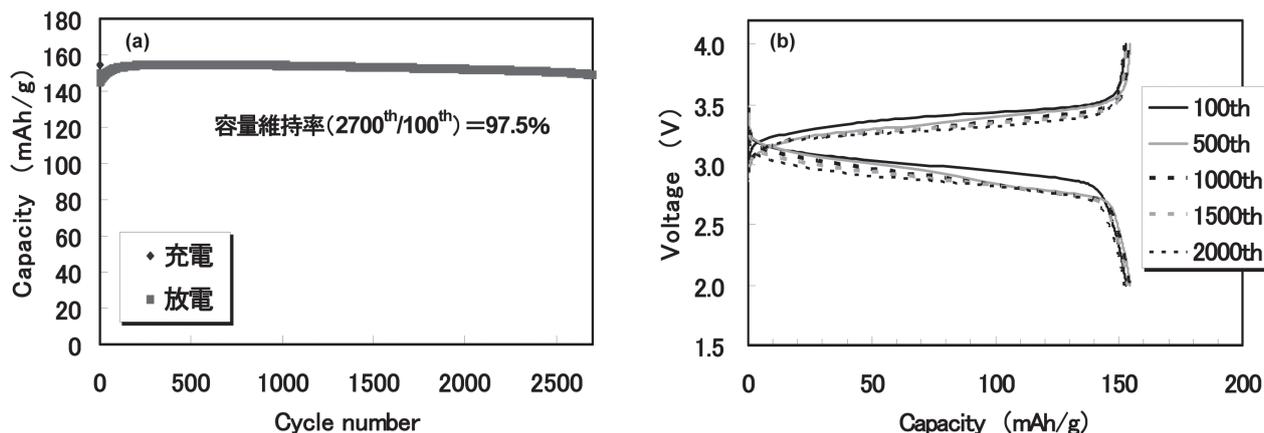


図16 LiFePO₄/SiO電池の (a) サイクル特性と (b) 充放電曲線

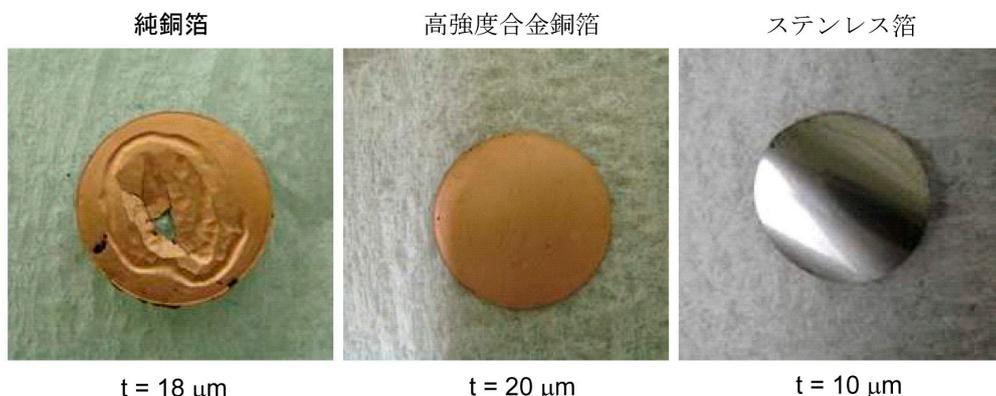


図17 各種SiO負極のサイクル後の集電体ダメージ

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応力の影響は、図18に示すように、捲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。このように充放電時の体積変化が大きな高容量活物質と、高い結着能を有するバインダーを組み合わせて用いる場合には、集電体に大きな応力が加わるため高い機械的強度が必要となる。従来の銅箔においても、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^{9,13)}、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低下してしまう。このように充放電時の体積変化が激しいSi系負極の開発においては、集電体材料とバインダーの擦り合わせ技術が特に重要であるといえる。

