

民生用小型リチウムイオン電池

Small Lithium-Ion Battery for Consumer's Market

中 満 和 弘*・水 谷 実**

Kazuhiro Nakamitsu Minoru Mizutani

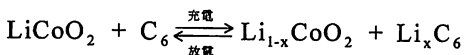
1. はじめに

近年の小型ポータブル機器の発展に伴い、使用する電池の高性能化に対する要求は強くなる一方である。一定の体積あるいは重量当たりで得られるエネルギーの量、すなわちエネルギー密度の向上に関する要求が強くなっていることから、高エネルギー密度であるリチウムイオン電池が特に注目をあびている。リチウムイオン電池の小型ポータブル機器の市場における使用の拡大は目覚ましいものがあり、この数年の間に、ニカド電池やニッケル水素電池を上回る状態に達している。リチウムイオン電池は、従来からの鉛電池やアルカリ電池と比較してエネルギー密度が高く小型・軽量であるという特徴があるが¹⁾、特に重量あたりのエネルギー密度が高いことから、携帯機器の軽量化への貢献度は大きいと言える。

高エネルギー密度の電池を使用するということは、エネルギーや資源の有効利用に役立つという見方もできる。本報告では、民生用の小形リチウムイオン電池の特徴と開発動向を紹介するとともに、エネルギーの有効活用という観点からも若干の考察を加える。

2. 原理

一例として、現在一般的に使用されているコバルト系のリチウムイオン電池の充放電反応を以下に示す。



コバルト系のリチウムイオン電池では、正極活物質としてコバルトとリチウムの複合酸化物であるコバルト酸リチウムを用いており^{2), 3)}、負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵能力を持つグラファイトなどの

炭素材料を用いている^{4)~6)}。充放電反応は、充電時には正極活物質から引き抜かれたリチウムイオンが電解液中を負極に移動して、炭素材料の結晶の間に挿入され、放電時にはそのリチウムイオンが負極から正極にもどるといものである。充放電過程においては、リチウムイオンの移動があるのみであり、金属状のリチウムが存在しないことから、安全な電池であると認識されている。

リチウムイオン電池は電圧が高いことが特徴的であり、放電平均電圧はニカド電池やニッケル水素電池の1.2Vと比較して3.6Vと3倍もの高い電圧を有している。そのため、同じ電圧の用途に適用する場合でも、接続する電池の数量は3分の1でよく、機器の小型軽量化にはさらに有利となる。角形リチウムイオン電池の放電特性の一例を、角形のニカド電池およびニッケル水素電池と比較して図-1に示す。

リチウムイオン電池の充電は、定電流一定電圧方式の充電がおこなわれ、定電圧制御の電圧は、4.1Vあるいは4.2Vである。また、リチウムイオン電池を機器に使用する際には、通常、保護回路と呼ばれる簡単な電子回路を接続してバッテリーパックを構成する。これは、機器や充電器などに何らかの異常が生じたり、

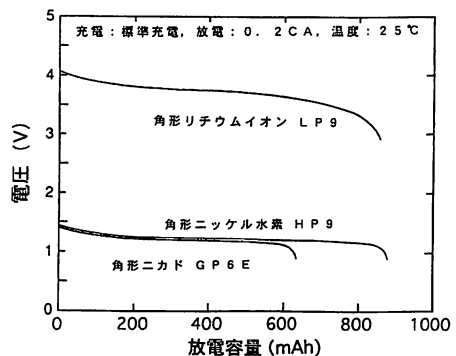


図-1 各種角形二次電池の放電特性の比較 (ジーエス・メルコテック)

* ジーエス・メルコテック(株)開発本部研究部第一研究グループマネージャー
〒601-8520 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1 日本電池研究所内
** 日本電池(株)研究開発本部第一研究部部長
〒601-8520 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1

ユーザーの誤使用によって電池が異常な状態になった時に、安全性を確保するためのものである。一般的には、過充電、過放電、高温、あるいは低温などを検出する機能が備わっている。

3. 用途

民生用の小型リチウムイオン電池の主な用途としては、携帯電話やPHSなどの携帯用通信機器、ノートパソコンやモバイルパソコンなどの携帯用情報機器、あるいはVTRカメラやMDプレーヤーなどの携帯用AV機器等があげられる。以下では、これらの用途にリチウムイオン電池が適用される場合の使用形態を簡単に解説し、その用途において電池に要求される性能について説明をおこなう。

