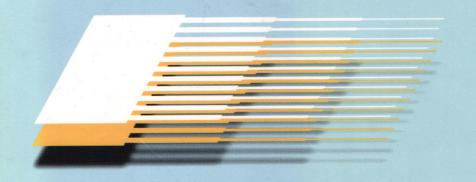
リチウムイオン二次電池

材料と応用

芳尾真幸/小沢昭弥——編



市販リチウムイオン電池

15.1 ソニーのリチウムイオン二次電池の開発とその応用

15.1.1 ソニーのリチウム二次電池の歩み

ソニーは早くからリチウム系二次電池の将来性に着目し、研究開発に取り組んできた。1987年には、㈱ソニー・エナジー・テックが、負極に金属 Li を、正極に Li_{0.5}MnOy を採用した二次電池の技術発表を行った。商品化検討の結果、金属リチウム二次電池はエネルギー密度は魅力的だが、サイクル寿命、急速充電特性、安全性の確保など、実用化を拒む課題が明らかになった。

上記の問題を克服し、リチウム系の優位性を発揮することができる二次電池として、負極にリチウム・炭素層間化合物を、正極に $LiCoO_2$ を採用した電池を「リチウムイオン二次電池」と命名し、1990年2月に商品化発表を行った。

われわれは円筒型リチウムイオン二次電池の名称を、5 桁の数字で表わしている。最初の2 桁は電池の直径を、下3 桁は長さを示している。たとえば 14500 は直径が 14 mm、長さが 50 mm の円筒型リチウムイオン二次電池を意味する。角型は6 桁の数字で表わし、最初の2 桁は電池の厚さ、中2 桁は幅、下2 桁は長さを示す。

1991 年には 14500 および 20500 の生産を開始し、世界ではじめて携帯用電話に搭載された。 1992 年夏、18650 がソニー 8 mm カムコーダに採用されたのを機に、セルの大量生産体制を整え、AV機器、携帯型パーソナルコンピュー

タなど、用途も急速に拡大した。以後、大容量セル 26650, 17670, 16630, 14650 など、円筒型のラインアップと量産体制を充実し市場の要求に応えてきた。1995 年春には角型(083448, 143448)の出荷も開始し、民生用二次電池として、広い分野への採用が進んでいる。

このような品揃えの充実、量産体制の構築に平行して、性能向上に積極的に取り組み、1991年に発売してから4年間で、約40%の体積エネルギー密度の向上と、サイクル寿命特性、温度特性など、諸特性の改善を実現することができた。

15.1.2 ソニーのリチウムイオン二次電池の構成と特性

われわれは広範囲な用途に使える次世代の二次電池として、リチウムイオン 二次電池の開発に取り組んできた。そのために基本特性、信頼性、安全性、量 産性、価格、対環境性、扱いやすさなど、トータルバランスの取れた電池の実 現を目標とした。

(1) 電極材料

リチウムイオン二次電池の性能は、負極カーボンに大きく左右される。充電時に、能力以上のリチウムイオンをドープすると、カーボン表面に金属リチウムが析出し、安全性やサイクル寿命特性を損なうおそれがある。われわれは、難黒鉛化炭素に属する特殊な構造のカーボンを開発し、金属リチウムが析出し難く、リチウムイオンの収容能力が大きく、最高電圧 4.2 V、平均動作電圧3.6 V で実用に供せられ負極を実現することができた。

難黒鉛化炭素は,層間に加え結晶格子間に存在する多数の微細な孔も,リチウムイオンの収納場所として利用可能であると考えられ,二次電池としてさらなる高容量化の実現が期待されている。

正極物質としては数種の候補の中から、可逆性、放電容量、充放電効率、電圧の平坦性などに優れている LiCoO₂ を採用した。

(2) 特 性

現在市販しているソニーのリチウムイオン二次電池 18650 を例に取ると、体

積エネルギー密度 300 Wh/ ℓ ,重量エネルギー密度 124 Wh/kg,サイクル寿命性能は残存容量 85% 以上/500 サイクル,低温特性は容量 85% 以上/-10 °C,自己放電は 10% 以下/月など,優れた特性を実現している(95 年 6 月時点).

負極に採用した難黒鉛化炭素の特性によって、放電の進行に伴い電圧が緩や かに下がるため、電池の端子電圧を測定することによって、容易に正確に電池 の残存容量を知ることができる。

(3) 安全性

リチウムイオン二次電池が実際に使われる場合,本体の機器が必要とする電 圧,電流,電力を供給するために,単電池を直列,並列に接続し,多本組電池 として使用する場合が多い。したがって単電池に加え,多本組電池および最終 的な商品としての電池パックの安全性,信頼性を確保する必要がある。われわ れは予想される各種使用条件や,誤使用を想定した評価基準を定めて安全性, 信頼性を保証している。

すでに述べたように,負極に採用している難黒鉛化炭素は,金属リチウムが 析出し難い特性に加え,組電池にした場合,安全性,信頼性を考えるうえで, つぎのような有利な特性を持っている.

すでに述べたように、ソニーのリチウムイオン二次電池は、放電の進行に伴い電圧が緩やかに下がる特性を持っているため、容量の異なる電池を並列接続して使用しても、電圧の高い電池(残存容量の多い電池)から、電圧の低い電池(残存容量が少ない電池)に電流が流れ、すべての電池の端子が同じ電圧に収斂し、低容量の電池が先に放電することはない。充電する場合も同様の原理で、低容量の電池が先に満充電に達することはなく、並列接続されたすべての電池は、同時に充電が完了する。

直列接続の場合には過充電,過放電状態にならないように各段の電池の端子 電圧を管理することにより,安全性,信頼性の保証が可能となる.

