

# カーボン担持 $\text{LiFePO}_4$ 正極の適用による 大形リチウムイオン電池の 安全性および高率放電性能の向上

## Improvement on Safety and High-rate Discharge Performances by Adoption of Carbon-loaded $\text{LiFePO}_4$ Positive Electrode for Large-sized Lithium-ion Cells

鈴木 勲\* 望月 智匡\* 中本 武志\* 上坊 泰史\*  
船引 厚志\* 西山 浩一\* 園田 輝男\*

Isao Suzuki Tomotada Mochizuki Takeshi Nakamoto Yasushi Uebo  
Atsushi Funabiki Koichi Nishiyama Teruo Sonoda

### Abstract

$\text{LiFePO}_4$  is very attractive positive active material of new battery for electric vehicles (EVs) because of its features such as environmental friendliness chemicals, cost-effectiveness, and high thermal stability. Thus, new prototype  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cells with large capacity of 25 Ah have been developed using carbon-loaded positive active material especially in order to improve its safety and high-rate discharge performances. The cells were then evaluated on the following performances required for power source of EVs: power, life, and safety in the long run. The cells show superior high-rate discharge performance with flat voltage profile and high-rate capacity retention of 99% even at large current of 5 CA (125 A). The maximum specific output power of 600 W/kg was obtained at 50% SOC at 25 °C. The cells exhibit outstandingly good cycle- and calendar- life performances even at high ambient temperature of 45 °C compared with existing  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite battery for EVs and automatic guided vehicles (AGVs). Furthermore, the cells show the superior safety of EUCAR hazard level 3 from the result of crush and overcharge tests.

*Key words*: Lithium-ion cells; Carbon-loaded  $\text{LiFePO}_4$ ; Long life; Safety

## 1 緒言

地球温暖化対策の一環として、 $\text{CO}_2$  排出量の削減目標が設定されるようになり、走行中に  $\text{CO}_2$  を発生し

ない電気自動車などに注目が集まっている。当社では、いち早く、大容量のリチウムイオン電池 LIM シリーズ<sup>1)</sup> や LEV50<sup>2)</sup> を開発して、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。これらの電池は、正極活物質としてはマンガン酸リチウムを採用しており、大電流での充放電が可能で、かつ長寿命という特

\* 研究開発センター 第三開発部

長がある。この活物質は、マンガン材料を使用していることから、携帯機器用の電池に使用されているコバルト酸リチウムと比較すると、原料の資源量は豊富といえる。しかしながら、電気自動車などが急速に普及すると、さらに資源として豊富な鉄材料を用いることが有効であるものと考えられる。その新規活物質材料として、従来のリチウムイオン電池用正極活物質と同程度のエネルギー密度が期待できるということから、リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) が注目されている。この  $\text{LiFePO}_4$  には、電気伝導性が低いという問題があったが、われわれは、表面にカーボン担持することにより、その問題を解決して、大電流での充放電も可能になるという報告をしている<sup>3)</sup>。さらに、この活物質は、非常に高い温度環境条件においても、従来のものとは異なり、可燃物を燃焼させる酸素ガスを発生しないので、安全性の向上が見込める<sup>4)</sup>。この充放電性能や安全性に対する電池の大形化の影響を検討するために、カーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$  正極を用いた 25 Ah のリチウムイオン試作電池について、電気的性能や安全性を評価したので、その結果について報告する。

Table 1 Specifications of prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$  /graphite lithium-ion cell.

Dimensions	/ mm	H	100
		W	171
		T	27
Volume	/ l		0.46
Mass	/ kg		1.03

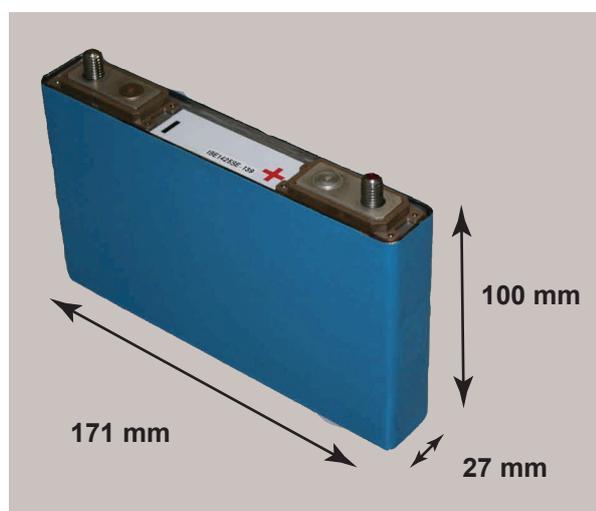


Fig. 1 Outer appearance of prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$  /graphite lithium-ion cell.

