

通信バックアップ用リチウムイオン電池の要素技術

Elemental Technologies on Li-Ion Batteries for Backup Power Source of Telecommunication Systems

林 晃司* *Koji Hayashi* 寺田正幸* *Masayuki Terada* 伊藤陽平* *Youhei Itoh* 栗田健二* *Kenji Kurita*

通信用のバックアップ用電源として、鉛蓄電池よりエネルギー密度の高いリチウムイオン電池の要素技術開発に取り組んだ。ホスファゼン系難燃化剤の利用により、電池の安全性が向上し、かつ正極からのマンガン溶出量が少ない電解液系を開発し、高エネルギー密度のリチウムイオン電池の高安全化と長寿命化の見通しを得た。

We have developed elemental technologies of lithium-ion batteries for backup power supplies in telecommunication equipments for which valve-regulated lead-acid batteries are used now. We introduced phosphazene as a fire retardant in organic electrolytic solution. Consequently, the safety performance for the lithium-ion cells improved quite well, and we also developed a new electrolytic solution system with the fire retardant showing less manganese dissolution. These results are expected to support to develop lithium-ion batteries with long life and safety.

〔1〕 緒 言

鉛蓄電池は、通信機器、受変電設備、計装機器バックアップ、UPS（無停電電源装置）の電源として幅広く使用されており、重量エネルギー密度・体積エネルギー密度は高くないものの、バックアップ電源用のフロート充電使用でも長寿命、かつ大容量という他の二次電池にはない特長を有している。しかしながら、設置する建物の床荷重制限の問題や、電池の占有する設置面積などの問題があり、鉛蓄電池に代わる高エネルギー密度の電池が求められている。

現在一般的に使われている電池の中で、最も高いエネルギー密度を示す電池はリチウムイオン電池である。この電池は、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話などのモバイル電子機器の電源として広く使用されている。そして、今後は自動車・鉄道用などの移動用蓄電装置や、電力貯蔵用などの定置用の蓄電装置など大容量の

用途への適用が進むことが予想され、大型リチウムイオン電池の市場の拡大が期待されている。

当社は、1996年度よりNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）プロジェクトの「分散型電池電力貯蔵技術開発」に参画し、定置用大型リチウム電池の開発に携わった。その成果として、80Ah級の角型単電池からなる2 kWh級モジュールを開発し、当時としては世界最高レベルの120 Wh/kgのエネルギー密度を達成した^{1) 2)}。その後、これらの成果は電気自動車用（EV用）、およびハイブリッド電気自動車（HEV）用のリチウムイオン電池の開発に生かされた^{3) ~6)}。さらに、2004年には当社を含む日立グループ三社により日立ピークルエナジー(株)を設立し、自動車用リチウムイオン電池事業を展開している。

本報告では、これらの先行する技術開発の成果を元にバックアップ電源用のフロート充電使用のリチウムイオン電池へ展開するため必要な要素技術を開発した成果を報告する。

*新規事業・モノづくり技術本部

〔2〕 開発方針

鉛蓄電池の代替を考慮して、鉛蓄電池並みの信頼性と寿命を確保するための開発課題のうち、水溶液電解液系と非水溶媒電解液系の違いに基づく電池の特性とそれに起因する安全性の確保が最重要課題と考えられる。リチウムイオン電池系においては、電池の内蔵する電気化学エネルギーよりも電解液の燃焼エネルギーの方がはるかに大きいので、その難燃化は極めて重要である。

リチウムイオン電池の電解液溶媒は、リチウムイオンを解離させるために高い誘電率を有し、なおかつ電気化学的に安定であることが必須である。この要求を満足する溶媒として、現在はエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの有機カーボネート系の極性溶媒からなる混合溶媒が用いられている。これらは危険物第四類の可燃性液体に該当するため、火災、あるいは過充電などの異常時に発火、燃焼する可能性がある。

一般に、有機物の難燃化のためには、その構造の中に、ハロゲン、あるいはリンなどの元素を導入する手段が用いられる。リチウムイオン電池用溶媒の難燃化のためには、ハロゲン系としては、有機溶媒の一部をフッ素原子で置換した各種のフッ素系置換溶媒が研究されている⁷⁾。

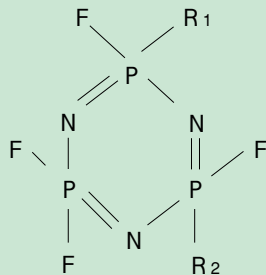


図1 環状ホスファゼンの分子構造式の例
Fig.1 Molecular structure of cyclic phosphazene.