われわれは 2 本直列の組電池からスタートしたが、最近の事例では、安全性、信頼性を保証したうえで、26650 の単電池を「3 本並列、4 本直列」した高容量電池パック(110Wh)をすでに出荷している。

15.1.3 リチウムイオン二次電池の応用

1991年~92年に、リチウムイオン二次電池の2本組電池(平均動作電圧7.2 V)として採用されたセルラー電話と、ソニー8mmカムコーダでは、小型、軽量で動作時間が長いという特徴に加え、信頼できる残容量表示、充電や保存などの取扱がやさしい電池との評価を得ることができた。1993年には、1本のリチウムイオン二次電池(平均動作電圧3.6 V)で長時間動作するミニディスク(MD)プレーヤが商品化された。

最近の携帯型パーソナルコンピュータには、高機能化と長時間動作保証を実現するために、小型、軽量で高容量(35~60 Wh)の電池パックが要求されている。これに対応できる電池としてリチウムイオン二次電池に対する期待は大きく、われわれは多くのコンピュータメーカーの要望に応えて、電池パックの供給を開始した。単に電力供給機能だけでなく、コンピュータ本体と会話をし、正確な残容量表示、電池動作状態の的確な管理を行う「インテリジェンス」機能を持った電池パックの採用が進んでいる。われわれは、リチウムイオン二次

				使 用 温 度 範 囲			外形寸法		
		公称電圧 (V)*1		充 電 (°C)	放 電 (°C)	保 存 (°C)	総高 <i>H</i> (mm)	直 径 ϕD (mm)*3	重量 (約g)
円	US 14500	3.6	500	0°C∼45°C	−20°C∼ 60°C	−20°C~ 60°C	50.4±0.3	14.3±0.3	19
	US 14650	3.6	650				64.9±0.3	14.3±0.3	25
	US 16630	3.6	850				62.6±0.3	15.8±0.3	29
	US 17670	3.6	1,200				66.8±0.3	17.0±0.3	36
	US 18650	3.6	1,350				64.9±0.3	18.4±0.3	40
形	US 20500	3.6	1,300				50.8±0.3	20.9±0.3	40
	US 26650	3.6	2,700				65.4±0.3	26.4±0.3	83
角	US 083448	3.6	800	0°C~45°C	−20°C~ 60°C	−20°C∼ 60°C	$8^{\mathrm{D}} \times 34^{\mathrm{W}} \times 48^{\mathrm{H}}$		34
角形	US143448	3.6	1,600				$14^{\text{d}}\times34^{\text{w}}\times48^{\text{H}}$		53

表15.1 定格,放電特性,標準充電方法

^{*1} 公称電圧:0.2C・2.5 V cut off 放電平均電圧

^{*&}lt;sup>2</sup> 公称容量:0.2C · 2.5 V cut off 放電平均容量

^{*3} 直 径:絶縁チューブ被覆時の寸法

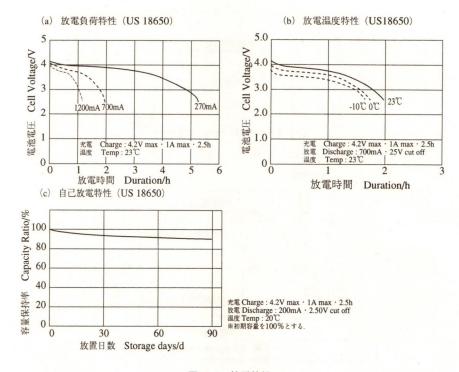


図15.1 放電特性

電池の特性を生かしたインテリジェントシステムを開発し,顧客の要望に応えている.

業務用のカメラ一体型ビデオでは、機動性と信頼性に優れた電池パックの要求が強い。ソニーの「カメラー体型・デジタルβカム」には、26650を8本および12本搭載した二種類の高容量電池パックが採用され、プロのユーザーから総合的に使いやすい電池として高い評価を得ている。

いままで述べてきたように、ソニーのリチウムイオン二次電池は、順調に顧客の評価を得て多くの用途で採用が進んでいるが、われわれは今後の課題として、さらなる体積エネルギー密度の向上、コストダウンなどを図ると同時に、将来の可能性を秘めた二次電池として、さらに多くの用途で使用されるリチウ

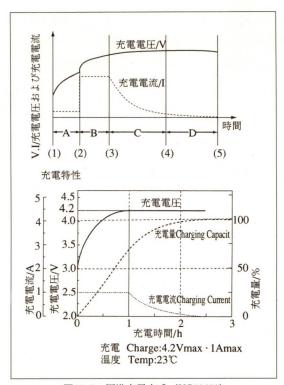


図15.2 標準充電方式 (US18650)

ムイオン二次電池の開発にも取り組んでいる。当社のリウチムイオン電池の定格格放電特性および標準充電方法を表15.1,図15.1,図15.2に示す。

[参考文献]

1) 西美緒, 角田浩一, 瀬戸順悦, 小沢和典, 大石繁, 横川雅明:電気化学, 62, No.7, p. 578 (1994)