## 2 実験

### 2.1 電池の製作

正極板は、表面にカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$  活物質粉末、炭素系導電材およびフッ素系バインダー溶液を混合したのち、アルミニウム箔上に塗布することによって製作した。負極板は、グラファイト活物質粉末およびフッ素系バインダー溶液を混合した後、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のち、ステンレス製の電池ケースに挿入した。その後、ケース内に、 $\text{LiPF}_6$  を含む炭酸エステル系の有機電解液を注入して、密封した。その電池の仕様および外観を Table 1 および Fig. 1 にそれぞれ示す。この電池は、Fig. 2 に示すよう、集電部品によって、極板端部を最短距離で接続することにより、大電流での充放電に適した構造とした。

### 2.2 評価の方法

各種性能は、つぎの試験項目によって評価した (1 CA = 25 A)。温度は、特に断りのないかぎり 25 °C である。

#### (1) 充放電性能

充電：1 CA の定電流で 3.5 V までおこなった後、定電圧で保持して 0.1 CA に垂下するまで。  
放電：1, 2.5 および 5 CA の定電流で 2.0 V まで。

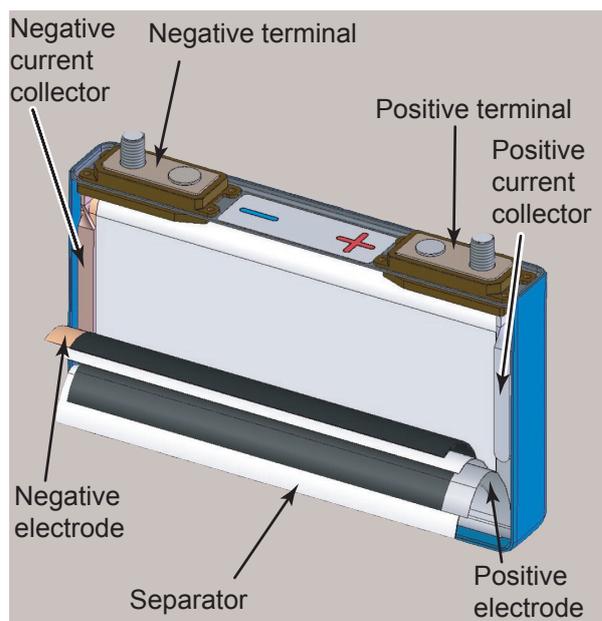


Fig. 2 Schematic internal structure of prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$  /graphite lithium-ion cell.

