

# 第1章

電池の特性, 劣化および性能確保の課題

見本

### 第3節 汎用電池の構成材料

エンネット(株) 小山 昇

本節は、電池の長期信頼性と性能の確保のために、関連技術の現状把握と解決課題を明確になることを目的としている。まずは電池中身の把握が必要と考えて、現市場で汎用されている主なLIBのいくつかを取り上げ、それを構成する材料およびその充放電特性を中心にここでは記載する。

#### 1. 正極および負極

現在のLIBの正極材料は、初期のコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )から代わり、三元系と呼ばれるマンガン・ニッケル系酸リチウム( $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ )、ニッケル系酸リチウム、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物(LMO)、オリビン型リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )が主流となっている。これらの特徴を下記に要約する。

(1) コバルト酸リチウム系は、LIBに初期から汎用されている材料で、1980年にイオン伝導体として開発された。放電カーブは比較的平坦な特徴を示す。コバルトがレアメタルに属し非常に高価なこと、満充電状態での安全性が十分でないことおよび環境負荷が大きいことが課題として挙げられる。

(2) 三元系は、高容量化が可能な材料であり、2000年に米国、日本で構造的に安定したものが開発された。この材料は、耐熱性は悪いが発熱量は少なく低温時の放電特性にも優れている。また、安価であるため、現在では電子機器用の小型からHV、EV用の中型・大型までLIBで使用されている。

(3) ニッケル系は、高容量化が可能な正極材で製造が容易であるが、化学的安定性に課題があったが、構造安定化を図るためにコバルトやアルミニウムを微量添加して改善が図られた。高温保存性に優れるため、ノートPCや電気自動車に採用されている。

(4) マンガン酸系では、分子構造が強固であり安定性に優れる。還元体での溶解の課題が改善された。安価で安全性が高く、大容量放電にも適しているためHV/PHV用として採用されている(低内部抵抗、高出力、大容量であるとともに、高温条件下においても優れた充放電サイクル特性を示す正極活物質)。

(5) リン酸鉄リチウム系では、燃えにくい材料であり、かつ放電カーブが平坦であり放電性能に優れている。また、耐熱特性に優れ、安価で環境負荷も低い材料である。過充電、過放電

# 第3章

劣化(性能不良)診断のための評価法

見本

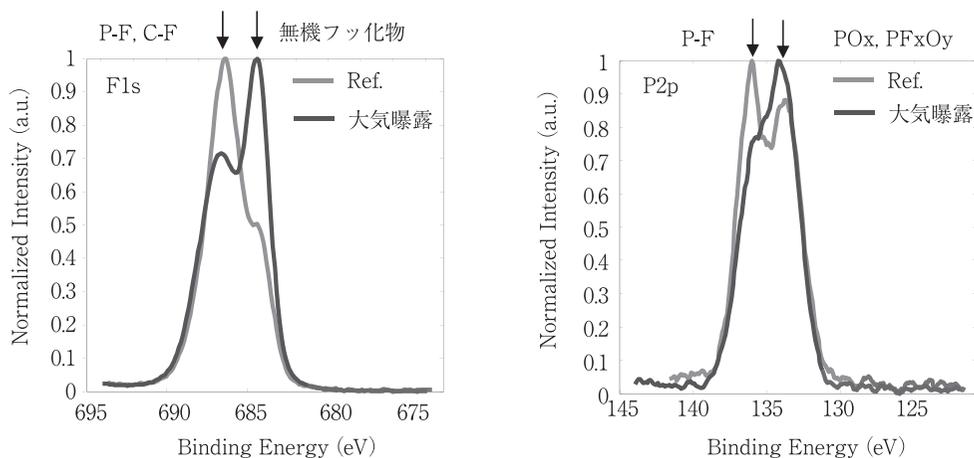


図1 大気曝露に伴う負極表面の組成変化

### 3. 高温保存およびサイクル試験に伴う劣化解析

#### 3.1 試験セルおよび加速劣化試験の概要

積層型ラミネートセル(1,100 mAh)を用いて、貯蔵およびサイクル試験を実施したセルについての分析結果を紹介する。解析に使用したラミネートセルの正極活物質には、ニッケル酸リチウム系活物質(NCA)を用い、バインダーにはPVdF、導電助剤としてカーボンブラックを用いた。合剤の構成比は、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  : PVdF : CB = 90 : 5 : 5とした。負極にはグラファイトを使用し、バインダーにSBRとCMC混合剤を使用した。合剤組成比は、グラファイト : SBR : CMC = 94 : 5 : 1である。電解液には、EC : DEC = 3 : 7,  $\text{LiPF}_6$ (1 mol/L), VC(1 wt%)を用いた。前述の試料構成で作製した積層型ラミネートセルについて、貯蔵試験(4.1 V, 室温, 9週間)およびサイクル試験(0.5 C, 室温, 250サイクル)を行った結果、貯蔵試験・サイクル試験品ともに初期品から10%程度の容量低下を示した。容量維持率の観点から考えて、今回分析に用いた試料は劣化の比較的初期段階に相当する試料と考えられる。

