

高耐久・高容量ニッケル系リチウムイオン電池, および環境エネルギー分野向けリチウムイオン電池モジュール

Development of High-Reliability, Higher-Capacity Lithium-Ion Rechargeable Battery (Nickel-Based Oxide Cathode) and Battery Module for Energy Storage Systems

山本 典博
Norihiro Yamamoto

名倉 健祐
Kensuke Nakura

湯浅 真一
Shin-ichi Yuasa

黒崎 敏彦
Tosihiko Kurosaki

要 旨

これまでリチウムイオン電池の正極材料としてコバルト酸リチウムが主に用いられてきたが、電池に占める正極材料の充填量が既にほぼ理論的な上限に達しており、さらなる高容量化が困難な状況にある。そこで、同じ作動電圧 (3.0 V ~ 4.2 V) での重量あたり容量が、コバルト酸リチウムと比較して30 %高いニッケル系正極を開発・実用化することにより、2006年に業界最高容量2.9 Ahの円筒形電池を商品化、さらに2009年には電池設計の最適化により充填量を増やし高容量化した3.1 Ahの電池を商品化した。

また、これら電池を用いた電池モジュールを開発することにより、小型機器から、中・大型機器まで幅広い用途に使用可能な電池電源を提供することが可能となった。

Abstract

Lithium cobalt oxide has been mainly used as the cathode material of lithium-ion batteries. However, it has become difficult to realize higher capacity because the fill ratio for the cathode material has almost reached the theoretical value.

So we developed a lithium nickel-based oxide cathode material which has a capacity (operating voltage: 3.0 V to 4.2 V) of about 30 % higher than lithium cobalt oxide. By using the developed lithium nickel-based oxide cathode material, we achieved a 2.9 Ah battery in 2006. Furthermore, in 2009, we achieved a 3.1 Ah battery cell by optimizing the cell design of the 2.9 Ah battery.

In addition, we also developed a battery module using the nickel-based lithium-ion battery which can be used in a wide range of power supplies for small mobile equipment to medium /large vehicles and stationary applications.

1. はじめに

ユビキタスネットワーク社会を迎えて、小型・軽量で高エネルギー密度を特長としたリチウムイオン電池は、今後さらに大きな伸びが期待される。

また、近年の携帯電話・ノートパソコン・カムコーダーといった携帯機器の小型化・軽量化・高機能化に伴い、リチウムイオン電池のさらなる高容量化は、常に市場から要求されている。

しかしながら、従来正極材料として使用されてきたコバルト酸リチウム (以下: コバルト系正極) では容量密度に限界があるために、電池設計の最適化だけでは、さらなる高容量化は困難になりつつある。

そこで、リチウムイオン電池の作動電圧 (3.0 V ~ 4.2 V) の範囲における単位重量あたりの容量が、従来のコバルト系正極よりも約30 %高い、ニッケル系正極を開発した。また、併せて独自の安全性向上技術を導入することにより、高耐久・高容量を特長とする次世代円筒形リチウムイオン電池を商品化した。

さらに、これら電池の特長を生かした環境エネルギー向け電池モジュールを開発した。

本稿では、高容量設計に優位なニッケル系正極材料の

開発および電池の開発、さらにはニッケル系正極材料の特長を生かした電池モジュール開発について述べる。

2. ニッケル系正極の開発

これまで、筆者らは種々のリチウムイオン電池用正極材料の開発を行ってきた。

第1表に、それら正極材料の特徴を示す。

ニッケル系正極は、容量密度が高い、充電状態での金属溶出が少なく充電状態での長期信頼性が高い特長を有するものの、高温保存時のガス発生が多い、充電状態での熱安定性が低下する、という2つの大きな課題

第1表 各正極材料の特徴

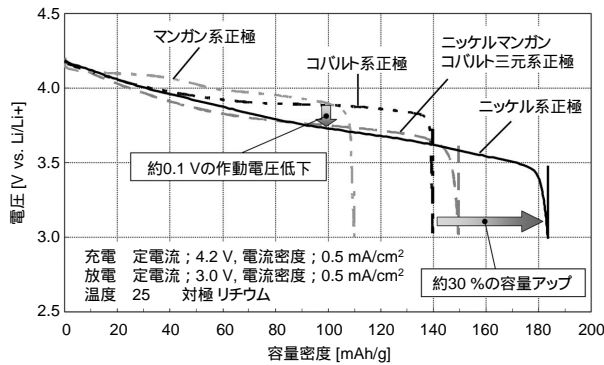
Table 1 Features of cathode materials

	コバルト系 正極	ニッケルマンガンコバルト 三元系正極	マンガン系 正極	ニッケル系 正極
容量密度 [mAh/g]	140	145 ~ 160	90 ~ 110	180 ~ 200
放電平均電圧 [V]	3.7	3.6	3.8	3.6
放電カーブ形状	平坦	スロープ	平坦	スロープ
充電状態での熱安定性				
充電状態での金属溶出			×	
高温保存ガス				×

