

超薄形アルミラミネート外装リチウムイオン電池

Ultrathin Lithium-Ion Battery Using Aluminum Laminated Film Case

高見 則雄
TAKAMI Norio

携帯電話の電源として使用されている角形リチウムイオン電池は、需要の拡大とともにその薄形化、軽量化が進められている。これにこたえるため、電池容器としてこれまでの金属缶から、厚さ約 100 μm のアルミラミネートのフィルム外装容器を使用する技術開発が重要となっている。

当社は、熱安定性の高い液状電解質と高性能炭素繊維負極材料を開発することにより、アルミラミネート外装を用いても電池容器の膨れが少なく、従来の角形リチウムイオン電池(LIB)に比べ、約 20 % 軽量化した厚さ 3.6 mm の超薄形アルミラミネート外装リチウムイオン電池(以下、超薄形 LIB と略記)を製品化した。この超薄形 LIB は、ポリマーリチウムイオン電池(PLB)と同様に電池の厚さを 4 mm 以下に自由自在に変えられ、更に、業界最高の重量エネルギー密度(172 Wh/kg)と、-20 $^{\circ}\text{C}$ の低温環境下においても優れた放電性能と大電流性能を実現した。

Prismatic lithium-ion batteries (LIBs) using a metallic can as the case have been commercialized for cellular phones, and demand has consequently arisen for thinner and lighter prismatic LIBs. We have developed key technologies to make LIBs thinner and lighter. The metallic can has been replaced by an aluminum laminated film bag with a thickness of about 100 μm . By developing a thermally stable liquid electrolyte and a high-capacity carbon fiber negative electrode, we realized a thin LIB using a laminated film bag that we refer to as the ultrathin lithium-ion battery. An ultrathin lithium-ion battery with a thickness of 3.6 mm was shown to have a high energy density of 172 Wh/kg, good discharge performance, and high capacity at -20 $^{\circ}\text{C}$ in comparison with polymer lithium-ion batteries (PLBs).

1 まえがき

携帯電話やノートブック型パソコンなどの携帯機器の電源として、高電圧、軽量でエネルギー密度の高い LIB が主流となっている。特に、携帯電話には角形 LIB が用いられ、その需要が著しく伸びている。一方、携帯電話の機能向上に加えて、角形 LIB の薄形・軽量化が強く求められている。そこで、従来の電池容器に用いられている金属缶に代わって薄いアルミラミネートフィルム(厚さ 100 μm)を外装容器として使用する新しい LIB の開発が進められている。

このアルミラミネートフィルム外装を使用した LIB の特長は、電池厚さ 4 mm 以下の超薄形を自由に設計でき、しかも軽量の電池を作製することができる。この超薄形 LIB として、これまでに電解質にゲル状のポリマーを用いた PLB が開発・製品化された。しかしながら、PLB は、角形 LIB に比べ電池容量が十分とは言えず、また、大電流放電時や低温環境下での作動時に容量が急激に低下する問題点がある。

当社では、超薄形電池の高性能化のキー技術となる熱安定性の高い液状電解質と高性能炭素繊維負極を開発することにより、従来の角形 LIB や PLB の性能を大幅にしのぐ超薄形電池の超薄形 LIB を製品化した⁽¹⁾。

携帯電話用に開発した 363562 サイズ(厚さ: 3.6 mm ×

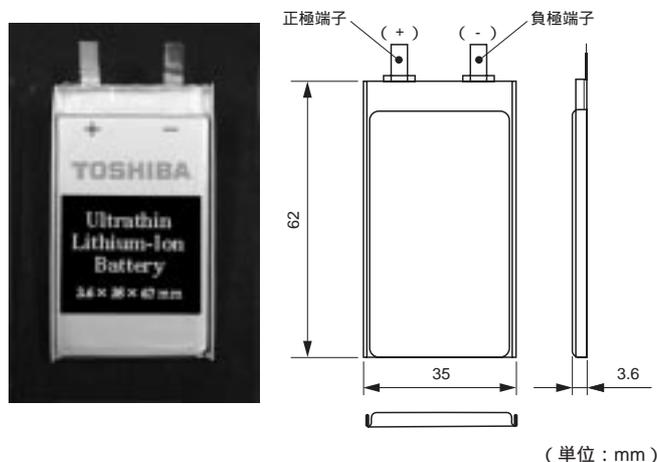


図 1 . 携帯電話用に製品化した超薄形 LIB の概観 アルミラミネート外装で 20 % の軽量化と厚さ 3.6 mm の薄形化を実現、業界最高の重量エネルギー密度を達成した。

