

リチウムイオン電池の高性能化と粉体技術の関わり Development of High-performance Li-ion Battery and Relation to the Powder Process Engineering

藤谷 伸
Shin FUJITANI

三洋電機株式会社 モバイルエネルギーカンパニー エナジー研究所
Energy R&D Center, Ltd., Mobile Energy Company,
SANYO Electric Co. Ltd.

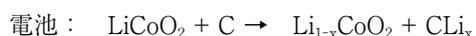
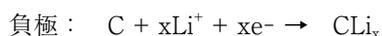
1. はじめに

1991年に商品化されたリチウムイオン電池は携帯電話やノート PC に加え電気自動車などの駆動電池として主流となりつつある。本講演では、このリチウムイオン電池の特長を概説し、講演者らによる開発事例を交えてその高性能化技術と粉体技術の関わりを展望する。

2. リチウムイオン電池の反応系と特長

リチウムイオン電池の電池系は、実用化より現在に至るまで、正極：コバルト酸リチウム LiCoO_2 / 負極：黒鉛 C が主流である。図 1 にその反応の模式図を示す。

正極が放電した状態はコバルト酸リチウム LiCoO_2 であり、このとき負極からはリチウム Li が抜けて黒鉛 C の状態になっている。通常はこの化学的に安定な状態で電池が組み立てられる。ここから充電すると次の反応式で示すように正極中のリチウムが負極の黒鉛に移動して正極の電位は上がり、負極の電位は下がる。放電時にはこの逆の反応が起こる。



充電量に対する放電量の比を充放電効率という。電池を組み立てた後の初回の充放電では、黒鉛負極の場合、この値は通常90-95%程度となる。すなわち初回の充放電では5-10%の不可逆容量が生じ、電池から

取り出せる放電容量が減少する。これは、充電時に黒鉛がリチウムと反応する際にその一部が SEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる表面皮膜を形成するのに消費されるためである。しかし2サイクル目以降では、充放電サイクルは実質的に100%であることが実用上要求される。

リチウムイオン電池に含まれるリチウムは電解液に少量存在するリチウムイオンを除けば正極に含まれるリチウムのみである。これが何らかの原因で不活化すると、その分だけ電池の容量は減少する。例えば、充放電1サイクルあたり1%のリチウムが不活化すると電池のサイクル寿命は高々100サイクル程度となる。実用レベルを500サイクルとしてこの時の容量維持率として80%を実現するためには、計算上では99.999%以上の充放電効率が必要である。2サイクル目以降の充放電によって電池内のリチウムが不活化する原因は大きく分けて以下の2つである。

- ① 正極あるいは負極の活物質層における集電構造の劣化
- ② 不可逆的な副反応によるリチウムの消費

充放電サイクル寿命の確保は二次電池の開発の重要課題であり、これら2つの原因に対して、色々な対策がとられるが、いずれも活物質の粉体あるいは粒子としての物性や性状が関わっている。すなわち①については、集電構造の劣化の原因として充放電に伴う結晶格子の膨張収縮による粒子の割れや変形が、②については、特に高温・充電状態での電解液と活物質の反応による不可逆なリチウム化合物の生成、が挙げられ、いずれも不可逆的な電池容量の劣化をもたらす。

ところで、充電電圧を上げるほど LiCoO_2 から引き

抜かれるリチウム量 x が大きくなり、より大きな電気化学容量が利用できる。しかし x が大きくなると $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の構造が不安定となる。これにより電解液との副反応などでサイクル寿命特性などの重要な電池特性が劣化し、さらにリチウムを引き抜くと最終的には $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ は分解してしまう。このことは図 1 に示した LiCoO_2 の構造から次のように定性的に説明できる。 LiCoO_2 は対向する酸素原子面の間にリチウム原子が挿入される層間化合物の構造をとっており、リチウムが充電反応で引き抜かれていくと、対向する酸素面が直接対向するようになって構造が不安定化する。現在、携帯電話やノート PC などのモバイル機器に用いられているリチウムイオン電池の充電電圧の上限はほとんどが 4.2V であり、この時の正極の電位は 4.3V vs. Li/Li^+ 、正極から引き抜かれる Li 量 x は 0.4 で、これは比容量で 160mAh/g に相当する。

