

新しい全固体ポリマーリチウム二次電池の安全性評価に関する研究

村山正樹* , 増田峰知* , 濱口 聡* , 山口裕史* , 小川裕基*

Study on Safety Requirements for Novel All-Solid-State Polymer Lithium-Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Takanori MASUDA, Akira HAMAGUCHI,
Yuji YAMAGUCHI and Yuki OGAWA

We developed an all-solid-state lithium-ion secondary battery (LIB) by using a dry polymer electrolyte. For high-performance LIBs, safety concerns are strongly desired. We applied some modified test methods to the novel LIB. In conclusion, the novel LIB is very safe and stable in many cases of abuse.

Key words: Lithium-Ion Secondary Battery (LIB), All-Solid-State, Dry Polymer Electrolyte, Safety Requirement

1. はじめに

リチウムイオン二次電池(Lithium-Ion secondary Battery, 以下 LIB と略す)は, 軽量でエネルギー密度の高い二次電池として携帯電話の普及の原動力になり, 最近では電気自動車(EV)のバッテリーとして注目を集めている。LIB の実用化は我が国で成し遂げられ, 現在でもその主要な生産国は日本である。しかしながら, この分野でも韓国や中国の追い上げが厳しい。EV 用に需要の急拡大が見込まれる中, 今後も電池分野が我が国の主要産業であり続けるためには, より高機能な LIB を開発していくことが重要である。

LIB の高機能化のひとつの方向として, 安全性の向上が挙げられる。LIB はエネルギー密度が高いため, 場合によっては異常発熱したり破裂したりする可能性がある。ノートパソコンや携帯電話, 携帯型音楽プレイヤー等の小型携帯機器において実際に過熱等の問題が散見される(参照: 経済産業省 web サイト 製品安全ガイド, http://www.meti.go.jp/product_safety/download/index.html (公表文書中の各種発表資料)や, <http://www.meti.go.jp/>

* 電子・機械研究課

[product_safety/recall/sonota.html](http://www.meti.go.jp/product_safety/recall/sonota.html)(リコール情報>その他製品)など)。特に可燃性の電解液を使用しているこれまでの一般的な LIB では, 液の漏洩や発火が懸念される。

そこで, 可燃性液体を使わない全固体 LIB が注目されている¹⁾。今回, 我々も参加する地域の産学官プロジェクトにおいて, 全固体ポリマー電解質を用いた薄くてフレキシブルな LIB を開発した(参照: 高度部材イノベーションセンター プレス発表 <http://www.miesc.or.jp/amic/cityarea/news/n100224/index.htm>)。当開発プロジェクトにおいて, 三重県工業研究所は主に電池評価を担当した。

本報では, 新しい電池の開発に際し, 従来の手法を発展させた新しい評価方法を検討しつつ研究を進めたことにより, 本電池が安全で安定性も高いものであることが示されたので報告する。

2. 実験方法

2.1 全固体ポリマーリチウム二次電池

試験には, プロジェクトで試作された電池を用いた(図1)。サイズは A6 (148 mm × 105 mm), 厚さは 0.5 mm 以下で公称容量は 40 mAh または 60

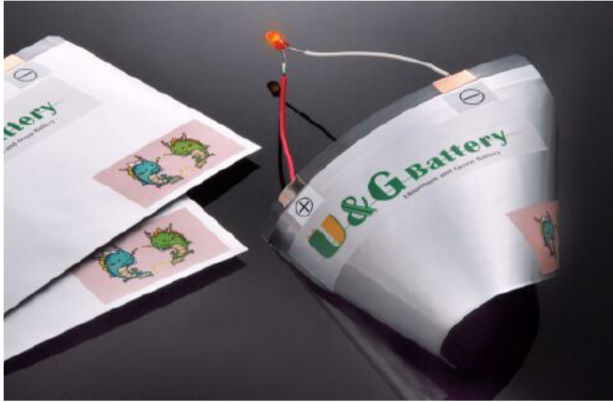


図1 開発した全固体ポリマーリチウム二次電池

mAh である。材料系としては、正極活物質は LiFePO_4 、負極活物質は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、電解質塩は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を用いた。電解質溶媒は従来の有機液体の代わりにポリエチレンオキシド(PEO)を基本として高次構造制御を行った全固体ポリマーを用いた。当ポリマー電解質は十分な機械的強度を有するため、セパレータは不要であり、用いていない。

