

海外調査報告：

# 216th ECS Meeting に見る リチウムイオン電池開発の動向



EHS&S 研究センター上級研究員 兼 バッテリー技術部長 荒川 正 泰

## 1. はじめに

NTT ファシリティーズ総合研究所では、NTT ファシリティーズ研究開発本部および新神戸電機と共同でフロー用大型リチウムイオン電池の開発を進め、200Ah 級電池を開発した<sup>1)</sup>。開発したリチウムイオン電池の寿命劣化の原因について報告するとともに、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、2009年10月4日から9日にかけて、ウィーンのアustria Center Vienna (図1) で開催された、The 216th ECS Meeting に参加し、最新の技術開発動向に関する情報を収集した。本報告では同会議の概要と、いくつかのトピックスを紹介する。



図1 Austria Center Vienna の外観

## 2. 216th ECS Meeting

ECS meeting は、米国電気化学会が主催する電気化学分野では世界最大の会議であり、通常はアメリカ国内およびカナダで、春と秋の年2回開催されているが、日本やヨーロッパの学会と共同で開催されることがある。第216回会議は、2003年のパリ会議の後、6年ぶりにオーストリアのウィーンで開催されたヨーロッパでの会議であり、アメリカ、ヨーロッパ各国はもちろん、日本や韓国、中国等アジアからの参加者も多く、1,000名以上の参加と世界各国からの製品展示があった。

総発表件数は3,225件と非常に多く、44のシンポジウムテーマに分かれて会議が行われた。分野別講演件数および電池に関する講演の分野別発表件数を図2に示す。電池関連の講演が全体の43%を占め、その電池分野の中でも、固体酸化物形燃料電池や、固体高分子形燃料電池等の燃料電池関連の講演が56%と多く、次いでリチウム電池関連の講演が24%であった。

筆者は主に、シンポジウム B-5 Rechargeable Lithium-Ion Batteries (充電式リチウムイオン電池) において、共同開発関連の論文の発表(発表者はNTTファシリティーズ研究開発本部の辻川主任研究員)および情報の収集を行った。シンポジウム B-5では、正極材料

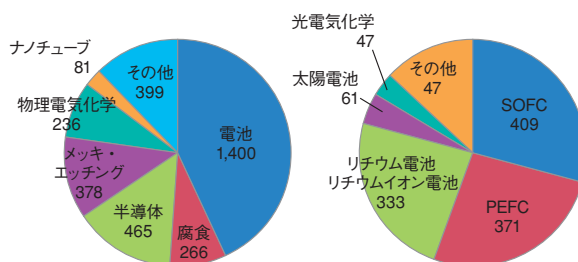


図2 216th ECS Meeting における発表の分野別件数 (左) と、電池分野の発表件数 (右)

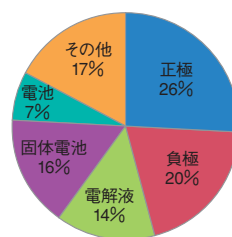


図3 シンポジウム B-5における発表の分野別の割合

に関する報告が最も多く、次いで負極、電解液の順であった。正極ではオリビン系や3元系の材料について多くの発表があった(図3)。

## 3. 共同開発の発表内容

発表論文の題名は“A Study on the Cause of deterioration in Float-charged Lithium-ion Battery”で、共同開発した電池の寿命劣化原因に関する考察について報告した。

通信用の電池には、現在鉛蓄電池が用いられているが、より高エネルギー密度を有し設置面積を少なくできるリ

チウムイオン電池の適用が期待される。安全性と電圧平坦性の要求から、マンガンスピネル系材料を正極活物質としてリチウムイオン電池の開発を行っているが、フロート充電時に容量の劣化が見出された。そこでフロート充電における劣化について解析を行った。50℃で400日以上フロート充電した電池を分解し、電極と電池の劣化状況を調べると、図4に示すように、正極の劣化に比べ負極の劣化が大きく、かつ電池では電極の劣化以上の容量低下が起こっていた。このことから、電池の容量低下は、図5に模式的に示すように、電極の劣化ではなく、可動Liイオン量の減少が主原因であるものと推定された。また、この可動Liイオン量の減少をもたらす原因は、負極における保護膜生成等によるLiイオンの消費であり、この反応が正極から溶出したMnイオンの負極への析出により、助長されている可能性についても考察した(図5)。