6 LIB集電体に求められる諸特性

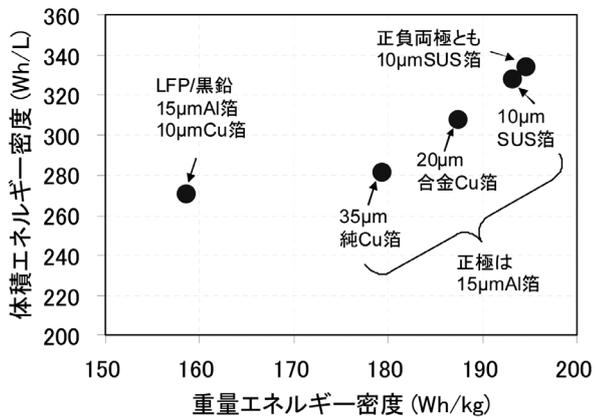
6.1 ステンレス箔の板厚

一般的なステンレス鋼の製造工程は、①電気炉～連続鋳造の製鋼工程、②熱延工程、③冷間圧延や焼きなまし酸洗を含

む冷延工程、④精整工程に大別される。精整工程の中でも箔圧延工程では、アルミニウムや銅、Ni合金などの一般的な素材に比べてステンレス鋼の硬度が最も高いため、圧延荷重の制約から、小径の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(株)では、高精度な極薄ステンレス箔用12段圧延設備を用いることにより、10 μmの極薄箔においても±0.3 μmの優れた板厚精度を実現することが可能である。この板厚は、高容量な電池を実現するために重要な特性の一つである。実際に、充放電時の体積変化に耐えられる厚みの各種集電体を用いて、モバイル機器向け(サイズ: 58 mm × 35 mm × 3.6 mm) LiFePO₄/SiOセルを設計した場合に得られるエネルギー密度を試算した結果を図19に示す⁹⁾。ステンレス箔の場合、集電体を10 μmまで薄くできるため、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できるため、体積当たりのエネルギー密度を従前の銅箔に比べて16%程度向上できる。また、一般的な銅箔の比重が8.96 g/cm³であるのに対し、SUS304では7.93 g/cm³と小さいため、重量当たりのエネルギー密度が8%程度向上するなど軽量化にも寄与する。



図18 (a) 銅箔と (b) ステンレス箔を用いた大型SiO電極のサイクル後の外観



計算モデル LiFePO₄/SiO電池
 セルサイズ: 58×35×3.6mm
 電極サイズ: 50×32mm (デッドスペース37%)
 積層ラミネート型セル

図19 各種集電体を組み合わせた場合のエネルギー密度の変化

6.2 ステンレス鋼の電気的特性

図1にLIBの構造を示したように、抵抗の構成要素としては、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抵抗要素がある。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⁹⁾。電気伝導性が最も高い銅を100%とした導電率は、オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼ともに2~3%程度と低い。導電助剤であるアセチレンブラック

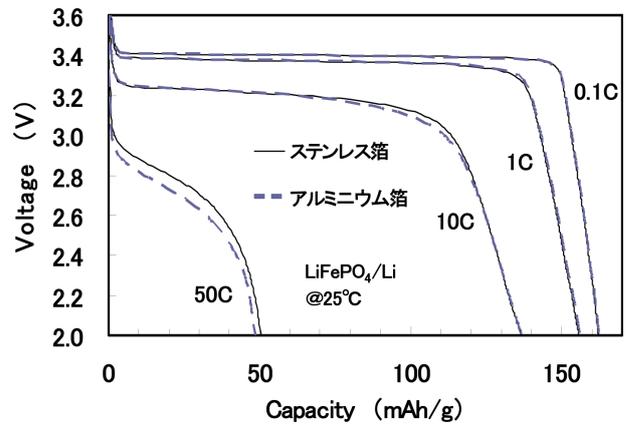


図20 NSSC190 ステンレス箔とアルミニウム箔を用いたLiFePO₄正極のレート特性

と比較した場合には、ステンレス鋼の方が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LiCoO₂やLiMn₂O₄、LiFePO₄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ステンレス鋼より導電率が低い。したがって、電池内部の抵抗要素の中でも一番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、ステンレス鋼の低い導電率は大きな問題にならないと考えられる。

図20に、NSSC190 ステンレス箔を用いたLiFePO₄電極の出力特性を、アルミニウム箔の場合と比較した例を示す⁹⁾。なお、電極の容量密度は1.3 mAh/cm²とし、ハーフセルにて

表2 集電体の候補材料とアセチレンブラックの電気的特性

材料	板厚 (μm)	体積固有抵抗率 (Ωcm)	銅を100とした場合の導電率 (%)	
ステンレス鋼	SUS304	10	71.2 ×10 ⁻⁶	2.4
	NSSC190	20	53.5 ×10 ⁻⁶	3.2
普通鋼	10	12.8 ×10 ⁻⁶	13.3	
	15	12.6 ×10 ⁻⁶	13.5	
銅	15	1.7 ×10 ⁻⁶	100	
アルミニウム	12	2.7-3.6 ×10 ⁻⁶	63.0	
導電助剤 (アセチレンブラック等)	-	3-5 ×10 ⁻⁶	0.00006	

