

NEDO蓄電技術開発 平成21年度成果報告会

平成22年6月8日・9日 東京国際交流館





NEDO蓄電技術開発
平成21年度成果報告会
予稿集

東京国際交流館

平成22年6月8日、9日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

燃料電池・水素技術開発部

蓄電技術開発室

プログラム & 目次

(敬称略)

1日目 6月8日(火)

9:30-9:35 【主催者挨拶】: NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部

理事 和坂貞雄

9:35-9:45 【来賓挨拶】: 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課長

渡邊昇治

経済産業省 製造産業局 自動車課長

田中茂明

9:45-10:15 「NEDO における蓄電池技術開発事業」の概要

燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室長

弓取修二

10:15-11:15 【オーラル; 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/

要素技術開発-電池モジュール開発: 3件】(発表 15分、質疑 5分)

0-01. 「高性能リチウムイオン電池(複合システム)の研究開発」

GSユアサ(奥山良一) … 1

0-02. 「高出力可能な高エネルギー密度型リチウムイオン電池の研究開発」

日立ビークルエナジー(佐々木秀樹) / 日立製作所(山田真治) … 3

0-03. 「高耐久形高容量・高出力リチウム二次電池の研究開発」

パナソニック エナジー社 (渡邊庄一郎) … 5

11:15-12:15

—— 昼食休憩(ポスター準備) ——

12:15-14:15 【ポスター; 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/

次世代技術開発、要素技術(周辺機器及びモータ): 23件】

P-01. 「ナノ界面制御による高容量電極の研究開発」

産業技術総合研究所(周 豪慎) … 7

P-02. 「リチウムイオン液体を用いた安全性と高性能を兼ね備える蓄電システム構築」

横浜国立大学(渡邊正義) … 9

P-03. 「電極作製にガスデポジション法を利用したリチウム二次電池の研究開発」

鳥取大学(坂口裕樹) … 11

P-04. 「鋳型法を利用した革新的リチウムイオン電池負極材料の開発研究」

東北大学(京谷隆) … 13

P-05. 「第一原理計算に基づいた次世代イオン伝導材料設計技術の開発」

京都大学(田中 功) / トヨタ自動車(信原邦啓) / ファインセラミックスセンター(森分博紀) … 15

P-06. 「液相マイクロ波プロセスによる次世代高容量活物質の研究開発」

産業技術総合研究所(木嶋倫人) … 17

P-07. 「酸化物系高容量負極を用いたリチウム二次電池の研究開発」

群馬大学(森本英行) … 19

- P-08. 「ソフト溶液プロセスを基盤とする高容量電極材料の研究開発」
神戸大学（水畑 穰）／岩手大学（宇井幸一）… 21
- P-09. 「ホウ素化合物を用いた高性能液体電解質の研究開発」
静岡大学（藤波達雄）… 23
- P-10. 「イオン液体電解液を用いたリチウム二次電池の研究開発」
慶応大学（美浦隆）／東京理科大学（駒場慎一）… 25
- P-11. 「高圧合成法による次世代高容量正極材料酸化物の材料設計」
東京理科大学（常盤和靖）／産業技術総合研究所（間宮幹人）… 27
- P-12. 「銅含有酸化物を用いた高容量正極材料の研究開発」
関西大学（荒地良典）／いわき明星大学（中田 芳幸）… 29
- P-13. 「高容量化を目指した多価反応可能な自己組織生成リチウム電池正極材料の研究開発」
名古屋工業大学（園山範之）… 31
- P-14. 「4 d 遷移金属コンバージョン系による高容量正極材料の研究開発」
東京大学（山田淳夫）… 33
- P-15. 「含フッ素溶媒による高電圧駆動電解液の研究開発」
関西大学（石川正司）／ダイキン工業（高明天）… 35
- P-16. 「シリサイド・ナノ・ハイブリッド負極材料の研究開発」
古河電気工業（西村健）／古河電池（江黒高志）… 37
- P-17. 「高耐電圧性電解質の設計とその利用による高エネルギー密度を実現可能な電池構成の構築に関する研究開発」
日本触媒（浅子佳延）… 39
- P-18. 「高効率制御回路を用いた電池電力利用技術の研究開発」
FDK（中尾文昭）… 41
- P-19. 「脱レアアース次世代モータの研究開発」
東京理科大学（千葉明）／北海道大学（小笠原悟司）… 43
- P-20. 「等価狭ギャップ構造による脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータの研究開発」
大阪府立大学（森本茂雄）／ダイキン工業（山際昭雄）… 45
- P-21. 「脱レアアースを目指す自動車用モータの研究開発」
名古屋工業大学（小坂卓）／東海大学（森本雅之）… 47
- P-22. 「レアアースレス電動機に適用可能なセンサレス制御に関する研究開発」
徳島大学（大西徳生）… 49
- P-23. 「次世代自動車用高性能モータ蓄電パワエレシステムの研究開発」
三菱電機（光田憲朗）… 51

14:15-15:55 【オーラル；次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／

要素技術開発－構成材料（1）：5件】（発表15分、質疑5分）

- 0-04. 「大型リチウム二次電池用高安全性電解質の研究開発」
三菱化学（宇恵誠）／日本合成化学工業（小田通郎）… 53
- 0-05. 「高出力・高安全性リチウムイオン電池の開発」
関西大学（石川正司）／第一工業製薬（菊田 学）／エレクセル（河野 通之）… 55
- 0-06. 「リチウム二次電池の安全性に資するイオン液体電解質の開発」
産業技術総合研究所（松本 一）… 57
- 0-07. 「高出力リチウムイオン電池用の不燃性ポリマーゲル電解質の研究開発」
山口大学（森田昌行）… 59
- 0-08. 「ポスト鉄オリビン系高性能リチウム二次電池の研究開発」
三菱重工業（弦巻 茂）／九州大学（岡田重人）／九州電力（和田好弘）… 61

15:55-16:05

—— 休憩 ——

16:05-17:25 【オーラル；次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／

要素技術開発－構成材料（2）：4件】（発表15分、質疑5分）

- 0-09. 「多層構造粒子設計による高出力リチウムイオン電池用正極活物質の研究開発」
戸田工業（貞村英昭）… 63
- 0-10. 「活物質・カーボンナノ複合構造制御による高出力・大容量Liイオン二次電池の研究開発」
長崎大学（森口勇）／産業技術総合研究所（本間格）… 65
- 0-11. 「高容量・低コスト新規酸化物正極材料の研究開発」
産業技術総合研究所（秋本順二）／田中化学（今泉純一）… 67
- 0-12. 「高容量電池の研究開発」
日産自動車（堀江英明）… 69

2日目 6月9日(水)

9:30-10:45 【オーラル；系統連系円滑化蓄電システム技術開発／

実用化・要素技術開発：3件】(発表25分、質疑5分)

0-13. 「新型ニッケル水素電池の研究開発」

川崎重工業(石川勝也)・・・71

0-14. 「新エネルギー・電力事業用リチウムイオン蓄電システムの高性能・低コスト化の研究開発」

北陸電力(堀田剛)／エナックス(近江谷雅人)・・・73

0-15. 「リチウム二次電池による系統連系円滑化蓄電システムの研究開発」

九州電力(足立和之)／三菱重工業(久留長生)・・・75

10:45-11:25 【オーラル；系統連系円滑化蓄電システム技術開発／

要素技術開発：2件】(発表20分、質疑5分)

0-16. 「電力貯蔵用アドバンスドLiイオン電池の研究開発」

日立製作所(河野一重)・・・77

0-17. 「高エネルギー密度を有する新型電気二重層キャパシタ及びその蓄電システムの研究開発」

日清紡ホールディングス(野津龍太郎)・・・79

11:25-11:55 【オーラル；系統連系円滑化蓄電システム技術開発／

系統連系 海外調査報告：1件】(発表25分、質疑5分)

0-18. 「海外における系統連系円滑化蓄電システムの市場動向」

三菱総合研究所(岩崎裕典)・・・81

11:55-12:55

—— 昼食休憩(ポスター準備) ——

12:55-14:55 【ポスター；次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発・系統連系円滑化

蓄電システム技術開発／次世代技術開発：20件】

P-24. 「全固電池のための固体電解質および三次元メソ構造体電極の研究開発」

東京工業大学(菅野了次)・・・83

P-25. 「全固体型リチウム電池における高容量負極の研究開発」

物質・材料研究機構(高田和典)・・・85

P-26. 「リチウム空気二次電池用リチウム-固体電解質複合負極の研究開発」

三重大学(今西誠之)・・・87

P-27. 「エネルギー密度の革新を目指した金属-空気電池の二次電池化」

京都大学(安部武志)／産業技術総合研究所(藤原直子)・・・89

P-28. 「Li系金属-空気2次電池の性能向上に関する研究」

九州大学(石原達己)・・・91

- P-29. 「構造規制型新規金属負極の研究開発」
首都大学東京（金村聖志）・・・ 93
- P-30. 「カーボンフェルト電極マイクロ波放電を利用したマグネシウム二次電池正極活物質の研究開発」
埼玉県産業技術総合センター（栗原英紀）・・・ 95
- P-31. 「ナノ構造・ナノ複合体粒子製造技術を用いたマグネシウム二次電池正極活物質の研究開発」
東京工業大学（谷口泉）・・・ 97
- P-32. 「新規な電池理論の研究開発」
ファインセラミックスセンター（佐野 茂）／京都大学（立花明知）／名古屋大学（楠美智子） 99
- P-33. 「実験融合マルチレベルコンビナトリアル計算化学にもとづく次世代電池技術開発支援シミュレータの開発と応用」
東北大学（宮本明）・・・ 101
- P-34. 「リチウムイオン二次電池の過剰な負荷条件下における電極界面の原子・分子レベル解析技術開発」
東北大学（伊藤隆）・・・ 103
- P-35. 「革新的二次電池開発のための電極／電解質界面評価解析技術の開発」
京都大学（福塚友和）・・・ 105
- P-36. 「電池反応速度パラメータ熱制御技術の研究開発」
長岡技術科学大学（梅田 実）／宇宙航空研究開発機構（曾根理嗣）・・・ 107
- P-37. 「新エネルギーベンチャー技術革新事業／有機硫黄ポリマーを用いた高容量電池の研究開発」
ポリチオン（上町裕史）／北陸先端科学技術大学院大学（藤原明比古）・・・ 109
- P-38. 「燐酸マンガシリチウム球状ナノ構造体粒子の製造技術開発」
東京工業大学（谷口 泉）・・・ 111
- P-39. 「XⅢ、XⅣ族元素による安定化高容量新規正極材料の研究開発」
東京大学（山田淳夫）・・・ 113
- P-40. 「高電位負極を用いる次世代リチウムイオン電池の研究開発」
同志社大学（稲葉 稔）・・・ 115
- P-41. 「炭素微小球体を用いる次世代蓄電デバイスの研究開発」
東海カーボン（土屋正勝）／産業技術総合研究所（吉澤徳子）・・・ 117
- P-42. 「高安全電解質に着眼したリチウム二次電池の研究開発」
電力中央研究所（宮代一）・・・ 119
- P-43. 「低障壁イオン伝導固体高分子電解質の研究開発」
大阪大学（山本仁）・・・ 121
- P-44. 「高イオン伝導ネットワークチャンネルによる安全なリチウムイオン二次電池の研究開発」
鶴岡高専（佐藤 貴哉）／京都大学（辻井 敬亘）・・・ 123

14:55-16:00 【オーラル；次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術（1）：3件】
（0-19：発表20分、質疑5分、0-20、21：発表15分、質疑5分）

0-19. 「次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発（電池性能評価手法の開発）」
電力中央研究所（寺田信之）…… 125

0-20. 「次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発（劣化解析・抑制手法の開発）」
産業技術総合研究所（鹿野昌弘）…… 127

0-21. 「次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発
（リチウム電池劣化機構解明のための in situ 分光法の開発）」
東北大学（河村純一）…… 129

16:00-16:10 ——— 休憩 ———

16:10-17:15 【オーラル；次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発・
系統連系円滑化蓄電システム技術開発／基盤技術（2）：2件】
（0-22：発表20分、質疑5分、0-23：発表35分、質疑5分）

0-22. 「次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発（試験方法の標準化・規格化の検討）」
日本自動車研究所（広瀬久士）…… 131

0-23. 「共通基盤研究」
三菱総合研究所（園山実）／電力中央研究所（三田裕一）…… 133

17:15-18:15 【オーラル；革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)】（発表50分、質疑10分）

0-24. …………… 135

「RISING 事業概要」
京都大学（小久見善八）

「RISING 高度解析技術開発Gの取組」
京都大学（内本喜晴）

「RISING 電池反応解析Gの取組」
京都大学（安部武志）

「RISING 材料革新Gの取組」
産業技術総合研究所（辰巳国昭）

「RISING 革新型蓄電池開発Gの取組」
京都大学（平井敏郎）

18:15-18:20 【閉会挨拶】： 燃料電池・水素技術開発部長 佐藤嘉晃

（参考） 「次世代自動車用リチウムイオン電池の基本性能評価試験方法」
電力中央研究所…… 139

(0-01) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高性能リチウムイオン電池（複合システム）の研究開発

株式会社 GS ユアサ 奥山 良一

1. 目的

前プロジェクトで用いた「複合系材料」の技術に、「新規ポリアニオン正極活物質」の技術を新たに加えた「複合システム」を開発し、本プロジェクトの開発目標として掲げられた重量エネルギー密度、重量出力密度、体積エネルギー密度、体積出力密度、寿命、充放電効率、コスト、安全性という多岐の性能をモジュール電池で具現化し、次世代自動車の実用化に貢献することを目的とする。

2. 本年度の目標

本年度の自主研究開発目標を下に示す。

①材料要素技術開発：「リン酸鉄リチウム」の「ナノ集電ネットワーク」技術に関して、極板試作を可能とする規模にまでスケールアップし、初期放電容量 150 mAh g^{-1} 以上（単極セル）を達成する。また、「高電位ポリアニオン開発」として、極板試作を可能とするレベルで、微粒子表面へ「ナノ集電ネットワーク」を形成し、可逆電位がリチウム電位に対して約 3.5 V 以上、初期放電容量 128 mAh g^{-1} 以上（単極セル）のものを得ることを目標とした。

②電池構造要素技術開発：高エネルギー密度化を目的とした $7\sim 15 \text{ Ah}$ 程度までの容量のモデル単電池を設計、試作をおこない、エネルギー密度などを比較し、最終的な基本設計を確立する。また、そのモデル単電池は、 3 kWh 級パック電池の換算値で、重量エネルギー密度 100 Wh kg^{-1} 、または体積エネルギー密度 120 Wh L^{-1} を、さらに重量出力密度 2000 W kg^{-1} 、または体積出力密度 2400 W L^{-1} を目標とした。

3. 実施内容と結果

①材料要素技術開発：

「リン酸鉄リチウム開発」では、活物質表面に炭素導電層をコーティングする製造技術の検討をおこなった。複合システム合成装置を用いて、数キロオーダーのリン酸鉄リチウムを加熱し、窒素気流中にメタノール蒸気を混入させたガスを導入することで、リン酸鉄リチウム表面上でメタノールの還元分解を生じさせ、均一な炭素の導電層を得ることができた。この炭素の導電層形成によって、導電層無し的时候は 130 mAh g^{-1} (0.1C) であった容量を、 150 mAh g^{-1} 以上 (0.1C) に改善することが出来た。

「高電位ポリアニオン開発」について、リン酸鉄リチウムの鉄の一部をマンガンで置換した新規高電位ポリアニオンを、液相法および水熱法で合成した。その放電容量は、 150 mAh g^{-1} 以上であり、また、その放電時における平均可逆電位は約 3.9 V であった。

②電池構造要素技術開発：電池構造の最適化を目的として、製造技術および最適電池容量に関する検討などを実施し、 12 Ah 級単電池の基本設計をおこなった。この基本設計にもとづき、「複合系材料」に「新規ポリアニオン正極活物質」としてリン酸鉄リチウムを加えた「複合システム」

電極を正極に、グラファイトを負極に使用したモデル単電池を製作した。得られたモデル単電池の仕様および初期性能を表1に示す。モジュール電池技術開発では、モジュール電池の小形化・軽量化をはかるため、単電池の集合方法とのつなぎこみを検討し、必要な機能を有しながらもコンパクトなモジュール電池の基本設計を確立した。

4. 成果と今後の課題

「複合系材料」とリン酸鉄リチウムとをもちいた「複合システム」正極を使用したモデル単電池を製作した。その結果、3 kWh 級パック電池の重量エネルギー密度および体積エネルギー密度の換算値は、それぞれ 100 Wh kg⁻¹、120 Wh L⁻¹であり、今年度の目標を達成した。(経済産業省報告書「次世代自動車用電池の将来提言」をもとにおこなった。) また、単電池の各 SOC における重量入出力密度は SOC 50%における重量出力密度が 2550 W kg⁻¹であった。この結果から 3 kWh 級パック電池としての換算値は、重量出力密度 2040 W kg⁻¹、体積出力密度 2448 W L⁻¹であり、今年度の目標を達成した。

また今年度は、特許8件、学会発表4件、論文2件の知財権利化、対外発表をおこなった。

今後の課題は、実用に向けてのさらなる軽量化、車載時の濫用に耐える安全性の確保、コスト低減などがある。さらに、2015年以降での次世代自動車へのリチウムイオン二次電池の実用化を目途に、多岐の性能をモジュール電池で具現化するために、モジュール電池と単電池との両面から最適化を検討する。

表1 12 Ah 級単電池の仕様および初期性能

容量 / Ah	12
平均電圧 / V	3.62
寸法 / mm	112 W 21D 81 H
重量 / g	345.5
重量エネルギー密度 / Wh kg ⁻¹	125
体積エネルギー密度 / Wh L ⁻¹	228
出力密度(50%SOC) / W kg ⁻¹	2550

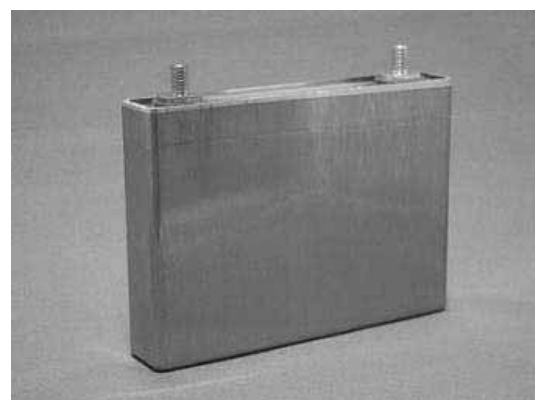


図1 12 Ah 級単電池の外観写真

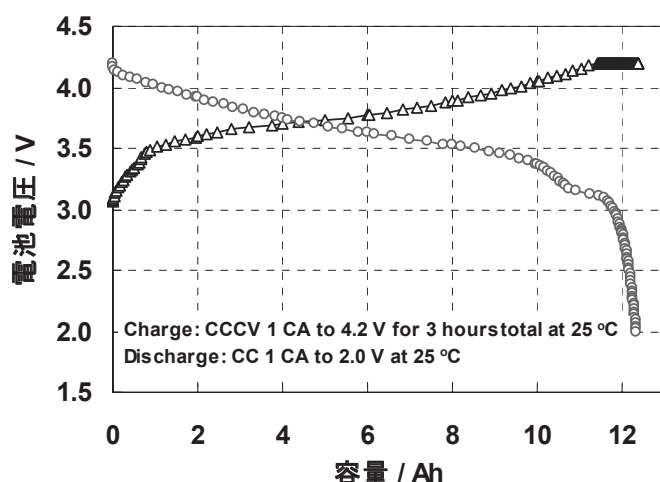


図2 12 Ah 級単電池の充放電特性



図3 モジュール電池の外観写真

(0-02) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高出力可能な高エネルギー密度型リチウムイオン電池の研究開発

日立ビークルエナジー株式会社 ○佐々木秀樹
株式会社日立製作所 山田 真治

1. 目的

石油依存度の低減および環境負荷の軽減が可能なプラグインハイブリッド電気自動車などの次世代クリーンエネルギー自動車の実用化に資する高性能リチウムイオン電池を開発する。

2. H21年度の目標

電極材料の開発および電池構造の改良を進めて、10Ah 級単電池の重量エネルギー密度および出力密度として 115 Wh/kg および 2,500 W/kg、300Wh 級モジュール電池として 105 Wh/kg および 2,200 W/kg を達成する。

3. 実施内容と結果

3-1 材料の改良・開発

正極材に関して、Ni-Mn 系材料の熱安定性の向上について検討した。充電状態の材料において、昇温による遷移金属元素の価数変化を XAFS で調べた結果、250℃以上において Ni の価数は大きく低下すること、Mn の価数は低下が小さいこと、Co の価数は Ni 量 80%の材料において大きく低下することが分かった(図 1)。この価数変化と X 線回折で調べた結晶構造変化とから、層状構造からスピネル構造、さらに岩塩型構造へ変化する際に、それぞれ Ni および Co の価数が低下して結晶構造の安定性が低下するものと推定した。この検討結果を基に、Ni、Mn および Co よりも酸素との結合力が強い元素を選択し、岩塩型構造への変化に関与している Co と置換して合成した元素置換正極材の DSC を測定した結果、発熱開始温度が高温化することを確認した。

負極材に関して、黒鉛材料の寿命特性と高入出力特性とを向上させるために、比表面積の低減とエッジ面率の増加とを検討した。H21 年度仕様の黒鉛の比表面積は、H20 年度および H19 年度のものに対して各々約 60%および約 20%にまで低減でき、エッジ面率も増加した。この材料は 10C 放電時に 300 Ah/kg 以上の容量を有し、出力特性にも優れた材料であることが分かった(図 2)。

3-2 電池適用技術

3-1 で開発された新規負極材料を電極および実電池へ適用するために、負極設計および電池設計を実施し、性能を評価した。その検討結果を、10Ah 級単電池の試作に適用した。また、更なる高エネルギー密度化と同時に電極基体への接合強度および塗布性を向上するために、電極組成の適正化および新規結着材の適用検討を行なった。

3-3 単電池構造の研究開発

前年度に開発した電池構造を有した 10 Ah 級単電池の特性評価、寿命試験、安全性試験等の評価と解析とを進めて、単電池構造のさらなる改良を進めた。H20 年度に開発した材料物性の適正化を図った正極材料と、3-1 で開発した新規負極材料を用いて電池設計を実施し、H21 年度仕様の 10Ah 級単電池を試作した。1C 放電容量は 15.3 Ah、エネルギー密度は 121 Wh/kg であった(図 3)。

また、10秒目電圧から外挿法により求めた50%SOC(State of Charge)における出力密度は2,900 W/kgであり、H21年度の自主目標である115 Wh/kgおよび2,500 W/kgを達成した。

3-4 モジュール構造の研究開発

10Ah級単電池を8セル直列に接続して、H21年度仕様の300Wh級モジュール電池を試作した。そのエネルギー密度および50%SOCにおける出力密度は、各々107 Wh/kgおよび2,400 W/kgであり、H21年度の自主目標である105 Wh/kgおよび2,200 W/kgを達成した(図4)。また、モジュール電池の強度解析および熱解析を実施した。

3-5 電池の評価解析研究

PHEV走行を模擬したPHEV連続サイクル充放電パターンを用いて、単電池の寿命評価を継続実施した。その結果、H20年度仕様の10Ah級単電池の容量低下は、H19年度のものに比べて抑制され、寿命性能を向上させることができた(図5)。また、温度および充電状態をパラメータとした保存寿命についても評価を継続実施した。

4. 成果と今後の課題

材料の開発において、正極材料の熱安定性の向上および負極材料の高性能化を図った。また、電池の開発において、新規負極材料の適用および電池構造の改良設計等を進めて、10Ah級単電池および300Wh級モジュール電池を試作した。単電池の重量エネルギー密度および出力密度として121 Wh/kgおよび2,900 W/kg、モジュール電池として107 Wh/kgおよび2,400 W/kgと平成21年度の自主目標を達成した。今後は、電池材料、電池構造の両面から単電池およびモジュール電池の性能改良を進めるとともに、その信頼性を向上させるための検討を進める。

【学会発表：3件】、【特許：11件】、【誌上発表：0件】、【広報：0件】

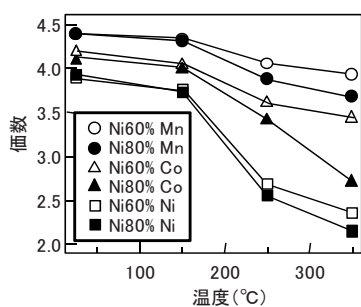


図1 昇温時の遷移金属の価数変化

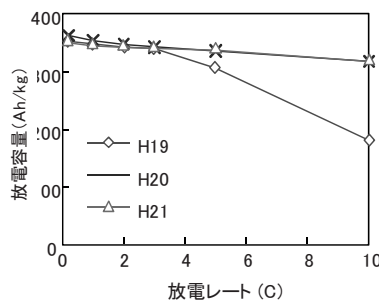


図2 黒鉛の高率放電特性

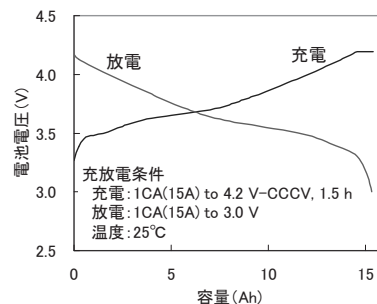


図3 10 Ah級単電池の充放電特性



図4 300Wh級モジュール電池の外観

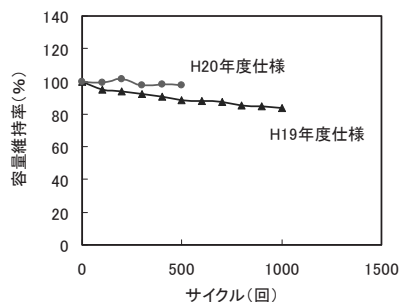


図5 単電池の寿命試験の結果

(0-03) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高耐久形高容量・高出力リチウム二次電池の研究開発

パナソニック株式会社 エナジー社 渡邊 庄一郎

1. 目的

本研究開発では、正極にニッケル酸リチウムを活性物質として用い、負極には黒鉛系ならびに合金系活性物質を用いて、次世代クリーンエネルギー自動車用電源として高エネルギー密度電池の開発を行い、耐久性や信頼性の確立をめざしている。

2. H21年度の目標

電池の劣化解析と活性物質の改質から正負極の入出力特性の向上および耐久性の向上を図ること、および合金系負極における劣化解析と電極構造の検討から、充放電サイクル特性の向上を図ることである。また、モジュールの設計検討や充放電制御システムの基礎的な開発に着手する。

本年度の自主開発目標としては、エネルギー密度 130Wh/kg、270Wh/L、出力密度 2,600W/kg、5,400W/L、充放電効率 95%の達成である。

3. 実施内容と結果

3.1. 電池材料の高性能化

昨年度開発した高容量ニッケル酸リチウム（Ni-Co-Al系）正極活性物質に対して、活性物質表面における反応性向上と副反応抑制をめざした表面処理法について検討した。表面処理を行ったニッケル酸リチウム正極と未処理正極のモデルセルでのACインピーダンス測定とDC-IR測定から、表面処理による反応抵抗低減効果が確認でき、活性物質表面の反応性が向上したと考えられた。表面処理正極材料を用いた小型モデルセルの高温保存試験と高温での充放電サイクル試験を評価中であるが、顕著な劣化が見られていないことを確認した。

負極活性物質の黒鉛材料に関して、高容量で低温から高温までの幅広い温度領域における入出力特性を維持できる材料開発を検討した。

高容量化のため黒鉛化度を高めた材料を用い、粒子径や表面修飾構造の影響を検討した。各種黒鉛材料負極を用いたモデルセルでのACインピーダンス解析と入出力特性評価から、DC-IRの低減化が可能な黒鉛材料の粒子径と表面修飾処理の組合せが明らかとなった。また、低温での入出力特性に関しても、DC-IR値の増大変化を抑制可能な表面修飾構造がわかるなど、黒鉛負極における入出力特性を制御する設計指針が得られた。現在、高温保存特性などを評価中であるが、保存特性の改良効果が得られる表面修飾構造や負極上皮膜の形成に

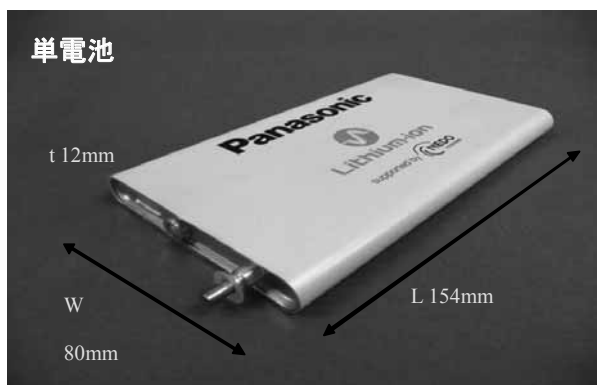


図1 平成21年度開発単電池の外観写真

関する表面構造の影響についても明らかとし、信頼性の高い材料構造設計を行う予定である。

さらなる高エネルギー密度化のために必要な負極材料開発としてシリコン(Si)系合金負極の研究開発を行っている。Si薄膜負極のサイクル寿命試験後の劣化解析などから充放電反応に伴う活物質の膨張収縮により活物質や負極合剤層にクラックが入り、極板内の導電性低下が発生し劣化することを明らかとし、膨張収縮を緩和できる改良手法の検討を行ってきたが、大幅な改良に至らなかった。

3.2. 単電池およびモジュールの開発

昨年度開発した単電池製造プロセス技術と導入したプロセス実験・評価解析装置を用い、高容量ニッケル酸リチウム (Ni-Co-Al系) 正極と改良黒鉛負極を用いた11Ah級実規模セル (角型単電池、図1) を作製し、導入した電池評価解析装置により特性確認を行った (図2)。

また、0.3kWh級モジュール電池の設計に着手し、短絡防止や膨れ抑制のための構造部材の設計変更や補強を行うなどの信頼性、生産性の改良を図ったモジュール設計を行った。

充放電制御システムの研究開発として、熱マネージメントに必要となる単電池での基礎的な特性である熱容量、放熱係数などの特性値を取得した。また、充放電反応に伴う発熱による単電池での温度分布測定を行い、単電池レベルでは均一な温度分布が得られることを確認した。さらに、SOC検出法として、電流積算と電池OCVとを組み合わせる方式を開発し、パラメータとして必要な電池基礎物性値を取得した。

モジュール等の耐久性、信頼性の評価・検証を実施し、信頼性向上を図る設計改良に取り組む予定である。

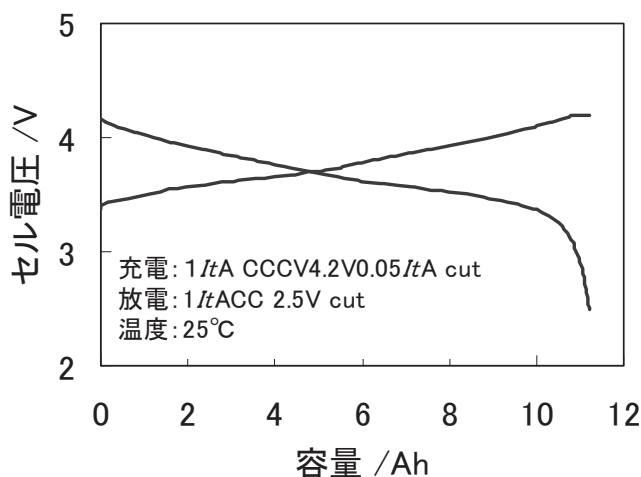


図2 単電池の充放電曲線 (25°C)

4. 成果と今後の課題

今年度開発した 11Ah 級単電池はエネルギー密度 141Wh/kg (277Wh/L)、出力密度 3,914W/kg (7,673W/L)、充放電効率 96% が得られ、平成 21 年度の自主目標を達成した。

今年度開発した単電池の特性評価から、エネルギー密度、出力密度等の最終目標値達成の目処が得られたが、今後、単電池およびモジュールの耐久性、信頼性の評価・検証を行い、信頼性向上を図る設計改良を進めるとともに、電池の熱マネージメントや電池SOC検出制御などを含む充放電制御システムの開発と検証、改良に取り組む予定である。また、単電池の安全性や長期信頼性評価および改良検討を行うとともに、各種設計比較検討からコスト見通しを明らかとし、最終目標項目の達成をめざす。

【学会発表：2件】、【講演：3件】、【特許：2件】

(P-01) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 ナノ界面制御による高容量電極の研究開発

独立行政法人産業技術総合研究所 李会巧、劉海梅、細野英司、齋藤喜康、周豪慎

1. 目的

次世代電気自動車用のエネルギー源として二次電池が注目されており、特にリチウムイオン電池について、研究と開発も盛んに行われている。しかしガソリン自動車と競合するために、現在のリチウムイオン電池のエネルギー密度の大幅の向上が要求されている。負極活物質に関しては、従来使用されているリチウム吸蔵黒鉛 (LiC_6) の理論容量が 372 mAh g^{-1} であるのに対し、合金型材料である $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ や $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 、および金属リチウムはそれぞれ 994、4200、 3861 mAh g^{-1} という高容量が見込まれている。しかし正極活物質に関しては、従来の LiCoO_2 や LiMn_2O_4 や LiFePO_4 の容量はそれぞれ約 130 mAh g^{-1} 、 120 mAh g^{-1} 、 160 mAh g^{-1} 程度である。リチウムイオン電池の高容量化は正極側の容量向上の難しさに阻まれている。そこで、新しい概念の電極反応の併用によって正極の容量を大幅に向上させること強く要求されている。

本研究では、活物質のナノサイズ合成に取り組み、大きな表面疑似容量を発現させて、バルク容量と表面疑似容量の併用することにより、リチウムイオン電池正極活物質の容量を飛躍的に向上させることを目的とする。

2. H21 年度の目標

平成 20 年度には、数十ナノの活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 或は数百ナノの活物質 LiV_3O_8 の合成には、成功した、また、活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ または活物質 LiV_3O_8 には、サイズが小さく (=比表面積が大きく) することにしたがって、容量が大きく増加することを示唆している。しかしながら、これまで合成した活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ の比表面積は、大きくても、ただ $16 \text{ m}^2/\text{g}$ に留まっている。そこで、平成 21 年度までには、比表面積がもっと大きな活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 又は活物質 LiV_3O_8 を合成して、比表面積と電気化学の関係を調べることを目指す。

3. 実施内容と結果

3-1. 高い比表面積を有する活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 相系 :

これまで使っているゾル・ゲル方法について、更なる小さい $\text{VO}_2(\text{B})$ 相・を合成するため、以下の組成 [$\text{VO}(-\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ / water / acetone] を広い範囲で調整した。方法としては、 $\text{VO}(-\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ をアセトン・水の混合液に加えて、熟成させた。(熟成時間は 1 日から数日までの広い範囲で試みた。) その後、洗浄、濾過、乾燥、熱処理等のプロセスを行った。(熟成させた $\text{VO}_2(\text{B})$ 相サンプルに対して、真空中での凍結乾燥を行った。) これらの複雑なプロセスを経由して、高い比表面積を有する活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 相の合成方法を確立した。得られたサンプルは X 線回折 (XRD)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) で評価し、77K の窒素ガス吸脱着等温曲線でサンプルの比表面積を測定した。この結果、 $180\text{--}250 \text{ m}^2/\text{g}$ までの高い比表面積を有する活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 相の合成に成功した。これら比表面積の高い活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 相の初期容量が高い結果を得ている。しかしながら、サイクル特性については良好ではない。一部高表面積の $\text{VO}_2(\text{B})$ 相は初期放電容量約 410 mAh/g 、充電容量約 400 mAh/g があるが、10 サイクル目の放電容量は約 360 mAh/g 、20 サイクル目の放電容量は約 309 mAh/g までに減少してきた。高い比表面積を有する活物質 $\text{VO}_2(\text{B})$ 相のサイクル特性の

改善は今後の課題として残っている。

3-2. 高い比表面積を有する活物質 V_2O_5 系 :

V_2O_5 も大容量を有する正極活物質として良く知られている材料である。3-1で得られた高い比表面積を有する活物質 VO_2 を空気雰囲気にて 250°C で熱処理を行うと活物質 V_2O_5 になる。 0.02Ag^{-1} で充・放電した場合、初期放電容量が 445mAhg^{-1} となっており、ほぼ V_2O_5 の理論値になっている。しかしながら、サイクル特性の改善の必要がある。将来的には、合成プロセスの制御により、サイズ、比表面積などと活物質 V_2O_5 の容量との相関を調べると共に充放電のサイクル特性の改善を図る。

