

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)の容量変化要因を明らかにし、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電池材料評価技術を開発し、合理的な電池の導入および運用方法の開発に貢献する。

主な成果

1 充放電サイクル劣化試験による電池容量変化の測定

実用的な定置用二次電池として、チタン酸リチウム(LTO)を負極としたLiイオン電池*1を用い(図1)、定電流充放電によるサイクル劣化試験を行った。サイクル試験は劣化を加速するため45℃にて行い、寿命評価のためのデータとして電池容量の変化を定期的に

25℃で取得した[Q14009]。ほぼ1年間で最大5000サイクルのサイクル劣化試験を実施した結果、最も容量が変化した電池で初期の98.9%以上を維持し、本電池は長寿命な特性を持つことが明らかになった。(図2破線Q)

2 電池容量変化量の解析手法

電池の劣化には様々な因子があるため、電池の劣化特性を把握するには、容量変化を因子毎に分離し、その特性を把握することが重要である。電池容量の低下量を大別すると、通電せずに保存するだけで低下する容量(エージング因子: ΔQ_t)と充放電(通電)により低下する容量(通電因子: ΔQ_e)となる。

充放電を繰り返すサイクル劣化試験では通電因子のみを分析できないため、通電を行わずに保持する保存劣化試験からエージング因子を求め、通電により低下した電池容量(Q_e)を解析する手法を考案した(図2)。この手法により、初期容量と通電により低下した容量の差分として、通電因子の定量化が可能となった。

さらに、複数条件の通電電流値を用い、

電池の容量確認試験を行うことで、通電因子を電池の内部抵抗の影響を受けない因子(ΔQ_{eC})と受ける因子(ΔQ_{eR})に分離できることを明らかにした(図3(a))。電池の内部抵抗の影響を受ける通電因子(ΔQ_{eR})は、充放電試験時間の平方根に比例して増加することから、一般的に言われる電極表面の被膜成長に起因するものと示唆される(図3(b))。

これらの解析手法により、電池の容量低下をエージング因子と通電因子のうち内部抵抗の影響を受ける因子と受けない因子の3つに定量的に分離することが可能となり(図4)、それぞれの容量変化メカニズムを明らかにすることで、電池の劣化評価を定量化し、電池の長期運用方策の立案に活用できる。

*1 株式会社東芝製SCiB™、定格容量20Ah。



図1 本研究で用いたリチウムイオン電池と充放電試験装置

試験温度を一定に制御する恒温槽内(写真右)に単電池(写真右下:株式会社東芝提供)を設置し、連続試験が可能な充放電電源(写真左)による充放電を行った。

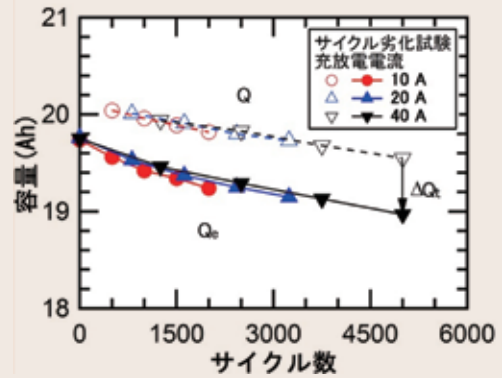


図2 サイクル劣化試験後の放電容量Q、エージング因子(ΔQ_t)を除外した通電により低下した容量 Q_e のサイクル数依存性

サイクル劣化試験の放電容量Qからエージング因子 ΔQ_t を取り除くことで、通電(充放電)により低下した容量 Q_e が得られる。エージング因子 ΔQ_t は保存劣化試験前後の電池容量の差として求める。プロットは各条件3サンプルの平均値。

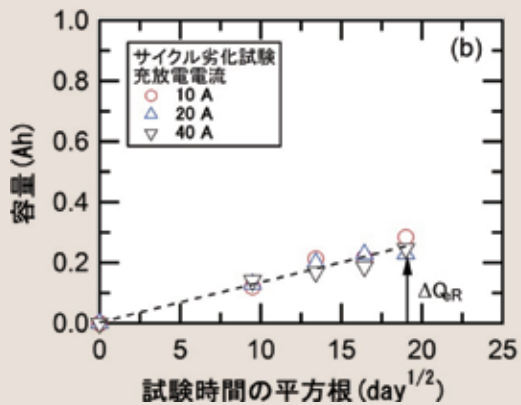
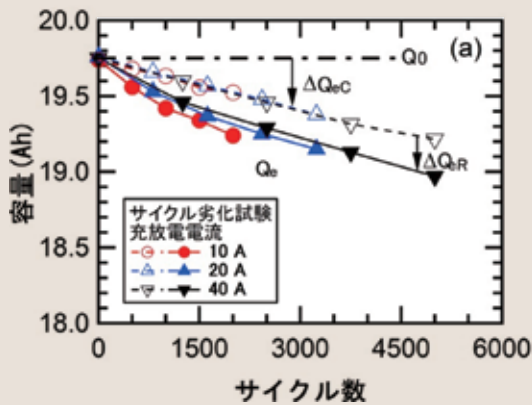


図3 サイクル劣化試験時の、通電因子のうち内部抵抗の変化によらない変化量(ΔQ_{ec})、および内部抵抗の変化による変化量(ΔQ_{eR})のサイクル数および運転時間依存性

容量確認試験時の電流値(10Aと20A)に対して放電容量をプロットし、この二点を結ぶ直線を電流値0Aに外挿することにより、内部抵抗分極が限りなく小さくなったとみなす電流0Aの時の仮想的な容量(Q_{ec})を算出した。この仮想的な0Aの容量(Q_{ec})の初期容量(Q_0)からの変化量を ΔQ_{ec} とし、通電因子($\Delta Q_e: (Q_0 - Q_e)$)から ΔQ_{ec} を引いた残りを ΔQ_{eR} とした。プロットは各条件3サンプルの平均値。

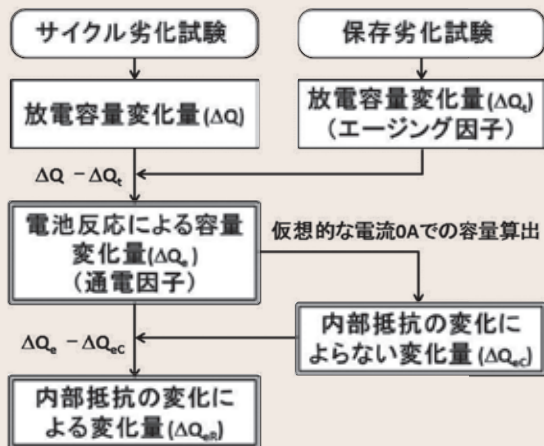


図4 本研究の容量変化量解析フロー図

サイクル劣化試験による放電容量Qから、通電によらず自然に変化する放電容量変化量であるエージング因子(ΔQ_t)を差し引くことにより、通電により変化する放電容量 Q_e が求まる。さらに通電因子(ΔQ_e)を内部抵抗の変化による変化量(ΔQ_{eR})と内部抵抗の変化によらない変化量(ΔQ_{ec})に分離する。