

重点課題 - 次世代電力需給基盤の構築

高性能二次電池評価技術の確立

背景・目的

効率が高く、応答性のよい二次電池は、電力貯蔵のみならず、太陽光発電や風力発電等に対して電力系統を安定に保つために利用することが期待されており、長期にわたる運用に必要な寿命特性の把握や、安全性をさらに向上する技術が重要である。

本課題では、高いエネルギー密度と充放電効率が期待できるリチウムイオン電池(Liイオン電池)の容量低下要因を明らかにし、電池寿命を把握できる技術の確立を目指すとともに、長寿命化、安全性向上の観点からみた電池材料評価技術を開発する。

主な成果

1 サイクル試験後電池の容量低下要因の解明

電池容量の低下要因を解明するためには、Liイオン電池内部の反応挙動を捉え、正・負極それぞれの電極での挙動を把握する必要がある。容量が低下した市販Liイオン電池(Mn系正極、グラファイト負極)を解体し、金属リチウムと正・負極とを個別にコイン型電池として組み立てた(図1)。それぞれの対極に導入した金属リチウムを擬似参照極として利用することにより、正・負極それぞれの電位変化を把握できる構成とした。このコイン型電池の個別電位挙動を解析することにより、

電池容量低下の主因は、正極と負極の容量運用域の「ずれ」であること、これに加えて正極自体の一部が利用できなくなる(活物質*の失活)による充放電可能な容量(可逆容量)の低下も電池容量低下に寄与していることを明らかにした(図2) [Q13404]。今後は他の材料系を用いたLiイオン電池における容量低下が同様の要因であるかを確認し、電池容量が低下しにくい材料の提案や、電池容量低下予測手法の開発などにつなげる。

2 混合正極中の容量低下成分を特定する手法の開発

Liイオン電池の正極材料では、高容量化、長寿命化等を目指して二種類の正極活物質を混合して用いる場合がある。この正極混合による寿命延伸の効果を検証するためには、混合正極内の二種類の活物質それぞれの容量を把握することが必要である。そこで、電圧に対する電池容量の変化率を詳しく解析した結果、個々の正極活物質に特徴的な電圧でピークが現れる特性から、混合正極中の

容量をそれぞれの活物質の容量に分割する手法を開発した。これにより、混合正極の容量は、混合正極に含まれる単一組成正極活物質の容量の和で説明でき(図3)、それぞれの容量低下割合を評価すれば、容量が低下する活物質を特定できる可能性が得られた^[1]。今後、様々な材料を用いた場合の正極混合による寿命延伸効果の検証に活用していく。

3 固体電解質適用時の電池内部抵抗増大要因の分析

電力貯蔵システムとして系統に設置される蓄電池の更なる安全性改善が求められている。近年導入が進むLiイオン電池では、揮発性の高い有機溶媒に代わり、高分子固体電解質(SPE)を用いることが安全性改善に有効である。この全固体Liイオン電池(正極: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、負極: グラファイト)について、図1と同様の構成を用いて、長期

運転時の電池内部インピーダンスの推移を解析した。その結果、劣化指標の一つである電池内部インピーダンスの増加は、主に正極と電解質の界面抵抗の増大に起因することが明らかとなり(図4)、正極と電解質の界面制御により改善する可能性があることが分かった^[2]。

* 電池の充放電時の反応を担う物質。

[1] T. Kobayashi et al., J. Power Sources, 245, 1-6, 2014

[2] K. Shono et al., J. Power Sources, 247, 1026-1032, 2014

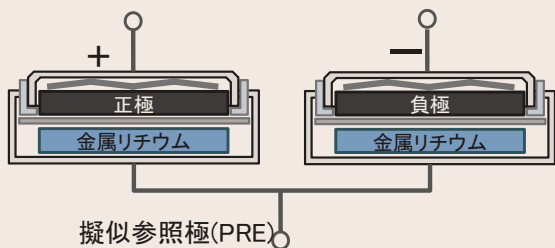


図1 個別電位挙動を解析するために疑似参照極を導入した簡便な電池構成

これまで、正・負極の間に参照電極を導入するためには、特殊な電池構造を必要としたが、金属リチウムを疑似参照極として利用することにより、最も汎用的に用いられるコイン型電池の構造を可能にした。アルゴンガス置換のグローブボックス中で電池を解体して正・負極の再組み立てを行い、解体前の電池と容量を比較した結果、電池容量が変化しないことを確認した。