3-3 LiV_3O_8 系 :

平成 21 年度に V_2O_5 と H_2O と $LiOH\cdot H_2O$ の水溶液を 80°C において、4 日間攪拌し、ロータリーエバポレータで H_2O を除去し、 100°C で真空乾燥してから、 200°C で熱処理することで、数ナノから数十ナノの活物質 LiV_3O_8 を得た。図 1 に示しているように、 0.1Ag^{-1} で充・放電した場合、初期放電容量が 330mAhg^{-1} となっている。現在、その構造、比表面積、低いレートでの充放電特性を評価すると共に、ナノサイズの作りわけの合成方法を探索している。

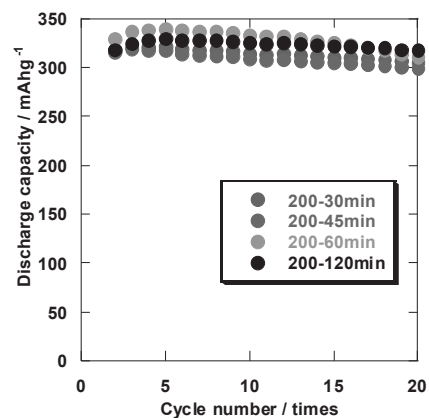


図 1 : 異なる熱処理時間で作った LiV_3O_8 の放電容量(放電電流密度 0.1A/g)

4. 成果と今後の課題

4-1. 成果

誌上発表 (3 件)

- (1) Haimei Liu, Yonggang Wang, Kaixue Wang, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, "Design and Synthesis of a Novel Nanothorned VO_2 (B) Hollow Microsphere and Their Application in Lithium-Ion Batteries", **J. Mater. Chem.** 19, (2009), 2835-2840
- (2) Haimei Liu, Yonggang Wang, Kaixue Wang, Yarong Wang, Haoshen Zhou, "Synthesis and Electrochemical Properties of Single-Crystal LiV_3O_8 Nanorods as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", **Journal of Power Sources**, 192, (2009), 668-673
- (3) Haimei Liu, Yonggang Wang, Liang Li, Kaixue Wang, Eiji Hosono, Haoshen Zhou "Facile synthesis of NaV_6O_{15} nanorods and its electrochemical behavior as cathode material in rechargeable lithium batteries", **J. Mater. Chem.** 19, (2009), 7885-7891

その他に、海外と国内学会発表が 4 件である。

4-2. 今後の課題

活物質のサイズ、比表面積などと活物質の容量、特にサイクル特性との相関を調べると共に新しい電極の活物質を探索する。

(P-02) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 リチウムイオン液体を用いた安全性と高性能を兼ね備える 蓄電システム構築

国立大学法人 横浜国立大学 渡邊正義

1. 目的

本質的に安全性の高い高効率リチウム系二次電池蓄電システムを構築するためには、電解質の不燃化、固体化、さらには電極—電解質界面構造の最適化が不可欠である。本プロジェクトでは、リチウムイオン液体の分子設計を進め、リチウム系二次電池の安全性を材料側で本質的に確保できる新規リチウムイオン液体を開発し、ナノ構造制御された負極および正極を適合することで、安全性と高性能を兼ね備える蓄電システムを構築することを目的とする。平成 21 年度は、新規リチウムイオン液体のために非対称グライム配位子の分子設計を進め、リチウムイオン液体の物性および電池特性を検討した。

2. H21 年度の目標

- ・イオン伝導率 2 mS cm^{-1} 、耐電圧 4.6 V (電位窓 : $0.0 \sim 4.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$) を有するリチウムイオン液体の開発。
- ・イオン伝導率 0.5 mS cm^{-1} 以上のリチウムイオンゲルの開発。
- ・リチウムイオン液体中における Li^+ イオンの輸送機構の解明。

3. 実施内容と結果

リチウムイオン液体の研究開発: リチウムイオン液体の新概念として、リチウムイオン配位子—リチウム塩錯体の熔融体が一種のイオン液体として機能することを提案している。これまで、トリグライム(G3)およびテトラグライム(G4)をリチウムイオン配位子に、LiTfSA をリチウム塩として (図 1)、配位子とリチウム塩の等モル比錯体は室温で液体であり、イオン液体類似特性を示すことを見出した。

グライム側鎖のアルキル鎖長を変化させ、分子構造に非対称性を導入したグライム配位子を合成し(図 1)、粘性率の低下および伝導特性の向上を目指した。非対称グライムを用いたリチウムイオン液体は、対称グライムに比べ融点は低下した。また、非対称グライム—LiTfSA 溶融錯

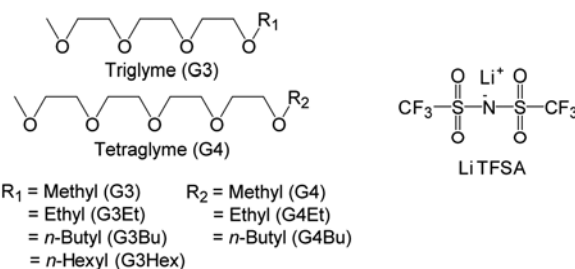


図 1 対称および非対称グライムと LiTfSA の構造。

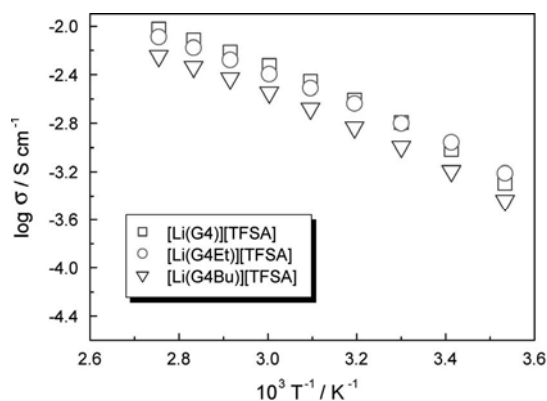


図 2 リチウムイオン液体のイオン伝導率の温度依存性

体は、100 °C で 3 h 保持後の重量減少が 1 % 以下であり、イオン液体に特徴的な低蒸気圧の性質も示した。リチウムイオン濃度は 2 mol dm⁻³ 以上である。G4Et-LiTFSA は、対称グライムである G4-LiTFSA と比較して、イオン伝導率は同程度(図 2)、粘性率は低下、リチウムイオンの拡散係数は増大することが明らかとなった。このことから、電解質の物質輸送特性の向上が期待できる。

リチウムイオン液体の電位窓を測定したところ、0.0 ~ 4.8 V vs. Li/Li⁺ であったことから、非対称グライム G4Et-LiTFSA

溶融錯体を電解質に適用し、4 V 級電池 Li | [Li(G4Et)₁][TFSA] | LiCoO₂ の充放電測定を行った。図 3 に 30 °C における充放電曲線を示す。30 サイクル後も 120 mA h g⁻¹ 以上の放電容量を示し、4 V 級の電解質として適用可能であることが明らかとなった。一般に、エーテル系化合物は、4 V vs. Li/Li⁺ 付近でエーテル酸素が酸化分解される。グライム-リチウム塩溶融錯体の耐酸化安定性向上はすべてのグライム分子がリチウムイオンに配位しているためであると考えられ、等モル比錯体に特有の現象である。

また、トリブロックコポリマー(Styrene-MMA-Styrene) を用いて、リチウムイオン液体 [Li(G4)₁][TFSA] をゲル化したリチウムイオンゲルを創製した。このリチウムイオンゲルは自己支持性を有し、0.5 mS cm⁻¹ のイオン伝導率を示した。

炭素系ナノアノードの研究開発：ケージ同士が三次元的につながってメソ孔を形成している KIT-5 を鋳型としたメソポーラスカーボン CNC を合成した。炭素源としてスクロースを用いた CNC は、定電流充放電試験を行った結果、1000 mA h g⁻¹ 以上の放電容量を示した。

ナノ構造が制御された遷移金属酸化物系正極の開発：メソポーラスシリカ SBA-15 (細孔径 7.3 nm、細孔容積 0.96 mL g⁻¹、BET 表面積 807 cm² g⁻¹) を型剤に様々な組成のメソポーラス Mn-Ni 複合酸化物電極を作製した。Li_{1.15}Mn_{0.6}Ni_{0.25}O_x の組成において 300 mA h g⁻¹ の容量を示した。

4. 成果と今後の課題

平成 21 年度は、年度別の開発目標の達成を目指すと同時に開発した材料の基礎物性を明らかにし、4 V 級リチウム系二次電池へ適用可能であることを見出した。特許 1 件、学会発表 16 件、学術論文 2 件を成果として発表した。

また、開発目標の達成度は、イオン伝導率 2 mS cm⁻¹ 以上を達成、電位窓 : 0.0 ~ 4.6 V vs. Li/Li⁺ 以上を達成し、4 V 級電池用電解質へ適用可能であることを見出した。また、イオン伝導率 0.5 mS cm⁻¹ 以上のリチウムイオンゲルを開発した。年度別の目標値の特性をすべて満足するリチウムイオン液体およびイオンゲルを開発した。

今後は、新規リチウムイオン液体としてのグライム配位子の分子設計に加え、リチウムイオン液体を構成するアニオンを PF₆⁻、BF₄⁻、[(FSO₂)₂N]⁻ など検討し、広い温度範囲で優れた伝導特性を有するリチウムイオン液体を開発する。

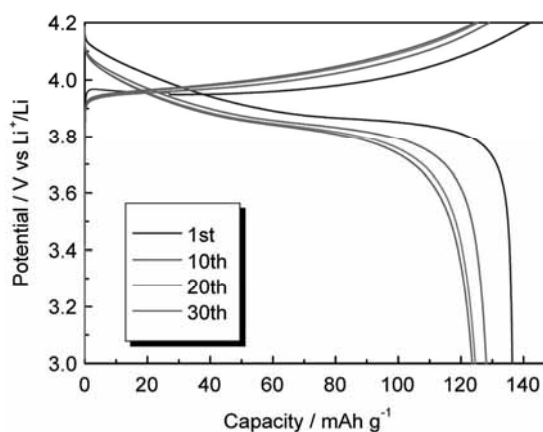


図 3 30 °C におけるリチウム二次電池 Li|[Li(G4Et)₁][TFSA]|LiCoO₂ の充放電曲線。電流値 : 1/10 C。

(P-03) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 電極作製にガスデポジション法を利用したリチウム二次電池の研究開発

国立大学法人 鳥取大学 坂口裕樹

1. 目的

本事業では、新しい電極作製法としてガスデポジション (GD) 法を採用して、高容量を維持しながらサイクル安定性にも優れた新規 Si 系合金・化合物の創製の検討を行っている。これまでに、Si 粒子に Ru や Cu 等の金属を部分的に被覆したコンポジット粉末を無電解析出 (ELD) 法を用いて調製し、それらを原料として GD 厚膜とすることで 1000 サイクル後でも黒鉛電極を大きくしのぐ放電 (Li 脱離) 容量を有する負極となることを見出してきた。この優れたサイクル性能は、Si 粒子上の被覆層が充放電時の Si の体積変化にともなう応力を効果的に緩和したため、活物質の電氣的孤立と電極の崩壊を抑制できたことによるものと推測される。しかしながら、このような機械的特性と電極性能の関係については、これまでほとんど定量的に検討されていなかった。

2. H21 年度の目標

Ni および Ni 化合物を部分被覆した Si 粒子を原料として GD 厚膜電極を作製し、負極性能を評価する。また、それらの厚膜電極の機械的特性が電極性能に与える影響を定量的に調べる。これらの知見をもとに 1000 サイクル後で 800 mA h g^{-1} の放電 (Li 脱離) 容量の実現を目指す。

3. 実施内容と結果

ELD 法による Si 粒子上への Ni の被覆については、Si 粉末と Na イオンを含む 0.1 mol/L (M) の H_2SO_4 水溶液に NaBH_4 還元剤を加えて行った。Ni₃Sn の被覆の際には、これに加えて SnSO_4 を用いた。これらの粉末の構造解析を透過型電子顕微鏡観察により行った。Ni₃P 被覆には、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用した。被覆した Si 粉末に関する元素分析の結果により、Ni 被覆 Si においては 10 wt.% の Ni が確認された。Ni₃Sn および Ni₃P の成分は、Ni:Sn=7:1 wt.%, Ni:P=0.18:0.02 wt.% であった。

被覆した Si 粉末を原料として、室温、キャリアーガス (Ar) 圧 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、ノズル径 0.8 mm、ノズルと基板との距離 10 mm の条件で、減圧したチャンバー内に設置した Cu 箔基板上に厚さ 1~5 μm 程度の活物質厚膜を形成させ電極とした。この厚膜電極を試験極とし、対極および参照極にはリチウム箔を、電解液には $1 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$ を使用し、三極式セルを用いて充放電試験を行った。試験条件は、室温、電流値 0.05 mA、電位幅 0.005–3.400 V とした。

4. 成果と今後の課題

種々の Si コンポジット GD 厚膜電極の放電容量 (Li 脱離) の充放電サイクル依存性を図 1 に示す。比較として、Si 単独の GD 厚膜電極の結果もあわせて示す。Ni 被覆 Si 電極は Si 単独のものに比べサイクル安定性が著しく改善されており、1000 サイクル後でも初期放電容量の 70% 以上である 580 mA h g^{-1} の高容量を維持することがわかった。一方、サイクル性能のさら

なる向上を目指し Sn を共析出させた Si 電極では、初期数十サイクルの間に急激な放電容量の衰退が観測され、期待に反して性能は低下してしまっただ。そこで、両電極の間に性能の違いが生じた原因を明らかにするため、被覆膜の機械的強度に着目し、超微小硬度計を用いた負荷除荷試験により両電極の押し込み弾性率を測定した (図 2)。Ni 被覆 Si 電極と Si 単独のものとを比較すると、前者の方が後者の 9 倍もの弾性率 (80 kN mm^{-2}) を示すことが明らかになった。したがって、Si 粒子にニッケルを被覆した電極の高いサイクル安定性は、Ni 層が Si 粒子の充放電過程での体積変化で生じる応力を効果的に緩和したことによるものと考えられる。他方、 Ni_3Sn 被覆 Si 電極は、サイクル性能が劣っていたにもかかわらず Ni のみを被覆したものと弾性率にほとんど差異は認められなかった。このことから、Ni-Sn 被覆 Si 電極が良好なサイクル性能を示さなかった理由は、被膜中の Ni_3Sn 相が Li と反応することにより被覆膜が破壊され、結果として皮膜を介して接合されていた Si 粒子間の結着性が低下してしまっただことにあると推察した。

Ni_3P 被覆 Si 電極を用いて作製したコンポジット GD 厚膜電極の放電容量の充放電サイクル依存性も図 1 に示されている。Ni 被覆 Si 電極の初期放電容量が約 800 mA h g^{-1} であっただのに対し、Ni と P を共析出させた電極はその約 2 倍の容量を示した。被覆量を大幅に減少させたことが Si の利用率の向上につながったものと思われる。また、1000 サイクルを経ても黒鉛電極の理論容量の 2 倍以上の高容量 (約 750 mA h g^{-1}) を維持することが観測され、高容量に加え非常に優れたサイクル安定性を有する電極であることが明らかになった。この電極に関しても押し込み弾性率を測定したところ、 Ni_3P 被覆 Si 電極は Si 単独電極の約 8 倍の大きな弾性率を有していることがわかった (図 2)。また、被覆量が約 50 分の 1 に減少しているにもかかわらず、Ni のみを析出させた電極と同程度の弾性率を示すことも確認された。さらに、この電極の機械的強度が長サイクルにわたって維持されたのは、上述のスズを共析出させた電極とは異なり、皮膜の主成分である Ni_3P とリチウムとの反応性が穏やかであることに起因すると考えられる。

今後は、Ni-P 化合物の被覆状態や Si 原料粒子のサイズ分布の最適化により性能をさらに向上させるとともに、電極の厚膜化や大面積化を検討する予定である。

【学会発表：16 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：4 件】、【広報：3 件】

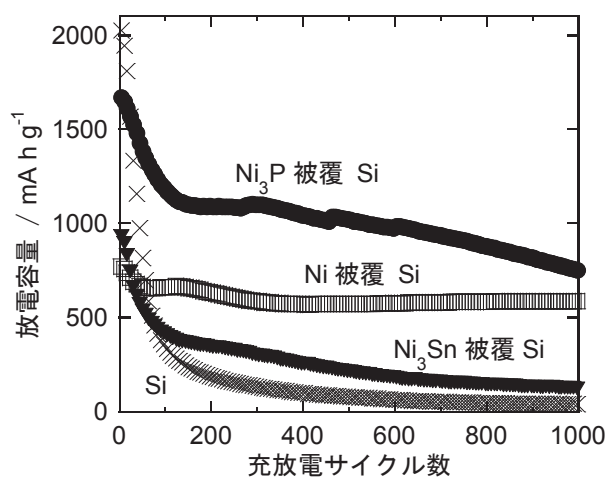


図 1. 種々の Si コンポジット GD 厚膜電極の放電容量の充放電サイクル依存性

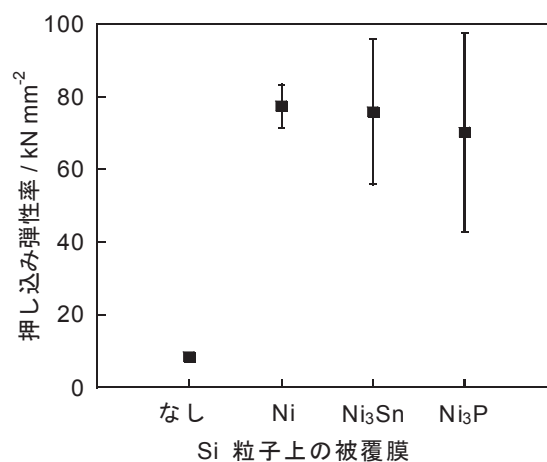


図 2. 種々の Si コンポジット GD 厚膜電極における押し込み弾性率の比較

(P-04) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 鋳型法を利用した革新的リチウムイオン電池負極材料の開発研究

国立大学法人 東北大学 京谷隆

1. 目的

Liイオン電池の負極材料として、理論容量が4198 mAh/gと極めて大きいSiは大変魅力的である。しかし、不可逆容量の低減（体積変化による劣化の低減）や、導電性の向上、反応速度の向上が課題である。本研究開発ではこれらの課題を解決するため、Siナノ粒子の周囲にその体積膨張を緩和できる空隙を配置したSi/炭素複合体の開発を行っている。また、炭素側の容量も最適化することで、超高容量の負極材料開発を目指している。純炭素材料に関しては、既に昨年度までにキャビティ容量を最大化する努力を行い、細孔径1.0 nm付近で初期放電容量が最大(1143 mAh/g)になることを明らかにしている。そこで本年度は、純炭素系負極材料の開発よりSi/炭素複合負極材料の開発を優先し、重点的に行った。以下に示す2つの方法で図1に示した複合体の調製を行い、充放電特性を評価した。

方法① Si/SiO₂ コアシェル粒子/炭素複合体からの合成（図1）

方法② SiO₂/炭素ナノ複合体の電気還元による合成（図2）

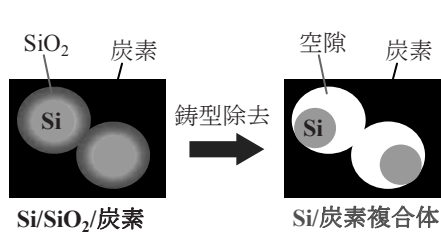


図1 Si/SiO₂ コアシェル粒子を用いた合成スキーム

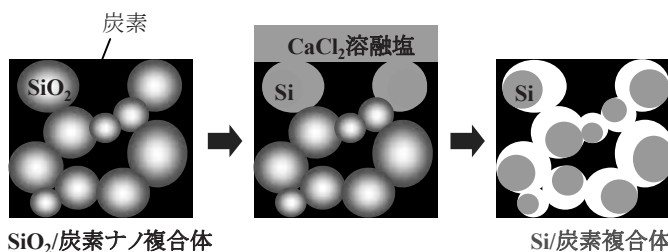


図2 SiO₂の電気還元による合成スキーム

本テーマの最終目的は、可逆容量2000 mAh/g以上、100サイクル後の容量1500 mAh/g以上の負極材料の開発、および負極材料として高容量かつ長寿命を実現する炭素/Si複合体の理想構造を提案することである。

2. 本年度の目標

- ① 純炭素負極材料の開発／目標値①：キャビティ容量が最大となる細孔径を明らかにする、目標②：初期可逆容量が1300 mAh/g以上
- ② Si/炭素複合負極材料の開発／目標①：電気還元において、還元率80%以上を達成、目標②：Si粒子の周囲に空隙が存在することによる不可逆容量低減効果を実証、目標③炭素/Si複合体において、可逆容量で800 mAh/gを達成

3. 実施内容と結果

方法①において、Si/SiO₂ コアシェル粒子はSiナノ粒子を900℃で空気酸化することで調製した。この方法では、酸化時間によってSiO₂ シェルの厚さを自在に制御できる。90 minの酸化により調製したSi/SiO₂ コアシェル粒子と、それをHF処理してSiO₂を除去することで調製したSi/炭素複合体のTEM写真を図3a, bにそれぞれ示す。図3bに示した試料は、Siが4倍に膨張するだけの空隙がSi周囲に存在する。空気酸化の時間を0, 10, 90 minと変化させて調製したSi/炭素複合体(それぞれ、

SiC(0)、Si/C(10)、Si/C(90)とする)のサイクル特性を図3cに示す。空気酸化時間が長いほど、すなわちSi周囲の空隙サイズが大きいほど、初期不可逆容量が低減し、かつサイクル特性が向上していることがわかる。このように、Siの周囲に空隙が存在することで不可逆容量を低減できることを実証でき、平成21年度の目標②を達成した。また、いずれのSi/炭素複合体においても、初期容量はほぼ800 mAh/gをクリアしており、目標③も達成できた。SiC(0)、Si/C(10)、Si/C(90)中に含まれるSiの量は、それぞれ47、37、22 wt%である。これら含有量を考慮し、複合体中のSiのみの容量をプロットしたものを図3cの挿絵に示す。空隙サイズが適切であるSi/C(90)では、Siの容量は約2000 mAh/gに達している。今後はSiの含有量の増加と、サイクル特性の更なる向上を目指す。

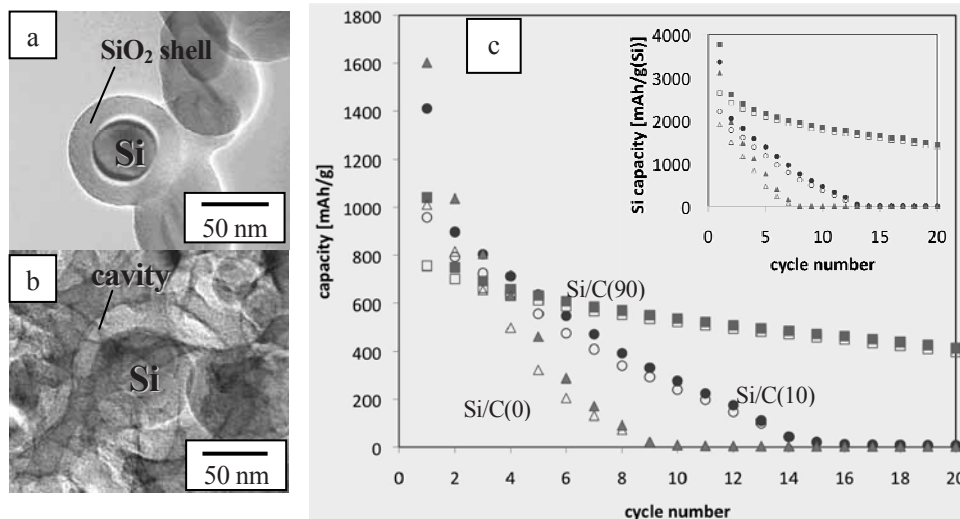


図3) 空気酸化90 minで調製したSi@SiO₂コアシェル粒子のTEM写真、b) a)からSiO₂を除去して調製したSi/炭素複合体のTEM写真、c) Si/炭素複合体のサイクル特性(中途のプロットはLi挿入、白抜のプロットはLi放出の容量)

電気還元法により調製した試料のXRDパターンを図4に示す。還元電位1.0 V、0.3 V (vs. Ca²⁺/Ca)で調製した試料の還元率はそれぞれ9、86%であり、平成21年度の目標①を達成した。還元後の試料において、明確なSiのピークは観察されなかったが、0.3 Vで還元後の試料をHF処理したところ、Siのピークが現れた。TEM観察によりその粒径を測定したところ、およそ10 nmであった。

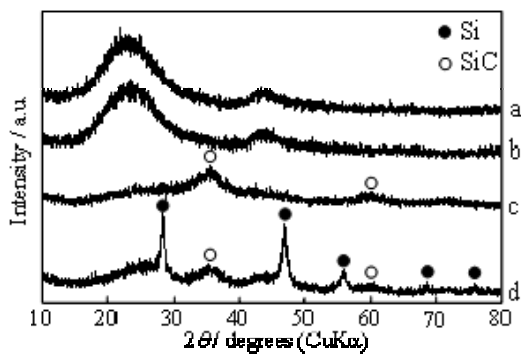


図4 電気還元により調製した試料のXRDパターン; a)還元前, b, c) それぞれ1.0 V, 0.3 Vで還元後の試料, d) c)をHF処理した試料

4. 成果と今後の課題

本年度はSi/炭素負極材料に関する平成21年度の目標はすべて達成できた。これらの結果に関し、学会発表3件を行い、さらに1件の特許を出願した。今後は、純炭素系の検討を続けると共に、Si/炭素複合材料の開発を加速する。

(P-05) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 第一原理計算に基づいた次世代イオン伝導材料設計技術の開発

国立大学法人 京都大学 田中 功
トヨタ自動車株式会社 信原邦啓
財団法人 ファインセラミックスセンター 森分博紀

1. 目的

次世代自動車の蓄電システムとしてパック電池レベルで 700 Wh/kg 以上の重量エネルギー密度が期待されているが、既存技術の単純な延長線上でこれを実現することは容易ではなく、新しい発想による革新的な電池系の実現が望まれている。現段階では金属リチウムを負極とし、正極に酸素（空気）あるいは硫黄を利用したリチウム空気電池やリチウム硫黄電池がこのような高エネルギー密度を実現可能な革新的電池系として注目されているが、いずれの電池系においてもこれらの電極に適合する新規電解質の技術開発が不可欠である。本研究開発では、高精度の第一原理計算を用いたイオン伝導体中のイオン移動シミュレーション技術を新たに開発し、それに基づいて革新的な高性能無機固体電解質の開発を目指す。

2. H21 年度の目標

イオン伝導体中の伝導イオンや添加元素の空間配置を正確に知るために、第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせた無機化合物構造シミュレーションを開発する。このシミュレーションでは、多くのイオン伝導体のように非稠密な結晶構造を持つ無機化合物を取り扱うことを可能とする。また、そのエネルギーを 1 原子あたり平均値で 0.03 eV 以下の誤差で評価可能とすることを目標とする。

イオンジャンプ頻度は、格子動力学計算より評価されるジャンプ試行頻度と、ポテンシャル障壁から評価されるジャンプ成功率の積で表されるが、平成 21 年度は主に前者の評価を行う。このため、イオン伝導体中の異なるイオンジャンプについて、その遷移状態における第一原理格子動力学計算を系統的に実施し、そのイオンジャンプの試行頻度を評価する。ジャンプ試行頻度の計算結果とポテンシャル障壁の結果を組み合わせることにより、有効なイオンジャンプ頻度の定量評価を可能とするシミュレーション技術の確立を目指す。

3. 実施内容と結果

第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせる場合、多数の規則構造についての第一原理計算が必要となる。過去に多くの報告例のある対称性の高い合金系に比べると、本研究開発では結晶の対称性が低い無機化合物を対象とすることから、より多数の第一原理計算が必要である。また、イオンジャンプの第一原理計算では、ジャンプ経路に沿った複数の状態について同時並行的に第一原理計算を実施する。ジャンプ試行頻度の計算において実施するフォノンの格子動力学計算では、対称性から単位格子中で非等価と判断される原子変位を導入した構造モデルを系統的に構築し、二原子間の力の定数を計算する必要がある。このように、本研究開発では一般的な第一原理計算よりも多量の計算リソースを必要とするため、高速ネットワークによって多数の計

算機を結合した並列計算クラスターを構築し、これにより大規模な第一原理計算を実施している。

4. 成果と今後の課題

4-1. 無機化合物構造シミュレーション

非稠密な結晶構造を持つ無機化合物に対する第一原理計算に基づくクラスター展開法を開発するためのモデル系として、LISICON として知られる $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ と Li_4GeO_4 の固溶体系を採用した。 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ に関して、原子間距離が 6\AA 以下で 4 原子以下のクラスターを考慮した。この条件のクラスターは 600 種類以上あるが、遺伝的アルゴリズムによりエネルギーに対して有意な影響を及ぼしているクラスターを抽出したところ、原子間距離が短い対クラスターによりエネルギーの大部分が表現可能であることがわかった。クラスター展開法による予測誤差の指標である CV 値(cross validation score)は、四面体位置 1 サイト当たり 0.025eV であった。また、 Li_4GeO_4 につ

いても同様にクラスター展開法を適用したところ、CV 値は八面体位置 1 サイト当たり 0.03eV となった。両端組成において評価誤差 0.03eV 以下を達成し、本手法の有効性が確認できた。また、クラスター展開で得られた有効相互作用パラメーターを用いたモンテカルロシミュレーション低温の安定な規則構造から Li と Zn 配置が乱れた不規則相へと変化することを確認した(図 1)。これは、イオン伝導の媒介種である Li イオンが空間的にさまざまな配置へと分配されていることを意味しており、イオン伝導性の顕著な向上が期待される挙動といえる。クラスター展開法とモンテカルロシミュレーションを融合させることで Li イオンの空間配置に関する統計情報を獲得する材料設計技術を開発することに成功した。

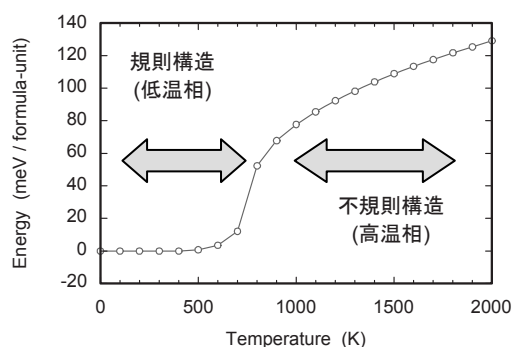


図 1. $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ に対するモンテカルロシミュレーションから得られた系の内部エネルギー変化。

4-2. イオン移動現象シミュレーション

$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型構造の Li_4GeO_4 をモデル系として採用し、H20 年度に決定した Li イオンの準格子間拡散経路に関して有効なジャンプ頻度を求めた。Vineyard の遷移過程理論に基づき、基底状態と遷移状態における第一原理格子力学計算による格子振動(フォノン)の計算から前指数項であるジャンプ試行頻度を算出した。

図 2 は基底状態と遷移状態におけるフォノンの分散関係から決定したジャンプ頻度の温度依存性である。 Li_4GeO_4 の準格子間拡散は室温付近でも 10^{10} jump/s 以上という高い頻度を有していることが確認された。このように、伝導媒介イオン種のジャンプ頻度というイオン伝導性を支配する重要な物性値を第一原理計算で定量的に評価するシミュレーション技術の開発に成功した。

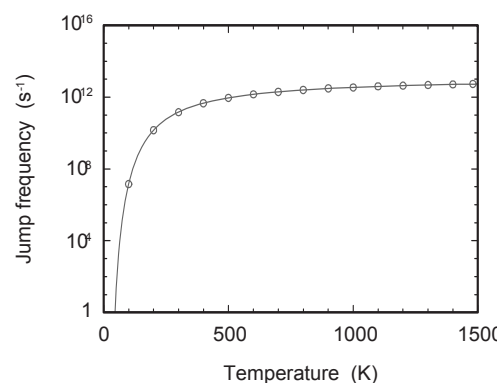


図 2. 第一原理格子力学計算から得られた Li_4GeO_4 の準格子間拡散におけるジャンプ頻度の温度依存性。

【学会発表：0件】、【特許：0件】、【誌上发表：なし】【広報：なし】

(P-06) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 液相マイクロ波プロセスによる次世代高容量活物質の研究開発

独立行政法人産業技術総合研究所 木嶋倫人

1. 目的

Fe₂O₃、CoO 等の遷移金属酸化物もナノ粒子化することにより充放電が可能になり、負極として機能することが報告されている。これらのナノ粒子活物質は、インターカレーション反応を利用した従来型の酸化物系負極材料に比べ高容量であり、金属までの還元反応を利用することにより高容量化が達成されている。

金属酸化物ナノ粒子の金属までの還元反応を利用する場合、従来の技術では到達できないレベルまで微細化が可能な合成技術を確認する必要がある。液相マイクロ波プロセスは、均一かつ急速加熱を特徴とするため、均一な核生成ならびに結晶成長が可能であり、従来技術に比べ、より微細なナノ粒子を粒径分布を伴わずに合成可能な手法である。

本研究開発の目的は、液相マイクロ波プロセスをもちいて極めて粒径分布が小さいナノ粒子を合成することにより高容量で可逆的に充放電可能な酸化物系負極材料を創成し、リチウムイオン電池の高容量化を実現することである。

2. H21 年度の目標

本プロジェクトの最終目標は、プロジェクト終了時に 1000 mAh/g 以上の初期容量を有し、50 サイクル後において初期容量の 80%以上の高容量を維持する酸化物系負極活物質を開発することである。本年度は、酸化鉄系の材料で 1000 mAh/g 以上の初期容量を有し、50 サイクル後において初期容量の 60%以上の容量を維持する活物質を開発することを目標に研究開発を行った。

3. 実施内容と結果

3-1. α-Fe₂O₃ 活物質の液相マイクロ波合成と粒子サイズ制御

所定の濃度に調製した硝酸鉄水溶液に 2.45 GHz のマイクロ波を照射することにより、酸化鉄ナノ粒子を析出させた。得られたコロイド溶液は凍結乾燥法あるいは噴霧乾燥法により粉体化した。粒子サイズ制御はマイクロ波照射時間を制御すること、あるいは、一度、マイクロ波加熱によりナノ粒子を均一に析出させた後、ヒーター加熱で結晶成長時間を制御することにより行った。これにより、BET 比表面積で約 250~1 m²/g の範囲で粒子サイズを制御可能であった。

3-2. α-Fe₂O₃ 活物質の充放電特性の粒子サイズ依存性とサイクル特性の改善

異なる粒子サイズを有する α-Fe₂O₃ 活物質の初期電池特性を評価した (図 1)。初期容量はいずれの粒子サイズも 1000 mAh/g を超えた。粒子サイズが小さくなるほど初期容量が増加することが明らかになった。粒子サイズが小さいものには約 1.6 V 付近にプラトーが存在するが、粒子サイズが大きくなると、この領域のプラトーは消失する。一方、いずれの粒子サイズにおいても約 0.85 V 付近にプラトーがみられる。

比表面積が 4 m²/g の α-Fe₂O₃ 活物質は、初期容量は 1276 mAh/g であり、50 サイクル後の

容量は 885 mAh/g であった (図 2)。容量維持率は 69% であり、本年度の目標を達成している。一方、粒子サイズが小さくなると、初期の数サイクルは高容量を示すが、良好なサイクル特性は得られなかった。