また、負極の黒鉛は充電時に正極から引き抜かれたリチウムと層間化合物 C_6Li を形成する。言い換えれば、負極の黒鉛がリチウムと反応できる量は $x = 1/6$ (比容量で 362mAh/g に相当) までであり、この時、負極の電位は 0 V vs. Li/Li^+ となる。これを超えるとリチウムは黒鉛の層間に入ることができず、黒鉛負極上に金属リチウムが析出してデンドライト (樹枝状) 結晶が成長し、内部短絡や電解液の還元などを引き起こす。

リチウムイオン電池系の電解液には、有機系の溶媒にリチウム塩を溶解させたものが用いられる。溶媒には以下の要件が課される。

- ①電池の作動温度範囲で液体状態を保つ
- ②リチウム塩を溶解するのに十分に高い誘電率を持つ
- ③リチウムイオンが移動するのに十分に低い粘度を持つ
- ④正極・負極の充電電位で酸化、還元されない

これらを勘案して、現在リチウムイオン電池には、高誘電率溶媒と低粘度溶媒の混合溶媒にリチウム塩を溶解したものが電解液として用いられている。高誘電率溶媒の例としてエチレンカーボネート EC やプロピレンカーボネート PC などの五員環の環状カーボネートが、低粘度溶媒の例としてジエチルカーボネート DEC やジメチルカーボネート DMC などの鎖状カーボネートが、リチウム塩の例として六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 や四フッ化ホウ酸リチウム LiBF_4 が挙げられる。

これらの化学種で構成される電解液や正負極材料は、過充電時には分解や反応を不可逆的に生じるため、最悪の場合は発煙や発火に至る。このため現在のリチウムイオン電池ではこのような過充電状態が生じないよう外部に保護回路が用いられている。

