

リチウムイオン二次電池用セパレーターの開発とその展開

正 本 順 三*・米 田 晴 幸**

Development of Separator for Lithium Ion Secondary Battery and Its Application to the New Field

Junzo MASAMOTO* and Haruyuki Yoneda**

Abstract: The first invention of the lithium ion secondary battery was made by Dr. Akira Yoshino at Asahi Kasei. The battery separator is one of the key components for the safety of the lithium ion secondary battery. One of the present authors, H. Yoneda, was engaged in research and development of the battery separator, which is made of polyethylene. This paper is related to the research and development of a microporous polyethylene membrane, which is the most suitable for the lithium ion secondary battery. The technology, which was established for the production of the microporous polyethylene membrane can be applied to the new field of new materials.

1. はじめに

日本の代表的な化学会社である旭化成が世界に誇るべき研究開発の一つとして、リチウムイオン二次電池の発明がある。著者の1人である米田は、長年リチウムイオン二次電池の安全性を支えているポリエチレン微多孔膜よりなるセパレーターの技術開発および製造技術の開発に取り組んできた。ここでは、化学会社である旭化成の研究者から見たリチウムイオン二次電池の技術開発・製品開発およびその展開について述べたい。特に、セパレーターの製造技術がさらに高濃度無機粉体含有重合体の製造技術にまで波及されていく点について言及したい。

2. リチウムイオン二次電池

2005年の電池全体を見てみると、売上高で6,700億円、個数で59億個である。一方、二次電池は売上高で5,300億円、個数で16億個である。二次電池は、電池全体での個数は少ないものの(全体の3割弱)、金額ベースでは80%を占めていることがわかる。

二次電池の生産数の経年変化を図1に示す。ニカド(ニッケル・カドミウム電池)、ニッケル(ニッケル水素電池)の2つは生産数が横ばいもしくは漸減傾向を示しているのに対して、リチウム(リチウムイオン二次電池)は、2001年の4.5億個に対して2005年はほぼ倍増の8.8億個となっている。

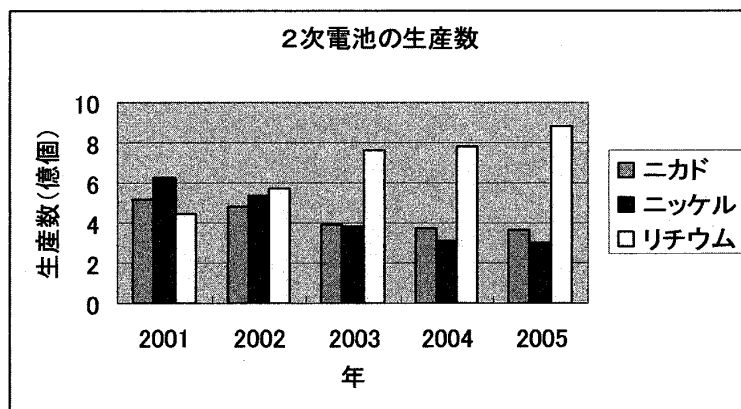


図1 二次電池の生産数の経年変化

* 経営情報学科 ** 旭化成

つぎに二次電池の売上高を図2に示す。リチウムイオン二次電池の売上高は、2,500億円から3,000億円の間を変動している。また、他のニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池に比して売上高が大きい。リチウムイオン二次電池では、販売個数が増加しているが、売上高が横ばいであるのは、電池1個当たりの単価が下がっているためであり、それだけ市場での競争が激化していることを示している。

