

海外調査報告：

# 第14回リチウム電池国際会議(IMLB2008)参加報告



バッテリー技術部長 荒川 正泰

## 1. はじめに

リチウムイオン電池は携帯電話用電源としてよく知られているが、近年、自動車用や電力貯蔵用の電源としても注目されている。リチウムイオン電池の高性能化、安全性・信頼性の技術動向調査を目的に、2008年6月22日から27日にかけて、中国の天津経済技術開発区（TEDA（泰達）、Tianjin Economic-Technological Development Area）（図1）にある天津万麗泰達酒店（Renaissance Tianjin TEDA Hotel）（写真1）で開催された、The 14th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2008)に参加した。同会議で最新の技術開発動向に関する情報を収集したので、本報告でその概要といくつかのトピックスを紹介する。

## 2. IMLB2008の概要

International Meeting on Lithium Batteries (IMLB) は、リチウム電池に特化し、材料から応用、信頼性、各国の開発計画まで幅広い分野を対象とする、隔年開催の国際会議であり、アメリカ、ヨーロッパ、アジアの3地区で順繰りに開催される。会議は開催地の組織委員会に加え国際組織委員会が中心となり運営され、今回の14回会議では中国の Tianjin Institute of Power Sources (TIPS) と China Industrial Association of Power Sources (CIAPS) が共催した。

IMLB2008は、参加者が1,000名を超す非常に大きな会議であった。総発表件数は617件と多く、オーラル発表はシングルセッションで各分野における第一人者の講演に限られ、あとの発表はポスター発表となった。国別講演件数・分野別発表件数を図2に示す。発表件数は開催地である中国が一番多く208件、日本が107件、韓国69件、米国57件で、その他台湾、フランス、ドイツ、イスラエル等の発表があった。近年、リチウムイオン電池の分野で躍進が著しい中国、韓国、台湾の発表件数が増加しているのが特徴的であった。分野別では、負極材料に関する発表が222件と最も多く、安全性や容量向上の観点か

ら多くの研究がなされていた。次は正極材料が121件で、オリビン系や3元系の材料について多くの発表があった。電解液材料は116件で、安全性の高い新規材料に関する発表が多かった。全体としては、材料のナノ制御と、オリビン系材料に関する研究が目立った。

また、NTTファシリティーズから“Deterioration Estimation of Lithium-ion Cells in DC Power Supply-Systems and Characteristics of 400-Ah Lithium-ion Cells” および “Characteristics of Lithium-Ion Battery with Non-Flammable Electrolyte” の2件の発表があった。

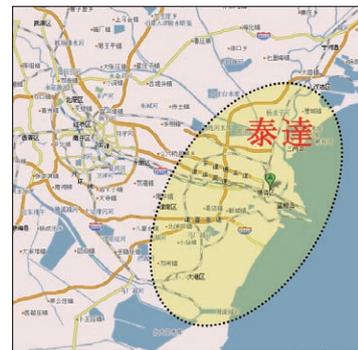


図1 泰達および天津万麗泰達酒店の位置



写真1 国際会議の会場となった天津万麗泰達酒店の外観

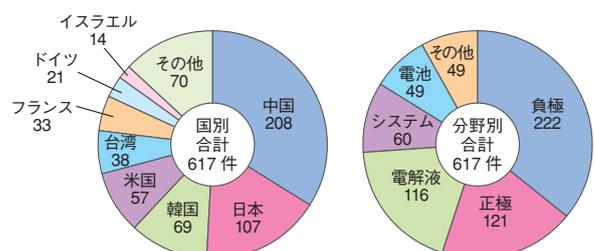


図2 IMLB 2008における発表の国別および分野別件数

### 3. トピックス

#### 3.1 Metal-Organic Frameworks Electrodes <sup>1)</sup>

リチウムイオン電池が広く使われるようになると、材料となる資源の埋蔵量や、資源のリサイクルが大きな問題となってくる。次世代のよりグリーンなリチウムイオン電池の材料として、Metal-Organic Frameworks 電極について報告した。

