

## <第1章> 電池の基礎知識

### はじめに

リチウムイオン電池について俯瞰的に全般に渡って書かれている書物は多くはない。広範に書こうとすると広く浅く簡単に書かれる傾向があり、逆に専門的に書かれた物は範囲が限定され、電池講座として見ると専門性が高すぎる。なかなかちょうど良い物がないのが現状だ。そこで、この講座では入門から中級程度の内容で、比較的広い範囲を、適度な深掘りをしながら解説したいと考えている。

注) 図表番号は全てパワーポイントのシート番号で表記している。例：「S123」

参考文献は<sup>1)</sup>の様に表記し、巻末にリストを記載している。

### 1. リチウムイオン電池の歴史

最初にリチウムイオン電池の歴史を見ていこう (S003、S004)。

1976年、アメリカのウィッティンガム氏が正極に二硫化チタン、負極に金属リチウムを使って電池として使える事を提唱した。この組み合わせは二次電池としては安定して動作できず、この技術は一次電池として釣りで使う浮き用の電池や使い捨てカメラのフラッシュ用電源などとして実用化されることとなった。

1980年、ジョン・グッドイナフ氏が、正極としてコバルト酸リチウム (LCO) の使用を提案し、1981年には吉野氏がこのコバルト酸リチウムの正極にカーボン系 (ポリアセチレン) を負極として組み合わせる方式を提案した。1983年に、グッドイナフ氏がマンガン酸リチウムも正極材料として使えることを証明し、その後、吉野氏が正極と負極の間のイオンのやりとりを安定して行う技術を確認することで、二次電池としてのリチウムイオン電池実用化の目処が立つ事となった。

1990年代になって、初めは携帯電話の分野で活用され、その後はポータブルオーディオやノート PC 分野への用途が広がってきた。用途、市場拡大の原動力として非常に大きな理由になったのは、集積回路 (IC) の 3[V]化である。それまでは半導体の駆動は 5[V]程度だったが、3[V]で動く様になると、ニカド、ニッケル水素、マンガン電池など、1.2[V]~1.5[V]程度の電池では複数本組み合わせて使わないと動いてくれないという問題がある。勿論、リチウムイオン電池でも 2本組み合わせないと動いてくれない (昇圧回路などを使えば出来るが効率は悪くなる)。5[V]から 3[V]に駆動電圧が下がっても、ニカド、ニッケル水素、

の電解液を使用している為である。

リチウムイオン電池内部の構造はこのように電極とセパレータを巻き込んだジェリーロールが電解液で満たされている構造となっている (S058)。

## 5. 製造プロセス

リチウムイオン電池の製造プロセスのブロック図を S062 に示す。電池の製造プロセスは大きく分けて、電極を作る「前工程（電極工程、源泉工程とも呼ぶ）」、セルを作る「後工程」、電池として上手く動く様に熟成させる「化成工程」に分けられる。

### 5-1.前工程

リチウムイオン電池の心臓部でもある電極を作る工程が「前工程」(S063)である。

現在のリチウムイオン電池は「塗工法 (Wet Process)」によって製造されている。電池で電力を貯めておく主役は正負極の「活物質」である。活物質そのものについては材料のところで詳しく説明する。

前工程は、混練→塗工→乾燥→プレスというステップで行われる。

活物質、導電助剤、バインダー、溶媒を「混練」し、インク（スラリー、ペーストとも呼ばれる）を製造する。このインクを「塗工」工程で集電箔上に塗工し、それを乾燥炉で「乾燥」させて電極にする。ここで出来てきた電極をロールプレスで「プレス（圧延）」して密度を上げ、厚さを一定にし、表面を平滑にする事で最終的な電極（ジャンボロール）にする。それぞれの工程は高い品質と精度を保ちつつ、高い生産速度を維持することが重要視される。

#### ・混練

インクを作る工程である(S064)。この工程が電極の品質の大きな部分を担っている。インクの良し悪しが全てという難しい工程でもある。

混練は混練機を使って行われる。混練機にはバッチ式と連続式の機器がある。バッチ式混練機の代表格はプラネタリーミキサー（自公転式混練機、遊星式攪拌機）である。自転式の攪拌翼が公転を行い、容器内の対象物を満遍なく混ぜてくれる。加えて攪拌翼（パドル）と容器の壁（缶壁）とのクリアランスに発生する剪断力で分散を助け、均質なインクを作る事が出来る。

プラネタリーミキサーに、ディスパーと呼ばれる分散用の高速攪拌機が取り付けられているものもある。凝集し勝ちの活物質、導電助剤などの固体成分を分散させる能力が高い

われる。組成によって結晶構造が変わり、リチウムイオン電池正極材料では、「層状」「スピネル」「オリビン」という結晶系が主に登場する。これらの結晶系と使用元素によって正極の電位が決まり、組み合わせる負極材料との電位差が電池の電圧として観測される。