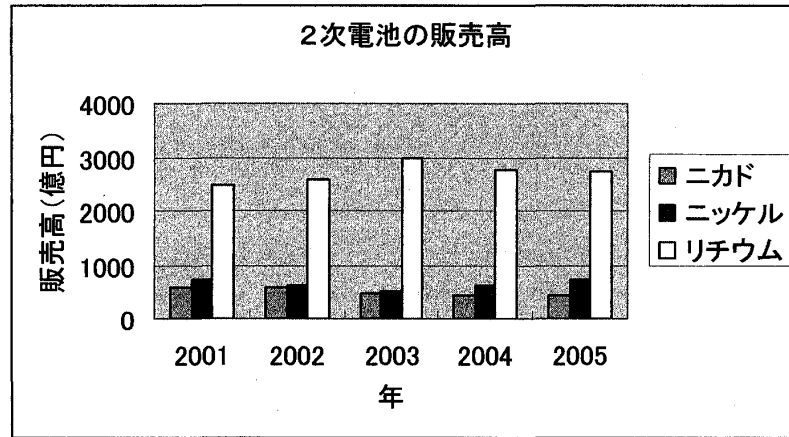


図2 二次電池の売上高の推移

リチウムイオン二次電池の用途の伸びは、携帯電話、デジタルカメラ、ノートパソコン等の市場の伸びによる。このように、リチウムイオン二次電池が市場で受け入れられた要因として、以下の7つの点が上げられる。

- ①エネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能である
- ②4V以上の高い起電力を有する
- ③大電流放電が可能
- ④自己放電が小さい
- ⑤鉛、カドミウム等の有害物質を含まない
- ⑥メモリー効果がない
- ⑦サイクル寿命が長い

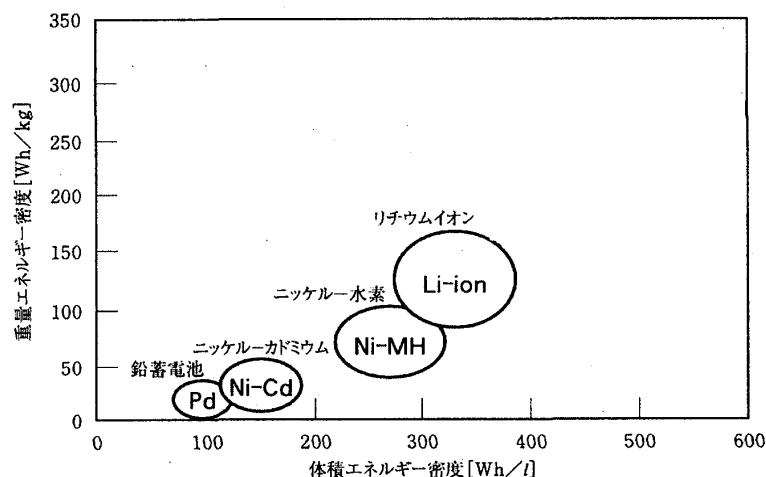


図3 二次電池のエネルギー密度

特に大きな要因は、エネルギー密度である。リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を他の二次電池と比較した結果を図3に示す。リチウムイオン二次電池は、他の二次電池(ニッケル/カドミウム、ニッケル/水素)と比べて、エネ

ルギー密度が高いことが分かる。

またさらに、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度について見ると、技術開発の成果として、年々エネルギー密度が図4に示されるように、上昇していることが分かる。これは、市場のニーズが、より高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を要求する結果である。

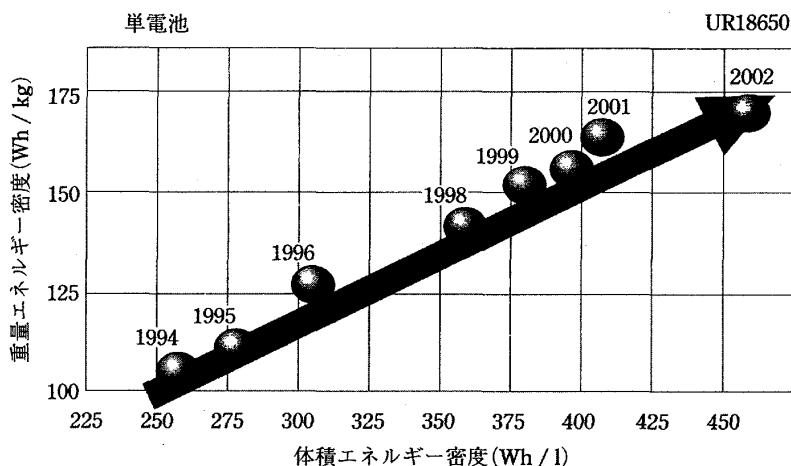


図4 リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の推移

3. リチウム電池開発の経緯

リチウムは、負極として標準電極電位が -3.05V ともっとも卑な電位であり、その結果、起電力が大きく取れる。すなわち、金属リチウムを負極とすると高いエネルギー (Wh) の電池を得ることが可能となる。また、電子1個を放出する重量が水素について軽いため理論的に軽量電池ができる。そのような特性を備えているから、リチウムを使用した電池(リチウム一次電池)が誕生した¹⁾。

