

高エネルギー密度リチウムイオン電池の安全性技術

井上 和彦 川崎 大輔 宇津木 功二

要 旨

NECは、高エネルギー密度の電池を開発し、電池を用いた製品の小型化などの利便性の改善に貢献するとともに、エネルギーの効率的な利用を通じたサステナブルな社会の構築を目指しています。この高エネルギー密度電池の開発には、エネルギーを蓄える材料だけではなく、大きなエネルギーを制御する技術や、万一に備えた安全・安心を守るための技術が不可欠です。本稿では、NECが独自に開発した難燃電解液やセパレータによる、高エネルギー密度電池の安全性を高める技術について紹介します。

KeyWords

リチウムイオン電池／電気自動車／高エネルギー密度／安全性／難燃電解液／リン酸エステル化合物

1. はじめに

NECグループでは、電子機器をはじめ、電気自動車用電池、家庭用蓄電池、電力網を支える大型の蓄電池システムなどさまざまな電池を開発しています(図1)。いずれの分野でも、電池はサイズを大きくすることなく、蓄えるエネルギー量を大きくすることが求められてきました。近年は、特に電気自動車用途において、走行距離に直結するなどの理由から、高エネルギー密度電池のニーズがいつそ

う高くなっています。

大きなエネルギーを蓄えることのできる活物質として、負極にはシリコンなどの合金材料、正極にはニッケル酸リチウムなどの層状酸化物系の材料が注目され、これらを用いた電池の開発が進められています(図2)。しかしながら、これらの材料を用いた電池は、万一その蓄えたエネルギーを制御できなくなってしまうと、活物質が熱暴走し、電池の部材や可燃性の危険物である電解液に引火して危険な状態に陥ってしまいます。

電池の安定性を保つための技術としては、保護回路を設けるなどの回路設計技術や、部材の特性(耐熱性、耐候

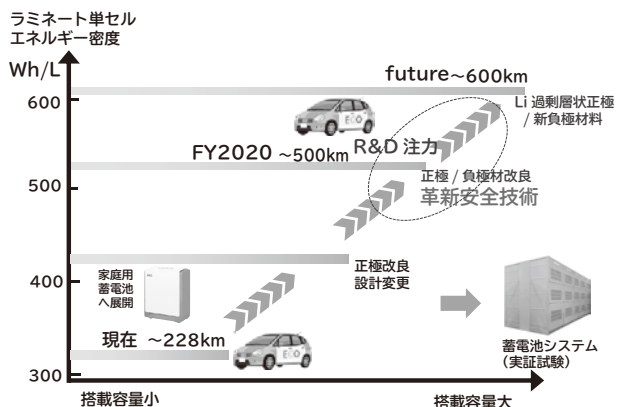


図1 NECのリチウムイオン電池の研究開発ターゲット

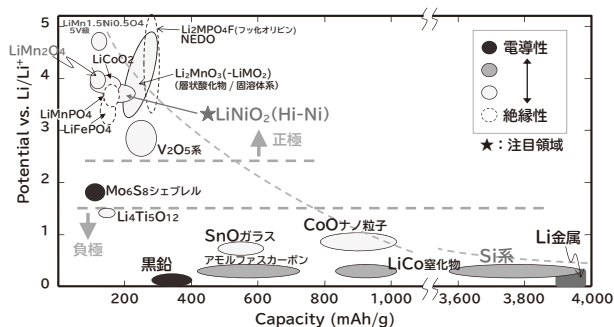


図2 高エネルギー密度化活物質の候補材料

性、耐薬品性など)を強化して電池の劣化による異常を防ぐ技術、また万一の異常事態で活物質が熱暴走を起こしても、発火や延焼を防ぐ難燃化技術が重要となります。

本稿では、これらの技術のなかから難燃性を付与した電解液及び耐熱性を高めたセパレータの開発に関し紹介します。

2. 難燃電解液

2.1 リチウムイオン電池に用いられる電解液

リチウムイオン電池は、4Vを超える高い電圧を持つことで、大きなエネルギーを蓄えることができる電池です。この高い電位は、従来の水系の電解液に比べて、耐電圧性が高く4Vを超えても電気分解しない非水系の電解液を利用することで可能になりました。

しかし、リチウムイオン電池の電解液には、高いイオン伝導性が求められることから、利用可能な溶媒はリチウム塩を溶解する能力に優れかつ低粘度である化合物に限られます。市販品の多くは、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート類とよばれる溶媒を用いていますが、いずれも可燃性の有機化合物です(図3)。