一方、リンを用いた材料としては、リン酸エステル、あるいはホスファゼン系化合物が知られている^{8) 9)}。

本開発では、予備検討の結果に基づき、ホスファゼン系化合物に注目した。ホスファゼンは、リンと窒素の二重結合を有する化合物の総称であり、実用材としては有機高分子化合物の繊維や樹脂の防炎材などへの適用が検討されている。また、電気化学的にも安定で固体電解質としての研究が進められたこともある¹⁰⁾。本開発では、それらのうち環状ホスファゼン系化合物の電池系への適用技術を開発した。一般式 (NPX₂)₃ で表記される環状ホスファゼンは窒素原子とリン原子との間に二重結合と一重結合が交互している六員環構造であり、化学的に安定な特性を示す。図1にその構造式の例を示す¹¹⁾。図の例は一般式のXのところハロゲン元素のフッ素、あるいはR₁やR₂の置換基を導入した例である。したがって、このR₁やR₂にアルキル基やアルコキシ基などを導入すれば多様な性質の化合物群が合成できる。さらには他のFに対しても立体障害が生じない範囲で置換基を導入することも可能である。

〔3〕 開発内容

3.1 難燃化剤と電池特性

ホスファゼン系難燃化剤を添加した電解液の電気伝導度を図2に示す。なお、この実験の基準の電解液はヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を電解質とするEC/DMC系である。以後、この電解液を標準電解液と記す。図では、A、B、Cの三種類のホスファゼンを用いており、いずれの場合も標準電解液に対して相溶性はあるものの電気伝導度には寄与しないため、難燃化剤の添加量の増加とともに電気伝導度が低下する傾向にある。そのため、電池特性の低下が懸念される。難燃化剤を添加した電解液を用いた小容量の18650型単電池の放電特性の測定例を図3に示す。なお、この実験の基準の電池系

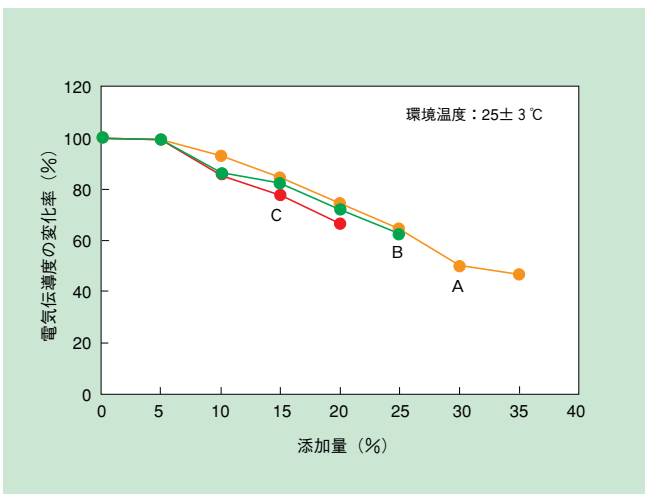


図2 難燃化剤の添加量と電解液の電気伝導度の関係
Fig.2 Relationship between flame retardant content and electric conductivity for electrolytic solutions.

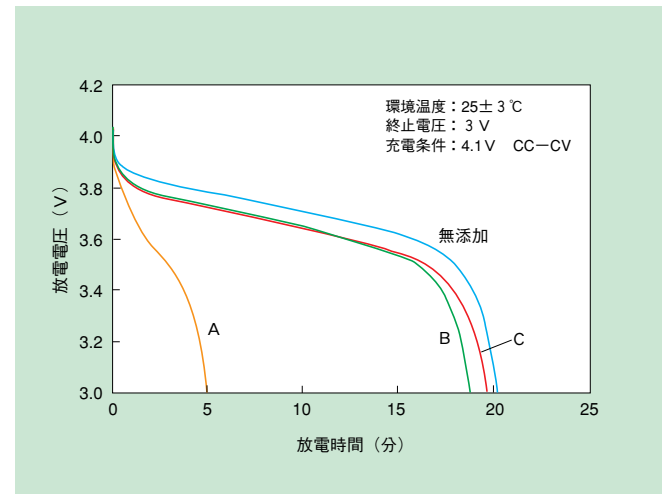


図3 難燃化電解液使用電池の3CA放電特性 (25℃)
Fig.3 3CA discharge characteristic for 18650 cell with and without flame retardant.

