

携帯端末用リチウムイオン電池と燃料電池の材料技術開発

Development of Materials for Mobile-Use Lithium Ion Batteries and Fuel Cells

村中 廉 Yasushi Muranaka 西田 達也 Tatsuya Nishida
上田 篤司 Atsushi Ueda 相馬 憲一 Ken'ichi Souma



(a) 角形リチウムイオン電池



(b) メタノール燃料電池を搭載した携帯情報端末

日立マクセル株式会社が製品化している携帯電話用角形リチウムイオン電池(a)と、日立グループ各社が共同開発しているメタノール燃料電池を搭載した携帯情報端末(b)

携帯端末用電源には、長時間使用が可能な次世代電池の開発が常に求められている。日立グループでは、高性能電池の開発に欠かせない次世代材料の開発を強力に推進している。

ユビキタスネットワークの発展には、携帯端末の機能進化と同時に、端末用電源の進化が重要となる。現在、普及しているリチウムイオン電池の高性能化のためには、正極や負極などの電極材料の技術革新が必要であり、日立グループは、長年の実績を基に、次世代リチウムイオンや鉛電池システムの開発と事業化、

携帯電話用角形リチウムイオン電池の高容量化に取り組んでいる。さらに、次世代の携帯端末用電源として、メタノール燃料電池の開発を加速しているほか、これらのデバイスを支える材料の技術革新にも取り組んでいる。

1 はじめに

21世紀の情報社会を支えるユビキタスネットワークの発展には、携帯端末を支える端末用電源の進化が不可欠であり、その重要性がますます高まっている。現在は、携帯端末用電源として、軽量性からリチウムイオン電池が普及しており、これまで年率約10%前後で高容量化が実現されてきた。日立製作所と新神戸電機株式会社、および日立ビークルエナジー株式会社は、長年の車載用、産業機器用の実績を基に、次世代リチウムイオン、鉛電池システムの開発と事業化を進めている。携帯端末用電池システム分野では、日立マクセル株式会社が携帯電話用の角形リチウムイオン電池を実用化し、いっそうの高容量化に取り組んでいる。さらに、次世代の携帯端末用電源として、日立製作所は、グループ各社と協力しながら

ら、メタノール燃料電池の開発を加速している。一方、これらのデバイスを支える材料について、日立化成工業株式会社、日立電線株式会社、日立金属株式会社をはじめとする日立グループ各社は、リチウムイオン電池や燃料電池用材料での実績を基に、技術革新に取り組んでいる。

ここでは、日立グループの電池材料技術の一端と、次世代電源として開発中のメタノール燃料電池について述べる。

2 リチウムイオン電池

2.1 リチウムイオン電池の原理と課題

リチウムイオン電池の原理は、リチウムイオンを吸蔵、放出できる正極と負極間で、セパレータの微細孔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(図1

参照)。現在、携帯端末用電源として販売されている4 V級リチウムイオン電池では、正極に層状構造のLiCoO₂、負極には黒鉛系炭素材料、また、リチウムイオンの輸送媒体として有機溶媒が主に用いられている。携帯機器の長時間駆動のために、主電源であるリチウムイオン電池には、高容量化と併せて高い耐久性と安全性が常に要求されてきた。これらを実現するためには、継続的な材料革新が重要な課題である。現在、新しい層状Mn正極と黒鉛負極により、電池の高性能化が進むものと期待されている。

2.2 超格子構造の層状MnNi正極と電池特性

リチウムイオン電池の標準的正極であるLiCoO₂に代わる候補として、スピネル尖(せん)晶石)構造を持つLiMn₂O₄やニッケルを主成分とする層状構造のLiNi_{1-x}Co_xO₂などが提案されているものの、電池の高容量化、耐久性、安全性を同時に満足するには至っていない。

