

新形リチウムイオン電池「タフィオン」^{TMPEND} の開発

Development of New Lithium-Ion Battery "Toughion"^{TMPEND}

小園 卓* 行本和紗* 山福太郎* 山手茂樹*
船引厚志* 片山禎弘* 温田敏之* 村田利雄*

Suguru Kozono Kazusa Yukimoto Taro Yamafuku Shigeki Yamate
Atsushi Funabiki Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda Toshio Murata

Abstract

"Toughion"^{TMPEND} with high reliability and high energy density has succeeded in development of new power supply. The success of this new lithium-ion battery was accomplished by using $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for the negative active material and applying new technologies more suppressible of side reaction involved in negative electrode. Even in extremely high temperature, for example at 80 °C, the proto-type "Toughion"^{TMPEND} was verified to keep 73%, 74%, and 83% of capacity retention after the following performance tests of floating charge for 300 days, total storage at SOC 100% for 300 days, and 2000 charge and discharge cycles, respectively. Therefore, the new battery will be practically applied to the field of energy storage devices such a back-up use required for higher reliability and higher performance in the wide range of temperature.

Key words: High reliability lithium-ion battery; $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ negative active material; Toughion; High temperature use

1 はじめに

鉛蓄電池、アルカリ蓄電池およびリチウムイオン電池などに代表される二次電池は、蓄電デバイスとしてさまざまな電子機器や産業用機器に適用されている。しかしながら、幅広い使用温度範囲や長期間での使用などの過酷な要求に関しては、充分に対応できない場合がある。一方、電気二重層キャパシタ (EDLC) は、

良好なサイクル特性や高温での良好な寿命性能などの高い信頼性を必要とされる用途への展開が進められている。しかし、二次電池と比較してエネルギー密度がきわめて低いという問題があるために、使用用途が限定される場合があった。

そこで、当社は、リチウムイオン電池の高いエネルギー密度と、すぐれたサイクル性能および高温環境下での良好な寿命性能を兼ね備える高信頼性蓄電デバイスとして、チタン系酸化物を負極活物質に適用した新形リチウムイオン電池「タフィオン」^{TMPEND}の開発に

* 研究開発センター 第三開発部

取り組んできた。本来、リチウムイオン電池はロッキングチェア形の反応機構であるために、金属負極を使用する二次電池の充電時に見られるデンドライトなどの生成がないことから、寿命性能にすぐれた電池系である。しかしながら、負極活物質に炭素材料を適用した一般的なリチウムイオン電池は、高電圧化により高いエネルギー密度が達成できるという大きな特長を持つが、一方で、寿命性能などの信頼性に関しては、例えば、60℃以上の高温環境下で長期間使用すると容量低下するなどの問題があった。チタン系酸化物は、この炭素材料と比較して、充放電反応にともなう結晶格子体積の変化が小さく、作動電位が貴であることから、負極と電解液との副反応の抑制が容易であり、より高い信頼性の確立が期待できる¹⁾。その特長を活かして幅広い使用温度範囲に対応した電池を実用化するためには、低温における抵抗の低減と、高温における副反応の抑制が重要であると考えられる。本稿では、新形リチウムイオン電池「タフィオン」^{TMPEND}において、とくに副反応の抑制に関する新しい知見および高温での電池特性を中心に報告する。

2 負極の副反応抑制

2.1 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ 系電池の特性

正極活物質としてLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、負極活物質にはLi[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄を適用し、通常の方法により電池容量450 mAhの角形リチウムイオン電池を作製した。

とくに高温では容量劣化が確認され、単純にチタン系酸化物を適用しただけでは、高い信頼性が得られないことがわかった。また、作製直後からガス発生による膨れが生じ、高温においてその現象は顕著となった。