リチウム二次電池の開発のはじまりは、リチウム金属を用いたリチウム一次電池であった。この電池は卓上計算器、メモリーバックアップ、カメラ、時計などの電池としてありとあらゆるところで使用されてきた。この電池では、リチウム金属を負極に使用するために、水系の電解液を用いることはできないので、非プロトン性有機溶媒に支持塩を溶解したものが用いられ、有機系の溶媒を用いた電池の登場であった。この一次電池は、これまでに用いられてきた乾電池などに比較して、エネルギー密度が高く、新しい電池の市場を生み出すことになった。

その後、このリチウム一次電池を二次電池化するための試みがなされた。しかし、リチウム金属を負極として有機電解液を用いて電池の充放電を行うと、電池は充放電に伴って大きく劣化し、実用化をすることは、困難な状況であった¹⁾。

リチウムイオン二次電池の原型は旭化成の吉野らによりなされた。

吉野らの研究は、2000年にノーベル化学賞を受賞した白川英樹博士の導電性プラスチックの研究にさかのぼる。白川らがこれまで黒色の粉末しか得られなかったポリアセチレンに銀色のフィルムが得られることを発表したのが1974年である²⁾。さらに MacDiarmid, Heeger らとの共同研究により、ポリアセチレンにドーピングの操作を行うとこれまで電気を通さないとされていたプラスチックに導電性を持たせることを発表したのが、1977年である³⁾。そのあと、白川博士とノーベル賞の共同受賞者である MacDiarmid, Heeger らにより、ポリアセチレンが二次電池の正極材料、負極材料になる論文発表がされたのが1981年である⁴⁾。

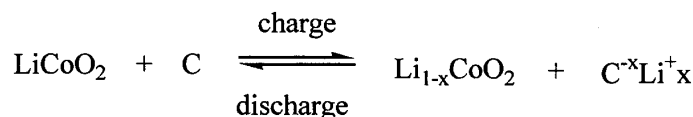
吉野らは、その研究を受け継いで、導電性ポリアセチレンの基礎的研究を始めた。特に、ポリアセチレンを負極材料として、使用する研究を始め、ポリアセチレンが負極材料として優れていることを見いだした。しかしながら、適当な正極材料は、すぐには見つからなかった。

充放電に必要なリチウムを含まないポリアセチレンを負極に用いるために、リチウムを含む正極を吉野らは探し求めた。吉野らは、Goodenough らの発表していたコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を正極とし、金属リチウムを負極とする論文⁵⁾を目にした。その時、吉野はポリアセチレン負極- LiCoO_2 正極の組み合わせを直感としてとらえた。ここに、現在のリチウムイオン二次電池の原型ができあがった。それは、1983年のことであった⁶⁾。

しかしながらポリアセチレンは、化学安定性に欠けること、密度が低い点などの理由で負極に用いる研究は成功しな

かった。しかし、 π 電子化学という観点から種々の炭素材料が検討され、気相成長により得られた炭素繊維が負極材料として優れていることが見いだされた。ここに炭素材料負極-LiCoO₂ 正極なる現在のリチウムイオン二次電池の基本発明が誕生したこととなる。それは、1986年のことであった⁷⁾。

リチウムイオン二次電池の作動原理を以下の反応式で示す。



このリチウムイオン二次電池負極用炭素材の構造設計に際して、1981年に日本人で最初のノーベル化学賞を受賞した福井謙一博士のフロンティア電子論が役立っている。フロンティア電子論の理論的支持力が重要な役割を果たすとともに、新しい炭素化学を生む引き金となり、その後の負極炭素材の改良に大いに貢献した。(なお、付け加えれば、吉野は、京都大学の福井謙一博士の孫弟子に当たる。)⁸⁾「フロンティア電子」そのものが基本機能として働く初めての商品が「リチウムイオン二次電池」であると言われている。

