

正極活物質に LiFePO_4 を適用した 長寿命リチウムイオン電池の開発

Development of Long-life Lithium-ion Cells with LiFePO_4 for Positive Active Material

鈴木 勲* 望月 智匡* 稲益 徳雄**
西山 浩一* 園田 輝男*

Isao Suzuki Tomotada Mochizuki Tokuo Inamasu
Koichi Nishiyama Teruo Sonoda

Abstract

LiFePO_4 is very attractive positive active material because of its features such as abundance of natural resources and large discharge capacity of 160 mAh/g, though the existing one has an essential issue of poor electrical conductivity to be overcome before its practical application needed for high-rate discharge capability. New prototype 4 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells have been developed by performing the detailed investigation on the positive electrode-related technologies such as carbon-loaded active material and electrode design. The cells were found out to show superior discharge performance with a flat voltage profile and high-rate capacity retention of 98% even at large current of 10 CA (40 A). Furthermore, the cells exhibited outstandingly high retention of discharge capacity of 94% after long term cycling of 500 cycles even at high ambient temperature of 45 °C compared with that of existing LiMn_2O_4 /graphite cells for electric vehicle, automatic guided vehicle, and so on.

Key words: Lithium-ion cells; LiFePO_4 positive; High-rate discharge; Long life

1 緒言

地球温暖化問題に注目が集まるなか、環境負荷の低い動力源のひとつとして、電池への期待は非常に高い。なかでも、リチウムイオン電池は、高エネルギー密度という特長を備えていることから、携帯機器用電源として広く普及している。また、当社では、大電流における充放電が可能で、かつ長寿命である大容量リチウ

ムイオン電池をすでに開発しており、電気自動車や自動搬送車などの種々の用途に展開している^{1,2)}。これらの電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) が主に使用されてきたが、より環境負荷の低い新規活物質として、資源として豊富な鉄材料を用いたリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) が注目されている。この LiFePO_4 は、3.4 V vs. Li/Li^+ の作動電位があり、約 160 mAh/g の放電容量を示すことから、従来のリチウムイオン電池と同程度のエネルギー密度が期待できる³⁾。しかしながら、 LiFePO_4 は、大電流放電に必要な電気伝導性が

* 研究開発センター 第二開発部

** 研究開発センター 第三開発部

低いという問題があった。この問題を解決するために、 LiFePO_4 の表面にカーボンを含持する方法が検討されており、その結果、充放電性能が向上するという報告がある⁴⁾。今回、4 Ahの試作電池を用いて、表面にカーボンを含持した LiFePO_4 の適用や電極処方を検討することによって、充放電性能の改善を試みるとともに、充放電サイクル寿命性能および保存性能についても調査したので、その結果についてのべる。

2 実験

2.1 電池の製作

正極板は、活物質、導電材およびバインダーを混合した後、アルミニウム箔上に塗布することによって製作した。なお、活物質としては、表面にカーボンを含持した LiFePO_4 、カーボンを含持しない LiFePO_4 および LiMn_2O_4 の3種類を使用した。負極板は、グラファイトおよびバインダーを混合した後、銅箔上に塗布することによって製作した。これらの正・負極板およびポリオレフィン製の多孔性セパレータを巻回した後、ラミネートフィルム製の電池ケースに挿入した。その後、ケース内に炭酸エステル系の有機電解液を注入したのち、密封した。このようにして製作した試作電池の仕様をTable 1に示す。