は、正極活物質がスピネル系マンガン酸リチウム、負極活物質が黒鉛、電解液が上記の標準電解液である。以後、この電池系を標準電池系と記す。当然ながら、無添加に比べて難燃化剤添加の方が放電容量は低下した。また、同じ電池の放電レート特性を図4に示す。大電流放電になるほど難燃化剤添加と無添加との差が顕著になるものがあり、電気伝導度以外の影響を示唆している。また、難燃化剤添加の影響は温度の低下、および添加量の増加によっても変化することが認められた。しかしながら、その低下の様相は、難燃化剤の種類により大きく異なり、難燃化剤の種類、および添加量の選定が重要なことを示している。

電解液の難燃性を評価するために、プラスチックの難燃性の規格であるUL94の試験方法を参考にした試験方法を考案した。すなわち、難燃化剤を添加した標準電解液を含浸させたガラス繊維口紙(127mm×40mm×t0.2mm)の下部からアルコールランプの火炎を接し、10秒後に炎を遠ざけた。その後の燃焼時間、燃え尽きの有無を判断した。結果の一例を、図5の写真に示す。図5の(a)は、無添加の標準電解液の場合であり、火炎を遠ざけても電解液が燃え尽きるまで燃焼が続いた。それに対して、難燃化剤を添加した(b)の場合は火炎と接すると着火するものの、火炎を遠ざけると10秒以内に火は消え、支燃性がないことが確認できた。これらの一連の実験結果を表1

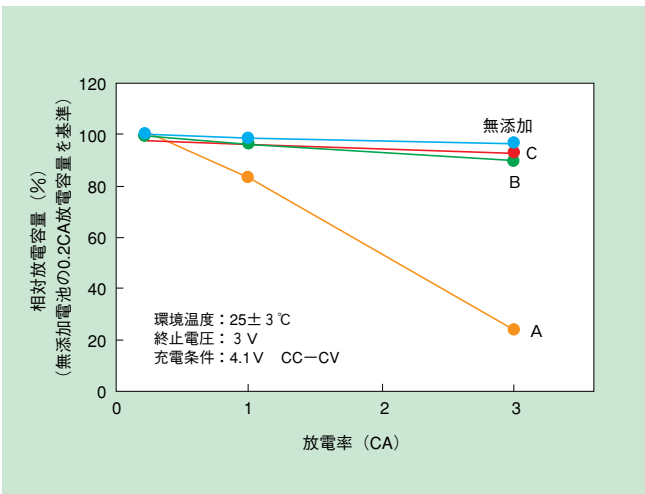


図4 難燃化電解液使用電池の放電率特性 (25°C)
Fig.4 Discharge rate characteristic for 18650 cell with and without flame retardant at 25°C.

表1 難燃化剤添加電解液の燃焼試験結果
Table 1 Burning test result of electrolytic solution with flame retardant.

難燃剤添加量 (wt%)	燃焼試験結果		
	ホスファゼンA	ホスファゼンB	ホスファゼンC
5	×	×	△
10	×	△	△
15	△	○	○
20	○	○	○
25	○	○	—
30	○	—	—
35	○	—	—

○：電解液が残存、△：一部残存、×：燃え尽きる

にまとめて示す。表から、難燃化剤の増加とともにその効果が顕著になることは明らかである。ただし、図2、図3、図4に示した負の効果もあるので、これらを総合して最適な難燃化剤の種類とその添加量を選定しなければならない。

3.2 電池の安全性試験による効果の確認

前節の結果に基づき選定した難燃化剤を大型単電池に適用し、安全性試験によりその効果を確認した。試験に用いた電池系は、図3、図4と同じ標準電池系である。電池の寸法形状は、直径67mm、長さ410mmの円筒型であり、設計容量は約80Ahである。全く同じ構成で電解液に難燃化剤を添加した電池(難燃化電池と記す)と難燃化剤を添加しない電池(無添加電池と記す)の2種類を作製し、試験に供した。

安全性試験は、①過充電試験、②圧壊試験、③釘刺し試験の3項目とした。過充電試験では、電池を0.5CAの定電流で連続充電した。難燃化電池はガス排出弁が開いたものの発火はなかった。それに対し無添加電池では、ガス排出弁の開閉後に火花の噴出が見られた。圧壊試験では、満充電の電池に先端が直径18mm半円柱状の金属製治具を用い、1.6mm/secの速度で押し潰した。難燃化電池、および無添加電池ともに圧壊直後にガス排出弁が開閉し、ガスを噴出したものの両者ともに破裂・発火がなかった。釘刺し試験では、満充電の電池に対し直径5mm

