

(0-18) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／共通基盤研究 海外における系統連系円滑化蓄電システムの市場動向

株式会社三菱総合研究所 ○岩崎裕典、中島健二、長谷川功

1. 目的

系統連系円滑化蓄電システム技術開発／共通基盤研究では、本技術開発で開発する3種の蓄電技術のコスト、寿命、安全性、性能の4つの項目についての評価手法を開発している。

このうちのコスト評価手法の開発においては、量産化効果に影響する年間生産量との対応を想定するために、国内のみならず海外も含めた MW 級大型蓄電システムの市場動向を把握した上で推定を行なう。

2. 本年度の目標

海外市場の需要推定を行うために、風力発電や太陽光発電の導入が進んでいる欧州、米国および中国における MW 級大型蓄電システムに関連する政策や研究支援、発電事業者等の動向などを把握する。

3. 実施内容と結果

①欧州における MW 級大型蓄電システムの市場動向

主に風力発電の導入に伴い、電力貯蔵の必要性が EU 大で認識されるようになったものの、系統運用の観点から、どの程度の規模の電力貯蔵システムをどのような用途で活用することが望ましいかという点については、これから本格的な検討が進められる段階である。2009年11月には EU の 11ヶ国の関係者と欧州委員会の DG JRC、DG RTD、DG TERN が参加し、エネルギー貯蔵に関するワークショップを開催し、欧州委員会に対して「2020年までの戦略的プログラムの作成」「FP7での実証研究や R&D の実施」「産業界主導での情報交換組織設立の支援」などを提言。これらの実現に向けた活動が活発化している¹。

欧州における MW 級蓄電システムの主要用途としては、系統安定化対策として数秒～15分程度の変動に対応する短偏差調整力や瞬動予備力としての活用が挙げられる。ドイツの Evonik 社では、系統安定化用途向けの 1MW・700kWh のリチウムイオン電池を 2012年目途に開発中である。また将来の蓄電システム需要が、ドイツ国内だけで数百 MW に達するとの試算も示されている。フランス EDF でも系統安定化用途などで利用した場合の経済価値等の分析を始めており、今後複数用途での活用を検討するとしている。また英国の EDF エナジー社も NAS 電池のアンシラリーサービス用途としての活用の研究を開始した。

また離島での需給調整用途としての活用も挙げられ、フランス、スペイン、英国、デンマーク等で、実証研究等が進められている。

なお、風力発電の余剰電力対策としては、主に北欧やアルプスの揚水発電、CAES、連系線の増強などによる対応が、蓄電規模や経済性の観点から有力視されている。

②米国における MW 級大型蓄電システムの市場動向

米国では、州ごとに再生可能エネルギー導入目標が設定されている上、地域間の導入量に大きな差があるため、地域別の分析が不可欠である。現在のところ再生可能エネルギーの大量導入に伴う電力貯蔵の必要性やその必要量は ISO/RTO²レベルで検討がなされている。この中でもカリ

¹ <http://setis.ec.europa.eu/consultation/workshops-hearings/storage-workshop>

² ISO : Independent System Operator (独立系等運用者)、RTO : Regional Transmission Organization (地域

フォルニア州、PJM 地域³、ニューヨーク州、テキサス州は再生可能エネルギーの導入割合が高く、電力貯蔵のニーズが高い。

特にカリフォルニア州の場合、州 RPS プログラムにおいて、2010 年に再生可能エネルギーによる電力供給を全体の 20%、2020 年には 33%にするという高い目標が掲げられているため、系統安定化対策についての関心が高い。例えば電力事業者であるサザンカリフォルニアエジソン社では、風力発電の系統連系円滑化のために、8MW のリチウムイオン電池を用いた実証を開始した。またパシフィックガスアンドエレクトリック社では、将来的に自社供給区域において（概算であるが）数 GW の予備力容量（regulation capacity）が必要になるとの分析をしている。

なお、米国では 2009 年秋に米国再生・再投資法に基づくスマートグリッド・エネルギー貯蔵関連実証プロジェクトが採択され、系統安定化に用いる MW クラスのエネルギー貯蔵システムの実証研究（計 16 件）が本格的にスタートしている。