3.1 通信機器への適用

携帯電話やPHSなどの通信機器用の電池としては、国内においては、ほとんど100%がリチウムイオン電池が用いられている。これは、リチウムイオン電池のエネルギー密度が高く、小型・軽量であるという特徴が、携帯電話などの通話時間の延長や機器の小型・軽量化に有効であるためである。各種のリチウムイオン電池の外観写真を図-2に示す⁷⁾。通信機器に使用されているリチウムイオン電池は、ほとんどが角形であり、写真に示したように角形電池の機種は多い。これは、用途にあわせた電池容量を得るためでもあるが、携帯電話などのデザインにあわせて電池の形状を決定したことも大きな理由の一つである。円筒形電池は、写真に示した18650と称されるサイズ以外には、3～4種類の機種しか量産されていないが、角形電池については、各社のサイズをあわせると10種類以上の機種が量産されている。

また、通信機器に角形電池が使用されるもっとも大きな理由は、角形の場合には電池を薄くできるので機器の薄形化に有利であるということである。ここで、

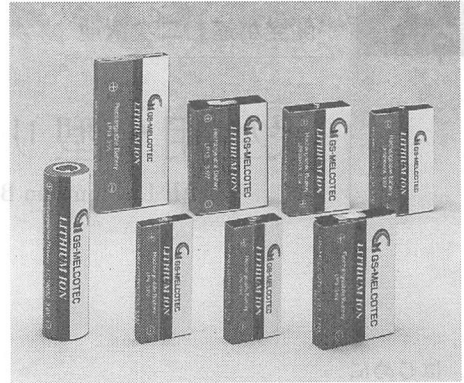


図-2 各種リチウムイオン電池の外観（ジーエス・メルコック）

角形電池と円筒形電池の寸法の比較を表1に示す⁷⁾。円筒形電池の最小のサイズは14500（単三）サイズであり、その直径は14mm程度である。一方、角形電池では、厚さを6mm程度にまで薄くすることができるため、円筒形電池では実現し得ない薄形化が可能になる。

このような理由から、特に角形のリチウムイオン電池については、薄形化や軽量化に着目して、新機種の開発が急速に進められている⁸⁾。

なお、通信機器の場合には、ほとんどの場合が、電池を1個のみ使用するものであり、機器に使用されているICの作動電圧の下限値が3.2V程度であることから、電池に対しては高い放電電圧を維持することが要求される。

3.2 情報機器

ノートパソコンなどの携帯用情報機器に使用されるリチウムイオン電池としては、主として円筒形電池が用いられている。現在はニッケル・水素電池も広く使用されているが、この用途に関しても、エネルギー密度の高い電池が切望されている。現状ではノートパソコンの使用時間が十分に長いとは言えないために、使

表1 各種リチウムイオン電池の比較

円筒形リチウムイオン電池				(容量、寸法は概略値)			
系 列	14500	17500	18650				
容 量(mAh)	580	750	1350				
直 径(mm)	14	17	18				
総 高(mm)	50	50	65				

角形リチウムイオン電池					
系 列	22mm幅	22mm幅	30mm幅	30mm幅	34mm幅
容 量(mAh)	470	600	580	850	900
T (mm)	6	8	6	9	8
W (mm)	22	22	30	30	34
L (mm)	48	48	48	48	48

用時間の延長を目的としてリチウムイオン電池への切り替えが進んでいる。もちろん軽量化にも有効であり、軽量化の要求が特に強い小型のモバイルパソコンなどについては、ほとんどの機種にリチウムイオン電池が採用されている。また、情報機器についても、機器の薄形化への対応が急速に進んでおり、電池に対しても薄形化の要求が強くなっている。そのため、従来は通信機器への適用がほとんどであった角形電池をノートパソコンにも使用した商品も発売されるに至っている。今後は、角形のリチウムイオン電池のノートパソコンへの採用が増えるものと推察される。