旭化成は吉野らの発明をもとにリチウムイオン二次電池の工業化の研究を積極的に進めた。工業化については、自社単独で進めることも検討したが、電池の市場に詳しい東芝と組み、ATB(旭-東芝バッテリー)を発足させ、1992年に工業化させた。

なお、世界で最初にリチウムイオン二次電池を工業化させたのはソニーの西らであり、それは1991年のことである。西らには、その業績により、1994年に米国電気化学学会から Battery Division Technology Award が贈られた。また、旭化成の吉野らは、リチウムイオン二次電池の世界で最初の原型を作ったことにより、1998年に日本化学会の化学技術賞を受賞し、1999年に米国電気化学学会から Battery Division Technology Award を受賞している。

4. セパレーターの開発

4.1 セパレーターの特性

これまで、電池用セパレーターは、正負極間の電子的接触を防止しつつイオンを通過させるスペーサーとして用いられてきた。高強度で薄い多孔質セパレーターの開発により、抵抗の高い有機電解液を使用し、体積当たりのエネルギーを最大限に引き出すことが可能となった。セパレーターは、電池の短絡による異常電流、急激な内圧・温度上昇、および発火を防ぐという点で、電池の安全性を担っている。同時に充放電中、イオンを通過させるという役割を持っている。電池反応を効率よく進めるためには、セパレーターの孔径、空孔率、ガス透過率(Gurley 値)、電解液とのぬれ性などが重要な要因となってくる。

現在入手可能なスパイラル状リチウムイオン二次電池は、すべてポリオレフィン微多孔質セパレーターを用いている。とりわけポリエチレン(PE)、あるいはポリプロピレン(PP)、あるいはそれらを組み合わせが使用されている。ポリオレフィンには、優れた機械的強度と化学的安定性を持ち、コスト的にも適当である。

セパレーターでは、薄膜で、高い機械的強度が必要とされ、また活物質の崩落や、リチウムデンドライト等による短絡を防止することも要求されており、このことから微多孔膜が使用されている。

セパレーターの材質は、有機溶剤への耐性に加え、誘電率が低く、吸水率が低い(Liイオンの分解防止)、コスト、後述の安全性も考慮してポリエチレンが選定された。安全性のうち、重要な要件の電流遮断特性について、以下に述べる。

リチウムイオン二次電池では、安全性確保のための様々な工夫がなされている。過充電状態が続くと電池温度が上昇し、そのまま放置すると電池が熱暴走する。そこに至るまでの温度域でセパレーターが熔融して閉孔し、充電電流を遮断して温度上昇を防ぎ、熱暴走を押さえ、安全性を確保する必要がある。より低い温度で迅速に電流遮断(ヒューズ; シャットダウン)し、かつ熔融後のポリマーの流動やセパレーターの収縮等による破膜が生じずに、遮断状態が高い温度まで維持される(ショート温度が高い)ことが求められる。

米国規格UL1642では、130℃オープンで10分間保存する電池安全評価基準が設けられており、この安全基準を達成するには、セパレーターが130~140℃で閉塞(閉孔)、その後150~160℃程度まで、収縮や破膜せずに、形状を保持することが必要である。

ポリエチレンの融点は130℃程度であって、このヒューズ温度に適していることから、ポリエチレンがセパレーターの主要材として使用されている。

図5に湿式法(後述)で製造したセパレーターの電流遮断特性の測定結果を示した。

図5では、2種類セパレーターを、電解液の存在下に、抵抗を測定しながら、昇温した結果である。両方のセパレーター共に、135℃付近で急速に抵抗値が上昇している。これは、ポリエチレンが溶融し、微多孔が閉孔したために抵抗が増大したものである。さらに、一方は、その後高い抵抗値を維持しているが、もう一方は抵抗が減少している。このことは、溶融後に一方は、何らかの導通(PEの破膜、収縮)が発生したことを示している。

