

ポリマーゲル電解質を適用したラミネート外装Mn系リチウムイオン二次電池の開発

河野 安孝・石川 仁志・宇津木 功二

要旨

マンガン酸リチウムを正極に用いたリチウムイオン二次電池の電解質として、アクリレート系ポリマーとNECグループ独自添加剤を含んだ電解液とから構成されるゲル電解質を開発しました。開発したゲル電解質を適用したマンガン系ラミネート電池は、高温保存特性やサイクル特性が飛躍的に改善されており、更に液を用いたラミネートセルよりもセル膨れが大きく抑制されました。性能が優れ、更にポリマーゲルを用いることで液漏れの心配が無くなることから、次世代大容量リチウムイオン二次電池の製品ラインナップとして有望です。

キーワード

●リチウムイオン二次電池 ●ラミネート電池 ●ポリマーゲル電解質 ●添加剤 ●安全性

1. まえがき

NECトーキンでは、結晶構造が安定していることにより熱暴走を起こしにくく安全性に優れたマンガン酸リチウムを正極材料に用いた、マンガン系リチウムイオン二次電池を世界で初めて製品化し、これまで角型電池や小型のラミネート電池を市場に提供してきました。更に、さまざまな要望に応え

るべく、安全性の高い正極材料、熱放射性に優れたラミネート外装、積層構造の構成を採用した大容量タイプと高出力タイプのラミネート電池の製品化、並びにこのセルを直列接続した標準電池パックも開発しています^{1,2)}。

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートPC、小型携帯機器などの駆動用電源用途や、バックアップ用電源などさまざまな用途に適応されていますが、最近ではより大容量で

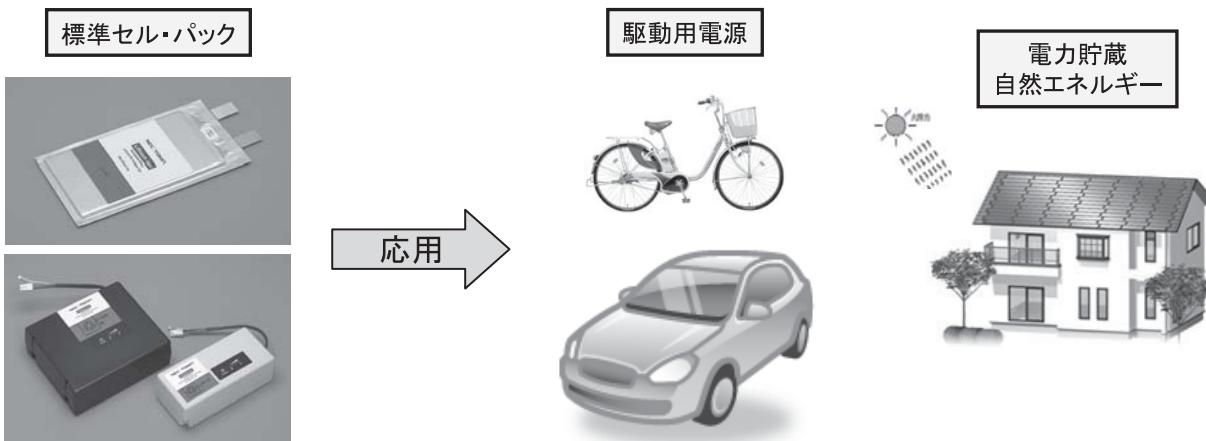


図1 リチウムイオン二次電池の主な用途

高性能なセルを適用したハイブリッド自動車、電気自動車、電動アシスト自転車などの駆動用電源用途や、電子機器のバックアップ電源、太陽光発電や風力発電といったクリーンエネルギーの蓄電用途、昼夜間電力の平準化を目的とした蓄電用途などに広く実用化が広がっています（図1）。

さまざまな用途の拡大に伴い、リチウムイオン二次電池に対しても大容量化と高い寿命特性が求められています。また、応用機器の使用環境も多岐に渡ることが予想されるため、電池自身の安全性の向上も強く求められています。