2.2 リン系難燃電解液

難燃性の非水系有機溶媒の候補としては、イオン液体、ハロゲン系の有機化合物、リン系の有機化合物などが代表的な化合物です。しかし、これらは従来のカーボネート系の電解液と比較して、粘度が高いことや、高価であるなどの理由から電解液の主成分として用いることが難しく、従来のカーボネート系電解液に一部混合するなどの方法が提案されてきましたが、十分な難燃性が得られなくなるため、ほとんど実用化されてこなかったのが現状です。

我々は、リン酸エステルに注目しました。リン酸エステルと従来のカーボネート類との特性比較を表1に示しま

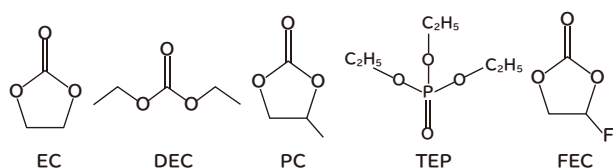


図3 電解液の構造式

す。カーボネート類と同様、リン酸エステル類のリン酸トリエチル(TEP)は粘度が低い材料で、リチウム塩を良く溶かすことからイオン伝導性も良好なうえ、難燃性の材料としては比較的安価に入手が可能です。このことから、難燃性の化合物であるリン酸エステルを主成分とする電解液の開発に着手しました。

TEPがこれまで注目されなかった理由として、TEPの発火点や引火点が、PCに比べむしろ低い値であり、難燃性がそれほど期待されていなかったこと、従来型のリチウムイオン電池に用いられる炭素材料との相性が悪く、負極表面でTEPが分解してしまうなど電解液として機能しなかったためです。

しかし、実際の燃焼試験の結果、この物質はバーナーにかざしている間は燃焼しますが、バーナーから離すとすぐに火が消える自己消火性の化合物であることが確認できました。また、我々が開発中の高エネルギー密度電池の負極材料候補であるシリコン酸化物に対しては、やはり難燃性に寄与するフッ素で構造の一部を置換したフッ素化カーボネート(FEC)を数%添加することで、電解液特性が格段に改善されることを見出しました。図4にこの効果を示します。正極にニッケル酸リチウム、負極にはシリコン酸化物、セパレータにはポリプロピレン樹脂を用いています。

表1 電解液溶媒の物性値

	EC	DEC	PC	TEP	FEC
沸点(℃)	247	126	242	215	212
融点(℃)	35	-43	-49	-57	22
発火点(℃)	465	445	510	470	426
引火点(℃)	150	33	135	111	125
粘度(cP)	1.9(40℃)	0.83(20℃)	2.8(20℃)	1.7(20℃)	4.5(20℃)
爆発限界(vol%)	3.6 ~ 16.1	1.4 ~ 11	2.3 ~ 10	1.7 ~ 4.9	4 ~ 28

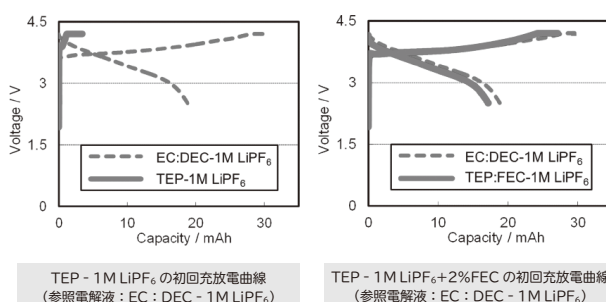


図4 FECによるTEPの分解抑制効果

左図は、電解液の溶媒成分としてTEPのみを用いていますが、負極表面でTEPが分解してしまい充電ができませんでした。これに対して、右図はFECを2%添加した例です。FECの添加により、TEPの分解が抑制されてカーボネート系の電解液と同等の充放電カーブが得られました。

2.3 電池特性

図5に、リン酸エステル（TEP）を主成分とした新電解液の寿命特性（サイクル特性）を示します。従来型のカーボネートを主成分とする電解液（EC/DEC-1M LiPF₆）と比べ、充放電後の容量（Retention）は同等に推移しています。実用化には、添加剤を加えるなどのチューニングが必要ですが、十分なポテンシャルであることを示しています。すなわち、新電解液が難燃性であるにも関わらず、従来型の電解液に匹敵する性能を持つことを実証できました。

2.4 安全性

ニッケル酸リチウムを正極に、シリコン酸化物を負極に用い、セパレータには耐熱性に優れる無機（ファイバー）材料、電解液には上記のリン酸エステル電解液を入れ、従来型電解液との安全性（外部短絡試験、高温試験、衝撃試験）の比較を行いました。従来材料のセパレータには、ポリプロピレン樹脂を、電解液にはカーボネート系溶液を用いています（表2）。電池の形態は、より安全性に優れる積層型のラミネート電池を選択しました（写真1）。すなわち、電極が捲回されている円筒型や角型の電池に比べ比表面積を大きく取れることから、仮に異常発熱が生じた場合でも放熱性に優れ安全性が高いと考えたためです。