2. 2 電池容量確認

従来の電解液を用いる LIB の放電容量確認は、 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ でレート 0.2 C (公称容量の 0.2 倍分を 1 時間で放電する電流値。公称 60 mAh の LIB に対しては 12 mA となる) で行うことが基本とされている。²⁾ 本電池に用いた全固体ポリマーは、比較的低温でも Li イオン伝導性を保つように設計されているが、それでも従来の電解液系と比べると常温以下で電池の抵抗の上昇が顕著であり、容量が著しく低下する。また、高レートでの充放電においても容量低下が著しい。以上の 2 点を考慮し、本電池に対しては $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、レート 0.1 C で安全性試験前後の放電容量確認を行うこととした。

充電条件は特に規定されていないが、本電池に対しては放電と同じ条件で行った。

2. 3 安全性評価

小型携帯機器用の LIB の安全性試験に関しては、電気用品安全 (PSE) 制度の技術基準が JIS C8712 「密閉型小形二次電池の安全性」のリチウムイオン蓄電池に係る事項をベースとして、これに JIS C8714 「携帯電子機器用リチウムイオン蓄電池の単電池及び組電池の安全性試験」を上書きする形で定められている (参照: 経済産業省 web サイト (平成 20 年 5 月 14 日付) 電気用品安全法施行規則及び電

気用品の技術上の基準を定める省令の改正について <http://www.meti.go.jp/policy/consumer/seian/dena/n/lithium/080520/kaiseigaiyou.pdf>)。これらの試験方法を、以下「公定法」と呼ぶ。この公定法をベースとし、場合により本電池に適するように調整した評価方法にて、安全性試験を行った。具体的な試験項目とその内容は次節以降に個別に記載する。

なお、公定法ではそれぞれの試験において電池 3 ないし 5 検体を評価することとされているが、本電池は試作段階にあり大量に作製できなかったため、代表的な 1 検体での評価を行った。

3. 安全性試験の結果

3. 1 連続定電圧充電

連続定電圧 (CV) 充電を 28 日間行った。このような事態に相当するのは、電圧以外の充電制御がわからない充電器に挿しっぱなしにした場合、またフロート充電において負荷がない場合などが考えられる。

60 mAh 電池の初期充放電特性を図 2 に示す。図中、右下方へ伸びる放電曲線を凡例に D(Discharge) で示し、右上方へ伸びる充電曲線を同じく C(Charge) で示している。第 1 回目の放電 (図中 1st D) では、放電開始直後 (図の縦軸切片) の電圧が 1.8 V と低く、放電に伴う電圧低下も大きく、放電容量 (横軸切片) も 30 mAh 強と小さかった。次の 2 回目の充電曲線 (2nd C) は図の右に長く伸び、充電

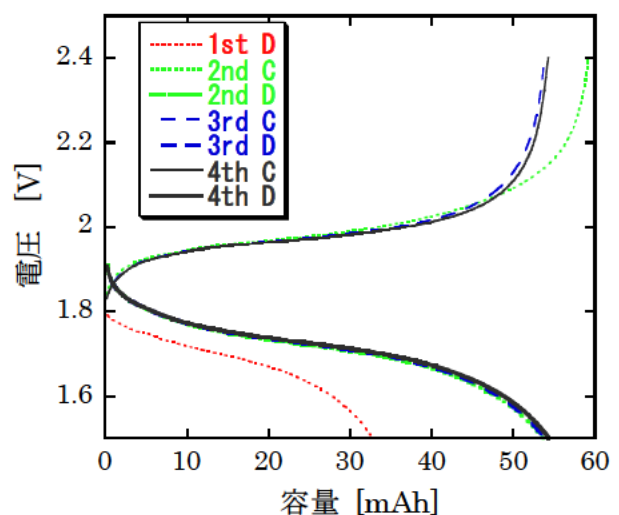


図2 連続定電圧充電試験前の電池の初期充放電特性

容量(充電曲線右端)は 60 mAh 弱と大きくなった。そして、それ以降の充放電サイクルでは充放電とも容量が一定に達し安定した。これは保存中に自己放電したというよりも、高レートでの充放電においてサイクル初期に見られる現象³⁾で、0.1 C というレートでも本電池には高いことを示している。従って、本研究では安定後の 3 回目の放電 (3rd D) 容量を本電池の容量 (この場合 54 mAh) とした。

