

高容量リチウムイオン二次電池

High-Capacity Lithium-Ion Rechargeable Batteries

山田 修司
S. Yamada

神田 基
M. Kanda

ノートパソコンや携帯電話などモバイル機器の電源として需要が増加しているリチウムイオン二次電池は、機器の小型化、高機能化のためによりいっそうの高容量化が求められている。これにこたえるためには、電池反応に関与する正極、負極材料の高性能化が重要となっている。当社では、正極材料として従来のコバルト酸リチウムに代わりリチウムイオン吸蔵放出量の大きなニッケル系複合酸化物を開発し、負極に当社独自の炭素繊維（MCF：メソフェーズピッチ系炭素繊維⁽¹⁾）を使用して、従来電池に比べて1.4倍に高容量化したリチウムイオン二次電池を実現した。この電池は二次電池の中では最高のエネルギー密度（ $410\text{W}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$ 、 $160\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ）を達成しており、コバルト量の低減により低コスト化も実現できる。

The demand for raising the capacity of lithium-ion rechargeable batteries is increasing with the advances made in portable electronic equipment such as notebook computers, cellular phones, and so on. We have now successfully developed high-capacity lithium-ion rechargeable batteries using a newly synthesized nickel oxide (LiNiMO_2) positive electrode and a graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber (MCF) negative electrode.

The new nickel oxide positive electrode shows larger capacity than LiCoO_2 and a long cycle life. The 18650 size (18 mm dia. \times 65 mm length) cylindrical battery exhibited a large capacity of 1,900 mA \cdot h, which is 40% greater than that of conventional batteries.

1 まえがき

リチウムイオン二次電池は高電圧、軽量でエネルギー密度が高いという特長から、携帯電話、ノートパソコンやモバイル機器の電源として需要が急拡大している。一方、これらモバイル機器の小型・軽量・高機能化に伴いリチウムイオン二次電池のいっそうの高容量化が要求されている。現在、リチウムイオン二次電池の正極材料にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が用いられているが、これ以上の高容量化が難しく、またコバルトは稀少金属でコストも高いことから今後の需要増大に対して脱コバルトの正極材料が望まれる。

当社ではリチウムイオン二次電池の正極材料にリチウムイオンの吸蔵放出量が大きなニッケル系複合酸化物を開発し、当社独自のMCF負極と組み合わせて電池容量を40%アップし、高エネルギー密度化を実現した。

以下、ニッケル系複合酸化物正極の特長と電池特性を紹介する。

2 ニッケル系複合酸化物正極の特長

現行のリチウムイオン二次電池は、負極に炭素材を使用し、正極に LiCoO_2 を使用している。どちらの材料もリチウムイオンを吸蔵放出し、電池の充電・放電が可能となる。



図1. 高容量リチウムイオン二次電池 18650 サイズ (右: 直径 18 mm, 高さ 65 mm) および 17670 サイズ (左: 直径 17 mm, 高さ 67 mm) の円筒形リチウムイオン二次電池の外観を示す。

New lithium-ion rechargeable batteries

電池容量はこれら材料の吸蔵放出量の大きさで決まり、電池の高容量化を図るためには、吸蔵放出量の大きい材料を開発する必要がある。 LiCoO_2 に代わる材料として同じ結晶構造をもつニッケル酸リチウム (LiNiO_2) が知られており、高容量化が可能であるが充放電での結晶構造変化が大きいく、充放電サイクル寿命が短くて実用化には至っていなかった⁽²⁾。

このたび当社が開発したニッケル系複合酸化物は、 LiNiO_2 の Ni の一部を Al, Co, Mn, B で置換することにより得ら

れる材料で、リチウムイオンの吸蔵放出量の増大（容量：180 mA・h/g）と充放電での結晶の安定性が大幅に向上しており、LiCoO₂に匹敵する充放電サイクル寿命が得られた。

3 リチウムイオン二次電池の特性

このニッケル系複合酸化物を正極に、負極に MCF、電解液に有機電解液を用いた 18650 サイズ（直径 18 mm，高さ 65 mm）および 17670 サイズ（直径 17 mm，高さ 67 mm）のリチウムイオン二次電池の外観を図 1 に示す。

この電池は、正極板と負極板とをポリエチレン製の多孔膜セパレータを介して重ねあわせたものを巻き込み、これを金属製の外装缶に挿入し電解液を入れ、封口密閉化している。このほかに用途に応じて薄型形状の電池も作製できる。