ノートパソコンなどの用途では、高電圧と大容量を確保するために、電池パックには複数個の電池が接続して使用されている。通常は、10V以上の電圧を得るために3～4個の電池を直列に接続して使用し、使用時間の確保に必要な容量を得るためには、2～3個の電池を並列に接続する。従って、ノートパソコン用の電池パックには、6～9個程度の電池が接続して使用されることが多い。このように複数個の電池を接続して使用する場合には、充電制御のシステムや保護回路の設計などに特別な配慮が必要となり、また、コンピューターでの電池の残量表示などのために、コンピューター本体と電池との情報のやり取りも必要になる。そのため、電池パックには、電池の状態や使用状況を記憶して電池のマネージメントをおこなう、いわゆるインテリジェント機能が付加される。

3.3 AV機器

VTRカメラやMDプレーヤーなどのAV機器の場合にも、主として円筒形リチウムイオン電池が使用されるが、小型化、薄形化を目的とする場合には、角形電池が使用されることもある。VTRカメラの小型化には、デジタル方式の採用によるVTRテープの小型化とともに、電池の高エネルギー密度化が大きく貢献している。デジタル方式のVTRカメラなどでは、機器の消費電流の大幅な低減が可能となり、電池パックに使用される電池の数量は減る方向にある。パソコンなどの場合のように多くの電池を接続して使用することは少なく、通常は1～3個の電池を使用する。

VTRカメラの使用形態は、前記の通信機器や情報機器とは異なり、一般家庭での使用頻度は少なく、1年に数回しか使用しないことも多いようである。そのため、電池が使用される回数も少なく、数百回のサイクル寿命を有することよりも、長期放置による劣化を抑制することが重要であるとも言える。

一方、MDプレーヤーなどのオーディオ機器の用途は、毎日繰り返し使われることが多く、主として1個の電池が使われるので、使用条件としては通信機器に近いものである。

4. リチウムイオン電池の開発状況

上記のような用途に使用されることにより、生産量の爆発的な伸びを見せているリチウムイオン電池であるが、高容量化、軽量化、あるいは性能改良などの要求は強く、新機種の開発はもちろんのこと、新規の材料の適用についても種々の検討が進められている。以下では、活物質などの電池の構成要素のいくつかの種類について特徴を説明し、現状の課題と今後の開発の方向性について考察を加える。

4.1 正極活物質

正極活物質として従来から一般的に使用されているのはコバルト酸リチウムであるが、これは酸化コバルトなどのコバルト化合物と炭酸リチウムなどのリチウム化合物とを混合して1000°C程度の高温で焼成して製造されるものである⁹⁾。現在実用化されているリチウムイオン電池には、主としてこのコバルト酸リチウムが使用されている。この活物質を用いた電池は安定した性能を有しており、放電電圧特性が平坦であることから、高い電圧を維持することが要求される用途、例えば携帯電話などにも適している。ただし、コバルトが高価であることや、埋蔵量が少ないことから、他の系の正極活物質の開発が急速に進められている。また、コバルト系の活物質では、これ以上の大幅な高容量化が期待できないことから、さらなる高容量化のためには他の系の活物質の実用化が待たれる。

新しい系の活物質の例としては、ニッケル酸リチウムとマンガン酸リチウムがあげられる。ニッケル酸リチウムを用いた電池は量産化には至っていないが、マンガン酸リチウムを用いた電池は、一部、商品化されている。

ニッケル酸リチウムの活物質粉末としての容量密度は180～200mAh/g程度であり、コバルト酸リチウムの140～150mAh/gと比較して極めて大きな容量が得られる¹⁰⁾。その反面、電池の安全性を確保するのが難しいという問題がある。これは、ニッケル酸リチウムの熱的な安定性が低いことに起因するものであり、何らかの原因により電池の温度が異常に上昇した場合には、活物質自身が分解するという現象がコバルト酸リチウムよりも早い時期に生じる¹¹⁾。この問題を解決