以上のようにリチウムイオン電池の反応系は電池の

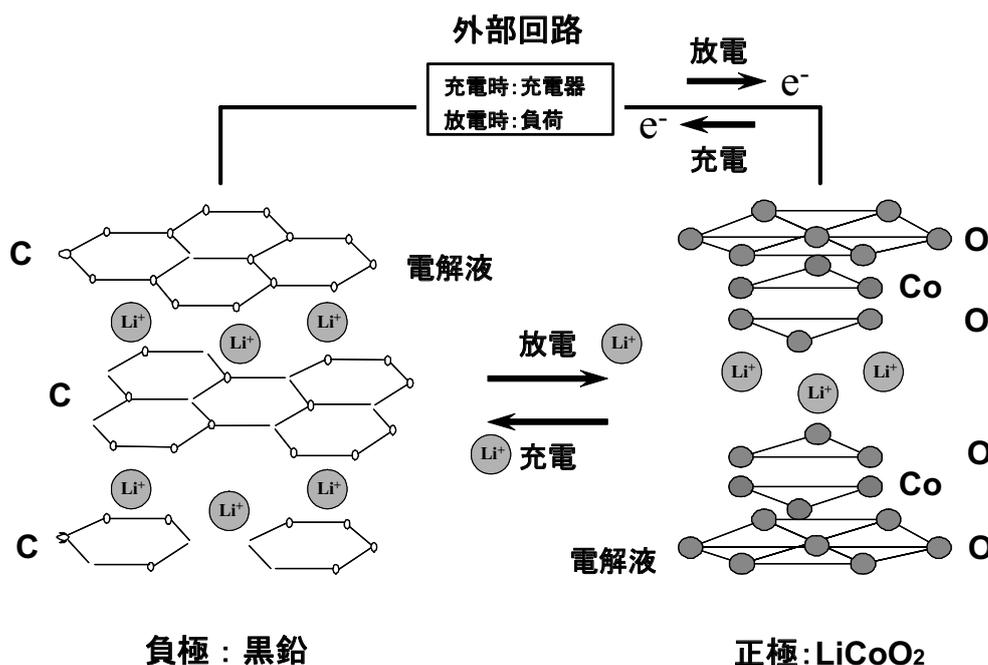


図 1 リチウムイオン電池の反応の模式図

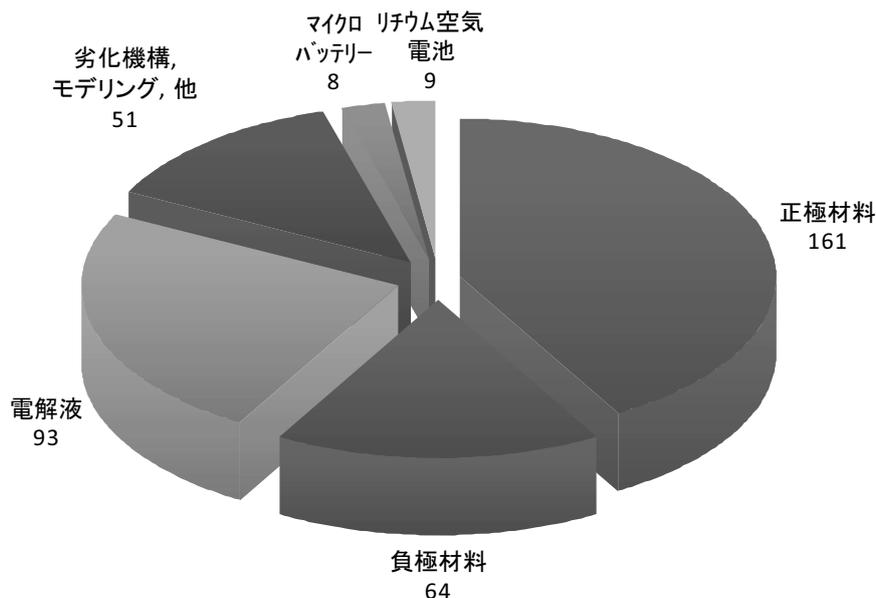


図2 216th ECS Meeting でのリチウムイオン電池に関する発表内容と件数

構成材料や設計に多くの制約や要件を課す。それでもなお小形二次電池の主流である理由は、そのエネルギー密度の高さであろう。1991年の商品化以来、そのエネルギー密度を高めるべく開発が続けられており、現在では角形、円筒形ともに開発当初の2倍以上に至っている。

これまでに実用化されたリチウムイオン電池の高エネルギー密度化は主として電極や電池構成の改良でなされてきている。一方、新しい正負極材料や電解液とこれらを用いた高エネルギー密度のリチウムイオン電池の提案や開発も盛んに行われている。詳細は成書^{1, 2)}にゆずるとして、ここでは2009年にウイーンで行われた216th ECS Meeting での発表から、リチウムイオン電池の研究開発の状況を概観する。図2は技術要素別の発表件数で、電池の性能を決める正極、負極および電解質の占める割合が全体発表件数386件のうち、318件と約80%を占めているが、この中でも正極が161件と全体の約40%を占める。リチウムイオン電池系には正極材料となり得る物質のバリエーションが多く、ここから高性能化につながる新しい技術が出てくる期待感が伺われる。このような傾向は今後も続くものと思われる。

また、電池の劣化モデルや異常モードに関する発表も増加している。これは、従来の携帯電話やノートPCなどに用いる小型のリチウムイオン電池の高容量化に加えて、HEV用やEV用などに要求される高出力化や大容量化に伴う安全性や信頼性の確保がその背景

