

高容量・信頼性を追求したモバイル用電池開発と中小型産業用電池への展開

Development of High-capacity and Highly-reliable Batteries for Mobile-use and Medium- and Small-sized Batteries for Industrial Application

長井 龍

Nagai Ryo

山田 将之

Yamada Masayuki

喜多 房次

Kita Fusaji

片山 秀昭

Katayama Hideaki

モバイル機器の機能が高度化し、ワンセグTVやインターネットなどのアプリケーションが増えるにつれて、その消費電力も増加している。これらを支えるために、電源である電池の高容量化に対する要求は高い。また、高容量化とともに安全性の確保も重要な鍵となる。日立マクセル株式会社は、高容量化を目的としたシリコン系負極とニッケル系正極の材料革新と、安全性や信頼性の向上を目的としたセラミックスセパレータの開発を長年にわたって進めてきた。これらを適用した角形リチウムイオン電池の製品化と、モバイル用電池の実績を基に、産業用をめざした中小型のラミネート電池の開発に取り組んでいる。

1. はじめに

最近のユビキタスネットワークの発展を支える携帯端末の進歩には目を見張るものがある。携帯端末は情報社会の重要なツールとなっており、その用途は単なる通話の道具から、カメラ、音楽、ワンセグTV、インターネット、電子決済などのアプリケーションにまで広がっている。

携帯端末の高機能化に伴い、電源である電池の高性能化への要望は非常に強いものがある。例えば、携帯電話用角形電池のエネルギー密度の推移を見ると、2000年に350 Wh/Lであったものが、2009年には500 Wh/Lにまで高容量化が進んでいる。

この改良には黒鉛負極に代表される材料開発もあるが、主に活物質の高充填（てん）と活物質以外の材料の薄型化など構造的な工夫によるところが大きい。しかしながら、構造的な工夫による高容量化は限界に近づいており、新しい活物質系が求められている。

ここでは、日立マクセル株式会社が進めているシリコン系負極材料とニッケル酸化物系正極材料の改良と、高容量とトレードオフとなる安全性を確保するために開発を進めているセラミックスセパレータ^{1), 2)}、および今後大きな発

展が期待される産業用途向けに開発を進めているラミネート電池について述べる。

2. リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、リチウムイオンを吸蔵、放出できる正極と負極間で、微細孔のセパレータを通してリチウムイオンを往復させ、エネルギーを貯蔵、放出するものである。負極として黒鉛、正極としてLiCoO₂が広く使われ、内容物の充填量を上げることで高容量化されてきたが限界に近づきつつあり、新しい材料系によるジャンプアップが期待されている（図1参照）。

2.1 シリコン系負極

黒鉛が372 mAh/gの理論容量を持つのに対し、合金系の材料はSiで4,190 mAh/g、Snで990 mAh/gと非常に大きな容量が期待できる。ところが、微粉化による充放電サ



図1 | 角形リチウムイオン電池のエネルギー密度推移

2002年の350 Wh/Lから、2009年には500 Wh/Lまで高容量化が進んだ。これらは主に活物質の高充填（てん）化による。高充填は限界に近づいており、新しい高容量活物質が期待される。

イクルの悪化と大きな不可逆容量が課題となっており、精力的に研究開発が続けられているが普及には至っていない。

日立マクセルは、シリコン粒子の粒径をナノレベルに微細化することで充放電サイクルでの微粉化を抑制できるという知見を基に、それを工業的化合物で実現するためSiOと呼ばれる材料を選択した。SiOはSiのナノ粒子が非晶質のSiO₂の中に分散した構造を持つ(図2参照)。

Si材料を薄膜化して電極にする手法も検討されているが、日立マクセルでは粉末を塗料にして塗布するという従来の製造プロセスを踏襲できるという観点からSiO粉末の検討を進めてきた。

初回の充電でSiOにLiが導入されるとSiO₂がLi₄SiO₄(非晶質)に変化し、リチウムイオンの移動パスの役割を果たすと考えられる。ナノ粒子のSiはLiを吸蔵して膨張するが、すでに微粒子状であり、さらに周囲をLi₄SiO₄で固定されているので、微粉化の進行を低減できる(図3参照)。しかしながら、SiがLiを吸蔵して体積膨張するのは