があったため，これまで実電池への適用が困難とされていた。そこで，これら2つの課題解決を図りニッケル系正極の実用化に挑戦した。

2.1 ニッケル系正極の特長

各正極材料の放電カーブを，第1図に示す。



第1図 各正極材料の放電カーブ
Fig. 1 Discharge curves of cathode materials

第1図のように，ニッケル系正極は，従来のコバルト系正極と比較し，作動電圧は約0.1 V低いものの，単位重量あたりの放電容量が30%高いことがわかる。

次に各正極材料について，充電状態での高温保存試験における金属溶出量を測定した。結果を，第2表に示す。

第2表 各正極材料の充電状態での金属溶出量
Table 2 Amounts of metal dissolution of cathode material

	コバルト系正極	ニッケルマンガンコバルト三元系正極	マンガン系正極	ニッケル系正極
金属溶出量 (コバルト系正極を100とした相対値)	100	50	250	40

4.35 V, 60 , 20日保存後，負極表面に析出した金属量を測定

第2表のように，ニッケル系正極は，充電状態での金属溶出量が，従来のコバルト系材料と比較し約40%と非常に少ない。

これは，充電状態での電池保存時の不要な副反応が少なく，電池を設計した場合，保存特性・充放電サイクル特性の優位性が示唆される。

2.2 高温保存ガス発生量の低減

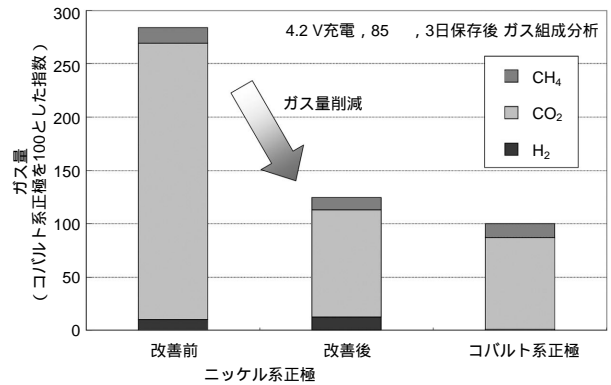
ニッケル系正極は，高温保存時のガス発生量が多いため，電池内の安全機構が作動し，充放電できなくなる課題があった。

高温保存ガス分析の結果，ガスの主成分はCO₂であっ

た。XPS法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光分析) を用いたニッケル系正極の表面分析の結果，材料表面にLi₂Oが存在し，空気中の水分と反応して炭酸塩 (Li₂CO₃) を生成していることがわかった。これが電池内に持ち込まれると，電解液の環状あるいは鎖状カーボネートが，リチウム塩のアルカリで開環反応やエステル交換反応を起こしてCO₂が発生する。このように，高温保存ガスは，材料表面の炭酸リチウム塩 (Li₂CO₃) と電池内の電解液が反応し，CO₂が発生しているためであることがわかった。

今回のガス発生メカニズム解析をもとに，リチウム塩とニッケル系酸化物の合成条件の最適化，活物質表面処理により改善を行った。

その結果，高温保存ガスが，従来のコバルト系正極とほぼ同等の水準にまで改善することができた。第2図に，ガス量削減効果を示す。

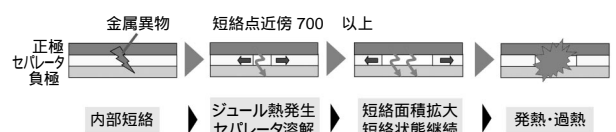


第2図 高温保存後のガス発生量
Fig. 2 Amount of gas evolution after storage

2.3 異物内部短絡時の安全性改善

ニッケル系正極がこれまで商品化されなかった課題として，従来のコバルト系正極と比較して熱的安定性が低下し，万が一金属異物の混入などで電池内部の短絡が生じた場合，条件によっては発熱・過熱につながる危険性があった。

第3図に，内部短絡時の過熱メカニズムを示す。



第3図 異物内部短絡による過熱メカニズム
Fig. 3 Mechanism of over heating caused by internal short circuit

正極 - 負極間に混入した金属異物がセパレータを貫通した場合、電池内部で局所的に短絡が発生する。この短絡によりジュール熱が発生し、熔融温度の低いポリエチレン製またはポリプロピレン製のセパレータが溶解し、短絡部の穴が拡大する。このため正負極間の接触面積が広がり短絡状態が継続し、やがて電池の過熱を引き起こす。