高容量で高い耐久性と安全性を持つ正極材料として、近年、層状MnNi正極(Li(Co $\frac{1}{3}$ Ni $\frac{1}{3}$ Mn $\frac{1}{3}$)O₂)が注目されている。これは三価のCo、二価のNi、四価のMnが、超格子構造で配置すると報告されている¹⁾(図2参照)。この材料の電池への適用性を評価するために、充放電反応にどの金属イオンが寄与しているかをex-situ X線吸収分光で分析した。その結果、Niイオンで主に価数変化が生じており、充放電機能を付与することを明らかにできた²⁾。また、この組成ではMnイオンと酸素との結合が安定しているため、構造が安定しており、従来のリチウムイオン電池より高い電位までの充電が可能という特徴を持つ。したがって、前記組成の層状MnNi正極は、次世代正極として有望であり、これを使用したリチウムイオン電池には、高容量と優れた耐久性と安全性が期待できる。043450型(厚さ4 mm、幅34 mm、長さ50 mm)の角形電池の放電曲線を図3に示す。従来の4.2 Vまで充電が可能な電池と比較して、この電池では4.4 Vまで充電でき、約10%の容

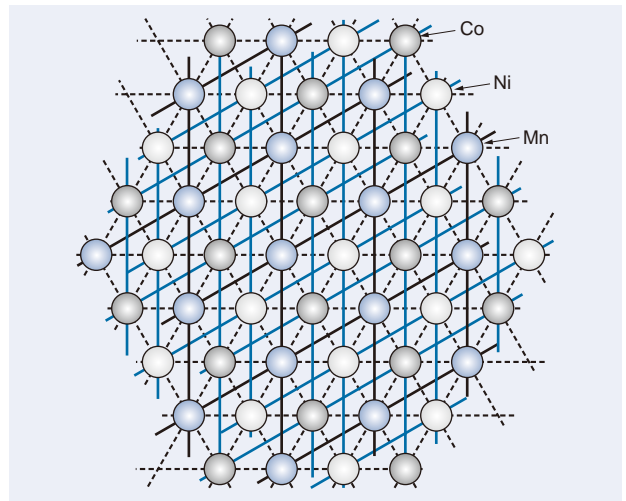


図2 層状岩塩型Li(Co $\frac{1}{3}$ Ni $\frac{1}{3}$ Mn $\frac{1}{3}$)O₂構造の金属シート上のMn, Ni, Coの超格子(三角格子)配置

層状MnNi正極材料は、固相中に三価のCo、二価のNi、四価のMnが規則的に並んだ超格子構造を持っており、構造安定性と熱安定性が高い化合物である。

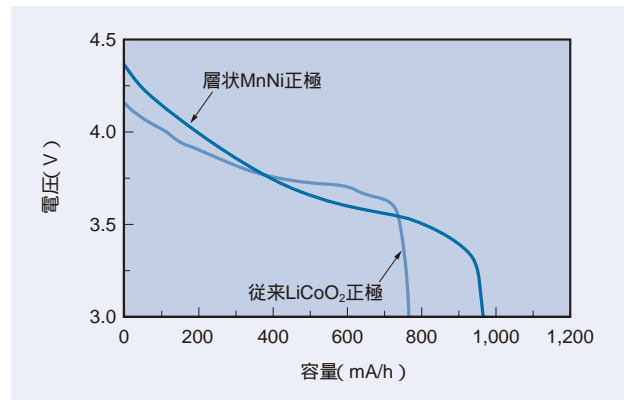


図3 層状MnNi正極を用いた高電圧充電リチウムイオン電池の放電プロファイル(電圧範囲: 3 ~ 4.4 V, 電流密度: 0.5 C)

層状MnNi正極材料を使用したリチウムイオン電池では、充電電圧をこれまでより高くできるため、電池容量を約10%増加させることができる。

量増加を実現できる。超格子構造のMnNi正極は、今後のリチウムイオン電池の高容量化の一端を担うものと期待される。

2.3 高容量黒鉛負極

1990年にリチウムイオン電池が発売されて以来、現在までほとんどの電池の負極に炭素材料が使用されている。当初は安全性の高い低結晶の炭素材料が使用されてきた³⁾。しかし、近年では携帯端末の長時間稼働、小型軽量化などの要求から、さらに高電圧でエネルギー密度の大きい黒鉛系炭素材料が主流を占めている。黒鉛は、炭素が六角網目状に規則正しく並び、その炭素平面が何層にも積層している層状の結晶構造を持つ。その層間にリチウムイオンを挿入、脱着し、充放電する機構となっている。リチウムが黒鉛に挿入されて生成する黒鉛-リチウム層間化合物LiC₆の理論容量は372 Ah/kgであり、これが電池の容量に寄与する。しかし、この理論容量は完全結晶においてだけ得られ、工業的に生産可能な黒鉛で高容量化を実現するためには、結晶化度(黒