にあると思われる。

3. リチウムイオン電池の要素技術開発

高容量化を目指した正負極、および高信頼化を目指したセパレータの各々の要素技術開発の事例を紹介し、この中で正負極活物質の粉体としての技術課題にふれる。

3.1 粉末Si負極による高容量化

Si 1モルは最大で4.4モルのLiと反応するため高容量リチウム二次電池用負極材料として期待されてきたが、充放電時の体積変化が大きいこと良好なサイクル特性を確保することが困難であった。講演者らは、表面を粗化したCu箔集電体上にSiをスパッタリング法により形成した薄膜Si負極が優れた可逆性を示すことを見出し³⁾、更に現在イオン電池の黒鉛負極で採用されている粉末スラリーをCu箔集電体上に塗布した粉末Si負極の電気化学的特性を検討した⁴⁾。

これらの中で興味深いのは、Siをスパッタリング法により形成した薄膜Si負極であれSi粉末スラリーをCu箔集電体上に塗布した粉末Si負極であれ、図3に示すように、充放電をさせると活物質層に亀裂が生じ充電時の体積膨張を吸収できる空間を持つ島状構造が形成されることである。また、薄膜、粉末のいずれのSi電極も、10サイクル後の容量維持率は95%以上が得られている。

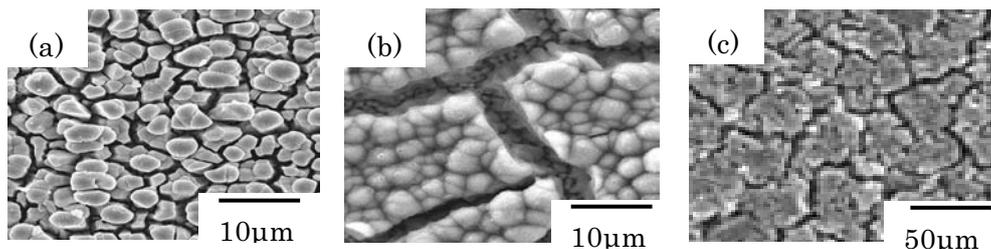


図3 Si電極のSEM像(10サイクル後)

このSiを負極に用いたイオン電池で実用的なサイクル寿命特性である500サイクルを確保するためには、従来の黒鉛負極に比べて膨張収縮の大きいSi活物質の表面に安定な皮膜(SEI)を形成させることや集電構造を安定化させることが重要な課題と考えられる。

3.2 充電電圧の上昇による高容量化

リチウム系二次電池を高容量化するためには、正極材料について、その単位質量あるいは単位体積あたりの電気化学的な容量(mAh/g, mAh/cm³)やこれに電圧を掛けたエネルギー(電力)量(mWh/g, mWh/cm³)を大きくすることが有効である。このため比容量がコバルト酸リチウムLiCoO₂に比べて200mAh/gと大きいニッケル酸リチウムLiNiO₂系正極⁵⁾が早くから検討されている。

一方、コバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池でも、その充電終止電圧を上げることによって高容量化、高エネルギー密度化することができる。これ

は、コバルト酸リチウム正極の充電終止電位をあげることによって、より多くのLiが引き抜かれる、すなわちLi_{1-x}CoO₂においてxが大きくなるためである(図1を参照)。一例として図4にコバルト酸リチウム正極の充電電位を4.3V vs. Li/Li⁺より0.1V刻みに4.6V vs. Li/Li⁺まで上げていった場合の放電カーブを示す⁶⁾。4.3V vs. Li/Li⁺の充電電位の放電カーブが現在の充電電圧4.2Vのリチウムイオン電池に相当する。充電電位が4.6V vs. Li/Li⁺では、4.3V vs. Li/Li⁺と比べて約40%も放電容量が増大するがコバルト酸リチウムの結晶構造が不可逆的に変化することが知られている⁷⁾。

講演者らは、正極活物質への異種元素添加や電解液の適正化により、充電電圧の上昇による高容量化の可能性を検討した。その結果、正極活物質として、ZrをCoに対するモル比で0.5~1%加えたLi(Co,Zr)O₂を用い、EC(Ethylene carbonate)とDEC(Diethyl carbonate)の混合比を1:9とした溶媒に1MのLiPF₆を溶解した電解液を用いることで、実用レベルの充放電サイクル寿命が得られることを見出した⁶⁾。