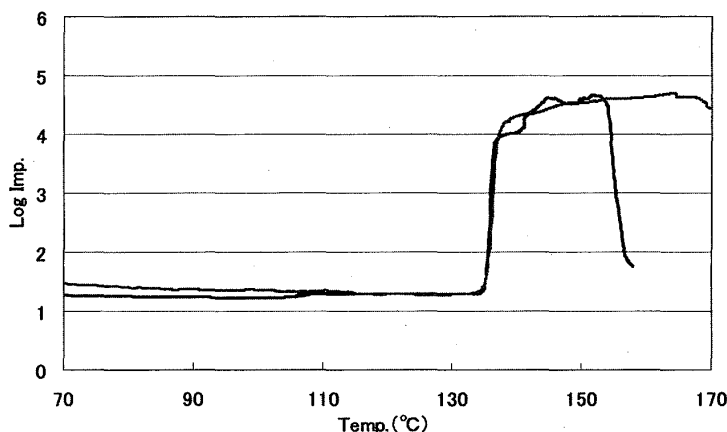


図5 ヒューズ、ショート測定例

4.2 セパレーターとしてのポリエチレン微多孔膜の製造技術

セパレーターであるポリエチレン微多孔膜の製造プロセスには、大まかに、乾式プロセスと湿式プロセスの2つに分けられる。

4.2.1 乾式法(延伸開孔法)によるポリエチレン微多孔膜の製造技術

乾式プロセスは、ヘキストセラニーズ社(現在の Celgard LLC)により開発された。ポリオレフィンレジン(PP/PE/PP)を融解し、フィルム状に押し出し、アニーリングしたものを低温で延伸することにより空孔の初期段階を形成させ、それを高温で延伸して、多孔質を得る。Celgard®ではPP/PE/PPの3層構造が商品として市販されている。低融点(135℃)のPE層が熱ヒューズとして働き、高い融点(165℃)のPP層が物理的形狀保持能力を持たせている。

図6に乾式法プロセスの概要を示す。

乾式法では、プロセス上、製品の多様性(たとえば、孔径の大きさの制御など)に欠けるの問題とされている。

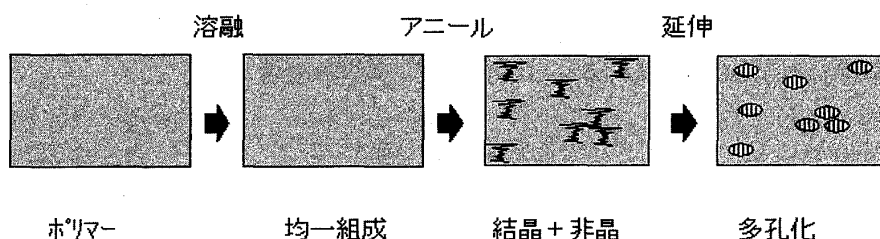


図6 乾式法プロセスの概要

4.2.2 湿式法(熱誘起相分離法)によるポリエチレン微多孔膜の製造技術

湿式法は、筆者(米田)らにより、旭化成で開発された。有機溶媒(流動パラフィン、ジオクチルフタレートなど)にポリエチレンを混合し、加熱融解したものをシート状に加工し、その後、機械方向(MD)と直交方向(TD)に二軸方向に延伸し、最後に先の溶媒を揮発性溶媒で抽出する。この方式を2成分法と呼んでいる。

さらに、3成分法と呼ばれる微多孔膜の製法がある。これは、前記の有機溶媒、ポリエチレンの他に無機粉体(シリカなど)の3成分を混合し、加熱融解したものをシート状に加工し、その後、溶媒および無機粉体をそれぞれ抽出して除去し、その後機械方向と直交方向に二軸方向に延伸する方法である。