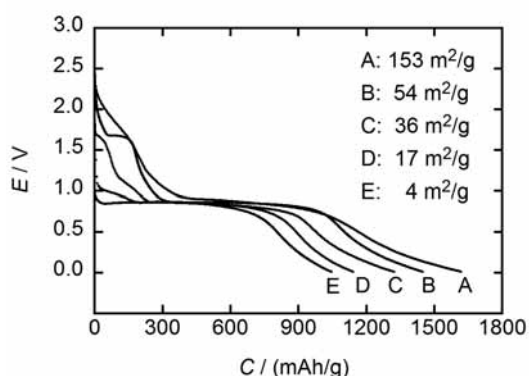


図 1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活物質の初期電池特性の粒子サイズ依存性

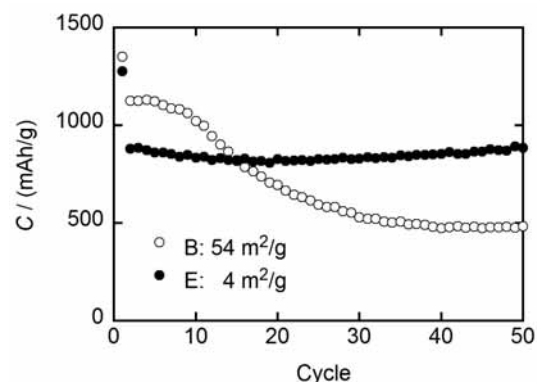


図 2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活物質のサイクル特性

3-3. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極の構造評価

異なる充放電深度における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極シートの断面 STEM 写真を示す (図 3)。電極シートの断面は FIB により加工した。未使用の電極では約 20~50 nm の結晶性微粒子が観測され、最もリチウムを吸蔵した状態では、全体が不定形微粒子集合体からなり、結晶性微粒子は観測されなかった。一方、リチウムを吸蔵後さらにリチウムを再脱離させた電極では、再び約 20~50 nm の結晶性微粒子が観測され、これに加え約 100 nm の針状の微粒子も観測された。この針状微粒子の存在が不可逆容量の原因と推察される。

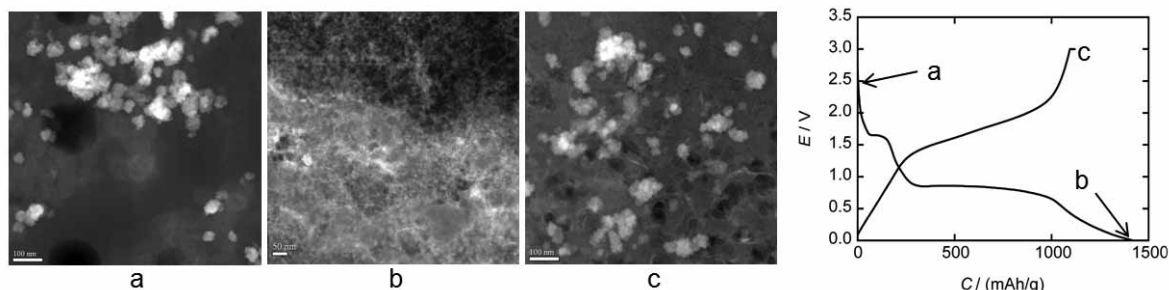


図 3. 異なる充放電深度における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極シート (試料 E) の断面 STEM 写真

4. 成果と今後の課題

本年度開発した比表面積が 4 m²/g の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活物質は、良好なサイクル特性を示した。容量維持率は 69% であり、本年度の目標を達成している。一方、比表面積が 54 m²/g の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活物質は、初期の数サイクルにおいては 1000 mAh/g 以上の高容量を示しているが顕著な容量低下を示す。最終年度の目標を達成するためには、両活物質の電極シート中の微細構造の違いと容量低下の原因を明らかにし、サイクル劣化を改善する活物質設計ならびに電極設計が必要である。

【学会発表：4 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：0】【広報：0】

(P-07) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 酸化物系高容量負極を用いたリチウム二次電池の研究開発

国立大学法人 群馬大学 森本英行

1. 目的

リチウム二次電池の一層の高容量化・高エネルギー密度化のために、負極材料においては現行の炭素系材料の単位重量あたりの容量の少なくとも3倍以上、すなわち 1000 mAh g^{-1} 以上の高容量をもつ負極材料等への革新的な取り組みが必要である。酸化物系負極材料は、合金系負極材料ほど高い容量を持たないが、充放電にともなう体積変化が一般に合金系よりも小さく、長寿命化・信頼性確保が期待できる。しかしながら、結晶構造中の酸素が、挿入リチウムと反応することなどにより生じる初期充放電サイクル時の不可逆容量の低減及び電解液との反応による容量劣化の抑制など、幾つかの課題を解決する必要がある。本研究開発テーマでは、低コストで資源的に問題の少ない酸化鉄 (Fe_2O_3 など) および酸化ケイ素 (SiO など) をベースに新規な酸化物系高容量負極材料及びそれらに最適な電解液材料の構築、電池反応制御による高性能リチウム系蓄電システムを構築するための電池材料の開発を行うことを目的とする。

2. H21年度の目標

- ・負極材料の初期充放電サイクル (1 サイクル) 時の不可逆容量を少なくとも 20 % 以下
- ・負極材料の単位重量あたり 1500 mAh g^{-1} 以上の放電容量 (リチウム脱離時の容量)
- ・サイクル特性 5000 サイクル、初期容量の 80% を維持
- ・重量エネルギー密度 650 Wh kg^{-1} 以上を達せできるかについて単極レベルでの見通しを立てる。

3. 実施内容と結果

①新規電極材料の設計と電極の開発

リチウムと合金化しない遷移金属元素を含むナノ粒子を電気化学的に還元すると Li_2O を形成し、電気化学的に酸化すると分解する電気化学反応により、可逆的な電極反応(コンバージョン反応)が可能であることが報告された。すなわち、 $\text{M}_x\text{O}_y + 2y\text{Li}^+ + 2ye^- \rightleftharpoons x\text{M} + y\text{Li}_2\text{O}$ (M : 金属) の式で示される電気化学反応が円滑に進行すれば、酸化物系負極材料の不可逆容量が極めて小さい電極材料の構築の可能性がある。しかし、電極上での電解液の還元分解や電極反応にともなう活物質粒子の体積変化によるイオンや電子の導電パスの切断などにより、先の可逆反応が阻害されるため、過剰な不可逆反応の出現やサイクル容量劣化が顕著であるという問題がある。そこで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 負極材料 (理論放電容量 : 1007 mAh g^{-1}) において、バインダー(結着剤)の効果による初回充放電効率の向上による容量の増大およびサイクル特性の向上を図った。

測定に用いた負極は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と導電助剤のアセチレンブラック(AB)、バインダー溶液を用いてスラリー化した後、銅箔上に塗布して作製した。得られた電極は、所定の温度で真空乾燥後、電極特性の評価を行った。電極評価における電解液には $1\text{M LiPF}_6 / \text{EC} : \text{EMC} (30 : 70 \text{ vol. } \%)$ 、対極に金属リチウムを使用し、2032 型コイン電池を試作した。定電流充放電試験は、1 サイクル目の電流密度は 0.2 mA cm^{-2} 、2 サイクル目以降の電流密度は 0.5 mA cm^{-2} で行った。定電流充放電試験結果より、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) バインダーを用いて作製した負極の 1 サイクル目の

充電 (Li^+ 挿入) 容量は約 1000 mAh g^{-1} 、放電 (Li^+ 脱離) 容量は約 600 mAh g^{-1} と高容量を示したが、充放電効率は約 59% の低い値であった。それに対して、ポリアミック酸溶液を出発物質とするイミド系バインダーを用いて作製した負極は、1 サイクル目の充電容量は約 1200 mAh g^{-1} 、放電容量は約 800 mAh g^{-1} 、充放電効率は約 70% を示し、放電容量の増大と充放電効率の向上が確認された。また、放電時の電流密度を 0.01 mA cm^{-2} にすると、充放電効率は 85% 以上となり、比較的可逆性の良いことがわかった。図には、それらの電極の充放電サイクルに対する放電容量推移を示す。充放電サイクルの初期において、PVDF バインダーを負極に用いた $\text{Li}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ セルは、急激な放電容量の減少が確認される。それに対して、イミド系バインダーを負極に用いたセルでは 20 サイクル経過しても $750 - 800 \text{ mAh g}^{-1}$ の高容量を示した。すなわち、イミド系バインダーを用いることで、放電容量、初回充放電効率、サイクル容量の安定性が大幅に向上することがわかった。これは PVDF バインダーと比較してイミド系バインダーの方が、電解液の浸透による電極シートの膨潤による性能劣化を抑えられたことが考えられる。また、イミド系バインダーの方が集電体や活物質との結着性が高く、充放電時の体積膨張収縮による電極シートの崩壊が抑えられたことで、サイクル特性が向上したものと考えられる。よって、コンバージョン反応する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極において、電極層構造の最適化により、一層の性能の向上が期待される知見が得られた。

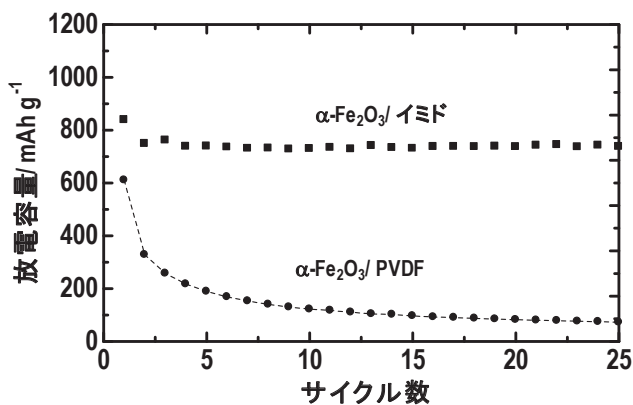


図 酸化鉄負極のサイクル特性

②電極と電解液界面制御技術の開発

電解液への有機ケイ素系化合物 (シロキサン) の添加により、酸化物系高容量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (放電容量: 約 800 mAh g^{-1})、 SiO (放電容量: 約 1200 mAh g^{-1}) 負極の電解液/電極界面の電荷移動抵抗を低減でき、サイクル特性が向上することを見出した。このような結果は、酸化物系高容量負極材料の粒子界面に有機ケイ素化合物が物理吸着 (特異吸着) する現象によって、充放電に伴う電極材料の体積変化に追従できるフレキシブルな擬似保護 (SEI) 被膜の形成が可能となり、過剰な電解液の還元分解反応を制御できたためと考えられた。よって、酸化物系高容量負極材料と電解液との界面反応の制御が重要であることが明らかとなった。

4. 成果と今後の課題

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や SiO をベースとする酸化物系高容量負極において、電極層中のバインダーの選定や電解液への有機ケイ素化合物 (シロキサン) の添加・混合により、電極性能が向上する研究成果が得られた。しかしながら、コンバージョン反応により充放電可能であるとされている $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の不可逆容量の要因や電解液の還元分解により形成される SEI 被膜やリチウム輸送現象についての詳細は明らかにされていない。また、長期サイクルによるバインダー効果についても不明である。これらの点についての機構解明は、更なる性能向上のための開発研究において、重要な課題であると考えられる。

【学会発表：4 件】、【特許：1 件】、【論文発表：1 件】

(P-08) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 ソフト溶液プロセスを基盤とする高容量電極材料の研究開発

国立大学法人 神戸大学 水畑 穰
国立大学法人 岩手大学 宇井幸一

1. 目的

次世代二次電池の高容量化は、電池材料の選択による本質的な容量増大と、その材料が有する高い容量を取り出すための充放電過程におけるイオンの拡散の向上を目的とする物質の微細化・高分散化等による電極構造の高次元化が必要とされる。特に、電池材料におけるナノ材料の導入について、上記の特徴による電極特性の改善が期待できる反面、プロセスの複雑化と製造コストとのトレードオフを考慮する必要がある。本事業では、資源的に制約が小さく、高容量を有する電極活物質として期待される各種金属酸化物およびその複合体の実用化を重点的に行った。安価な高分子溶液を反応媒体とする液相析出(Liquid Phase Deposition: LPD)法を用いて、常温常圧下において容易に単分散酸化物ナノ粒子を製造し、その反応系が有する様々な反応場の特異性によって得られる酸化物系材料が有する容量を理論容量まで出来る限り近接させる手法を確立する。さらに水溶液をベースとした低温プロセス、すなわち、LPD プロセスを用いて合成した単分散酸化物ナノ粒子に適した、よりシンプルな電極作製プロセスを開発することを目的とする。

2. H21 年度の目標

主にソフト溶液プロセスの1つであるLPD法により SnO_x 系ナノ粒子の合成方法を確立し、 Li^+ イオン挿入脱離が有効に機能する粒子の結晶構造およびその粒径依存性について、3次元高次構造を有する酸化物電極の検討を行う。また、LPDプロセスにより合成したナノオーダの酸化物粒子の電極作製プロセスを確立し、電気化学的に負極特性測定を行い、合成法と負極特性の相関性から、負極特性の向上を図る。酸化物系負極材料とりわけ SnO_x から SiO_x への展開を視野に入れ、放電容量 470Ah/kg 、電池の重量エネルギー密度 300Wh/kg を目標値とする。

3. 実施内容と結果

活物質にLPD法により合成した SnO_2 (以下LPD- SnO_2)を用い、 SnO_2 : AB: バインダー(PVA) = 85: 10: 5 (wt%)の混合率で作製した電極を作用極とした。対極および参照極にリチウム箔、電解液に $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}(50: 50\text{ vol. } \%)$ を用いて3極式セルを作製しサイクリックボルタメトリー(CV)および定電流充放電試験を行った。FE-SEMおよびTEM観察の結果、LPD- SnO_2 の粒子径は約4 nmであった。図1に示すようにPVAにより結着されたLPD- SnO_2 は SnO_2 からSnへの還元およびSnとLiの合金化による還元波、 Li_xSn の脱合金化と考えられる酸化波の他、 1.0 V vs. Li/Li^+ 付近からSnから SnO_x への酸化と考えられる酸化波が明確に現れていることから可逆性の向上が示唆された。その結果、図2の定電流充放電試験に示すように、この電極の初回放電容量は目標値を大きく超える 1015 mAh g^{-1} となり、従来考えられてきた

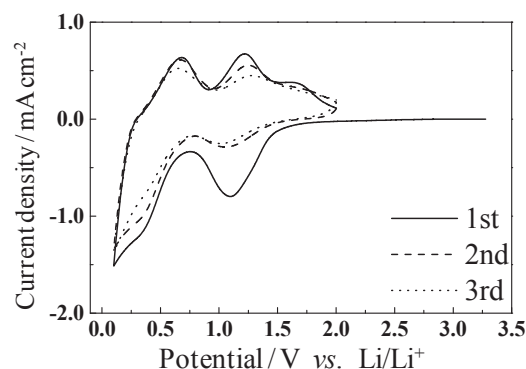


図 1. PVA バインダーを用いた LPD- SnO_2 電極のサイクリックボルタモグラム

理論容量(約780 mAhg⁻¹)を上回る容量を示した。以上、SnO₂粒子のナノサイズ化と水溶性バインダーの適用により、電極特性が改善することを見出した。

さらに、このようなナノサイズの粒径を有するSnO₂に対する支持体について検討する目的で、細孔を有するカーボン中にSnO₂を析出させ、ナノレベルでの空間制御を行い高容量LPD-SnO₂/C複合体の合成を試み、その電気化学特性を検討した。

LPD反応溶液と酸化処理を施した平均粒径200nmの黒鉛化炭素微小球(東海カーボン社製)を混合、10分間超音波により粒子を分散後、96時間反応させSnO₂/C複合体を得たものに対して充放電容量に関する評価を行った。

充放電の際には炭素微小球自体の反応の影響を排除するため、0.5-2.0V vs. Li/Li⁺の領域にて行った。図3にLPD-SnO₂/C複合体の断面TEM像を示した。SnO₂/C複合体は見かけ上core-shell構造を有しているが、TEMおよびEDX測定により炭素微小球の内部細孔までSnO₂が析出していることが明らかとなった。試料

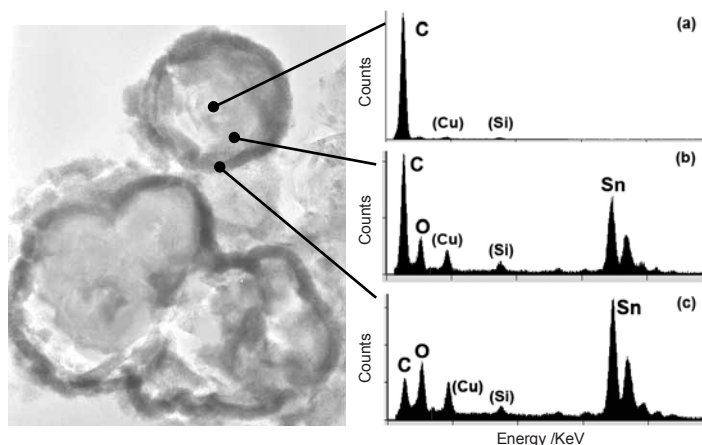


図3. LPD法により合成したSnO₂/C複合体の断面TEM像とEDXプロファイル。

をPVAバインダーとともに電極に成形し、LPD-SnO₂/C複合体の充放電測定を行った結果を図4に示した。1回目の放電時には300mAh g⁻¹程度の容量であったが、数回の充放電を繰り返した後、理論容量に匹敵する762mAh g⁻¹の放電容量が得られた。このことは、炭素内部の細孔に充填されたSnO₂が非常に高い反応性を有するとともに、Li⁺イオンが内部まで拡散し、大部分のSnO₂が反応に寄与することを示唆している。

以上の結果から、ソフト溶液プロセスであるLPD法を用いることで充放電容量の高い電極材料の合成が可能であることが示唆された。

4. 成果と今後の課題

SnO₂と同様に高容量を示すことが期待されるSiO_xについても同様に検討を行い、エネルギー密度500Wh/kgを有する電池構成について検討を行う。

【学会発表：12件】、【特許：2件】、【誌上発表：1】【広報：4】

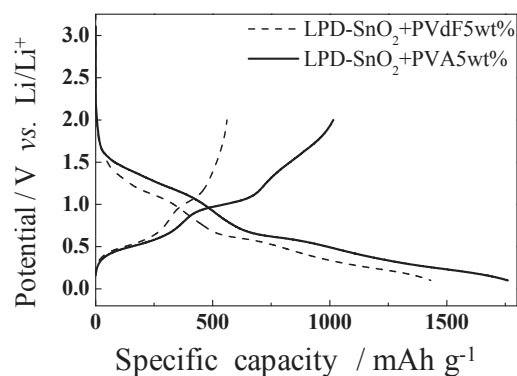


図2. PVdFとPVAを用いたLPD-SnO₂電極の充放電特性. 電流密度:78.3 mA g⁻¹

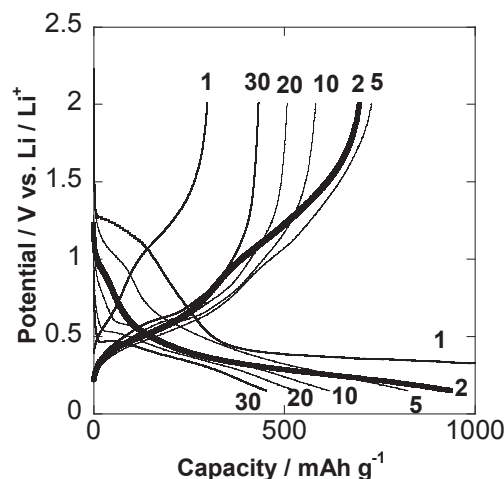


図4. LPD-SnO₂/C複合体における充放電特性. SnO₂含有量:47wt%

(P-09) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 ホウ素化合物を用いた高性能液体電解質の研究開発

国立大学法人 静岡大学 藤波達雄 入山恭寿 田中康隆

1. 目的

リチウム二次電池のエネルギー密度向上に向けて、電池の作動電圧向上が望まれている。本研究では、「耐酸化特性」に優れた高性能な「液体電解質」をホウ素化合物に着目して開発することを目的としている。

2. H21年度の目標

- ・ 耐酸化電圧 $>5.0V$ 、イオン導電率(室温) $>1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、 Li^+ 輸率 >0.4 のホウ素化合物系の新規な溶媒及びリチウム塩の材料群を創出する。
- ・ 薄膜電極と新規液体電解質との界面反応、アルミニウム及びステンレス等の集電体に対する腐食性、 Li 金属の析出溶解特性を評価し、高性能材料に資する材料を絞り込む。
- ・ *in-situ*顕微ラマン分光測定を用いて薄膜電極/新規液体電解質との界面反応を評価する。
- ・ 界面反応の安定化と電荷移動抵抗の低減に向けた表面修飾材料を開発する。

3. 実施内容と結果

3-1 ホウ素化合物系リチウム塩の開発

側鎖に立体効果(枝鎖)を有する Tri-isopropoxy boroxine (以下 TiPBx) を 1 mol kg^{-1} の LiCF_3SO_3 を含む $\text{EC}:\text{EMC}$ (1:1 v/v) に添加した電解液を用いると、 LiMn_2O_4 薄膜電極上での耐酸化性が $5V$ まで特異的に向上する現象を H20 年度に見出した。H21 年度は、この耐酸化性の向上要因と、 Li 金属の析出溶解反応に対する TiPBx の効果を検討した。

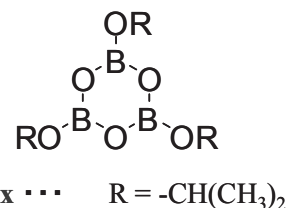


図1 TiPBx の分子構造

その場顕微ラマン分光法を用いた測定結果から、 TiPBx を含む電解液中では LiMn_2O_4 との界面で高電位での溶媒分解が抑制されることが示唆された。そこで、異なる濃度の TiPBx を含む電解液を作製して耐酸化性を評価した結果、アニオンに対して $1/100$ のモル比の TiPBx を添加するだけで耐酸化性が向上することがわかった。また、 TiPBx を含む溶液中に LiMn_2O_4 薄膜を浸漬しただけの薄膜表面にもホウ素が存在することを SIMS 測定を用いて明らかにした。以上の結果から、 LiMn_2O_4 と TiPBx との相互作用が耐酸化性向上の主な要因と考えられ、ホウ素化合物の立体効果を制御することが効果的であるという指針を得た。

Li 金属の析出溶解反応に対する TiPBx の効果について検討した結果、析出溶解反応を繰り返した時の内部抵抗の増大が抑制され、クーロン効率も増大することがわかった。 LiMn_2O_4 薄膜電極と Li 金属を用いたモデル電池を $3.5\text{-}4.6V$ で充放電測定した結果、従来の LiPF_6 を用いた電解質系よりも充放電反応を安定化できることを見出した。

3-2 ホウ素化合物系新規溶媒の開発

電池のエネルギー密度を更に向上するためには電解液の耐酸化性が、安全性向上のためには難燃性が重要な課題である。現在用いられている可燃性の炭化水素系溶媒に代わる新規な溶媒系として、H20 年度に耐酸化性に優れたホウ素化合物系溶媒を開発したが、H21 年度はさらに難燃性の付与を目指し、図2に示す各種ホウ酸エステル溶媒の混合系を検討した。以

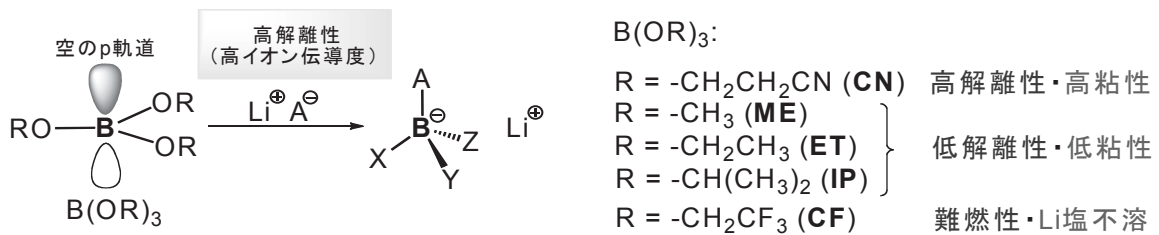


図2 ホウ酸エステルの空 p 軌道由来のルイス酸としての機能と化合構造

下では、各ホウ酸エステルは図2に示す記号で表す

図2に示す溶媒中でCNはLi塩をよく溶かし耐酸化性も高いが、高粘性でイオン伝導度が低いため、低粘性ホウ酸エステルとの混合系が有効との指針をH20年度に明らかにした。そこで、CNにME、ET、IPをモル比1:1で混合した溶媒にLiPF₆を溶解した電解液について、イオン伝導度及びPt基板上での耐酸化性を評価した。その結果を図3に示す。イオン導電率はいずれのホウ酸エステルを混合しても向上した。Ptに対する耐酸化性はすべて5.5V以上の値を示すことがわかった。NMRによると、CNにME等を混合するだけで自発的にエステル交換反応が進行することが示され、新たな耐酸化性の高いホウ酸エステルを与えることがわかった。また、交換反応はホウ酸エステルとPF₆の間でも起こり、フッ素置換したホウ酸エステルの生成によって耐酸化性がさらに高まることもわかった。

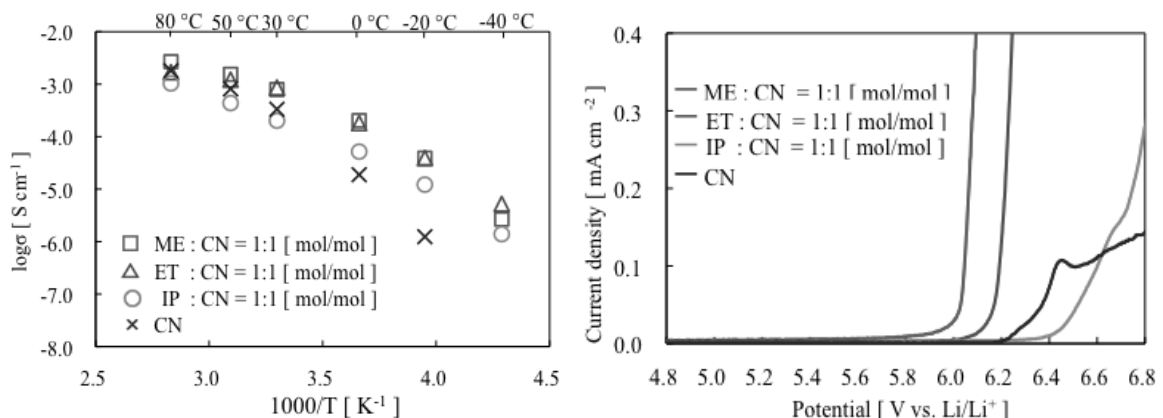


図3 各種二元系電解質のイオン導電率（左）と Pt に対する耐酸化性評価（右）

CFを添加した三元系を用いて、電解液への難燃性の付与とイオン導電率の向上に向けた混合比率の最適化を検討した。その結果、CFを混合した電解液はガラスフィルターへ滴下して着火試験を行ったが、着火は認められず難燃性となることがわかった。また、混合比率を最適化した結果、イオン導電率が室温で $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示し、Li⁺輸率も0.5より高い値を示す電解液が得られた。

4. 成果と今後の課題

ホウ素化合物系の新規な液体電解質を開発し、立体効果やエステル交換反応を活かすことで、耐酸化性・難燃性・輸率などを向上できるという基礎的指針を見出した。今後は、Li金属と高電位正極活物質を用いた電池試験へと展開し、その特性向上に向けた材料の分子設計や混合比率、用いるリチウム塩種などを最適化していく。

【学会発表：9件】、【特許：1件】、【誌上发表：1件】【広報：1件】

(P-10) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 イオン液体電解液を用いたリチウム二次電池の研究開発

学校法人 慶應義塾大学 美浦 隆
学校法人 東京理科大学 駒場 慎一

1. 目的

本研究開発は「イオン液体に対する添加剤および電極の化学修飾に関する研究開発」および「機能性バインダーに関する研究開発 — イオン液体電解液からのリチウムインターカレーションをめざして —」の二つのテーマから構成されている。慶應義塾大学のグループではスズおよびケイ素薄膜をモデル電極として用い、電気化学反応に対する添加剤や高分子による化学修飾の影響を明らかにすることを旨とする。東京理科大学のグループは黒鉛、スズ、ケイ素など粉末状の活物質に各種機能性バインダーを加えて電極を作成し、その性能の評価と最適化を行う。それぞれのグループで取り上げる電極系において得られた知見を共有し、それらを組み合わせることによって、最終年度にはより安全性が高くかつ、高性能な電池系の構築を目指す。

本研究開発ではイオン液体電解液を用いて、負極のみで 500 Ah kg^{-1} の比容量で 100 サイクル以上の充放電を実現することを平成 21 年度の間目標とする。さらに、ケイ素を主体とした負極材料を用い、 1500 Ah kg^{-1} 以上の比容量で 200 サイクル以上の充放電を実現することを最終目標とする。

2. 本年度の目標

2. 1 イオン液体に対する添加剤および電極の化学修飾に関する研究開発

イオン液体電解液中におけるスズまたはケイ素薄膜電極・電解液間の界面インピーダンスを、添加剤を加えることによって添加する前の 10 分の 1 程度 (有機電解液中の値と同等) まで減少させることを目標とする。また、イオン液体電解液中における高分子修飾スズまたはケイ素薄膜電極を用いて、活物質のみで、 500 Ah kg^{-1} 以上の比容量、100 サイクル以上の充放電の実現を目標とする。

2. 2 機能性バインダーに関する研究開発

添加剤無しのイオン液体中で、機能性バインダーにより表面修飾した黒鉛電極を用いて充放電容量 350 Ah kg^{-1} 、100 サイクル以上の定常サイクルを可能にする。更に、機能性バインダーを用いて黒鉛-シリコン複合電極を作製しイオン液体中での評価を行う。活物質のみで 1000 Ah kg^{-1} での可逆的な動作を達成することを目標とする。

3. 実施内容と結果

3. 1 イオン液体に対する添加剤および電極の化学修飾に関する研究開発

1-ブチル 1-メチルピロリジニウム・ビス (トリフルオロメチルスルフォニル) アミド (BMPTFSA) にリチウム塩として 1 M の濃度になるよう LiTFSA を加えた電解液をベースとして、添加剤として分子量の異なるグライム ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ 、 $n = 1 \sim 4$ 、以下 1G-4G と略記) を添加した結果、赤外吸収分光法から、グライムがリチウムイオンに選択的に配位することおよびグライムの添加によってスズ負極における界面抵抗が大幅に減少することなどを見いだした。グライムを 0.01 M 添加することで界面抵抗が大きく減少したことから、グライムに配位されたリチウムイオンが負極界面に吸着することで界面抵抗が大幅に減少したと考えられる。一方、スズ負極表を LiTFSA を含むポリエチレンオキシサイド (PEO) で修飾することによってサイクル特性の向上がみられた。また、界面抵抗は PEO 中の LiTFSA 濃度に依存し、未修飾の電極よりも界面抵抗を低減できる可能性が示唆さ

れた。

3. 2 機能性バインダーに関する研究開発

一般的なバインダーとして用いられている PVdF の代わりに機能性バインダーとしてポリアクリル酸を結着剤、被覆剤をかねて黒鉛電極を作製することで、TFSA 系イオン液体中での黒鉛層間への有機カチオンの共挿入が抑制できることをこれまでに見出している。さらに黒鉛-シリコン複合電極についても同様にポリアクリル酸系バインダーを用いて作製し、TFSA 系イオン液体中での電気化学的調査を行った。その結果、黒鉛-シリコン複合電極での定常的な充放電を行うことに成功した。30 サイクル程度、 1000 Ah kg^{-1} の可逆容量の維持に成功した(図2)。充放電を行った後の電極を観察した結果、ポリアクリル酸系バインダーを用いた場合には黒鉛層間への有機カチオンの挿入の抑制に加え、シリコンの膨張収縮に由来する電極構造の崩壊が抑制されており、このことがサイクル特性の改善に大きく影響していることがわかりつつある。

4. 成果と今後の課題

4. 1 イオン液体に対する添加剤および電極の化学修飾に関する研究開発

イオン液体に対する添加剤の検討については達成度は 80%、電極表面の化学修飾についても達成度は 50%程度である。これらの成果は、国際会議を含む 9 件の学会発表、1 報の査読付き投稿論文として報告した。22 年度はケイ素薄膜の検討を中心として、新たな添加剤の探索と評価、ならびに新たな高分子膜の検討を進める。

4. 2 機能性バインダーに関する研究開発

機能性バインダーを用いた黒鉛電極の達成度は 100%、各種炭素材料の評価に関する達成度は 90%程度である。これらの成果は国際会議を含む学会発表と、2 報の査読有り論文として報告した。さらに 22 年度以降を予定していたシリコンと正極材料についても計画を前倒しして進めている。今後は慶應大学で得られた知見を統合し、さらなる電極特性の改善を進める。

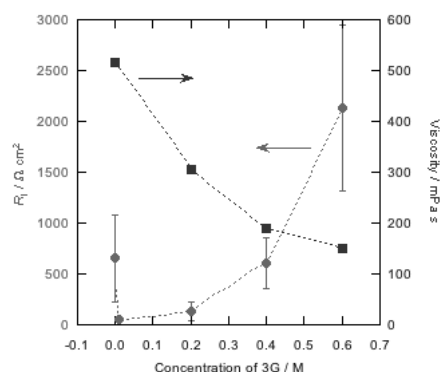


図 1 グライム (3G) を添加した 1 M LiTFSA/BMP-TFSA 中におけるスズ電極上における界面抵抗と粘性率 (R_i)

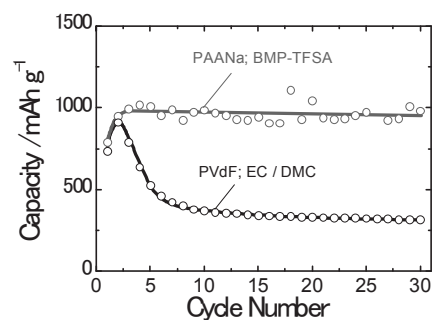


図 2 ポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)と PVdF を用いて作製した黒鉛-シリコン複合電極のイオン液体中におけるサイクル特性

(P-11) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 高圧合成法による次世代高容量正極材料酸化物の材料設計

学校法人 東京理科大学 常盤和靖
独立行政法人産業技術総合研究所 間宮幹人

1. 目的

次世代のプラグインハイブリッド自動車や電気自動車用の蓄電池には、より高いエネルギー密度と出力密度が要求されている。リチウムイオン二次電池の性能向上には、構成要素である正極、負極材料、電解質等の材料特性の圧倒的な向上が必要とされているが、実現の為には、従来から検討されている既存材料にとらわれない新しい結晶構造を持った物質の開発が求められる。正極材料では、充放電時のリチウムの脱離・挿入反応が電池電圧を決定する主な要因となっており、取り分けその重要性が高い。そこで我々は、新規の結晶相を開発する技術としてギガパスカルオーダーの高温高圧合成技術を利用することを選択した。高温高圧合成技術は、高温高圧相の合成や、高リチウム含有物質のような、高温下で蒸発しやすい材料の合成に適しており、常圧合成では通常合成困難な結晶相を合成可能である。この新規電極材料の探索的な材料設計手法としての高温高圧合成技術の有用性に着目し、次世代の高容量正極材料に適する結晶構造を設計することを目的としている。さらに、より材料設計の自由度を高めるため、Na/Li イオン交換合成法をはじめとするソフト化学的な手法と併用することによって、様々な結晶相の材料設計を行う。

2. H21年度の目標

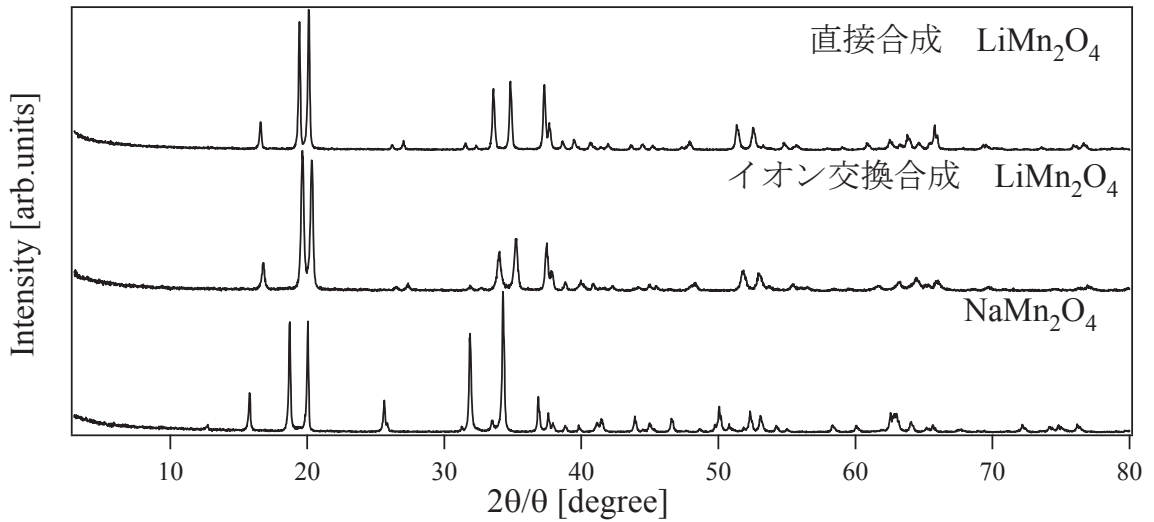
本年度はリチウム負極との組み合わせで、酸化物重量当たり 1,000 Wh/kg のエネルギー密度でありかつ、平均放電電位が 3 V 以上となる初期放電特性を有する正極材料の材料設計を目指した。特に、カルシウムフェライト型構造を持つリチウムマンガン酸化物材料に重点を置き、その作製法と組成の最適化によって目標の達成を目指した。