28 日間の連続 CV 充電試験は、電池の破裂、発火および発煙等は見られなかったことから、安全基準を十分にクリアしていることが確認された。

次に、図 3 に連続 CV 充電試験後の電池の充放電特性を示す。このときの放電容量 (3rd D 容量) は 50 mAh 未満となり、CV 試験前の容量から減少した。このことは、連続 CV 充電により不可逆的に容量が減少し、電池が劣化したことを示している。

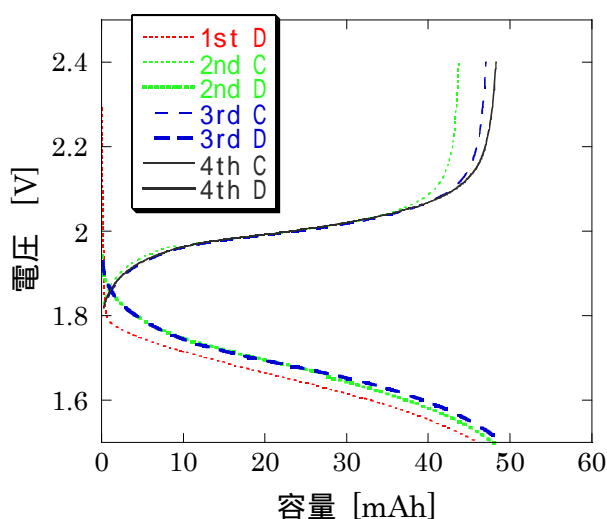


図 3 連続定電圧充電試験後の電池の充放電特性

以下、連続定電圧充電試験の結果をまとめる。

- ・本電池は連続 CV 充電に対し充分安全であり、万一そのような充電をしてしまった後でも二次電池として使用できる
- ・電池劣化の原因となりうるため、本電池のフロート充電での使用は推奨できない

3.2 リフロー耐熱試験

本電池はフレキシブルな特性を活かし、同じくフレキシブルな太陽電池などと組み合わせたり、ウェアラブルなデバイスの電源に利用したりすることを想定している。その際、制御回路をフレキシブルな

基板上に作りこみ、場合によっては本電池も直接実装する可能性も考えられた。そこで、リフロー工程を模擬し、220 の炉に投入し 2 分後に取り出すという耐熱試験を行った。本試験は、40 mAh の電池で行った。

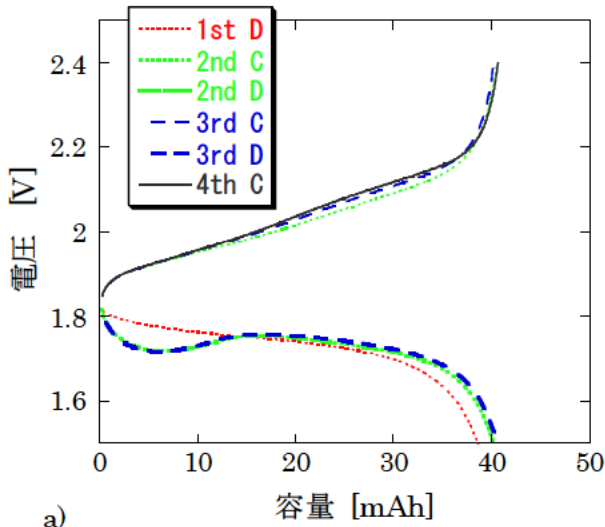
図 4 に試験の様子を示す。炉に投入し 2 分たって取り出した後も、端子取り出し部分のラミネートフィルムが少し硬化した程度で、電池外観、表面シールともに目立った変化はなかった。開放電圧 (OCV) も試験前の 1.86 V を保っており、破裂・発火等も見られなかった。



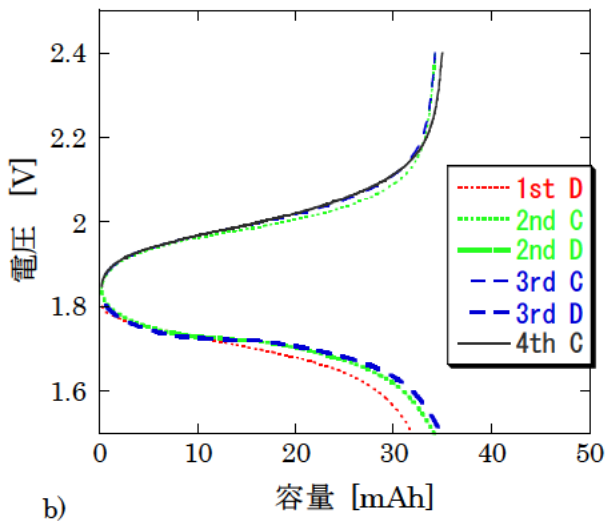
図 4 リフロー耐熱試験の様子

試験前後の電池容量は、41 mAh から 35 mAh に低下していた (図 5)。リフロー耐熱試験前の電池では放電中に電位がいったん大きく下がった後にまた回復するという挙動がみられた (図 5 a) のに対し、耐熱試験後の電池ではこの現象がみられなかった (図 5 b)。