Ultrathin lithium-ion battery for cellular phones

幅: 35 mm × 高さ: 62 mm) の超薄形 LIB の概観を図 1 に示す。電池厚さ 3.6 mm で、角形 LIB や、PLB 電池をしのぐ、業界最高の重量エネルギー密度(172 Wh/kg)を達成した。

以下、超薄形 LIB の技術と電池性能について述べる。

2 電解質と電池性能

アルミラミネートフィルムを電池の容器に用いる場合、金属缶に比べ高温環境下(60℃以上)において電池が膨れやすくなる。これは、従来の電解質では高温環境下において蒸気圧が高くなることや、分解してガスを発生するためである。そのため、電解質を構成する有機溶媒は、高温環境下でも蒸気圧が低く、高い電圧(4.2V)が掛かっても分解しにくいことが求められる。

当社は、高温環境下においても熱安定性が高く、高電圧に強く、しかも低温環境下(-20℃)においても高い電気伝導性を示す液状の電解質を開発した。

開発した電解質は、γ-ブチロラクトン(GBL)とエチレンカーボネート(EC)の混合した有機溶媒に、溶質として四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を溶解した溶液である(以下、GBL系電解質と呼ぶ)。この電解質は、熱安定性を高める観点から、従来のLIBで使用されている低粘性な有機溶媒を含まず、高粘性な液状の電解質となっている。

従来の低粘性な電解質とGBL系電解質の蒸気圧を図2に示す。60℃以上の高温環境下においても従来の電解質(LiPF₆溶質とEC、それにジエチルカーボネート(DEC)を混合した有機溶媒、以下、EC/DEC電解質と呼ぶ)に比べ、数分の1に蒸気圧が低いことがわかる。

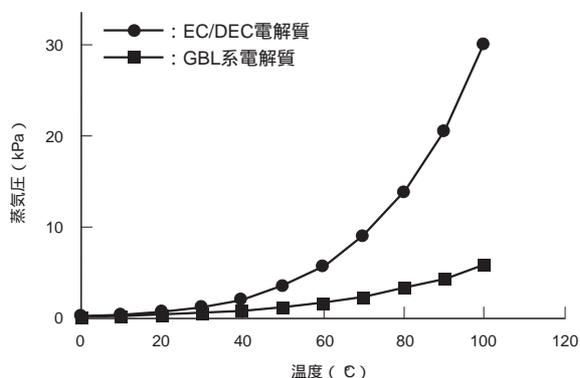


図2 . 超薄形LIBの電解質と従来の電解質の蒸気圧曲線 超薄形LIBの電解質(GBL系電解質)は、従来の電解質(EC/DEC電解質)に比べて高温領域での蒸気圧が低い。

Vapor pressure curves of electrolytes for ultrathin lithium-ion battery and conventional LIBs

更に異なる電解質を用いた363562サイズ超薄形LIBと、当社角形LIB(LGQ483048R)を満充電(4.2V)後、85℃で貯蔵したときの電池厚さの変化を図3に示す。

GBL系電解質を用いた超薄形LIBは、従来のEC/DEC電解質を用いた超薄形LIBや角形LIBに比べ、厚さはほとんど変化しない。これは有機溶媒のGBLと溶質のLiBF₄が、

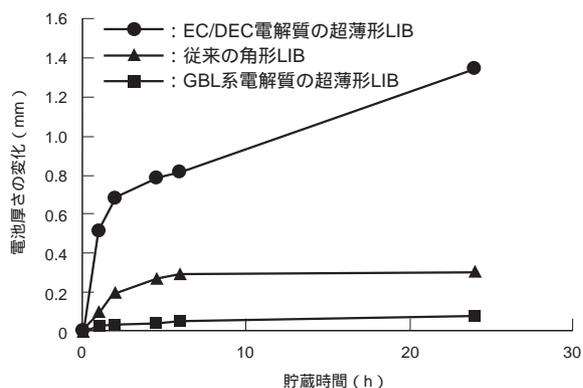


図3 . 85℃貯蔵中の各種電解質を用いた電池の厚さの変化 GBL系電解質を用いた超薄形LIBは、従来電池に比べ厚さの変化がほとんど見られない。

Change in battery thickness using various electrolytes

高温、高電圧下において安定で、しかも正極のリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)によって酸化分解されにくいと考えられる。

