

海外調査報告：

リチウム電池国際会議(IMLB2010) 参加報告



EHS&S 研究センター上級研究員 兼 バッテリー技術部担当部長 松島敏雄

1. はじめに

昨年、モンリオール（カナダ）で開催された、第15回リチウム電池国際会議（The 15th International meeting on Lithium Ion Batteries (IMLB 2010)、開催期間：2010年6月27日～7月2日）に参加し、市販リチウムイオン電池の使用後の特性変化に関する論文発表と、本電池の開発状況について動向調査を行ったので、報告する。

2. 会議概要

会議は、モンリオール中心街に位置する Fairmont The Queen Elizabeth Hotel（図1、2）を会場として開催された。会議の構成は、口頭発表とポスター発表のセッションに分かれており、すべてシングルセッションの形式で行われた。日中時間帯は口頭発表のセッションに当てられ、ポスター発表のセッションは、夜間時間帯（18:30～21:30）に設けられた。

口頭発表の内訳は、全発表数が83件であり、このうち負極・正極・電解液が40件であり、全体の約半数を占めている（図3）。発表者の中には、材料開発で著名なテキサス大学の Goodenough 博士も含まれ、リチウムイオン電池の第一線の研究者と直近で触れられるよい機会でもあった。また、ポスター発表では、全発表数が760件余りにも達し、内訳をみると電極材料等が約80%を占

めていた（図4）。このことから、今回の会議がリチウムイオン電池そのものの開発を指向した材料開発の成果発表の場であることがわかる。

なお、会議冒頭に行われた国家プロジェクトに関する発表では、日本、韓国、中国、アメリカ等から今後の開発計画が報告され、特に、自動車のEV化を指向した高エネルギー密度化、安全性の確保を基本とした方針が印象に残った。とりわけ、近年、本電池の製造面で躍進している韓国、中国からの発表では、ここ数年の技術の進展を背景とした国家プロジェクト計画もとり上げられ、両国における本電池に対する大きな熱意を感じた。



図2 発表会場内の様子

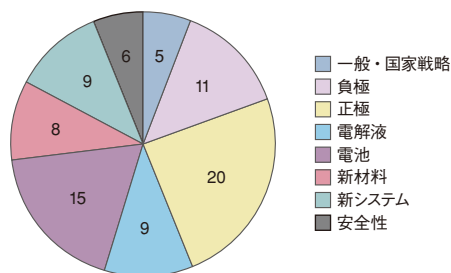


図3 口頭発表論文の件数と内訳



図1 会場となった Fairmont The Queen Elizabeth Hotel

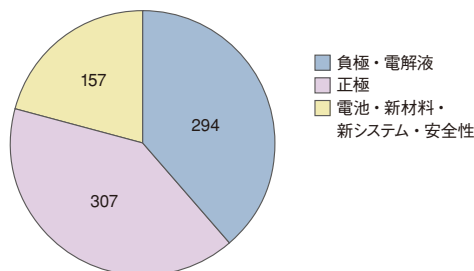


図4 ポスター発表の件数と研究分野

3. 論文発表

3.1 報告者の発表

報告者は、「フィールド試験後の産業用大容量リチウムイオン電池の特性変化」(671:「Characteristic changes of large-capacity industrial Li-ion cells from field trial tests」)について論文発表した。

本論文は、一般産業用として開発・市販されたりチウムイオン電池によって12個組バックアップ用組電池を構成し、実際の無線基地局の通信用直流電源によってフィールド試験を行った後の電池特性について述べたものである。フィールド試験では、2年6カ月間、二並列構成のリチウムイオン組電池が浮動充電方式(4.1V/cell)で維持された。フィールド試験中、各セル電圧は電池管理装置によって、先の目標電圧に対して $\pm 10\text{mV}$ の範囲内に維持された。電池の温度は、本電源装置が屋外設置のため季節によって変わり、夏季の最大値 32°C 、冬季の最低値 5°C の間で周期的に変動した。なお、試験期間中、20分間の組電池放電試験が3カ月周期で実施されている。試験終了後のセル容量の低下率は、最大10%・平均7%であった。この容量低下率に基づいて、今回の実環境試験サイトにおける使用可能年数を推定し、約10年であることを述べた。

3.2 興味を持った発表

以下では、近年着目されているリチウムイオン電池の安全性向上に関する論文を中心に紹介する。

1) リチウムイオン電池用難燃性電解液(130:「Non-Flammable Electrolytes for Lithium-Ion Batteries」(The University of Rhode Island, etc.))

