

# 軽量角形リチウムイオン二次電池の高容量化

High-Capacity Prismatic Lithium-Ion Battery

小林 一雄  
KOBAYASHI Kazuo

橋本 稔  
HASHIMOTO Minoru

加藤 昌浩  
KATOH Masahiro

携帯機器は小型・軽量及び高機能化され、機器の心臓である電池もますます高エネルギー密度・高性能化が要求されている。当社は、負極炭素材料としてメソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF: Mesophase-pitch-based Carbon Fiber)を開発し使用してきたが、改良を加えて高容量化したホウ素添加MCFを開発した。また、正極でも電極組成の適正化によって容量アップに寄与させている。軽量化のキーポイントであるアルミニウム製外装缶に対してもベント機構を改善、注液口部のシーム溶接についても品質改善を行い、高信頼性で高容量なリチウムイオン電池を実現した。

The trend toward downsizing and weight reduction of mobile equipment has led to the need for higher energy density and improved characteristics in lithium-ion batteries as their power source. Graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber (MCF) has been used as a negative electrode in such batteries. We have now developed the boron-added MCF (B-MCF) electrode, which realizes higher capacity. We have also improved the positive electrode by optimizing the conductive carbon material. In addition, we have achieved several improvements such as the vent design for the aluminum can. As a result, our prismatic lithium-ion battery features the highest energy density and high reliability.

## 1 まえがき

角形リチウムイオン二次電池は、ニッケル水素電池などと比較し、重量エネルギー密度が高く、更に特長を生かすため外装を鉄からアルミニウム合金としたものが主流となっている。特に、軽量化、高機能化の要求が強い携帯電話用途で最適な電池として需要の拡大が続いている。

角形電池の場合は、乾電池で見られる円筒形のようにクリップ構造を取りにくいいため、レーザー溶接により完全封止した構造をとっている。ところが、軽量化に必須のアルミニウムの場合、鉄と異なり高い反射率と熱伝導性のため加工性及び封止溶接性が障害となる。軽量化、高容量化のため外装缶の肉厚は薄くしていく必要があり、また、外装缶内面に接触したポリエチレン製のセパレータへの熱の影響など、溶接エネルギーの制御が必要となる。

ここでは、薄形・高容量化要求に対し、高容量化を実現した正負極と、アルミニウム外装のアウト缶を薄肉・薄形化と高速生産を実現しながら高い信頼性を確保したポイントについて述べる。

## 2 正極

リチウムイオン二次電池の正極活物質には、リチウムインターカレーション材料として通常コバルト系の $\text{LiCoO}_2$ が用いられている。今後利用される材料として、ニッケル系 $\text{LiNiO}_2$ 、マ

ンガン系 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が挙げられているが、それぞれ安全上及び容量の問題から改良途上となっている。更に、高容量化を期待できるポリマー系は研究段階にある。

当社の正極活物質の特長は、少量のすず(Sn)を添加することにより諸特性を向上させている。Sn添加による改善メカニズムは明らかになっていないが、Sn添加により粒成長が抑えられ、小粒径でばらつきの小さい活物質を実現できる。小粒径化により表面積が増加し、放電時のリチウムイオンの挿入が容易になる。そのため、携帯電話機で重要な低温時の放電容量低下が小さくなり通話時間を長くできる。すなわち、実用上の高容量化に大きく寄与している。

近年の高容量要求に対して、優れた低温特性を維持したままで最大の容量を得るために電極化時の組成検討を進めてきた。第一段階として添加量低減可能なバインダ系に移行した。今回は、第二段として導電助剤の検討により、更に高容量化に結びつけた内容について述べる。

導電材は、正極活物質の性能を引き出す要素材として特に重要である。その期待効果の一つに、活物質粒子間の集電ネットワーク・バインダシステムの補強などがある。材料選択のポイントは少量で効果を発揮することである。通常はアセチレンブラックなどの微粒子が使用されるが、粘性増加と分散度調整が比較的容易なグラファイト系を検討した。検討した導電材料の物性値を表1に示す。

これらの材料を用いて電極化した、電極物性を表2に示す。ここでは、電極組成比を一定としている。すなわち、活

表1. 導電材料の物性

Characteristics of various conductive materials

項目	G.P-K4	G.P-K6	G.P-S15
平均粒径 (μm)	2.4	4.5	8.2
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	26	17	9
真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.26	2.26	2.26
嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.07	0.07	0.09
DBP吸油量 (g/100g)	170	165	160