FeIII (OH)<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub>[O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>] (MIL-53 (Fe)) は2.6V (Li<sup>+</sup>/Li) で0.6Liを挿入脱離できる。ただし体積エネルギー密度が小さいので、この物質に図3に示すようなレドックスセンターになるような物質を挿入することによってさらにエネルギー密度を向上させることができた<sup>2)</sup>。

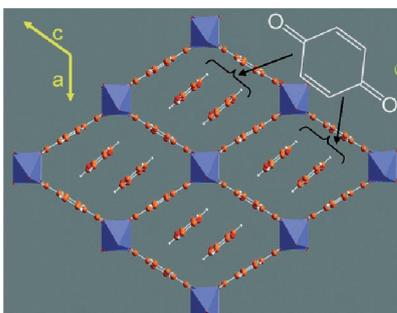


図3 ベンゾキノン挿入した MIL-53 (Fe) の構造

#### 3.2 Nano-graphite Electrodes <sup>3)</sup>

リチウムイオン電池におけるリチウムの移動に伴う内部抵抗を低減するため、写真2に示すようにグラファイト材料をポリゴンタイプのナノ粒子化することにより特性改善を図った。ナノ粒子化することにより表面積は増大したが、ナノカーボンの表面がベーサル面で覆われているため、電解液の分解が抑制され優れたサイクル特性を示すとともに、ナノ化による優れたレート特性も示した。

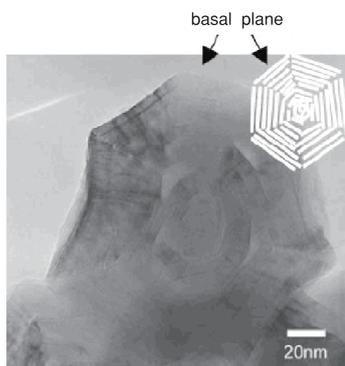


写真2 グラファイトナノ粒子のTEM像

#### 3.3 Sn-Co-C Anode Material <sup>4)</sup>

Nexlion (SONY) で実用化されている合金負極 (Sn-M-C:M は遷移金属) について、幅広い検討を行った。Nexlion で用いられている、Sn-Co-C系合金は、広い組成範囲で、スパッタ、ボールミル、機械的 attriting (摩擦) 法等種々の方法でアモルファス化する特殊な合

金系であることが分かった。これは、拡散し易い Sn を Co でアンカー止めしているためであるとしている。高価な Co の代わりに Fe を用いたケースでは、アモルファス化はしなかった。目標は、600-700mAh/g のエネルギー密度をもつアモルファス状 Sn<sub>30</sub>Co<sub>30</sub>C<sub>30</sub>を開発することで、機械的摩擦法で作製したアモルファス様 Sn<sub>30</sub>Co<sub>30</sub>C<sub>40</sub>は、500mAh/g の容量を持ち、不可逆容量が 50mAh/g で、100回以上のサイクルでも容量低下はない。ARC による安定性試験では、既存の炭素材料に比べ安定であることが確認された。

#### 3.4 Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> Cathode Material <sup>5), 6)</sup>

次世代の高エネルギー密度正極材料として Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> が期待される。ゾルゲル法で作製した Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> は、図4に示すように、C/16では160mAh/g のエネルギー密度を示すが、電流密度を上げていくと容量低下が大きくなる。これは電子導電率が小さいためである。一方、充放電サイクル特性は良好で、100サイクル以上で容量低下は見られなかった。また、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> と電解液の安定性に関する試験では、高い安定性が確認された。

一方、Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> で1電子以上の Li がサイクル可能かどうか問題となっている。図5から、Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> は可逆であるが、Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> は4.5V まで充電電圧を上げると、構造が壊れ非可逆となることが分かる。