図7に湿式法のプロセスの概要を示す。

湿式法では、乾式法に比して、多様なプロセスが可能であり、製品品種に多様性(たとえば孔径の大きさの制御など)を持たせることが可能となる。

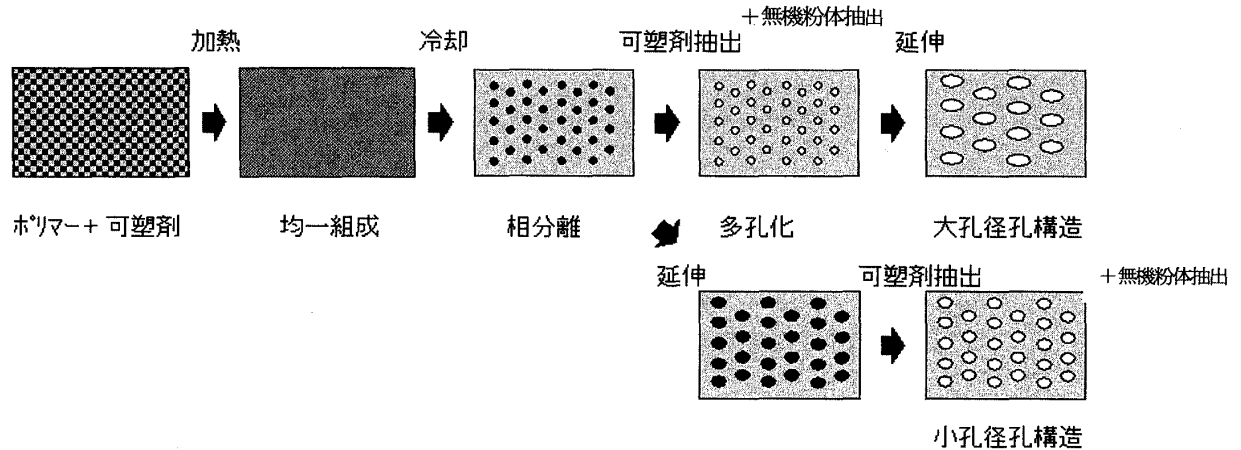


図7 湿式法プロセスの概要

図8に湿式法および乾式法で得られたセパレーターの電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

なお、現在市販されている乾式法では、微多孔膜の平均孔径は $0.09\mu\text{m}$ である。一方、湿式法(2成分系)では、 $0.15\mu\text{m}$ である。また、3成分系の湿式法の場合は、 $0.51\mu\text{m}$ である。

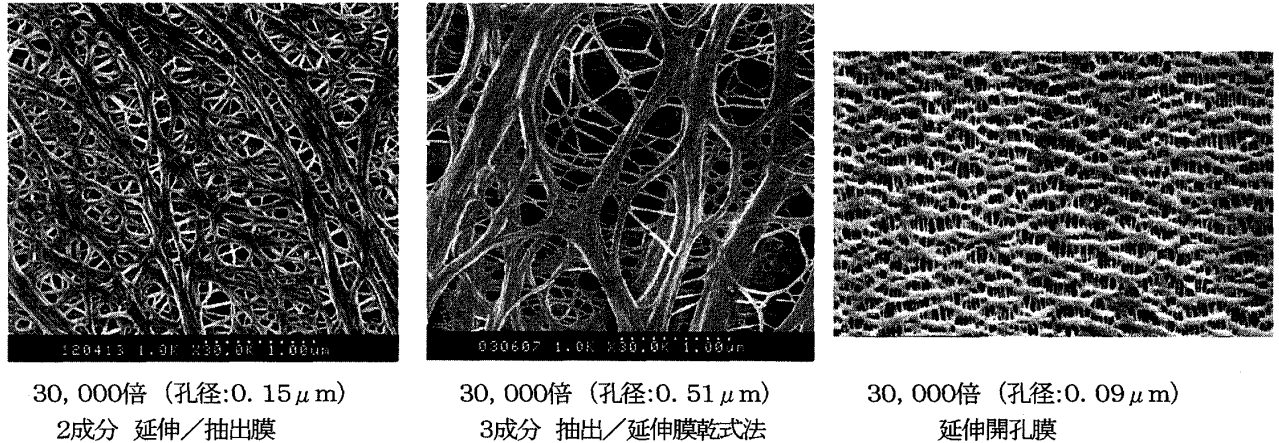


図8 湿式法(2成分系および3成分系)および乾式法で得られたセパレーターのSEM写真(平均孔径: $0.5\mu\text{m}$)

湿式プロセスでは、製品の性能向上に多くの努力がなされている。たとえば、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を原料に使用している。超高分子量ポリエチレンは、熔融粘度が高いために、乾式法では連続押出ができない。そのために、超高分子量ポリエチレンを用いたセパレーターは、湿式プロセスのみにより製造される。超高分子量ポリエチレンを用いることにより、優れた機械的特性とある程度のメルトインテグリティ(融解後の形状保持能力)を持たせることができる。特に、3成分系の場合、無機フィラーが混練押出時に超高分子量ポリエチレンの混和性を増大させることがわかった。