容量低下したリチウムイオン二次電池において、フルセルで評価した容量維持率のみでは、いずれの構成部材が構造変化を進行させたのかを判断することは難しい場合がある。そこで、機器分析を中心とした解体分析を実施する前に、耐久試験後のリチウムイオン二次電池から回収した電極を用いてリチウム金属を用いたハーフセルを作成し、単極の容量評価やレート特性を調べた。この際、試験極以外の部材(セパレータ、電解液およびリチウム箔)は未使用の新品を用いて実験を行った。正極の放電曲線を図2に示す。

見本

# 第5章

異常発熱・発火に至るメカニズムと  
安全性確保への考え方

見本

## 2. リチウムイオン二次電池の構成と安全性

リチウムイオン二次電池は、強力な酸化剤(正極活物質)、強力な還元剤(負極活物質)及び引火点を有する有機溶媒系電解液から構成されており、イメージとしては消防法で混載禁止の危険物で構成されている。黒鉛負極とLiCoO<sub>2</sub>正極で構成されるリチウムイオン二次電池の充電反応を式(1)に示す。放電時には逆向きの反応が起こる。充電と放電でリチウムイオンが正極と負極の間を行き来する物理的な反応を行っており、消防法で危険物であるリチウム金属は存在しない。電池の充放電状態とは無関係に、リチウムは正極、負極、電解液のどこに存在していても常にイオン状態である。電解液は非プロトン極性有機溶媒(誘電体、イオンにはならない)にLiPF<sub>6</sub>のような電解質(溶媒に溶かすとプラスイオンとマイナスイオンに解離する溶質)を溶解させたものを用いている製品が多い。この他に高分子マトリックスに有機溶媒とリチウム塩を捕捉したゲル電解質を用いた電池も実用化されており、リチウムイオンポリマー電池と称される。有機溶媒として、エチレンカーボネート(EC)等の環状カーボネート(高誘電率のエステル類)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状カーボネート(低粘度のエステル類)等が使用されている。



表1に代表的な電解液用有機溶媒の沸点と引火点の例を示す。引火点(flash point)とは火種(点火源)がある時に着火する温度である。火種がなくても発火する発火点(ignition point)と引火点は異なる。溶媒分子は熱運動をしており弱い分子間力が働いている。この分子間力に打ち勝った分子が気体分子になっている。一定圧力、一定温度で液体分子と気体分子は平衡状態(気体分子と液体分子の量が一定比になっている)になっており、気体分子の分率が蒸気圧で表される。引火点で溶媒が燃えるのは気体分子に着火するためであり、液体中に火種を入れても燃えない(図1)。火種が発生すればリチウムイオン二次電池は有機溶媒を燃料に延焼する可能性がある。リチウムイオン二次電池の安全性を高めるためには延焼を避ける必要がある。

表1 代表的な電解液溶媒の沸点(1気圧)と引火点

	沸点/℃	引火点/℃
Ethylene carbonate(EC)	244	143
Dimethyl carbonate(DMC)	90	18
Ethyl methyl carbonate(EMC)	108	23
Diethyl carbonate(DEC)	127	25
γ-butyrolactone(GBL)	204	101

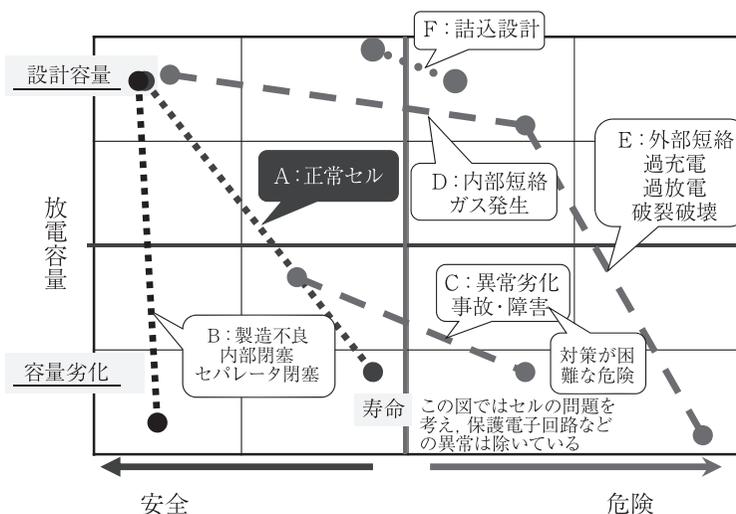


図1 安全と危険(時間経過)