#### ・ LCO (Lithium Cobalt (III) Oxide)

正式名称は「コバルト酸リチウム」。1991年にリチウムイオン電池が上市された時以降、ずっと使われ続けている正極活物質である。結晶構造は層状結晶（岩塩型）である。高い電位（平均電位 3.8[V]、最大電位 4.6[V]）と 150[mAh/g]以上の高容量、比較的安定した層構造のおかげで、安全性と容量のバランスが良い材料であることが使い続けられている理由である。一方、金属種の 100[%]がコバルトであるため、どうしても活物質が高価になる傾向がある（S098, S099）<sup>39)40)</sup>。またコバルトは産地が極めて限定的であり、入手性が悪く、軍需物資でもあるため政情に左右され易いという欠点がある。そのため、スマートフォンや高性能モバイル機器のハイエンド電池としては今でも使われるが、大型電池ではコバルト添加量が低い三元系の材料にシフトしており、純粋な LCO の使用量はかなり少なくなってきた<sup>47)</sup>。

#### ・ NCM (Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide ; 三元系)

所謂「三元系」として有名な正極活物質である。使われる金属は NCM つまり、N = ニッケル (Ni)、C = コバルト (Co)、M = マンガン (Mn) である。その 3 種類の金属種の比率により、多くのバリエーションがある。この材料系も結晶系は層状結晶である。この材料が登場したとき NCM 比率が 1:1:1 (NCM111 と呼ばれる) だったが、さらなる容量向上要求と高価なコバルト低減の目的から、ニッケルを増やし、コバルト比率を低下させた三元系の NCM532、NCM622 が多く使われるようになった。更に容量の向上を進めた NCM712、NCM811 など (ハイニッケル正極 ; Hi-Nickel Cathode) も採用されるようになってきている<sup>41)</sup>。

**S100** でも分かる通り、三元系 (NCM) 正極はエネルギー密度が大きい事を理由に、大きなシェアを占めるに至っており、高容量電池の正極材料として確たる地位を築いている。また、金属種としてコバルトを使うリスク (コスト、入手性、地域性、社会問題など) を低減出来る材料としても LCO、低ニッケル NCM からの切り替えが進んできた結果と言って良い。一方でニッケル比率が高くなると性質が LNO (ニッケル酸リチウム、100[%]ニッケル正極) に近づき、安全に使用する事が難しくなる。実際に LNO が市場で殆ど見られない事がこの材料が工業的に取り扱う事が難しい事の表れと行ってもいい。このようなニッケル率が非常に高い材料は、安全性の担保に問題があり、市場で大きなシェアを取れていないのはそれが理由だと言われている。そんな状況の中でも NCM712、NCM811 若しくはそれ以上のニッケル含有率の正極材が開発され続けているのは、容量に対する期待が大きいためと言って良い。この容量に対する期待に現行の Ni-Co-Mn-Fe 系正極のリチウ

剤、バインダーが集電箔上に形成されて作られている。ここで電極の設計について考えてみる。

電池を何に使うか、どのような性能を発現させるかによって電極設計は大きく変わる。目的とする電池の「エネルギー密度」「入出力」「寿命（サイクル寿命）」「安全性」を設定する。その電池の使い方として、容量重視なのか、出力重視なのか、それともバランスを重視するのか、具体的な目標数値があればそれを達成出来る目標値を考える。

言ってしまうと、「電池は決められた体積に必要な量の材料を詰め込んで作られる」デバイスである。

容量 2000[mAh] のラミネート電池を作る場合を考えてみる (S409)。正極は三元系、200[mAh/g]。負極はグラファイト負極、350[mAh/g] とする。正極材料の真比重は 4.6[g/cc]、負極材料は 2.2[g/cc]。正極も負極も空隙率 (体積) は 15[%]。セパレータは体積空隙率 50% で厚さは 15[ $\mu\text{m}$ ] とし、集電箔はアルミ、銅箔共に 10[ $\mu\text{m}$ ] とする。A/C 比は 1.10 とし、正極層の片面厚さは 100[ $\mu\text{m}$ ] で、両面塗工とする。

まず、全活物質量を計算する (S410)。

$$\text{正極} \quad 2000[\text{mAh}] \div 200[\text{mAh/g}] = 10.0[\text{g}]$$

$$\text{負極} \quad (2000[\text{mAh}] \times 1.10) \div 350[\text{mAh/g}] = 6.29[\text{g}]$$