DBP：ジブチルフタレート

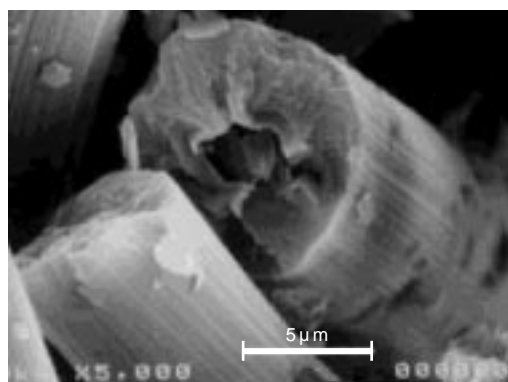


図1. MCF断面の電子顕微鏡写真 MCF断面がラメラ状(薄層状)に形成されている。

Cross-sectional SEM photograph of mesophase-pitch carbon fiber

表2. 電極物性

Characteristics of positive electrode

項目	K4電極	K6電極	S15電極
剝離強度 (N/2cm)	0.278	0.152	0.082
達成電極密度 (g/cm <sup>2</sup> )	3.75	3.68	3.45
基本容量 (mAh/g)	143.5	142.9	143.2
体積容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	538.1	525.9	494.0

物質、導電材、及びバインダ量はいずれも同じである。評価項目中の剝離(はくり)強度は、電極幅2cmとして、ほぼ垂直に引きはがしたときの強度である。また、電極密度はプレス圧下の線圧を同じにしたときの達成密度である。

上記結果から、平均粒径を小さくすることで、集電体との密着性が改善されることがわかる。更に、電極密度を高く設定することができるために高密度充填(じゅうてん)が可能となり、容量アップにつながる。したがって、導電材としてG.P-K4を採用した。

表3. MCF系材料の物性

Characteristics of MCFs

項目	B添加MCF	MCF
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1.3	1.1
平均粒径 (μm)	9.6	8.8
真比重 (g/m <sup>3</sup> )	2.26	2.25
平均粒径 (μm)	18.5	18.2
面間隔d002 (nm)	0.3356	0.3363
結晶子(Lc) (nm)	> 100	55
黒鉛化指数	1.9	1.4

極密度をアップすることも有効である。今回の開発では、電極密度アップとして、B添加MCFと異形状の炭素材料との混合系とした。混合対象は、容量アップ化を目標として高容量の黒鉛材料とした。作成した電極能力を表4に示す。また、高容量電極の表面走査型電子顕微鏡(SEM)像を図2に示す。

高容量化が達成できるB添加MCF+黒鉛混合系の2種の電極を使用した角形セルの特性を表5に示す。

表中、ハイレート特性は基準放電電流(I<sub>t</sub>A = 680 mA)に対して、3倍の電流を放電したときの1 I<sub>t</sub>Aに対する容量比を示している。高温保存特性は、4.2 Vの満充電状態で60の環境下で1か月保存した後の容量劣化を示した。容量は天然黒鉛に利があるものの、特性から人造黒鉛混合のほうが望ましいことがわかる。

表4. 電極シートの能力

Density and capacity of negative electrodes

電極シート(使用材)	電極密度(g/cm <sup>3</sup> )	体積放電量(mAh/cm <sup>3</sup> )
B添加MCF	1.40	464.8
B添加MCF+人造黒鉛	1.47	499.8
B添加MCF+天然黒鉛	1.50	519.0

### 3 負極

リチウムイオン二次電池の負極活物質は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な炭素が利用される。炭素材料としては低結晶のハードカーボンから高結晶の黒鉛まで種々利用することが可能である。当社は、重質油を加熱処理して得られる液晶状物質を紡糸・熱処理したMCFを使用している。MCFの破断面電子顕微鏡写真を図1に示す。層状構造が発達した鱗片(りんぺん)状の天然黒鉛がエッジ面でリチウムイオンを挿入・脱離するのに対して、MCFはすべての面で挿入・脱離が生ずる。また、MCF内部のリチウムイオン拡散係数(D<sub>Li</sub>)が黒鉛に比較して1けた大きい(10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>/s)。したがって、充放電特性に優れている。

今回、更に高容量化のためにMCFの改良を進めた。黒鉛化処理時に黒鉛化助剤としてホウ素(B)化合物を添加し、より容量増に寄与する黒鉛化度を高めている(表3)。

B添加MCFにすることで、現行放電容量315mAh/gから332mAh/gに向上した。また、セルの高容量化には電

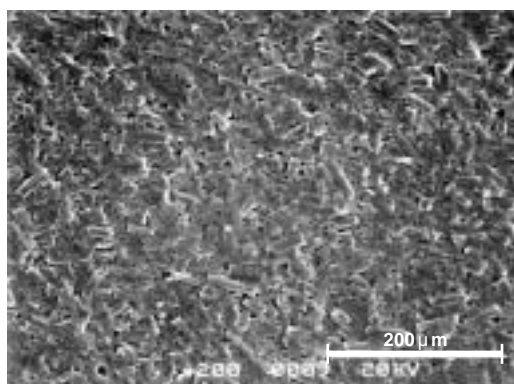


図2 . B添加MCF + 人造黒鉛系電極の表面SEM像 電極密度1.47 g/cm<sup>3</sup>の電極表面。繊維状活物質の間に鱗片状の黒鉛が均一に混合され、かつ電極表面に微細な凹が形成されており、電化液の含浸性を確保している。