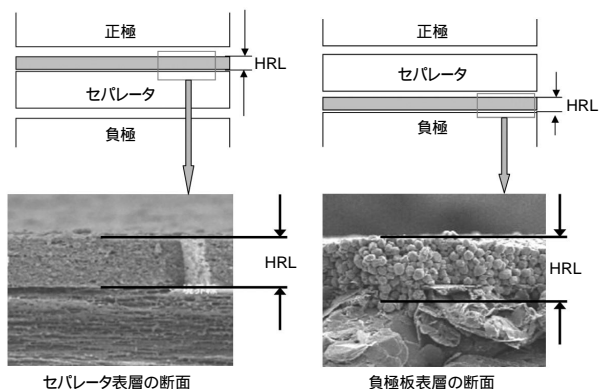
そこで筆者らは、次の2つの取り組みを行い、ニッケル系正極を用いた電池の安全性を改善した。

1つ目の取り組みは、正極材料自体の耐熱性の改善である。従来のニッケル系に異種元素を添加することにより、充電状態での結晶構造を強固（Ni-O共有結合の強化）にし、充電状態における材料の熱的安定性を改善した。

2つ目の取り組みは、内部短絡時の発熱を電池設計面から抑制する当社独自のHRL（Heat Resistance Layer）技術の導入である。これは、極板間に絶縁性の（金属酸化物からなる）耐熱層を形成することで、金属異物などによる正極 - 負極間での微小短絡が発生しても、短絡部が拡大せず、過熱に至る反応を抑制する。その結果、内部短絡による発熱や過熱を防止し、電池としての安全性を改善した。

現在HRL技術は、負極板表面に適用したものと、セパレータ表面に適用したものがあり、電池設計に合わせてそれらを選択している。

第4図に、HRL技術を適用した、セパレータ、および負極板の断面写真を示す。



第4図 セパレータ表層、負極板表層のHRL
Fig. 4 HRL of separator and negative electrode

3. 商品への技術展開

前記改善を行ったニッケル系正極を適用した、電池および電池モジュールを設計した。これにより、高容量とあわせて充放電サイクル寿命に優れた高耐久の電池を実現することが可能となった。

3.1 高耐久・高容量リチウムイオン電池

ニッケル系正極を開発することにより、2006年4月に業界最高容量（2.9 Ah）の円筒形18650サイズの電池を、さらに電極の厚膜短尺化など、電極反応に寄与しない部材を排除することによる、正・負極材料の高充填といった電池設計の最適化により、2009年8月には電池容量3.1 Ahの電池を商品化した。

これら円筒形電池の製品仕様を、第3表に示す。

第3表 ニッケル系正極を用いた電池の製品仕様

Table 3 Specification of batteries using nickel cathode

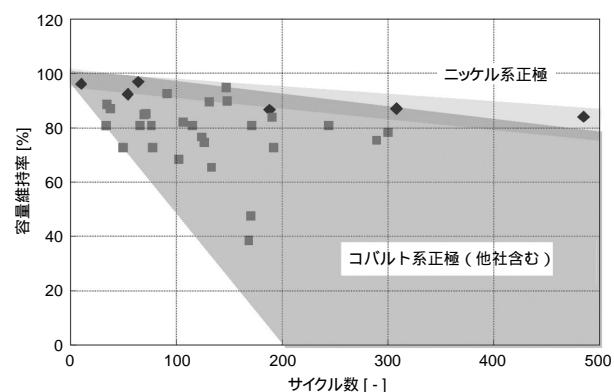
正極材料	コバルト系正極	ニッケル系正極	
電池品番	CGR18650E	NCR18650	NCR18650A
公称電圧 [V]	3.7	3.6	
公称容量 [Ah]	2.6	2.9	3.1
電池寸法	直径 [mm]	18.6	
	高さ [mm]	65.2	
重量 [g]	46.0	44.5	45.0
体積エネルギー密度 [Wh/l]	570	620	660
重量エネルギー密度 [Wh/kg]	209	235	248

容量密度の高いニッケル系正極を適用することにより、従来のコバルト系正極を用いた電池系と比較し、15%以上もの高容量化を実現し、また電池重量の軽量化も同時に実現した。

3.2 サイクル特性評価および劣化メカニズム解明

次に、今回開発した電池について、ノートパソコン実機で使用した際の電池容量劣化を評価した。第5図は、ノートパソコンの電池管理ソフトから、サイクルカウントおよび電池容量を読み取り、それぞれグラフの縦軸・横軸にプロットしたものである。