2. 安全性向上を目的としたゲル電解質を適用したリチウムイオン二次電池

一般的なリチウムイオン二次電池は、電解質にカーボネート系の有機溶媒を主成分とする非水系電解液を用いています。電池自体の更なる安全性の向上を実現するため、弊社では電解液の固定化を目的とした、ゲル電解質材料に着目して検討を行ってきました。ゲル材料は半固体状態で液体を保持するという性質を有しているため、これをリチウムイオン二次電池の電解質材料に用いることにより、非水電解液に比べて液漏れの可能性が大幅に低減され、セルの安全性を更に高めることができます。また、一方弊社では、充放電時における電極活物質と電解液との反応に起因する電池特性の低下を抑制する作用を有するNECグループ独自の添加剤を開発しています^{3,4)}、今回これらを適用することにより安全性向上が期待され、かつ優れた電池特性を有するリチウムイオン二次電池を開発しましたので紹介します。

3. ポリマーゲル電解質ラミネートセルの作製

今回開発した積層型ラミネートセルは、従来構成のマンガンスピネル系化合物と炭素系材料を電極活物質としたリチウムイオン二次電池の電解質にポリマーゲル材料及びNECグループ独自の添加剤を用いていることが特徴です。ポリマー

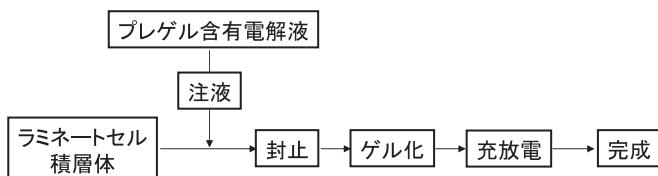


図2 ポリマーゲル電解質を適用したセル作製プロセス概略

ゲル材料には、重合性有機高分子系材料を、独自添加剤にはジスルホン酸エステル系の材料を使用しています。

セルの製造プロセスを図2に示します。弊社のポリマーゲル電解質の作製工程は、非水電解液系と同様にラミネートセルにプレゲル化合物と独自添加剤を含有した電解液を注液し、含浸処理を行ってラミネート外装を封止した後に、ゲル化工程により電解質をゲル化させます。

したがって、液系のセルと同じ製造プロセス・装置で作製することが可能となり、新たな投資が不要というメリットがあります。

4. セル特性

今回開発しました、ポリマーゲル材料及び独自添加剤を電解質としたラミネート電池の電池性能について紹介します。

まず、写真にラミネートセル外観を示します。

セルの初回充放電容量は液系セルとほぼ同等の値を示し、電解質材料による違いはありませんでした。

セルの放電レート特性を図3に示します。放電レート特性は、評価用セルにおいて所定電流値で下限電圧(cut-off電圧)まで放電したときの放電容量を測定し、室温で定格容量(1C)の0.2倍の電流値で放電したときの放電容量に対する割合をレートごとにプロットしたものです。

ポリマーゲル材料を電解質に用いた場合、液系に比べてリチウムイオン電導度の低下などによる放電レート特性の低下の影響が懸念されますが、液系セルとほぼ同等のレート特性を示しました。

今回作製したラミネートセルのサイクル特性評価を行った



写真 積層ラミネート型リチウムイオン二次電池外観

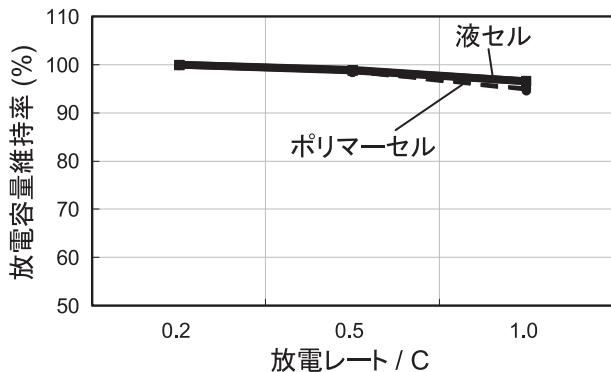


図3 セルの放電率特性 (室温)