## 4. トピックス

シンポジウムB-5で発表された、いくつかのトピックスを紹介する。

### 4.1 Non-Flammable Electrolyte<sup>2)</sup>

γ-ブチロラクトン (GBL) は、リチウム電池の電解液としては比較的ポピュラーな溶媒であるが、炭酸エチレン (EC) と炭酸プロピレン (PC) の混合溶媒に第3成分としてGBLを入れると、難燃性が増加すると報告。溶質としてはLiPF<sub>6</sub>よりも、LiBF<sub>4</sub>の方が安定であるとのことであった。900mAhの18650型円筒電池による試験では、過充電試験で発火するが30秒で消火する。300℃の加熱テストで、小さな炎が観測されたレベルと報告。一方、寿命や放電特性については、GBLを添加しない系と同等である。図6に充放電サイクル特性を示す。講演後個別に話を聞いたが、GBLの性質として難燃性があるというのみで、詳細についてはわからなかった。

### 4.2 Flame Retardant Additives<sup>3)</sup>

NASAでは広い温度範囲で動作する宇宙用のリチウムイオン電池を開発しているが、安全性確保のため、リン酸系難燃性添加剤の検討を行った。トリフェニルホスフェイト (TPP)、トリブチルホスフェイト (TBP) 等を添加し、電池特性と難燃性を調べた。特にTPPは良い特性を示していた。また、電解液の共溶媒として、2,2-トリフルオロエチルブチレート (TFEB) のようなフッ素化エステルを加えた系では難燃性がより向上した。