一方、従来のEC/DEC電解質を用いた超薄形LIBや角形LIBでは、低温環境下での放電性能を高めるため、DECなどの鎖状カーボネートを使用している。このため鎖状カーボネートは、高温環境下でLiCoO₂によって酸化分解され、多量の炭酸ガス(CO₂)を発生する。アルミラミネートフィルム外装を用いた超薄形LIBでは、この炭酸ガス発生で電池が容易に膨れるため、従来の電解質を使用することは不向きである。

したがって、アルミラミネートフィルム外装を使用したLIBでは、従来の低粘性溶媒に代わって高粘性溶媒からなる電解質を使用する必要がある。しかしながら、これまで使用されているプロピレンカーボネート(PC)やECなどからなる高粘性な電解質では、低温環境下で電導度は低下するため、低温放電性能が著しく低下する問題を生ずる。通常携帯機器では低温での放電特性も重要で、携帯電話では-20℃での放電性能が要求される。

各種電解質の-40℃~20℃の低温環境下での電導度の温度依存性を図4に示す。GBL系電解質は、0℃以下の低温環境下において従来の電解質に比べ高い電導性を示すことがわかる。

異なる電解質を用いた超薄形LIB、従来の角形LIB、PLBの-20℃~20℃の低温環境下での1C放電率(1時間放電率)における放電性能を図5に示す。

GBL系電解質を用いた超薄形LIBは、-20℃の低温環境下の放電においてもEC/DEC電解質を用いた超薄形LIBや従来の角形LIB、PLBに比べ、高い放電容量維持率を実現した。このGBL系電解質を用いることにより、これまでのPLBの短所である低温放電性能を大幅に改善することがで

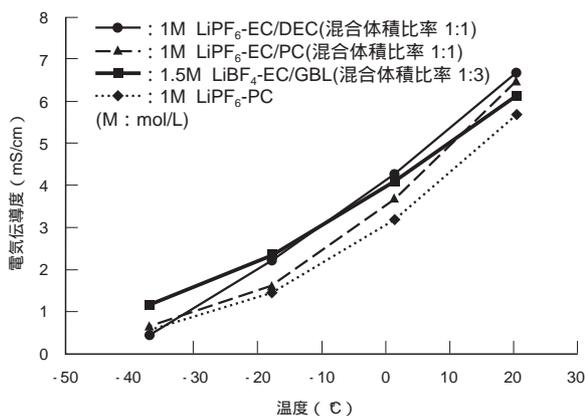


図4．各種電解質の電導度の温度依存性 GBL系電解質の電導度は、低温領域において従来の電解質に比べ高い値を示す。
Dependence of conductivity of electrolytes on temperature

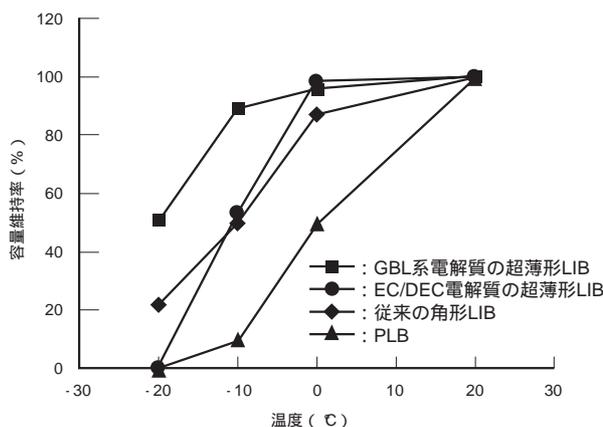


図5．超薄形LIBと従来電池の放電性能の温度依存性 GBL系電解質を用いた超薄形LIBは、従来電池に比べ-20において高い放電率を示す。
Dependence of discharge performance of ultrathin lithium-ion battery and conventional batteries on temperature