③中国における MW 級大型蓄電システムの市場動向

中国では近年風力発電の導入が著しい。2009 年末の連系は 16GW であるが、2020 年には累積で 100GW 以上の導入可能性も示唆されている。

そのような中で、非ピーク時の発電をピーク時に使用することを想定して、大型の蓄電システムが検討され始めている。現在、蓄電システムを系統連系している事例はないが、蓄電システム自体の技術開発や再生可能エネルギーと蓄電システムを用いた実証研究が検討されている。蓄電システムの中でも蓄電池への注目度は高く、新興企業等の開発により価格は急速に低下していくと考えられている。実証研究は中国国家電網公司が中心となって進めており、風力発電 500MW、太陽光発電 100MW に、蓄電池 110MW を併設する“張北プロジェクト”を現在計画中である。

また、風力発電については風力発電連系技術規定によって発電電力の許容最大変化量を規定しており、発電事業者側にも蓄電システムを活用した変動抑制ニーズが発生する可能性がある。

表 1 世界における MW 級蓄電システムの用途別検討状況

用途	役割	概要	時間容量	検討状況*			
				日	欧	米	中
主に再生可能エネルギー用途	余剰電力対策	再生可能エネルギー導入によって発生する余剰電力を蓄電する。	1~4h	○	△	-	□
	下げ代不足対策	（主に風力）需要最小時に、供給力過剰（下げ代不足）にならないように調整する。	1~4h	○	○	○	△
	タイムシフト	供給側でオフピーク時の安い電力を蓄電池にピーク時に放電。	1h~7h	○	-	○	△
	バックアップ電源	RE の予測と組み合わせることで kW 価値を上げる。	1h~12h	○	□	□	-
主に系統対策用途	瞬動予備力 (Spinning Reserve)	瞬時の需給変動に対応する系統安定化のための電源。予備電源が起動するまでに対応する。	10s~15min	△	○	○	□
	短偏差調整 (Regulation)	瞬時の需給変動に従って発生する偏差に対応する電力の供給力。					
	送配電投資の抑制	ピーク出力に合わせて送配電を整備する必要をなくす。1 日のピークだけでなく、年間のピークにも対応。	1h~7h	なし	□	○	-
	送配電の混雑緩和	ピーク時の送配電混雑にかかる費用を軽減する。	1~4h	なし	-	○	-

凡 ○：導入・実証事例あり
 例 △：検討例あり
 □：必要性が示唆されている
 -：不明

4. 成果と今後の課題

欧州、米国、中国における MW 級蓄電システム市場の最新動向として、その利用目的や市場規模、研究開発状況について把握を行った。来年度はこれまでの調査結果を踏まえた海外市場の需要推定を行い、コスト評価モデルへの組み込みを行う。

送電機関)

³ ペンシルバニア州、ニュージャージー州、メリーランド州など東部および中西部の 13 州とワシントン DC における系統運用を行っている地域送電機関

(P-24) 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 全固体電池のための固体電解質及び三次元メソ構造体電極の 研究開発

国立大学法人 東京工業大学 菅野 了次

1. 目的

全固体電池は安全性に優れた究極の電池形態であるため、高容量・高出力が期待されている。本研究では、安全性に優れ、高出力・高エネルギー密度が可能な全固体電池開発のために、新規な固体電解質の創成と高電極利用効率を目指した新たな電極構造の創出を目的とした。特に、硫黄を基本とする電池は理論容量が 1675mAh/g を超え、次世代型電池として有望である。本研究では以下の目標で研究を進めた。

- I. 電解質の創出：室温で高いイオン導電率を持つ新規固体電解質の探索
- II. 電極の創出：新規な三次元メソ構造を有する電極構造の構築と硫黄電極開発

2. H21 年度の目標

- I. 固体電解質開発：単一相 β を室温で安定に取り出し、Li-P-S 系結晶構造および導電機構を解明する。また、3 価イオンを導入した新規電解質開発により 5×10^{-3} S/cm をめざす。
- II. 電池開発：可逆容量 850 mAh/g (50 サイクル程度を目処とする) を示す全固体電池の開発を目標とする。