以上のことから、本電池は、少し容量が低下してしまう懸念はあるものの、充分リフロー工程にも耐



a)



b)

図5 a) リフロー耐熱試験前、および b) 試験後の電池の充放電特性

えられることが示された。

3. 3 耐圧試験

40 mAh の電池を図 6 のように OCV をモニタリングしながらプレスした。公定法に圧壊時の安全試験として規定されている 13 kN でプレスしたところ、発火・破裂等はなく、制度上の試験はクリアした。OCV も全く変化しなかったことから、上述のリフロー耐熱試験と同じく、電池としてもほとんど劣化していないと考えられた。

次にプレス圧を装置の限界である 100 kN に上げた試験を行った。プレス圧が 100 kN に達するくらいから OCV は低下したが、除荷後に 1.8 V 程度まで回復した (図 7)。また、プレス後も充放電が可能であり、二次電池として機能していることが確認



試験条件

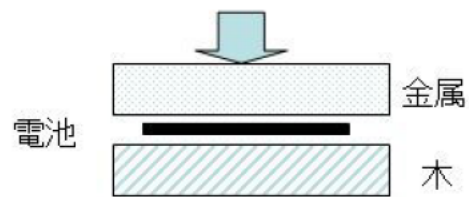


図6 プレス耐圧試験の様子

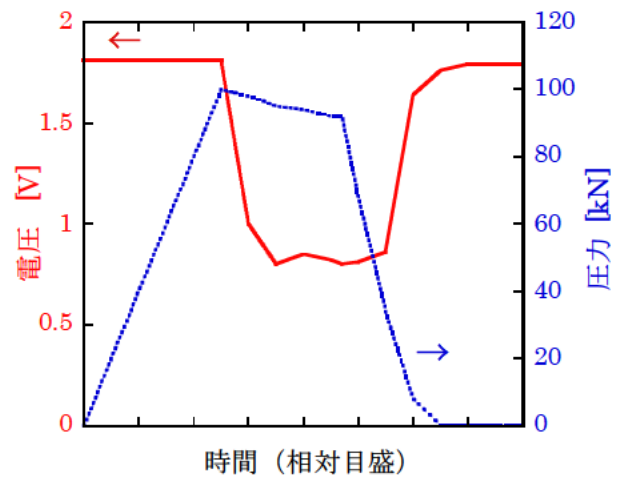


図7 プレス試験の圧力とそのときの電池の開放電圧

された (図 8)。このように 100 kN もの圧力をかけても機能が回復することは、本電池の薄いという形状だけでなく、電解質に用いたポリマーの特性によるところが大きいと考えられる。

3. 4 過充電試験

過充電試験は、60 mAh の電池を 0.2 C に相当す

る 12 mA で 12.5 時間の定電流充電により行った。

これは SOC (充電深度) + 250% までの強制充電に相当する。その際の電池電圧の変化を図 9 に示す。

電池電圧は試験開始後 5 時間 (このとき SOC 100%) を過ぎたあたりから急上昇するが、やがて飽和して 5 V 程度に落ち着いた。

破裂・発煙・発火などはなく、安全性の規格はクリアした。試験後の電池性能としては充放電容量が大幅に低下しており、二次電池として劣化が進んだことを示した (図 10)。漏洩等はなかったもののラミネートセルが若干膨らんでおり、副反応によるガスの発生が示唆された。