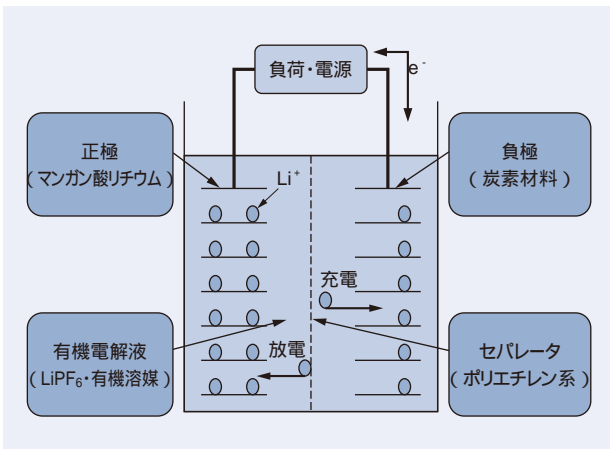


図1 リチウムイオン電池の原理

リチウムイオン電池では、有機電解液を媒体として、数ミクロンのセパレータの細孔を介して正極の結晶中に存在するリチウムイオンを負極とやり取りすることで、4 V近い高電圧が得られる。

鉛化度 を理論値にどれだけ近づけるかが重要である⁴⁾。当初は、結晶化度が小さく、放電容量も300～330 Ah/kg程度であり、電極化しやすいメソカーボンマイクロビーズという人工の球状黒鉛が採用された。一方、天然に存在する黒鉛は、結晶化度が高く理論結晶に近い構造を持ち、放電容量も365 Ah/kgと理論値に近い。しかし、大電流放電時に容量が低下するという問題があり、実用化に適していなかった。そのため、天然黒鉛と同等の結晶化度を持ち、耐久性に優れた黒鉛負極の出現が望まれていた。

この要求を満足する負極として、日立化成工業株式会社は、塊状人造黒鉛⁴⁾ MAG (Massive Artificial Graphite)⁵⁾を開発した(図4参照)。MAG粒子の内部には、高度に黒鉛化した扁平状の微粒子がランダムに配置されており、これらのすきまには多くの細孔が分布している。このため、通常の黒鉛粒子と比較して、粒子内への電解液の浸透性が高く、リチウムイオンの挿入脱離が効率よく行われるという特徴がある。したがって、MAGは、瞬間的なリチウムイオンの移動が要求される大電流放電に適した負極材と言える。また、MAG粒子内の扁平黒鉛は結晶化度が完全結晶に近く、放電容量は362 Ah/kgと黒鉛の理論容量372 Ah/kgに近い値を示す。このように高容量で、大電流放電を可能にしたMAGは、消費電力量が増加する傾向にある高性能携帯端末用リチウムイオン電池の負極として高い評価を受け、現在、世界シェア40%に達している。

黒鉛負極では372 Ah/kgの理論放電容量を超えることは不可能であり、代替負極としてSi、Snなど、金属系の負極材の開発が活発に進められている。これらは初期容量が黒鉛の2倍以上と魅力的であるものの、耐久性が黒鉛に及ばず、限定した用途への採用の可能性はあるものの、本格的な採用にはまだ時間を要すると考えられる。したがって、ここ数年は黒鉛負極の時代が続くものとする。そのため、負極単体で