Surface SEM photograph of negative electrode

表5 . 高容量化角形セルの特性比較  
Characteristics of high-capacity prismatic cells

項目	B添加MCF + 人造黒鉛	B添加MCF + 天然黒鉛
体積放容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	500	519
ハイレート放電特性 (%)	74	57
高温保存劣化 (%)	22	35

#### 4 アルミニウム合金製外装缶

リチウムイオン二次電池用の外装缶は、軽量化の要求からアルミニウム合金が主流となってきているが、材料の特徴から加工・封止性が障害となる。ここでは、これらの点の改善について述べる。

アルミニウム材を封止溶接する場合、材料の反射率と熱伝導性が高いために溶込み不足と投入エネルギー変動によるクラックの発生など、問題が生じやすい。改善策として、波形制御パルスレーザを採用してきた。パルス波形を制御することによる徐冷効果でクラック発生を防止できる。

また、電解液を注入した後の注液口部も封止溶接する必要がある。注液口部のシーム溶接の場合は、電解液注入後であるため液の影響が大きい。溶接部を十分にふき取っても、レーザ照射による加熱で缶内部の電解液がガス状に突沸(とっぷつ)することにより、できばえが悪化し、後工程で漏液するという問題があった。

そこで、ゴム球を注液口に詰め、内部からのガス噴出を抑えることにした。このゴム球は、電解液と反応しないEPDM(Ethylene-Propylene-Diene-terpolymer(Methylene type))ゴムを採用した。

この開発により、充放電工程の内圧上昇で溶接部から発生していた電解液漏液問題が解決した。

#### 5 安全設計

リチウムイオン電池では、安全機構として、①セパレータによる高温でのシャットダウン、②内圧上昇時のベント機構による内圧開放に加え、③PTC(Positive Temperature Coefficient)素子を実装し、短絡などへの安全機能を追加している。

ベント機構は、刻印、エッチング、クラッド材の利用などにより深い溝を形成している。電池が異常状態になると、溝形成部が破断して内圧を開放する。従来、この機構はキャップ部あるいは缶底に形成することが多かった。

今回、高容量・軽量化を目的として外装缶を薄肉化した。そのため、内圧上昇時に長側面の変形が大きくなっており、この変形を利用し、より低压でガス放出するようベント位置を最適化した。

ベントの位置は、まず膨れ時に曲率が大きな領域と小さな領域に着目し静水圧試験により挙動を把握した。ベント刻印後の残肉厚みと測定点の作動圧を図3に示す。

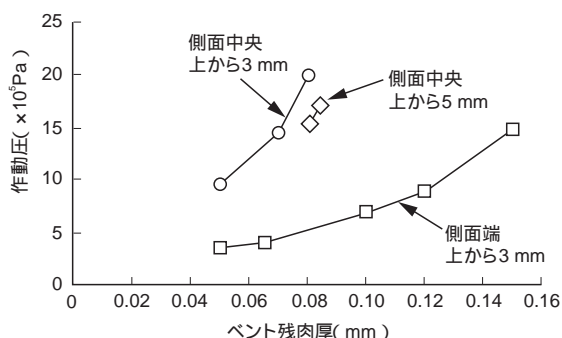


図3 . ベント残肉厚と作動圧 適切なベント位置の設定で、残肉厚の変動に鈍く、厚い残肉厚で低作動圧化が可能になる。

Relationship between vent pressure and thickness

長側面中央部では全体的に作動圧が大きく、かつ残肉に対する作動圧の変化が大きい。一方、側面端に近いところは作動圧が低く、残肉厚の影響を受けにくいことがわかる。

従来、2段刻印法を使って、より高い残肉精度が必要であった。この見直しにより製造ばらつきの影響を受けにくくなり、信頼性の向上に寄与している。

ベント残肉厚の決定は、異常時の内圧上昇時に開放動作し、落下試験によるクラックが発生し漏液しない範囲であることが必要となる。厚い残肉で低压作動させることができ、落下耐性改善にも効果があった。

異常時を想定した温度試験には、オープン試験、過充電試験、ホットプレート試験などがある。特に、オープン加熱による温度上昇試験が厳しい。オープン試験時のベント残肉厚みと電池表面の到達温度を図4に示す。