以上のことから、本電池は過充電により不可逆的

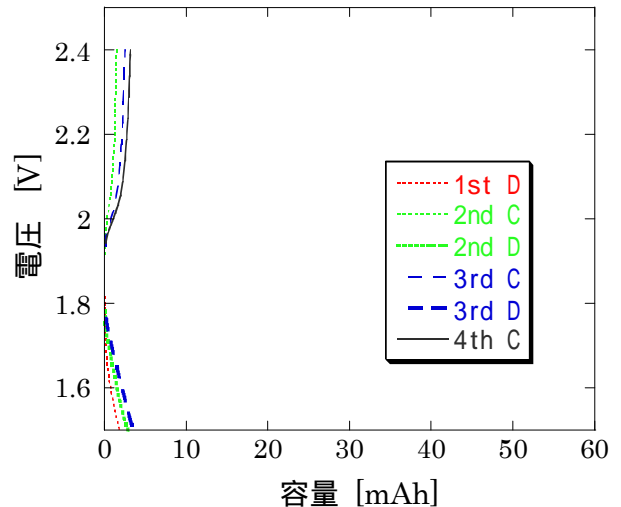


図 10 過充電試験後の電池の充放電特性

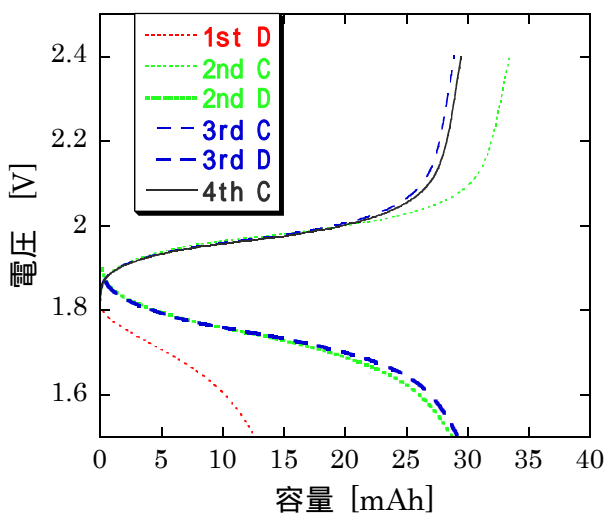


図 8 プレス耐圧試験後の電池の充放電特性

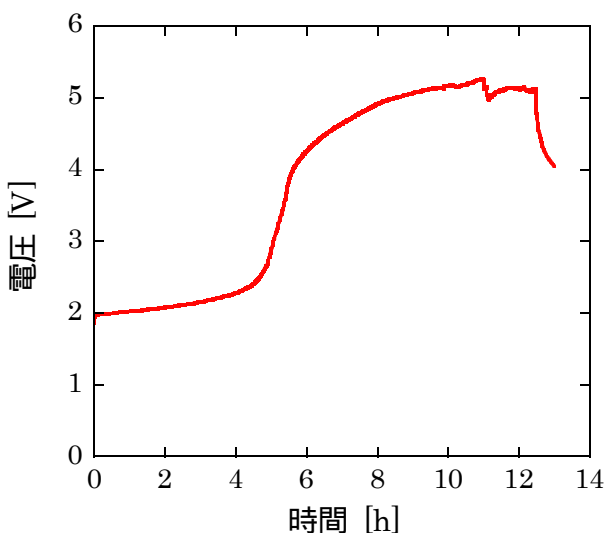


図 9 過充電試験における電池の電圧変化

に劣化することが明らかとなった。しかし、危険な事象に陥ることはなく、本電池は異常使用 (アブユース) 時にも充分高い安全性が示された。

3.5 強制放電試験

60 mAh の電池を満充電し、1 C に相当する 60 mA で放電したが、規定されている 90 分間放電を続ける前に電圧が 0 V まで低下し、試験が終了した。そこでレートを 0.2 C に相当する 12 mA に落とし、下限電圧も装置の限界である -2 V まで下げた設定で引き続き放電したが、やはり短時間のうちに下限電圧に達し、公定法が設定する SOC -150 % までは放電できなかった (図 11)。ただし、電圧がここまで低下しても破裂・発煙・発火などはなく、本電池は充分に安全であった。OCV は強制放電試験終了後 30 分で 1.6 V まで回復し、電池の安定性が高いことが示唆された (図 11)。実際に試験後に充放電を行っても容量は低下しておらず (図 12 に放電容量で比較)、電池は劣化していないことが示された。

以上のことから、本電池は強制放電 (過放電) に対して安全性が高い。また二次電池としての劣化が見られず、過充電と異なり強制放電に対しては安定性も高いことが分かった。

3.6 電池カット試験 (強制短絡試験)

電池を外部から破壊したときの短絡については、最新の公定法では削除された項目であるが、このようなシンプルで分かりやすい試験に対する実際のニーズは高いものと考えられる。