## 2.2 正常な電池の異常化 (1)

上記の(D), (E), (F)などは、電池の定格(設計仕様)を守って使用していれば、本来起きないことではあるが、充放電回路の異常などで(電圧に原因がなくても)事故が発生するケースは多い。(B)は放電容量は低下するが**見本**「安全に寿命を迎える」ケースであり、セパレータなどが安全デバイスとして作動している場合などである。問題は(A)の正常セルであるが、正常な寿命の前に異常な劣化や、それに伴う内部のガス発生と膨張、発熱と破裂などで突然危害を発生するケースである。

## 2.3 正常な電池の異常化 (2)

これは、多くの事故でその原因がわからないことが多いように、電池の設計・製造側でも対策が困難な異常である。充放電サイクルの初期段階では、内在していたリスクが現れずに、時間と共に内部の劣化で異常が突然現れると解釈される。この原因の多くは広い意味での内部短絡と推定され、微量の導電性異物がセパレータの近傍で“マイクロショート”を繰り返して、正負極板の内部短絡と、それに続く危害の発生である。

## 2.4 材料>設計>製造>運用

図2に安全性に関する事項を羅列したが、安全性の確保はかなり広範囲な問題を含んでいる。本書の他の章、節でも詳論されているが、現在の高性能リチウムイオン二次電池は、正負極材や電解液、電解質の結晶物理化学的な、電気化学的な限界(臨界)で動作しており、この限界

# 第6章

電池の安全性評価試験と各種法規制への対応

見本

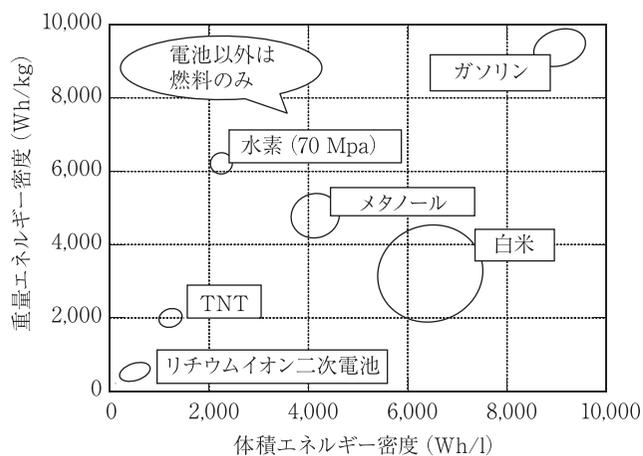


図2 各種エネルギー源のエネルギー密度

### 1.2 リチウムイオン二次電池の発火事故へのトリガー

図3に電池の構成材料イメージを示す。リチウムイオン二次電池は3 V以上の電圧を持つことから、基本的に非水系電解液(有機溶剤系)が用いられている。汎用的な液系リチウムイオン二次電池の場合、電池内部では、**見本**セパレータ内の空隙や電槽内デッドスペースなどに、電池全体積のうち、およそ30%程度を危険物第4類(引火性液体) 第二石油類系である電解液溶