3. 実施内容と結果

I. 固体電解質開発

室温で最高のイオン導電率を持つ新規固体電解質を開発するため、一連のチオリシコン群の母材料である Li_3PS_4 の相関係を明らかにすることを試みた。 Li_3PS_4 の構造と導電率の関係を明らかにすることは、高イオン導電性固体電解質を開発する上での指針となりえる。これまで、放射光による高温 X 線回折測定から、 Li_3PS_4 には複数の高温相が存在することを明らかにし、これらの相を高温側から α 、 β 、 γ 相とした。低温相 γ は、空間群 $Pna2_1$ で結晶構造解析に成功した。 β 相は Mercier[1]らが報告している Li_3PS_4 の単結晶の構造モデルを基に解析した。 α 相は空間群 $Pbcn$ で結晶構造解析に成功した。 α 、 β 、 γ 相の PS_4 四面体配置を図 1 に示す。 γ 相はポリアニオンの頂点が同じ方向を向いているのに対し、 β 相は zig-zag に連結した構造をとることがわかった。 α 相は Li_4SiO_4 に類似した構造であり、 PS_4 四面体は[110]、[1-10]に同一方向を向き、[001]に zig-zag 構造であることがわかった。温度が上昇するに従い P-S 距離に大きな変化は無いが、Li-S 距離は増加し、Li の温度因子は他の元素に比べ大きく増加した。これは、リチウムの高速拡散と関連しているものと考えられる。

II. 電池開発

単体硫黄に電気導電性を付加するため、カーボンと単体硫黄の複合化プロセスを確立し、更に高容量型リチウム硫黄全固体電池のための新規電極構造の開発を試みた。この目標を達成するため、二次元的にカーボンが規則配列したメソ構造体 CMK-3 を用いて、①「複合体合成手法の検討」、②「構造解析手法の確立」を行った。「複合体合成手法の検討」では、CMK-3 と硫黄との複合材料を合成し、更に熱処理を加え、電気化学特性を評価した。図 2 に熱処理前後の S/CMK-3

の充放電特性を示す。熱処理を加えることにより、サイクル特性が向上し、20 サイクル後でも 770 mAh/g の放電容量が得られた。これは、熱処理により細孔外の硫黄を除去し、細孔内の硫黄のみが充放電に関与したためと考えられる。

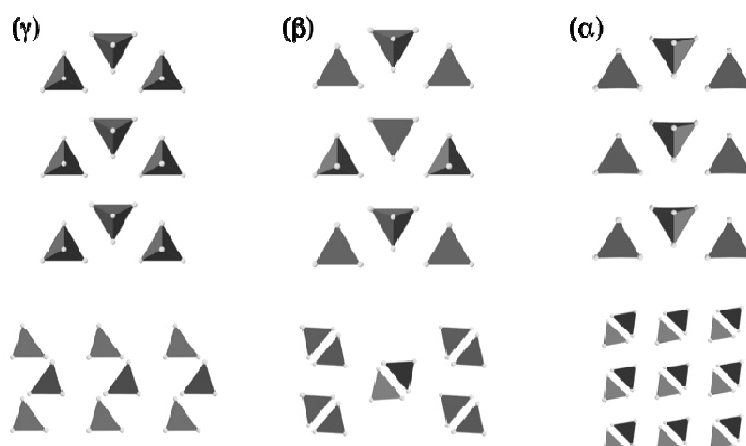


図 1 α , β , γ 相の PS_4 四面体配置.

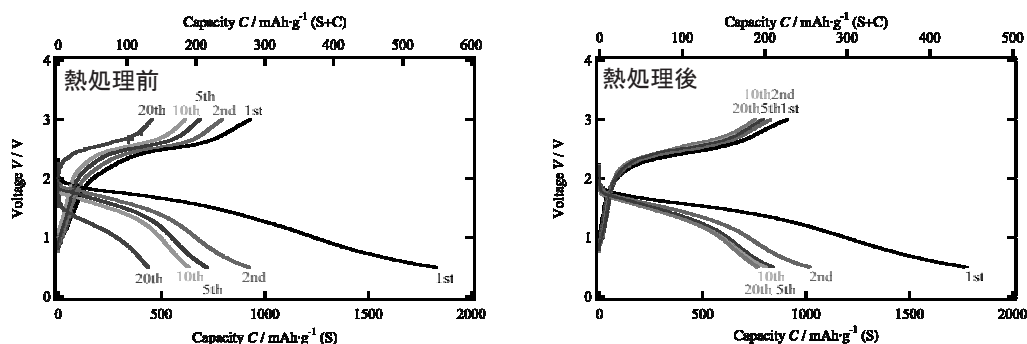


図 2 熱処理前後の S/CMK-3 複合材料の充放電曲線

4. 成果と今後の課題

固体電解質材料では、相関係の検討による新規物質の探索を行い、 Li_3PS_4 の新規相を見だし、構造を決定した。これより構造と相関係、イオン導電性との相関の指針が得られた。更なる導電率向上のためには、中性子などを用いて Li 位置の解明、および新規相の探索を行う必要がある。