するために、種々の添加剤を用いることにより改良の検討が進められているが、添加剤を用いると容量密度が低下する傾向があり、実用的なレベルは160~170mAh/g程度であると判断される。このレベルでも、電池としては10~20%の高容量化をはかることができる。しかしながら、放電特性は、コバルト酸リチウムが平坦な電圧特性を示すのと比較して、ニッケル酸リチウムは電圧がなだらかに低下する傾向があり、高い電圧で放電が終了されるような用途では、高容量であるという長所が生かせないことがある。コバルト酸リチウムとニッケル酸リチウムを用いた電池の放電特性の比較の一例を図-3に示す。先に述べたような通信機器に適用する場合には、放電電圧特性が平坦であるコバルト酸リチウムが適していると言える。ただし、ニッケルはコバルトと比較してコストが大幅に低いことから、コストダウンのメリットは大きいと言える。ニッケル系のリチウムイオン電池は、高容量化とコストダウンをメリットとして、近い将来に量産化がはかれるものと考えられる。

また、マンガン酸リチウムの場合には、マンガンが資源的に豊富にあり、コストも低いことから、電池としてのコストメリットはさらに大きいと言える¹²⁾。マンガン酸リチウムの活物質粉末としての容量密度は120mAh/g程度と低く、電池の高容量化には不利であると考えられるが、安全性が高いことが報告されていることから、そのメリットを生かした設計により、コバルト系と同程度の容量を確保することも可能であると考えられる。ただし、高温での使用時にマンガンが溶出することによる性能低下が報告されており¹³⁾、そ

の改良に関する検討がおこなわれている¹⁴⁾。

4.2 負極活物質

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵能力の大きな炭素粉末が用いられる。その炭素粉末には大きく分けて二種類があり、結晶性の高いグラファイトと、結晶性の低いハードカーボンに分けられる。

グラファイトには、天然グラファイトと人造グラファイトがある。それらの種類は多種多様であり、物性も大きく異なることから、その選択によって電池の性能が変わってくる。人造グラファイトは、原料としてのピッチなどの炭素材料を3000℃程度の高温で焼成することによって高い結晶性を得たものである¹⁵⁾。原料の選択や製造方法、製造条件などによって、得られるグラファイトの物性は異なり、充放電性能も大きく異なってくる。ハードカーボンは原料の炭素材料を1000℃程度の比較的低温で焼成して得られるものであり、結晶性は低い⁹⁾。この場合も、物性や充放電性能の異なる多種多様の活物質があり、その選択によって性能上の特徴のある電池が得られる。

ここで、正極にコバルト酸リチウムを用いて負極にグラファイトを用いた電池(4.1V系)とハードカーボンを用いた電池(4.2V系)の放電特性の比較を図-4に示す。グラファイトを負極活物質として用いた電池は放電電圧が平坦であるという特徴があることから、高い電圧を維持する必要がある用途に適していると言える。ハードカーボンを負極活物質として用いると、電池の放電電圧がなだらかに低下するので、4.2V系の電池の場合でも、携帯電話のように1個の電池を使用する用途にはあまり適していないとも言える。しか

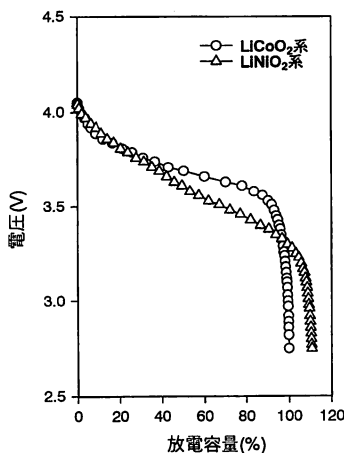


図-3 コバルト系電池とニッケル系電池の放電特性の比較

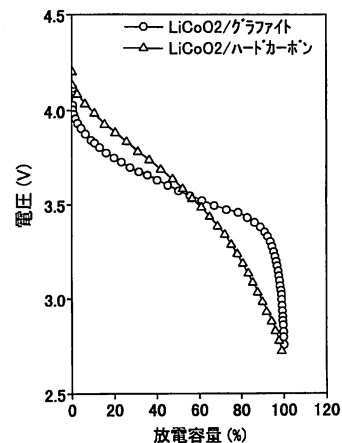


図-4 グラファイト系電池とハードカーボン系電池の放電特性の比較

しながら、近年の研究においては、理論的なリチウムイオンの吸蔵量：372mAh/gをはるかに上回る吸蔵能力を有するハードカーボン系の活物質の開発が盛んに報告されており、高容量化に関する大きな可能性を有している。

負極活物質の選択は、電池の性能を決定するもっとも重要な設計因子の一つであり、各社ともに独自性のある活物質を使用しており、それにより電池の性能上の特徴が得られている。