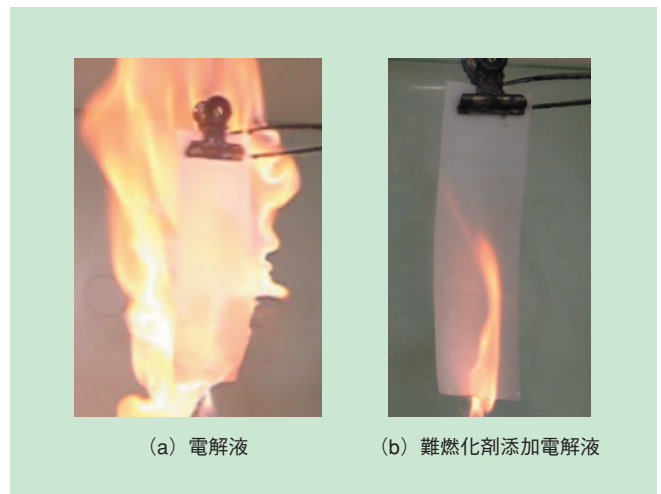


図5 電解液の燃焼試験
Fig.5 Burning test of electrolytic solution.

のセラミック製の釘により1.6mm/secの速度で貫通した。難燃化電池は、釘刺し後にガス排出弁が開口したものの、破裂・発火はなかった。無添加電池では釘刺し直後に釘刺し部分から炎が観測され、その後ガス排出弁が作動した。

以上の試験条件と結果を表2にまとめて示す。表より、全ての試験項目において、難燃化剤を添加した方が現象が穏やかになるか、ないしは同等の結果となり、前節において確認できた難燃化剤の効果が大型電池においても確認できた。つまり、開発した難燃化剤添加電解液は電池の安全性試験において現象の激しさを緩和するのに寄与していることが証明できた。

3.3 フロート充電寿命試験

バックアップ電源用の電池は一定電圧が印加され続けるフロート充電の状態で使用される。従来のリチウムイオン電池は、ほとんどがサイクル充放電されて使用されていた。HEV用電池は狭い充電状態(SOC, State of Charge)の範囲の充放電になるものの、エネルギーが頻繁に出入りするのでサイクル使用といえる。それに対してフロート充電では、SOCがほとんど変動しない一定状態に保たれるという点が従来の使い方とは大きく異なる。したがって、フロート充電におけるリチウムイオン電池の劣化に関する報告はほとんどない。標準電池系の18650型電池によりフロート充電試験を実施した。ただし、ここでは電解液に難燃化剤は添加していない。フロート充電条件を4.1Vの定電圧とし、定期的に容量確認の充放電試験をした。結果を図6に示す。図より、25℃に比べ、50℃では、時間とともに容量の低下が大きかった。この傾向は、通常の保存試験と同じである。50℃試験の電池は約475日で初期容量の60%を下回ったので、この時点で試験を終了した。

電池を解体して電極を切り出し、金属リチウム対極を用いて正負それぞれの単極性能を測定した。その結果を、電池を組み立てる前の単極性能、および電池のフロート充電試験前後の電池容量と合わせて表3に示す。なお、

表の電極容量は測定した電極小片の容量を電池全体の容量に換算した値で示した。表より以下のことが明らかになった。

- ① フロート充電試験後の残存容量は負極の方が少なく、劣化は負極支配である。
- ② その後に金属リチウム対極で充放電した単極試験では、大きな回復容量を示した。
- ③ 初期とフロート充電試験後と比較すると、正極の劣化率は7%、負極の劣化率は18%、電池の劣化率は42%であった。

これらの事実から、フロート充電による容量低下は、負極容量の低下に起因していることは明らかであるものの、その劣化は、活物質の劣化だけでは説明できないことを示している。すなわち、正負両極の容量バランスが崩れていることを示唆している。同様の現象は、電力貯蔵用に開発した電池の2000サイクル充放電した後においても既に確認されている¹⁾。これは主に負極中のリチウムイオンが電解液との反応により失われて行く自己放電に起因するものである。また、スピネル型マンガン酸リチウム正極では充電状態で溶出するマンガンイオンが負