図 2 に放電曲線を示す。LiCoO₂を用いた従来電池に比べ電圧はわずかに低いが、平均電圧 3.6 V を示す。電池容量は約 40 % アップし、1,900 mA・h の高容量を得ている。これは体積エネルギー密度 410 W・h/dm³，重量エネルギー密度 160 W・h/kg に相当し、これまでに報告されている値としては最大である。

図 3 に 0.38 A から 2.85 A の電流で放電したときの放電特性を示す。2.85 A の大きな電流で放電しても 1,600 mA・h の高容量を取り出すことができた。

さらに、急速充電性能は 1 時間の急速充電（1.9 A 充電）で満充電の 85 % が充電され、急速充電が可能である。

サイクル寿命は 500 サイクル経過時で初期容量の 50 % を維持し、安全性試験においても従来電池と同様の結果が得られており、実用レベルに到達している。

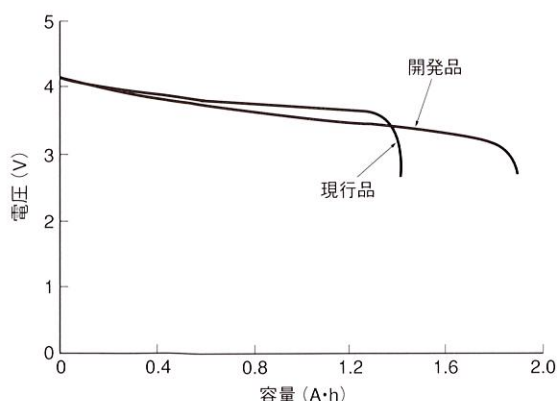


図 2. 18650 サイズ円筒形電池の放電曲線 ニッケル系複合酸化物正極を用いた開発電池は、従来電池に比べて 40 % 容量が増大している。

Discharge curves of 18650 size cylindrical lithium-ion rechargeable battery

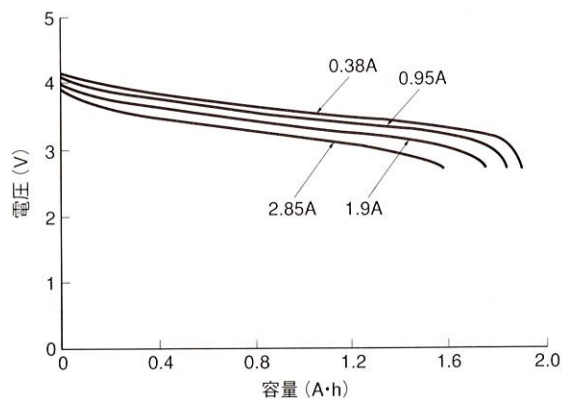


図 3. 18650 サイズ円筒形電池の放電負荷特性 大電流放電でも高容量を維持し負荷特性に優れている。

Discharge characteristics (load characteristics) of cylindrical battery

4 あとがき

新規に開発したニッケル系複合酸化物正極を用いた世界最高レベルの高容量リチウムイオン二次電池について、正極の特長および電池特性の概要を述べた。

このようなリチウムイオン二次電池の性能向上は、これからの移動通信機器、ポータブル OA 機器、ポータブル AV 商品などの携帯電源の小型・軽量化、低コスト化に大きく寄与するものと期待される。

謝 辞

この研究は、ニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものであり、関係各位に感謝の意を表する。

文 献

- (1) N. Takami, et al: Rechargeable Lithium-Ion Cells Using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes, J. Electrochem. Soc., **142**, pp.2564-2571 (1995)
- (2) S. Yamada, et al: Synthesis and Properties of LiNiO₂ as Cathode Material for Secondary Batteries, J. Power Sources, **54**, pp.209-213 (1995)



山田 修司 Shuji Yamada

研究開発センター 材料・デバイス研究所主任研究員。
リチウム二次電池の開発に従事。電気化学会会員。
Materials & Devices Research Labs.



神田 基 Motoya Kanda, D.Eng.

研究開発センター 材料・デバイス研究所グループリーダー、
工博。ニッケル水素電池、リチウム二次電池などの開発に
従事。電気化学会電池技術委員会幹事。
Materials & Devices Research Labs.