2.1.1 充放電サイクル性能

25℃および60℃で、電流1 CmA、設定電圧2.75 Vの定電流定電圧充電を合計3時間おこない、10分間の休止後、1 CmAで1 Vまで放電するという充放電サイクル試験をおこなった。その放電容量推移をFig. 1に示す。図から、400サイクル経過後における放電容量は、25℃では、初回の93%と良好な性能であるのに対して、60℃の高温では50%となり、大きく低下していることがわかる。

2.1.2 容量劣化解析

60℃での充放電サイクル試験における、サイクル開始前（作製直後）と350～400サイクル時における発生ガス組成を、ガスクロマトグラフィー分析装置を用いて定量分析した結果をTable 1に示す。発生ガ

スは、水素、二酸化炭素、メタン、エチレンおよびエタンであり、そのほとんどが水素であることがわかった。一方、負極活物質に炭素材料を適用した一般的なリチウムイオン電池において、通常は作製直後にガス発生が確認されることはなく、とくに水素ガスは、ほとんど検出されないことから、負極にチタン系酸化物を適用したリチウムイオン電池は、そのガス発生および吸収のメカニズムが一般的なリチウムイオン電池とは異なっていることになる。したがって、負極にチタン系酸化物を用いた場合のガスによる膨れは、同じリチウムイオン電池でありながら、この系特有の問題であるといえる。

つぎに、60℃における充放電サイクル試験を200

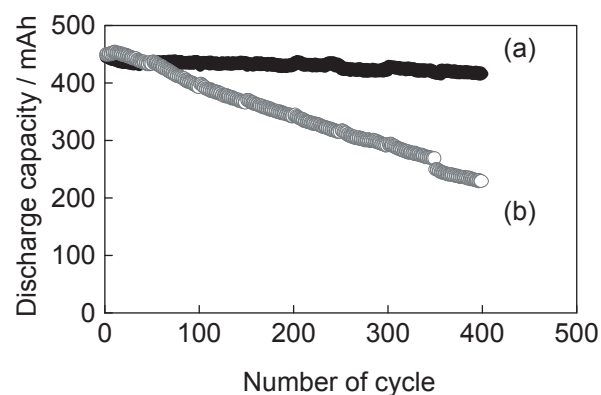


Fig. 1 Cycle life performance for LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ system lithium-ion cells at 25℃ (a), 60℃ (b).

Charge: 1 CmA (450 mA) to 2.75 V for total 3 hours at various temperatures.

Discharge: 1 CmA (450 mA) to 1.0 V at various temperatures.

Table 1 Gas composition detected from LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ / Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ system lithium-ion cell during cycling test at 60℃.

	As prepared	350-400 cycle *
Total volume	3 cc	30 cc
H ₂	70.6 %	66.0 %
CO ₂	1.7 %	17.0 %
Hydrocarbon	4.3 %	9.1 %
N ₂	12.6 %	1.7 %
O ₂	2.7 %	0.3 %
Unknown	8.1 %	5.9 %

* Gas sampling was carried out from gas accumulation within the aluminum laminate case covering the test cell.

サイクルおこない、電池の正極および負極の電位挙動の変化に関して調査した。試験前および200サイクル終了後の電池を25℃、電流0.2CmA、設定電圧2.75Vの定電流定電圧充電を合計8時間おこなったのち、10分間休止し、0.2CmAで1Vまで放電をおこなった。そのときの正・負極の放電電位特性をFig. 2に示す。図には、参考のために電池端子電圧の変化も合わせて示す。充放電サイクル試験開始前の電池は、SOC 100%において、正・負極電位が、それぞれ4.3 V vs. Li/Li⁺、1.55 V vs. Li/Li⁺であり、この状態から放電を開始すると、DOD 100%に近づくにつれて最終的に正極電位のみが大きく分極していることがわかる。このようにLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄系電池の正極電位が大きく分極するのは、負極のチタン系酸化物の初期充放電効率が95%以上と非常に高いことから、放電が負極ではなく、正極に支配されることによるものである。一方、200サイクル経過後の電池は、SOC 100%においては、サイクル開始前の電池同様、正・負極電位は、それぞれ4.3 V、1.55 V vs. Li/Li⁺であるが、放電を開始すると、DOD 100%に近づくにともない今度は負極電位も大きく分極していることがわかる。このことは、サイクル試験中の負極の充放電効率が低下し、放電制限極が負極に移行していることを意味している。また、正極および負極の単板試験を実施して容量確認をおこなった結果、サイクル開始前の電池同様、設計どおりの容量を示したことから、正・負極の容量劣化はおこっていないことが確認できた。前述したように、新電池の発生ガスのほとんどが還元ガス成分の水素であることを考慮すると、60℃