現在各種各社製法によるセパレーターの市場のシェアを見てみると、累積で3成分系で作成した大孔径の微多孔膜がもっとも高い。これは、リチウムイオン二次電池を繰り返し使用している際に、有機電解液(プロピレンカーボネートなど)などから生成したオリゴマーにより孔が閉じられることによる性能低下が少ないため、電池メーカーから歓迎される結

果である。

5. 高濃度無機粉体含有重合体の開発

リチウムイオン二次電池用セパレーターの製造技術として、ポリエチレン、有機溶媒、無機フィラーを熔融混練させてポリマーシートを製造する技術(いわゆる3成分系)を開発した。さらにその技術を進めて、高濃度に無機粉体を含有した重合体の開発を進めた。

通常、高濃度無機含有重合体を得るには、無機粉体、重合体、加工助剤を所定量混合、混練する方法が選定される。しかし、高濃度に無機粉体を含有するためには、使用できる重合体の量を非常に少量とする必要がある。少量の重合体で、無機粉体を強度にバインディングするために、重合体の分子量は高分子量が望ましいと考えられる。しかし、無機粉体量が多くなると、流動性が不足し、さらに高粘度の超高分子量重合体を使用すると、非常に高粘度となり、成形が不能となる問題があった。

- 1) 通常の重合体のように成形が可能で、
- 2) かつ成形されたものが、十分な強度を有し、
- 3) 高濃度に無機粉体を含有できるような、

無機粉体含有重合体は望まれるところであるが、これまでこのような重合体は得られてなかった。

これまで筆者らが開発してきた3成分湿式法を用いるにより、このような重合体が初めて得られた。

以下に例を示す。

超高分子量ポリエチレン(分子量590万)5重量部、無機フィラー(シリカまたはジルコニア)95重量部、炭化水素系溶媒(流動パラフィン)130重量部を200℃で混練したところ、流動性は良好であり、かつ曳糸性の良好な無機粉体—重合体を含む溶液が得られた。この組成物をブラストミルで混練し、プレスで成形し、さらに溶媒(流動パラフィン)を塩化メチレンで抽出し、延伸することにより、高濃度無機粉体を含有する重合体シートを得た。この重合体シートは、無機粉体を95重量%(75容量%)混合しているにもかかわらずかとう性を示した。

図9および図10に高濃度無機含有重合体(ポリエチレン—無機粉体)の表面電顕写真(20,000倍)を示す。

超高分子量のポリエチレンが無機粉体をつなげているのがわかる。

つづいて、成形体の焼成を行い、焼結体を得ることができた。

図11に無機粉体フィルム(焼成後)の表面電顕写真を示す。

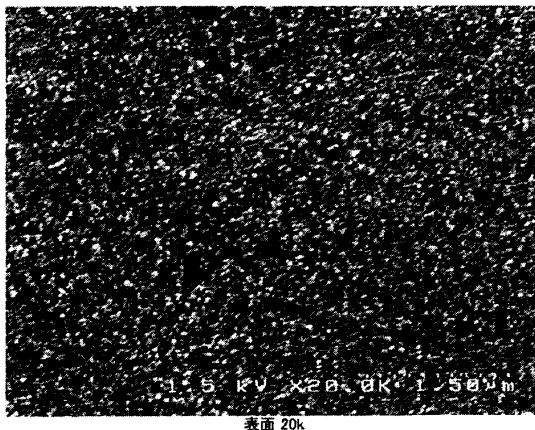


図9 高濃度無機含有重合体(ポリエチレン—無機粉体)の表面電顕写真(20,000倍)