3. 実施内容と結果

カルシウムフェライト(CaFe_2O_4)型構造を有する LiMn_2O_4 はスピネル型構造の LiMn_2O_4 より高い密度を持ち、スピネル相の高圧相と考えられる。 CaFe_2O_4 型 LiMn_2O_4 の作製には、リチウム酸化物とマンガン酸化物の混合物から直接高温高圧合成法によって試料を得る方法（直接合成法）と、あらかじめ高温高圧下で CaFe_2O_4 型の NaMn_2O_4 を作製した後、リチウムイオン交換合成法によって Na/Li イオン置換を行う方法（イオン交換合成法）の二通りの作製方法によって合成を試み、それらの電気化学特性の評価を行った。

直接合成法では、原料粉末として Li_2O と Mn_2O_3 および MnO_2 を所定量混合し、高温高圧下で合成を行った。直接合成による試料作製では、化学量論比通りでは単一相試料が得られず、スピネル相との混相となってしまうために出発組成を $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_{3.9}$ となるように漂混合したものをを用いた。合成にはキュービックアンビル型超高压発生装置を用いて、圧力を 4 万 5 千気圧に保持し、焼成温度 1100~1200°C、1 時間で焼成する事によって単一相試料を得た。

図1 カルシウムフェライト型 LiMn_2O_4 及び NaMn_2O_4 の XRD パターン



化学量論比通りに混合した原料 ($\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3=0.5:1$) を直接合成法と同様に 4 万 5 千気圧、 $s\ 1000\sim 1050^\circ\text{C}$ で 1 時間焼成する事によって単一相試料を得る事が出来た(図 1 (c))。このようにして作製した NaMn_2O_4 を硝酸リチウムと混合し、 360°C 、10 時間大気中で焼成する事によって Na/Li イオン交換を行い、単一相の LiMn_2O_4 を得ている(図 1 (b))。ICP 測定による Li と Mn の組成比は、直接合成試料、イオン交換合成試料でそれぞれ、 $\text{Li}:\text{Mn}=0.69:2$ 、 $0.81:2$ であった。

これらの試料について、リチウム金属を負極として 4.8V 充電後、1.0V までの放電によって電池特性の評価を実施した。図2と3にはそれぞれ、直接合成試料とイオン交換合成で作製した CaFe_2O_4 型 LiMn_2O_4 の初期充放電特性を示している。作製法の異なる試料の充放電特性は明確に異なっている事がわかる。直接合成試料では、4.8V でもほとんど Li の脱離反応は確認できず、1.0V まで Li の挿入を行っても容量は 103mAh/g 程度であるが、イオン交換合成法の試料は 4.8V で構造中のほぼすべての Li が脱離可能であり、初期放電容量は 300mAh/g を超える高容量の物質である事を見出した。

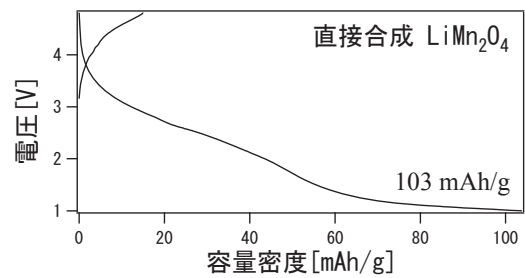


図2 直接合成試料の初期充放電特性

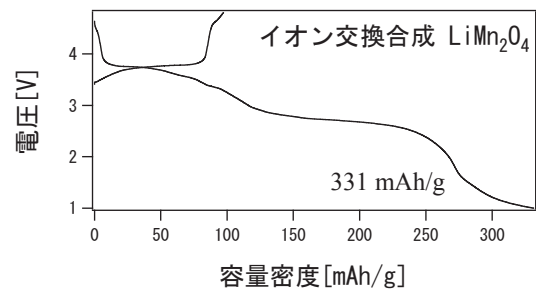


図3 イオン交換合成試料の初期充放電特性

4. 成果と今後の課題

CaFe_2O_4 型 LiMn_2O_4 の合成方法として、高压合成法とイオン交換合成法の組み合わせの有用性を明らかにすることができた。一方、目標値の達成のために、

Mn 席の一部を Ti 等で置換することで、平均放電電位が約 3 V で、300 mAh/g を超える初期放電容量が確認された。今後は、カルシウムフェライト型構造の組成の最適化を図り、平均放電電位の更なる向上と高容量化を目指すと共に、高压合成法を活用して高リチウム含有新規結晶相の材料設計を行う。

【学会発表：2件】、【特許：1件】、【誌上発表：0件】【広報：0件】

(P-12) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 銅含有酸化物を用いた高容量正極材料の研究開発

学校法人 関西大学 荒地 良典

学校法人 明星学苑 いわき明星大学 中田 芳幸

1. 目的

次世代自動車用蓄電システムにおいて高エネルギー密度化が最重要課題である。とくに、リチウムイオン二次電池にてエネルギー密度 500 Wh/kg の実現には正極材料の高容量化が不可欠である。負極材料に比べて高容量化が遅れている正極材料の開発には、既存の電池反応ではなく新たな電池反応の利用が必要である。本研究開発では、銅含有酸化物中の遷移金属と酸素が 4 V を超える高い電位領域で充電放電反応を担う物質を探索し、最終的に高容量を見通す材料開発を行う。

2. 本年度の目標

本年度は、研究開発の初期段階として主として Li_2CuO_2 を取り上げた。この物質の電気化学特性に関する報告例はあるものの電池反応機構について明らかになっていない。合成条件の最適化を行い、得られた試料の電池特性および充電に伴う結晶構造と電子状態変化を実験と計算の両面から明らかにすることを目標とした。

3. 実施内容と結果

リチウムイオン二次電池用正極材料の代表的な結晶構造として層状岩塩型、スピネル型、オリビン型が挙げられる。従来 of いずれの構造にも属さない Li_2CuO_2 は銅と酸素の平面構造を有し、高温超電導体 La_2CuO_4 や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に見られるように CuO_2 面に正孔の導入が可能ではないかと考えた。

関西大学が銅含有酸化物(主として、 Li_2CuO_2)の物質合成、結晶構造解析、電子状態観察および電池特性評価を担当し、いわき明星大学が第一原理計算による電子状態計算および透過型電子顕微鏡による微細組織観察を行った。

3-1. 銅含有酸化物の電池特性

合成条件を最適化させることによって単一相 Li_2CuO_2 を得た。また、 Li_2O 蒸気圧を制御することによっても単一相を得ることができた。後者の X 線回折パターンは結晶面の配向が異なっていた。ICP 発光分析とヨードメトリーによる化学分析から Cu の平均価数は 1.97、組成は $\text{Li}_{2.02}\text{Cu}_{1.00}\text{O}_{2.00}$ であり、ほぼ定比組成であった。一方、不定比組成をもつ固溶領域が存在した。放射光 X 線回折によるリートベルト解析は、空間群 $Immm$ の構造モデルで良好な結果を得た。さらに、MEM による電子密度分布は銅と酸素間の共有結合性を示唆した。次に、Li を対極としたコイン型セル(CR2032)を作製し、定電流充放電試験を、導入した電池特性評価装置によって行った。初回充電時には 480 mAhg^{-1} を示し、2 電子反応に相当する理論容量を示した。一方、放電容量はその半分で、大きな不可逆容量を示した。その後、1 電子反応に相当する充放電容量を示しながら可逆的なサイクルを重ねた。

3-2. 銅含有酸化物の電子状態

第一原理計算による Li_2CuO_2 と LiCuO_2 の電子状態密度を比較すると、リチウムが抜かれたことにより価電子数が低下し、フェルミレベルが低エネルギー側にシフトした。また、銅の $3d$ 軌道に由来する局所状態密度と酸素の $2p$ 軌道に由来する局所状態密度がほぼ同じエネルギー準位にあった。したがって、フェルミ準位の低下に伴い、銅のみならず酸素からも価電子が減少することが考えられる。計算結果によると、酸素の方が銅より2倍以上も減少していることがわかった。このことは同時に起電力の高さにも反映される。価電子は銅や酸素原子に強く束縛されているため電子を引き出すのに高い電圧が必要となるが、逆に放電時にはエネルギーの解放も大きい。今回行った計算結果では、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2 \rightarrow \text{LiCuO}_2$ の平均起電力は Li 金属に対して 4.08 V 、また、 $\text{LiCuO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{CuO}_2$ の平均起電力は 4.09 V となり、従来の正極材料とくらべて比較的高い起電力が期待できる。

3-3. 銅含有酸化物の充放電機構

Li_2CuO_2 の充電に伴う銅 K , L -吸収端および酸素 K -吸収端スペクトル測定を行った(図1)。銅 K 吸収端は充電によって高エネルギー側へのシフトが見られ銅の酸化反応を示した。また、酸素 K -吸収端測定結果より、新たなバンドに相当するピークが現れた。充電前 Li_2CuO_2 の TEM 観察より、回折斑点は全て Li_2CuO_2 の結晶構造で説明できた(図2(a),(b))。一方、充電後の LiCuO_2 試料には極めて微細な粒子が観察された(同(c),(d))。粒子が微細であるためデバイーシェラー環となっていた。これを LiCuO_2 と仮定して解析を試みたがそれと一致する回折線はなく、実際には Li_2CuO_2 から予想される回折リングと良く一致した。今後はこの Li_2CuO_2 の微細粒子が観察された原因に関して明らかにする予定である。

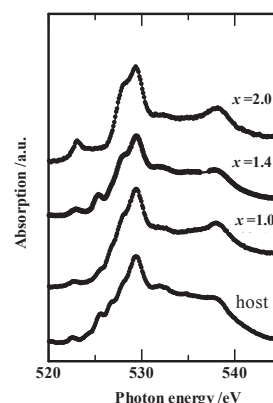


図1 $\text{Li}_{2-x}\text{CuO}_2$ の酸素 K -吸収端スペクトル

4. 成果と今後の課題

研究開発の初期段階として Li_2CuO_2 を取り上げた。合成条件を最適化させることによって単一相を得た。充放電試験から2電子反応に相当する初回充電容量を示した。また、実験と計算両面から銅と酸素がともに充電反応に関与していることを示唆した。今後は、充電過程で生成される LiCuO_2 の安定化を図りながら、この物質のより詳細な充電機構解明に取り組む予定である。一方、引き続き、他の銅含有酸化物を検討し、物質探索を行っていく。

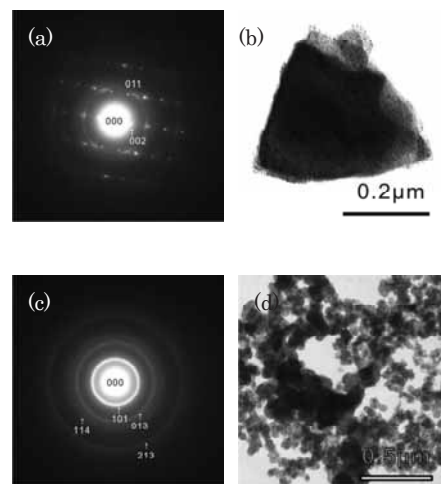


図2 $\text{Li}_{2-x}\text{CuO}_2$ の電子回折

(P-13) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 高容量化を目指した多価反応可能な自己組織生成リチウム電池正極材の 研究開発

国立大学法人 名古屋工業大学 園山範之

1. 目的

現在の自動車用内燃機関と代替可能な高いエネルギー密度（700Wh/kg）をまかなうことが出来るリチウム二次電池用正極材料として、新規材料であるポリ酸系クラスターイオンに着目し、実用可能な材料開発を行う。特に優れたエネルギー密度と良好なサイクル特性が両立可能な材料の開発を目指す。

2. H21年度の目標

1. 電圧特性改善を目的としたケギン型ポリ酸 $K_4[PMo_{12}O_{40}]$ へのバナジウムの導入

クラスターイオン系正極材料の欠点である低電圧を改善するために、ケギン型ポリ酸の構造内にバナジウムを導入し、放電電圧の改善を試みた。

2. サイクル特性改善を目的としたクラスターイオン系正極材料へのリチウムインターカレーション機構の研究

最も基本的なケギン型ポリ酸である $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ を用いて、リチウムイオン脱挿入前後の構造を ex-situ X線回折測定を用いて調べ、さらに $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ の熱処理や化学修飾を行って、サイクル特性の改善を試みた。

3. 実施内容と結果

1. ケギン型ポリ酸 $K_4[PMo_{12}O_{40}]$ へのバナジウムの導入

クラスターイオン系正極材料の欠点である低電圧を改善するために、ケギン型ポリ酸の構造内にバナジウムを導入し、放電電圧の改善を試みた。本年度は $K_9[PV_{14}O_{42}]$ をターゲットとして選択し、合成、同定、電気化学特性の測定を行った。

目的試料である $K_9[PV_{14}O_{42}]$ の合成は既に報告のある合成法を改良して行った。同定は ^{51}V -NMR、可視紫外吸収スペクトル、IR 吸収スペクトルで行った。この試料をカーボンブラックと 1:2 の比率で混合し、結着剤として PTFE を加えた合材を用い、対極に金属リチウム、電解液に 1 M $LiPF_6$ を含む EC:DEC(7:3) を用いてコイン電池を作成し、充放電特性を測定した。4.2-1.5 V の電圧範囲、100 μA の電流で充放電させたところ 3.5-2.5 V の領域になだらかなプラトーが現れ、放電容量は初期容量で 180 mAh/g、最大で約 230 mAh/g を示した。（図 2）

$K_3[PMo_{12}O_{40}]$ では最大のプラトーが 2.0 V 付近に現れたため、電圧特性は当初の目的通り改善が見られ、8 サイクル後まで 200 mAh/g の容量を維持した。放電電圧を 4.2-1.0 V で同様の試験を行ったところ、初期容量 340 mAh/g、最大

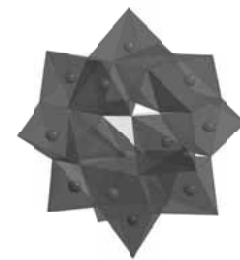


図 1 $K_9[PV_{14}O_{42}]$ の構造

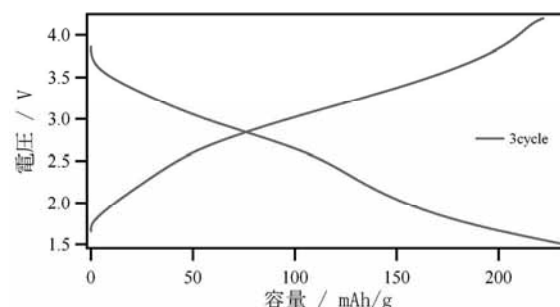


図 2 $K_9[PV_{14}O_{42}]$ の充放電曲線

容量 370 mAh/g、10 サイクル後の容量は 270mAh/g であった。プラトー終点まで放電させた後に ex-situ X線回折測定を行ったところ、回折パターンが大きく変化していた。これらのことよりプラトーの電圧範囲内で結晶構造の転位が起こっていると考えられる。

2. サイクル特性改善を目的としたクラスターイオン系正極材料へのリチウムインターカレーション機構の研究

最も基本的なケギン型ポリ酸である $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ を用いて、リチウムイオン脱挿入前後の構造を ex-situ X線回折測定を用いて調べ、さらに $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ の熱処理や化学修飾を行って、サイクル特性の改善を試みた。

(1) $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ へのリチウム脱挿入時における構造変化測定

放電後及びサイクル後の $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ の ex-situ X線回折測定を行った。放電後は、回折パターンをほぼ維持しながら全ての反射が低角側シフトした。これは $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ にリチウムが挿入され、格子が広がったため、 $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ は基本構造を維持しながら、結晶中にリチウムが脱挿入しているものと思われる。更にサイクルを重ねると、X線回折強度が急速に低下し、アモルファスとなった。これは、 $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ の還元に伴う異性化反応により引き起こされたものであると思われる。

(2) $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ サイクル特性の熱処理温度依存性

$K_3[PMo_{12}O_{40}]$ を 200–600°C の温度で熱処理後 3.8–2.0 V の電圧領域で充放電のサイクル特性を調べた。熱処理により試料の X線回折図形、初期容量はほとんど変化しなかった。未処理試料では、10 サイクル後に 60 mAh/g 程度まで、50 サイクル後の容量は 40 mAh/g 程度まで低下したのに対し、熱処理試料では 10 サイクル後に 200°C 処理試料は 100 mAh/g、400°C 処理試料で 90 mAh/g 程度の容量を維持した。しかし、いずれも 50 サイクル後の容量はそれぞれ 60、40 mAh/g 程度まで低下した。

(3) $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ の化学修飾

$K_3[PMo_{12}O_{40}]$ のサイクル特性を改善するために、化学修飾を試みた。ケギン型ポリ酸は合成時に pH を精密に制御することにより、12 個ある MoO_6 八面体の一部を欠損させることが可能である。 MoO_6 八面体の一部を欠損させることにより、結晶内に空間が生まれ、ポリ酸の異性化により結晶内に生じる歪みが吸収されて、サイクル特性が改善されると期待される。本研究では、 MoO_6 が一つ欠損した欠損型ポリ酸を合成し、その電気化学特性を評価した。飽和型と同様に合成後に熱処理を行い、充放電試験を行った。欠損型ポリ酸は電圧範囲 3.5–2.0 V の充放電で 120 mAh/g 程度の容量を示した。200°C 処理の試料では、10 サイクル後に容量は 50 mAh/g まで低下したが、400°C 処理試料では、10 サイクル後は 110 mAh/g とほぼ初期容量を維持した。しかし、その後 30 サイクルにおいて 60、50 サイクルにおいて 40 mAh/g 以下まで容量が低下した。

4. 成果と今後の課題

1. $K_9[PV_{14}O_{42}]$ が 4.2–1.5 V 範囲で最大 230 mAh/g の容量を有し、 $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ よりも高い放電電位を有することが明らかになった。今後は結晶構造及び充放電機構を明らかにすることにより、更なる特性改善のための手法を検討する。
2. $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ のサイクル特性を熱処理や化学修飾で改善することを試みたところ、短期的には効果が見られたものの、長いサイクルにおいては大きな効果は見られなかった。今後は、構造安定化のための更なる化学修飾法を検討する。

【学会発表：1 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：0】【広報：0】

(P-14) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 4d 遷移金属コンバージョン系による高容量正極材料の研究開発

国立大学法人 東京大学 山田 淳夫

1. 目的

リチウム電池系で本プロジェクト目標である500 Wh/kg以上を実現するためには、リチウムメタルあるいはリチウムがあらかじめ挿入されたシリコン負極の使用を前提に、正極サイドでは発生電圧4 V前後で350 mAh/g以上、2 V前後で700mAh/g以上の容量がそれぞれ必要とされる。現在提案されている固体正極の中でこれを満たすのは硫黄のみである。本研究開発では、硫黄を大幅に上回る可能性を有する4d遷移金属コンバージョン反応を用いた高容量正極材料を開発する。

RuO₂やMoO₂の対リチウム金属2V程度の発生電圧と4電子還元理論容量をベースに導出される理論体積エネルギー密度は7800-10800 Wh/lとなり、硫黄の6900 Wh/lを上回る。一方重量エネルギー密度は1600-1700Wh/kgと硫黄の3300Wh/kgの半分程度である。しかし、金属伝導性を有し、既存の電解液を適用可能なため、電極特性の抽出がはるかに容易であることから、実効的に取り出せる電極としてのエネルギー密度の可能性は総合的に上回ると考えられる。

2. H21 年度の目標

a. 理論容量の実現

1-4. 5Vの電圧範囲内で500mAh/g以上の初期可逆容量を達成する。

b. 高電圧化

X線回折から見積もられる可干渉長と発生電位の関係を明らかにする。

c. 反応可逆性の向上

10 サイクルでの容量維持率 50%を達成する。

3. 実施内容と結果

沈殿法によりアモルファスRuO₂·nH₂Oを合成し、昇温速度を変えたDTA実験から結晶化温度を同定した上で、アニール温度の制御による数10nmから数ミクロン粒子サイズの異なる結晶質RuO₂試料を合成し、その電極特性を様々な充放電条件下で評価した。より安価な遷移金属に機能を担わせるべく、モリブデン固溶を実施した。モリブデンはルテニウムと同様4d遷移金属であり、原子量やイオン半径などのパラメーターが類似しており、かつMoO₂がRuO₂と同様ルチル構造をとることから、ルテニウム同様の機能発現を期待した。さらに、280%もの体積膨張と金属ルテニウムの析出を伴うコンバージョン反応であることを鑑み、体積膨張収縮緩和や凝集の抑制の可能性追究の初期検討として、カーボンとRuO₂との単純な機械的応力による複合化を試みた。

これらの実験の結果、初期結晶性向上に伴う平均電位の低下、及び電位平坦部の出現を観測し、結晶性と反応機構の相関が明らかとなった。モリブデン、ルテニウム双方を含有するアモルファス状固体を共沈法により合成し、RuO₂·H₂O類似の熱物性を確認した。モリブデン導入による顕著な電極特性の変化は確認されなかった。EDXを用いてルテニウム、モリブデン比を評価したところ、Ru/Mo = 31/40 mol/molと算出された。

4. 成果と今後の課題

初年度目標はほぼ達成できた。今後、Mo 比率のさらなる向上と電極特性への影響、反応機構の変化を追跡する。複合化するテンプレートについては、より空孔構造の制御されたものも視野に入れる。RuO₂、Ru、Li₂O の密度から計算される体積増加率は約 280 %となる。体積変化は電極と活物質の剥離に繋がり、サイクル特性の劣化の要因となる。結着剤やナノチューブ等のソフトテンプレートによる体積増加の緩和が期待されるため、同時に検討していく予定である。具体的には、放電後、電極体積の大部分を占めるのは Li₂O(85 %)であるため、酸化物と相互作用を持ち、良好な特性を示すことが知られている CMC(carboxyl - methyl - cellulose)などが候補となる。

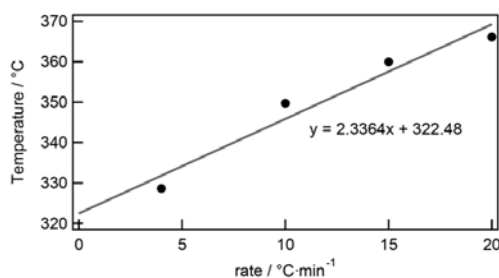


図1 320°C付近と解析された結晶化温度

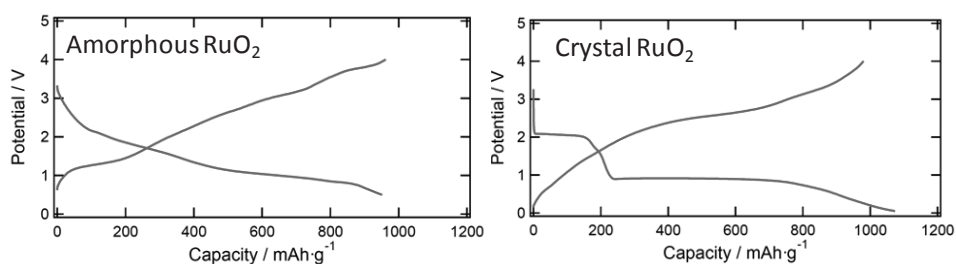


図2 結晶化による明確な平均電位低下と電位平坦部の出現

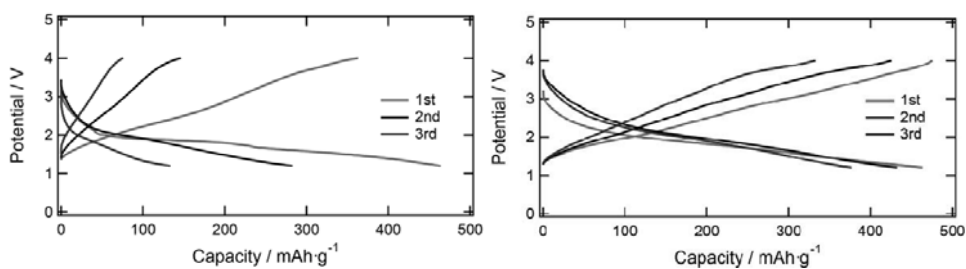


図3 カーボンとの単純な機械的混合によるサイクル特性改善の原理確認

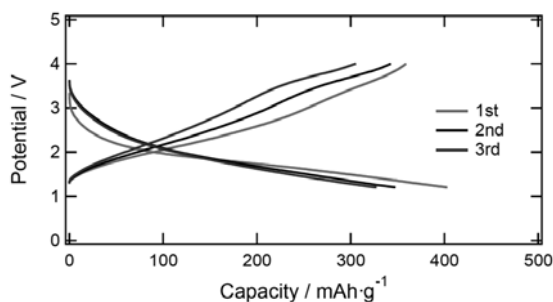


図4 モリブデン固溶 (40%) アモルファス相の充放電特性

【学会発表：0件】、【特許：0件】、【誌上発表：0】【広報：0】

(P-15) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 含フッ素溶媒による高電圧駆動電解液の研究開発

学校法人 関西大学 石川 正司
ダイキン工業株式会社 高 明天

1. 目的

高容量/高エネルギー密度をもつリチウムイオン電池の実用化を目指して、高電圧駆動可能な電解液用含フッ素溶媒の開発を行う。本委託研究ではこれまでの研究成果を更に拡張し、①各種正極材料に対する組成の適正化、②高電圧駆動用電解液組成の最適設計などの課題を解決することにより、500Wh/kg を実現させる電解液組成の提案を行う。

そのためには、①適切なフッ素溶媒の設計、②当該溶媒を用いた適切な組成設計、③適切な正極との組み合わせ、④高電圧動作に適した電解液組成の最適設計を段階的に行い、当該溶媒を用いたリチウムイオン二次電池を開発する。

2. 本年度の目標

ダイキン工業が合成した含フッ素化合物を用いての高電圧動作可能な電解液組成の開発と電解液基礎物性測定を行い、耐酸化還元性、イオン伝導度の基礎物性の点から電解液組成として適切な化合物/組成範囲を見出すこと、含フッ素溶媒の最適組成に調整した電解液を用いて各種正極材料を用いてハーフセルでの高電圧駆動特性を確認すること、および、ハーフセルテストで用いた正極/電解液の界面挙動および正極の解析を実施し、適切な正極/電解液の組み合わせのメカニズムを推定することを目標とした。

ダイキン工業では、耐電圧の向上が期待できる各種電解液溶媒用フッ素化合物の合成を行い、LSV測定において合成したフッ素化合物を用いて6 V (vs. Li/Li⁺)で反応電流が0.5 mA/cm²以下、またイオン伝導度が1 mS/cm以上の電解液を創製することを目標とした。

3. 実施内容と結果

関西大学では、ダイキン工業より提供された含フッ素溶媒について、支持電解質の溶解度、電解液の融点などの基礎物性評価を行い、また、従来の有機電解液系に比べて、電解液の耐酸化性、難燃性に優れていることを明らかとした。含フッ素溶媒を適用した電解液を用いて、各種正極材料の高電圧駆動特性について対極をリチウムとしたハーフセルにて検討した。従来の有機電解液では酸化分解反応による劣化が起こる4.7 Vの高電圧作動において、開発した含フッ素電解液では、安定な充放電挙動を示すことを見出した。さらに高電圧作動における電解液/電極界面挙動について、種々の電気化学的評価を行った。含フッ素電解液および従来の有機系電解液と電極との界面挙動の違いについて明確なメカニズムを提案できた。

ダイキン工業では、高誘電率フッ素化合物について、分子軌道計算に基づき耐電圧を有する化合物の候補を検討し、その中から環状カーボネートにフッ素原子、あるいはフルオロアルキル基を導入した化合物を合成した。得られた高誘電率フッ素化合物について化学的安定性の評価を行った。同様に、低誘電率フッ素化合物について、エーテル、鎖状カーボネート、鎖状エステルをベースにして、フッ素原子、またはフルオロアルキル基を導入した化合物を合成し、化学的安定性の評価を行った。以上の含フッ素溶媒を適宜組み合わせ、耐電圧試験を行った。

4. 成果と今後の課題

関西大学では、ダイキン工業から提供された高誘電率系および低粘性の含フッ素溶媒の混合電解質、FEC および D2 の 1:1 混合溶媒を中心に、各種正極材料の充放電特性を評価した。正極材料には、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、および高容量化が可能で、安定な充放電挙動を示す三元系正極(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, NMC)を採用した。図1は含フッ素電解液および有機電解液(EC+DMC系)中におけるNMC電極のサイクル特性を示す。2.5-4.7 Vの高電圧作動では、30サイクル目の容量保持率を比較すると、含フッ素溶媒系で87%であり、標準電解液系(81%)を大きく上回っていた。これは、標準電解液中では溶媒の酸化分解が生じる一方、含フッ素溶媒中では、この溶媒の優れた耐酸化性により、良好なサイクルが可能になったと考えられる。NMC同様にLiCoO₂においても、含フッ素電解液中において、安定な高電圧作動を確認した。含フッ素電解液はリチウムイオン二次電池用電解液として有望と言えるものの、特定の正極を適用した際の高電圧駆動において、より良好な電池特性を発現させる必要があり、H21年度にて検討した正極に対して、電解液の組成依存性、また新たな含フッ素電解液の適用、一方で他の正極の検討が今後の課題である。

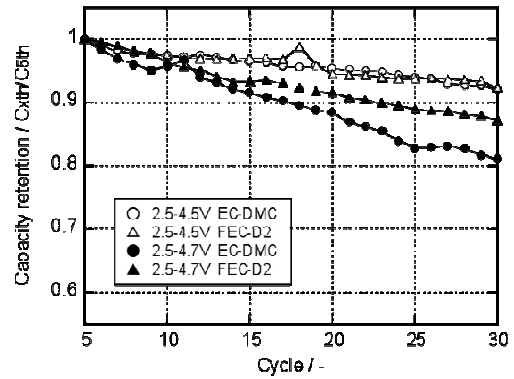


図1 含フッ素電解液および標準電解液中におけるNMC正極のサイクル特性

ダイキン工業では、合成したフッ素化カーボネートとフッ素化エーテルの混合電解液は、従来のEC+EMC電解液より耐電圧に優れることを見出した。特にFEC+D2の系では6Vにおいても耐酸化性に優れていることが判明した。このFEC+D2混合系において、イオン伝導度に対する、混合比の影響を調査したところ、4.3 mS/cm (FEC:D2=60:40)のイオン伝導度を示した。まだDMCとの3種混合系電解液の検討を行い、同様に混合比の影響を確認した。得られた成果から、含フッ素電解液がリチウム二次電池用電解液として有望であると言える。以上のとおり、フッ素元素あるいはフルオロアルキル基の導入は耐酸化性の面で非常に有効であり、より良好な電池特性を実現させるために、H21年度にて合成した化合物をベースとして、化合物の改良を行う必要がある。また、関西大学のハーフセルでの試験結果をフィードバックし、良好な結果が得られた電解液について、フルセルでの電池試験を行い、高電圧作動化能なりチウムイオン二次電池の可能性を検討することが、今後の課題である。

【特許：0件】、【論文発表：0件】、【講演発表：4件】、【広報・新聞記事掲載：1件】

(P-16) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 シリサイド・ナノ・ハイブリッド負極材料の研究開発

古河電気工業株式会社 西村 健
古河電池株式会社 江黒 高志

1. 目的

リチウムイオン二次電池の負極材料として、高容量化が期待されている Si 系材料は、充放電サイクルとともに最大 400%もの体積膨張と収縮を繰り返し、寿命が短いという課題がある。また、寿命の他に、初期効率が低く、実用化の大きな課題となっている。本研究では、結晶性の高いシリサイドと Si 系活物質との複合ナノ粒子「シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH)」負極材料の開発により、スラリー塗布型電極において、実用化の見通しを得ることを目標とした。

2. 本年度の目標

- ① SNH (シリサイド・ナノ・ハイブリッド) 負極活物質の開発 (古河電気工業株式会社)
 - a) Si 系各種合金の形状、結晶性、および電気化学的基礎特性を把握する。
 - b) 3 極式セルで初期容量 1 5 0 0 m A h / g の特性を達成するための、2 元合金系の設計指針を得る。
- ② SNH 負極活物質を用いた電極化技術開発 (古河電池株式会社)
- ③ SNH 負極電極の耐久性向上 (古河電気工業株式会社、古河電池株式会社)

3. 実施内容と結果

- ① SNH (シリサイド・ナノ・ハイブリッド) 負極活物質の開発

- a) Si 系各種合金の形状、結晶性、および電気化学的基礎特性を把握する。

Si-M系 (M: 遷移金属) に関して、合金設計および試作を行い、蛍光 X 線、比表面積、XRD、SEM、TEM 解析等、さらに Li との電気化学的特性評価を行った。M として、Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Nd を用いた Si-M 系のナノ粒子を作製し、平均粒径約 1 0 0 n m の粒子を得た。また、それぞれ合金系固有の物性を評価し把握した。

- b) 3 極式セルで初期容量 1 5 0 0 m A h / g の特性を達成するための、2 元合金系の設計指針を得る。

2 元合金系の負極としての充放電特性を確認するため、集電体として電解銅箔を用い、一般的なバインダーを添加してスラリー塗布型電極を作製し、3 極式セルを用いて評価を行った。また、2 元合金系の設計指針を得るため、3 極セルで充放電特性を評価した。Si-M系 SNH の組成 (A) (B) (C) と、比較のために、ミクロンサイズの Si 粒子とナノサイズの Si 粒子用いて充放電特性を比較した。図 1 に初回充放電特性を示す。SNH 粒子の組成 (A) で活物質当りの初回放電容量が 3 0 0 0 m A h / g、初回効率 8 5 % 以上が得られた。SNH 粒子の組成 (B) および (C) の初回効率は、それぞれ 8 5 % および 8 3 % であった。以上により、SNH 粒子は 3 極セルにおいて初期容量の目標 1 5 0 0 m A h / g を大幅に上回る特性を得ることができた。以上の検討により、2 元合金 Si-M系 SNH の設計指針を得た。

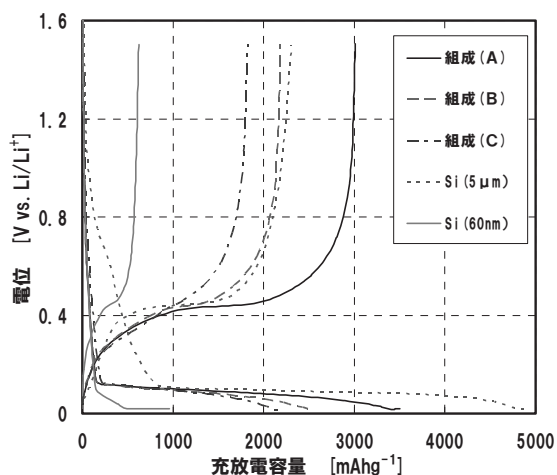


図1 Si-M系SNH組成(A)(B)(C)とSi(5 μ m)、Si(60nm)の初回充放電特性

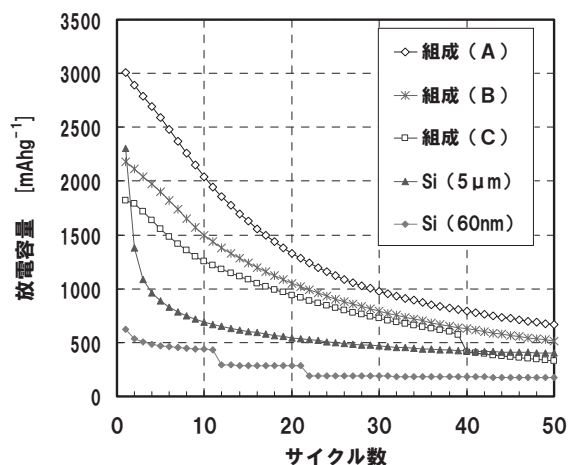


図2 Si-M系SNH組成(A)(B)(C)とSi(5 μ m)、Si(60nm)50サイクル特性

②SNH負極活物質を用いた電極化技術開発

電極の製法として、(1) ナノ粒子であるSNH活物質の集電性を得るために導電助剤と混合する工程、(2) (1)の混合材にバインダーを含む溶剤に均一に混練・分散し、スラリーとする工程、(3) スラリー中の粗大粒子や凝集粒子を取り除く工程、(4) スラリーを集電体に塗布する工程、(5) 塗布したスラリーを乾燥する工程など、従来のリチウムイオン二次電池の電極作製方法を基に製法の検討を行った。その結果、初期放電容量1500mAh/gを大幅に上回る特性を達成した。スラリー塗布電極の基本設計として、導電助剤、バインダーの選定、および、配合比の目処を付けた。なお、充放電試験装置、および、簡易型恒温槽の購入により、電極評価が加速出来た。