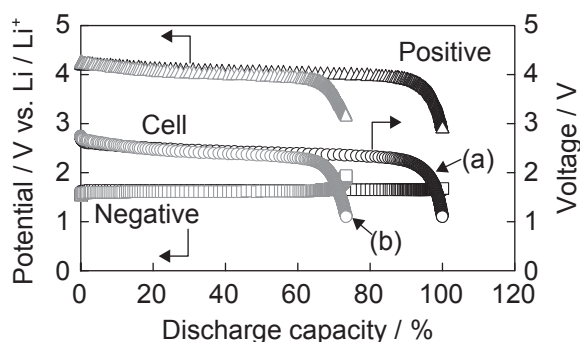


Fig. 2 Change in potential behavior of positive and negative electrodes in discharge process for LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ system lithium-ion cells after 200 cycles at 60℃.
(a) Initial, (b) after

での充放電サイクル試験後の容量劣化は、炭素材料を用いた一般的なリチウムイオン電池と同様に、チタン系酸化物を用いた電池においても、主に負極での副反応に起因することが明らかとなった。

2.2 「タフィオン」^{TMPE}の電池特性

2.2.1 仕様

これまでの解析結果にもとづいて、負極での副反応を低減する新技術の開発に取り組んだ。その結果、チタン系酸化物の表面処理と電解液の最適化が、もっとも有効な処方であることを見出すことができた。また、高温環境下での高い信頼性の確立や安全性確保を考慮した電解液やセパレータの選定、さらには、充電電圧の最適設定などもおこなった。これらの新技術を採用することにより、主に高温や長期間使用などの過酷な要求にも応えるLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄系の新形リチウムイオン電池「タフィオン」^{TMPE}の開発に成功することができた^{2,3)}。その新電池の仕様をTable 2に、外観写真をFig. 3に示す。

Table 2 Specifications of new lithium-ion battery "Toughion".^{TMPE}

Items	
Nominal capacity / mAh	520
Nominal voltage / V	2.1
Specific energy / Wh kg ⁻¹	55
Energy density / Wh dm ⁻³	126
Typical mass / g	20
Positive	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂
Negative	Li[Li _{1/3} Ti _{5/3}]O ₄



Fig. 3 External photograph of new lithium-ion battery "Toughion".^{TMPE}

2.2.2 放電特性

25℃で、電流1 CmA、設定電圧2.5 Vの定電流定電圧充電を合計3時間おこなうことによりSOC 100%に調整し、10分間の休止後、0.2 CmA および8 CmAの電流で1.0 Vまで定電流放電をおこなった。その放電特性をFig. 4に示す。0.2 CmA 放電容量に対する8 CmA 放電容量比が76%であり、良好な高率放電特性を示していることがわかる。また、作製直後から見られたガスによる膨れが完全に抑制されており、負極での副反応を大幅に低減する新技術の効果を確認することができた。

2.2.3 フロート充電性能

フロート充電試験は、以下の条件にて実施した。60℃および80℃にて2.5 Vのフロート充電を15日間実施した後、0.2 CmAで1 Vまで放電した。つぎに、25℃で、0.2 CmA、設定電圧2.5 Vの定電流定電圧充電を合計8時間おこない、10分間の休止後、0.2 CmAで1 Vまで放電した。これらを1サイクルとして、延べ20回繰り返した際の放電容量推移をFig. 5に示す。300日経過後においても、60℃の電池は初期の91%、80℃のものにおいても73%と、非常に高い容量保持率を示した。