### 4.3 Metal Substitution in Spinel Lithium Manganese Oxide<sup>4,5)</sup>

リチウムマンガンスピネル系の正極材料は、構造の不

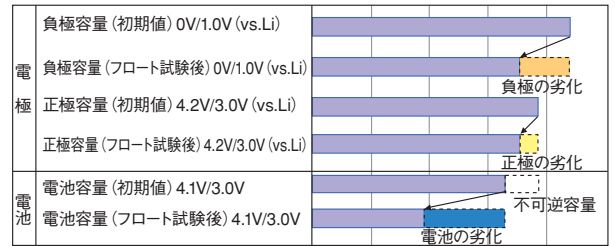


図4 電極および電池の劣化状況

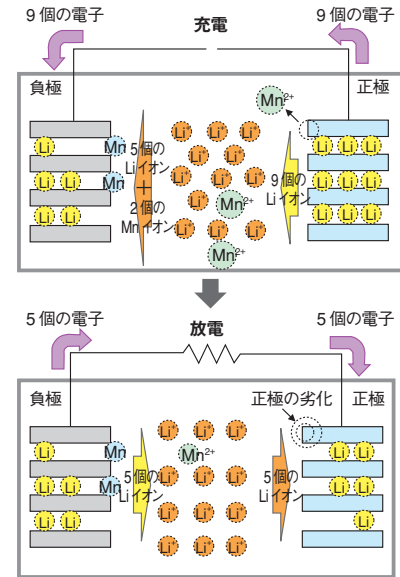


図5 電池容量劣化のモデル

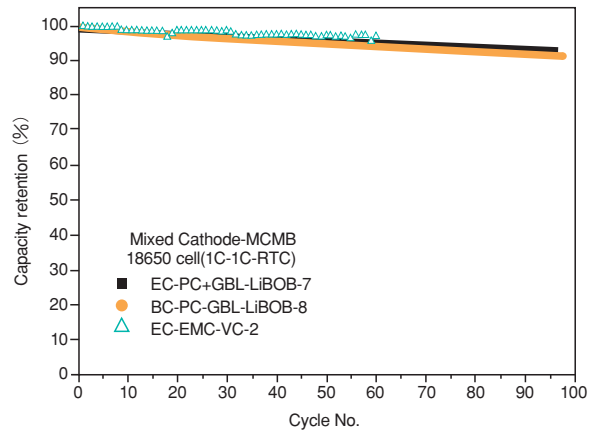


図6 電池の充放電サイクル特性

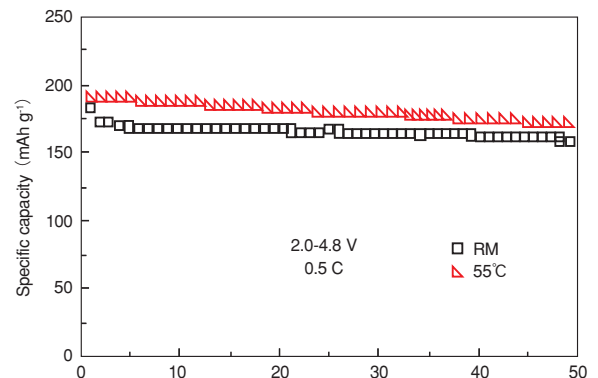


図7 LiMn<sub>1.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>の充放電サイクル特性

安定性によりマンガンが正極中に溶出し、劣化を引き起こすことが知られている。我々も、マンガンの一部をマグネシウムで置換することにより、特性が改善することを報告している<sup>6)</sup>が、チタンやスズの置換でも、寿命特性が向上するという報告があった。図7に示すように、マンガンの0.8モル%をチタンで置換した正極材料では、50℃の温度においても、良好な充放電サイクル特性を示した。また、パルスレーザーデポジション (PLD) で作製したマンガンの一部をスズで置換した薄膜を用いた電池では、10Cの電流密度サイクルでも良好なサイクル特性を示した。

#### 4.4 Metal Substitution Effect on Thermal Performance<sup>7)</sup>

市販のリチウムイオン電池で広く使用されているLiCoO<sub>2</sub>正極では、充電時に熱安定性が低下することが知られている。コバルトの一部をアルミニウムやマグネシウムで置換した正極について熱安定性を調べたところ、図8に示すように、アルミニウムで置換した材料は熱安定性が著しく向上していることがわかった。ただし、アルミニウム置換によって容量が低下するため、トレードオフの関係といえる。

#### 4.5 Inhibition of Li Dendrite Formation<sup>8)</sup>

リチウム金属を負極に用いる電池では、電池の充電により負極上に樹枝状のリチウム金属が析出し、サイクル寿命を低下させるとともに、熱安定性も低下させる。リチウム表面にポリマービーズを用いて三次元的に整列したマイクロポアを形成し、それを通してリチウムを充放電することにより、デンドライト生成を抑制して良好なサイクル特性を実現した (図9)。

#### 4.6 Storage Characteristics<sup>9)</sup>

SAFT社製の宇宙用DD型電池(9.5Ah)を50%の充電状態で、55, 40, 20, 10, 0, -20℃の温度条件で保存し、容量推移と抵抗の増加を測定した。SEIの成長による抵抗増加の関係を使い、9年のデータから15年の容量を計算した(図10)。20℃16年で80%の容量を維持できる見通しである。

#### 4.7 Na Ion Cell<sup>10)</sup>

ナトリウムはリチウムよりも資源が豊富であり、ナトリウムイオン電池ができればインパクトは大きい。負極材料が見出されていなかった。その意味で、ハードカーボンでナトリウムの挿入脱離が可能になった意味は大きい。図11に示すように、NaClO<sub>4</sub> PC 電解液を用いた系で、100サイクル以上の充放電を確認している。