③SNH負極電極の耐久性向上

標準的な3極式セルを作製し、導電助剤、バインダー、電解液の特徴を把握して3極式セルによる標準評価法を確立した。SNH粒子とSiを活物質とした負極電極を作製し、標準条件における50サイクル特性の結果を図2に示す。ミクロンサイズのSi(5 μ m)は、数サイクルで放電容量が急落したが、Si(60nm)およびSNH粒子(100nm)の放電容量は、サイクル数とともに緩やかに減少した。これらの結果は、SEM観察により容量低下のメカニズムを推測した。粉体導電率の測定を行った結果、SNH粒子の組成(A) > (B) > (C) > Siの順に高い値が得られた。放電容量が高い活物質は、粉体導電率が高い傾向にあることが分かった。以上のことから、高容量と長寿命の両立が有望な合金系として、Si-M系SNHを選定した。

4. 成果と今後の課題

H21年度は目標を大幅に上回る初期特性を確認し、目標を達成した。H22年度は、3元合金系の設計指針を得るとともに、耐久性向上を目的として造粒法等の開発を行う。また、簡易ラミネートセルによる標準評価法を確立し、300サイクル1000mAh/gを目標とする。

今年度の成果は、電気化学会第77回大会で口頭発表1件、特許3件(出願手続き中)である。

(P-17) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発 高耐電圧性電解質の設計とその利用による高エネルギー密度を実現可能な電池構成の構築に関する研究開発

株式会社日本触媒 浅子佳延、岡田出穂、竹井一男、橋本雅司、笠原泰祐

1. 目的

次世代自動車用の高性能な蓄電池の開発で要求されるエネルギー密度は、500～700Wh/kg とされている。この高いエネルギー密度を実現するためには、高い容量密度を有する正極材料と負極材料を、可能な限り高い電圧で安定的に作動可能とすることである。

そこで本研究開発の目的は、蓄電池の電極用材料が有するポテンシャルを可能な限り引き出すための電解質構成の設計と提供を行うことである。即ち、(1) 正極側では高い耐酸化性を有し5V 以上でも酸化分解を起こさないこと、(2) 負極側では耐還元性とデンドライト形成防止能を有しリチウム金属負極を使用可能とすることである。そこで、これらを満足する正極側電解質組成物①および負極側電解質組成物②を、負極活物質としてリチウム金属を使用して、5V 級正極と組み合わせた場合のエネルギー密度が、原理上 500Wh/kg 以上の高い値を達成可能であることを明示することである。

2. H21 年度の目標

- (1) 耐酸化性が優れる LiTCB 溶液を形成し得る溶媒組成の選定と、その LiTCB 溶液の酸化還元電位およびイオン伝導度の把握
- (2) イオン伝導性と耐還元性に優れるユニットよりなるポリマーを選定し、イオン伝導性とデンドライト形成防止能を同時に付与することにより、リチウム金属が実用可能であることを検証すること。

3. 実施内容と結果

- (1) 耐酸化性が優れる LiTCB 溶液組成の選定と、その LiTCB 溶液の酸化還元電位およびイオン伝導度の把握

基底関数として B3LYP/6-311+G(2d, p) を用い、Gaussian03 にて計算した HOMO 準位の値より、高い耐酸化性を有すると推定される tetracyanoborate (TCB) アニオンのリチウム塩(LiTCB)について、比較的高い溶解度を示した溶媒や混合溶媒を使用して電気化学的特性の評価を行った。

まず単独でも比較的高い溶解性を示す γ -butyrolactone (GBL) を溶媒として使用して、LiPF₆ 等の既存の電解質塩や LiTCB を溶解した電解液の電位窓測定を行った。その結果、LiPF₆ や LiBF₄ 等の代表的電解質塩を GBL 中に溶解した電解液は、いずれも 5V 以上の電位において酸化分解と見られる電流値の発散が観測されたのに対し、LiTCB を溶解した電解液では、2～3V 付近に微弱な電流値が見受けられた以外は、10V まで掃引する間に酸化分解を示す過大な電流値は全く観測されなかった。

また、単独での溶解性は劣るが高極性溶媒との混合により溶解性の向上が見られた、Propylene carbonate (PC)系混合溶媒を使用した電解液についても同様に電位窓の測定を行った。その結果、GBLの場合と同様に酸化分解を抑制する効果を示すことが分かった。

これらの電解液についてイオン伝導度の測定を実施し、従来の電解液と同程度の値を示すことを確認した。これらの結果より、LiTCBが高耐電圧性電解質組成物①の構成要素になり得ることが示唆された。

(2) イオン伝導性とデンドライト形成防止能を同時に付与し、負極材料としてリチウム金属を実用可能とする、ポリマー電解質②の選定

負極活物質としてリチウム金属を実用化するための耐還元性とデンドライト形成防止能を両立する電解質組成物②を構築するため、まず数種のポリマーの単位構造について、還元電位と相関性のあるLUMO準位を、基底関数としてB3LYP/6-311+G(2d,p)を用いGaussian03にて計算した。その結果、単純な脂肪族炭化水素基とエーテル結合のみからなる単位構造が、他の構造に比べ高い耐還元性を有することが示唆された。そこで今回、その単位構造を有するモノマーの合成および重合により、リチウム金属を実用化する上で重要な因子である耐還元性を有するポリマー材料を取得した。

更に、電解質中での解離性を有し、且つポリエチレンオキシドに対する溶解性が優れている、Lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide (LiTFSI)を標準の電解質塩として選定し、今回合成したポリマー材料と混合して得られたポリマー電解質組成物について、イオン伝導性の測定を行った。その結果、同条件における市販のポリエチレンオキシド(PEO)の測定結果に対して、1.4~2.8倍程度のイオン伝導性を示したことより、この材料がリチウム負極を実用化するための電解質組成物②の基本材料として、有望であることが分かった。

4. 成果と今後の課題

前述の通り、(1)、(2)ともに有望な電解質材料となる可能性を示唆する結果が得られたため、今後も引き続き下記のそれぞれの目標を目指して研究開発を進め、それぞれを組合わせて負極活物質としてリチウム金属を使用することにより、5V級正極を使用した場合のエネルギー密度が、原理上500Wh/kg以上の高い値を達成可能であることを示す予定である。

- (1) 酸化電位 $E_{ox} \geq 6.4$ (V vs Li⁺/Li) を示す LiTCB/イオン液体溶液の選定と、そのイオン伝導度の把握。
- (2) リチウム金属被覆体負極と耐酸化性電解質組成物を組合わせた複合ハーフセルおよび、既存の正極材料と組合わせたコインセルの評価により、下記の値が達成可能であることを検証すること。
 - ・酸化電位 $E_{ox} \geq 6.4$ (V vs Li⁺/Li)、還元電位 $E_{red} = 0$ (V vs Li⁺/Li)
 - ・単電池充放電特性 (還元側評価) 初期容量の60%以上維持するサイクル数 ≥ 100

【学会発表：0件】、【特許：2件】、【誌上発表：0】【広報：0】

(P-18) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高効率制御回路を用いた電池電力利用技術の研究開発

FDK 株式会社 中尾文昭

1. 目的

次世代自動車用高性能蓄電システムでは、高容量のリチウムイオン電池セルを 100 個以上直列にする大規模蓄電システムになる。電池寿命は 10 年以上を要求されており、劣化によるセル性能のばらつきは、組電池としての性能を著しく悪化させる。

そこで直列電池のセル電圧を、超小型、低損失、高い電圧精度でバランスさせるコンバータ方式の SOC (State of charge) 均等化回路を開発することで、バランスが崩れても高い電池利用率が得られる技術を確立し、電池駆動による航続距離延長を可能にする。

開発に当たっては、制御回路部の大きさと損失で支配的なインダクタを磁性材料技術まで遡って開発することで超小型化を実現すると同時に、組合せで有効なトランス方式も開発して実用化につなげる。

2. H21 年度の目標

開発項目として本年度は、高周波で低損失な磁性材料の開発と超小型のパワーインダクタ開発、SOC 均等化技術の開発を行った。目標は以下の内容としている。

①低損失磁性材料の開発

5MHz 15mT で 2,000kW/m³ 以下の損失

②低損失インダクタの開発

5MHz で 160W/cc 以下の大きさ

③SOC 均等化回路の開発

トランス方式の均等化回路を開発し、コンバータ方式と組合せて 16 直列電池で実証試験を実施、均等化回路採用による効果を検証する。

3. 実施内容と結果

3-1. 低損失磁性材料の開発

これまでの開発で、自然共鳴周波数 f_r を高め MnO を添加して歪を緩和することで低損失化ができる知見を得ている。21 年度は Fe の価数制御に着目した開発を行い、結果として SnO 添加による低損失化の効果を新たに見出した。これまで 3MHz であった周波数を 5MHz まで高め、15mT で 1,790kW/m³ を達成した。

3-2. 低損失インダクタの開発

開発した低損失磁性材を使って積層型パワーインダクタを試作した。変換周波数の高周波化と磁性材料の低損失化により 21 年度試作品では目標の 160W/cc を出力して、約 78% の効率を得た。高い変換効率を維持しており目標は達成していると言える。

3-3. SOC 均等化回路の開発

トランス方式の均等化回路を試作し、コンバータ方式の均等化回路と組合せて 16 直列電

池の実証試験を実施した。使用した電池は車載用途に使用済みの電池で（6.26~4.85Ah）の容量ばらつきを持っていた。任意の4直列電池を1モジュールとし、その4直列モジュールで16直列電池パックを構成、モジュール内をコンバータ方式としモジュール間をトランス方式で均等化制御した。基盤技術委員

会で制定されたJC08 Ver.4.0 CDモード相当のパルス負荷で、制御の有りの効果確認を行なった。その結果、均等化制御なしで2,343秒の放電時間に対し均等化制御を作動させると2,522秒となり、7.6%の利用効率向上の効果が認められた。試験回路と結果を図1に示す。

更に21年度はトランス方式の新しい制御回路を開発し特許出願を行った。従来技術のトランス方式では、①トランスから多く多数の配線がのびる②配線からスイッチングノイズを発生する問題がある。そこで各モジュールに小さなトランスを配置してその一次側をバスで短絡、そこに直列電流共振回路を使って電力供給する方式を研究した。均等化に必要な電力を電圧の高いトランスの1次側で行なうことで、扱う電流を小さくして細線化を可能にしたうえ、共振回路を採用することでノイズ低減を実現している。回路とシミュレーション結果を図2に示す。

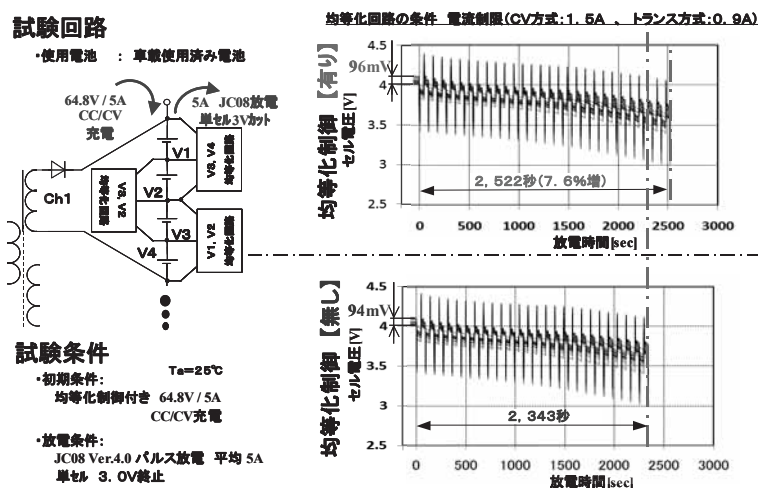


図1. 均等化制御回路の効果検証

4. 成果と今後の課題

開発成果について、①低損失磁性材料開発と②低損失インダクタ、③SOC均等化回路開発で21年度目標を達成している。課題として磁性材の更なる残留損低減と、開発技術の実証試験による実用化への移行がある。今後開発を継続する中で自動車メーカーとの連携を模索し事業化につなげたいと考えている。

【学会発表：1件】、【特許：2件】、【誌上発表：2】【広報：1】

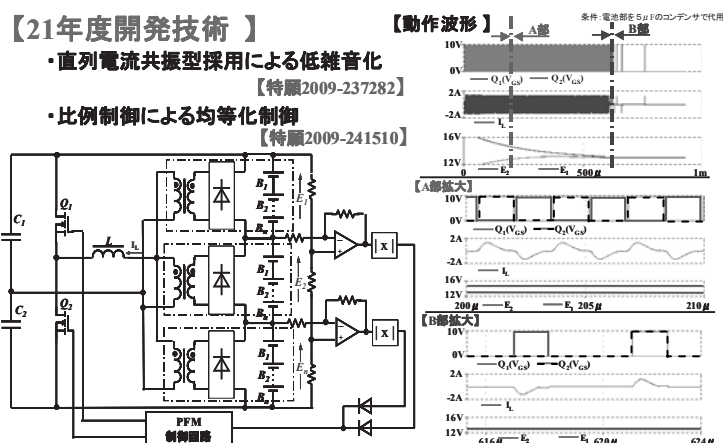


図2. 新しいトランス方式均等化制御回路

(P-19) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 脱レアアース次世代モータの研究開発 (高速スイッチドリラクタンスモータおよび3次元モータの研究開発)

学校法人 東京理科大学 千葉明 星伸一
国立大学法人 北海道大学大学院 小笠原悟司 竹本真紹

1. 目的

本研究では、脱レアアース次世代モータの開発を行う。主として2つの大学で異なったアプローチを取りながら研究開発を進める。いずれもレアアース使用量をゼロとする方式であり、目標としては従来のトヨタプリウス搭載のIPMモータと等しい大きさ、効率を実現するものである。すなわち、目標：直径269mm、軸長156mm（コイルエンドを含む）の寸法で軸出力50kW、運転効率同等（負荷点により85-95%）を実現する。この目標を以下の3つのプロジェクトにわけて実施することを目標とした。

- ① 「高速スイッチドリラクタンスモータ 研究開発」（東京理科大学）
- ② 「3次元のフェライト磁石モータ 研究開発」（北海道大学）
- ③ 「負荷試験装置の開発」（北海道大学）

2. H21年度の目標

- ① スイッチドリラクタンスモータで、10kWの軽負荷試験の結果より、固定子直径269mm、軸長156mm（コイルエンドを含む）の寸法で軸出力50kW、92%の外挿効率を達成。
- ② 試作1号機は、レアアースを使用せずに現行プリウスと等しい寸法のフェライト磁石モータでありながら、規定速度において軸出力50kW、最高効率92%以上を達成。
- ③ 1万から1万2千r/minまで試験可能であり、そして、50kWでの実負荷試験が行える負荷試験装置を開発。

3. 実施内容と結果

以下、実施内容と結果を目標①から③について記述する。

- ① はほぼ予定通り達成した。外挿効率は目標より良好であり、95%であった。原稿ハイブリッド自動車と同等のスロット巻線占積率が実現できた。図1は試作したスイッチドリラクタンスモータの外観である。なお、さらにDCDCコンバータを不要とする新しい昇圧型インバータの検討も行った。
- ② 本年度は、昨年度に得た知見をもとにして、3次元モータについて具体的な検討を詳細に行い、新たなモータ構造として、回転子にセグメント構造を用いたフェライト磁石アキシアルギャップモータを提案した。図2に、提案する3次元モータの全体像と回転子を示す。回転子は非磁性体のステンレス鋼を支えとして、フェライト磁石と圧粉鉄心が交互に組み込まれる10極のモータ構造である。図3は、回転子形状において、ステンレス鋼を非表示にし、さらにその一部を拡大したものである。この図から分かるように、提案する



図1 スイッチドリラクタンスモータの試作機（設計値400Nm, 50kW）

モータの回転子は、フェライト磁石と圧粉鉄心がステンレス鋼に直接組み込まれ、それぞれがセグメントを形成する構造となっている。したがって、本形状には、従来の表面貼付型やインセット型とは異なり、回転子にロータバックヨークが存在しない。このため、提案するモータは、突極比が向上し、リラクタンストルクを有効に活用できる。そして、この回転子のセグメント化はフェライト磁石に流れ込む弱め界磁磁束を低減でき、かつ、磁石厚を厚くできる構造であるため、減磁対策用の磁気障壁としてフェライト磁石を活用でき、不可逆減磁対策にもなる。そして、10極の回転子に対して、24スロットの固定子を採用することで、トルクリプルの低減を図ると同時に、フェライト磁石の減磁耐久性をさらに向上している。提案するモータにおいて、詳細に3D-FEM解析を行い、モータ形状の最適化設計を行った。そして、その設計に基づいて、試作1号機を製作し、1月下旬に完成した。現在、試作1号機が正しく製作できているか通電試験を行いながらチェックを行っているところである。今後、試作1号機を用いて実負荷試験を実施し、基底速度において軸出力50kW、最高効率92%以上を達成できるか検証する予定である。

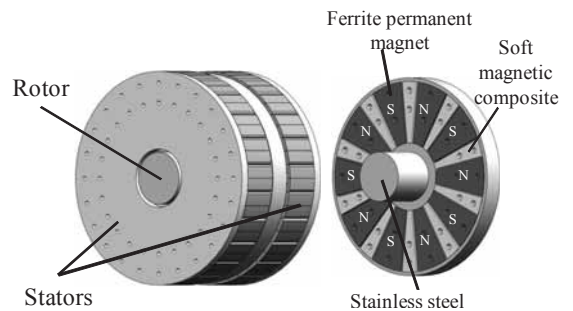


図2 3次元モータの全体像と回転子

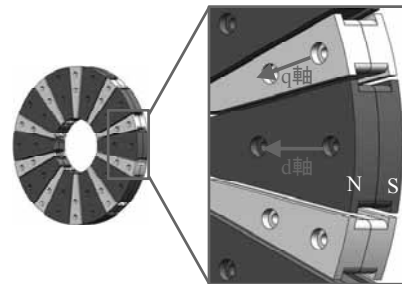


図3 セグメント構造拡大図



図4 負荷試験装置

- ③ 本年度は、10,000 r/min までの幅広い速度範囲で 50 kW での実負荷試験を実施できるようにするため、負荷機として用いる誘導発電機（機械関係装置）を製作した。加えて、これらの試験装置を設置するための試験台座も製作した。さらに、前年度に製作したインバータドライブシステムなどの電気関係の実験装置（電気関係装置）と本年度に製作した負荷装置（機械関係装置）を組み合わせることで、50 kW での実負荷試験が行える負荷試験装置を完成させた。図4に製作した負荷試験装置の写真を示す。

4. 成果と今後の課題

今後は、実負荷試験を行う必要がある。さらに、コントローラの改良、ドライバの改良、負荷試験の結果をフィードバックして、第二、第三改造機を製作し、目標を達成することが必要である。また、自動車に積載して音、振動、トルクリプルと走行性を確認する必要がある。

【学会発表：8件】、【特許：1件】、【誌上発表：4】【広報：1】

(P-20) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 等価狭ギャップ構造による脱レアアース高性能リラクタンストルク 応用モータの研究開発

公立大学法人 大阪府立大学 森本茂雄
ダイキン工業株式会社 山際昭雄

1. 目的

本研究開発の目的は、フェライト磁石を補助的に用いる同期リラクタンスマータ（フェライト磁石補助型同期リラクタンスマータ：PMASynRM）の高トルク化および実ギャップ長を短縮することなく狭ギャップモータと同等の性能となる等価狭ギャップ構造を組み合わせることで、レアアース永久磁石の使用量がゼロで従来技術と同等の総合効率および出力密度となる、脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータを開発するとともにその実用化のための設計技術と生産技術を開発することである。

2. H21年度の目標

(1) レアアース（Nd, Dy, Tb）の使用量がゼロで、下記の性能を満たす脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータの設計・試作が完了していること

<input type="checkbox"/> 定格出力	2.5 kW	<input type="checkbox"/> 最大出力	5 kW
<input type="checkbox"/> 定格回転数	2,400 min ⁻¹	<input type="checkbox"/> 最大回転数	10,000 min ⁻¹
<input type="checkbox"/> 出力密度	0.010 W/mm ³	<input type="checkbox"/> モータピーク効率	94 %以上
<input type="checkbox"/> モータ直径φ145mm、積厚30mm			

(2) 試作機の試験により、出力・速度・効率特性の評価、モータ損失の分析と振動評価が完了していること

3. 実施内容と結果

(1) 高トルク構造の開発

フェライト磁石の減磁特性を考慮した減磁対応ロータ構造を有限要素法による磁界解析で検討した。平成20年度に設計した第1次設計モデルに対して、永久磁石量を60%増加するとともに1層目の磁石を厚く設計し、併せてフラックスバリア先端を尖らせる構造（第2次設計モデル）にすることにより、減磁が大幅に抑えられることが明らかになった。磁界解析より、ギャップ長0.3mmのとき、相電流10Aにおいて定格トルク9.88 N・m、相電流20Aにおいて最大トルク21.0 N・mが得られることが分かった。第2次設計モデルの試作機（ギャップ長0.3mmの平面ギャップPMASynRM試作機）を製作し、実験による特性評価を行った。相電流10Aにおけるトルクは8.93 N・mで出力は2400min⁻¹において2.22kWであった。また、最高効率は実測で92.2%であった。試作機のため巻線抵抗が大きくなったが、巻線形状を修正することで効率が改善できる。

(2) 等価狭ギャップ構造の性能把握と課題抽出

平成20年度に等価狭ギャップ効果が大きいことが明らかになった凸2段立体ギャップ構造の特性を実験で確認するため、平面ギャップのノーマルモデル（ギャップ長0.3mm、0.21mm）およびギャップ長0.3mmの凸2段モデルの特性試験用実験機を製作し、トルク特性を検討した。図1に試作機の写真を示し、起磁力に対するトルク特性を図2に示す。凸2段モデルはノーマルモデルと比べて高トルクであり、0.21mmモデルとほぼ同等であることが確認できた。また、60Hz

の単相正弦波交流励磁における鉄損の測定も行ったが、凸2段モデルではノーマルモデルに比べて鉄損が大幅に増加した。凸2段モデルでは磁束が鋼板の積層方向に通過するため渦電流損が増加していると考えられるため、さらなる検討と改善が必要である。

(3) 脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータの構築

上記(1), (2)の成果をもとに第2次設計モデルのギャップ部を凸2段立体ギャップ構造にした実性能立体ギャップ PMASynRM 試作機を設計、製作した。

(4) 試験評価装置の開発

平成20年度に導入したモータ試験ベンチシステムに、多機能交流安定化電源を導入し、非PWMインバータによるモータ駆動を行なえるシステムを構築した。これによりモータに発生する損失とインバータに発生

するPWM変調によるキャリア周波数成分を分離することが可能となり、定格出力2.5kWの脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータを正確に測定・評価することが可能となった。

(5) モータ生産方法の開発・研究

分割ステータコア形状として分布巻線が可能な巻線方法と3分割のステータ分割方法を開発した。本方式を開発することで、巻線形式によるトルク低下は発生せず、高トルクモータに適した形式を実現することができた。

(6) 試作モータの試験評価

図3に示すような凸2段の立体ギャップ構造を有する実性能立体ギャップ PMASynRM 試作機の試作・組立を行い課題の抽出を行なった。あわせて比較用に平面ギャップ型 PMASynRM のモータ試作も行なった。上記(4)で開発した試験ベンチシステムを用いて平面ギャップ型 PMASynRM 運転特性の測定を行なった。最大トルク $20\text{N}\cdot\text{m}/2,400\text{min}^{-1}$ 、最大出力 5kW を達成した。また、定格トルク時のモータ振動を測定した結果、大きく突出する振動は発生していないことが確認できた。

4. 成果と今後の課題

最大出力 5kW の実性能立体ギャップ PMASynRM 試作機の設計・試作が完了した。平面ギャップ型 PMASynRM 試作機の試験結果より、定格速度 $2,400\text{min}^{-1}$ において最大トルク $20\text{N}\cdot\text{m}$ 、最大出力 5kW を達成した。また、最高効率は実測で 92.2% であり、モータ振動を測定した結果、大きく突出する振動は発生していないことを確認した。

立体ギャップ構造の損失低減、ロータの強度アップ、冷却構造および振動・騒音を低減する構造の開発が課題であり、実用領域の高トルク化を目指して最大出力 20kW の脱レアアース高性能リラクタンストルク応用モータの設計検討を行っていく予定である。

【学会発表：9件】、【特許：7件】、【誌上発表：1】



図1 立体ギャップ試作機（ロータ）

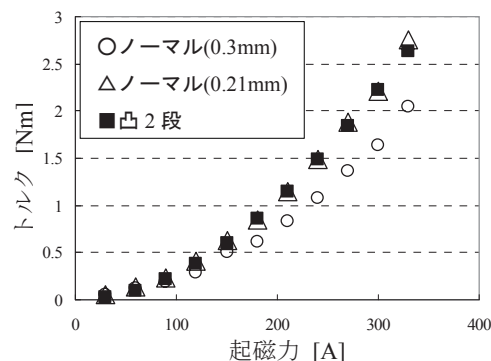
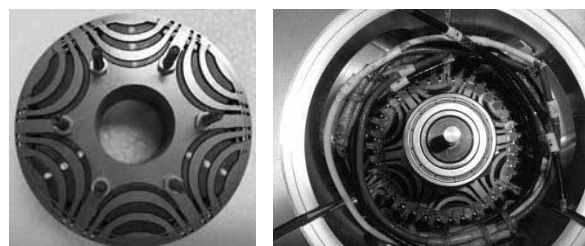


図2 起磁カ-トルク特性



(a)ロータ (b)モータ組立完成品

図3 立体ギャップ PMASynRM

(P-21) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 脱レアアースを目指す自動車用モータの研究開発

国立大学法人 名古屋工業大学 小坂 卓
学校法人 東海大学 森本雅之

1. 目的

希土類系磁石使用量を従来比 50%以下に抑えた省レアアースタイプのハイブリッド界磁モータ (Hybrid Excitation Motor、以下 HEM と略記)、希土類系磁石を一切使用しない脱レアアースタイプの誘導モータ、計 2 種類のモータを対象に、次世代自動車の早期実用化に資するため、高密度かつ高効率なモータの実現を目指す。具体的な最終目標として、HEM では希土類系磁石使用量を 500[g]程度に抑えて水冷方式下で最大出力密度 6[kW/kg]、かつ現行ハイブリッド自動車搭載のモータ効率マップ水準を実現し、必要な設計・材料要素技術を明らかにする。誘導モータでは、自動車用を想定した空冷仕様の設計試作モータで最大出力密度 1[kW/kg]超を実現し、かつ定格点での効率 90%超を実現し、必要な設計・材料要素技術を明らかにする。

2. H21 年度の目標

2. 1 SMC コア (圧粉磁心) を利用した HEM の研究開発

平成20年度事業で設計した実スケール水準ハイブリッド界磁モータの相似形ダウンスケール機設計ならびに試作ダウンスケール機による実運転評価を行い、ハイブリッド界磁モータによるトルク重量密度6N・m/kg以上、出力重量密度3.5kW/kg以上の実現可能性を確認する。

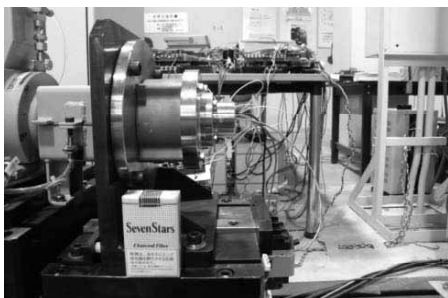
2. 2 SMC コア (圧粉磁心) を利用した誘導モータの研究開発

圧粉磁心を使った誘導モータの設計式における係数を明確にし、最終目標の効率と出力密度を達成する設計見通しを立てる。

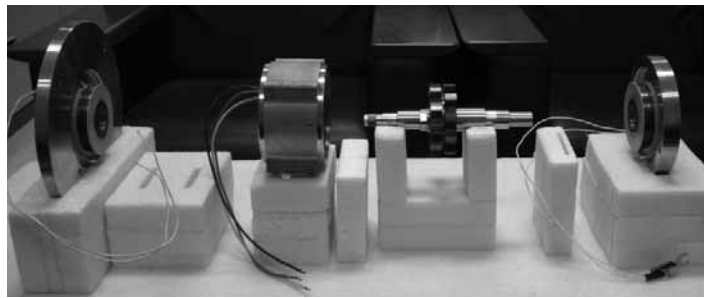
3. 実施内容と結果

3. 1 SMC コアを利用した HEM の研究開発

入手可能 SMC コア材料の寸法制約、負荷試験装置の最大負荷吸収能力を勘案し、H20 年度実スケール機に対し、相似比約 1/3 ($100/264=0.378$) のスケールダウン機を設計・試作した。試作機の概観写真、サブアッシー集合写真を図 1 に示す。試作機図面を元に実スケール機の設計性能評価に用いた 3D-FEA による試作機のコンピュータ性能評価を行った。試作機の実験性能評価値に



(a) 試作機概観写真



(b) 試作機サブアッシー写真

図 1 準相似形スケールダウン試作機の概観写真

対するコンピュータ性能評価値の精度評価をもって、実スケール機のコンピュータ性能評価値(希土類磁石使用量 517g 出力密度 3.4kW/kg)の実現度評価を行った。無負荷試験における誘起電圧波形、界磁コイルによる弱め/強め界磁時の界磁磁束可変能力、最大負荷試験などを実施し、コンピュータ性能評価値は実験値に対して+7%の精度となることを示し、実スケール機のコンピュータ性能評価値の実現性が高いことを検証した。

3. 2 SMC コアを利用した誘導モータの研究開発

SMC 材料の特性とコア特性の差異を明確にするため、コアに加工済みの SMC の鉄損特性を測定した(図 2)。その結果、コアに加工すると SMC の鉄損が著しく増加することがわかった。鉄損の増加は主にうず電流損が支配的である。鉄損増加の原因はコアの試作方法に起因する。

目標達成の可能性を明らかにするために採用可能な工法の明確化を行った。その結果、分割コアによる組み立て(図 3)が可能であることが明らかになった。

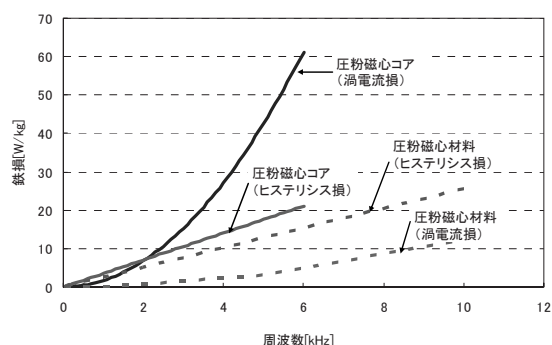


図 2 加工済みコアの鉄損特性

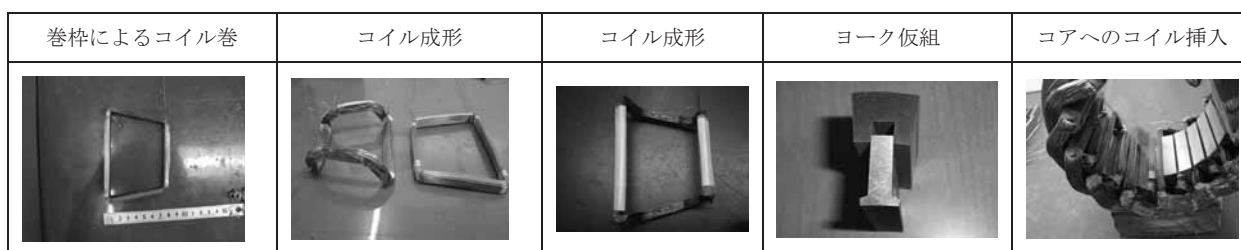


図 3 分割コアによる分布巻線の組み立て工程

4. 成果と今後の課題

4. 1 SMC コアを利用したハイブリッド界磁モータの研究開発

試作機試験を実施し、H20年度に設計したHEMによる省レアアース高出力密度モータの実現可能性が十分高いことを確認した。今後は、最高回転数を1.5倍の30,000r/minへ引き上げた150%出力密度のHEMの実現へ向けて設計開発を進める。特に、インバータ制御を考慮した低極数化、機械強度向上・風損低減への設計対策を含め、製造性を含めた研究開発に取り組む。

【学会発表：2件】、【誌上発表：3件】、【広報：1件】

4. 2 SMC コアを利用した誘導モータの研究開発

本年度実施した部分試作、予備試作により最終目標機を設計するにあたり、鉄損、透磁率などの実際の数値が明らかになり、さらに試作で性能を実現するためには、SMCの型による圧縮成形が必要であることが明らかになった。これらの結果をすべて用いて、改良設計を行えば最終目標の効率と出力密度を達成する設計が可能であるとの見通しが得られた。

【学会発表：6件】、【特許：1件】

(P-22) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 リアアースレス電動機に適用可能なセンサレス制御に関する研究開発

国立大学法人 徳島大学 大西徳生

1. 目的

本研究では、センサレス制御に適した誘導同期電動機の解析に基づく試作電動機を高速回転させ、始動から高速運転まで連続的に制御出来ることを実証すると共に、電気自動車として求められる制御目標を達成する技術開発を行うことを研究開発の目的としている。

2. H21 年度末までの目標

1) レアアースレス誘導同期電動機をセンサレス制御で、逆回転トルクを発生しないで、確実に一定方向に始動できること。

2) インバータの正弦波 PWM (Pulse Width Modulation: パルス幅変調) 制御による始動から高速でのワンパルス方形波駆動まで連続的なセンサレス制御を可能とすること。

3) レアアースレス誘導同期電動機をセンサレス制御で駆動し、毎分250回転 (8極機) で、定格の200%以上のトルクを発生すること。

4) レアアースレス誘導同期電動機をセンサレス制御で毎分 1.5 万回転 (8 極機) 以上の高速回転で電動機出力密度 (0.5 k W/kg) を可能とすること。

3. 実施内容と結果

1) 試作電動機と基本特性

レアアースレス誘導同期電動機として、図 1 に示す 2 k W の誘導同期リラクタンス電動機 (4 極機) を試作して、センサレス制御システムによる駆動実験を行った。回転子構造としては、同期リラクタンストルクが最も得られやすいフラックスバリア構造として、4 層の空隙バリア幅で磁路鉄心幅の比を 1 : 2 とし、回転子鉄心の周辺の突極の磁路に影響を与えない位置に誘導トルクが発生できる銅の導体を配置した。試作した誘導同期リラクタンス電動機的设计仕様は、同期リラクタンス電動機と同じとした。比較のため両電動機を試作した。定格出力 2 k W, 4 極、定格トルク 3. 2 Nm, 定格回転数 6000 min⁻¹, 最高回転数 15000 min⁻¹ である。

図 2 は、試作した 2 つの電動機を拘束し、正弦波 PWM 制御により、15 V/2 Hz 比の電圧を試作したときの 2 つの電動機の実測した瞬時トルク波形である。同期リラクタンス電動機に対して、誘導同期リ

