

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

大容量の二次電池は、太陽光発電や風力発電導入時の系統安定化等への展開が期待されている。しかし、二次電池を長期にわたって運用するためには、その寿命特性を把握することが重要である。

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Liイオン電池の非破壊で高精度な電池寿命評価技術を確立するために、電極挙動に関する計測手法の開発と解体分析での検証により、電池容量低下要因を明らかにする。また、より安全かつ低コストな次世代電池の適用可能性を探る。

主な成果

1 疑似参照極導入による電池容量低下時の電極挙動計測手法の開発

Liイオン電池では、充放電に伴い正・負極の電位が変化するため、その差として得られる電池電圧の計測だけでは、個々の電極反応挙動を捉えることが難しく、電極挙動の変化による容量低下要因の解明に十分な情報は得られない。そこで一定の電位を示し、かつ電池特性に影響を与えない疑似参照極の

導入法を開発した(図1)。当所試作の全固体型リチウムイオン電池に疑似参照極を導入し、検証した結果、500サイクル(運転期間約1年)以上安定に動作し、サイクル経過に伴い負極低電位部の利用容量の減少とともに、放電末期の正極電位が上昇することがわかった(図2)。

2 解体分析による電池容量低下メカニズムの解明

容量低下メカニズムの解明のために、市販Liイオン電池(Mn系正極、炭素系負極)を容量低下後に解体分析し、電極挙動結果と比較した。対極にLiを用いた正・負極の容量測定、および化学分析による負極での不可逆なLi消費量を定量的に比較し、サイクル寿命試験前後での正・負極容量および正・負極運用範囲の変化を見積もった。その結果、本電池では、負極での不可逆なLi消費により放電終

了時での正極電位が上昇して正極の運用範囲が狭くなる*ことがわかった。また、電池を高温で運転した場合に電池容量低下が増大する要因については、正極活物質の劣化が増大の要因となるが、負極活物質の劣化の影響は小さいことを確認した(図3)。この結果、劣化後の電池の容量低下は、正極運用範囲が狭くなることと正極活物質の劣化でほぼ説明できることを明らかにした。

3 高安全・低コストを目指した全固体型Na電池の試作

Liイオンの代わりにNaイオンを充放電時に用いるNa電池は、既存のLi電池と比べて資源制約が小さく、様々な構造の正極を合成・利用できる可能性がある。これらの長所に加え、揮発性のある有機電解液を固体電解質に変えて安全性の改善も目指した全固体型Na電池の成立性を検討した。正極にNaCoO₂、負極にNaを用いた試作電池に

おいて、ほぼ設計通りの初期充放電特性を得ることに成功した(図4)。また、資源制約のあるCoに代わる遷移金属(Ni、Fe)を用いた材料についても正極として動作可能であることを確認し、次世代の低コスト、高安全な電池系として有望であることを示した[Q12011]。

* 運用範囲を充電時と放電時の電位差として考えると、放電終了時の電位が上昇すると充電末期との電位差が小さくなり、運用範囲が狭くなる。運用範囲が狭くなることにより、供給できるイオン量が減少するため、電池容量低下の要因の一つとなる。

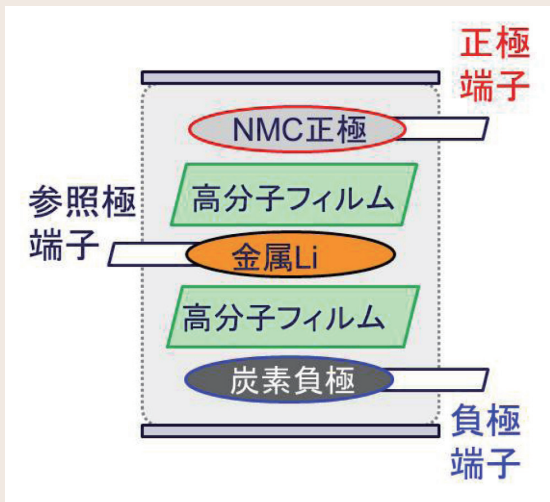


図1 擬似参照極を導入した全固体型リチウムイオン電池

正極(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂:NMC)、負極(炭素)極間に、電極と等しい面積の金属リチウム(擬似参照極)を導入する手法を適用することにより、均一な電気化学反応を実現し、充放電時の個別電位、各界面インピーダンスが把握可能であることを確認するとともに、長期運転試験に適用できることを明らかにした。