正極層 (片面 100[ $\mu\text{m}$ ]、真比重 4.6[g/cc]、空隙率 15%) の固体体積は 10[g] / 4.6[g/cc] = 2.174[cc]、総体積 (固体+空隙) は 2.174 / (1-0.15) = 2.558[cc] である。面積 A = 総体積 / 厚さ = 2.558 / 0.0100[cm] = 255.8[cm<sup>2</sup>] となる。負極固体体積 6.29 / 2.2 = 2.859[cc]、総体積 2.859 / 0.85 = 3.364[cc] より、負極片面層厚 = 3.364 / 255.8 = 131.5[ $\mu\text{m}$ ] となる。この電極を両面塗工で作成する場合、一枚の電極の厚さを計算してみる。

$$\text{正極:} \quad \text{アルミ箔 } 10[\mu\text{m}] + \text{活物質層} \times 2 \text{ (} 200[\mu\text{m}] \text{)} = 210[\mu\text{m}]。$$

$$\text{負極:} \quad \text{銅箔 } 10[\mu\text{m}] + \text{活物質層} \times 2 \text{ (} 263[\mu\text{m}] \text{)} = 273[\mu\text{m}]。$$

また、セパレータが 2 枚入ってくるので (S411)、それを加えた 1 対の電極 1 層分の厚さは次のようになる。セパレータ 15[ $\mu\text{m}$ ] (空隙率 50[%])  $\times$  2 枚を加え、電極 1 ユニット (正極/セパレータ/負極/セパレータ) のスタック厚さは 210 + 15 + 273 + 15 = 513[ $\mu\text{m}$ ] となる。

実際にはこのサイズ、面積を目指して電極を作成して行く。厳密に言えばバインダー、導電助剤の体積は計算に入れていないので実際の空隙率はその分も喰われ、少なくなっている。

電極面積が分かっているので、もう一つ重要なパラメーターも求めておこう。電極目付がそれである。片面の活物質量を電極面積で割り、単位面積当り (1[cm<sup>2</sup>] 当り) の活物質量をそう呼んでいる。

$$\text{正極:} \quad 10.0[\text{g}] \div 255.8[\text{cm}^2] = 0.0391[\text{g/cm}^2]$$

車載用の電池の場合<sup>219)</sup>は設計の段階から、もう少し広い温度条件で使う事が想定されており、特に北欧や北米内陸部などの寒い地域ではより低い温度で使わなければならない事が想定され、それに合わせて設計されている。高温側は外気温の上限だけではなく、電池使用時の発熱による電池温度の上昇を加味されている。資料を見ればモバイル用との差は歴然で、使用可能温度-30[°C]~55[°C]、保管可能温度は-40[°C]~65[°C]となっている。これより温度が下がったり、上がったりする事で生じる問題について考えて見たい。

リチウムイオン電池にとって、低すぎる温度で起こるトラブルはどちらかと言えば、機能不全で緩慢に死んでいく方向だが、高すぎる温度は電池を非常に危険な状態にもって行く。最悪、熱暴走を起こして火災、爆発という惨事を起こす(S537)<sup>220)</sup>。

#### <電池反応と熱>

電池の発生する熱(S538)<sup>221)</sup>は大きく分けて、電極反応で生じる反応熱(S539)<sup>222) 223)</sup>と、電流が流れることで生じるジュール熱だ。電極反応で生じる熱は、インターカレーション(S540)というリチウムイオンが電極材料に吸収されるときに発する熱である。充電時には負極にインターカレーションが生じ、負極は発熱する。一方、正極は脱リチウム(脱インターカレーション)を起こし吸熱する(S541)<sup>224)</sup>。放電時は逆に正極で発熱反応となり、負極は吸熱反応となる。正極と負極では、正極の反応熱の方が少し大きいので、電池全体で見れば充電時は吸熱反応、放電時は発熱反応となっている。このような微妙な反応熱を精度良く測定する為には、マイクロカロリメーターという装置を使う(S542)。マイクロカロリメーターは電池を充放電させながら、その際の熱量の出入りを正確に測定出来る装置である。

スマホやモバイルバッテリーを充電するとデバイスが熱くなるのを感じた経験が誰にもあると思うが、この電極反応では充電時に吸熱になる筈なので、違和感があるだろう。これは電池における熱挙動のもう一つ、ジュール熱による物だ(S543)。ジュール熱は電流が抵抗のある物質に流れると、その電流量の2乗と抵抗値に比例した熱が発生する事に起因している(S544)<sup>225)</sup>。

充電でも放電でも電流が流れる事には変わらない。電池セル内では集電箔や導電助剤にも電流(電子)が流れるが、他にも周辺回路なども発熱するため、比較的大きな熱が発生する事になる。

ジュール熱は電流の2乗に比例して発熱し、抵抗に比例して発熱する。抵抗は抵抗体の長さに比例し断面積に反比例する。電力が大きくなるほど、太いケーブルや、バスバーなどの導電路を太くするのはこの抵抗値を下げ、発熱を抑えたいからである。発熱のエネルギーは電気のロスとして充放電の効率を下げてしまうので、低抵抗化は設計上、非常に重要なポイントである(S545)。

車載電池の高電圧化が一つのトレンドになっているのは、「同じ電力ならば、電圧が高い方が電流を小さく出来る」という原理を利用し、低電流化による効率向上(ジュール熱に