

## ((( ( 技術・行政情報 ) )))

## ポリマーリチウム二次電池の開発動向

本誌5月号 (Vol.19, No.3) の特集「開発が進む二次電池」においては、紙面数の制約などから最近注目されはじめたポリマー電解質を用いたリチウム二次電池が抜けたので、この場を借りて簡単に補足しておきたい。

ポリマーリチウム電池のメリットは、①極薄の電解質層とすることができる、②フレキシブルな電池ができる、③任意の形状の電池ができる、④無機系固体電解質電池よりも電極-電解質界面の接触がよい、⑤液体電解質で問題のデンドライト生成が防止でき、サイクル特性が改善される、などである。そして、漏液を始めとする安全性の向上と、リチウム金属負極の使用などによる高エネルギー密度化が期待される。

当初のポリマー電解質はリチウムイオン伝導性のあるPEO (ポリエチレンオキシド) と電解質塩とからなるもので、真性ポリマー電解質またはドライポリマー電解質と呼ばれる。究極の電解質と言えるが、イオン伝導度が小さいことが問題である。ポリマーを架橋構造にすることなどにより、イオン伝導度は着実に向上しているものの、常温では液体電解質よりも2桁以上小さい $10^{-8}$  S/cmレベルにとどまっている。Hydro-Quebec社は60°C以上での使用を目的として、バナジウム系正極とリチウム金属負極を組み合わせた電池を開発している。

最近では、真性ポリマー電解質に有機溶媒などの可塑剤を加えてイオン伝導度を向上させるという手法が主流となっており、ゲルポリマー電解質と呼ばれている。液体電解質型に用いられているものと同種のEC (エチレンカーボネート) やPC (プロピレンカーボネート) などの有機溶媒を大量に添加することにより、イオン伝導度は $10^{-3}$  S/cmレベルに達する。常温においても0.1C~1Cでの動作が可能となってきた。

最近日立マクセルが発表したゲルポリマーリチウム電池は、3種類のモノマーを共重合させた立体架橋構造を有するホストポリマーと、可塑剤にEC/PC、および、電解質塩にLiPF<sub>6</sub>を用いたものである。ホストポリマーの割合は20%、あとの80%が電解液すなわ

ち有機溶媒と電解質塩であるが、ポリマーと溶媒との親和力が強く、得られる電解質膜 (SPE) はフレキシブルでかつ相分離は起きない。このSPEとコバルト酸リチウム正極、コークス負極を用い、アルミラミネートフィルムでバックしたクレジットカードサイズ (54×86mm) の0.5mm厚の薄型電池が作製されている。

また、Bellcore社はポリフッ化ビニリデン (PVdF) 系ポリマー、EC/PC、LiPF<sub>6</sub>を使用 (電解液量は40~60%) し、マンガン系正極とコークスまたは黒鉛負極からなるポリマーリチウム電池を開発した。この技術は米国のUltralife社とValence社で製品化が進められている。昨年秋に三菱電機が販売を始めた厚さ18mmのノートパソコンの一部にはこのUltralife社製の電池が搭載されている。

このほか、ユアサや東芝電池もサンプル出荷を始めている。しかし、いずれの現状製品においても、ノートパソコン用としては容量不足など性能面において溶液型に比べ特段のメリットがなく、量産体制も整っていないことから、普及には至っていない。薄型であることを活かした用途開発が必要と言える。

一方、多数個のセルの直列接続が必要な電気自動車などにおいては、急速放電がどこまできくかという課題はあるが、安全性の向上という観点からポリマー電池が期待される。有機溶媒を大量に含むゲル型と溶液型とどこが違うかという議論もあるが、ゲル型においては過充電での異常が発生しなかったとの報告もあり、まず各種試験データを収集・比較する必要がある。

さらに、電解質が固形化されているポリマー電池においては、一つの容器内で複数個のセルを直列接続するパイポーラ電池が可能となる。また、有機溶媒には溶解してしまう有機ジスルフィドなどの硫黄化合物を正極材料として使える可能性があり、重量および体積エネルギー密度ともに大幅な向上が期待できる。

参考資料：第290回電池技術委員会資料 (1998, 2, 20)

(大阪工業技術研究所 石川 博)