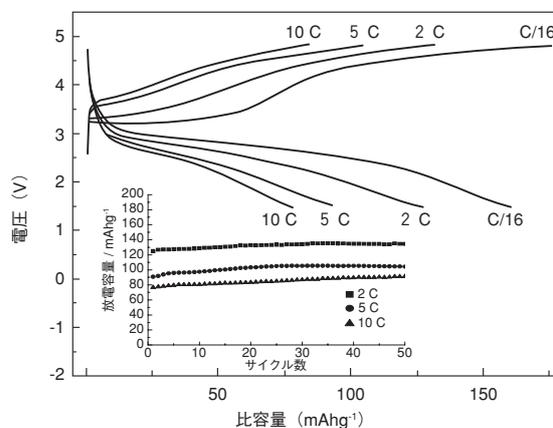


図4 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> のレート特性とサイクル特性

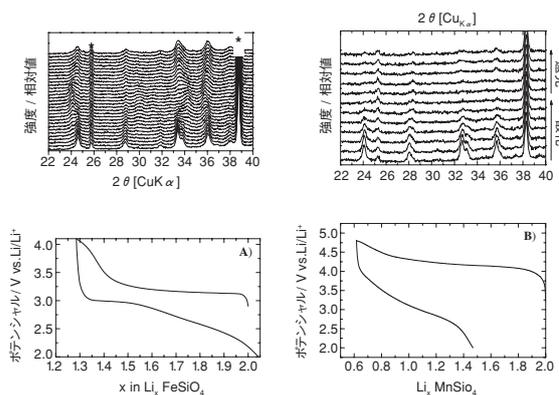


図5 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> (a) と Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> (b) の in-situ XRD

### 3.5 Safety Characteristics of LiFePO<sub>4</sub><sup>7)</sup>

LiFePO<sub>4</sub>は熱的に安定なので、HEV等ハイパワー用途のリチウムイオン電池材料として期待されている。8AhのLiFePO<sub>4</sub>/グラファイト系電池(電解液は、1M LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC/DEC)を作製し、短絡、過充電等の試験を行った(図6)。図より電池の安全性が確認できた。

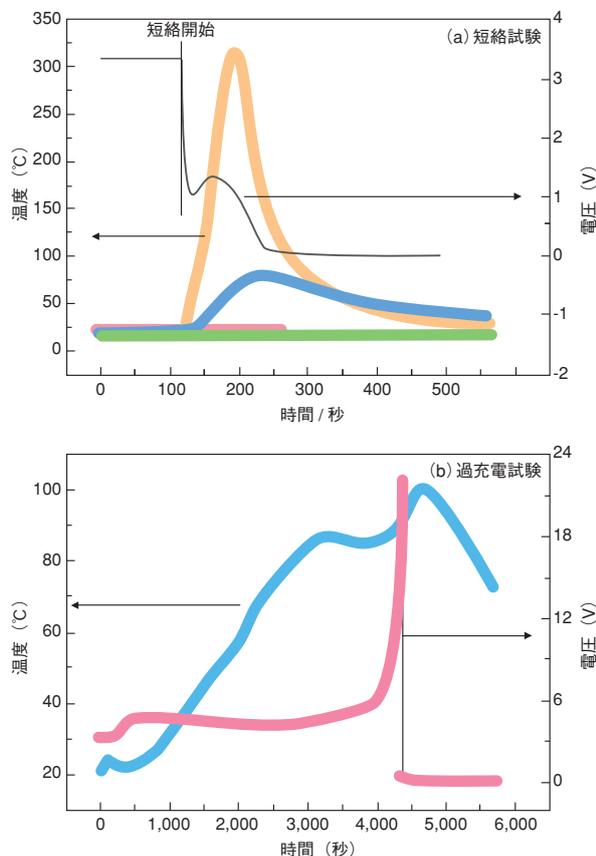


図6 短絡試験(a)および過充電試験(b)結果

### 3.6 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub> Electrolyte<sup>8)</sup>

Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>は500℃まで安定で、レドックスシャトルにもなるので、新規の電解質として注目されている。Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>を溶質に用いた電解液の特性を調べた。ECと鎖状カーボネート混合溶媒に溶解させた場合、図7に示すように、0.3~0.4Mで導電率は最大となった。LiPF<sub>6</sub>を溶質とした場合に比べると、高率放電性能や、低温特性がやや劣る。保存特性は、LiPF<sub>6</sub>と同程度であった。

### 3.7 3V Li-ion Battery<sup>9), 10)</sup>

Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub>は、プラトー電圧が4.75Vで135mAh/gの容量を持つ正極である。これとLi[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>(LTO)を組み合わせた3V系電池を作製し寿命特性を調べた。結果を図8に示す。LiNiMOを正極とする場合は、電解液の分解による劣化が想定されたが、欠陥の少ない結晶を作製することにより、電解液の分解を抑制し、2,000サイクルが可能であった。