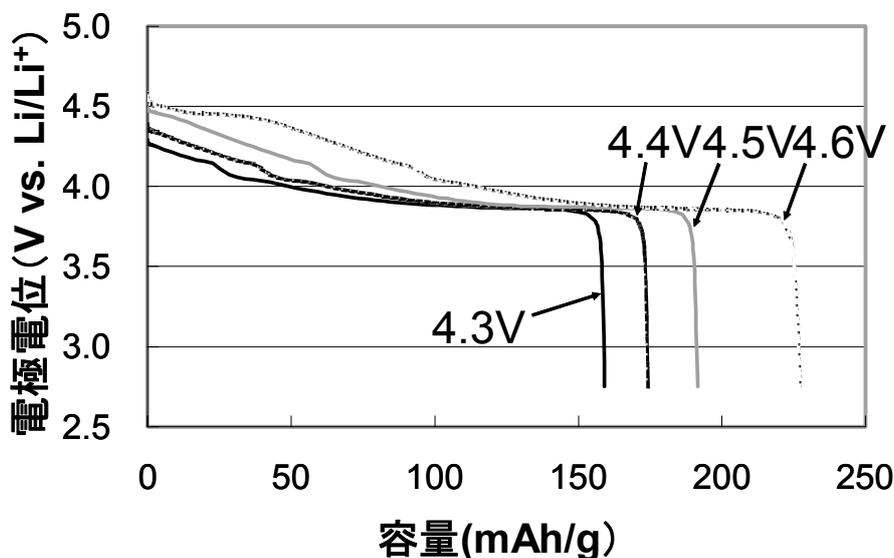


図4 コバルト酸リチウムの充電電位と放電カーブ

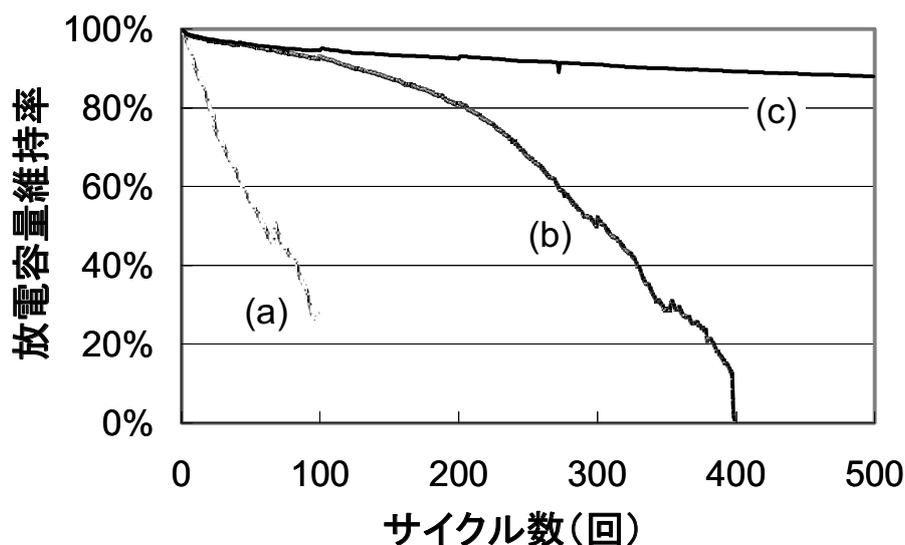


図5 4.4V 充電終止電圧の試験セルのサイクル寿命特性

- (a) LiCoO_2 , 1M LiPF_6 / (EC : DEC = 3 : 7)
 (b) LiCoO_2 with Zr (Co : Zr = 99.5 : 0.5), 1M LiPF_6 / (EC : DEC = 3 : 7)
 (c) LiCoO_2 with Zr (Co : Zr = 99.5 : 0.5), 1M LiPF_6 / (EC : DEC = 1 : 9)

