

【技術分類】 1 - 1 - 2 エネルギー関係 / 電源セル / 二次電池

【 F I 】 G04C10/00, G04G1/00, 310

【技術名称】 1 - 1 - 2 - 1 MT・リチウムイオン電池

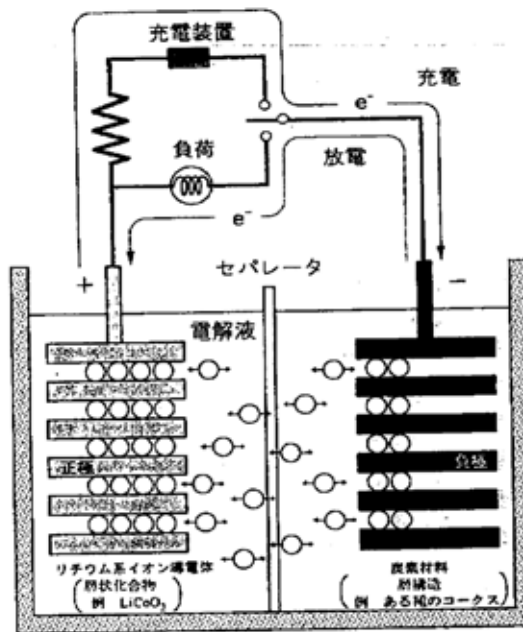
【技術内容】

ソーラーウォッチなど、充電機能を備えた時計に用いられる二次電池であって、正極及び負極にリチウムを電気化学的にドーピング（挿入）、脱ドーピング（引き抜くこと）ができる材料を使用し、負極にドーピングされたリチウムがイオン状態で存在することを特徴とする電池に関する技術である。

図1にリチウムイオン二次電池の充放電の原理図を示す。充電時には、正極のリチウム層状化合物からリチウムが脱ドーピングされ、負極の層状材料にドーピングされる。放電では逆に負極のリチウムが脱ドーピングされ、正極にドーピングされる。この電池では負極にドーピングされたリチウムはイオンの状態で存在していることが特徴である。

金属リチウムを負極に利用して、エネルギー密度の高い二次電池を開発する試みはリチウムイオン二次電池の開発以前から行われていたが、充電により負極に樹枝状のデンドライド結晶が析出し、内部ショートの原因や容量劣化の原因となるなどの問題があった。またサイクル特性や急速充電特性にも問題があった。リチウムイオン二次電池では、カーボンなどの負極材料をホストとして、リチウムを間接的に利用することにより、上記の問題を解決している。

【図】 図1 リチウムイオン二次電池の充放電の原理図



出典 1、「20 頁 図2. リチウムイオン二次電池の原理」

リチウムイオン二次電池の正極・負極材料、電解質には多くの種類が使用され研究されているが、代表的なものを表1に示す。これらの材料を用途により、電圧、温度範囲、サイクル特性などを考慮して組み合わせて使用する。

【表】表1 正極・負極材料及び電解質の種類

正極・負極活物質の種類						電解質の粘度・導電率 PC:DME 1:1 1M水溶液 (25° C)			
		材料	電位 V vs Li	反応電子 数 (e)	容量密度 (mAh/g)	電解質	粘度 (cP)	導電率 x10-3s/cm	備考
正極	4V級	LiCoO2	4	0.5	137	LiBF4	1.99	9.46	コイン円筒BR
		LiNiO2	4	0.5	137	LiCF3SO3	2.22	6.12	円筒CR
		LiMn2O4	4	0.5	74	Li(CF3SO2)2N	2.55	12.6	高分子固体電解質
	3V級	V2O5	3.2	1	147	LiSO2(CF2)4SO2N	3.14	10.2	
		Li2MnO2	2.8	0.5	148	LiClO4	2.32	13.5	コインCR
負極	酸化物	Nb2O5	1.5	2	202	LiAsF6	2.61	14.8	有毒
		Li2TiO4	1.5	1	175	LiPF6	2.54	15.3	リチウムイオン
		Li2Fe2O3	0.5	1	133				
		Li2MnN4	1.2	1.25	210				
	窒素化合物	Li3FeN2	1.2	0.75	192				
		Li3-xCoxN	1.2	1	480				
		カーボン	Li2C6	0.1	1	360			

出典 2、「35 頁 表2 リチウムイオン二次電池用正極・負極物質の種類及び電解質の種類」

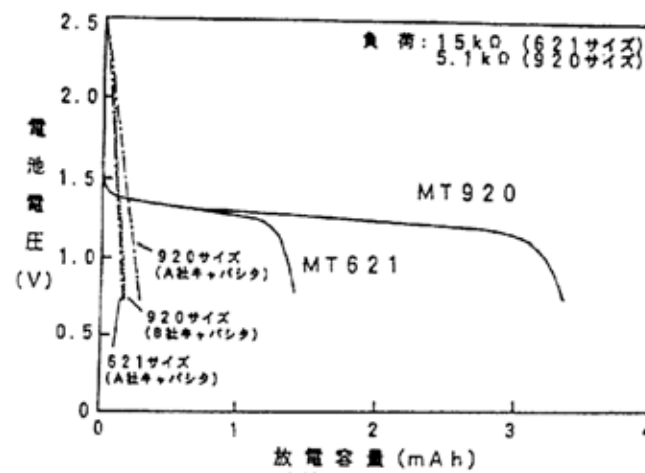
ウオッチ用の二次電池としては、チタンリチウムイオン二次電池 (MT) がある。これは電圧 1.2V 程度であるが、サイクル特性に優れており 3,000 回以上の充放電が可能である。このため、太陽電池や自動巻き発電と組み合わせて利用されている。正極にマンガン系の Li_xMnO_y、負極にチタン化合物 Li [Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄、電解液に LiPF₆/PC - DME を使用したものが製品化されており、その特性例を表 2 に示す。同様の用途で使用する大容量キャパシターとくらべて、10 倍程度の容量密度となっており、放電特性の比較を図 2 に示す。