また、HEV用のシステムとしてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LTOシステ

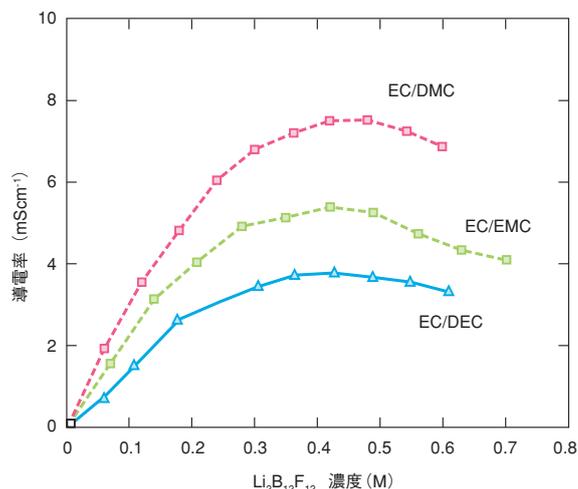


図7 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>を溶質に用いた電解液の導電率特性

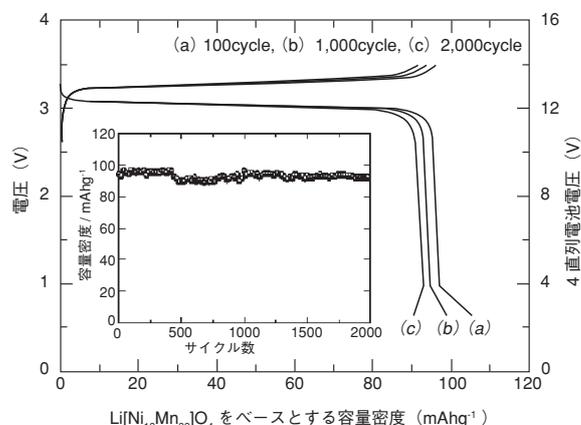


図8 LiNiMO/LTO電池のサイクル寿命特性

ムの研究が行われている。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はAlドープ等でMn溶出を抑制したが、負極の反応を抑制するため、ナノ化したLTOを負極に用いた。充放電サイクル特性を図9に示す。極めて良好なサイクル寿命特性が得られている。この他、溶質にLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>を用いてもサイクル特性が改善することが報告された。

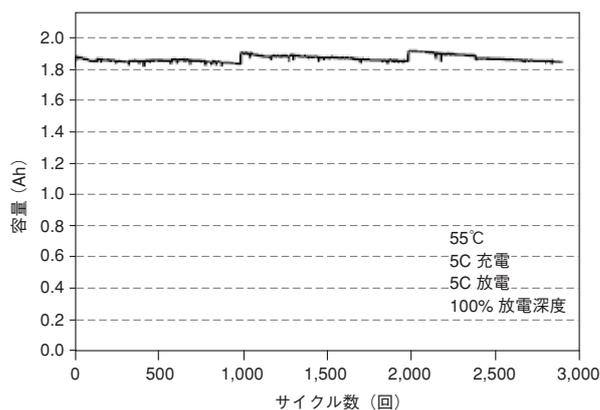


図9 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LTO電池のサイクル寿命特性

### 3.8 Safety Testing Method<sup>11), 12)</sup>

電池の内部短絡を模擬する試験方法として Blunt Nail Crush (BNC) Test を検討している。BCN テストとは、先端を丸くした直径 3 mm の釘を、電池電圧が OCV から 100mV 低下するまで、0.1mm/s のスピードで圧力を加え微小短絡を起こす試験である。試験の様子を写真 3 に示す。この方法は通常の釘刺し試験と異なり、写真 4 に示すような 1 層のみの短絡を実現できるため、より実際の微小短絡現象に近い厳しい試験が可能となる。