（1）外部短絡試験

外部短絡の試験条件を図6に、外部短絡試験後の電池の外観を写真2に示します。カーボネート系電解液

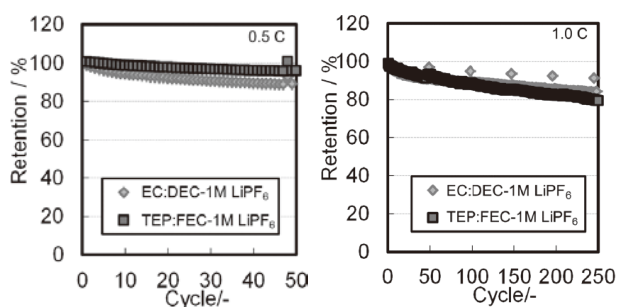


図5 サイクル維持率（新電解液と従来品の比較）

を用いた比較用電池の場合、電池自体が大きく膨らみ破裂しました。写真の様子から爆発の大きさが確認できます。一方、リン酸エステルの新電解液からなる開

表2 電池の構成

	比較用電池	開発電池
正極	LiNiO ₂	LiNiO ₂
負極	SiO	SiO
電解液	EC/DEC	TEP/FEC
支持塩	LiPF ₆	LiPF ₆
セパレータ	ポリプロピレン	無機



写真1 安全性評価に用いた7Ah電池

※55℃環境

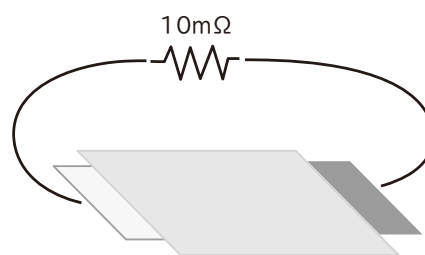


図6 外部短絡試験

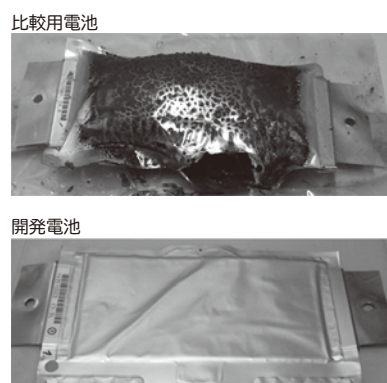


写真2 外部短絡試験後の電池の外観

発電池では、電解液が若干揮発して外装にシワが少し入りましたが、目立った変化は観測されませんでした。

(2) 加熱試験

加熱試験として、150℃の環境下に3時間電池を放置した場合の様子を観察しました(図7、写真3)。ポリプロピレン樹脂のセパレータを用いた比較用電池では、環境温度が120℃近辺を超えたあたりから電池電圧が急激に下がるとともに、電池の温度が大きく上昇しました。高温保存試験後の外観は、電池が発火したことを示しています(写真3 上)。これは、耐熱性の低いポリプロピレン樹脂が熔融や収縮を起こしてしまい、電池内部で短絡が生じた結果、発火に至ったものと考えられます。

一方、開発電池では無機セパレータと新電解液を用いることにより、150℃の加熱を3時間続けても、電池電圧も徐々にしか下がりませんでした。これは、無機セパレータが、150℃という高温でも熔融や収縮を起こさないため、高い安全性を確保できたことを示します。

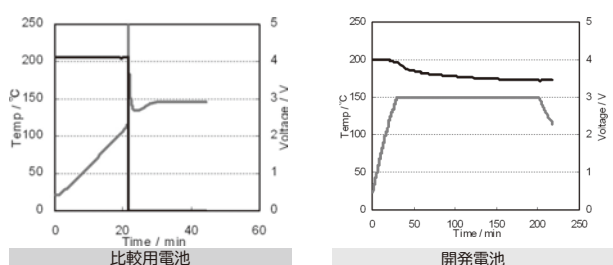
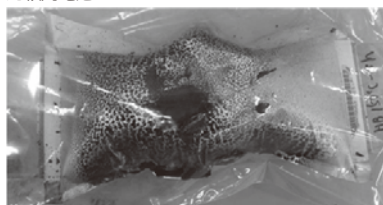