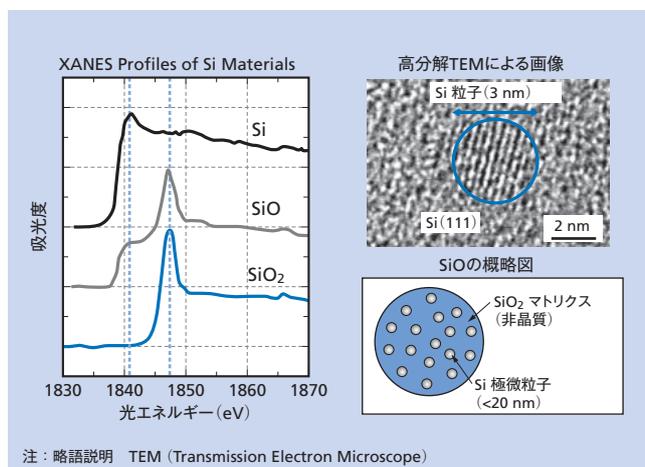


図2 | SiO粒子の構造

SiOは2価Siの酸化物ではなく、Siのナノ粒子がSiO₂の非晶質マトリクスに分散した複合構造となっている。

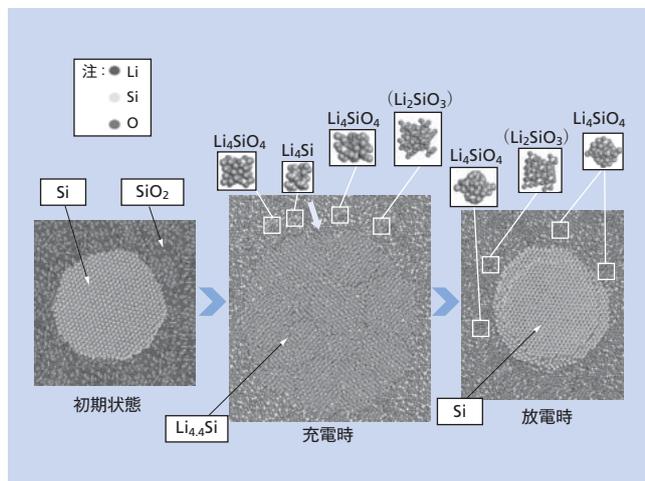


図3 | SiO負極の充放電メカニズムのモデル

SiOはナノ粒子のSiが非晶質のSiO₂の中に分散した構造である。初回の充電でSiO₂がLi₄SiO₄に変化する。非晶質のLi₄SiO₄は良好なリチウムイオン伝導体であると考えられる。

避けることができない。その対策として、電極中への空孔の形成、バインダの高接着強度化、およびCu集電箔(はく)の高強度化が有効なことが明らかになってきた。

2.2 高容量リチウムニッケル酸化物

リチウムイオン電池の正極として広く使われているLiCoO₂の代替候補として、スピネル構造酸化物や各種組成のNi-Co-Mn系層状酸化物が提案されている。また、最近では高容量材料として固溶体系(Li₂MnO₃-LiMO₂)材料なども注目されている。材料研究のねらいは、Coの価格変動の緩和、材料の安定確保、高容量、および高安全性などであるが、所望の特性を同時に満足する材料には至っていない。モバイル用途では使用電圧範囲(4.2~3.0 V)の中でいかに大きな電気容量を蓄えられるかが課題となる。LiCo_xNi_{1-x}O₂のxと放電容量の関係を図4に示す。上限電圧4.2 Vではx=0.1で200 mAh/g以上の容量が得られ、Co使用量の低減も達成できる。

しかしながら、この組成では充放電サイクル特性が十分でなく、角形電池での安全性においても不十分であった。これらはNiと酸素の結合が不安定である性質に基づくと考えられ、Coの一部をMnとMgで置換することによって改良できた。Mn-Mg添加材料のサイクル特性を図5に示す。当量のMnとMgでCoの50%を置換し、平均価数3価の金属を均一にNiサイトに配置することで、酸素の結合を安定化できた効果と考えられる。