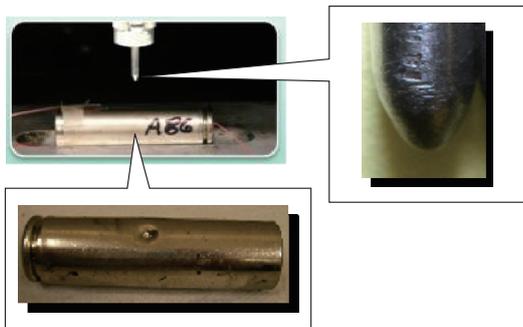


写真 3 BNC テストの概要

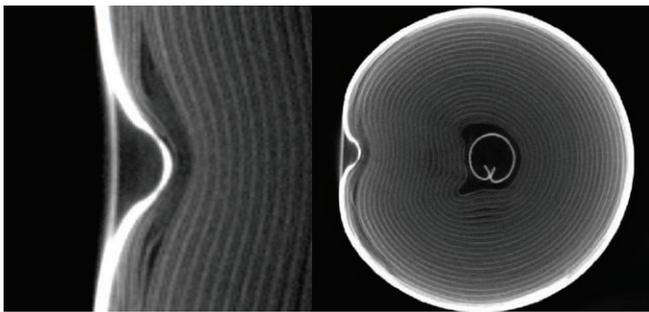


写真 4 BNC 試験による単層短絡の様子

## 4. おわりに

第14回リチウム電池国際会議に参加して痛切に感じたことは、韓国、台湾、中国等アジア各国における研究開発の進展であった。国際会議期間中に、天津力神電池工場を見学する機会を得たが、日本から輸入したと思われる製造装置を駆使した電池開発体制には、目を見張るものがあった。また、10年前は専ら携帯機器用途であったリチウムイオン電池が、自動車用途として大型化、高出力化の方向性が色濃く出ており、その延長線上にナノ構造化等、最先端の研究開発テーマがあって開発競争にしのぎが削られている印象を強く受けた。一方、高エネルギー密度化や大型化、高出力化に伴い安全性もますます重要な課題となっており、材料や試験法等、多方面からのアプローチが行われているが、未だ絶対的な技術は生まれていないようである。

NTT ファシリティーズ総研では、リチウム電池の安全性試験設備を千葉県野田市に開設し、種々の試験を行っている。今後、この分野においてリチウムイオン電池の発展に寄与できれば幸いである。

### [参考文献]

- 1) J-M Tarascon et al. , "From Inorganic to Hybrid and Organic Electrodes for Li-Ion Batteries " , The 14th International Meeting on Lithium Batteries Meeting Abstracts, No.3 (2008) .
- 2) G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. F rey and J.-M. Tarascon, "Influence of the Benzoquinone Sorption on the Structure and Electrochemical Performance of the MIL-53 (Fe) Hybrid Porous Material in a Lithium-Ion Battery " , Chem. Mater., 21 (8) , 1602 (2009) .
- 3) Z. Ogumi et al. , "Nano-Graphite as Negative Electrode for Lithium Ion Batteries " , The 14th International Meeting on Lithium Batteries Meeting Abstracts, No.9 (2008) .
- 4) J. R. Dahn et al. , "Preparation, Structure, Electrochemistry and Safety of Sn-Co-C Electrode Materials", ibid. , No. 18 (2008) .
- 5) Y. Yang et al. , "Orthosilicates as Cathode Materials for Lithium Ion batteries", ibid. , No. 34 (2008) .
- 6) R. Dominko et al. , " Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M=Mn and/or Fe) as a Cathode Materials for Li-Ion batteries", ibid. , No. 36 (2008) .
- 7) H. Cao et al. , " Studies on Power and Safety Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Batteries for HEVs", ibid. , No. 46 (2008) .
- 8) J. Arai et al. , " Electrochemical Properties and Battery Performance of Electrolyte Containing Lithium furuorodecaborate, Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>", ibid. , No. 51 (2008) .
- 9) T. Amazutsumi et al. , " 3V Lithium-ion Battery Consisting of Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub> and Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>", ibid. , No. 54 (2008) .
- 10) K. Amine et al. , " Advanced High Power and High Energy systems for HEV and PHEV", ibid. , No. 66 (2008) .
- 11) A. Wu et al. , " A Reliable Test Method to Simulate Internal Short of Lithium Ion Batteries", ibid. , No. 97 (2008) .
- 12) " UN Transportation Tests and UL Lithium Battery Program " , Underwriters Laboratories Inc. November 11, 2008