2.2 評価の方法

試作電池における各種性能は、つぎの試験によって評価した(1 CA = 4 A)。温度は、特に断りのないかぎり25℃である。

2.2.1 充放電性能

充電：1 CAの定電流で3.6 Vまで通電した後、そのまま定電圧で保持して0.01 CAに垂下するまで。

放電：1, 5および10 CAの定電流で2.0 Vまで。

2.2.2 放電 I-V 特性

充電：1 CAの定電流で50% 充電状態(SOC)まで。

放電：1, 2および4 CAの定電流で1秒間。

2.2.3 低温放電性能

充電：1 CAの定電流で3.6 Vまで通電した後、そのまま定電圧で保持して0.01 CAに垂下するまで。

放電：1 CAの定電流で2.0 Vまで。

放電時の周囲温度：-10, 0, 10および25℃。

2.2.4 高温充放電サイクル寿命性能

充電：1 CAの定電流で3.6 Vまで通電した後、そのまま定電圧で保持して0.01 CAに垂下するまで。

放電：1 CAの定電流で2.0 Vまで。

周囲温度：45℃。

2.2.5 高温保存性能

充電：1 CAの定電流で3.6 Vまで通電した後、そのまま定電圧で保持して0.01 CAに垂下するまで。

放電：1 CAの定電流で2.0 Vまで。

保存：満充電状態にて、60℃で1週間。

3 結果および考察

LiFePO_4 へのカーボン含持の有無が電池の放電特性におよぼす影響を調査した。その結果をFig. 1に示す。

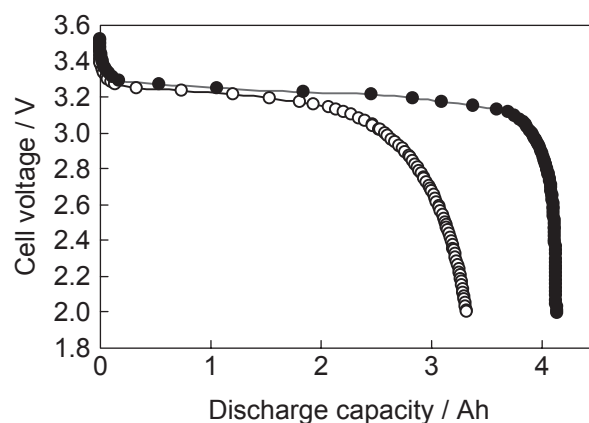


Fig. 1 Discharge characteristics for prototype 4 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells with carbon-loaded positive active material (●) or non-loaded one (○). Charge: 1 CA to 3.6 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.01 CA at 25℃; Discharge: 1 CA to 2.0 V at 25℃.

Table 1 Specifications of prototype 4 Ah lithium-ion cells with different positives active materials using graphite negative electrode.

Cell systems	Carbon-loaded LiFePO_4 /graphite	LiMn_2O_4 /graphite
Nominal capacity / Ah	4.0	4.0
Nominal voltage / V	3.3	3.8
Dimensions / mm (W x D x H)	65.0 x 11.3 x 115.0	65.0 x 11.3 x 115.0
Mass / g	122	132
Energy density / Wh/l	156	180
Specific energy / Wh/kg	108	115

この図から、カーボン担持しない場合には、放電容量は3.3 Ahしか得られないが、カーボン担持した場合には、放電容量は4.1 Ahまで増加することがわかる。これは、活物質の電気伝導性が向上して、 LiFePO_4 の利用率が高くなることを示唆している⁴⁾。このカーボン担持の効果は、I-V特性においても認められた。その結果をFig. 2に示す。カーボン担持した場合には、放電時における電圧降下が、カーボン担持しない場合と比較して小さくなり、電流の増加にしたがい、その差が大きくなっている。このことから、カーボン担持によって、内部抵抗が低減できるものといえる。このカーボン担持した LiFePO_4 を用いた電池における各種の性能について、つぎにのべる。

最初に、充電受入れ性を評価するために、1 CA 充電時における電圧、電流および充電電気量の時間変化を調査した。その結果をFig. 3に示す。この図から、この電池は、99%のSOCまで定電流で充電可能であり、さらに、96%のSOCまで1時間以内に充電可能であることから、充電受入れ性にすぐれていることがわかる。つぎに、大電流放電性能の向上に対するカーボン担持の効果を確認するために、1 から 10 CA まで電流値を変えて放電特性を調査した。その結果をFig. 4に示す。この図から、この電池は、SOCの変化にともなう電圧の平坦性がすぐれており、その平坦性は、10 CA という大電流放電時においても維持されることがわかる。また、この10 CAにおける放電容量は、1 CA 放電時の98%と良好であり、カーボン担持した LiFePO_4 を用いた電池の放電性能は、幅広い電流範囲