## (2) 低温放電性能

充電：1 CA の定電流で 3.5 V までおこなった後、  
定電圧で保持して 0.1 CA に垂下するまで。

放電：周囲温度 -30, -20, -10, 0 および 25 °C, 1  
CA の定電流で 2.0 V まで。

## (3) 放電 V-I 特性

充電：1 CA の定電流で 50% 充電状態 (SOC) まで。

放電：0.3, 1 および 2 CA の定電流で 10 秒間。

## (4) 最大出力

放電 V-I 特性にあらわれる直線関係を最大電流  
10 CA または下限電圧 2.0 V まで外挿して、そのと  
きの電流と電圧の積から算出した。

## (5) 直流抵抗 (DCR)

放電 V-I 特性にあらわれる直線関係の傾きから  
算出した。

## (6) 高温サイクル寿命性能

充電：周囲温度 45 °C, 1 CA の定電流で 3.5 V まで  
おこなった後、定電圧で保持して 0.1 CA に  
垂下するまで。

放電：周囲温度 45 °C, 1 CA の定電流で 2.0 V まで。

## (7) 高温フロート寿命性能

充電：1 CA の定電流で 3.5 V までおこなった後、  
定電圧で保持して 0.1 CA に垂下するまで。

放電：1 CA の定電流で 2.0 V まで。

フロート条件：45 °C で、3.5 V。

## (8) 圧壊試験

充電：1 CA の定電流で 3.5 V までおこなった後、  
定電圧で保持して 0.1 CA に垂下するまで。

圧壊：直径 15.8 mm の金属製の丸棒にて、3/4 の電  
池厚さまで。

## (9) 過充電試験

充電：1 CA の定電流で 3.5 V までおこなった後、  
定電圧で保持して 0.1 CA に垂下するまで。

過充電：1 CA の定電流で 20 V までおこなった後、  
定電圧で保持した。

## 3 実験結果および考察

各種性能を評価した結果は、つぎのとおりである。

## 3.1 充放電性能

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。図から、この電池  
は、95% の SOC まで定電流で充電可能であり、さら  
に、98% 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、大電流での放電性能を確認するために、1 ~  
5 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。この電池の放電容量は、1 CA  
で 26.4 Ah であり、その電力量は 83.7 Wh となる。し  
たがって、体積および質量エネルギー密度は、それぞ  
れ 182 Wh/l および 81.3 Wh/kg となる。また、この  
電池は、5 CA という大電流放電時においても、非常  
に高い容量保持率を示しており、その値は 99% であ  
った。加えて、この電池は、平坦性にすぐれた電圧特  
性を示し、その平坦性は、5 CA 放電時においても維持  
されることがわかる。したがって、カーボンを担持し  
た LiFePO<sub>4</sub> を用いた電池の放電性能は、幅広い電流

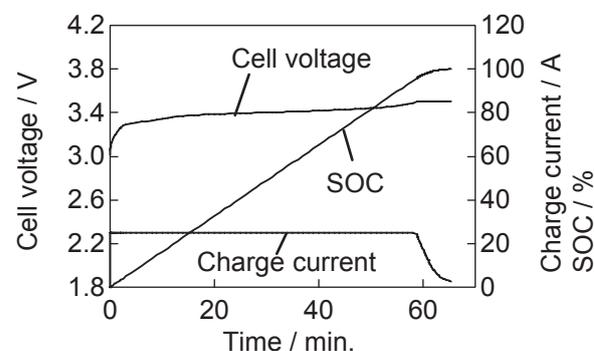


Fig. 3 Representative charge characteristics for prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cell. Charge: 1 CA to 3.5 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.1 CA at 25 °C.

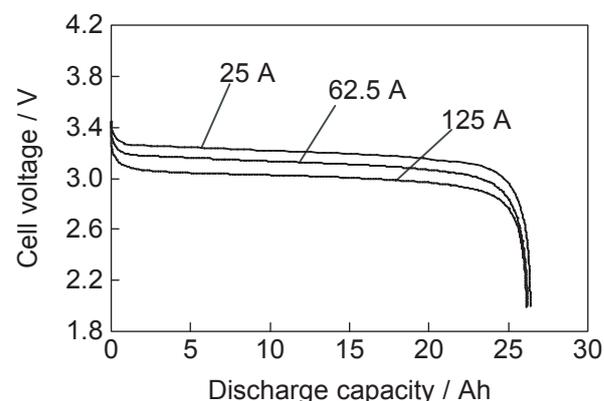


Fig. 4 Representative discharge characteristics at various currents for prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cells. Charge: 1 CA to 3.5 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.1 CA at 25 °C; Discharge: Various currents to 2.0 V at 25 °C.