2.3 セラミックスセパレータ

リチウムイオン電池のセパレータには微細孔のポリエチレンが使用される。ポリエチレンは約130°Cに軟化点を持

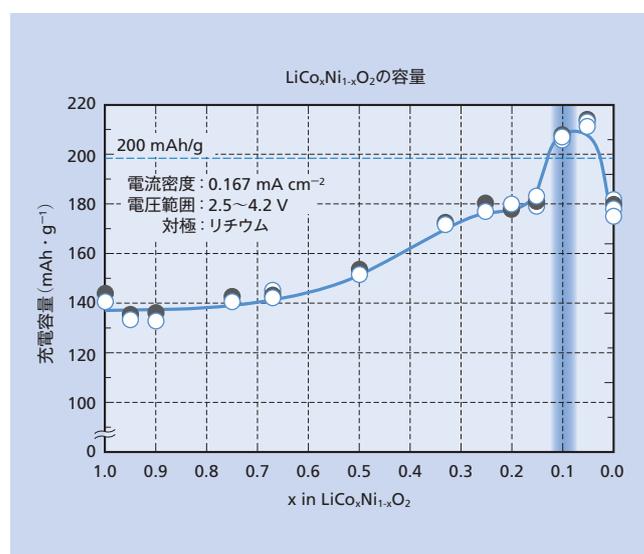


図4 | LiCo_xNi_{1-x}O₂の充放電容量のCo比率依存性

充電終止4.2 V、放電終止2.5 Vの電圧範囲で充放電できる容量の組成依存性を示す。x=0.1近傍で200 mAh/g以上の高容量が得られる。

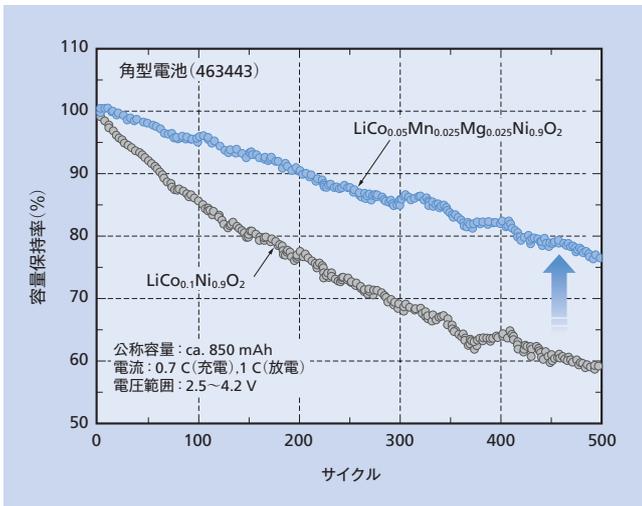


図5 | $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ のサイクル特性
 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ は酸素の結合が不安定のためサイクル特性が悪いが、Coの50%をMnとMgの当量置換を行うとサイクルが大幅に改善した。