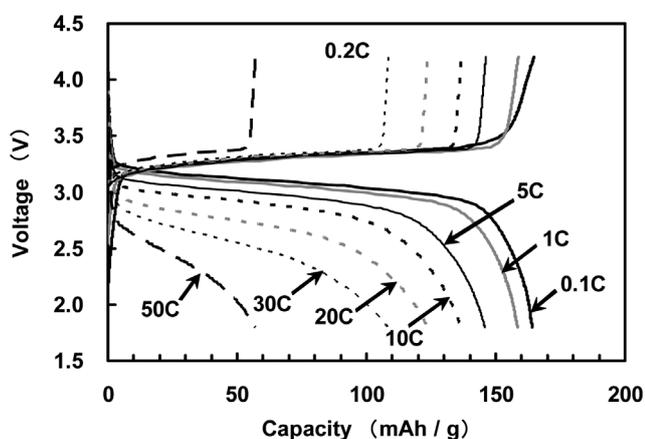


図21 ステンレス箔集電体を用いたLiFePO₄/SiO電池の出力特性

評価を行った。どちらの集電体を用いても10 C率でLiFePO₄重量当たり138 mAh/gが得られ、50 C率では50 mAh/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21にNSSC190ステンレス箔を用いたLiFePO₄/SiO系電池の25℃における出力特性を示す^{9,13)}。充電は0.2 C率一定とし、放電を0.1 C率から50 C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、10 C率放電で140 mAh/g、わずか2分間の放電 (30 C率) でも全容量の約2/3に相当する110 mAh/gを得ることができており、ステンレス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。

しかしながら、より大きな電流が流れる電池においては、タブリードの取り付け位置や溶接部の改良など、できるだけ抵抗を下げるための工夫が必要になる。ステンレス鋼は、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の溶接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を適用することが可能となる。

また前述のように、ステンレス箔はバイポーラ型電池の集電体にも適用できる。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 (図6)、ステンレス箔の高い電気抵抗の影響を少なくできる。

一方でステンレス鋼の表面には、アルミニウムの場合と同様に、電気絶縁性を示す自然酸化皮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、この不動態皮膜によるステンレス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。従来のアルミニウム箔集電体では、このような入出力特性の改善を目的に、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、ステンレス箔集電体でも同様の手法による特性改善が期待できる。

さらに、LIBの製造プロセスでは、集電体に電極層を塗工・乾燥した後プレス加工が施される。アルミニウム箔や銅箔は硬度が低いため、このプレス加工による活物質の食い込みが生じ界面抵抗が低下するが、一般的なステンレス箔は硬度が非常に高いため、活物質の食い込みが起きにくい。したがって、電池の内部抵抗を低減するためには、ステンレス鋼の化学成分や熱処理により軟質化を図るなど、電池の製造条件や用途に適応した擦り合わせ技術の検討が必要になるといえる。

6.3 ステンレス鋼の化学的安定性

通常のLIBは可燃性の有機電解液を内包しており、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素子、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¹⁷⁾、電池の構成部材の点からも安全性を考慮する必要がある。これまで正極の集電体に用いられているアルミニウムは、融点が660℃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り、何らかの原因で電池が熱暴走に至った際には爆発の危険がある。これに対し、ステンレス鋼の融点は1400℃程度と高く耐熱性に優れているため、集電体を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。

7 まとめと今後の展望

ステンレス箔集電体には、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。高強度極薄ステンレス箔を用いることで、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、ステンレス箔の適用により、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。

8 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、同連携准教授森下正典博士、および新日鐵住金(株)先端技術研究所環境基盤研究部上席主幹研究員永田辰夫様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) 細井祐三：ステンレス鋼の科学と最新技術，ステンレス協会編，(2011)，217.
- 2) S.T.Myung, Y.Sasaki, S.Sakurada, Y.K.Sun and H.Yashiro：Electrochim. Acta, 55 (2009)，288.
- 3) K.Kanamura, S.Toriyama, S.Shiraishi and Z.Takehara：J. Electrochem. Soc., 142 (1995)，1383.
- 4) X.Zhang and T.M.Devine：J. Electrochem. Soc., 153 (2006)，B375.
- 5) 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 (2001) 9, 670.
- 6) A.N.Dey：J. Electrochem. Soc., 118 (1971)，1547.
- 7) S.T.Myung, Y.Sasaki, T.Saito, Y.K.Sun and H.Yashiro：Electrochim. Acta, 54 (2009)，5804.
- 8) S.T.Myung, H.Yashiro and Y.K.Sun：J. Mater. Chem., 21 (2011)，9891.
- 9) 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)，267.
- 10) 日本国特許公報，特開平8-7926号。
- 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)，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，1E23 (2016)，292.
- 13) 幸塚寛, 境哲男：機能材料，33 (2013)，43.
- 14) 境哲男：Electrochemistry, 8 (2003)，723.
- 15) 小平宗男, 清藤雅宏, 白四平：日立電線，29 (2010)，23.
- 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)，15.
- 17) 最新実用二次電池，日本電池(株)編，日刊工業新聞社，(1995)，266.

(2018年7月13日受付)