2.2.4 保存性能

保存試験は、以下の条件にて実施した。25℃で、電流1 CmA、設定電圧2.5 Vの定電流定電圧充電を合計3時間おこない、SOC 100%に調整した電池を準備した。また、同じ温度で、0.2 CmAで1 Vまで放電して、SOC 0%の電池も準備した。つぎに、それらの電池を60℃および80℃にて30日間、無負荷状態

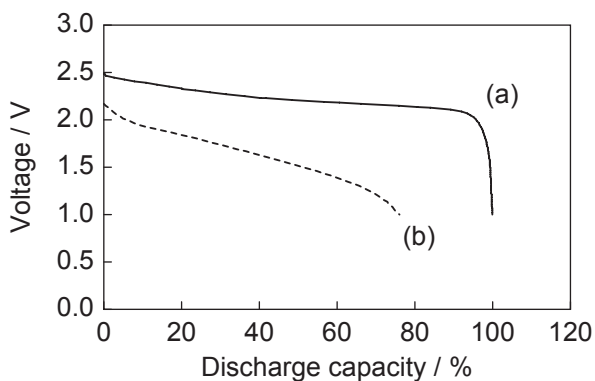


Fig. 4 Representative discharge characteristics for new lithium-ion battery "Toughion" TMPEND at various currents at 25℃. Charge: 1 CmA to 2.5 V for total 3 hours. Discharge: 0.2 CmA (a), 8 CmA (b) to 1.0 V.

にて放置した。その後、25℃にて電流0.2 CmAで1 Vまで放電をおこない、保存後の残存容量を調べた。ひきつづいて、同一の充放電条件にて容量確認試験をおこなった。これらを1サイクルとして、延べ10回繰り返したときの放電容量推移をFig. 6に示す。図から、SOC 100%の電池は、300日経過後においても、60℃で初回放電容量の94%、80℃で74%、SOC 0%のものは、80℃で87%と非常に高い容量保持率を示すことがわかった。また、SOC 100%の電池につい

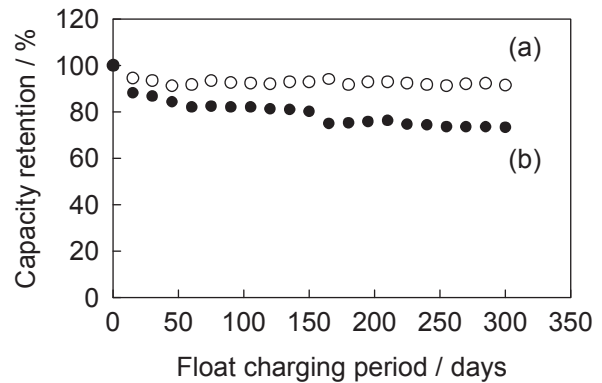


Fig. 5 Float charging performance for new lithium-ion battery "Toughion" TMPEND under the setting voltage of 2.5 V at 60℃ (a) and 80℃ (b). Capacity check condition every 15 days. Charge: 0.2 CmA (104 mA) to 2.5 V for total 8 hours at 25℃. Discharge: 0.2 CmA (104 mA) to 1.0 V at 25℃.

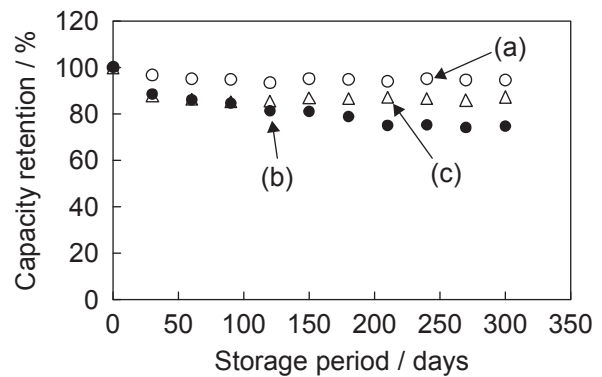


Fig. 6 Storage performance for new lithium-ion battery "Toughion" TMPEND with SOC 100% at 60℃ (a), 80℃ (b), and SOC 0% at 80℃ (c). Capacity check condition. Charge: 1 CmA (520 mA) to 2.5 V for total 3 hours at 25℃. Discharge: 0.2 CmA (104 mA) to 1.0 V at 25℃.