きた。

以上、従来の電解質を用いた電池に比べ、高い熱安定性と低温環境下においても高い電導性を兼ね備えた液状の電解質を使用することにより、超薄形LIBは高温環境下での電池の膨れが少なく、低温環境下でも優れた放電性能を実現することができた。

3 高性能炭素負極

一般的に高粘性な液状電解質やゲル状ポリマー電解質を使用する場合、炭素負極と電解質の界面のインピーダンスが電池性能を大きく左右する。なかでもGBL系電解質は、界面のインピーダンスが大きくなると負極とGBLが反応し、サイクル寿命は著しく短くなる。このため、GBL系電解質はこ

れまで広くLIB用電解質として実用化されなかった。

当社では、これまでにLIBの高性能炭素負極としてメソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)を開発した⁽²⁾⁽³⁾。このMCF負極は、独自の黒鉛結晶配列と繊維の形状を持つため、炭素繊維負極のすべての方向からリチウムイオンを大量、かつスムーズに吸蔵放出することができる。

したがって、粘性の高いGBL系電解質を使用しても、従来の黒鉛負極材料に比べ優れた放電性能とサイクル性能が期待できる。

今回開発した超薄形LIBは、放電容量を更に高めるために、ホウ素原子を炭素原子に一部置換して黒鉛結晶性を一段と高めたホウ素ドーピングMCF(B-MCF)を開発した。このB-MCF負極は、340mAh/gの放電容量と1サイクル目のクーロン効率93%を得られ、従来のMCF負極の放電容量に比べ約10%高い容量が得られた。

一般的に黒鉛結晶性が高くなると、電解質が還元分解しやすくなるためクーロン効率は低下し、電池容量は低下する。ところがB-MCFは、ホウ素をドーピングする効果により炭素表面の黒鉛結晶構造が適度に乱れるため、初充電中の電解質の還元分解反応を抑制し、高いクーロン効率を得られるようになった。

更に、負極の急速放電性能は、電池の出力性能を大きく左右するため重要である。

B-MCF負極の放電電流密度を50mA/g~1,200mA/gで放電したときの放電曲線を図6に示す。1,200mA/gという非常に大きな電流密度でも50mA/g放電時の88%の高容量を取り出すことができた。これは、従来のMCFにホウ素をドーピングして高黒鉛化されても、MCFの繊維状というマクロ構造と黒鉛結晶子が放射状配列というマイクロ構造を兼ね備えた特徴を持っているため、リチウムイオンを大量、かつ急速に吸蔵放出できることを示している。

以下、363562サイズ超薄形LIBについて放電性能とサイクル性能を述べる。

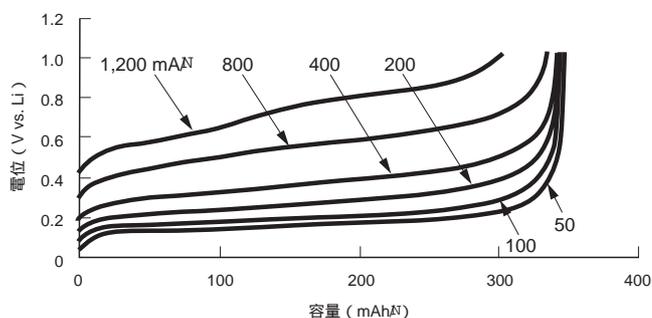


図6．B-MCF負極の放電レート性能 大電流密度(1,200mA/g)のハイレート放電でも、高い放電容量を維持する。なお、縦軸の電位は、基準電極のリチウム(Li)電極に対する電位を示す。

Discharge rate performance of B-MCF negative electrode

超薄形LIBの0.2Cから3Cレートの放電率で放電したときの放電負荷特性を図7に示す。0.2C(130mA)レートで680mAhの容量が得られた。3C(1,950mA)レートという大きな放電レートで放電しても電圧の平坦性に優れ,0.2Cレート時の約90%の高い値を維持できた。これは従来の角形LIBに匹敵する優れた放電出力性能と,約20%重量エネルギー密度の向上を実現した。