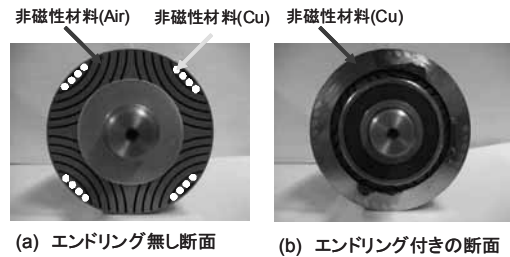


図 1 試作電動機の回転子構造

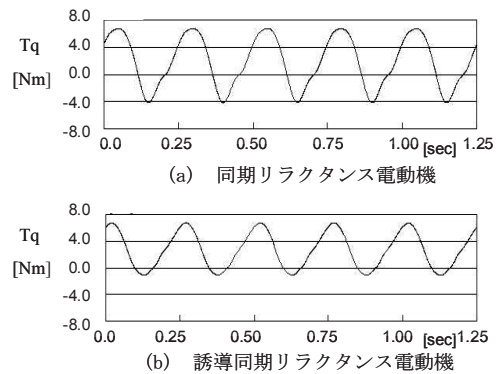


図 2 始動トルク特性の比較

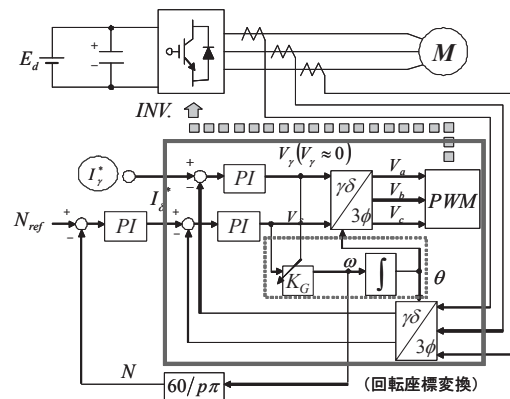


図 3 センサレス制御システム

ラクタンス電動機は、誘導電動機としての直流トルク成分を発生するため、センサレス制御で始動時における逆回転の問題を解消できることを確認した。

2) 始動から高速までの加減速運転特性

図3に示すセンサレス制御インバータは、直流電圧340V、最大直流電流50A、制御周期50 μ sec、キャリア周波数20kHz、デッドタイム1 μ secで働かせた。

図4は、負荷100% (3.2Nm)のもとで、速度指令を低速から高速 (200~9000min⁻¹)の間で加減速させたときの制御動作波形である。センサレス制御の基本である $V_\gamma = 0$ を保ちながら低速では正弦波PWM、高速では過変調領域を経て矩形波運転し、また逆動作させ低速まで図1に示す制御システムのまま連続的に運転できることを確認した。図5は高速時における三角波比較動作波形と位相追従動作波形を示しており、高速運転時は矩形波動作に連続的に移行制御出来ていることが確認できる。

3) センサレス制御システムのトルク速度特性

図6は、試作した誘導同期ラクタンス電動機を用いてセンサ付き制御インバータにより駆動、図7は、図3に示すセンサレス制御により駆動し得られた実測トルク速度特性である。センサレス制御においては I_γ 制御により自動的に基本波の位相制御がかけられるため、高速運転時にも十分なトルクを発生できることを示している。なお、センサレス制御では、低速回転にはトルクが幾分低下しているが、250min⁻¹においても、200%を超えるトルクを発生していることが確認できる。また、6000min⁻¹において、過熱を抑えた短時間ではあるが、0.5kW/kgに近い0.41kW/kgの出力密度が得られた。

4. 成果と今後の課題

以上により、センサレス制御の開発目標1) 2)は達成でき、電動機に関する開発目標3) 4)も、ほぼ達成することができた。今後、容量10kW、8極機において、どの程度目標達成ができるか、適切な I_γ 制御法と実験での実証が今後の課題である。

【講演報告：10件、技術紹介2件、特許申請1件】

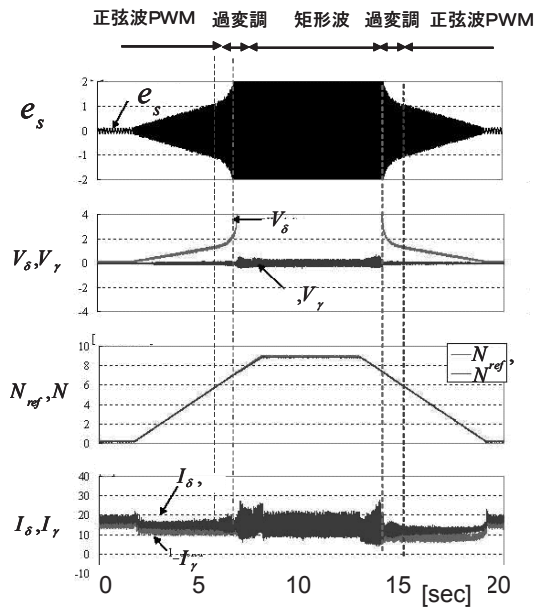


図4 加減速運転特性

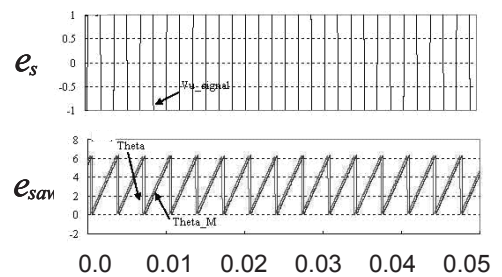


図5 高速運転時矩形波動作波形

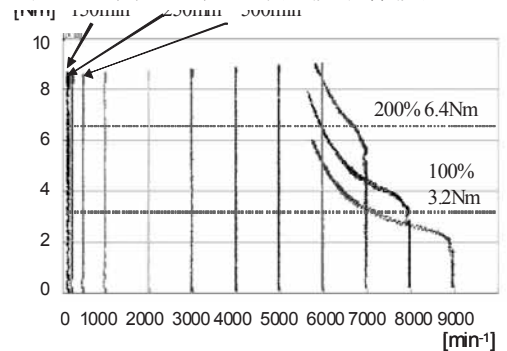


図6 センサ制御トルク速度特性

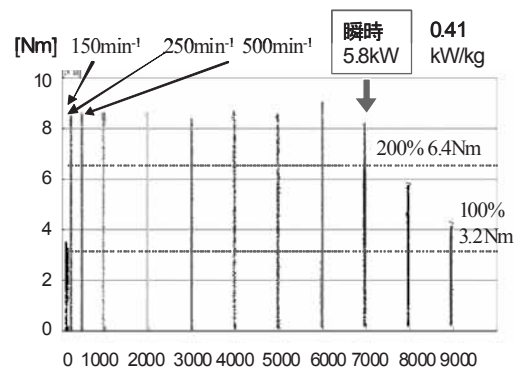


図7 センサレス制御トルク速度特

(P-23) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 次世代自動車用高性能モータ蓄電パワエレシステムの研究開発

三菱電機株式会社 光田 憲朗

1. 目的

レアアースを用いないでPMモータ並みの性能が得られるハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車等に使用するコイル界磁式同期モータの実現を旨とし、軽量コンパクトな高出力ランデル型基本構造、3次元鉄損現象の解明と対策および磁気/電気装荷配分、ブラシレス・スリップリングレス給電構造、車載用瞬発キャパシタ、瞬発キャパシタを用いて回生し回転子コイルの界磁電流として用いるシステムの研究開発やモータの性能（総合効率、出力密度）の確認などを実施することを目的とする。

2. H21年度の目標

- ・レアアースレス、非接触回転子給電を実現したコイル界磁式同期モータ基本構造確立と要素試験機の試作完了。
- ・瞬時の最大トルク値において産業用PMモータ相当の出力密度（トルク密度 3N/kg 以上、出力密度 0.6kW/kg 以上）が得られる見通しを得る。
- ・コイル界磁式同期モータ要素試験機の要素試験結果とシミュレーション結果から、最終目標の達成見込みを確認する。

3. 実施内容と結果

(1) コイル界磁式同期モータ要素技術の研究開発
車載可能なモータとして、表1に示す諸元の大型ランデル型回転機を設計し、永久磁石式モータ相当の基本性能の成立性を確認した。回転子設計においては、磁気飽和を緩和する目的で磁極間などにフェライト磁石を配置した。また、界磁電力確保、寿命、車載性などを考慮して、ブラシを用いることなく界磁コイルに通電できるブラシレス構造とした。解析結果に基づき2次試作機の試作・試験した。試作した回転子の外観を図1に示す。また、図2に最も銅損が小さくなるように固定子コイルと界磁コイルの電流を配分した場合の損失を示す。

表1. 主要設計諸元

ステータ	鉄心外径	Φ260mm
	軸長	40mm
	スロット数	36
ロータ	極数	24
	ロータ外径	Φ185mm
	軸長	70mm



図1 2次試作機回転子概観図

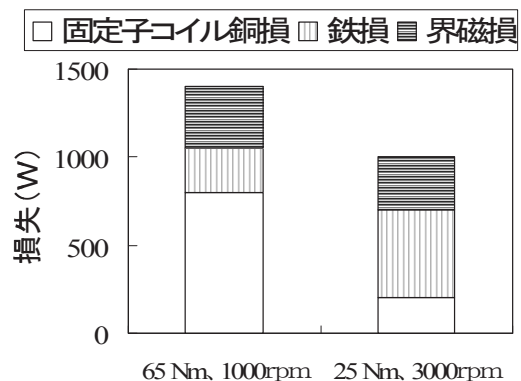


図2 各種損失比較

65 Nm、1000rpm とは自動車が発進加速する場合の低速大トルク域、25 Nm、3000rpm とは巡航時状態を模擬している。レアアース永久磁石式モータに比べて低速大トルク域では損失が大きいものの、高速低トルク域ではほぼ同程度の損失となった。また、トルク試験、出力試験を行い、それぞれ、低速域で 105 Nm、中高速域で出力 14.6 kW を得た。

2次試作機に使用した磁氣的機能部品およびフレーム、ベアリング、端子等の合計質量は約 25kg であり、トルク 105 Nm を得たことから、中間目標の 3Nm/kg 以上を達成できた。また、最大 14.6kW まで運転したことから、0.58 kW/kg となり、中間目標である 0.6 kW/kg をほぼ達成できた。

モータの鉄損分析技術を開発し、固定子鉄心を打ち抜き加工(劣化考慮)することで、無歪み加工(理想状態)の場合に比べ、30%程度の鉄損増となることが判明した。また、二次元ヒステリシス解析技術と二次元ベクトル磁気特性計測システムを開発し、円磁束回転状態では交番励磁下と比較して低磁束密度域の鉄損(圧延方向と圧延直交方向)が大きくなるが、1.5T 以上では逆に減少に転じる現象を確認した。

(2) 蓄電パワエレ部要素技術の研究開発

小型キャパシタセル (9cm²級) の耐熱性を改善し、105°Cでの寿命試験を実施して効果を確認した(図3)。また、昨年度から実施していた 0.1 Ω F 級の瞬発キャパシタでのサイクル寿命試験を継続し 3000 万回のサイクルを達成した。さらにリチウムイオン電池(携帯電話用)とキャパシタ小型セルを並列接続して 10 モードのサイクル試験を実施した結果、リチウムイオン電池単独の場合に比べてサイクル寿命が 2.8 倍に延長し、延命効果を明らかにした(図4)。さらに、数十 cm²級の扁平巻回形セルを試作しモジュールの設計と予備試験を実施した。

また、DC/DCコンバータの効率について、キャパシタ電圧 12V、界磁電圧 10V、界磁電流 5A の条件で、94%を達成した。

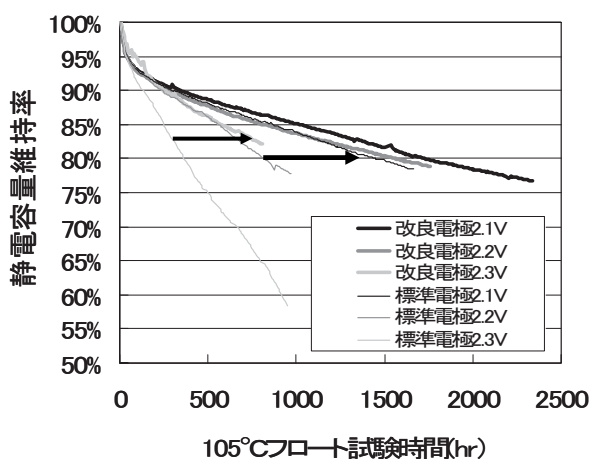


図3 瞬発キャパシタの 105°C寿命試験結果 (9cm²級小型キャパシタセル)

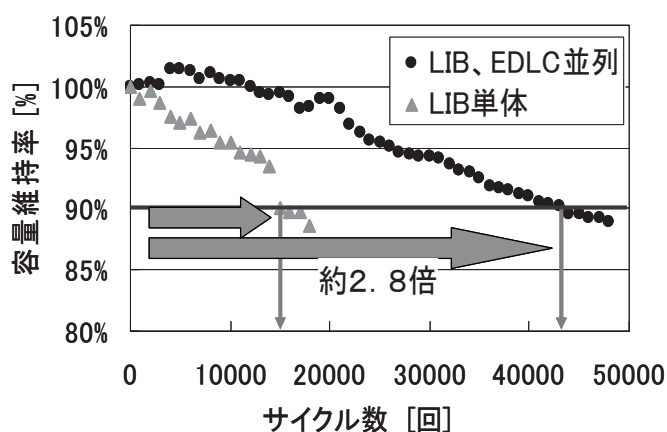


図4 リチウムイオン電池とキャパシタの並列効果検証(携帯電話用電池と小型キャパシタ)

4. 成果と今後の課題

【学会発表：5件】、【特許：8件】、【誌上発表：0件】【広報：1件】

当初 10kW 級を予定していたが、予定以上の進捗が得られたことから、スケールアップして 20kW 級モータを開発することにした。最終目標である 5Nm/kg、1kW/kg や JC08 モードでのレアアースモータ並みの総合効率を実現するために、鉄損の削減や構造の最適化、キャパシタ回生電力の活用や蓄電パワエレシステムの構築などの課題に取り組む。

(0-04) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 大型リチウム二次電池用高安全性電解質の研究開発

三菱化学株式会社 ○宇恵誠
日本合成化学工業株式会社 小田通郎

1. 目的

高安全性電解質を創製することで、電池安全性のみならず、電極活物質の使用電位領域を拡大することにより、大型リチウム二次電池の高エネルギー・出力密度化を達成する。

2. 本年度の目標

各種電解質電池の電気化学検討および安全性予測

フッ素、硫黄、リンといったヘテロ元素を含有する溶媒を用いた電解液の電池性能と安全性について、釘刺し試験を想定した安全性シミュレーションで釘刺し後30秒以内に熱暴走を示さないこと、20 mAh級小型ラミネート電池において正極活物質基準で10 Wg⁻¹の出力を達成すること、1Ah級18650円筒型電池を試作し、汎用的なカーボネート系電解液と同等の初期出力性能、およびそれよりも高い電池安全性を得ることを目標とする。

機能性イオン液体の創製

新規イオン液体を4化合物合成し、熱物性、粘性率、イオン伝導度、熱安定性等の基礎物性評価を行う。

3. 実施内容と結果

各種電解質電池の電気化学検討および安全性予測

低発熱型電解液（以下、開発品AおよびB）について、1Ah電池レベルでの安全性を検証すべく、18650型円筒電池を試作した（正極：LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、負極：グラファイト、セパレータ：ポリオレフィン系微多孔膜、充電電圧4.1V、容量：約1300mAh）。開発品AおよびBを用いた18650型円筒電池は、現行の環状・鎖状カーボネート系電解液電池と同等の初期容量と室温・低温出力性能を有することを確認した。電池安全性について、18650型円筒電池の釘刺し試験を雰囲気温度を制御しながら実施したところ、表1に示すように、開発品AおよびBはカーボネート系電解液を使用した電池よりも高い釘刺し安全性を有することを確認した。

表1 18650型円筒電池の釘刺し試験結果

	カーボネート系	開発品A	開発品B
30°C	発煙	---	---
40°C	発煙	イベントなし	イベントなし
60°C	---	イベントなし	イベントなし

電池耐久性について、高温サイクル試験を実施したところ、開発品Bにおいて環状・鎖状カーボネート電解液電池よりも高いサイクル後放電容量および容量維持率であることを確認できた。一方で高温サイクル後の出力特性は、開発品AとB共に現行系よりも低い値となり、更なる改善

の余地があることが分かった。

ここまでの研究開発成果を活用し、正極使用領域を更に拡大することで高出力化・高容量化を図るべく、低発熱型電解液を用いて小型アルミラミネート電池を作成して 4.3V 電池動作を試みた。開発品 B を用いた小型アルミラミネート電池は、現行の環状・鎖状カーボネート系電解液電池と同等の初期容量と室温・低温出力性能を有し、加えてカーボネート系と比較して低い発熱速度を与えることを明らかにした。

機能的イオン液体の創製

新規イオン液体を 5 化合物合成した。具体的には、イミダゾリウム系カチオンと、シアノホスフェイト系アニオンを有するイオン液体である。主要な基礎物性を表 1 に示す。なお安全性に関しては、DSC による充電正極活物質との接触熱分解試験を実施し、イオン液体間の比較や有機溶剤との比較を行った。

表 2 新規イオン液体の基礎物性

	平成21年度目標	開発品C	開発品D
融点	$\leq 0^{\circ}\text{C}$	$< -30^{\circ}\text{C}$	$< -150^{\circ}\text{C}$
粘度 (25 $^{\circ}\text{C}$)	$\leq 32\text{mPa}\cdot\text{s}$	15mPa $\cdot\text{s}$	39mPa $\cdot\text{s}$
イオン伝導度 (25 $^{\circ}\text{C}$)	$\geq 14\text{mScm}^{-1}$	18mScm $^{-1}$	6mScm $^{-1}$
イオン伝導度 (-30 $^{\circ}\text{C}$)	$\geq 0.1\text{mScm}^{-1}$	2mScm $^{-1}$	0.2mScm $^{-1}$
電位窓	$\geq 5\text{V}$	$> 5\text{V}$	$> 5\text{V}$
安全性 (充電正極との接触熱分解試験)	発熱開始温度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ 累積発熱量 $\leq 800\text{J/g}$	190 $^{\circ}\text{C}$ 1500J/g	210 $^{\circ}\text{C}$ 1200J/g

4. 成果と今後の課題

各種電解質電池の電気化学検討および安全性予測

低発熱特性を有する電解液を使用することによって、電池の安全性マージンを広げる効果は、大型リチウム二次電池の高エネルギー・出力密度化を達成する有効な方法であることを予見した。今後は充放電時の耐久性能向上と共に、更に活物質の使用電位領域を拡大させて電池性能と安全性を確認することにより、コンセプト妥当性の実証を図る。

機能的イオン液体の創製

イミダゾリウム系カチオンとシアノホスフェイト系アニオンを有する新規イオン液体により NEDO 目標性能をほぼ達成した。今後、純度向上や低コスト化などの製造検討と共に、電解質としての組成を最適化し、充放電容量維持率など電池特性の確認を行う。

特許、学会発表、広報他件数

特許出願：6 件、学会発表：8 件（国内会議：5 件、国際会議 3 件）

誌上发表：0 件、公報：0 件

(0-05) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高出力・高安全性リチウムイオン電池の開発

学校法人 関西大学 ○石川 正司
第一工業製薬株式会社 菊田 学
エレクセル株式会社 河野 通之

1. 目的

入出力特性・安全性に優れたリチウムイオン電池の実用化を目指し、リチウムイオン電池に適用可能なイオン液体電解質の開発を行う。そのため、①新規イオン液体の設計・合成・改良を行うためビス（フルオロスルホニル）イミド アニオン(以下 FSI アニオン)と組み合わせる新たなカチオン種の合成や固体化を含めた成分の最適化を検討すること、②イオン液体を用いた電解液と候補となる電極の反応性や電極界面解析を詳細に進め、安全性向上と高入出力特性を兼ね備えた電池を実現するイオン液体電解質を開発すること、③イオン液体系電解質を適用した電池性能評価、および正極・負極を含めた各種構成材料の最適化の検討を行う。

2. 本年度の目標

関西大学では、既存負極ならびに新規負極材料に対して、0.5 C レート以上で理論容量の 90 %以上に相当する初期容量を示し、50 サイクル後の容量保持率が 90 %以上のイオン液体系を見いだすこと、および既存正極に対して、0.2 C レート以上で理論容量の 90 %以上に相当する初期容量を示し、50 サイクル後の容量保持率が 90 %以上のイオン液体系を見いだすことを目標とした。

第一工業製薬では、イオン液体を使用した電解液（カチオン・アニオン複合、添加剤含む）としてイオン導電率10 mS/cm以上、熱安定性120 °C以上、引火点300 °C以上を実現し、関西大学・エレクセルの目標値を達成する特性を実現する見通しを得ることを目標とした。

エレクセルでは、イオン液体を用いたセルにおいて重量エネルギー密度 100 Wh/kg、重量出力密度 2000 W/kg、サイクル寿命として 2000 サイクル 80 %保持率とすることを目標とした。

3. 実施内容と結果

関西大学では、第一工業製薬で選定した添加剤含有 FSI イオン液体を用い、負極ならびに正極の単極充放電試験と電極界面特性の電気化学的解析を行った。添加剤として鎖状カーボネートやエチレンカーボネートなどの環状カーボネートおよび鎖状フルオロエーテルなどの有機溶媒を検討した。鎖状カーボネートは保護被膜が十分に機能せず、カチオンが分解するのに対し、環状カーボネートは保護被膜によりある程度カチオンの分解を抑制することが分かった。また、鎖状フルオロエーテルに無添加系での反応メカニズムに影響を与えず、粘度を低減することを見出した。

第一工業製薬では、平成 20 年度のパイロット製造試験よりスケールを約 10 倍にアップし、製造試験を実施した。設計した反応スキームが実施可能であることを確認し、プロセスコストの最適化に対する検討因子を抽出することができた。また、学校法人関西大学で単極充放電試験と電極界面特性の電気化学的解析を行うために添加剤の選定を行った。イオン液体として EMI-FSI イオン液体を使用し、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートやエチレンカーボネートなどの環状カーボネートを添加剤とした場合は添加量が増加するにつれて粘度が減少し、それに伴いイオン導電率が増加することが分かった。

エレクセルでは、前年に引き続き、イオン液体系電解質を適用したリチウムイオン電池の各構成材料のスクリーニングを中心に研究開発を進めた。構成材料は電解液を含めて、正極、負極、セパ

レーター等が挙げられるが、電解液以外の各材料は基本的に既存材料を用いることにより評価した。

4. 成果と今後の課題

関西大学では、EMI-FSI イオン液体もしくはN-メチル-N-プロピルピロリジニウム-FSI イオン液体において、黒鉛の初期可逆容量が 350 mAh/g、初期可逆容量を 20 サイクルで 90 %以上維持し、20 サイクルまでの各サイクルのクーロン効率を約 97 %として維持することに成功した。また、EMI-FSI イオン液体において、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の初期可逆容量が約 160 mAh/g、50 サイクルの容量保持率を約 98 %として維持することに成功した。全目標を達成し、今後は既存正極ならびに新規正極材料に対して、1 C レート以上で 100 サイクル後の容量保持率が 90 %以上のイオン液体系を見いだす。

第一工業製薬では、EMI-FSI が開発した製造工程で製造可能であること小スケール試作で確認した。また、EMI-FSI、EMI-TFSI イオン液体の引火点は 300 °C 以上であることが分かった。今後は添加剤の探索を継続し、未検討添加剤の検討に入る。

エレクセルでは、学校法人関西大学、および第一工業製薬株式会社で行った種々の検討の結果をフィードバックし、最も有効であった構成材料・処方の組み合わせによって容量 1.5Ah のセルを作製した。充電電圧を前年までは 4.2 V としていたが、充電電圧を 4.5 V とすることで(図 1)、正極活物質基準放電レート 0.2 C 時の放電容量から、重量エネルギー密度を 115 Wh/kg を達成した。また、セル部材や電解質注液量の最適化を行った結果、50 %充電、10 秒間放電を行う試験方法にて重量出力密度を 2050 W/kg を達成した。さらに、1 C 充放電サイクル試験の結果、2000 サイクル後の容量保持率 81 %を達成した(図 2)。今後はセル性能として重量エネルギー密度 100 Wh/kg、重量出力密度 2500 W/Kg を目標とする。さらに、低温でのセル性能も重要であることから温度特性試験を実施し、同電池のセル性能として 0 °C における放電容量を 20 °C における放電容量の 80 %以上を目標とする。

【特許：1件】、【論文発表：4件】、【講演発表：9件】、【広報・新聞記事掲載：2件】

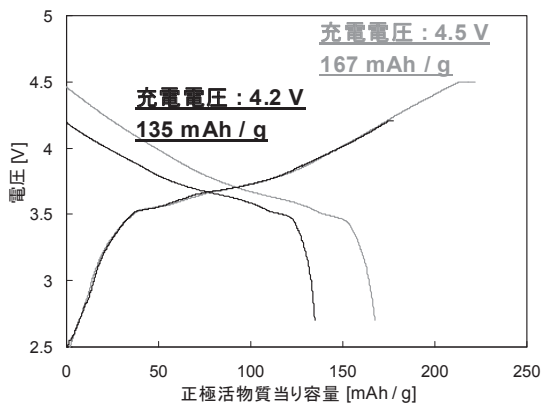


図 1. イオン液体電解質を適用したリチウムイオン電池の初回充放電曲線 (測定温度 20°C)

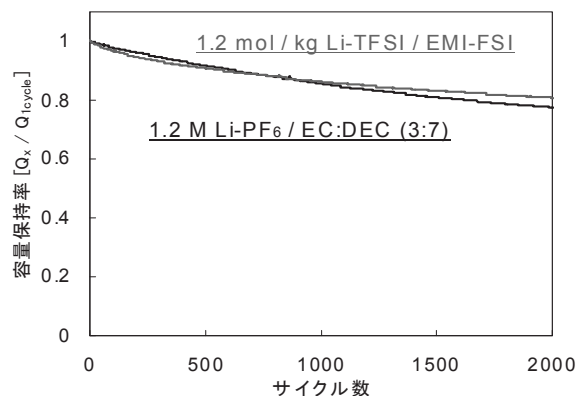


図 2. イオン液体電解質を適用したリチウムイオン電池の充放電サイクル特性 (測定温度 20°C)

(0-06) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 リチウム二次電池の安全性に資するイオン液体電解質の開発

独立行政法人産業技術総合研究所 松本 一

1. 目的

リチウム二次電池の安全性を高める液体電解質媒体として、難燃性・難揮発性が主な特徴である“イオン液体（常温熔融塩）”の適用を検討し、既存の有機電解液系リチウム二次電池の構成を生かしつつ、安全性に優れた車載用リチウム二次電池システムの実現に資するイオン液体電解質を開発することを目的とする。

2. H21年度の目標

今年度は、初年度、昨年度を通じて見いだされた新規イオン液体やセパレータを用い、ラミネートセルによる充放電レート特性の検討を行った。新規イオン液体の開発としてはエーテル酸素含有アニオンからなるイオン液体の詳細な物性検討を行い、高性能イオン液体の開発指針を得るべく計算機科学的観点からその特性解明に取り組んだ。また電池構成材料のイオン液体への最適化に関し、今年度新規に検討したオリビン鉄系材料での結果を従来検討してきたコバルト酸リチウム合剤正極との結果を比較することにより、合剤正極の構成、素材の影響が大きい事が分かった。さらに本技術開発の目標である、2500 W/kg の出力を見通すための小型試験セルの構築を検討したので以下報告する。

3. 実施内容と結果

計算科学的手法によるイオン液体電解質の解析

イオン間相互作用および、拡散におよぼす側鎖の影響（ねじれ角等）について高精度分子軌道計算(MO)と分子動力学計算(MD)を併用して検討した。図1にカチオンにおける側鎖の運動性と拡散特性の相関についての計算結果を示す。アルキル鎖の末端の内部回転を拘束するとイオンの拡散が遅くなることから側鎖の運動性が拡散挙動に及ぼす影響が大きいことが示唆された。昨年度新規に合成したアニオン種である $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{BF}_3^-$ からなる塩が $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{BF}_3^-$ よりも粘性や融点が高い塩を形成することを示したが、図2に示すように計算によって求めたねじれポテンシャルからも、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{BF}_3^-$ の方が $120\text{-}180^\circ$ の領域でのエネルギー変化が小さくねじれ角の自由度が大きいことがわかった。すなわちカチオン側鎖へのエーテル酸素含有の場合と同

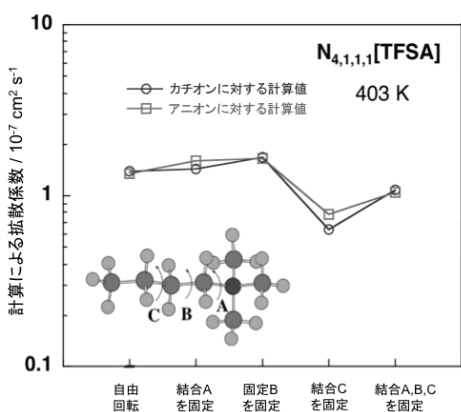


図1 コンフォメーションの自由度がイオン液体の自己拡散係数に与える影響 (MD シミュレーションによる計算結果)

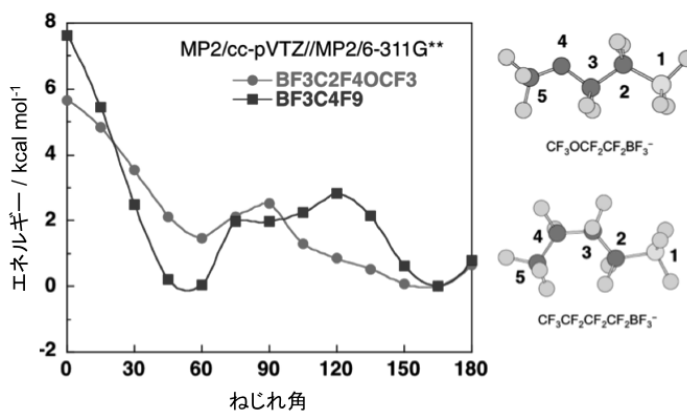


図2 ポレートアニオンの側鎖におけるねじれポテンシャル (2-3-4-5) におよぼすエーテル酸素の効果 (90~150° において回転障壁が大きく減少している)

様に、エーテル酸素の存在により側鎖の運動性が増加すると計算結果は実測の結果と一致しており、計算化学的手法によるイオン液体設計の可能性を示す事ができた。

電池部材との親和性評価および最適化

これまで検討してきた FTA アニオンは、電位窓を広く保ったままスピロ型四級アンモニウムを液体化する現在のところ唯一のアニオンであるが、液体化されたスピロ型四級アンモニウム塩の解離性の指標となるイオン性(Ionicity)は 0.82 と高い事を既に報告しているが、この塩を用いると、図 3 に示すように従来の有機溶媒電解液と同程度の充放電レート特性を示すことが分かった。新セパレータを用いてもイオン液体が従来のもの(例えば EMI[TFSA])では、50%容量低下時に 3C 程度であることから、この特性向上については新規なイオン液体とセパレータの相乗効果と考えられる。正極として近年注目されているオリビン鉄正極を使用した場合を図 4 に示す。これから低レートにおける放電容量の大きな減少が見られるものの、室温 25°C で 5C においてもほぼ半分の容量を示す。また粘度も様々に異なっているイオン液体を用いてもあまりレート特性に影響がなく、55°C に温度を増加させると全体的にレート特性が向上することからイオン輸送過程が律速している可能性もあるが、より粘性が低い有機溶媒電解液の結果とイオン液体の結果がほぼ同じであることから、単にイオン輸送過程の律速とは考えにくい。これらの結果は、電極構成を変化させることによってイオン液体を用いた電池特性を大きく向上させることを示唆する

出力特性評価

これまでの研究開発により、直径 16mm 程度のディスク電極を用いたラミネートセルにおいて、粘性が高いイオン液体によっても有機溶媒電解液とほぼ同じ程度のレート特性を示す事が可能となってきた。このセルを用いてパルス充放電装置により 10 秒間出力の測定を種々のイオン液体に対して行ったところ、今年度までの中間目標である 1800 W/kg を上回る特性を示すものがあることが分かった。これらの知見に基づき小型実電池の構築を検討し、セルの組み上げと有機溶媒電解液による性能確認を現在続行中である。

4. 成果と今後の課題

今後も電池構成材料の最適化等を通じ最終目標である小型実電池による 2500W/kg の出力特性を見通せる構成を見いだす。また低温特性の向上を目指し、異種イオン液体の混合について実験と計算科学的手法の両面から検討していく。

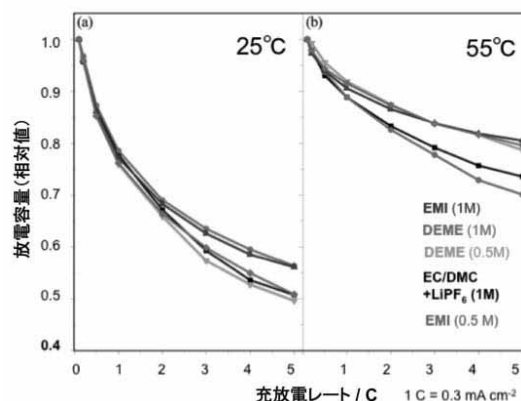


図 4 正極として炭素被覆 LiFePO₄を用いたセルの充放電レート特性; T=25°C, 1C=0.2 mAcm⁻²; セパレータ: シリカ含有ポリオレフィン。アニオン: FTA

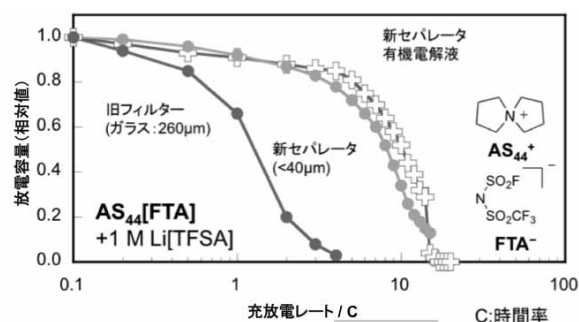


図 3 Li/LiCoO₂セルの充放電レート特性におよぼすセパレータ材料の影響 T=25 °C, 1C=0.2 mAcm⁻²

【学会発表：16件】、【特許：2件】、【誌上発表：8】【広報：0】

(0-07) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高出力リチウムイオン電池用の不燃性ポリマーゲル電解質の研究開発

国立大学法人 山口大学 森田昌行

1. 目的

安全で信頼性に優れた高出力型リチウムイオン電池を構成するために、高いイオン伝導度を有する不燃性の固体ポリマーゲル電解質を開発する。すなわち、電池の安全性と出力特性の両方を確保することを目的として、新規にポリマーマトリックスを設計し、不燃性の可塑剤を用いて電解質を固体ゲル化する方法を開発する。電極活物質と電解質から構成される界面相の組成と構造を適切に設計することにより、速い充放電が可能な電池系を実現する。不燃性を付与するための技術として、不揮発・不燃性の液体であるイオン液体を用いる系、および液体状態で難燃性・不燃性を示すリン酸エステルおよびその誘導体を用いる系について、それぞれを主要成分とするポリマーゲルを構成し、これを固体電解質とするリチウムイオン電池において、実用レベルの高い出力密度を可能にすることを最終的な目標とする。

2. 本年度 (H21) の目標

- 2.1. エチレンオキシド (EO) 構造よりも炭素数の1つ多いトリメチレンオキシド (TMO) 構造を主鎖とするポリマーを電解質マトリックスへ適用し、そのイオン伝導特性、電池適用性を明らかにする。また、ポリマーマトリックスに難燃性官能基を導入し、その効果を検証する。
- 2.2. リチウム塩を含むイオン液体からなるゲル (イオンゲル) において室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を実現し、4.5 V 以上の安定電位窓を確保する。ゲル電解質中の Li^+ イオン輸率を改善し、炭素系負極および金属酸化物系正極が従来電解液中と同等に作動することを目標とする。
- 2.3. アルキルリン酸エステル類を含有する難燃性ポリマーゲル電解質を調製し、これを用いたリチウムイオン電池系で、従来電解質を用いた系と同等の電池特性を実現する。難燃剤の構造と添加剤の導入により黒鉛系負極および酸化物正極との界面での電気化学的安定性の向上を図る。
- 2.4. アルキルリン酸エステルを含有するポリマーゲル電解質を用いて、全固体型ラミネート電池の試作を行う。黒鉛系負極およびマンガン系酸化物正極の組合せにおいて、従来液体電解質系と遜色ない程度の充放電レート下で、理論容量の80%以上の放電容量の取得を目標とする。