図5にアルミニウムラミネート封止試作電池(厚み3.6mm, 幅35mm, 高さ62mm)の4.4V充電終止電圧でのサイクル寿命試験結果を示す。

DECは4.0V vs. Li/Li^+ 以上の高電位でECよりも安定であることが報告されている⁸⁾。これがDECの比率を0.9まで増大すると寿命特性が大きく改良される要因の一つと推定される。

コバルト酸リチウムに類似の層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物の中で、遷移金属層に過剰のLiを含む層状酸化物が、Li層にのみLiを含む層状酸化物に比べて大きな放電容量を示す。例えば $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ は、250mAh/gを超える放電容量が報告されている⁹⁾が、これらの多くは4.5V vs. Li/Li^+ 以上まで充電終止電位の上昇を必要としている。

ここで例示したコバルト酸リチウムを高電位まで充電して高容量化する技術は、これらの新しい正極材料の開発にも必要であるが、この中で、正極活物質の粉体粒子表面が高電位の充電状態で持つ電解液との反応性をいかに抑制するか、が重要な課題である。

3.3 無機粉体層を積層したセパレータ

リチウムイオン電池の高容量化と高出力化においては、これらとトレードオフの関係にある電池の信頼性や安全性を向上させる要素技術を同時に開発する必要がある。その一つとしてセパレータの表面に不活性な

無機粉体層を形成して電池の寿命特性を向上させる試みを紹介する。

講演者らは、バインダーにポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いた厚み2 μm の TiO_2 粉体(粒径400nm)層を厚み16 μm のポリエチレン微多孔膜に積層したセパレータを作製し、このセパレータを用いた容量2500mAhの18650サイズ円筒型電池を試作し特性を評価した¹⁰⁾。

図6に25°Cにおける1Cサイクル寿命を示す。放電容量が初回の80%に至るまでのサイクル数を比較した結果、もとのポリエチレン微多孔膜を用いた試作電池では約660回であるのに対し、 TiO_2 粉体層を積層したセパレータを用いた試験電池は約780回となり寿命特性が向上した。また60°Cにおける充電保存試験において、積層セパレータを用いた電池はPE微多孔膜を用いた電池に比べて容量維持率が高く、高温特性に優れた。

従来、このようなセパレータの積層化は、耐熱性や機械強度の向上による安全性の確保を意図していた¹¹⁾が、ここに示した寿命特性の向上への効果は、正極と負極の間に不活性粒子の粉体層を設けることにより電池反応を円滑にする何らかの機能を付与できることを示唆している。