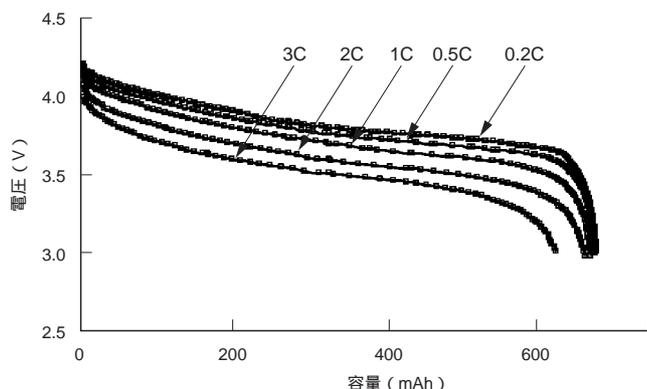


図7. 超薄形LIBの放電負荷特性 3Cの高負荷の放電でも高容量を維持し,負荷特性に優れている。
Discharge load characteristics of ultrathin lithium-ion battery

更に,急速充電性能は1時間の急速充電(0.65A)で満充電の約90%,2時間の充電でほぼ満充電となり,約1~2時間の急速充電が可能である。

したがって,今後,高出力と高エネルギー密度を必要とする次世代携帯機器向けに超薄形LIBは,薄形及び軽量の駆動電源としても大いに期待される。

B-MCF負極と従来の黒鉛負極を用いた超薄形LIBのサイクル寿命特性の比較を図8に示す。充電条件は,0.65Aで4.2Vの定電圧定電流方式で3時間充電し,放電条件は,0.65Aで3Vまで放電した。B-MCF負極を用いた超薄形LIBは,500サイクルを経過しても初期容量の約90%を維持し,サイクル性能に優れていることがわかる。

一方,従来の黒鉛負極では300サイクル経過で80%の容量維持率となり,急激に容量低下した。これは,従来の黒鉛負極はリチウムイオンの吸蔵放出速度がB-MCF負極より遅いため,特に急速充電時に,GBL系電解質と黒鉛負極が反応してクーロン効率が低下して,サイクル劣化するものと考えられる。

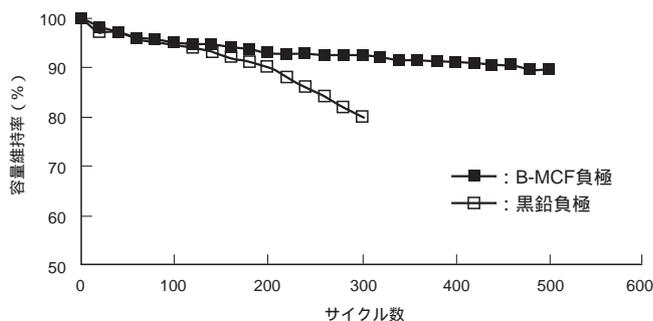


図8. B-MCF負極と黒鉛負極を用いた超薄形LIBのサイクル特性
B-MCF負極を用いると,500サイクル以上のサイクル寿命を示す。
Cycle life of ultrathin lithium-ion batteries using B-MCF and graphite negative electrodes

4 あとがき

アルミラミネート外装を用いた超薄形のリチウムイオン電池(超薄形LIB)について,当社独自の熱安定性の高い電解質と高性能炭素繊維負極の技術と電池特性について概要を述べた。

このような超薄形・軽量の超薄形LIBは,これからの携帯機器をより薄く,軽く,長持ちさせるキーデバイスとして大いに期待される。

文献

- (1) Takami, N., et al. "New Thin Lithium-Ion Batteries Using an Organic Liquid Electrolyte with Thermal Stability". 10th International Meeting on Lithium Batteries. Como, Italy, 2000-05-06, The Electrochemical Society. 2000, Abstract No.328.
- (2) Takami, N., et al. Rechargeable Lithium-Ion Cells Using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes. J.Electrochem.Soc. 142, 8, 1995, p.2564 - 2571.
- (3) 高見則雄,ほか. MCFを負極材とする高容量リチウムイオン二次電池. 東芝レビュー, 51, 10, 1996, p.35 - 38.



高見 則雄 TAKAMI Norio, D.Eng.

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー主任研究員,工博。高エネルギー電池材料の開発に従事。電気化学会,ECS会員。
Power Supply Materials & Devices Lab.