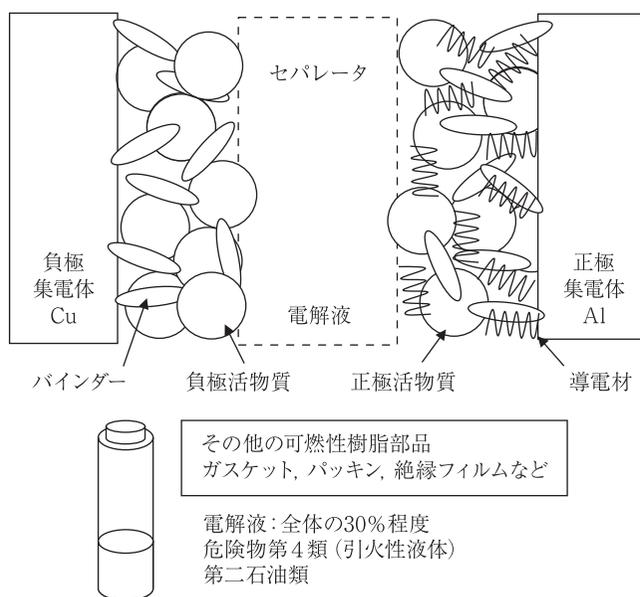


図3 電池の構成材料イメージ

内容を変えつつも進化を遂げており、今後は規制内容が一層強化されることから、世界の自動車メーカーは開発を一段と加速している。

ホンダにおいては1991年に、ニッケル水素(Ni-MH)電池の優位性を整理するとともに、正極材料、負極材料の基盤技術からの研究開発を推し進めた。

当時、米国のGMは鉛電池を搭載するEVの開発に着手していたが、低価格が魅力的である一方、エネルギー密度が40 Wh/kgと小さい鉛電池では航続距離に乏しいという理由で、そしてリチウム系電池はまだ適合性の証明がはっきり見通せないという理由で、またナトリウム硫黄(NAS)電池は信頼性の面で疑問があるなど、多くの要素を踏まえてNi-MH電池への収斂を加速して行った。

その過程で、NAS電池は米国のフォード社と独国のBMW社が開発を進めていた。日本勢ではホンダとトヨタがNi-MH電池に照準を合わせた開発を行い、日産はLIBでのEV開発に集中するようになった。

1991年にはドイツのNAS電池を開発供給するABB社を訪問し、BMW社がこの電池を適用した開発中のEVにも試乗した。しかしこの電池は図2に示すように、1994年にBMWとフォードの実験車ではほぼ同時期に車両火災事故を起こし、NAS電池のEVへの不適合性が証明されたこととなり、開発中止を迫られることとなる。

見本

- IT機器用LIB: 2006~07年に多発したLIBの事故やリコール
  - LIB搭載のIT用機器(携帯電話, NPCなど)の爆発や火災  
→ 試験法の全面的見直し
  - LIB製造工場の火災(パナソニック, LG化学, 1995年のSony)
- 車載用二次電池: 1990年以降の車両火災
  - 1994年のNa-S電池搭載のEV (Ford, BMW) 火災→**開発中止**
  - 1999年の鉛電池搭載GM EV1の水素火災→**販売中止**
  - 2010~12年の中国におけるLIB搭載EV火災
  - 2011年のGM Voltの火災: 車体構造と冷却に原因
  - 2013年 Boeing 787のGSY製LIBでトラブル
  - 2013年 三菱自動車PHEV「アウトランダー」などの4300台リコール
  - 2013年 米国テスラ社EV「モデルS」5台火災  
→ 車載電池の信頼性評価と確保が今後の課題
- 定置用電池における火災:
  - 2011年9月のNa-S電池 (NGK製) における三菱マテリアルでの火災  
対策: 単電池間にヒューズ設置, 短絡防止板と延焼防止板の設置










図2 車載用二次電池が原因になった事故・リコールの歴史

# 第7章

バッテリーマネジメントシステム(BMS)の  
基礎および各用途における制御技術事例

見本

ある。もちろん通信も重要な機能の1つであり、ホストとの連携を図る必要がある。

- ・電池保護機能
- ・残容量算出機能
- ・セル電圧バラランシング機能
- ・充電制御機能
- ・通信機能
- ・寿命推定・判定機能
- ・その他

## 2. BMSを設計するために

BMSを実際に設計するに際して、制御のベースとなるアルゴリズムの構成をまず考える必要がある。どういった機能を持たせ、どのように制御するかについて少なくともそのアウトラインを事前に想定することが必要である。

アプリケーションの要求内容を正しく把握し、用途に適したセルを選定することが重要で、しかもその電池の特性・動きを十分に把握しておく必要がある。セルの特性が十分に掴めていない場合は、必要に応じて事前に評価・測定するということも必要となる。

また、電池システムは主体ではなく従の関係にあり、電池システムの中ではセルが主であり、BMSは従の関係にあることを忘れてはならない。

## 3. 電池の特性

BMSは基本的に電子・電気回路技術者が設計するものであるが、最も重要であるのは電池の特性を十分に理解できており、電池の動きを周知しているということである。逆の言い方をすれば、いかに優れた回路技術者であっても、電池の特性を理解していないと優れたBMSを設計することは不可能であるといっても過言ではない。

電池は物理素子ではないため、電荷量と電圧の関係等を単純な関係式で解くことはできない。電池の中では化学反応が起こっており、電荷やイオンの移動、および物質の拡散による変化を伴い、静的な状態でも電池内部で経時変化を起こす可能性があるため、状態把握を難しくしている。

電池のプラス/マイナス極は正/負極と呼ぶが、英語では正極はCathode(カソード)、負極はAnode(アノード)で示される。電気回路の分野では陽極をアノード、陰極はカソードとな