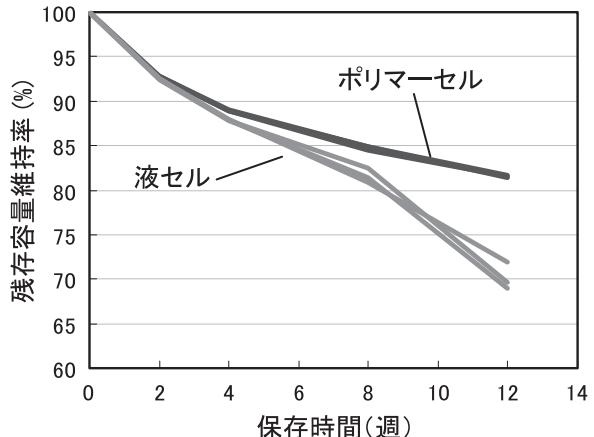


図5 セル評価結果 (60°C保存評価後の残存容量保持率)

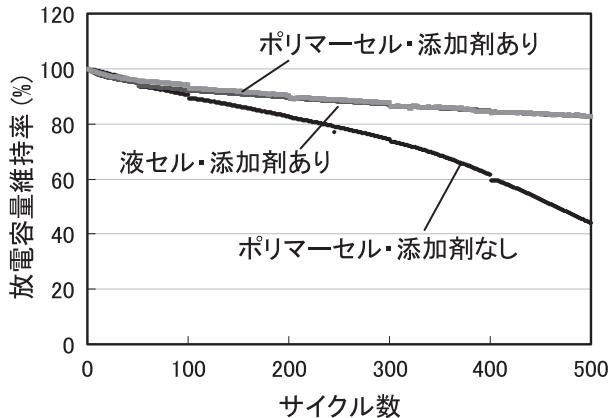


図4 ラミネートセルのサイクル特性評価

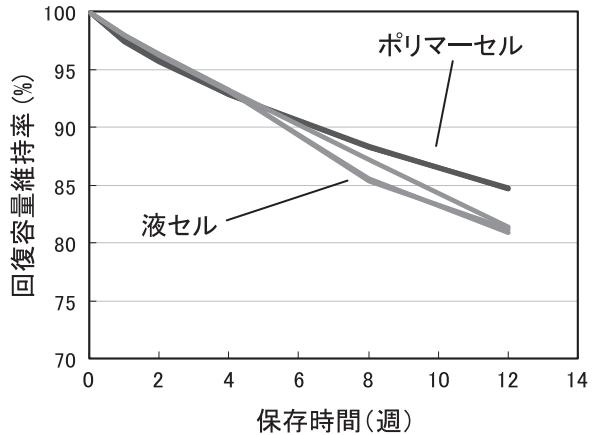


図6 セル評価結果 (60°C保存評価後の回復容量維持率)

結果を示します。サイクル評価の条件は、評価温度を45°Cとして定格(1C)電流値での充放電(低電流低電圧充電-低電流放電を繰り返す)を行い、サイクル数と放電容量維持率(初期容量=100%)との関係をプロットしたものです。500サイクルまで評価した結果を図4に示します。ポリマーゲル電解質において、独自添加剤を含まないセルの結果も併せて示します。今回開発したポリマーゲル電解質に独自添加剤を適用したセルにおいて、500サイクル後の放電容量が80%以上と、優れたサイクル容量維持率を示し、従来の非水電解液を電解質としたリチウムイオン二次電池と同様に、ポリマーゲル電解質を適用した場合でも独自添加剤の効果による優れたサイクル特性が得られることが分かりました。

次にセルの保存評価結果を示します。保存評価試験は、セルを満充電状態にして評価温度(60°C)で所定期間保存し、保存後の容量やセル体積を測定しました。

図5に60°C保存評価後の残存容量保持率を示します。この値が高いほど、保存後に残っている容量が高い(=自己放電が少ない)ことが言えます。液系セルに比べてポリマーゲルを用いることにより残存容量保持率が高い状態で保たれることが分かりました。