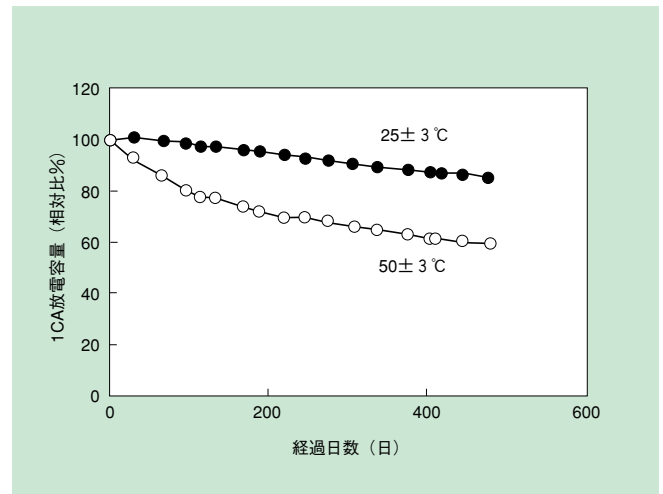


図6 4.1Vフロート充電寿命試験
Fig.6 Life test by float-charging at 4.1 V.

表2 80Ah級単電池の安全性試験結果

Table 2 Result of safety test with 80 Ah-class cell.

項目	試験条件	電解液	目視観察	最高表面温度 (°C)
過充電	0.5 CA の定電流	難燃化	○	約 570°C
		無添加	×	約 480°C
圧壊	半径 18 mm の治具 速度：約 1.6 mm/s	難燃化	○	約 520°C
		無添加	○	約 450°C
釘刺し	φ 5 の絶縁性の釘 速度：約 1.6 mm/s	難燃化	○	約 500°C
		無添加	×	約 520°C

○：破裂発火なし、×：発火あり

表3 フロート充電試験前後の電池と電極の容量

Table 3 Cell and electrode capacities before and after float-charging test.

項目	初期値 (mAh)	試験後 (mAh)	解体直後 (mAh)	放電-充電後 (mAh)
電池 (4.1-3.0V)	652 (100)	379 (58)	-	-
正極 (4.2-3.0V vs Li/Li ⁺)	767 (100)	-	390 (51)	716 (93)
負極 (0-1.0V vs Li/Li ⁺)	853 (100)	-	0 (0)	702 (82)

() の内の数字は相対値

極まで移動して析出して、その反応が加速されることが報告されている¹²⁾。劣化後の負極表面のEPMA（電子プローブ微小部分分析）によりMnの存在が確認されており、上記の機構を支持している。

以上のことから、フロート充電の劣化機構は、サイクル充放電と同様に、正極と負極のリチウム量のバランスのずれが主要因であり、それは充放電反応に必要なリチウムイオンが、負極上で消費されることにより生じると推定される。

図6において、50℃で200日経過後の容量は初期の71%であり、同様の保存試験では74%であった。また、上記のようにフロート充電でもサイクル試験や保存試験と同様にマンガンの溶出が起きている。保存試験とフロート充電試験を比較すると、両者とも一定間隔ごとに容量確認をするため、その間隔が同一であれば、一定試験期間に電池が受ける充放電回数は同じである。唯一の違いは、容量確認試験の間が単純な放置か、一定電圧に保持されるかの点だけである。保存試験ではその間に自己放電により電池のSOCがわずかながら低下する。それに対してフロート充電試験では、SOCが一定に保持される。リチウムイオン電池はSOCが高い状態ほど劣化が促進されやすいという特性があり、フロート充電の方が劣化促進されると思われる。しかしながら、リチウムイオン電池は自己放電量が少なく、1ヶ月ないしはそれ以下の間隔で容量確認をする保存試験では、保存期間中のSOCの低下が10%であっても時間平均すれば、5%程度となり、保存SOCがこの程度だけ低いフロート充電試験と等価になる。以上の考察からフロート充電試験における電池の劣化には特異的なものではなく、同一SOCでの単純な保存試験と定性的にも定量的にもほぼ同等の現象であると考えられる。

3.4 電解液の改良

前節において、スピネル型マンガンの酸リチウム正極における長期安定性に関する問題点の一つにマンガンの溶出の問題があることが示された。標準電解液は、一定の対策を施して最適化を図ったものであるものの、そこへ新たな難燃化剤を添加した場合の正極に対する安定性は未知である。そこで、この電解液中での電極の長期安定性、とりわけ正極との反応性について調べた。

