

高安全リチウム電池

背景・目的

リチウム二次電池は、電気自動車用途から定置型の電力貯蔵用途への展開が期待されている。電力貯蔵用電池は、設置規模の大型化等により自動車用途より高い安全性と耐久性（長寿命化）が要求される。本課題では、高いエネルギー貯蔵効率と安全性が期待される全固体型リチウム二次電池の開発によって、再生可能エネルギー大量導入時に必要となる電力貯蔵用電池の実用化を図るとともに、リチウム二次電池の長寿命化指針を示す電池評価技術の高度化を目指す。

主な成果

1. 新しい電極構成材料導入による全固体型リチウム二次電池正極特性の改善

正極材料と固体高分子電解質（SPE）との界面に副反応を抑制させる緩衝層としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を導入することにより、従来型電極と比べ相対容量50%基準で10倍寿命延伸することを見出した。4V級正極材料($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を用いた全固体型電池のサイクル特性としては現時点で世界最高性能を示すものである（図1）[Q10029]。

2. 印刷プロセス適用可能な高分子固体電解質作製条件の適正化

正極面および負極面のそれぞれにSPE前駆体を塗布し、SPE層を形成するために低コスト化が期待できる印刷プロセスを適用した。さらに、正負極の短絡を防止するセパレータ機能を強化するため、SPEの機械的強度を維持しつつ良好な負極特性が得られるSPE化学架橋条件を見出した。（図2）[Q10017]。

3. 単極電位解析^{*1}による市販電池劣化要因の分析

劣化電池を一定の電池電圧条件に調整したうえで、試料変質を防止できるグローブボックス内で解体し正極と負極を得た。この正負極各電位挙動と電池容量劣化との相関を解析した。その結果、用いた市販Mn正極系電池では、正極の容量低下に加え、正極の高電位側へのシフトによる正負極運用範囲のずれが、電池としての劣化に大きく寄与することを見出した（図3）[Q10026]。

4. 高感度電池表面温度測定による市販電池容量低下要因の検証

電池周囲を断熱することにより、電池充放電時の温度変化を従来比30倍の高感度で捉える手法を開発した。この手法を用いて上記劣化電池の充放電時熱挙動を解析し、正負極単極の熱挙動と比較した結果、単極電位解析法を反映する解析が可能となった。本解析手法は電池を非破壊で解析できること、各種大型電池へも応用可能なため、新しい内部劣化診断法として有望である（図4）[Q10030]。

* 1：単極電位解析：正極もしくは負極の電位（vs. Li^+/Li 基準）の挙動を解析すること。

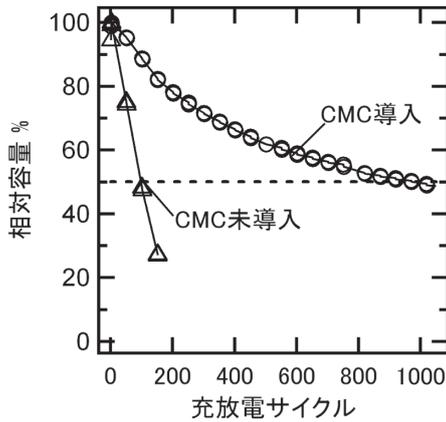


図1 [Li|SPE|NMC] 電池のサイクル特性
CMC緩衝層未導入電池では100サイクルで初期放電容量の50%に達したのに対し、CMC導入電池では1000サイクルで50%に達した。