図6に保存後の回復容量維持率を示します。この値が高いほど、保存によるセルの劣化が抑制されていることを示しますが、ポリマーゲルを電解質としたセルの方が、保存評価に

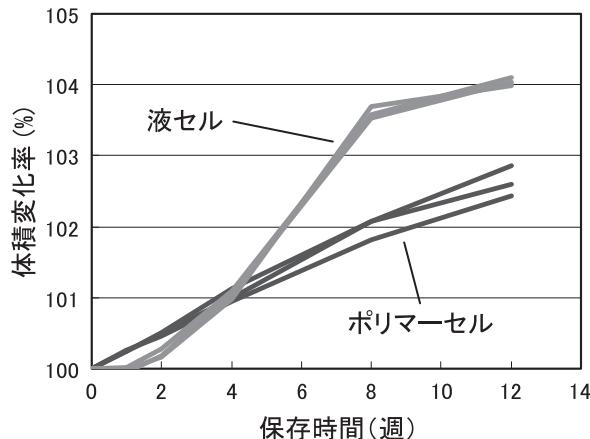


図7 セルの保存評価結果（60°C保存評価後の体積変化率）

おける容量寿命の低下が抑制されることが分かりました。

図7に保存後のセル体積変化率（初期体積に対する保存後体積の変化率）を示します。60°Cで12週間保存した後のセル体積変化率は液系セルに比べておよそ1/2に低減され、ポリマー電解質を用いることでセル膨れが抑制されることが分かりました。セル膨れの原因として、高温保存評価において電解質と電極活物質の界面における電解液の分解によるガス発生などが考えられます。電解質にポリマーゲルを用いることで、上記電解液と電極活物質表面での接触の機会が低減することにより、電解液分解反応が抑制され体積増加が抑制されたと考えられます。このような副反応が抑制されることによりポリマーゲルを用いた方が保存後の容量維持率の低下が小さかったと考えられます。

積層ラミネート型セルは、一般に単セルを幾つか重ねてパック状にしますが、充放電を繰り返し使用することによりセル膨れが生じることは好ましくありませんので、ポリマーゲル電解質を用いることによりセル体積増加が抑制されたことは大きなメリットであると考えられます。今後はこの特長を生かした製品開発につなげていきたいと考えています。

5. おわりに

今回、リチウムイオン二次電池の安全性を向上することを目的とし、電解質にポリマーゲル材料及びNECグループ独自添加剤を適用したラミネートタイプのマンガン系リチウムイオン二次電池を開発しました。従来の液系セルと比べて、放

電容量などの電池特性は同等であることが分かりました。また、ポリマーゲル電解質を適用することにより特に高温保存における容量維持率低下の抑制効果、及びラミネートセル体積増加の抑制効果があることが分かりました。

今回開発した電解質材料を適用することにより、液漏れのない安全性の高いラミネート型リチウムイオン二次電池としての可能性が高まり、次世代大容量リチウムイオン二次電池の製品ラインナップとして有望です。今後も高性能で安全性の高いリチウムイオン二次電池の開発に注力してまいります。

参考文献

- 1) 座間ほか、「大容量ラミネートリチウムイオン二次電池の開発（高出力型）」、NEC技報、Vol.59、No.5、pp60-63、2006-05
- 2) 座間ほか、「大容量ラミネートセルを用いた24V系標準電池パック」、NEC技報、Vol.62、No.1、pp93-96、2009-01
- 3) 石川ほか、「リチウムイオン二次電池用新規添加剤の開発」、NEC TOKIN TECHNICAL REVIEW、Vol.33、pp5-6、2006
- 4) 石川ほか、「環状ジスルホン酸エステルを電解液添加剤に用いた二次電池の特性（4）」、第47回電池討論会要旨集p616、2P-16、2006

執筆者プロフィール

河野 安孝
NECトーキン
ラミネート電池事業部
自動車電池部

石川 仁志
NECトーキン
研究開発本部
電池開発センター
マネージャー

宇津木 功二
NECトーキン
研究開発本部
電池開発センター長