リチウムイオン電池は、電子機器の分野においては満足する性能が得られているが、自動車用等に使用する場合、安全性の観点から改善が求められる。現在のリチウムイオン電池は、 LiPF_6 を使用して構成されており、自動車用等で大型セルが製作された場合、過充電等のアブノーマル状態に対する安全性確保が望まれる。

近年、電解液の難燃化が進められ、Tri-Methyl phosphate (TMP), Phosphoramides including Hexamethylphosphoramide (HMPA), Phosphonates including Dimethylmethyl Phosphonate (DMMP)等が研究されているが、いずれも十分ではない。すなわち、電池特性の低下—大電流における放電特性、低温環境下での放電特性・容量、等—をもたらすからである。これらの改善対策として、負極表面の被覆層(SEI: Solid-Electrolyte Interface)を形成するような添加剤の適用が考えられる。

著者らは、 LiPF_6 をベースとしてDMMPを添加したものの、さらに負極SEI形成剤としてLithium Bisoxalato-borate (LiBOB)を添加した電解液を調製した。

この電解液を適用したセルによってサイクル試験を実施し、DMMP単独のセルでは試験の進行に伴って容量が低下したが、LiBOBの添加によってサイクル時の容量低下が抑制されたことが報告された。

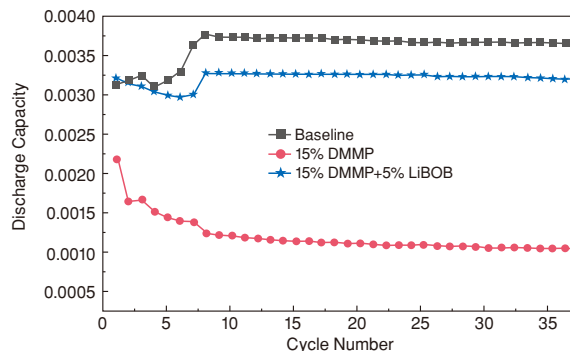


図5 DMMPとLiBOBを添加した電解液を適用したセルの充放電サイクル特性

2) リチウムイオン電池用ポリオレフィンセパレータの耐熱性の改善(137:「Improvement the Heat Stability of Polyolefin Separator for Lithium-Ion Battery Application」(Shanghai Institute of Space Power Sources))

本論文は、セパレータの特性向上に関する結果を述べている。セパレータには、PE単一セパレータ(PE: Polyethylene)やPP/PE/PP三層構造セパレータ(PP: Polypropylene)があり、三層セパレータでは、耐熱温度がPE単一セパレータよりも 20°C 程高い 155°C となり耐熱性が高い。しかし、電池が熱暴走した場合、内部短絡や電池の破裂につながる恐れがある。

本論文では、セパレータの表面にナノサイズのセラミックで被覆処理した効果を述べている。試料の調整法としては、まず、Polyvinylidene fluoride (PVDF, Solvay SOLEF6020)とナノサイズのalumina(重量比5:15)をN-methylpyrrolidone (NMP)(固体/液体比1:6)中に溶解し、2時間攪拌する。これを基体となるセパレータシート(セルガード: Celgard 2300)上にスプレーし、 60°C 中で2時間乾燥させてNMPを除去することで作製した。試料の表面状況は図6のとおりであり、被覆層の厚みは $5\sim 8\mu\text{m}$ である。

このセパレータを使用してセルを作製し、評価した結果、表面被覆セパレータを使用すると耐熱温度が高くなり、過充電試験、釘刺し試験、短絡試験のいずれにおいても従来品を上回る特性が実現されている(表1)。

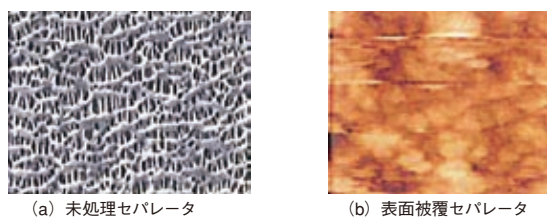


図6 セパレータ表面状況

表1 セパレータの特性比較

Item	Thickness (μm)	Air permeability (sec/100cc)	Heat shrinkage MD (% @105°C ,8hr)	Heat shrinkage TD (% @105°C ,8hr)
Control	25	668	5	4
Coated sample	38	674	2	1.5
Item	Rupture temperature (°C)	Overcharge test (3C/10V)	Nail penetrate	Short
Control	150	fire	fire	fire
Coated sample	200	ok	ok	ok

3) リン酸化合物によるリチウムイオン電池の安全性向上 (216: 「Enhancing the Safety of the Lithium-Ion Batteries by Bromodifluoromethyl Diethyl Phosphonate」 (Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co.,LTD. , Hebei University of Technology))