今回開発したニッケル系正極を用いた電池は、実使用におけるサイクル寿命劣化が少ないことがわかった。



第5図 ノートパソコン実機でのサイクル寿命特性
Fig. 5 Cycle-ability tests by using real note-PC

次に、ニッケル系正極が、なぜサイクル特性が優れるのかを解明するため、長時間の実使用における電池の劣化メカニズムについて検討した。

過去から筆者らが行ってきた種々の解析結果¹⁾より、上記実使用時における電池のサイクル劣化の差異は、主に高温環境下での長期保存による正極の容量低下に起因することがわかっている。そこで、この正極の容量低下の要因を解明するため、高温保存（保存条件：4.1 V，45℃，2年間）前後での正極活物質粒子断面のSTEM-EELS（Scanning Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy）測定を行った。また、標準試料として、酸化ニッケル（NiO）、一酸化コバルト（CoO）についても測定した（第6図）。

ニッケル系正極では保存前後でNi-L端のピーク位置に大きな変化がないのに対し、コバルト系正極では、保存後に、粒子表面から少なくとも100 nm以上の深さの範囲においてCo-L端が低エネルギー側へピークシフトし、また、粒子表面に近いほどより顕著にシフトすることがわかった。

また、高温保存前後での活物質粒子の電子線回折測定から、コバルト系正極粒子表面近傍の結晶構造が、本来

のhexagonalからcubicに変化していることについてもわかっている。以上の結果と、2章で示した、高温保存時の正極からの金属溶出がコバルト系正極で多くニッケル系正極で少ないという結果とから、正極の劣化の主な要因を、次のように考えることができる。

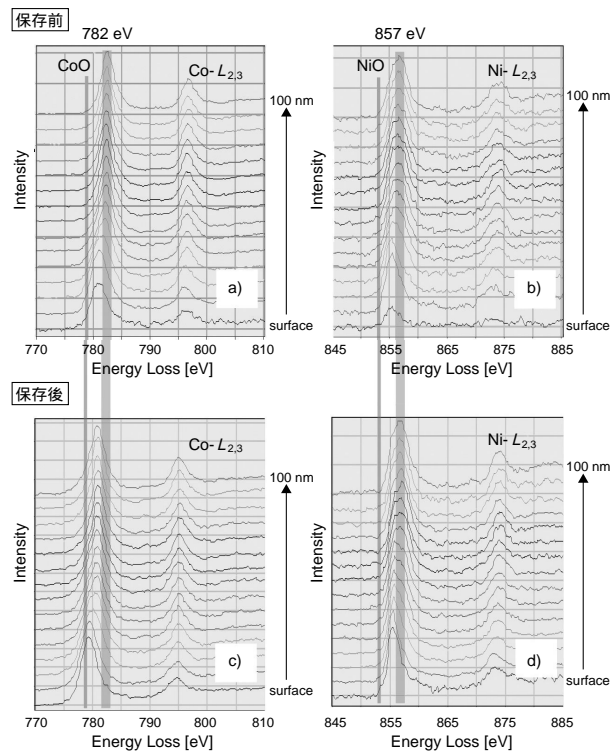
コバルト系正極では、高温保存時、活物質粒子表面でコバルト溶出と酸素脱離を伴う電解液やセパレータの酸化反応が起こる。その結果、活物質表面近傍に、リチウムイオン伝導を阻害する低価数のcubic構造を有するドメインが増加し、容量維持率が低下する。一方、ニッケル系正極では、活物質粒子表面からのニッケル溶出および酸素脱離が起こりにくく、大きな結晶構造の変化がなく、劣化率が小さくなると考えている。充電状態のニッケル系正極がコバルト系正極よりもエネルギー的に安定であるとは考えにくいことから、上記のようなニッケル系正極とコバルト系正極の差異は、電解液やセパレータと活物質との反応のしやすさが異なることに起因すると推察できる。

3.3 環境エネルギー分野向け電池モジュール

CO₂削減などの環境問題と化石燃料の枯渇などの資源問題を背景に、再生可能エネルギーの普及や電気自動車など環境対応車の実用化が期待されている。これらの普及には蓄電システムが不可欠であり、他の二次電池を利用したものに比べ、小型・軽量・高容量であるリチウムイオン電池を用いた蓄電システムが有望である。そこで現在、筆者らはニッケル系正極の高容量・長期耐久性の特長を生かし、世界中で最も多く使用されていて量産実績のある円筒形18650サイズのリチウムイオン電池を用いることでコスト力に優れ、高信頼性機能を付加した汎用的な電圧・容量を具備する環境エネルギー用電池モジュールの開発を推進している。この開発は、専用電池で各種環境エネルギー用途へ対応する方法から発想を転換し、電池モジュールを必要数組み合わせ、さまざまな用途へのフレキシブルな対応を目指している。以下に、電池モジュールの特長を示す。