範囲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、 $-30 \sim 25$  °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。図から、 $-10$  °Cという低温環境下においても、 $25$  °Cの場合と同様に平坦な電圧推移を示すことがわかる。しかしながら、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。このような低温での現象は、 $\text{LiFePO}_4$ における改善点の一つであるが、電解液の最適化などにより改善できるものと思われる。

つぎに、パルス放電におよぼす温度の影響を確認するために、 $-20 \sim 45$  °Cまで周囲温度を変えて出力特性を評価した。その結果を、Fig. 6 に示す。図から、この電池は、 $25$  °Cで  $600$  W/kg を超える高い最大出力を示すことがわかる。また、その出力は温度依存性があり、 $-20$  °Cでは、室温の半分以下の  $240$  W/kg まで低下した。

### 3.2 寿命性能

高温環境下における寿命性能を評価するために、 $45$  °Cの充放電サイクルにおける容量およびDCR推移を調査した。その結果を Fig. 7 に示す。図から、この電池は、 $1000$  サイクル経過後においても  $90\%$  という高い容量維持率を示し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の場合<sup>12)</sup>と比較して良好なサイクル寿命性能であることがわかる。さらに、サイクルにともなうDCR変化がほとんどないことから、安定した放電性能が長期間にわたって維持されることが期待できる。

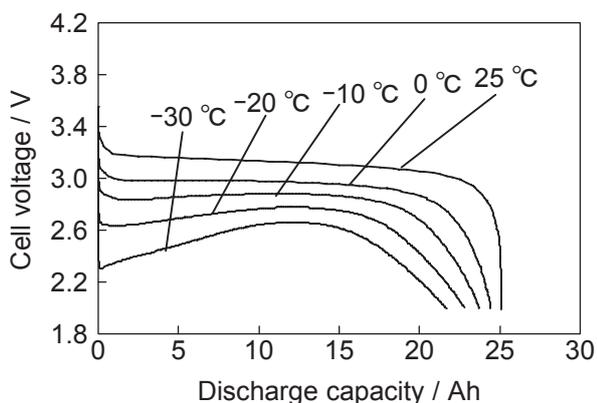


Fig. 5 Representative high-rate discharge characteristics at various ambient temperatures for prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cells. Charge: 1 CA to 3.5 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.1 CA at  $25$  °C ; Discharge: 2 CA to 2.0 V at various ambient temperatures.

つぎに、保存劣化の程度を確認するために、 $45$  °Cでのフロート充電における容量およびDCR推移を調査した。その結果を Fig. 8 に示す。この図から、このような高温環境下においても、8か月目での容量維持率は  $86\%$  という高い値を維持していることがわかる。さらに、フロート期間の経過にともなうDCR上昇も小さいことがわかる。このようなフロート試験時の容量低下は、負極活物質の表面皮膜の生成に起因してい

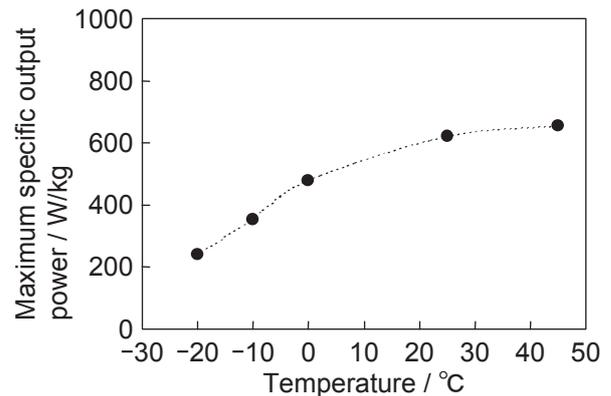


Fig. 6 Maximum specific output power at various ambient temperatures for prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cells. The power was calculated from V-I characteristics obtained by various currents for 10 seconds at SOC 50% at various ambient temperatures. Maximum allowable current: 10 CA ; Lower limited voltage: 2.0 V.