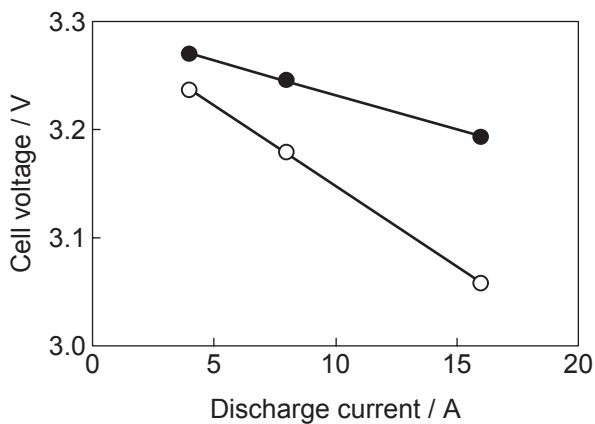


Fig. 2 V-I characteristics for prototype 4 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells with carbon-loaded positive active material (●) or non-loaded one (○). Charge: 1 CA to 50% SOC at 25 °C; Discharge: 1, 2, and 4 CA for 1 second at 25 °C.

において安定しているものといえる。つづいて、放電時における温度の影響を検討するために、-10 から 25 °Cまで周囲温度を変えて放電特性を調査した。その結果をFig. 5に示す。この図から、周囲温度が低い場合にも、25 °Cの場合と同様に平坦な電圧の推移を示し、-10 °Cという低温環境下においても、その平坦性は維持されていることがわかる。しかしながら、放電時における周囲温度が低くなるとともに、放電容量の低下が認められた。このような低下は、 LiMn_2O_4 を用いた電池²⁾では生じず、 LiFePO_4 における改善課題のひとつである。さらに、高温環境下における寿命性能を評

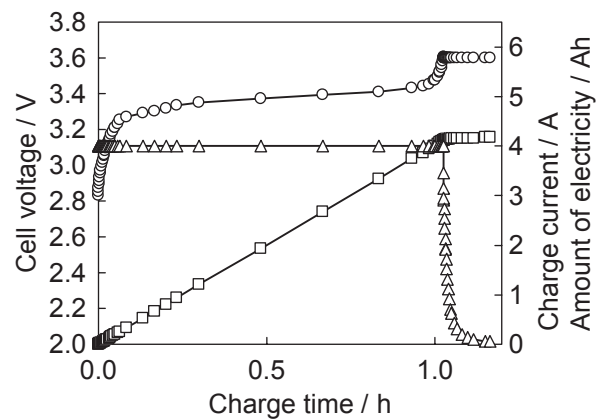


Fig. 3 Change in cell voltage (○), current (△), and amount of electricity (□) during the charge of prototype 4 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells with carbon-loaded positive active material. Charge condition: 1 CA to 3.6 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.01 CA at 25 °C.

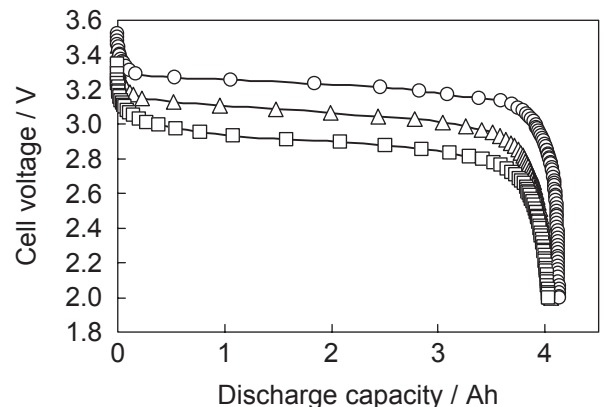


Fig. 4 High-rate discharge characteristics for prototype 4 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells with carbon-loaded positive active material. Charge: 1 CA to 3.6 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.01 CA at 25 °C; Discharge: 1 (○), 2 (△), and 10 CA (□) to 2.0 V at 25 °C.

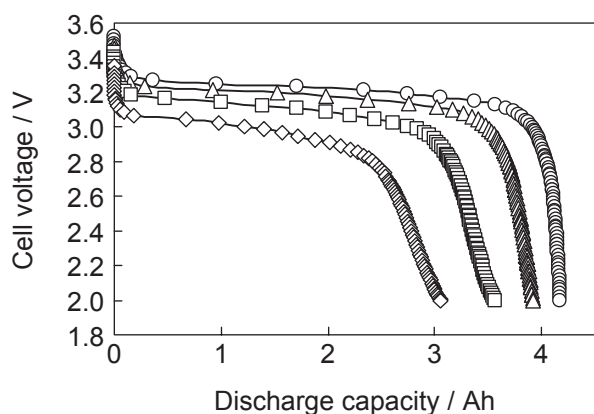


Fig. 5 Discharge characteristics at various low ambient temperatures for prototype 4 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cells with carbon-loaded positive active material. Charge: 1 CA to 3.6 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.01 CA at 25 °C; Discharge 1 CA to 2.0 V at 25(○), 10(△), 0(□), and -10 °C(◇).