4.3 セパレーター

セパレーターには、厚さが25~30 μ m程度のポリオレフィン製の微孔膜が用いられる。リチウムイオン電池においては、セパレーターの開発と選択によって高い安全性が確保できたと言える。現在、リチウムイオン電池に主として用いられているセパレーターは、ポリエチレン製のものである。ポリエチレンは融点が低く、120~130°Cで熔融するという性質があり、これを利用して電池の異常使用時などの安全性を確保している。すなわち、外部短絡などによって電池の温度が上昇すると、電池の温度が120~130°Cに達した時点でセパレーターが熔融して、セパレーター自身の微孔を塞ぐという現象が生じる。この現象がいわゆるシャットダウン機能であり、セパレーターの微孔が塞がれるとセパレーターがバリアーとなって放電電流が流れなくなり、それ以上の温度上昇を防いで安全化がはかれるという機能である¹⁰⁾。しかしながら、外部からの加熱などの場合にさらに温度が上昇すると、ポリエチレン製のセパレーターは150~160°C程度で形状を維持しなくなり、内部短絡が発生することがあるため、より高い温度での安全性を確保するために、ポリプロピレン製のセパレーターを組み合わせて使用することがある。ポリプロピレン製のセパレーターのシャットダウン温度は160~170°C程度と高いために、単独では外部短絡時等の安全性を確保することはできないが、180°C程度まで形状を維持することができるので、高温での内部短絡の防止には有効である。ポリエチレンとポリプロピレンを組み合わせて使用すると、両者の特徴を活かして120~180°Cの広い範囲での安全性が確保できる。

4.4 電解液

リチウムイオン電池は3~4V以上の高い作動電圧を示すため、そのような高い電圧でも分解しない安定な電解液を使用する必要がある。現在は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの炭酸エステル系の有機溶媒を2~3種

類混合して用いられている。電解質塩としては、六弗化リン酸リチウム(LiPF₆)、または四弗化ホウ酸リチウム(LiBF₄)が用いられている。電解液の組成の決定は、負極活物質の種類と密接に関連しており、使用する負極活物質にあわせて選択する必要がある。

4.5 ケース

近年の軽量化の要求に応えるためにもっとも有効な手段がケースの軽量化である。電池の総重量の中で金属ケースの占める割合は大きく、ケースの材質を変更することによる軽量化が極めて有効である。そのため、従来から使用されていたステンレス製や鉄製のケースをアルミニウム製に変更する改良がおこなわれている。容量が600mAhの携帯電話用の小型電池を例にとると、鉄ケースからアルミニウムケースに変更することにより、ケース重量は約6gから約3gへ3gの軽量化が可能になる。これは、電池の総重量に対して13%にも相当し、軽量化の効果は極めて大きいと言える。なお、アルミケースへ変更する際には、ケースをプラス極にする必要がある。これは、アルミニウムを負極に接続するとリチウムと反応するので使用できないためである。従って、従来の電池とは極性が逆になっている。

また、アルミニウムは剛性が低いいため、鉄製などのケースと同程度の強度を確保するためには、ケースの肉厚を厚くする必要がある。そのため、同サイズの電池を製作した場合は、電池の内容積が小さくなり、体積当たりのエネルギー密度は若干低下することになる。

5. 性能

リチウムイオン電池の性能の一例を以下に示す。正極にコバルト酸リチウム、負極にグラファイトを用いた角形リチウムイオン電池について、放電電流を変えて放電した場合の放電特性を図-5に示す。2CAの大電流放電時にも安定した電圧特性を示していることが