第7図に開発したリチウムイオン電池モジュールを、第8図に電池モジュールの充放電特性の一例として、25℃環境下、上限電圧を28.7 V，電流値0.3 I_rでの充電曲線と下限電圧19.2 V，電流値1.0 I_rでの放電曲線を示す。電池モジュールは、容量2.9 Ahの18650サイズの円筒形リチウムイオン電池140本を20並列×7直列で接続した構成となっており、体積は約7 L，重さは約10 kgで電圧25.2 V，電気容量58 Ah（上限電圧：29.4 V）を実現している。

第9図は、電池モジュールを6個使用した家庭用のリチウムイオン電池システムの一例である。また、電気自動

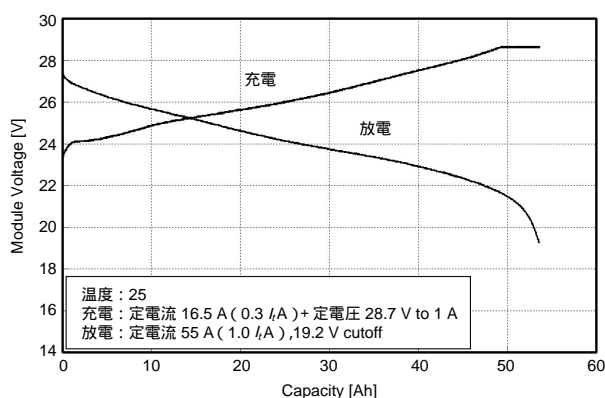


第6図 高温保存前後での正極活物質粒子断面のCo, Ni-L_{2,3} ELNES スペクトル

Fig. 6 Co and Ni-L_{2,3} ELNES (Energy-Loss Near-Edge Structure) spectra of cathode materials before and after storage test: [a) and c)] Lithium Cobalt Oxide and [b) and d)] Lithium Nickel-based Oxide



第7図 リチウムイオン電池モジュール
Fig. 7 Standard Li-Ion battery module



第8図 電池モジュールの充放電曲線
Fig. 8 Charge and discharge curves of battery module



第9図 家庭用蓄エネルギーシステム用電池パックの一例
Fig. 9 Example of battery pack for home energy storage system

車の場合は、車格やフロア下、トランクなど電池パックの搭載場所に合わせて、電池モジュールの個数や電池の配置を変更することが可能で、多種多様なパック形状の実施が可能となる。このように、電池モジュールは用途に合わせて必要な数をフレキシブルに組み合わせ、家庭用蓄電、電気自動車用動力源、バックアップ電源など今後需要が拡大する多くの分野に展開を図っていく。

4. まとめ


先述のように、これまで困難とされていた技術的課題を解決することにより、2006年、世界に先駆けて、ニッケル系正極を適用した円筒形リチウムイオン電池の商品化に成功した。今後、筆者らはニッケル系正極材料を主軸とした商品展開を進める。また、さらに高容量化技術を開発し、より付加価値の高いリチウムイオン電池を提供していく。


また、これら高容量・高耐久を特長とするニッケル系正極を用いた電池モジュールを開発することにより、電気自動車、家庭用蓄電池、バックアップ用電源、低負荷環境を実現するエネルギー管理システムといった中・大型電源を提供し、環境エネルギー事業を牽引(けんいん)する。


参考文献


- 1) 渡邊庄一郎 他: Development of high energy and long-life Li-ion battery. 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications 2009, Tokyo Japan, No.13, p.27.
- 2) 長崎顕 他: ニッケル酸正極材料を用いた高容量リチウムイオン電池の開発、量産化 2006年電池討論会 要旨集 pp.328-329.
- 3) 長崎顕 他: The features and benefits of advanced Ni-based cathode technology. Lithium mobile Power 2009 要旨集 pp.54-57.

著者紹介

 山本典博 Norihiro Yamamoto
エナジー社 リチウムイオン電池ビジネスユニット
Lithium-Ion Battery Business Unit, Energy Company

 名倉健祐 Kensuke Nakura
エナジー社 技術開発センター
Technology Development Center, Energy Company

 湯浅真一 Shin-ichi Yuasa
エナジー社 技術開発センター
Technology Development Center, Energy Company

 黒崎敏彦 Tosihiko Kurosaki
エナジー社 技術開発センター
Technology Development Center, Energy Company