3. 実施内容と結果

3.1. 図1に示す構造を有する2種のおキセタン誘導体を合成し、これらを前駆体とすることでトリメチレンオキシド (TMO) 主鎖を有するポリマー電解質を作製し、評価した。CYAMEO から合成したポリマー電解質中において、 $2.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の室温伝導度を達成し、この電解質で金属リチウム負極が機能することを見出した。また、DPOx 構造から合成したポリマー電解質はそれ自身で難燃性を発現する固体電解質として機能することを明らかにした。

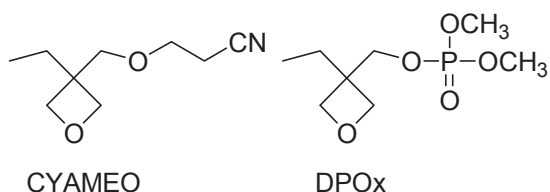


図1 オキセタン誘導体の構造

3.2. イオン伝導度が低い難点を持つ四級アンモニウム系イオン液体ゲル電解質に対しては低分

子量成分を添加することによりイオン伝導度の改善をはかった。イミダゾリウム系イオン液体ゲル電解質に対しては、各種添加剤を導入することにより負極界面での安定性が向上し Li^+ 輸送特性も改善された。図2に示すように、無機フィラーとしてアルミナ粒子を添加することで Li^+ イオン輸率が改善される効果が得られた。

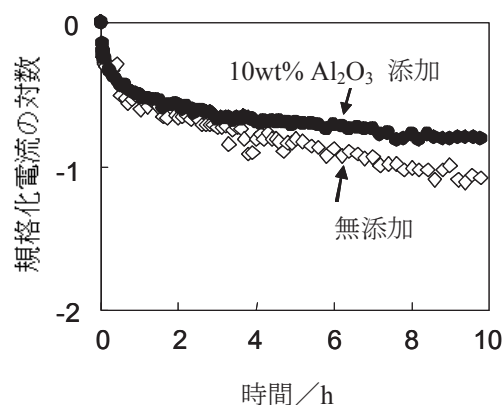


図2 Li-EMI-CmMI ゲル電解質中での Li/Li セルの直流分極曲線

3. 3. リン酸エステルを可塑剤とするゲルにおいて燃焼試験、熱安定性試験の結果、リン酸トリメチル (TMP) またはリン酸トリエチル (TEP) 含有ゲル電解質は不燃性であることを確認し、また従来電解質より熱安定性も向上したことを確認した。TEP を含むゲルと TEP を含まないゲルの自己発熱挙動の例を図3に示す。TEP を含有することにより不燃性の発現のみならず高温での自己発熱も抑制されることから、より安全な電池が構成できることが実証された。

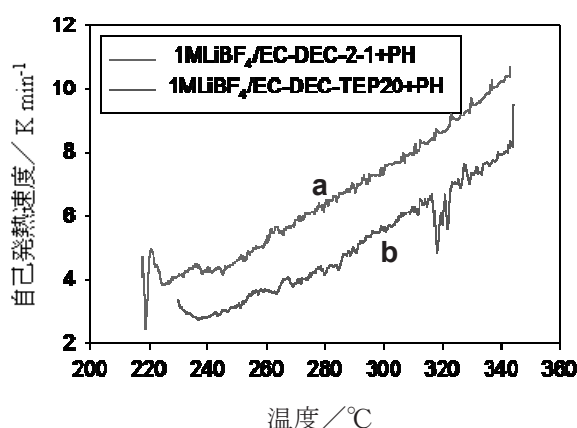


図3 難燃性ゲル電解質の自己発熱挙動
a: TEP を含まないゲル, b: TEP 含有ゲル

3. 4. 黒鉛/ LiMn_2O_4 電池系につき、TMP または TEP を含む PVdF-HFP 系ポリマーゲル電解質を用いた電池性能試験を行った。各単極試験では、C/5 レート相当の電流密度で、それぞれ理論容量の 90 %以上の放電容量を得た。2 cm×2.5 cm の電極面積を有する試作ラミネートセルでは、 0.2 mA cm^{-2} の電流密度 (0.13 C レート相当) で試験を行ったところ、初回放電時で約 3.8 V の平均放電電圧と 3.6 mAh の放電容量を得た。これからエネルギー密度約 97 Wh kg^{-1} 、出力密度約 25 W kg^{-1} と見積もることができ、これらの値は本事業の最終目標値には到達していないものの、電解質の膜厚最適化、正極/負極活物質の充填比、電極活物質とポリマーゲル電解質界面の構造最適化などにより、目標値の達成は今後可能であると結論した。

4. 成果と今後の課題

不燃性イオン液体ゲル (イオンゲル) 電解質に関しては、本年度の目標を概ね達成した。トリメチレンオキシド構造を有する新規ポリマーマトリックスを開発し、不燃性官能基の導入に成功した。イオンゲル電解質の組成最適化と無機フィラーの添加により室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を実現し、4.5 V 以上の安定電位窓を得た。リン酸エステル含有ゲル電解質では、難燃 (不燃) 性と熱安定性を独立して評価する手法を提案し、TMP または TEP を含む系でそれらが両立できることを見出した。黒鉛/ LiMn_2O_4 電池系でラミネートセルを試作し、良好な充放電特性を確認した。

今後の課題として、新規ポリマーマトリックスとイオン液体および難燃性可塑剤の組成最適化、電解質の低温特性の改善、および電池系全体での安全性を保証するための方策などが挙げられる。

【学会発表：16 件 (含予定)】、【論文発表：6 件 (含予定)】、【特許：0 件】、【広報：0 件】

(0-08) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 ポスト鉄オリビン系高性能リチウム二次電池の研究開発

三菱重工業株式会社 ○弦巻 茂
 国立大学法人 九州大学 岡田 重人
 九州電力株式会社 和田 好広

1. 目的

本研究はハイブリット自動車や電気自動車などの次世代自動車用電源の開発を目的としている。求められる性能としては現行リチウム二次電池よりさらにエネルギー密度の向上が必要であり、このような背景の下、鉄オリビン正極材料の性能を凌ぐ材料の研究開発に注力している。候補材料の絞込み、材料合成、セル試作、安全性評価、電気化学的特性と開発範囲が多岐にわたるため三菱重工、九州大学、九州電力で連携し実施している。

2. H21年度の目標

材料ベースの目標値は重量エネルギー密度 700Wh/kg 以上、コスト 3 千円/kg 以下、安全性では発熱開始温度が 150℃ 以上であることで、セルベースの目標値は 160Wh/kg 以上、10C 放電の見通しを得ること、コスト 3 万円/kWh 以下、充放電効率 95%以上、寿命予想 6 年 (600 サイクル) 以上で容量比 70%以上の見通しを得ること、ホットボックス試験にて発火および破裂がないことを目指す。

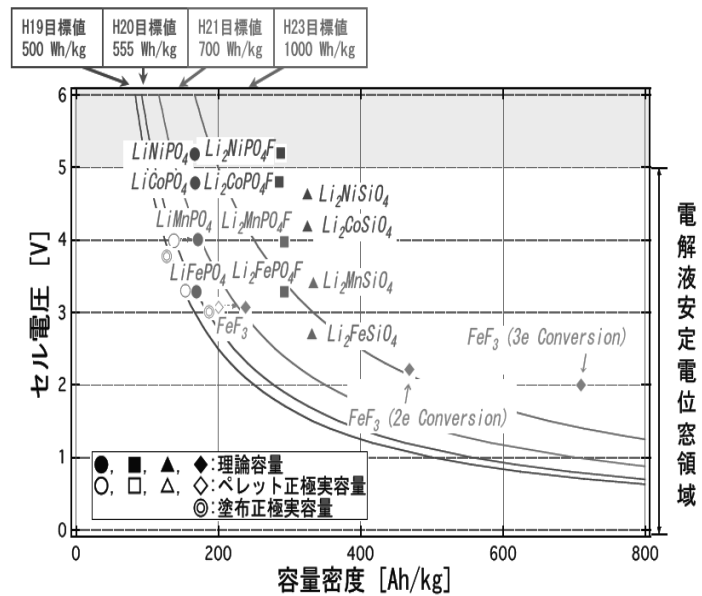


図 1 新規正極材料の容量密度とセル電圧の関係

3. 実施内容と結果

①正極材料高性能化及び安全性評価 (材料ベース)

候補材料の容量密度とセル電圧の関係を図 1 に示す。候補材料としては MF₃系、Li₂MFPO₄F系、Li₂MSiO₄系に分類でき、それぞれの結果を以下に示す。MF₃系では M 部分が Fe である FeF₃に関して精力的に扱った。この材料は放電電位を変更することにより最大で目標値の 2 倍ものエネルギー密度を得ることが分かっている。さらにこの反応メカニズムに関しては XAFS (九州シンクロトロン光研究センター)、擬似開回路電圧測定を行うことにより解析を行った。次に Li₂MPO₄F 系では単ロール急冷装置を用いることによりアルカリ金属部分が Li と Na 比で 1 対 1 の LiNaFePO₄F の非晶質を得ることができ、またこの材料にアニール処理を施すことにより空間群 Pnma の LiNaFePO₄F の合成に世界で初めて成功した。最後に、Li₂MSiO₄系では Li₂FeSiO₄を合成し炭素材料との複合化処理を最適化することにより、2 電子中の 1.36 電子反応にあたる 225mAh/g の容量を得ることに成功した (図 2)。コストにおいては FeF₃の量産合成方法について、

出発材料と合成経路を種々検討することにより 3 千円/kg 以下の達成の目途を得ている。また FeF_3 は初期に Li を含有していないために現行の炭素負極を用いることができないが、Li ドーピング方法を検討し、約 24 時間以内で FeF_3 から LiFeF_3 の合成に成功した。

安全性においては MF_3 系である FeF_3 、 VF_3 、 TiF_3 の熱安定性を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて計測を行った結果、 FeF_3 がもっとも発熱量が小さかった。さらにこの FeF_3 は一般的な酸化物正極材料とは違い、電解液共存下において電解液単独より発熱量が小さくなる結果を得ており、安全性の観点からも非常に優れた材料であることが分かった (図 3)。

②電極材料特性評価及び安全性評価

(セルベース)

合成した FeF_3 正極材料を用いて、導電材、バインダー及び分散溶媒の均一分散スラリーの最適化を検討し、電極試作を行った。Li 金属を対極としたコインセルにて充放電容量を評価した結果、昨年度試作した市販粉末 FeF_3 とほぼ同等の 188mAh/g (580Wh/kg) を得た。コストに関しても FeF_3 量産合成時の原料推定価格から、電池当たり 3 万円/kWh 以下を達成できる目途を得ている。安全性に関しては LiFeF_3 正極を用いたラミネート型単セルを試作し、ホットボックス試験 (130℃、10 分間保持) 及び釘刺し試験を実施した。その結果、ラミネートセルの破裂・発火が無いことを確認し、本年度目標を達成した。

4. 成果と今後の課題

H21年度の目標で挙げたエネルギー密度、コスト、安全性の項目に関しては達成することができた。今後、次世代自動車用電源への実用化を目指すためには、材料ベースでは FeF_3 の出力特性とサイクル特性の向上、ポリアニオン正極の利用率の向上が課題である。また単セルベースでもサイクル特性向上と出力特性向上が今後の課題であり、バインダー及び導電助剤を含めた電極最適構造の開発、ラミネートセルの試作、電気化学特性の取得、安全性の評価を実施する予定である。

【学会発表：19 件】、【特許：2 件】、【誌上发表：3】【広報：3】

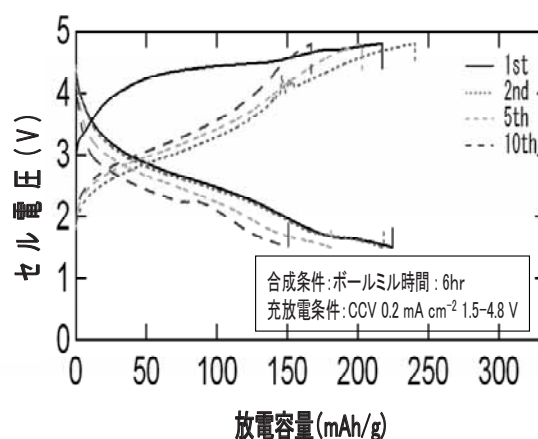


図 2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の充放電特性

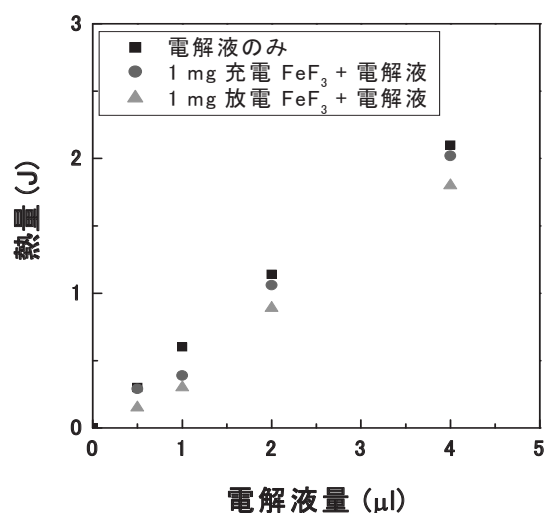


図 3 FeF_3 材料 + 電解液の 210-320℃ 領域における発熱量の関係

(0-09) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 多層構造粒子設計による高出力リチウムイオン電池用 正極活物質の研究開発

戸田工業株式会社 貞村英昭

1. 目的

長距離走行と高燃費な P-HEV、EV に適したリチウムイオン電池の主要材料である正極活物質の多層構造粒子設計を検討することにより、高エネルギー、高出力、高安定で安全性に優れたリチウムイオン電池用正極材料を開発することを目的とし、18650 単セルでの特性がエネルギー密度 240Wh/kg 以上且つ出力密度 3000W/kg 以上を満足するリチウムイオン電池用正極材料を開発する。

2. 本年度（平成 21 年度）の目標

①多層構造粒子の研究開発

容量と安全性に対する多層構造粒子設計の検討と出力・容量・安全性に対する粒子サイズの検討を実施し、Type-A（Core：高容量組成粒子、中間層：安全性及び電解液との反応性を制御するために、Mn を含む組成粒子、最外層：電荷移動抵抗が小さく、耐酸性に優れる材料で形成した多層構造粒子）若しくは Type-B（Core：熱安定性に優れる材料、中間層：高容量組成粒子、最外層：電荷移動抵抗が小さく、耐酸性に優れる材料で形成した多層構造粒子）の多層構造粒子の内、容量及び出力特性を両立出来る Type を決定する。

②前駆体粒子合成技術の研究開発

前駆体の微粒子化の検討を行い、前駆体を Li 化した際の粒子径とタップ密度の関係を明確にすると同時に、その前駆体を Li 化した際の粒子径(または BET 比表面積)とエネルギー密度、出力密度の関係を明確にする。

③開発材料の評価及び検証

多層構造粒子の 18650 セルに評価を行う為に、18650 セルによる評価として、18650 セル作製技術導入の準備を行う。

3. 実施内容と結果

平成 20 年度の研究開発成果を基に、コア及びシェル材料に $\text{Li}_{1+w}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-w}\text{O}_2$ を用いて、Type-A 及び Type-B の多層構造粒子の作製を行い、エネルギー密度、出力密度（高レートでの容量維持率）の確認を行った結果、エネルギー密度の観点から、Type-A の多層構造粒子設計を行うことが、目標達成に向けて有利であることが分かった。

その結果、図 1.及び図 2.に多層構造化した Type-A の LMNC のレート特性と直流抵抗放電曲線を示すように、多層構造化を行っても、初期放電容量は 230mAh/g 以上を維持し、また、レート特性評価においても、コア材料の特性を維持することが分かった。

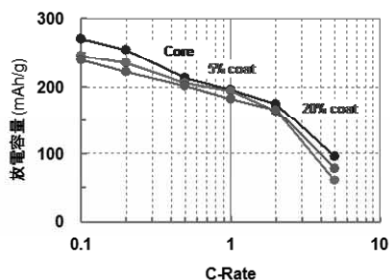


図 1. 多層構造化 LMNC のレート特性

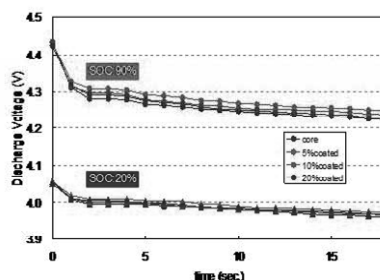


図 2. 多層構造化 LMNC の直流放電曲線

② 前駆体粒子合成技術の検討

前駆体の微粒子化の検討を行い、前駆体を Li 化した際の粒子径とタップ密度の関係を明確にすると同時に、その前駆体を Li 化した際の粒子径(または BET 比表面積)とエネルギー密度、出力密度の関係を調査した結果、図 3. に示すように前駆体の平均粒子径の上昇と共に焼成物のタップ密度は上昇する傾向を示し、また初期放電容量は図 4. に示すように、平均粒子径の上昇と共に低下する傾向を示すことを確認した。

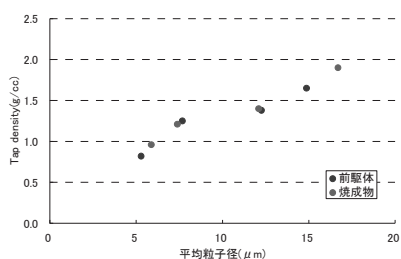


図 3. Li 化前後の平均粒子径と Tap 密度

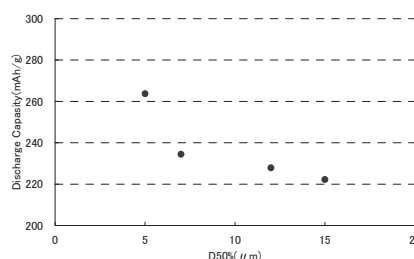


図 4. 平均粒子径と放電容量

③ 開発材料の検証及び評価

平成 20 年度に導入した設備に加えて、ロールプレス、スリッター、巻き取り装置、タブ溶接機、ネッキング装置、電解液注入機、かしめ機を導入して、正極に $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、負極にグラファイトを用いた試作セルを作製し、0.1C での放電容量：2.2Ah、エネルギー密度：183Wh/kg の特性を確認した。

4. 成果と今後の課題

多層構造粒子設計においては、エネルギー密度、出力密度（高レートでの容量維持率）の確認を行った結果、エネルギー密度の観点から、Type-A（Core：高容量組成粒子、中間層：安全性及び電解液との反応性を制御するために、Mn を含む組成粒子、最外層：電荷移動抵抗が小さく、耐酸性に優れる材料で形成した多層構造粒子）を選択することが、目標達成に向けて有利であることが分かった。

$(1-x)\text{Li}_2\text{Me}^{4+}\text{O}_3 \cdot x\text{LiM}^{3+}\text{O}_2$ composite material 用前駆体の平均粒子径と Tap 密度及び初期放電容量の関係を明確化した。現状 Tap 密度は約 2.0g/cc である為、今後粉体物性を制御することによって、目標の 2.4g/cc を達成すべく最適化の検討を継続する。

平成 22 年度以降は、前駆体及び焼成物の粉体物性制御による Tap 密度の改善検討、高電圧充電時の界面反応を抑制する為の最外層の材料選択と量の最適化による電池特性と熱安定性の関係調査及び検討材料の評価をラミネートセル及び 18650 型円筒セルを用いて行う。

【学会発表：3件】、【論文発表：0件】、【特許：2件】、【広報：0件】

(0-10) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 活物質・カーボンナノ複合構造制御による 高出力・大容量 Li イオン二次電池の研究開発

国立大学法人 長崎大学 ○森口 勇
独立行政法人 産業技術総合研究所 本間 格

1. 目的

本研究では、電極構成材料として活物質/カーボン複合系材料に焦点を当て、高速でのイオン・電子移動ならびに固体内 Li 拡散を可能にするナノ複合構造の設計・構築を行い、Li イオン二次電池の高出力・大容量化に資する高性能電極材料の開発を行う。具体的には、種々のナノ活物質や活物質・カーボンナノ複合材料を設計・合成し、ナノ構造制御による充放電特性の向上を明らかにするとともに、高出力・大容量および安定な充放電サイクル特性を得るための材料構造最適化、ならびにそのための要素技術開発を長崎大と産総研で連携して行う。

2. H21 年度の目標

正極材料については活物質ナノ結晶サイズやカーボン複合条件の最適化を図り、負極材料はグラファイト性多孔構造およびLiホスト金属・カーボンナノ複合構造の最適化を図り、両極材料ともに優れた充放電特性の発現を目指す。H21年度目標値を以下に示す。

[正極材料] Li負極想定での活物質重量基準の重量エネルギー密度と重量出力密度が、250 Wh/kgと5 kW/kg、または500 Wh/kgと2.5 kW/kg。複合体重量基準で200 Wh/kgと4 kW/kg、または400 Wh/kgと2 kW/kg相当を目指す。

[負極材料] 合金系活物質・カーボン複合化手法を開発し、電流密度が1.5~2 A/gの条件で300~400 mAh/g程度を目指す。

3. 実施内容と結果

3-1 正極材料の開発（産総研）

(1) 活物質ナノ結晶の合成

既に超臨界流体を用いて、従来の固相合成法等に比べ格段に低い反応温度（400℃程度）、短い反応時間（10分以内）でオリビン型 LiFePO_4 のナノ結晶を得る合成法を開発しているが、同手法により LiMnPO_4 のナノ結晶を得ることを可能にし、合成温度や反応温度条件により、ナノ結晶サイズを精密に制御することに成功した。また、 LiMn_2O_4 については、水熱合成法により、サイズ制御されたナノ結晶を得た。

(2) ナノ結晶化による充放電特性の向上

ナノ結晶 LiMn_2O_4 では、バルクでは可逆的な Li 挿入脱離サイクルを示さない3V領域のプラトー領域においても良好な可逆サイクルを示し、その結果として 250 mAh/g 以上の大きな容量発現を可能にした。また、結晶サイズが大きな LiMn_2O_4 においては電流密度の増大に伴う放電容量の減少が著しいのに対し、15 nm サイズのナノ結晶 LiMn_2O_4 においては、10C で 170 mAh/g の放電容量を有する良好な高出力・高容量特性を達成することができた（図 1）。これらナノ結晶 LiMn_2O_4 の放電特性は、活物質基準で約 560 Wh/kg、5.6 kW/kg に相当し、H21 年度目標値以上のものである。さらに、粒子サイズが 15 nm 以下の粒子において、100 サイクル後においても 150 mAh/g を維持する高いサイクル特性を達成している。

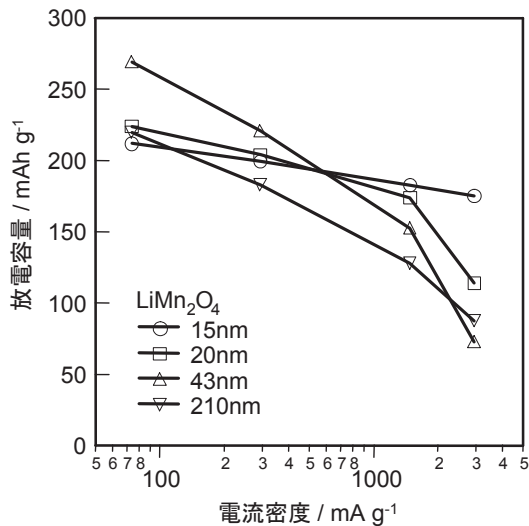


図1 LiMn₂O₄ ナノ結晶のレート特性

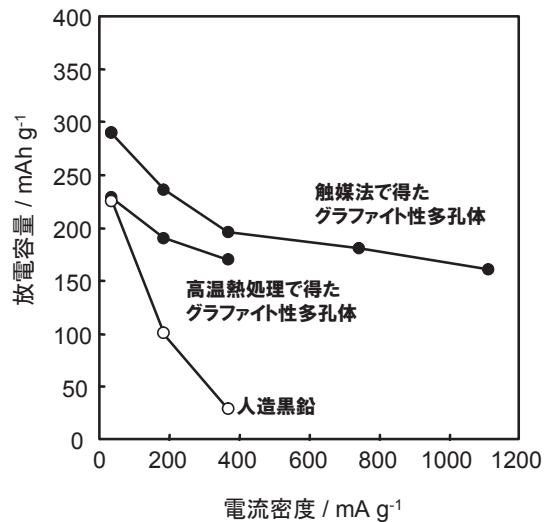


図2 グラファイト性材料のレート特性

3-2 負極材料の開発（長崎大）

(1) グラファイト性マクロ多孔体の合成と充放電特性

H20年度までの研究において、2500°C以上の高温熱処理によりグラファイト性マクロ多孔体を得ることに成功し、バルク黒鉛材料よりも優れた高速充放電特性を示すことを明らかにしている。H21年度は、触媒を用いて、低温（1500°C以下）でハードカーボン系原料からもグラファイト性多孔材料を得ることに成功した。さらに、触媒担持量や熱処理温度等の合成条件の最適化を図り、高温熱処理で得たものより高容量および高出力なグラファイト性多孔材料を得ることに成功した（図2）。例えば、1 A/g以上の高電流密度条件においても160 mAh/g以上の放電容量の発現を確認している。

(2) Si・カーボンナノ複合化手法の開発

負極材料のさらなる高容量化を図る目的でSiなどのLiホスト活物質とカーボンの複合化を試みてきたが、H21年度においてSiナノ粒子表面にナノメートルオーダーでカーボンを被覆する新手法を開発し、ナノコーティングによりSiナノ粒子のサイクル安定性が向上することを見出した。

4. 成果と今後の課題

本年度は、正極、負極材料ともに合成条件の最適化により出力・容量特性のさらなる向上を図った。正極材料はH21年度目標値以上の出力・容量特性を達成し、負極材料においても高出力化を可能にした。今後は、正極、負極材料ともにさらなる大容量化ならびにサイクル安定性の向上についても検討を進める。

(研究発表・講演等)

・学会発表 17件 ・特許出願 2件 ・誌上发表 5件

(0-11) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高容量・低コスト新規酸化物正極材料の研究開発

(独)産業技術総合研究所 秋本 順二

(株)田中化学研究所 ○今泉 純一

1. 目的

次世代クリーンエネルギー自動車用リチウムイオン電池の高エネルギー密度化・高出力密度化に資するため、リチウムマンガンスピネル並の低コストかつ資源的に豊富な元素 (Mn、Fe、Ti 等) を主体とする新規高容量酸化物正極材料を開発する。具体的には、現行の正極材料の約 2 倍 (1 時間率放電において 1000 Wh/kg (負極を Li 金属と仮定した場合)) のエネルギー密度を有し、かつ 1/20 時間率放電において 1 時間率放電の容量の 80%以上を維持する新規正極材料を見出す。最終的 (H23 年度末) には、上記性能の正極材料の品質安定化技術 (電池メーカーでの評価が可能な数 kg オーダー) を検討し小型実用単電池あたりの重量エネルギー密度 250 Wh/kg を達成し、重量出力密度 3125 W/kg を見通す高出力化技術を確立する。小型単電池の性能値より最終目標の電池パックあたり重量エネルギー密度 200 Wh/kg、重量出力密度 2500 W/kg を見通す。

2. 本年度の目標

2-1 新規酸化物正極材料の開発 (産業技術総合研究所)

層状岩塩型 Li_2MO_3 系およびトンネル構造 $\text{Li}_{0.44+x}\text{MO}_2$ 系材料について、2 時間率放電において 1000 Wh/kg のエネルギー密度を有し、かつ 1/10 時間率放電においても 1 時間率放電容量の 80%以上の容量を有する正極材料を見出すこと。5 時間率放電において -20°C においても室温の 50%以上の容量を有していること。5 時間率、室温において 50 サイクル後に初期容量の 80%を維持。

2-2 正極材料の品質安定化成技術の開発 (田中化学研究所)

上記材料系において、2 時間率放電において 1000 Wh/kg のエネルギー密度を有する正極材料を得る複合水酸化物 (前駆体) 合成基礎プロセス技術 (数キログラム/月) 及びリチウム化技術による最終生成物を得るプロセスについて検討を行う。また、得られた最終生成物の充放電特性 (エネルギー密度等) が、産総研開発品の 80%以上を確保すること。

2-3 電極素材特性評価 (産業技術総合研究所、田中化学研究所)

充放電初期特性を支配し得る因子を見出すために電極特性評価、結晶構造解析、化学組成分析、遷移金属の状態分析、形態観察、粉体特性評価等の分析を実施する。また、低温動作時の電極特性の解析と素材物性の解析を並行し低温特性支配因子を見出す。

3. 実施内容と結果

3-1 新規酸化物正極材料の開発 (産業技術総合研究所)

Li_2MO_3 系および $\text{Li}_{0.44+x}\text{MO}_2$ 系材料について、前年度に見出された材料系に対し製造条件および化学組成の最適化を検討し、導入した炭化炉等を用いて、高出力時の充放電初期特性の改善を図り、今後長寿命化の検討に値する充放電初期特性が最適化された材料系を絞り込むことを実施した。さらに導電材との複合化プロセスをより詳細に検討し、出力特性改善法を見いだすため検討を行った。 Li_2MO_3 系では、平均放電電圧向上のために、鉄およびニッケル含有 Li_2MnO_3 (Ni-FM 系: $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$) を開発した。 $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$ 組成では、2.0-5.0V の電位範囲で初期充電容量が 300 mAh/g 以上、平均電圧 3.5 V、放電容量 255 mAh/g、初期放電エネルギー密

度 884 mWh/g に達した。Li_{1+x}(Fe_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{0.4})_{1-x}O₂ 組成では、初期充電容量が 300 mAh/g 以上、平均電圧 3.7 V、放電容量 186 mAh/g に達した。これらの材料特性は、既存層状酸化物系正極に近く、鉄を酸化物正極の中で活用する上で重要である。一方、Li_{0.44+x}MO₂ 系では、田中化学研究所にて試作した複合水酸化物原料を用いて Mn/Ti の組成比の検討を行い、作製された Li_{0.44+x}MnO₂ について、電圧範囲 4.8-2.5 V の充放電試験の結果、50 サイクル後の容量維持率 82% であり、目標値(80%)を達成できた。また、Li_{0.44+x}Mn_{0.77}Ti_{0.23}O₂ は、1/10 時間率放電においても 141 mAh/g の放電容量が確保され、優れたレート特性が明らかにされた。さらに、電圧範囲 4.8-1.5 V において、初期放電エネルギー密度 899 mWh/g が確認された。

3-2 正極材料の品質安定化成技術の開発 (田中化学研究所)

原料水酸化物を合成する工程について、産総研において確立した試作条件を基本とし品質安定化に資する因子抽出・試作検討を繰り返し行い安定合成条件を見出した。それらの知見を基に3 kg/月の試作能力を備えた設備を田中化学研究所内に構築した。最終生成物であるリチウム化合物の合成技術については前述の2種の正極材料系について、以下の成果を得た。

- ・Li₂MO₃系正極材料：リチウム塩混合及び焼成工程 (2 kg/月)
- ・Li_{0.44+x}MO₂系正極材料：イオン交換及びリチウム置換工程 (1 kg/月)

これらの製造プロセスを経て得られる正極活物質の電極特性は概ね設定した目標値を達成したが、重量エネルギー密度は目標の1000 Wh/kg (@2時間率) に対し、約800 Wh/kgに留まった。

3-3 電極素材特性評価 (産業技術総合研究所、田中化学研究所)

前年度に引き続き、鉄含有 Li₂MnO₃ 系について、充放電初期特性を支配し得る因子を見出すために電極特性評価、結晶構造解析、化学組成分析、遷移金属の状態分析、形態観察、粉体特性評価等の分析を実施した。分析電子顕微鏡による構造解析では初期充放電時における酸化物イオンの役割について検討を行った。その結果、充電時に脱離した酸化物イオンが、放電時に一部活物質に戻ってきていること、その戻る割合が鉄の多い領域において顕著であった。これは今まで充電時にのみ関与するといわれてきた酸化物イオンが放電時にも関与していることを示しており、本材料系で、通常の遷移金属の酸化還元で説明できない高放電容量の発現が鉄イオン導入によって誘発された酸化物イオンによるものであることを示している点で重要である。

4. 成果と今後の課題

表 1. 新規酸化物正極材料の開発の成果と目標値の比較 (上段 Li₂MO₃ 系、下段 Li_{0.44+x}MO₂ 系)

評価項目	目標値	実績値	達成度 (%)
初期放電エネルギー密度 @2 時間率	1000 mWh/g	884 mWh/g	88%
		899 mWh/g	90%
レート特性 @1/10 時間率	80% vs. 1 時間率容量	70%	85%
		68%	85%
低温特性 (-20°C) @5 時間率	50% vs. +25°C 容量	24%	48%
		28%	56%
寿命 (50 サイクル後容量) @5 時間率	80%	74%	93%
		82%	103%

表 1 より両材料系共に、-20°C の放電特性に相当する低温特性以外は、概ね目標を達成できた。今後さらなる低温特性改善、長寿命化およびエネルギー密度向上のために作製条件、充放電条件最適化等の検討を実施する。正極材料の品質安定化成技術の開発に関して、田中化学製原料由来品の正極活物質の電極特性は、重量エネルギー密度以外は概ね設定した目標値を達成できた。電極素材特性評価に関し、分析電顕により充放電過程における酸化物イオン挙動を解析できた。

【学会発表：15 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：9 件】【広報：3 件】

(0-12) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／要素技術開発 高容量電池の研究開発

日産自動車株式会社 堀江英明

1. 目的

本研究開発の目的は、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車など電動車を実用化して広く普及させるため、高エネルギー密度の先進型リチウムイオン電池を特徴的な研究方法を駆使して開発することである。本研究開発には（１）高性能正極材料と（２）高性能負極材料という２つの要素技術の柱がある。（１）高性能正極材料のポイントは、現行のリチウムイオン電池正極材料 LiMeO_2 (Me:遷移金属)の理論限界を超える容量 (280 mAh/g 以上) を目指して、高容量化の可能性を追求することである。また（２）高性能負極材料のポイントは、リチウムイオン電池の究極の高容量負極材料と考えられる Si 系負極の、充電による３倍を超える体積膨張という難しい問題を解決し、サイクル寿命を確保しつつ高容量 (800 mAh/g 以上) を維持できるように、開発を進めることである。

2. H21 年度の目標

2.1 高性能正極材料

初期容量 280mAh/g 以上&サイクル寿命 100 回以上 (容量 80%)。

2.2 高性能負極材料

初期容量 800mAh/g 以上&サイクル寿命 100 回以上 (容量 80%)。

2.3 コンピューターシミュレーションによる材料適用性開発

高容量正極材料の計算モデル構築および充放電時におけるイオン移動を考慮した、電極表面の分子動力学法モデルの確立。

2.4 電池試作評価

セルのエネルギー密度 250Wh/kg。

3. 実施内容と結果

3.1 高性能正極材料

固溶体系正極 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M: Ni, Mn, Co)の容量とサイクル耐久性の両立に向け、未だ完全には解明されていない高容量発現機構の解析結果をフィードバックしながら最適な材料組成の探索を行った。その結果、一部の組成領域において 285mAh/g 以上の高い容量を発現することを見出した。これらの高容量組成領域における代表組成を選び、サイクル耐久性試験を実施した。結果を図 1 に示す。図にはサイクルを多数繰り返すための 1/2C レートにおける放電容量（維持率で表示）と、容量確認のために行った 1/12C レートにおける容量を同時に示してある。100 サイクル後の容量維持率は 85.9%であった。