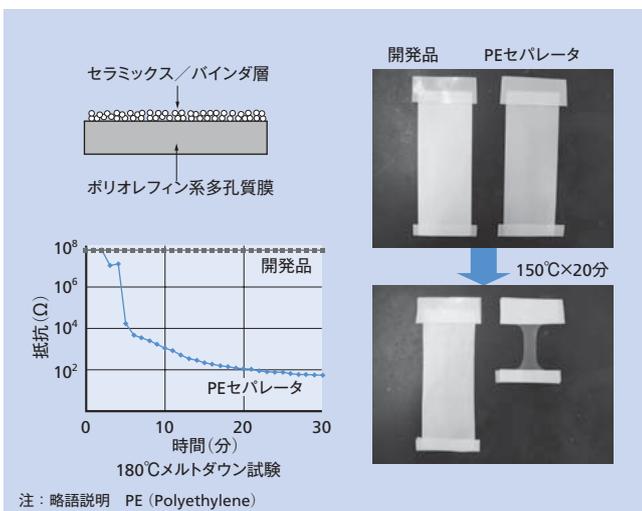


図6 | セラミックスセパレータの構造と熱収縮性
 セラミックス粒子を塗布することで150°Cの形状維持特性が改善され、セパレータ機能の信頼性も向上した。

つため、内部短絡などの異常時に電池が発熱することによって微細孔がふさがれ、電流を遮断する(シャットダウン)機能を有する。この機能を確実に発揮させるには、軟化点から融点までの温度範囲で安定に形状を維持することが望まれる。微多孔ポリオレフィンフィルムにアルミナ系セラミックス粒子を5 μmの厚みで塗布すると、150°Cでの収縮が抑えられ、試作電池での強制内部短絡試験でも安全性の改善が確認できた(図6参照)。

3. 各種用途向けリチウムイオン電池

3.1 モバイル用途角形電池

代表的なモバイル用途角形電池である494261型[厚さ4.9×幅42×長さ61(mm)]の材料改良による高容量化を検討した。放電特性を図7に示す。現行の黒鉛/LiCoO₂(495 Wh/L)のシステムに比べて、SiO-黒鉛負極を用いたZRで530 Wh/L、SiO-黒鉛負極と

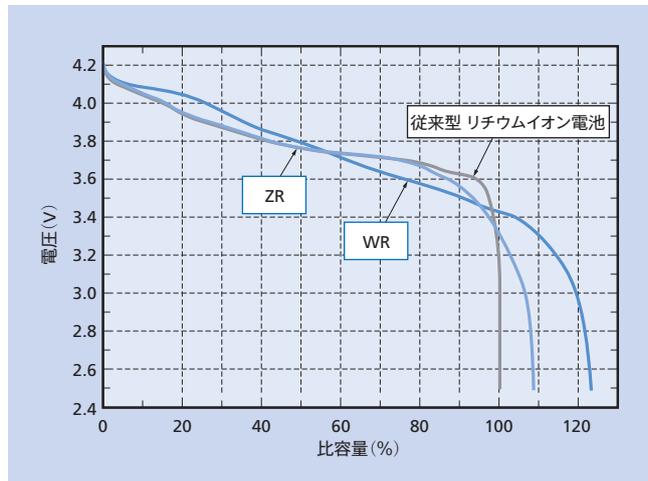


図7 | 角形リチウムイオン電池の高容量化
 SiO負極を用いたZRと、SiO負極とニッケル酸化物系正極を組み合わせたWRそれぞれの放電曲線を示す。ZRでは530 Wh/L、WRでは600 Wh/Lの高容量化が達成できた。

$\text{LiCo}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ 正極を組み合わせたWRで600 Wh/Lの高容量化が達成できた。

シリコン系負極の長所であるハイレート特性を図8に示す。Si中のLiの拡散が速く、表面SEI(Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面)層が黒鉛とは異なることに由来すると考えられる。シリコン系負極ではハイレートと同様に低温特性の改善も得られる。

シリコン系負極はLiに対して貴な電位となるため、電池電圧が低下する。また、ニッケル酸化物正極も低い電圧の2.5 Vまで放電すれば大きな容量が得られる。しかしながら、携帯電話に使われる角形電池では、放電終止電圧が3.0 V以上であり、この用途で高容量とするために、正負極ともに適切な混合電極とすることで、携帯電話用途においても実用領域での高容量化が達成できた。今回の例のように、これらの材料は使用する電圧や電流など用途に合わ

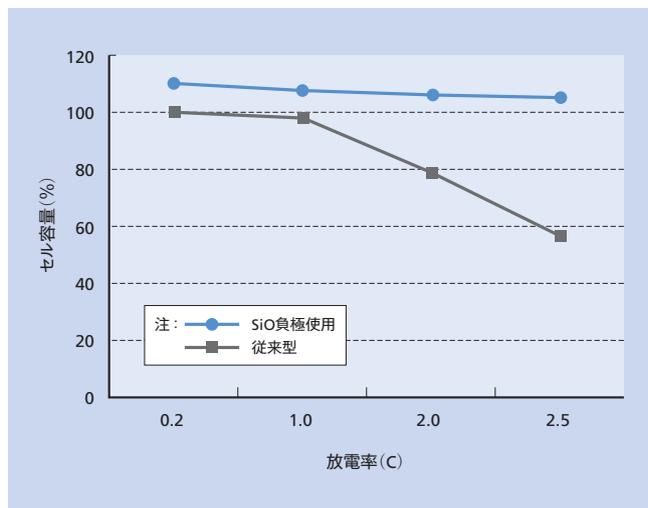
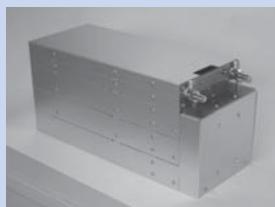