価するために、45 °Cの充放電サイクル寿命性能における容量推移を調査した。その結果を Fig. 6 に示す。この図から、500 サイクル経過後に、94%という高い容量維持率を保っており、過酷な高温環境下においても良好な寿命性能を示すことがわかる。さらに、その維持率は、LiMn₂O₄ の場合と比較して20%も向上することから、LiFePO₄を用いた電池は長寿命用途への展開が期待できる。最後に、保存劣化の程度を確認するために、60 °Cで1週間保存した場合の容量変化を調査した。その結果を Table 2 に示す。この表から、このような高温環境下においても、LiFePO₄を用いた場合には、残容量および回復容量はそれぞれ93%および94%を維持しており、LiMn₂O₄ の場合と比較してそれぞれ10%および5%も向上することがわかる。したがって、正極へのLiFePO₄の適用により、保存時の劣化程度が小さくなり、その保存性能は著しく向上するという特長が得られることになる。

4 結言

以上のべてきたように、カーボン担持したLiFePO₄を正極を用いたリチウムイオン電池は、10 CA という大電流放電時における容量維持率が98%と良好であり、かつ過酷な高温環境下での充放電サイクル寿命性能もLiMn₂O₄と比較して著しく向上することが明らかになった。したがって、LiFePO₄/グラファイト系リチウムイオン電池は、産業用途などの大電流・長寿命用途に有望である。今後、さらに改良を進めると

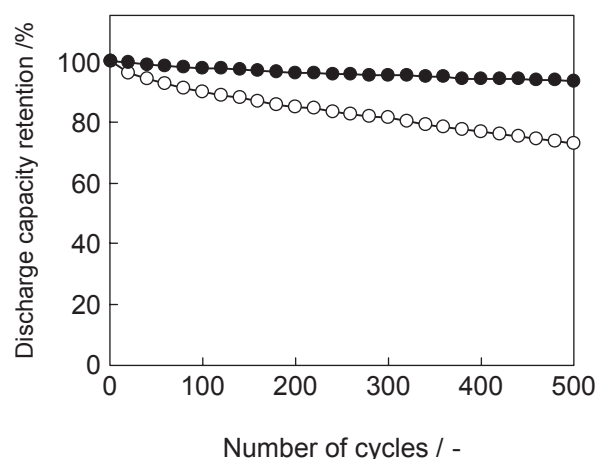


Fig. 6 Cycle life performance for prototype 4 Ah lithium-ion cells with different positive active materials and graphite negative electrode at high ambient temperature of 45 °C. Positive active materials: Carbon-loaded LiFePO₄ (●), LiMn₂O₄ (○); Charge and discharge conditions: 1 CA to 3.6 V followed by its voltage until cutoff current of 0.01 CA at 45 °C and 1 CA to 2.0 V at 45 °C for the former material, 1 CA to 4.15 V followed by its voltage for 3 hours at 45 °C and 1 CA to 2.5 V at 45 °C for the latter one.

Table 2 Storage performance of prototype 4 Ah lithium-ion cells with positive active material of carbon-loaded LiFePO₄ or LiMn₂O₄ at full charge state at high ambient temperature of 60 °C for 1 week.

Cell system	Residual capacity /%	Recovery capacity /%
Carbon-loaded LiFePO ₄ /graphite	93	94
LiMn ₂ O ₄ /graphite	83	89

ともに、長期間の評価をおこなうことによって、実用化への問題点を抽出していく予定である。

文献

- 1) S. Kitano, K. Nishiyama, J. Toriyama, and T. Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 21 (2008).
- 2) I. Suzuki, T. Shizuki, and K. Nishiyama, *IEICE/IEEE INTELEC 2003 Proceedings*, p. 317, Yokohama (2003).
- 3) A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 4) Y. Yasunaga, T. Egawa, H. Nakagawa, T. Inamasu, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 27 (2008).