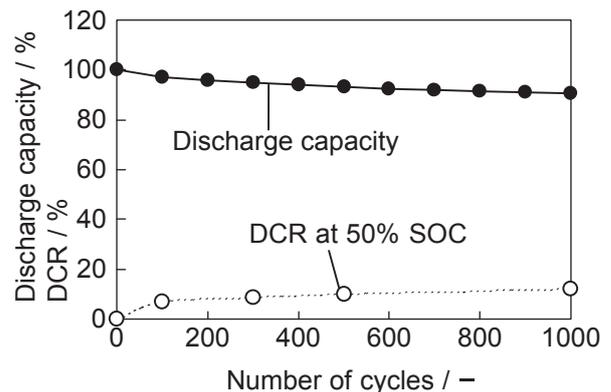


Fig. 7 Cycle life performance for prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cells at high ambient temperature of  $45$  °C. Charge and discharge conditions: Discharge of 1 CA to 2.0 V after charging of 1 CA to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 0.1 CA at  $45$  °C. DCR was calculated from slope of linear relation region appeared in V-I characteristics obtained by various currents for 10 seconds at SOC 50% at  $25$  °C.

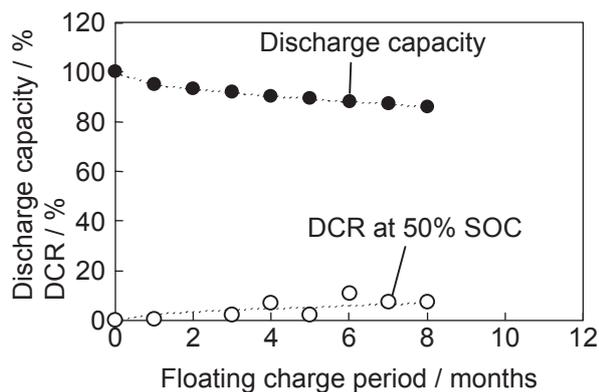


Fig. 8 Calendar life performance for prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cells at constant voltage charge of 3.5 V under high ambient temperature of 45 °C. Monthly capacity check conditions: Discharge of 1 CA to 2.0 V after charging of 1 CA to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 0.1 CA at 25 °C. DCR was calculated from slope of linear relation region appeared in V-I characteristics obtained by various currents for 10 seconds at SOC 50% at 25 °C.

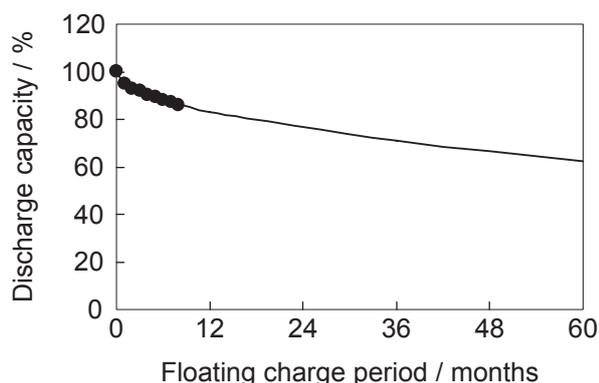


Fig. 9 Calendar life prediction for prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cells at constant voltage charge of 3.5 V under high ambient temperature of 45 °C. Monthly capacity check conditions: Discharge of 1 CA to 2.0 V after charging of 1 CA to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 0.1 CA at 25 °C.

るものと考えられ、その容量低下は時間の平方根に比例するという寿命予測式が成立する<sup>9)</sup>。そこで、今回開発した電池にこの式を適用して、45 °Cでのフロート寿命を予測した。その結果を Fig. 9 に示す。図から、45 °Cという高温フロートでさえも、5年後に60%を超える容量を維持することがわかる。したがって、正極へのLiFePO<sub>4</sub>の適用によって、保存時の劣化程度がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の場合<sup>1,2)</sup>と比較して小さくなるものといえる。

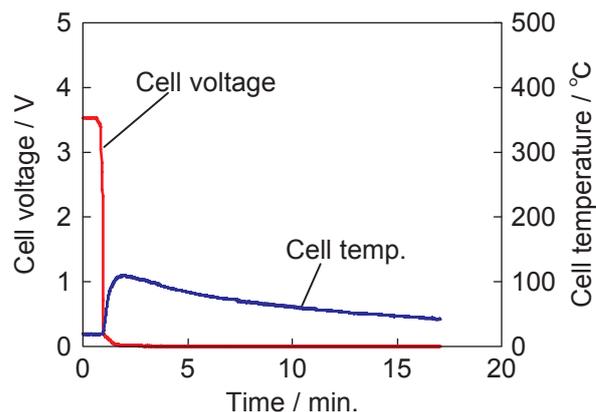


Fig. 10 Change in cell voltage and temperature during crush test for prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cell. The fully charged cell was crushed by a 15.8 mm diameter steel bar until 3/4 of its thickness.