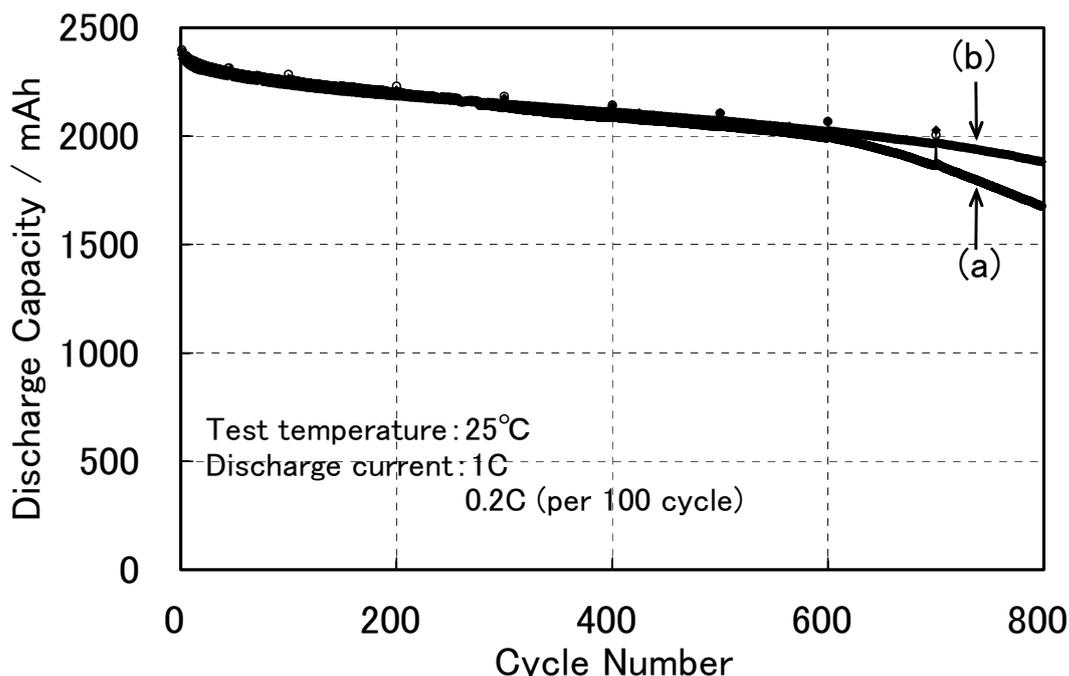


図 6 18650サイズ試験電池(2500mAh)の寿命特性
(a) TiO₂粉体層なし (b) TiO₂粉体層あり

4. むすび

リチウムイオン電池の正負極の活物質層の構造は当面の間、現在の粉体の多孔質層から変わることは考えにくい。この多孔質層の構造を形成するのに最適な活物質材料の形態として粉体が位置づけられる。したがって、粉体物性と多孔質層の構造を結びつけるアプローチは、今後ますます高性能化が要求されるリチウムイオン電池の重要な技術課題といえる。

参考文献

- 1) 新規二次電池の最新技術, 小久見善八 監修, 1997年3月, (株)シーエムシー刊.
- 2) 二次電池材料この10年と今後, 吉野 彰 監修, 2003年5月, (株)シーエムシー刊.
- 3) 藤本正久, 池田博昭, 藤谷伸, 堂本洋一, 八木弘雅, 樽井久樹, 田村宣之, 大下竜司, 神野丸男, 米津育郎, 第42回電池討論会予稿集, 2 B13, p.282(2001).
- 4) 高野靖男, 山本英和, 福井厚史, 砂野泰三, 神野丸男, 藤谷伸, 第48回電池討論会予稿集, 2B23,p.238 (2007).
- 5) M.G.S.R. Thomas, W.I.F.David, J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980).
- 6) 高橋康文, 戸出晋吾, 藤本洋行, 中根育朗, 藤谷

- 伸, 第44回電池討論会予稿集, 1C04, p.282 (2003).
- 7) T. Ohzuku, A. Ueda, J. Electrochem. Soc. 141, 2972-2977 (1994).
- 8) Y. Sasaki, *Battery Technology*, 10, 45-57 (1998).
- 9) C.S. Johnson, J.S. Kim, C. Lefief, N. Li, J.T. Vaughey, and M.M. Thackeray, *Electrochem. Commun.*, 6, 1085 (2004).
- 10) 馬場泰憲, 井町直希, 藤谷伸, 第49回電池討論会要旨集, 3B04, p.122 (2008).
- 11) 西川 聡, 第47回電池討論会要旨集, 2E06, p.450 (2006).

Captions

- Fig. 1 Schematic illustration of charge and discharge reactions of a Li-ion battery
- Fig. 2 Classification of the presentations concerning Li-ion battery at 216th ECS Meeting
- Fig. 3 SEM images of Si electrodes after 10 cycles
- Fig. 4 Discharge curves of LiCoO₂ at different charge cut-off potentials
- Fig. 5 Cycle performance of test cells at 4.4V charge cut-off potential

- (a) LiCoO_2 , 1M LiPF_6 / (EC:DEC = 3:7)
- (b) LiCoO_2 with Zr (Co:Zr=99.5:0.5),
1M LiPF_6 / (EC:DEC = 3:7)
- (c) LiCoO_2 with Zr (Co:Zr=99.5:0.5),
1M LiPF_6 / (EC:DEC = 1:9)

Fig. 6 Cycle performance of 18650-size test cells
(2500mAh)

- (a) without TiO_2 layer
- (b) with TiO_2 layer