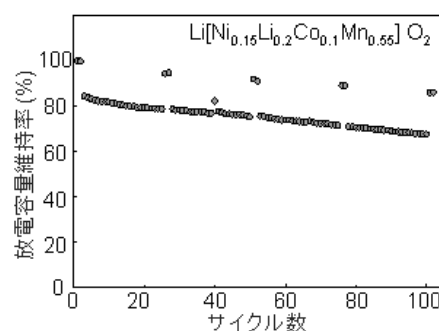


図 1. サイクル耐久性
電圧範囲: 2.0 - 4.8 V
電流密度: 1/2C, 1/12C レート
温度: 300K

3.2 高性能負極材料

本研究では、Si 系負極で問題となる、充放電前後での体積変化や、活物質表面での電解液成分

の分解反応を緩和、抑制していくために、電池レベルで課題を抽出し、その改良方策を探索した。充放電初期においては、粒径が小さいほどサイクル特性が改善することが分かった。Si 系負極では、特に充放電サイクル初期における劣化が激しいが、汎用的に用いられているバインダーである PVDF に代わって、機械的特性に優れるポリイミドなどの高強度バインダーを用いることで充放電サイクル初期における急激な劣化が抑制されることが分かった。電解液中の Li 塩として LiTFSI を、添加剤として VC、含フッ素化合物を採用することでサイクル特性が向上することを見出した。これらの改良アイテムのうち、Si 粒子の小粒径化、およびバインダーの改良によりサイクル特性が顕著に向上した。結果を図 2 に示す。以上の対策アイテムを纏め上げ、最適な電極を作製することにより初期放電容量 2000mAh/g 以上、100 サイクル後の容量維持率 85~96% を達成した。

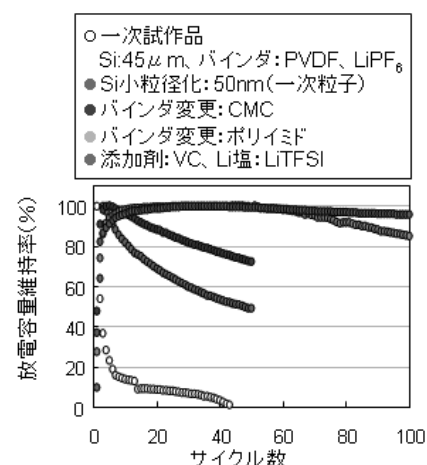


図 2. サイクル耐久性

電圧範囲: 2.0 - 10 mV
電流密度: 1/12C rate
温度: 300K

また、Si 活物質表面の無機物などによる被覆や、コンビナトリアル実験手法で見出した異種金属との合金化により、大幅にサイクル寿命が伸びることを見出した。

3.3 コンピューターシミュレーションによる材料適用性開発

固溶体正極材料は、実験による原子レベルの構造解明が進んでいるが、未だ観測困難な、より詳細な原子レベル構造、現象の解明が必要である。我々は実験結果から示唆された現象の内、充電・放電それぞれの状態の結晶構造、充放電過程における結晶内での遷移金属原子の移動、Li+ 挿入脱離に伴う電荷補償の鍵を握るとされる酸素 2p 軌道電子のポピュレーションの変化に着目し、それぞれのシミュレーションに最適な第一原理計算手法を選定し、モデル構築を行った。

有効遮蔽体 (Effective Screening Medium; ESM) 法を第一原理計算プログラム OpenMX に導入し (OpenMX+ESM)、より現実的かつ大規模な電気化学系モデルの第一原理計算を可能にした。本計算プログラムを用いて、Si 系活物質とプロピレンカーボネート (PC) の界面を対象とし、第一原理 MD 計算を実行し、本シミュレーションツールの有効性を確認した。

3.4 電池試作評価

上記の検討結果から最適な電池仕様を選定し、コインセルを試作し充放電特性の評価を行った。コインセルの仕様と同等の車載用大型ラミネートセルを作成したことを想定した換算値で見ると、初期エネルギー密度は 250Wh/kg に達し、その後も比較的良いサイクル耐久性を示した。

4. 成果と今後の課題

今年度は、正極材料、負極材料共に性能目標を達成し、それらを組み合わせたセルとしての目標を達成することができた。本研究の成果に関して、平成 21 年度は特許出願 6 件、学会発表 12 件を行った。

今後の課題は、本成果を実用化していくための更なる性能向上である。そのために、これまでに構築した研究開発ツール (充放電反応における活物質の結晶構造変化の原子レベルでの観察、コンビナトリアル実験手法、計算科学による理論解析等) を積極的に活用し、問題解決にあたる。

(0-13) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／実用化・要素技術開発 新型ニッケル水素電池の研究開発

川崎重工業（株） ○ 石川 勝也

1. 目的

風力発電や太陽光発電のような新エネルギーは、エネルギー自給率の向上や地球温暖化防止に資するほか、分散型エネルギーシステムとしてのメリットも期待できる貴重なエネルギー源であり、国の長期需給見通しでは、2030年までに電力供給の10%相当の導入を目指している。一方で、これら新エネルギーは、自然の影響を受けやすく出力が不安定な電源であり、電力系統にこのように大量に連系した場合、周波数の維持だけでなく、火力発電などの集中型電源の運用にも大きな支障をきたし、電力系統の運用が困難になることが予想される。本プロジェクトにおいては、蓄電部本体及び蓄電システム等の技術開発を行うことにより、風力、太陽光等新エネルギーの出力変動に伴う電力系統への悪影響を回避することを可能とし、新エネルギー導入目標の達成を加速することを目的とする。

2. H21年度の目標

①高性能・低コスト化技術の開発

- ・200Ah級モジュール（積層電池）のコストダウンを図るとともに風力平滑化実証に向け実証機を開発する。

②耐久性向上技術の開発

- ・単セルレベルの繰り返し充放電試験を実施し、長期耐久性を検証する。

③セル・モジュールの量産化技術の開発

- ・電極製造プロセスの改良を行い製造コストの低減を図る。

④MW級蓄電システムの設計・製作

- ・蓄電システムの制御方法の最適化検討を行うとともに、蓄電システム実証機を製作し、風力発電サイトに設置する。

3. 実施内容と結果

①高性能・低コスト化技術の開発

設計面および製造面からインサート成形セルの改良を行い、寸法精度等の改善並びに40%のコストダウンを図った（図1）。またこれまでの成果を集約して実証機モジュールとして177Ah×10セル積層電池を開発した。



図1 改良型インサート成形セル

②耐久性向上技術の開発

小型密閉電池による長期耐久試験にて10,000サイクル以上の耐久性を確認した（図2）。またインピーダンス解析等により電池劣化原因の解明に取り組み、電極の前処理による耐久性向上効果を見出した。

③セル・モジュールの量産化技術の開発

活物質スラリー分散・塗布技術、塗布シート乾燥技術など電極製造技術の大型化・連続化を

図るとともに、セル、モジュールの組み立て技術の効率化、自動化について検討した。

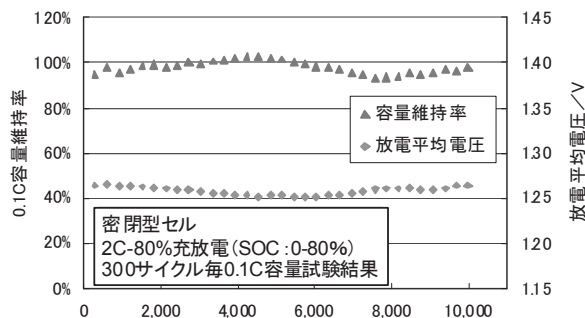


図 2 耐久試験実施状況

④MW 級蓄電システムの設計・製作

要素技術開発で開発した新型スタックの設計データ、安全性評価データを取得した。このモジュールを用いて 100kW 級蓄電システムの運転を継続し、出力安定化制御方法、運用手法の最適化検討を行った(図 3)。また実証機 48 モジュールからなる実証システムの設計製作を行い、風力発電サイト(秋田県由利本荘市西目町)に設置した(図 4)。

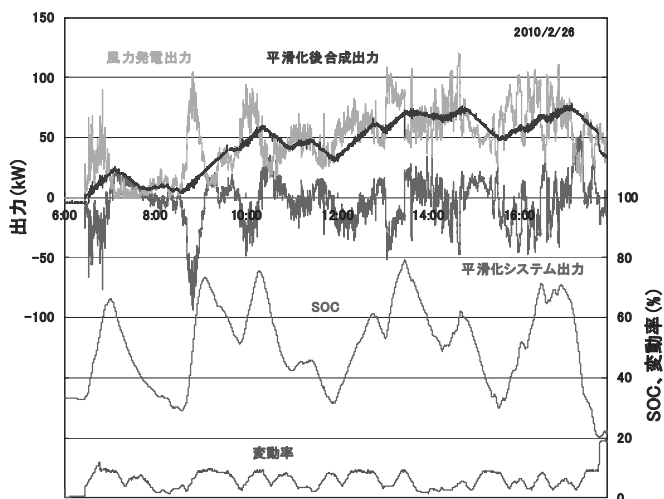


図 3 出力平滑化試験結果の一例



図 4 実証機モジュール設置状況

4. 成果と今後の課題

平成 21 年度の目標については、上記のとおりほぼ達成することが出来た。今後はプロジェクトの最終年度にあたり、実際の風力発電設備に当該電池を適用し平滑化の効果を実証するとともに、耐久性やコストについて所期の目標が達成可能であることを明らかにする。なお、平成 21 年度の成果については学会発表(5 件)を行ったほか、近々特許出願(1 件)を行う予定である。

今後の課題としては、下記の項目があげられる。

- ・要素技術開発では、当該電池の耐久性について加速試験を含めた評価を行い 10 年以上の見通しを得るとともに、電池性能の更なる改良に取り組む。
- ・実用化技術開発では、前記の蓄電システムによる実証を行うとともに、量産時の製造コストを評価する。

(0-14) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／実用化・要素技術開発 新エネルギー・電力事業用リチウムイオン蓄電システムの 高性能・低コスト化の研究開発

北陸電力株式会社 駒見 慎太郎 ○堀田 剛
エナックス株式会社 近江谷 雅人 門脇 宗広

1. 目的

風力発電や太陽光発電など、自然エネルギー源の出力平滑化に加え、電力系統安定化（影響緩和）機能を有する蓄電システム技術を確立する。蓄電デバイスにはリチウムイオン二次電池を採用し、電池部材レベルにおいて「低コスト化」「高性能化」を実現するための研究開発を行う。

2. 平成 21 年度の目標

平成 21 年度の目標は、コストダウンを目的とした新規開発セルの安全性・性能を評価・改良し、実証試験用システム(実証機)への適用セル仕様を決定し、BMS(バッテリーマネージメントシステム)と組み合わせモジュールを製作する。また、コンバータ盤についても実証機を製作し、機能を確認する。新規負極材電池については 20Ah 級セルの開発を目指し、試作・性能評価を実施する。

3. 実施内容と結果

(1) 要素技術開発

① 負極材・集電材の研究開発（エナックス、岩手大学・日下レアメタル研究所）

ニオブ添加チタン酸リチウム(LTO)製造のため、炭素源変更、合成工数の削減、窒素ガスの採用、リチウム含浸固相法の採用により、低コスト且つ 170mAh/g (レート：1C)の容量を持つ LTO を開発した。また 1Ah までの LMO-LTO のラミネートタイプセル開発も完了した。

② 正極材の研究開発（エナックス、福井大学・日下レアメタル研究所）

硝酸溶液法によるアルミニウム添加マンガン酸リチウム(Li(A1)MO)製法について最適化を行い、NO_xガスの回収プロセス合理化を行う事で硝酸回収率 95%の達成と最大で 130mAh/g の容量を持つ Li(A1)MO を開発した。

③ 高性能・長寿命化に資する研究開発（エナックス）

活物質および電極製造プロセスの見直しの結果、セル全体のコストを 10% 削減した。また安全性向上を目的とした 20Ah 級セルの設計見直しを行い、過充電、釘刺、外部短絡、圧壊、加熱、過熱、振動、衝撃試験の安全性試験項目において判定基準をクリアした。

④ 電池モジュールの研究開発（エナックス、ワイ・デー・ケー）

平成 20 年度に開発した 25kWh 試作機によるソフトウェア検証で構築した機能を元に 50kWh モジュール×2 セットの BMS と 3 直列パックの製作を完了した。また 2 並列セルの圧入機ラインの構築、2 並列セルケース組立時のスペーサー追加により組立工程の最適化を行った。

⑤ 蓄電ユニットの研究開発（北陸電力・ニチコン草津）

実証試験用コンバータ盤(70kVA×2 基)、分電盤、計測盤を製作し、電池モジュール(50kWh)と組み合わせて動作試験(高調波測定、発電出力平滑化等)を実施した。その結果、全て正常であった。また、充放電効率測定の結果、充電効率は 92.3%、放電効率は 92.8%となり、電池側の効率が 93.4%以上であれば、最終的なシステム効率 80%以上が見込まれる。

(2) 実用化技術開発

① 電池システムの研究開発（エナックス）

製造工程の最適化により、良品率を 82%まで向上させた。良品率の向上、水系塗工の採用、各種材料の低コスト化及び最適化に伴う歩留り改善によりセルコスト 15%の削減を達成した。なお電池特性としては従来仕様の PVDF 系と同等の性能を達成した。

② 蓄電システムの研究開発（北陸電力）

実証試験での運転方式は、平滑化運転、スケジュール運転、蓄電池試験用パターン運転、メンテナンス運転の 4通りとし、通常運転となる平滑化運転とスケジュール運転に対して、Ramp rate Limitation 制御、FRT・DVS 制御などの制御・機能を組み込んだ。

③ 電池制御システムの研究開発（エナックス、ワイ・デー・ケー）

実証試験において、50kWhモジュールを構成する24パック各々のパック電圧、セル電圧、セル温度およびコマンドデータを遠隔で収集して解析するため、インターネット経由の遠隔データ収集装置の試作機を開発し、データ収集が可能な事を確認した。

④ 改良 LMO 正極材料の低コスト量産技術の開発（エナックス、日下レアメタル研究所）

改良 LMO である Li(Al)MO の製造工程を検討し、低コスト原料の採用、有機酸から硝酸への溶媒変更、硝酸の回収及び再利用（効率95%）を採用した噴霧熱分解法（硝酸法）により、Li(Al)MO 製造工程コストの18.4%削減、二酸化炭素発生量13.4%の削減を達成した。

4. 成果と今後の課題

開発した材料系の各要素技術について、20 A h セルにて性能検証を実施し、実証システムに組み込む電池を確定し、コンバータ盤と合わせて実証機を製作した。平成 22 年度には、北陸電力(株)志賀風力発電設備に 100 k W h システムを設置して、出力平滑化や電力系統安定化機能等の実証試験を行う予定である。

【学会発表：17 件(電気学会、電池討論会他)】、【特許：4 件】、【誌上发表：1 件】【広報：2 件】

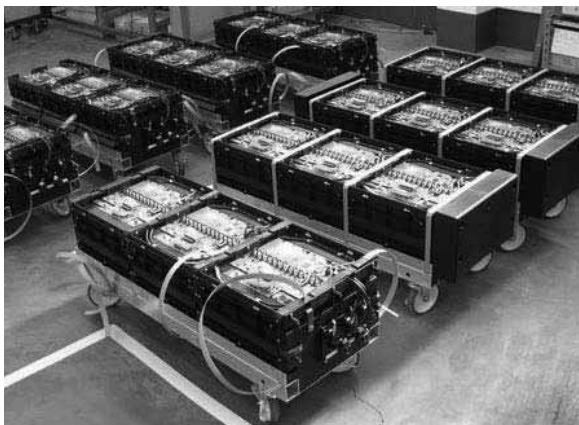


図1 製造中の実証試験用3連(直列)パック



図2 実証機コンバータ盤、分電盤、計測盤

(0-15) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／要素・実用化技術開発 リチウム二次電池による系統連系円滑化蓄電システムの研究開発

九州電力株式会社 足立和之 和田好広
三菱重工業株式会社 ○久留長生 橋崎克雄

1. 目的

系統連系円滑化システム向けとして昨年度までに開発した大型リチウム二次電池の安全性評価、寿命評価、低コスト化、及び制御システムを含むユニット化技術の確立に取組むと共に、系統連系円滑化蓄電システムの基本単位となる 100kWh 級ユニット電池を構築する。

2. 本年度の目標

H20 年度までの開発で、単電池の目標である重量エネルギー密度 100~110Wh/kg、充放電レート 0.5~1C (瞬時 2C) は達成し、ユニット化に必要な制御システム (電池監視回路、充放電装置) の基本設計も完了した。H21 年度は以下を目標に、将来的な量産対応 (低コスト化、製造プロセス簡素化) に向けた単電池の改良と、システム化技術構築に取組む。

- ・ セルの安全性：過充電、過放電下でも破裂・発火のないこと
- ・ セルの予想寿命：風力発電設備実機データに基づく負荷条件で予想寿命 10 年
- ・ フィールド試験向け 60kWh 級ユニット×2 並列の製作、および制御ロジックの事前検証
- ・ 風力・太陽光発電向け系統連系円滑化蓄電システム仕様確立

3. 実施内容と結果

(1) 各構成材料の高性能化・低コスト化 (三菱重工業株式会社)

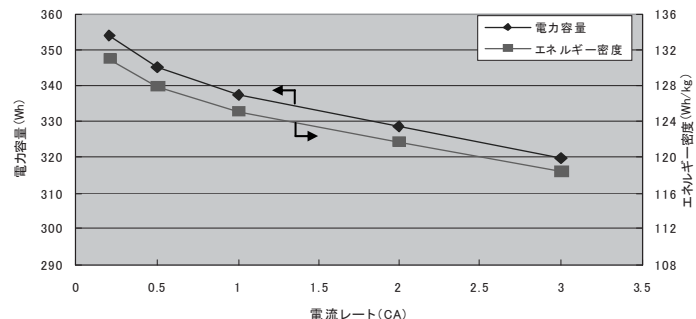
H20 年度の電池仕様を基に、安全性及び寿命の向上を図り、かつ将来的な量産対応 (低コスト化、製造プロセス簡素化) も考慮した電極・電解液組成及び電池構成部材の改良を図った。

(2) セルおよびモジュールの製作・評価 (三菱重工業株式会社、九州電力株式会社)

(1) の結果に基づき、表 1 に示す諸元にて改良セルを試作・評価した。性能評価の結果、試作セルは 125Wh/kg@1C のエネルギー密度を有することを確認した (図 1、表 1)。また、高温加速試験の結果をアレニウス則でプロットすると、常温で約 10 年の寿命が予測された。更に過充電試験及び強制放電試験にて破裂・発火無しを確認すると共に、UN 勧告条件を模擬した各種安全性試験にて安全性を確認した。

表 1 セルの諸元

電池寸法(mm)	116W×66.5D×175H
電池重量(kg)	2.7
電圧範囲(V)	3.1~4.15
平均電圧(V)	3.8
電池容量(Ah)	91@1C



また、セルを 4 直列したモジュール電池を製作し、表 2 に示す初期特性を得た。

図1 セルの放電レート試験結果

(3) モジュール化のための検討

(三菱重工業株式会社)

H20年度までのモジュール構造に関して、屋外設置及び大電流充放電時の温度挙動について計測及び解析を行い、モジュール温度管理としてモジュールへのファン設置等の構造の改良を行った。



図2 モジュール電池の外観

表2 モジュール電池の諸元

寸法(mm)	160×262×238
重量(kg)	12
運用電圧(V)	12.4~16.6
平均電圧(V)	15.2
電気容量(Ah)	91@1C
電力容量(Wh)	1380@1C
エネルギー密度(Wh/kg)	115

(4) ユニット化の検討及びユニット制御方法の適正化(三菱重工業株式会社、九州電力株式会社)

H20年度に製作した100kWh級ユニットにおける監視回路及び直並列構成の課題を抽出し、60kWh級ユニット向けに改良を加え、製作した。図3に監視回路の制御ブロック図、図4にシステム全体の制御ブロック図を示す。直並列構成については、多並列チョップと多並列インバータが混在する中で電力平滑化制御と電池間の電圧バランス制御が行える事、インバータ並列時の系統連系保護動作他問題が無い事等を確認できるよう60kWh級ユニット(2並列チョップ)×2並列インバータの構成とした。また、システムに反映した制御ロジックにおけるシミュレーションにおける事前検証を実施、各機能の性能を確認した。

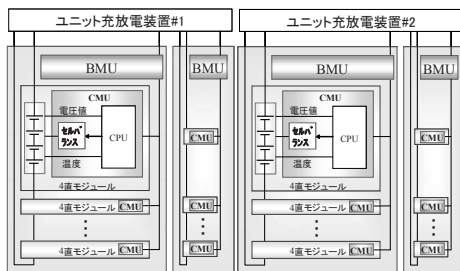


図3 監視回路の制御ブロック図

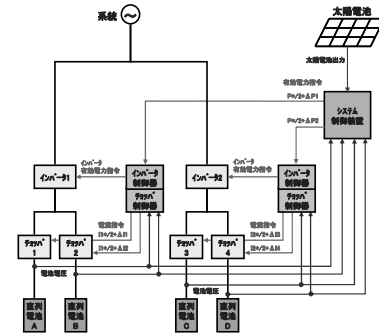


図4 システム全体の制御ブロック図

(5) 風力発電設備・太陽光発電データ取得・解析および寿命評価等電池の性能試験方法の検討

(三菱重工業株式会社、九州電力株式会社)

三菱重工業株式会社・諫早太陽電池工場、九州電力株式会社設置の太陽光発電設備にて発電データの計測を実施。蓄積したデータをもとにした太陽光発電電力の平滑化制御シミュレーションにより、蓄電池の入出力及びSOC予測解析を実施した。また、蓄積したデータをもとに蓄電池システムの放電時間の選定、充放電方法を検討し、性能試験方法を試作、充放電試験方法の一方案を確立した。

(6) 風力・太陽光発電向け系統連系円滑化蓄電システムの検討 (三菱重工業株式会社)

太陽光発電設備向け系統連系円滑化蓄電システムの検討を実施した。太陽光発電向け大容量インバータの単機容量(500kW)を考慮したインバータ・双方向チョップの多並列化によるシステムの大容量化を検討するとともに、多並列双方向チョップ間および多並列インバータ間における電圧バランス制御ロジックの検討を実施し、系統連系蓄電システム仕様の一方案を確立した。

4. 成果と今後の課題

H21年度は、系統連系円滑化システム向け開発電池の安全性・耐環境性と寿命の目標達成と、60kWh級ユニット×2セットの製作を行った。H22年度は、製作した60kWh級ユニット×2セットにおける実フィールドでの検証を通じ、系統連系円滑化蓄電システムの実用化の目処付けに取組んでいくこととしたい。

*研究発表・講演：5件、特許：1件(出願)

(0-16) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／要素技術開発 電力貯蔵用アドバンスドLiイオン電池の研究開発

株式会社 日立製作所 ○河野 一重 西村 勝憲 山田 真治

1. 目的

エネルギー密度が高く、蓄電にとまなう電池の充放電エネルギー変換効率が高い、電力貯蔵用Liイオン二次電池を開発し、環境調和型社会の創生に寄与する。

2. 本年度の目標

- ・電池材料の開発：表面改質によるMn溶出抑制とサイクル寿命向上
- ・電池仕様の検討・評価：黒鉛系負極の合剤組成の最適化によるサイクル寿命向上
- ・単電池の設計及び評価：8Ah級電池のサイクル寿命特性の検証（3000サイクル実証）
5kWモジュールの設計確立
- ・電池運転制御システムの開発：モジュール制御回路一次試作

3. 実施内容と結果

① 電池材料の開発(日立製作所)

表面被覆スピネルMnを用い、0.8Ah級モデル電池でMn溶出抑制による寿命改善効果を検証した。45°C・0.5CA(SOC10~90%)の充放電試験において、1000サイクル経過時点で表面被覆スピネルMnを用いた電池は容量維持率が4ポイント改善した(図1)。また、表面被覆スピネルMnのkg作製方法について検討し、従来の浸漬方法と同等のMn溶出量60%低減を確認した(図2)。

② 電池仕様の検討・評価(日立製作所・新神戸電機)

接着強度を向上した黒鉛系負極の寿命改善効果を検証した。45°C・0.5CA(SOC10~90%)の2000サイクルの充放電試験を行った結果、負極組成を最適化した電池は21ポイントの改善、負極組成の最適化に加え、バインダを変更した電池では32.1ポイントの改善効果を確認した(図3)。電解液の添加剤量の予備検討を実施した結果を図4に示す。電解液の添加剤量を1.3で容量維持率が1.7ポイント、2.3で3.5ポイントの改善効果を確認した。

③ 電池の設計及び評価(新神戸電機)

8Ah級モデル電池を用いて寿命特性評価を実施した。電極の仕様は、スピネルMn/非晶質炭素(SN1)、混合系正極材料/非晶質炭素(SN2)、スピネルMn/混合系負極材料(SN3)、混合系正極材料/黒鉛負極(SN4)である。サイクル試験条件は、共通基盤研究で実施しているSOC10~90%で25°C・0.5CAの定電流とした。サイクル試験前の電池容量を100%とし、200サイクル毎の容量維持率を図5に示す。いずれの電池(SN1~4)においても、3000サイクル後の容量維持率が61%以上であり、寿命判定基準である初期容量維持60%を超える事を確認した。SN2電池は、4000サイクル後においても放電容量維持率が87%以上と最も高いことが確認され、H22年度も継続評価を実施する。

さらに5kWモジュールの1次設計を実施した。モジュールは、耐震強度を設計パラメータとし、電力貯蔵用電池規定(JEAC5006)を基準とし振動試験を行った。5kWモジュールモデルの外観を図6に示す。試験の結果、静的水平震度0.5Gの2倍に相当する1.0Gを水平2軸(X方向、Y方向)についてそれぞれ1時間の振動を加えた後、外装ケースの異常、電池接続部の異常が無いことを確認した。設計モデルの体積エネルギー密度は135kWh/m³と推定され、本研究の目標

である 50~200kWh/m³ を達成できる見通しを得た。

④ 電池運転制御システムの開発(日立製作所)

BPC(バッテリーパックコントローラ)のソフトウェア処理手法を確立した。BPC の起動時に取得すべきパラメータと多直列電池を一括管理に必要となる電池データの入力処理方法などを検討した。さらに、SOC 演算処理モデルのソフトウェア化に着手し、SOC 演算処理モデルと開発したソフトウェアの両出力が一致したことにより、SOC 演算処理ソフトウェア基本動作を確認した(図 8)。さらに BPC の回路基本設計を行った。各種充放電パターンに対して対応可能にするために、電池測定回路にはデータ入力範囲とデータ検出精度を可変にできるカスタム IC を採用した(図 8)。また、BMC(モジュール制御回路)の各種回路の詳細設計を行い、試作基板を完成させた(図 9)。

4. 成果と今後の計画

- 1) 成果：8Ah 級電池寿命評価：4000 サイクル実証、5kW モジュール一次設計完了
【学会発表：4 件】、【特許：3 件出願、4 件準備中】
- 2) 今後の予定：5kW モジュールの試作・実証。電池劣メカニズムの解明。

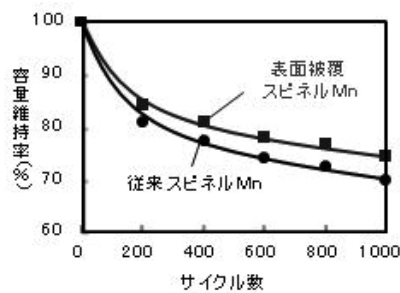


図1 スピネルMnの表面被覆の影響

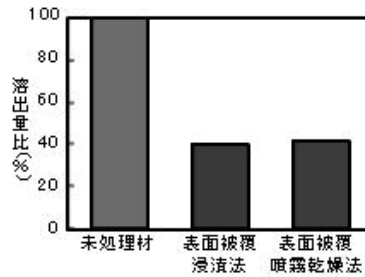


図2 Mn溶出量比較

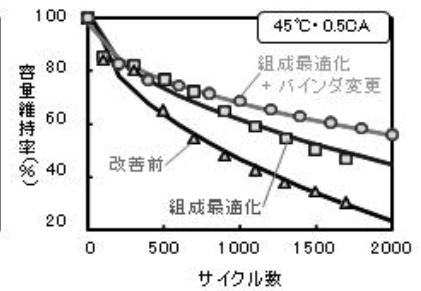


図3 黒鉛負極の改良効果

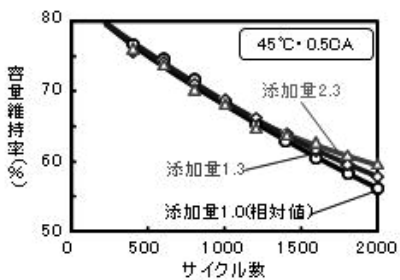


図4 電解液添加量の効果

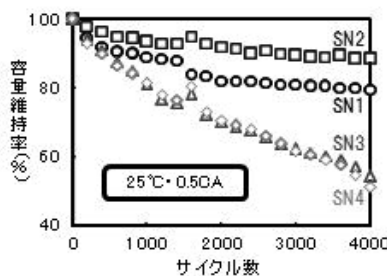


図5 8Ah級セルの寿命特性



図6 5kWモジュールモデル

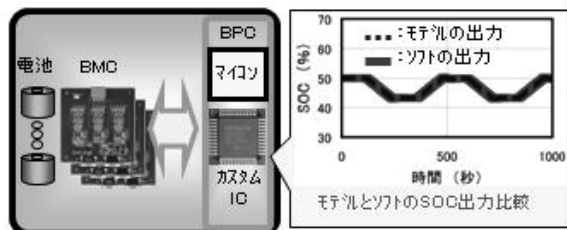


図8 BPC用のSOC演算処理ソフトウェア基本動作確認結果

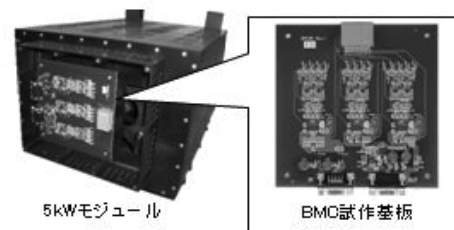


図9 モジュール用BMC外観

(0-17) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／要素技術開発 高エネルギー密度を有する新型電気二重層キャパシタ 及びその蓄電システムの研究開発

日清紡ホールディングス株式会社 野津龍太郎

1. 目的

新エネルギーに対応できる蓄電システムとして、「高い充電エネルギー効率を維持しつつエネルギー密度と寿命性能を向上させた電気二重層キャパシタ(以下キャパシタという)」と「高いエネルギー密度を有する化学二次電池」の特長を兼ね備えた、耐用年数 10 年相当およびコスト 4 万円/kWh を満足する「ハイブリッド化した組電池システム」を開発する。

2. H21 年度の目標

H20 年度までの結果を受け、風力発電に向けた化学二次電池-キャパシタのハイブリッド組電池を開発するために H21 年度の目標を下記の通り設定した。

- (1) ニッケル水素電池との組電池性能を向上し得るキャパシタセルの仕様を決定する
- (2) 新型容器を用いたキャパシタセルを試作し、量産プロセスの検討を行う
- (3) (1)、(2) にて決定した仕様でキャパシタセル及びモジュールを試作し、ニッケル水素電池との組電池性能を調査する
- (4) 耐用年数 10 年相当およびコスト 4 万円/kWh を期待し得るニッケル水素電池とキャパシタの組合せおよび制御方法を見出し、組電池の仕様を決定する
- (5) (4) で決定した仕様をもとに 3kWh 級ニッケル水素電池-キャパシタ組電池を試作し、風力発電を想定したモデル充放電パターンにおいて性能評価を行う

3. 実施内容と結果

3-1 高エネルギー密度および低コストキャパシタ開発 (1) (2) (3)

キャパシタの高エネルギー密度化に寄与する電解液および活物質を用いて、種々の仕様でキャパシタセルとニッケル水素電池の組合せについて検討した。

高エネルギー密度仕様のキャパシタ および高出力密度仕様のキャパシタとニッケル水素電池の並列組電池において、高電圧における内部抵抗が小さい高出力密度仕様のキャパシタがニッケル水素電池に流れる電流を低減させ組電池の寿命延命への効果が大きかったことより表 1 の構成でセル仕様を決定した。

また、前年度に引き続きキャパシタの低コスト・量産化に適する新型セル容器を設計・試作した。容器の封口体(フタ)および下ケースの溶接部の寸法精度を向上させ、溶接条件を最適化し試作不良を大幅に低減した。

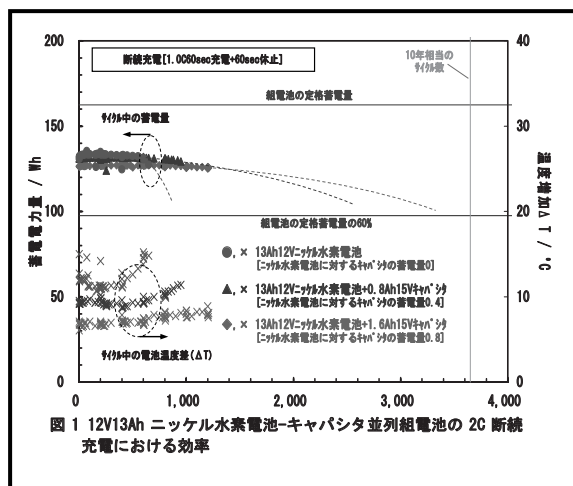
本容器を用いた新型キャパシタセルおよびそれを直列接続した新型キャパシタモジュールを試作し、3-3 の組電池に搭載した。

表 1 H21 年度検討によって決定したキャパシタセル仕様

項目	仕様
静電容量	900F
DCIR@25°C	1.2mΩ
定格電圧	3.0V
体格	高 103×幅 100×奥行 12mm
質量	180g

3-2 12V ニッケル水素電池-キャパシタ並列組電池のサイクル寿命検討 (4)

H20 年度の単セル評価に引き続き、13Ah ニッケル水素 10セル直列モジュールと従来キャパシタの並列組電池の風力を想定した寿命性能¹⁾ 評価を行った。1Cで60秒充電+60秒休止を繰り返して充電状態10%から90%まで充電する断続充電パターンにおいては、ニッケル水素電池と組み合わせるキャパシタの蓄電容量比0.8である並列組電池のサイクル寿命がニッケル水素電池単独モジュールより延命し、10年相当を期待し得ることが分かった(図1)。




この結果を反映し、3-3で試作する3kWh組電池を設計した。

3-3 風力を想定した充放電モデルパターンにおけるニッケル水素電池-キャパシタ組電池のサイクル寿命評価および3kWh級並列組電池の試作 (5)


H20年度に広範囲な自然エネルギー発電を吸収し得るニッケル水素電池-キャパシタ並列組電池(NC1)および独立キャパシタ(C2)を搭載した組電池の風力発電をモデル²⁾とした充放電パターンにおけるサイクル寿命評価を行った。NC1およびC2の両者は約1,500サイクルまで初期の蓄電エネルギーを維持したまま進行中である。

風力発電の簡便なシステム構築のために3-1および3-2を反映し、状態監視制御を搭載した3kWh ニッケル水素電池-キャパシタ並列組電池を試作した。本組電池は第一回国際二次電池展(バッテリージャパン, 2010年3月)に出展した。



組電池システム仕様

項目	仕様
蓄電容量	3kWh
電圧範囲	80V-120V(定格100V)
蓄電電容量	30Ah
サイズ	W 600mm D 900mm H 1,600mm
重量	約140kg
効率	90%(15A充電時)
耐用年数	10年(見込み)



制御・監視部
75F120Vキャパシタ
30Ah100Vニッケル水素電池

図2 21年度にて試作した3kWhニッケル水素電池-キャパシタ組電池システムの外観写真および組電池仕様

4. 成果と今後の課題

ニッケル水素電池との組電池性能向上に寄与し得るキャパシタセル仕様を決定し、開発した新型セル容器を用いたキャパシタセルおよびモジュールを試作した。ニッケル水素電池10セルモジュールとキャパシタモジュール並列組電池のサイクル寿命を評価し組電池の仕様を決定しさらに充電制御方法を見出した。新型キャパシタモジュールおよびニッケル水素電池との組合せ仕様を反映した3kWh並列組電池を設計・試作した。

H22年度は、試作した組電池で実運用を想定しながら寿命評価すると共にコストを試算し、4万円/kWhに目処をつける。

【学会・論文発表：2件】、【研究会・セミナー講演：3件】、【特許：2件】、【誌上发表：7件】

参考文献

- 1) Y. Kobayashi, et. al, *Proc. 49th Battery Symp. in Japan*, pp. 340 (2008).
- 2) H. D. Battista, et. al, *J. Power Sources*, **155**, pp. 478 (2006).