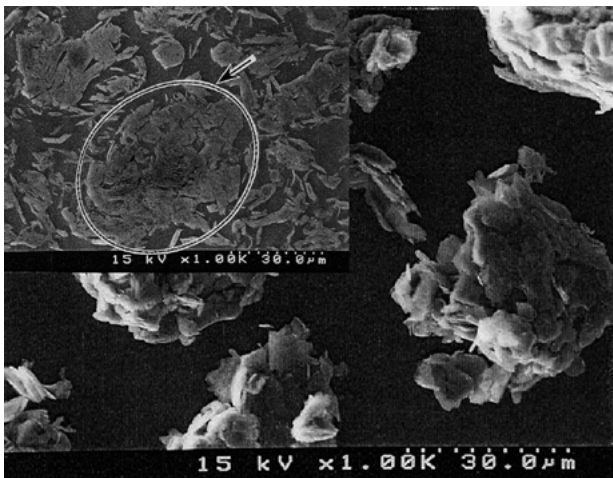


図4 MAG (Massive Artificial Graphite) の粒子構造：疑似等方性の粒子構造

塊状人造黒鉛⁴⁾ MAG は、その粒子内に扁平な黒鉛結晶が等方的に並んだ構造となっている。高容量で、高速充放電性能が高いという特徴を持つ。

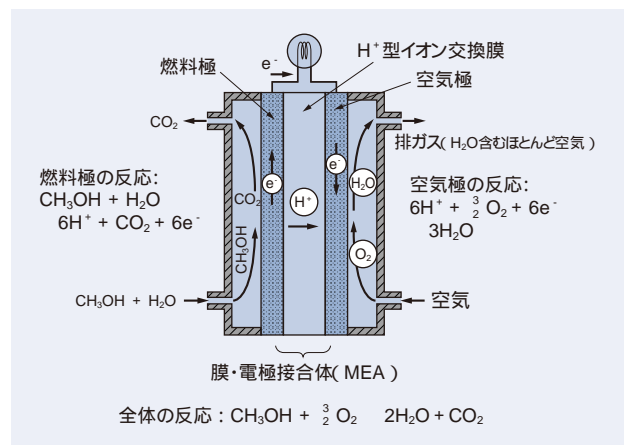
はなく、前述した正極や電解液などと組み合わせて、電池としての高容量化が可能となるような黒鉛の改良を行っていく必要がある。

3 メタノール燃料電池

メタノール燃料電池⁵⁾⁶⁾は、ユビキタス情報社会を支える次世代のエネルギー源として期待されている。その原理を図5に示す。メタノール水溶液から触媒反応で生成した水素イオンが、イオン交換膜(電解質膜)を介して反対極へ移動し、空気中の酸素と反応して水を生成することで、電気エネルギーを取り出すものである。

モバイル機器の電源としてはリチウムイオン電池が広く使われている。しかし、容量増加が飽和してきていると言われている。各種電池のエネルギー密度を比較した結果を図6に示す。従来の二次電池であるニッケル水素電池や、前述したリチウムイオン電池と比較して、メタノール燃料電池はエネルギー密度を2、3倍と飛躍的に増加できるポテンシャルを持っており、携帯端末用新電源としての期待が大きい。その技術的なポイントは、電解質膜と電極触媒、およびそれらの接合体(MEA: Membrane-Electrode Assembly)の形成技術であり、日立グループは、これらの開発を加速している。

携帯情報端末にメタノール燃料電池を搭載するためには、小型化も大きなテーマである。日立グループは、平面上に電池セルを並べる平面配列型とすることで、携帯情報端末の背面に組み込める薄型の燃料電池を開発した(図7参照)。また、メタノールの供給や給排気にはエネルギーをなるべく使わない方法として、メタノールの通液溝や空気の通気溝を精密設計することで、自然に燃料の吸い上げと給排気ができるようにした。上記のくふうの下にパソコンにメタノール燃料電池を搭載した例を図8に示す。メタノールの補充についてはカート



注：略語説明 MEA(Membrane-Electrode Assembly)