【表】表2 チタンリチウム二次電池の特性例

項目	内容
寸法 外形	6.8mm
厚み	2.1mm
公称電圧	1.5V
公称容量	1.2mAh
推奨負荷	<0.3mA
電池重量	0.3g
充放電サイクル寿命	>500回 (期待値)
温度	-20~60°C

出典 2、「42 頁 表6 MT621 の定格」

【図】図2 チタンリチウムイオン二次電池とキャパシターの放電特性比較



出典2、「42頁 図11 MTとキャパシタの放電カーブの比較」

【出典／参考資料】

出典1：「高性能小型二次電池の動向」,「マイクロメカトロニクス Vol.42 No.3」,「1998年9月」,
「西美緒（ソニー）著」,「日本時計学会発行」,18 - 23 頁

出典2：「小型リチウムイオン電池の最近の動向」,「日本時計学会誌 No.156」,「1996年3月」,「小柴
信晴（松下電池工業）著」,「日本時計学会発行」,32 - 50 頁

【技術分類】 1 - 1 - 2 エネルギー関係 / 電源セル / 二次電池

【 F I 】 G04C10/00, G04G1/00, 310

【技術名称】 1 - 1 - 2 - 2 ニッケル水素電池

【技術内容】

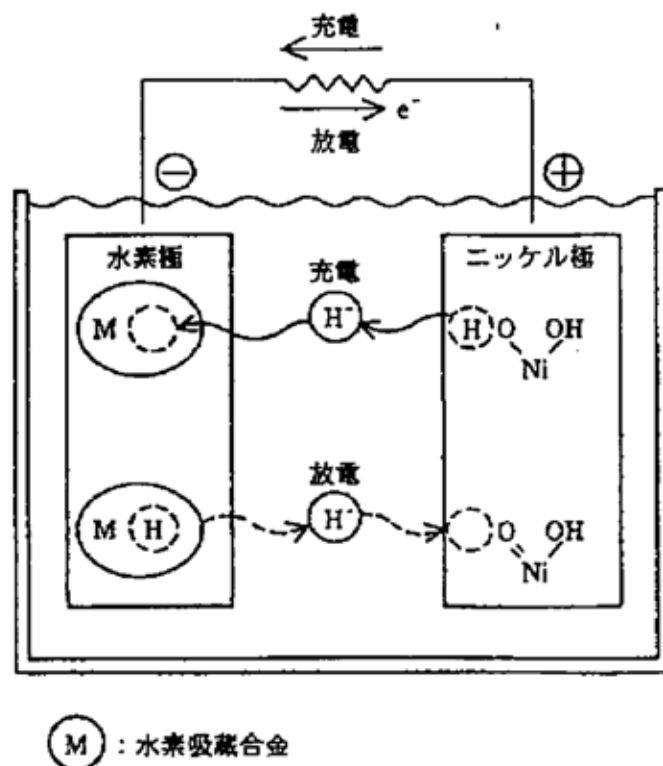
クロックサイズの時計に用いられる二次電池であって、乾電池と同様の外形をしていて、負極に水素吸蔵合金を用いることにより、気体である水素を負極活物質として利用する電池の技術である。

図 1 にニッケル水素二次電池の原理図を示す。正極は水酸化ニッケル、負極は水素吸蔵合金で構成されている。表 1 に示すように水素は重量放電容量密度が非常に大きい。水素吸蔵合金は 7.5cc の容積で 10,000cc 程度の水素を吸蔵できるので、これを陰極に用いることで、気体である水素を性能の高い負極活物質として利用できる。ニッケル水素電池の体積エネルギー密度は、ニッケルカドミウム電池より大きく、リチウムイオン電池と同程度である。充放電特性はニッケルカドミウム電池とほぼ同じであり、カドミウムのような有害物質を含んでいない。

リチウムイオン電池と比較した場合、ニッケル水素電池は、重量エネルギー密度が 60～70 パーセントであり軽量化が求められる用途には適さないこと、メモリー効果があることが欠点である。

さらに高温（40 度以上）で急激な容量劣化があり、改善が進められている。

【図】図 1 ニッケル水素二次電池の原理図



出典 1、「19 頁 図 1. ニッケル水素二次電池の原理」

【表】表 1 電池負極材料の電気化学的特性

表 1 電池負極材料の電気化学的特性

	標準単極 電位/V	密度/kg・m ⁻³	重量放電容量 密度/Ah・kg ⁻¹	体積放電容量 密度/Ah・dm ⁻³
リチウム	-3.05	530	3,860	2,060
ナトリウム	-2.71	970	1,170	1,130
アルミニウム	-1.66	2,700	2,980	8,050
亜鉛	-0.76	7,140	820	5,860
鉄	-0.44	7,850	960	7,550
カドミウム	-0.40	8,650	480	4,120
鉛	-0.13	11,400	260	2,940
水素	0		26,600	

出典 1、「18 頁 表 1 電池負極材料の電気化学的特性」

【出典 / 参考資料】

出典 1:「高性能小型二次電池の動向」,「マイクロメカトロニクス Vol.42 No.3」,「1998 年 9 月」,「西美緒(ソニー)著」,「日本時計学会発行」, 18 - 23 頁