本研究では、線での短絡をもたらすステンレスはさみでの電池カット試験を行った。電池は満充電状

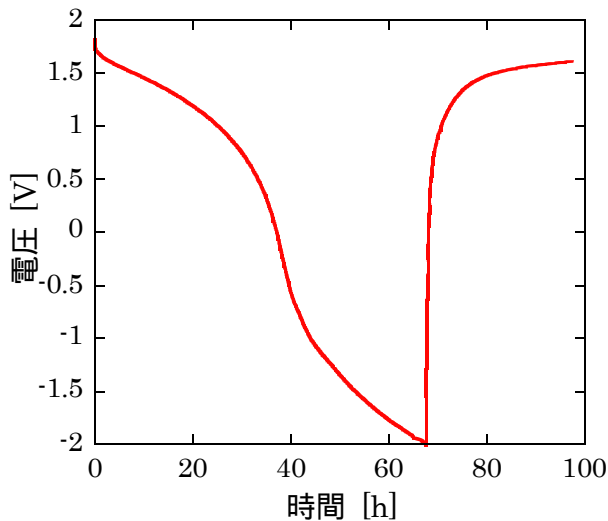


図 11 0.2 C での強制放電試験における電池の電圧変化

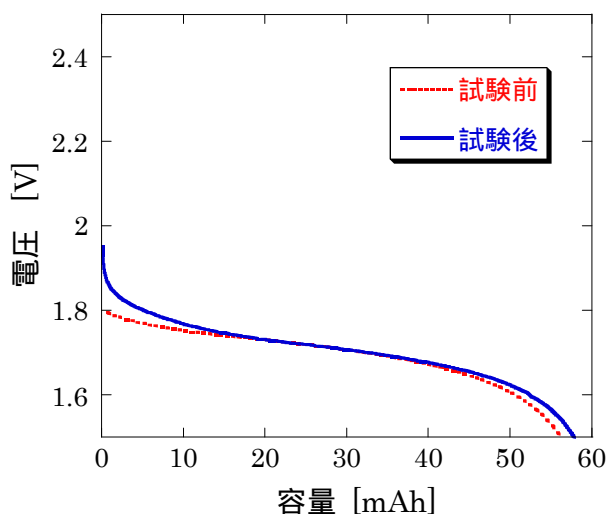


図 12 強制放電試験前後の電池の放電曲線の変化

態とした。その結果、破裂・発煙・発火もなく、また全固体電解質のため中身の流出もなく、高い安全性が明らかになった（図 13）。

4. 結論

新しい全固体ポリマーリチウム二次電池を開発し、その安全性を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ・連続定電圧充電においては、破裂等危険な事象はみられなかったが、試験後に若干の容量低下がみら



図 13 電池カット試験の様子

れた。異常使用(アブユース)時の安全性は確保されたが、連続定電圧充電は通常使用時のフロート充電として行うこともありえるため、そういった充電方法は推奨できないことが分かった。

- ・リフロー試験・耐圧試験・強制放電試験については、まったく危険事象がみられないだけでなく、試験後の電池機能はほぼ維持されていた。

- ・過充電においても安全性は担保されるが、二次電池としては性能が大幅に劣化した。

- ・電池をステンレスはさみを用いてカットしても危険な事象はみられなかった。また、電解質が全固体ポリマーであるため漏洩も起こらなかった。

このように試験項目によって電池性能に与える影響は異なるが、全試験項目において電池の破裂・発煙・発火・漏洩等はみられず、公定法に定める試験をはじめとして安全性試験は全てクリアした。よって、本電池は高い安全性を有することが明らかにな

った。

また、異常使用したときでも二次電池としての機能が維持される場合も多くみられるなど、安全性ばかりでなく安定性も高い電池であることが分かった。

謝辞

本研究事業の一部は文部科学省のイノベーションシステム整備事業(地域イノベーションクラスタープログラム)都市エリア型(発展)として、財団法人三重県産業支援センターを中核機関とし、三重大学、鈴鹿工業高等専門学校、キンセイマテック(株)、クレハエラストマー(株)、新神戸電機(株)、凸版印

刷(株)、明成化学工業(株)とともに取り組んだものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス編：“次世代電池 2011-2012”。日系 BP 社。p26-83 (2012)
- 2) JIS C8711“ポータブル機器用リチウム二次電池”(2006)
- 3) Y. Tang et al.: "Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries". J. Mater. Chem., 19, p5980-5984 (2009)