電極では、細孔内の硫黄を用いることにより、初期放電容量は硫黄の理論容量を得られ、可逆容量は 770 mAh/g が得られた。今後は、構造解析を進めると共に、カーボンの種類および処理を変更し、充放電容量の向上をはかる。

【学会発表：8 件】、【特許：0 件】

【誌上発表：“Crystal structure of high-temperature phase of lithium ionic conductor, Li_3PS_4 ” K. Homma, M. Yonemura, M. Nagao, M. Hirayama and R. Kanno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, (2010) accepted.】

【広報：なし】

参考文献

[1] R. Mercier *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, **43**, 151-162 (1982)

(P-25) 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 全固体型リチウム電池における高容量負極の研究開発

独立行政法人 物質・材料研究機構 ○高田和典、Bui Thi Hang、大西剛、坂口勲

1. 目的

電池のエネルギー密度を飛躍的に向上させるためには、高容量電極材料の使用が必須である。しかしながらインターカレーション材料を使用する限りにおいては、容量密度の限界がホスト骨格の重量や体積により決められてしまうため、革新的なエネルギー密度の向上を達成することは困難である。この限界を打破するためには、インターカレーション材料に代えて、コンバージョン電極、リチウム合金、金属リチウムなどのスクラップアンドビルド型の電極材料の使用が不可欠であるが、これらの電極反応は電極形状の大きな変化をともなうために、一般的に繰り返し特性の悪いものであった。本研究開発では、固体電解質を用いることにより電極形態の変化につながる物質移動を抑制することで、これまで有機溶媒電解質中では安定に動作させることが困難であったこれらの反応を安定化し、次世代の高エネルギー密度電池の実現を可能とする高容量負極の開発につなげていくことを目的とする。

2. H21 年度の目標

本研究開発ではこのような高容量負極材料として作用すると考えられるケイ素の硫化物について研究を進め、この物質がコンバージョン反応からリチウムとの合金化反応にいたる逐次反応において高い容量を呈すること、再酸化過程における電子伝導性の消失を補うためにケイ素硫化物に導電材を添加し、さらに気相を経由させて導電材を電極中に原子レベルで均一に分散させることにより硫化物への再酸化が可能となり、全固体型リチウム電池の高容量負極として作用することを見出してきた。平成 21 年度は、電極性能の向上が導電材の均一分散効果によるものであることを確認するとともに、さらなる高容量化の方策を探索した。

3. 実施内容と結果

気相を経ることによる電極性能の向上は、電極中において導電材が均一に分散された状態となることによるものと考えているが、室温の基板に堆積した電極は非晶質状態であり、電極特性の違いはこの結晶性の違いによるものである可能性も排除することができない。気相を経ることで得られた電極を加熱処理すると、非晶質部分が結晶化するとともに、粒子成長が起こるはずであるが、結晶化は原子配列の変化であり原子位置の変化はごく小さなものであるのに対し、粒子成長には長距離の物質輸送が必要とされる。したがって、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3 - \text{FeS}$ 電極を熱処理すると、最初に結晶化がおこり、その後に粒子成長が続くはずである。そのため、熱処理による電極特性の変化を調べることで、気相を経ることで再酸化可能となった機構が、非晶質化によるものか、電極活物質と導電材の分散状態の変化によるものかを明確にすることができるものと考えられる。図 1 には、熱処理による Li_2SiS_3 薄膜からのラマンスペクトルと充放電挙動の変化を示した。室温に保った基板上に堆積した Li_2SiS_3 からは 380 cm^{-1} 付近にブロードなラマンモードが観測され、室温で堆積した Li_2SiS_3 が非晶質状態であることが確認された。この Li_2SiS_3 薄膜を加熱すると、

500°C ではラマンスペクトルにほとんど変化がなかったのに対し、800°C 以上で熱処理を行った試料では 335 cm⁻¹ に線幅の狭いラマンモードが観測され結晶化していることがわかった。これらの温度で熱処理を行った Li₂SiS₃ - FeS 電極に対して充放電特性を調べたところ、Li₂SiS₃ が結晶化する 800°C 以上の温度で熱処理を行ったものでは顕著な充放電容量の低下が認められたがクーロン効率率は 70% の値を維持しており、気相を経由することによる電極性能の向上は Li₂SiS₃ 電極中における導電材の均一分散効果であると結論付けることができた。