て、保存前の電池容量に対する初回30日間保存後の残存容量の保持率は、60℃で94%、80℃においても82%と非常にすぐれていた。これらの特性から、現在の蓄電デバイスを用いたバックアップ用電源において必要とされる補充電システムを不要とすることが可能となり、よりシンプルなシステムの構築が可能である。

2.2.5 充放電サイクル性能

0℃、25℃、60℃および80℃で、電流1CmA、設定電圧2.5Vの定電流定電圧充電を合計3時間おこない、10分間の休止後、1CmAで1Vまで放電するという充放電サイクル試験をおこなった。その放電容量推移をFig. 7に示す。2000サイクル経過後の容量は、25℃で初期の79%、60℃で95%、80℃においても83%であり、非常に高い容量保持率を示すことがわかる。また、0℃においても72%の放電容量を保持しており、サイクル試験後の電池を解体した結果、充電効率の低下に起因するリチウム金属の析出は確認されなかった。これは、チタン系酸化物を負極活物質に適用した電池の大きな特長であると言える。

3 まとめ

チタン系酸化物を適用したリチウムイオン電池の高温における寿命特性を向上させるためには、負極での副反応を抑制することが大きな課題であることを明らかにした。さらに、その副反応を大幅に低減する新技術の開発に取り組み、その技術を応用した新形リチウムイオン電池「タフイオン」^{TMPEND}を開発した。

本新電池は、チタン系酸化物を負極活物質に適用した場合に特有の問題であったガスによる膨れを大幅に改善したものであり、80℃という高温環境下においても良好なフロート充電性能や保存性能およびサイクル性能を示した。また、0℃という低温環境下においても良好なサイクル性能を示した。今後、蓄電デバ

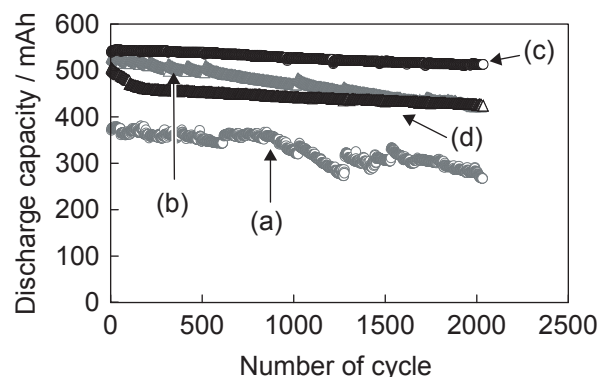


Fig. 7 Cycle life performance for new lithium-ion battery "Toughion"^{TMPEND} at 0℃ (a), 25℃ (b), 60℃ (c) and 80℃ (d).

Capacity check condition.

Charge: 1 CmA (520 mA) to 2.5 V for total 3 hours at the corresponding temperatures.

Discharge: 1 CmA (520 mA) to 1.0 V at the corresponding temperatures.

イスへのさらなる社会ニーズに応えるべく、幅広い使用温度範囲に対応する高信頼性蓄電池「タフイオン」^{TMPEND}の実用化を目指していく所存である。

文献

- 1) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
- 2) 小園卓, 田中一郎, 山手茂樹, 田淵徹, 片山禎弘, 温田敏之, 電気化学会第73回大会講演要旨集, p.257, (2006).
- 3) 山手茂樹, 小園卓, 田中一郎, 船引厚志, 田淵徹, 片山禎弘, 温田敏之, 村田利雄, 第47回電池討論会講演要旨集, p.414, (2006).