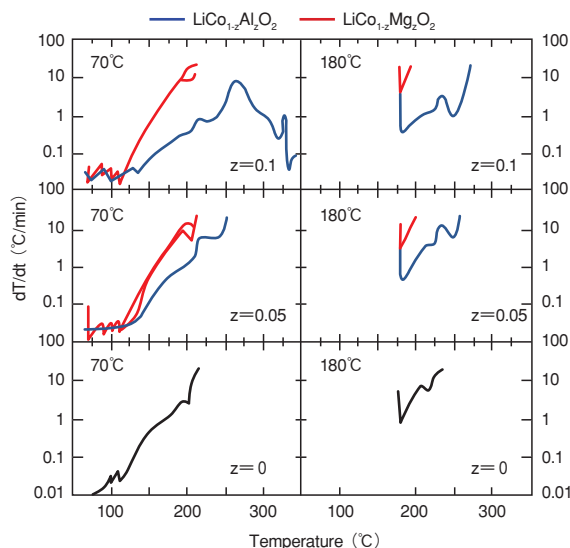


図8 LiCo<sub>1-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>の温度と自己発熱との関係

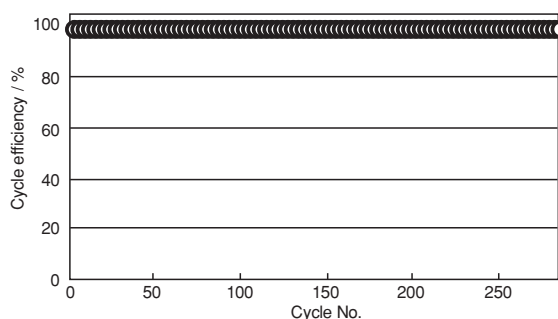


図9 リチウム金属負極の充放電特性

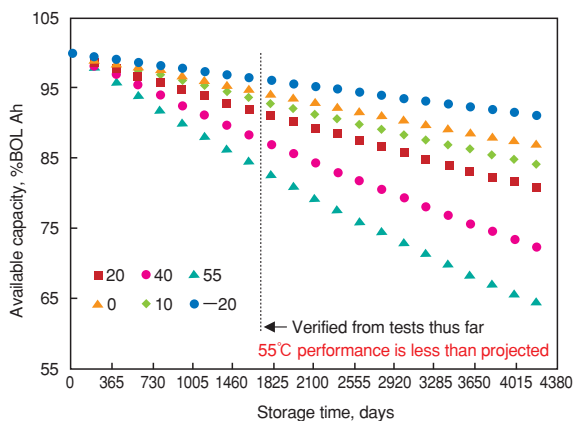


図10 実測値から外挿したリチウムイオン電池の容量推移

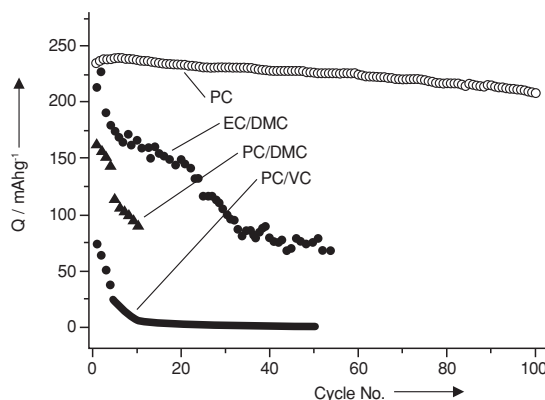


図11 ハードカーボンを用いたサイクル特性

## 5. おわりに

今回の会議では、NTTファシリティーズと新神戸電機との共同開発によるリチウムイオン電池の特性についてその進捗状況を報告したが、発表が会議最終日の午後のセッションであったにもかかわらず、多くの聴衆と活発な議論が交わされ、十分アピールできたものとする。

また、ナトリウムイオン電池の可能性や、リチウム金属電池の可能性が示唆される基礎研究など、興味深い発表が多かった。一方で、宇宙用電池の長期保存データが出てくる等、世界的により広範囲なリチウム電池の適用が、着実に検討されている印象を受けた。今後、リチウムイオン電池の通信用途への適用に向けた基礎データの取得等貢献していきたい。

加えて、当社では一昨年、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、種々の試験を行い実績を伸ばしている。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) 日本経済新聞, 2010. 3. 7
- 2) Dmitry Belov, D.T.Shieh and Mo-Hua Yang, "Evaluation of the GBL Based Electrolyte for Li-ion Battery as a Non-Flammable Alternative", 216th ECS Meeting Abstracts, 508, 2009
- 3) K.A.Smith et al., "Evaluation of Electrolytes Containing Flame Retardant Additives in  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  and  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ -Based Li-Ion Sells", *ibid.*, 511, 2009
- 4) G.N.He et al., "Spinel  $\text{LiMn}_{2-x}\text{TixO}_4\text{-yFy}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.8, 0 \leq y \leq 0.2$ ) with Enhanced Cyclability as Cathode Materials for Li-ion Batteries", *ibid.*, 575, 2009
- 5) Ji-Won Choi et al., "Effect of Sn substitution in spinel lithium manganese oxide thin films", *ibid.*, 482, 2009
- 6) 辻川知伸, 藪田火峰, 松下傑, 荒川正泰, 林晃司, "マンガン系正極材料を使用したリチウムイオン電池の寿命特性", 電子情報通信学会2009ソサエティ大会講演論文集, B-9-2, 2009
- 7) Fu Zhou et al., "Comparison of Al and Mg substitution effect on the thermal performance of positive electrode materials", 216th ECS Meeting Abstracts, 629, 2009
- 8) H.Munakata et al., "Three-dimensionally Ordered Structures for Inhibition of dendrite formation on lithium metal electrode", *ibid.*, 632, 2009
- 9) B. V. Ratnakumar, et al., "Storage Characteristics of Lithium-Ion Cells", *ibid.*, 705, 2009
- 10) S. Komaba et al., "Advanced Carbon Anode for Na-Ion Batteries", *ibid.*, 684, 2009