Fig. 11 Outer appearance of prototype 25 Ah LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cell after crush test.

### 3.3 安全性

内部短絡時の挙動を調査するために、15.8 mmの丸棒で満充電の電池を圧壊して、そのときの電圧および温度の変化を調査した。その結果を Fig. 10 に示す。また、試験後電池の外観を Fig. 11 に示す。図から、電池電圧が圧壊にともなう内部短絡により0 Vまで低下すると同時に、その内部短絡で生じる発熱によって、電池温度が約100 °Cまで上昇することがわかる。その場合、ガス排出弁からわずかに電解液のミストが認められるのみであり、EUCAR hazard levelは3であった。

つぎに、過充電時の挙動を調査するために、満充電状態から1 CAで20 Vまで充電して、そのときの電圧、電流および温度の変化を調査した。その結果を

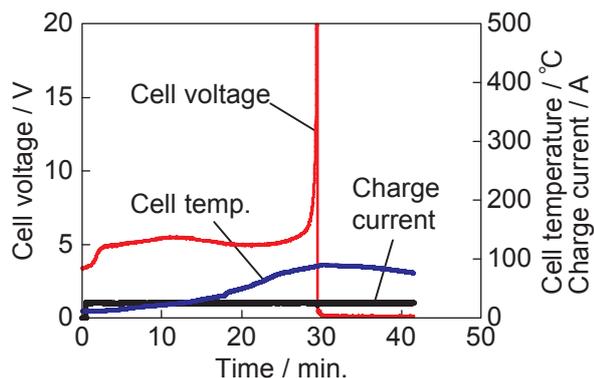


Fig. 12 Change in cell voltage, current, and temperature during overcharge test for prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cell. The fully charged cell was overcharged at 1 CA to 20 V followed by continuous charging at its voltage.

Fig. 12 に示す。また、試験後電池の外観を Fig. 13 に示す。図から、電池電圧は 5.5 V まで上昇した後、5 V まで若干低下することがわかる。その後、20 V まで電圧上昇して、電池温度は 90 °C 程度となるが、わずかに内部短絡が生じているために、1 CA の電流が継続して保持されていることがわかる。その場合も、ガス排出弁からわずかに電解液のミストが認められるのみであり、EUCAR hazard level は 3 であった。

これらの圧壊および過充電試験の結果から、今回開発した電池は、25 Ah という大容量にもかかわらず、高い安全性を示すことが実証された。

#### 4 結言

カーボン担持  $\text{LiFePO}_4$  正極を用いた 25 Ah リチウムイオン試作電池は、充放電性能および出力特性にすぐれており、高温環境下でのサイクルおよびフロート寿命性能が良好であることが明らかとなった。さらに、25 Ah という大容量でありながら、高い安全性を示すことから、今回開発した電池は、長期間にわたって安定した性能を維持できるといえる。したがって、従来のリチウムイオン電池と比較して、長期的にみるとコ



Fig. 13 Outer appearance of prototype 25 Ah  $\text{LiFePO}_4$ /graphite lithium-ion cell after overcharge test.

スト効果が高いものと考えられる。今後は、電池性能をさらに改良するとともに、長期間の評価データを蓄積していく予定である。

#### 文献

- 1) I. Suzuki, T. Shizuki, and K. Nishiyama, *IEICE/IEEE INTELEC 2003 Proceedings*, p.317, Yokohama (2003).
- 2) S. Kitano, K. Nishiyama, J. Toriyama, and T. Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 21 (2008).
- 3) I. Suzuki, T. Mochizuki, T. Inamasu, K. Nishiyama, and T. Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 23 (2008).
- 4) A. Yamada, S.C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 5) T. Inoue, T. Sasaki, N. Imamura, H. Yoshida, M. Mizutani, and M. Goto, *NASA Aerospace Battery Workshop*, Huntsville, AL, (2001).