電気自動車等を対象にリチウムイオン電池の大容量化が進む中で、本電池の安全性向上に関心が高まっており、従来、電解液の難燃化として、Trimethyl phosphate (TMP), Triphenyl Phosphate (TPP), Trifluoro Ethyl phosphate (TFP) が使用されてきている。しかし、従来の添加剤では容量低下が生じるという問題がある。そこで著者らは、Bromodifluoromethyl diethyl phosphonate (BFDP) をとり上げ、LiCoO₂/C 系電池 (BFDP: 0%, 2.5%, および 5%) によって特性を評価した。この結果、この添加剤によって正極と電解液の反応が抑制され、150°Cでの加熱試験でも試料の破損は抑えられた (図7)。なお本添加剤を使用しても、サイクル充放電時の容量変化特性は、未添加品とほぼ同一であった (図8)。

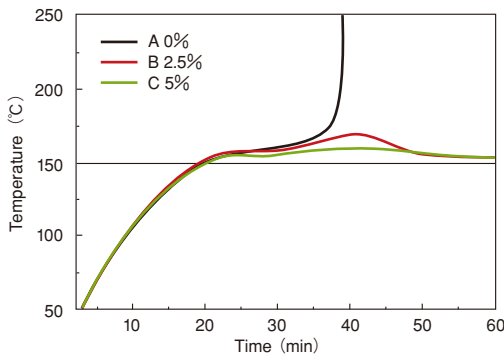


図7 電解液中のBFDP添加量と150°C加熱試験結果

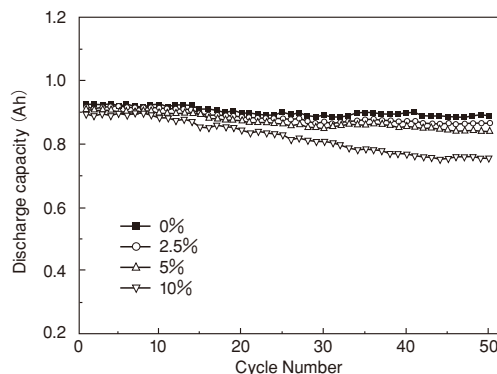


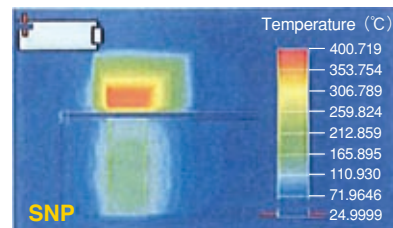
図8 電解液中のBFDP添加量とサイクル充放電特性 (電流率: 1CA)

4) リチウムイオン電池の内部抵抗試験 (762: 「Li-Ion Cells Internal Short Circuit Testing」 (Motorola Mobile Devices, Oak Ridge National Laboratory))

携帯電話、ラップトップコンピュータ等の携帯機器や自動車用のニーズでは、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化とサイクル寿命の要求が高まっている。しかし、本電池には、性能低下や熱暴走の引き金になる可能性がある内部短絡に対する弱点があり、市場におけるトラブルの主要原因も内部短絡である。従来、内部短絡試験法として、(1) 釘刺し、(2) 圧迫、(3) 金属片の設置、(4) ピンチテスト等が行われている。

本論文では、内部短絡発生時の反応や熱発生モデルを提案し、この解析モデルによる温度シミュレーション結果が実験値とよく一致することが報告されている。図9が、(a) 釘刺し試験、(b) ピンチテストにおける電池断面の温度分布の解析結果例である。表面温度は電池内部よりも低く、ピンチテストでは、他の方法よりも高い600°Cにも達する内部温度が推定された。また、図10は、有限要素法によるピンチテスト時の応力解析結果である。治具の圧接部において電池が大きく変形し、セパレータの破損に至るストレスが加わっていることが表わされている。このピンチテスト法は、現在、携帯機器用電池を主対象にしているが、将来的には、電気自動車用電池への適用も想定されている。