図7 加熱試験における電池温度と電圧の変化

比較用電池



開発電池



写真3 加熱試験後の電池の外観写真

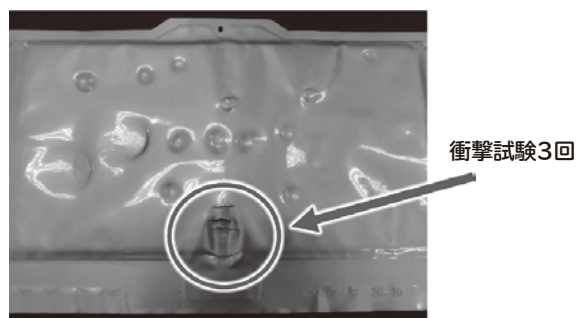


写真4 衝撃試験後の開発電池の外観

(3) 衝突試験

衝突試験は、電池の機械的な破壊に対する安全性を評価する試験です。具体的には、充電した状態の電池にφ15.8mmの丸棒を置き、その上から9.1kgの錘を高さ78.5cmから落とすことで評価するものです。ニッケル酸リチウムの正極と比較用電池の場合、衝撃により電池内部で電極が短絡し、局所的に大電流が流れて発熱が生じます。ポリプロピレン樹脂はやはり熱で熔融や収縮が起こるため、衝撃により生じた電極間の短絡が拡大し、可燃性電解液の発火に至ります。これに対して、耐熱性の無機セパレータは短絡が拡大せず、電解液の難燃性も手伝って発火は起こりませんでした(写真4)。

3. むすび

高エネルギー密度電池に適用可能な電解液を開発しました。この電解液は難燃性でありながら、既存のカーボネート系の電解液とほぼ同等の寿命特性を持つこと、更に耐熱性に優れる無機セパレータを組み合わせることで、高い安全性が確保できることを明らかにしました。

執筆者プロフィール

井上 和彦

スマートエネルギー研究所
主任研究員

川崎 大輔

スマートエネルギー研究所
主任研究員

宇津木 功二

スマートエネルギー研究所
研究部長

NEC 技報のご案内

NEC 技報の論文をご覧くださいありがとうございます。
ご興味がありましたら、関連する他の論文もご一読ください。

NEC技報WEBサイトはこちら

NEC技報(日本語)

NEC Technical Journal(英語)

Vol.68 No.2 ICTが拓くスマートエネルギーソリューション特集

～ICTとエネルギーの融合を目指して～

ICTが拓くスマートエネルギーソリューション特集によせて
NECの目指すスマートエネルギービジョン

◇ 特集論文

一般需要家様向けソリューション

データ活用で進化するNECのクラウド型HEMSソリューション
自律適応制御を用いたHEMSデータ活用ソリューション
クラウド型EV・PHV充電インフラサービス
“電気をためて、賢く使う”を実現する小型蓄電システム
軽量で長寿命を誇る通信機器用リチウムイオン二次電池パックの開発

企業様向けソリューション

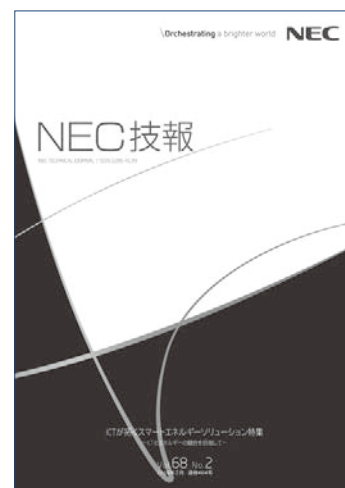
大林組技術研究所に導入したスマート化システムとNEC玉川事業場9号館への展開
データセンターの空調電力を削減する冷却技術
玉川スマートエネルギー実証
携帯電話基地局のエネルギー使用を最適化するEMSソリューション

エネルギー事業者様向けソリューション

電力サプライヤーソリューションの中核を担う電力需給管理システムの開発
インバリアント解析技術(SIAT)を用いた発電所向け故障予兆監視ソリューション
Situational Intelligenceによるリソース最適化
分散蓄電池による電力需給調整ソリューション
クリーン・高信頼性・再生可能な将来を目指した電力グリッド向けエネルギー貯蔵装置の活用
電力の安定供給を支える系統安定化ソリューション ～イタリア ENEL 様向け系統用蓄電システム～
スマートメーター通信システム(AMI)における実績

技術開発・標準化

国連CEFACT標準のメソドロジー
OpenADR(自動デマンドレスポンス)とNECの取り組み
標準手順を用いた蓄電池遠隔制御の実証
1つのセンサーで複数機器の消費電力や利用状況を見える化する電力指紋分析技術
デジタルグリッドが実現するインバランス削減ソリューション
レジリエントなマイクログリッド管理ソリューション
高エネルギー密度リチウムイオン電池の安全性技術
NEC エナジーデバイスのLIB電極の特長と生産実績



Vol.68 No.2
(2016年2月)

特集TOP