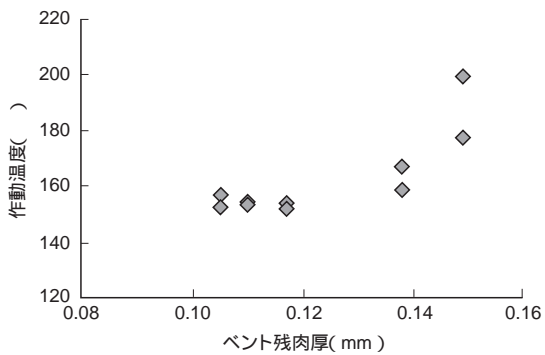


図4 . ベント残肉厚と作動温度 作動圧の変動に鈍くなるように設計でき、ベント作動温度が安定化し、安全性改善に寄与した。  
Relationship between vent pressure and temperature

安全性確保に必要な電池温度を160℃以下に抑えることが必要となるが、0.12 mm以下の残肉に設計することでガス開放による放熱で温度が抑えられ、安全性の高い電池となっている。

## 6 軽量角形リチウムイオン二次電池

前述の新技术を採用して開発したリチウムイオン二次電池の定格を表6に示す。

表6 . 角形リチウムイオン電池の定格  
Specifications of prismatic lithium-ion batteries

形名LGQ	483048S	483040S	633048S	
公称電圧 (V)	3.7	3.7	3.7	
公称容量 (mAh)	680	550	730	
寸法	厚さ (mm)	5.5	5.5	6.5
	幅 (mm)	30	30	30
	高さ (mm)	48	40	48
重量 (g)	16.5	14.0	20.0	

LGQ483048Sの放電温度特性を図5に示す。高容量化を達成しながら、従来と同等の放電温度特性を実現している。また、充放電サイクル特性を図6に示す。初期の放電容量を100%とすると、300サイクルで放電容量比は89%となっており、放電温度特性と同様にサイクル特性も従来と同等以上を達成している。

## 7 あとがき

携帯電話などに広く採用されているリチウムイオン二次電池は、今後とも小型・軽量の特長を生かしながら、更に容量アップを期待されている。

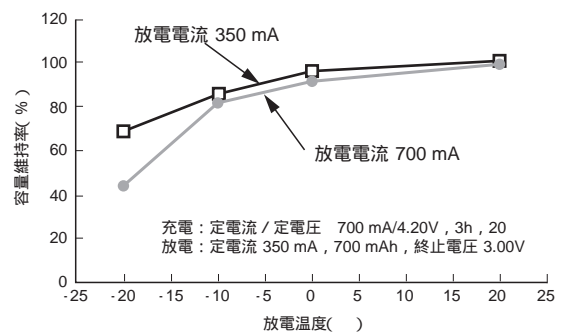


図5 . 放電容量の温度依存性 携帯機器に要求される低温放電において、良好な特性が得られた。  
Temperature dependence of discharge

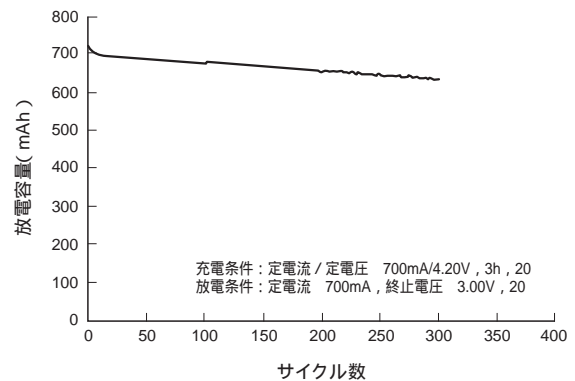


図6 . サイクル特性 1C/1C条件( 図中表記の条件による充放電サイクル )においても、容量維持率が良好なサイクル特性が得られた。  
Cycle characteristics

今回述べたB添加MCFを利用する高容量化負極は(株)ペトカの協力で開発材料をベースに当社独自の電極組成とした。また、高充填化正極は当社独自の技術である。軽量のアルミニウム製外装缶の量産使いこなし技術との組合せで、高容量化を進めた。今後、よりいっそうの高容量化を進め、各種の携帯機器用途への採用を拡大できると期待している。



小林 一雄 KOBAYASHI Kazuo  
(株)エイ・ティー・バッテリー 技術開発部課長。  
リチウムイオン二次電池の開発に従事。  
A&T Battery Corp.



橋本 稔 HASHIMOTO Minoru  
ディスプレイ・部品材料社 バッテリー・エネルギー事業部 BE開発部主任。リチウムイオン二次電池の開発に従事。  
Battery & Energy Div.



加藤 昌浩 KATO Masahiro  
(株)エイ・ティー・バッテリー 技術開発部主任。  
リチウムイオン二次電池の開発に従事。  
A&T Battery Corp.