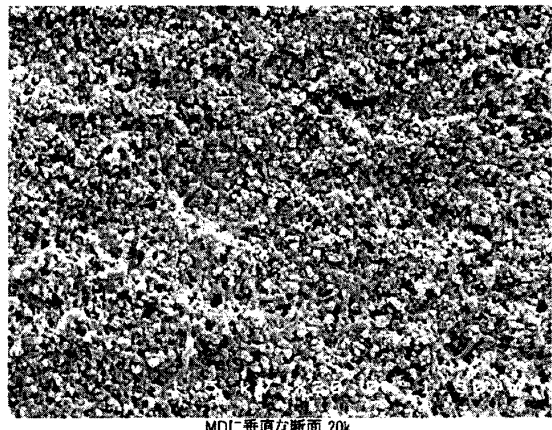
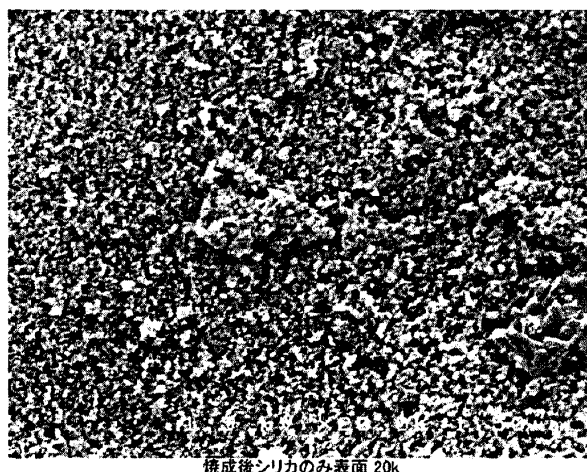


図10 高濃度無機含有重合体(ポリエチレン—無機粉体)の断面電顕写真(機械方向に垂直)(20,000倍)

焼成後は、UHMWPEの繋ぎ部分が見えなくなった。

以上のように、3成分湿式法により、従来不可能であった、超高分子量を使用した高濃度無機粉体含有重合体を得ることがはじめて明らかにされた。

図11 無機粉体フィルム(焼成後)の表面電顕写真
(20, 000倍)



焼成後シリカのみ表面, 20k

6. おわりに

本研究報告では、旭化成で行われた吉野らによるリチウムイオン二次電池の開発、つづいて、米田らによって進められた湿式法によるセパレーターの技術開発について述べた。湿式法での3成分系のセパレーターの製造技術がさらに発展して、高濃度の無機粉体を含有する重合体への製造技術へと進展されている様子もあわせて述べた。

旭化成はリチウムイオン二次電池について、世界で最初の発明を行った。しかしながら、商業化に際しては、電池市場に詳しい東芝とのパートナーシップを組み、合弁会社ATバッテリーを設立した。しかしながら、現在、旭化成は、ATバッテリーから資本を引き上げた。これは、電池ビジネスが旭化成の得意分野でないとの経営判断に基づくものである。

また、残った東芝サイドのATバッテリーもリチウムイオン二次電池の市場から撤退している。これは、市場での競争の激化のため、東芝での経営資源の投入配分の選択による。

研究開発・技術開発は、シーズと市場ニーズとをマッチングさせながら、自らの得意の技術を生かして進展していく。また、その中に新たなビジネスの展開が見られる。

旭化成は、自ら技術のコアとする得意分野である高分子の加工技術・膜技術を生かしたリチウムイオン二次電池のセパレーター事業に力を入れている。現在、セパレーター事業はビジネスとして旭化成の大きな柱となっている。セパレーターの製造技術から発展した高濃度無機粉体含有重合体も将来の技術の核となることが期待される。

参考文献

1. 逢坂哲弥編、夢・化学21 キーテクノロジー電池、丸善(1996); 西 美緒、リチウムイオン二次電池の話、裳華房(1997)。
2. H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous Polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, *J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Ed.*, **12**, 11 (1974)。
3. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting polymers: halogen derivative of polyacetylene, $(\text{CH})_x$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578。
4. P. J. Nigrey, M. David, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, Lightweight rechargeable storage batteries using polyacetylene, $(\text{CH})_x$, as the cathode active material, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651 (1981); Organic batteries: reversible n- and p-type electrochemical doping of polyacetylene, $(\text{CH})_x$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 317 (1981)。
5. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wieserman and J. B. Goodenough, Lithium cobalt oxide (Li_xCoO_2) ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980)。
6. 吉野 彰、実近健一、2次電池、特願昭58-233649 (1983); 特開昭60-127669 (1985)。
7. 吉野 彰、四方雅彦、軽量二次電池、特願昭61-265840 (1986); 特開昭63-121260 (1988); 特許2, 668, 678 (1998)。

(平成19年 3 月22日受理)