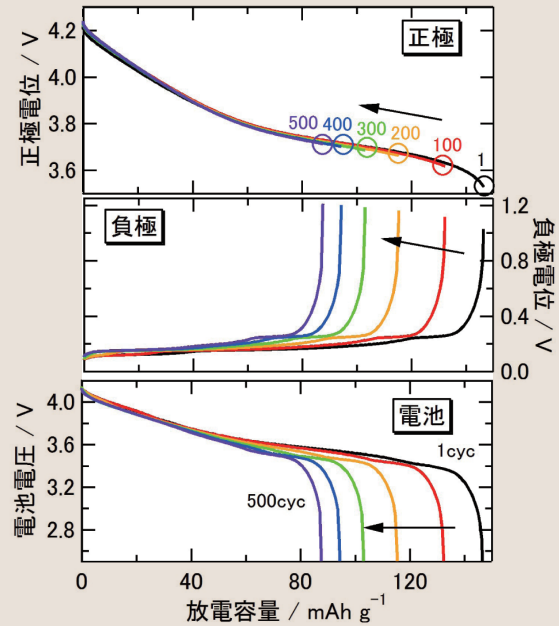


図2 充放電サイクル時の正・負極電位変化

擬似参照極を用いて当所試作の全固体型リチウムイオン電池の長期サイクル試験を行い、電池電圧と正・負極の電位変化を解析した結果、500サイクル(運転期間約1年)以上安定に動作すること、容量低下とともに放電終了時の正極電位が上昇することを見出した。

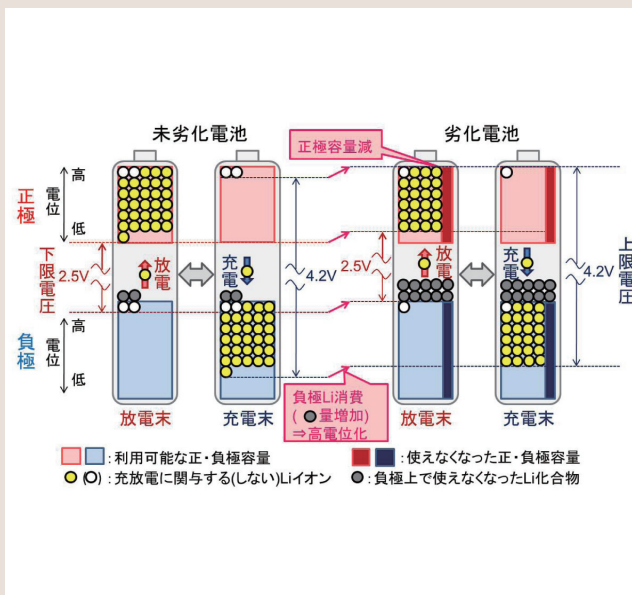


図3 電池解体分析から推定される電池容量低下メカニズム

リチウムイオン電池の容量は正極から供給され、正・負極間を移動するリチウムイオン量(●)で決まる。電池の容量低下は、正極から供給されたリチウムイオンが負極上で不可逆的に消費されること(●の増加)と、正極活性物質の劣化(■部分の使えない正極量の増大)で説明できることを明らかにした。電池容量低下時の放電終了時の正極電位の上昇は、このうち負極上での不可逆なリチウムの増加量が正極活性物質の劣化量より大きいため、放電末期に正極に供給できるリチウムイオン量が少なくなることにより説明できる。

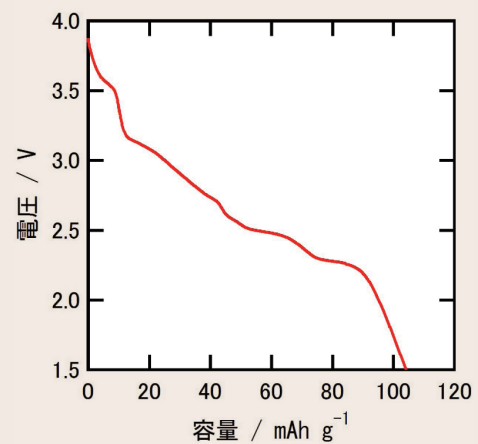


図4 試作した全固体ナトリウム電池の放電挙動

正極にNaCoO₂、負極に金属ナトリウム、電解質にポリエーテル系固体電解質を用い、60℃の運転温度で設計容量110mAhg⁻¹に近い放電容量が得られた。