図5 メタノール燃料電池の概略構成と動作原理

メタノール燃料電池では、燃料極でメタノールを酸化して生成された水素イオンが電解質膜を介して空気極へ輸送され、酸素と化合して水が生成されることで発電する。

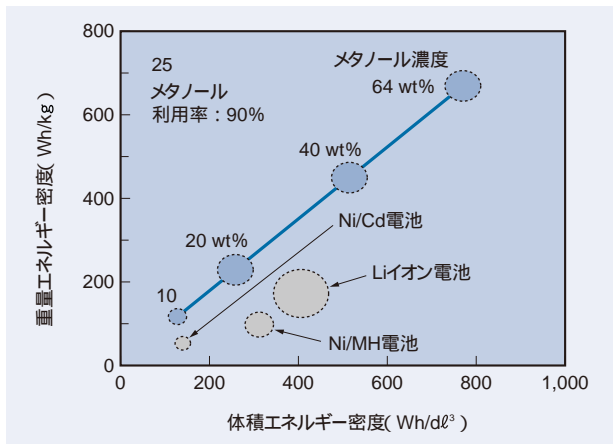


図6 メタノール燃料のエネルギー密度

メタノール燃料電池は、二次電池よりもエネルギー密度を大幅に増加させることができる可能性を秘めた次世代電源として期待されている。

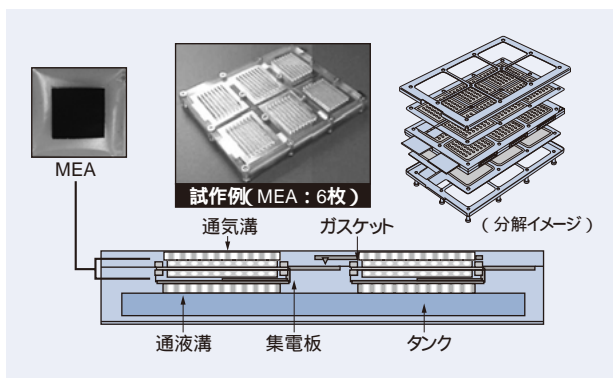


図7 メタノール燃料電池の構造例

日立グループで開発している燃料電池では、電極を平面状に複数配置し、タンク内の燃料を効率よく吸い上げられるように構造的な工夫を施している。

リッジ方式として、カートリッジを交換するだけで簡単に連続稼動を可能にした。

今後は低コスト化をはじめ、小型・高性能化、高信頼性化などに取り組み、早期の製品化を目指していく予定である。

なお、この研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの助成を受けて実施した。また、カートリッジは株式会社東海と共同で開発を進めている。

4 おわりに

ここでは、日立グループが取り組んでいる電池材料技術と次世代電源として開発中のメタノール燃料電池について述べた。

ユビキタスネットワーク時代を迎えて、情報技術や携帯端末の高機能化が進むにつれ、今後ますます電源の高性能化が問われるようになる。いつでも、どこでも情報とエネルギーを気軽に入手できる時代に向けて、日立グループは、電池システムのトータルサプライヤーとして、新たなソリューション技術の開発を進めていく考えである。



図8 メタノール燃料電池を搭載したパソコンの例

パソコン画面の背面に燃料電池を配置させたモデルの外観を示す。燃料の補給時には、背面上部のカートリッジを簡単に交換することができる。

参考文献

- 1) N.Yabuuchi, et al.: IMLB11 Conference, Abstract No.122, Monterey(2002)
- 2) A.Ueda, et al.: 42nd Battery Symposium of Japan(2001), Abstract No. 2A01, p.130
- 3) 永峰, 外: 第33回電池討論会講演要旨集, 1C11(1992)
- 4) 津村, 外: リチウム二次電池のための負極用炭素材料, リアライズ社 (1996)
- 5) 加茂, 外: メタノール燃料電池, 日立評論, 66, 2, 135~138(1984.2)
- 6) 相馬, 外: モバイル機器用メタノール燃料電池の開発, 日立評論, 86, 7, 513~516(2004.7)

執筆者紹介



村中 廉

1979年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究所 電池研究部 所属
現在, 二次電池の材料, デバイス技術開発に従事
工学博士
電気化学協会会員
E-mail: muranaka @ gm. hrl. hitachi. co. jp



上田 篤司

1999年日立マクセル株式会社入社, 電池開発センタ 所属
現在, リチウムイオン電池の材料技術開発に従事
E-mail: atsushi-ueda @ maxell. co. jp



西田 達也

1983年日立化成工業株式会社入社, 無機ビジネスユニット 所属
現在, リチウムイオン電池負極材の研究開発に従事
電気化学協会会員, 炭素材料学会会員
E-mail: t-nishida @ hitachi-chem. co. jp



相馬 憲一

1981年日立製作所入社, 日立研究所 燃料電池部 所属
現在, モバイル機器用メタノール燃料電池の研究開発に従事
工学博士
日本化学会会員, 日本機械学会会員
E-mail: ksouma @ gm. hrl. hitachi. co. jp