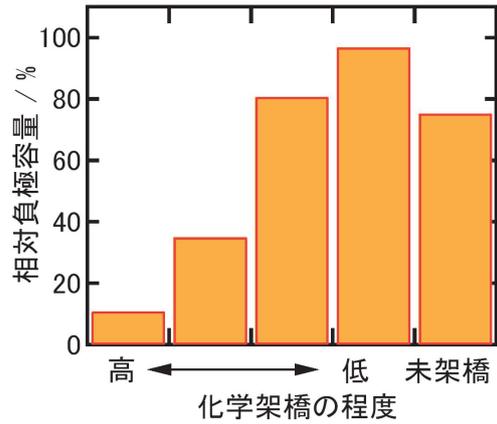


図2 [Li|SPE|Graphite] 電池の可逆容量のSPE化学架橋状態への影響 (50 サイクル目)
SPE膜強度を維持しつつ良好な電池特性が得られるSPEの化学架橋条件を見出した。

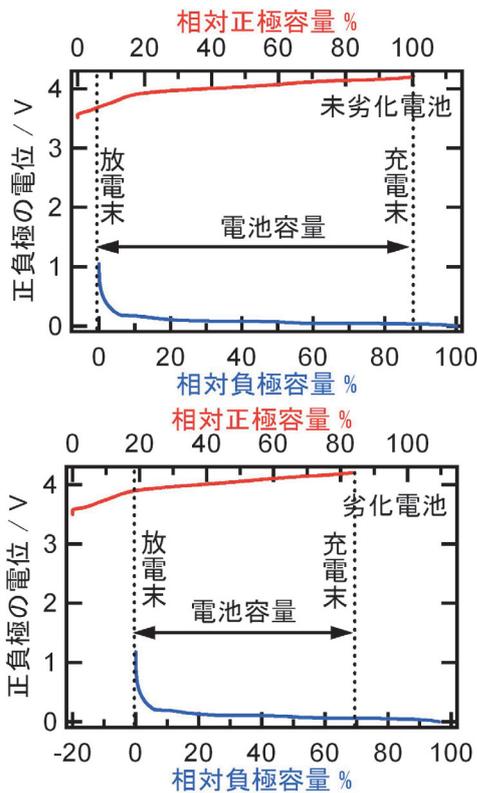


図3 市販未劣化(上)、劣化電池(下)の正負極の電位挙動

本条件では、正極の容量が初期の8割に低下したが、負極はほぼ初期容量を維持した。また放電末(3.0V)で解体した正極の電位が、電池劣化後は高電位へシフトしたことから、本電池の劣化には、正極の容量低下に加えて正極の高電位シフトが大きく関与していることを見出した。

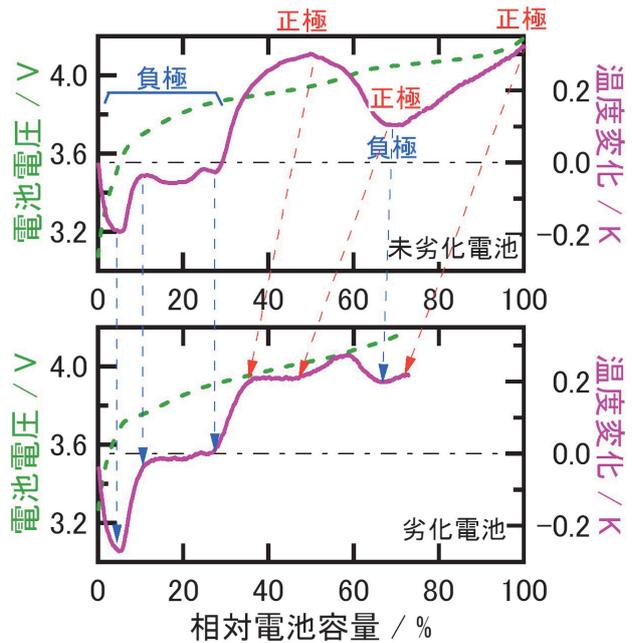


図4 市販未劣化(上)、劣化電池(下)充電時熱挙動比較による容量低下要因の帰属 (電池電圧:点線、温度変化:実線)

電池劣化が正極の容量低下と、正負極運用範囲のずれによる利用可能容量の低下で説明でき、負極の容量は維持されていることを、熱挙動の電極反応由来ピーク帰属に基づく解析からも検証した。