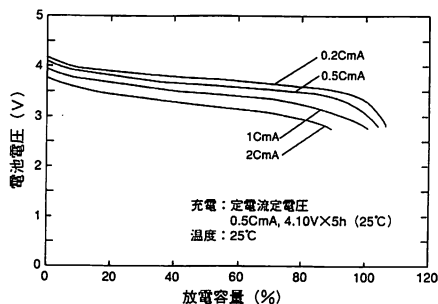


図-5 リチウムイオン電池の各率放電特性

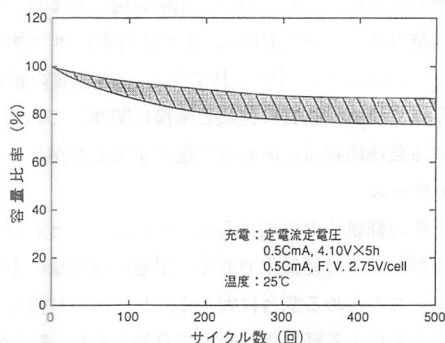


図-6 リチウムイオン電池の寿命特性の一例

わかる。また、1CAでの充放電を繰り返した場合の容量推移を図-6に示す。500サイクル後で80%程度の容量を維持しており、良好な寿命性能を有することがわかる。

6. 今後の展開

民生用の小型ポータブル機器用の電池としては、高エネルギー密度であるリチウムイオン電池は好適であると言える。昨今の情報通信分野の発展とそれに伴うポータブル型の情報通信機器の開発によりリチウムイオン電池が広く一般的に使用されるに至っている。今後は、情報化がより一層加速されるものと考えられるため、さらに小型のモバイルパソコンやPDAと呼ばれる情報通信端末などへのリチウムイオン電池の使用がさらに拡大し、ポータブル機器用の電池として定着していくものと推察される。リチウムイオン電池の活物質としては種々のものが提案されており、それぞれの特徴を生かした電池の開発が可能であるため、材料の選択によって用途に合わせた特徴を有するリチウムイオン電池を開発することもできると考えられる。

今後は、従来、リチウムイオン電池が適用されていなかった用途への展開も進むものと考えられるが、その際には、鉛電池、ニカド電池、あるいはニッケル水素電池との住み分けを考慮することも重要であり、用途に適した電池系を選択することが必要である。

7. おわりに

莫大な数量のリチウムイオン電池が市場に投入されるようになり、廃棄される電池の量も急増している。現在、主として使用されているコバルト系の電池については、コバルトの回収・再利用が既に始められており、集電体やケースに使用されている銅やアルミニウム

の再利用も可能である。今後、新規に電池を開発をする際には、資源の有効利用の観点から、リサイクルの可能性や手法に関する考察もおこなうことが必要であろう。

高性能で付加価値の高い電池の場合には、高価で希少な材料を使用する場合がある。民生用として広く一般的に普及するためには、コストを低減することが重要であるが、限りある資源を有効に使うという観点からの材料の選択も必要であろう。環境問題が注目され、種々の資源の枯渇が議論されるようになってきていることから、電池技術の永続的な進歩と民生用ポータブル機器市場への貢献を続けるためにも、性能だけを追求するだけでは不十分な時期に来ているとも考えられる。

参考文献

- 1) 青木卓 他, GS News Technical Report, 54 (2), 60 (1995)
- 2) K. Mizushima, et al. : Mater. Res. Bull. 15, p. 783 (1980)
- 3) K. Mizushima, et al. : Solid State Ionics, 3 / 4, p. 171 (1981)
- 4) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai : J. Electrochem. Soc., 140, 2490 (1993)
- 5) 東英人, 小丸篤雄, 井本浩, 西美緒, 第58回電気化学協会大会講演要旨集, p. 157 (1991)
- 6) J. D. Brooks, G. H. Taylor : Carbon 3, p. 185 (1965)
- 7) ジーエス・メルコテック, リチウムイオン二次電池カタログ
- 8) 得原幸夫 他, GS News Technical Report, 56 (1), 13 (1997)
- 9) W. D. Johnston, et al. : J. Phys. Chem. Solids 7, p. 1 (1958)
- 10) T. Ohzuku, A. Ueda : J. Electrochem. Soc., 141, p. 2972 (1994)
- 11) J. R. Dahn, et al. : Solid State Ionics 69, p. 265 (1994)
- 12) J. M. Tarascon, D. G. Guyomard, 183rd Electrochemical Society Meeting Extended Abstracts, p. 110 (1993)
- 13) 井上尊夫, 佐野充, 第38回電池討論会 講演要旨集, p. 139 (1997)
- 14) 岩田英一 他, 第38回電池討論会 講演要旨集, p. 167 (1997)
- 15) 藤本正久, 能間俊之 他, 電池技術, 5, 10 (1993)
- 16) R. M. Spotnitz, 12th International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application, Deerfield Beach, Florida, 1995