(a) 釘刺し試験



(b) ピンチテスト

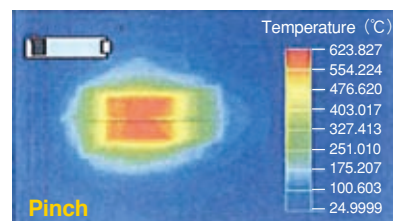


図9 熱解析によるセル温度の分布

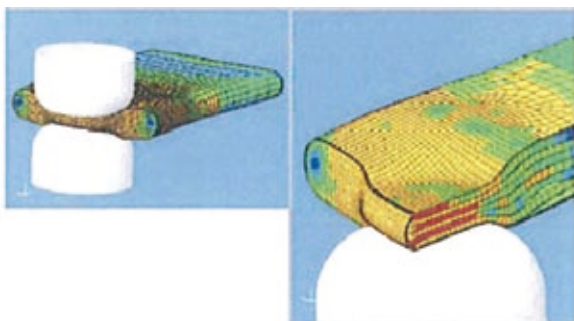


図10 ピンチテストにおける解析例

- 5) 生化学物質によるリチウムイオン電池の安全性向上 (789: 「Biochemical Additives for Safety Improvement in Lithium-Ion Batteries」, (National Tsing Hua University, Power Source Energy Co., National Tsing Hua University, Chinese Culture University))

本論文は、リチウムイオン電池を過充電した際の耐性向上の目的で行った、添加剤の効果について報告している。電池が過充電を受けると、正極から過剰に引き出されたリチウムイオンが負極に到達して負極内に挿入される結果、電極状態が熱的に不安定になる。これに対する対策の一つとして、レドックスシャトルの使用がある。レドックスは、電池が過充電を受けた際、自らが酸化されてカチオンを生成し、これが他の電極に達して電極の還元を行うものである。通常、還元電位は、4.2~4.3V である。

著者らは、今回 EM (Effective Microorganism) を添加剤としてとり上げ、その効果を報告している。この EM は、生化学物質であり、水中の塩素除去や電気化学的特性の変化をもたらす効果がある。たとえば、水の還元電位は700mVであったが、本品の適用により200mV程度まで低下させることができる。

評価用サンプルセルは、セラミックスのタブレット状 EM を粉砕してコバルト系正極粉末と混合した材料を使用して作製した。過充電試験を行うと、未添加品では45℃程度で電池の膨れが生じるが、添加品では75℃まで膨れが生じていない (図11)。また、電池の破損に至る時間は未添加品が約900秒後であったのに対して、添加品では約1,100秒にまで延長された (図12)。さらに釘刺し試験では未添加品では発火したが、添加品ではスパークも発煙も生じなかった。

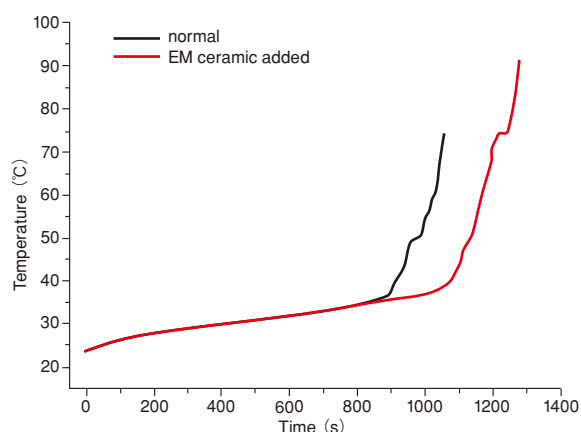


図11 過充電試験時の温度上昇特性

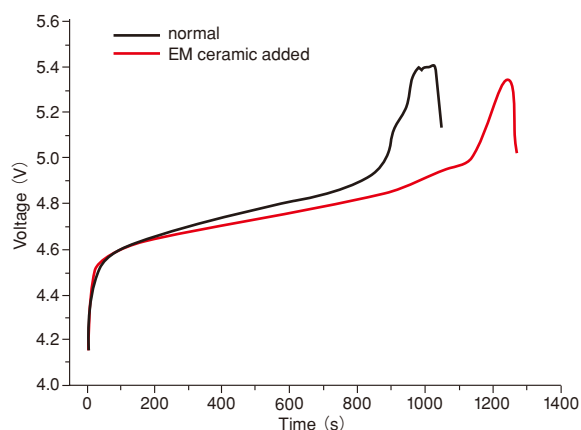


図12 過充電試験時の電圧上昇特性

4. おわりに

近年の環境保全、省エネルギーに対する取り組みを背景に、エネルギー蓄積装置である各種二次電池に対する期待は、今後ますます高まるものと考えられる。リチウムイオン電池は、このような期待に応える有望な電池であることは確かである。今回の会議で、本電池に関する種々の技術の着実な進展が示され、社会が期待する性能を満足する二次電池の実現が身近になっていることを感じた。今後も継続して本電池の開発動向を注視していきたいと思う。

〔参考文献〕

- 1) “Meeting abstracts of the 15th International Meeting on Lithium Batteries” , Montreal Canada, 2010