図8 | SiO負極を用いた電池のハイレート特性
 SiO系負極はハイレート特性に優れる。角形電池の2.5 Cレートの特性を比較すると従来電池が60%に対してSiOはほぼ全容量を放電できる。



5Pモジュール



5P4Pパック



5P6Sパック

	5P4P	5P6S
電圧(V)	3.7	22.2
容量(Ah)	200	50
電力量(Wh)	740	1,110
寸法(mm)	391×152×181	391×152×271
重量(kg)	10.2	14.2
セル温度監視	放電: -10~65°C 充電: 0~45°C	同左
ホスト通信機能	RS232C 4P(送信, 受信, 電源, GND)	同左

注: 略語説明 GND (Ground)

図9 | 10 Ahラミネート電池を組み合わせたパック電池
5Pのモジュール、5P4Pの200 Ah電池パック、5P6Sの1 kWhパックの外観、
および5P4Pパックと5P6Sの仕様を示す。

せた電池設計に生かせると考える。

3.2 産業用途向けラミネート電池

日立マクセルでは民生用電池で培われた電池材料やプロセス技術の展開として、電動工具用円筒電池を製品化している。また、さらに大きな容量(10 Ah)の電池をラミネート封止構造の電池として開発中である。10 Ahの単電池では単体としてのエネルギーが大きいため、異常時の安全性を高次元で確保することが必要である。活物質材料やセパレータの適切な組み合わせで過充電、過放電、高温保持、釘(くぎ)刺しなどの各種異常モード試験をクリアできた。ラミネート封止電池は電極が積層構造で反応が均一であり、放熱特性にも優れており、大型システムを組む単位電池として位置づけている。大型システムの例として、この電池を5並列モジュールとし、さらに4モジュールを並列にした200 Ahの大容量パック、6モジュールを直列に組み合わせた22.2 V/50 Ahの1 kWhの高出力大容量のパッ

クを試作した。

外観と仕様を図9に示す。これらのパックを組み合わせることでさらに大型の電源システムへの展開も可能である。

4. おわりに

ここでは、日立マクセルが取り組んでいる電極材料技術とそれらを適用した民生用電池の高性能化、および新分野である産業用ラミネート電池について述べた。

日立マクセルは、これからも、民生用電池で長年培われた磁気テープの塗布技術の経験を生かして、日立グループの各社と協力し、今後大きな発展が期待される自動車や産業用電池の分野への展開に取り組んでいく。

参考文献

- 1) 山田, 外: 第50回電池討論会講演要旨集, 2C12, 電気化学会電池技術委員会(2009)
- 2) 河野, 外: 第50回電池討論会講演要旨集, 1B07, 電気化学会電池技術委員会(2009)

執筆者紹介



長井 龍

1977年日立マクセル株式会社入社, 開発本部 電池開発センター所属
現在, リチウムイオン電池やモバイル燃料電池の開発に従事



喜多 房次

1975年日立マクセル株式会社入社, 開発本部 電池開発センター所属
現在, リチウムイオン電池やモバイル燃料電池の開発に従事
電気化学会会員



山田 将之

1996年日立マクセル株式会社入社, 開発本部 電池開発センター所属
現在, 大容量リチウムイオン電池の開発に従事



片山 秀昭

1993年日立製作所入社, 日立マクセル株式会社 開発本部 電池開発センター 所属
現在, リチウムイオン電池用高機能セパレータの開発に従事
工学博士
高分子学会会員, 電気化学会会員