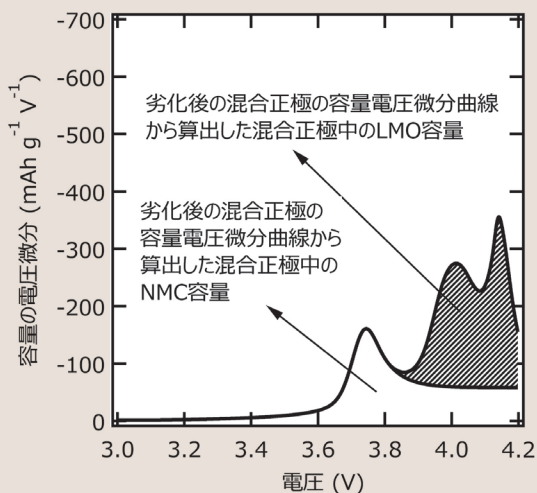


図3 混合正極中の容量分離手法

マンガンを主成分とする正極は、異なる組成の正極活物質材料を混合して用いることが多い。ここでは LiMn_2O_4 [LMO]と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [NMC]との混合正極中における容量を電圧で微分することにより、個々の正極活物質材料の特性からそれぞれの活物質の容量(図中の各領域の面積に相当)に分割する手法を開発した。

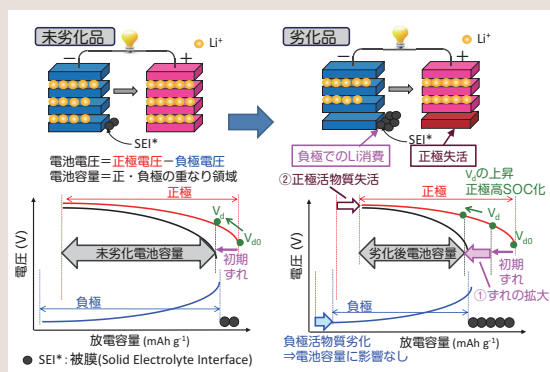


図2 電池解体、再組み立てにより推定される電池容量低下要因

Liイオン電池の容量は、正極と負極の容量運用域の重なった領域の大きさで説明できる。未劣化電池では、初期の充放電において負極での被膜形成によりリチウムが消費される(図中●)ことが知られていた。容量が低下した劣化電池では、このリチウム消費の継続に伴う正極、負極容量運用域の「ずれ」(図中①)の拡大、および正極自体の一部が利用できなくなる(活物質の失活)による充放電可能な容量(可逆容量)の低下(図中②)が電池容量低下の原因となることを、正極放電終了時の電圧 V_d の上昇(正極の高SOC化)などから明らかにした。

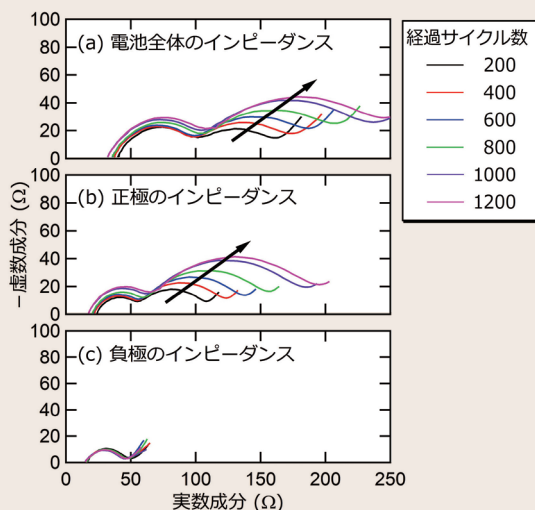


図4 全固体Liイオン電池の長期運転時電池内部インピーダンスの解析

図1と同様の構成を用いて、高分子固体電解質を適用したLiイオン電池のサイクル運用時のインピーダンスをFRA法^{*1}を用いて解析した。その結果、電池全体のインピーダンス(a)増加は、正極と電解質界面(b)インピーダンスの増加が主因(図中の矢印)である一方、負極と電解質界面(c)はほとんど変化しないことを見出した。

*1 FRA (Frequency Response Analyzer: 周波数応答解析) 法は、交流インピーダンス測定法の一つで、印加する電圧の周波数を変化させインピーダンスの実数成分(横軸)と虚数成分(縦軸)をプロットして特性を解析した。