難燃化剤添加電解液中でのマンガンの溶出量を測定した。満充電にした正極を一定寸法に切り出して、電解液中に浸漬し恒温槽中で50℃に保持し、一定時間ごとに電解液中への溶出マンガンを定量した。結果を図7に示す。図において、難燃化剤を添加した電解液中では、無添加の場合に比べて溶出量が増えている。これは、難燃化剤による悪影響と考えられる。マンガンの溶出量のより少ない電解液系を探索し、新規電解液系を開発した。それを示した溶出実験結果も図7に示した。この電解液では、難燃化剤を添加しない標準電解液系の約半分程度にマンガンの溶出量が抑制されており、本報告の対象とする電池系の長寿命化に寄与することが期待される。

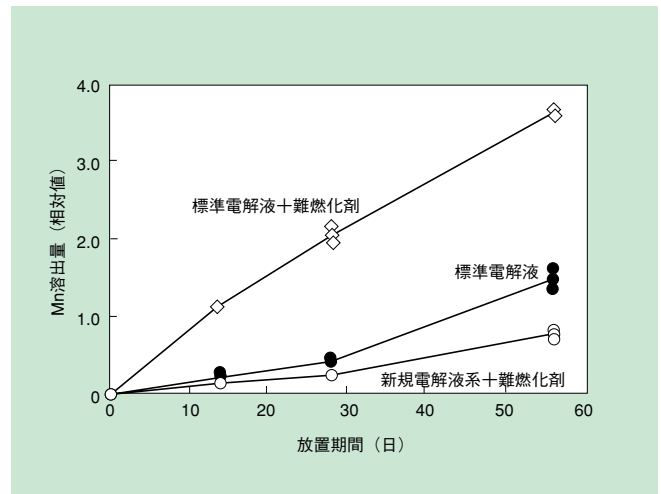


図7 正極から電解液中へのマンガンの溶出量
Fig.7 Dissolution of Mn from Mn-based positive electrode.

〔4〕まとめ

以上により、バックアップ電源用のフロート充電使用が可能な大型リチウムイオン電池に必要な要素技術を開発し、その電池の放電特性、安全性、およびフロート充電特性を満足する見通しを得ることができた。

〔5〕結 言

- (1) ホスファゼン系難燃化剤を添加した電解液により、電解液の難燃化を図り、電池の安全性がより向上した。
- (2) フロート充電の劣化が単純な放置保存劣化と定性的にも定量的にも大きな差がないことを明らかにした。
- (3) ホスファゼン系難燃化剤を添加した電解液の最適化を図り、新規電解液系を開発して、難燃化と長寿命化の両立の見通しを得た。

〔6〕謝 辞

本開発は(株)NTTファシリティーズ殿との共同開発に基づくものです。関係者各位の御指導、御協力に感謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) 石津竹規 他：“電力貯蔵用大型リチウム二次電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，12，p.11 (2002)。
- 2) T. Horiba, et al.: "Development of Large-Sized Li Secondary Batteries", IEICE Trans. Commun, E87-B, No.12, 3485(2004).
- 3) 弘中健介 他：“電気自動車用マンガン系リチウムイオン電池”，新神戸テクニカルレポート，10，p.3 (2000)。
- 4) T. Horiba et al.: "Manganese Type Lithium Ion Battery for Pure and Hybrid Electric Vehicles", J.Power Sources, 97-98, 9.719(2001).
- 5) T. Horiba. et al.: "Manganese-based Lithium Ion Batteries for Hybrid Electric Vehicle Applications", J. Power Sources, 119-121, 893(2003).
- 6) T. Horiba, et al., : "Applications of high power density lithium ion batteries", J. Power Sources, 146, 107(2005).
- 7) Y. Sasaki: "Organic Electrolytes of Secondary Lithium Batteries", Electrochemistry, 76, 2(2008).
- 8) X. Wang et al., : "Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., 148, A1058(2001).
- 9) 荻野隆夫 他：“リチウム電池用不燃添加剤”，第46回新電池構想部講演会予稿集，p.17 (2003)。
- 10) 東本晃二 他：“高分子固体電解質の研究”，新神戸テクニカルレポート，3，p.13 (1991)。
- 11) 梶原鳴雪：“フォスファゼン化学の基礎”，シーエムシー出版，p.76, p.94 (2002)。
- 12) S. Komaba: "Influence of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, 47, 1229(2002).