これまでの研究は Li₂SiS₃ を対象として進めてきたが、より高い容量密度を目指すためには Li₂S - SiS₂ 系における Li₂S の組成を小さくする必要がある。気相合成は自由度の高い合成法であることから Li₂S 組成の低い電極を作製することは比較的容易と考えられるが、Li₂S 組成を下げると、再酸化末期に硫化物内におけるリチウムイオン濃度が極めて低いものとなり、反応速度が低下し、硫化物への再酸化反応が十分に進行しないことが考えられる。Li₂S 組成低下の影響を調べるために Li₂SiS₃ に代えて SiS₂ を用いた電極を作製し、その電極特性を調べたところ、図 2 に示したように、膜厚を厚くするにしたがい充放電容量ならびに 1 サイクル目のクーロン効率は低下する傾向にあったが、厚みが 2.6 μm の電極において得られた再酸化容量は、ケイ素の重量あたりで 4550 mAh g⁻¹、SiS₂ の重量あたりでは 1350 mAh g⁻¹ であり、Li₂SiS₃ - FeS 電極と比べてそんな色のないものとなっていた。

4. 成果と今後の課題

平成 21 年度は、気相合成による電極性能向上の機構と高容量化の方策を調べ、電極性能の向上が導電材の均一な分散状態によること、リチウム組成の低減により高容量化が可能であることを見出してきた。気相合成は組成や構造の自由度の大きな合成法であり、さらに電極性能の向上につながると思われるパラメータがいくつか存在する。今後はこれらの最適化により、さらに高性能な電極の研究開発を目指していく。

【学会発表：22件】、【特許：1件】、【誌上発表：3】【広報：0】

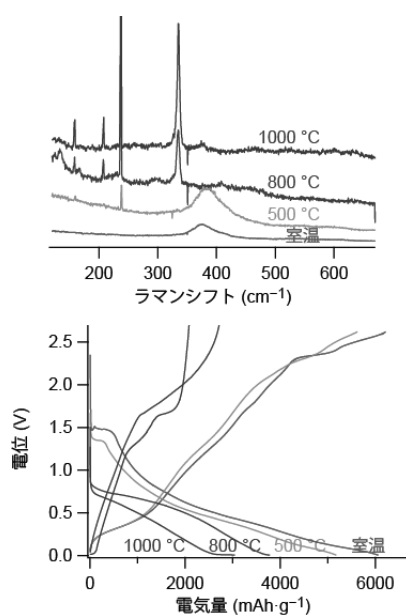


図 1 さまざまな温度で熱処理を行った Li₂SiS₃ 薄膜のラマンスペクトル (上) と充放電挙動の変化 (下)

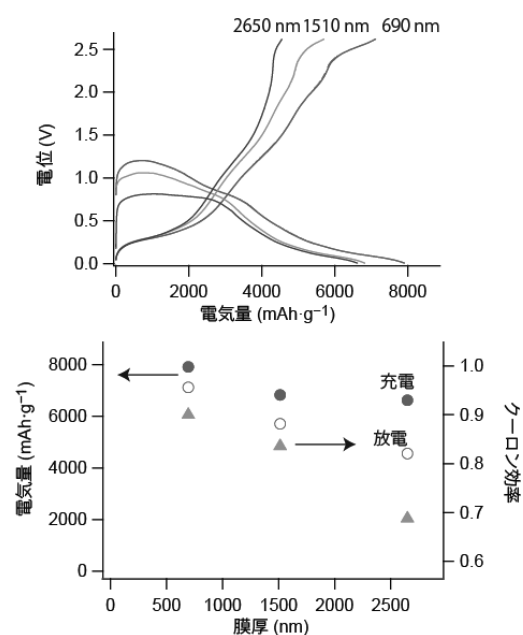


図 2 SiS₂ - FeS 電極の充放電特性 (容量密度 Q は Si 重量当たりの値)

(P-26) 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

国立大学法人 三重大学 今西誠之

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を供しうる電池系であるリチウム空気二次電池を想定し、その実用化に向けた要素技術の研究を行う。特に長寿命を達成するための最大の課題である、安定なりチウム負極の開発を目指す。

2. H21年度の目標

①安定なりチウム複合負極の開発と抵抗低減

中間層としてのポリマー電解質 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N-LiTFSI}$ /Polyethylene oxide(PEO)へのフィラー添加による導電率の向上および界面抵抗の低減を試みる。

②リチウム溶解析出過程の解明と高効率化

Li/PEO/Li 対称セルを用い、充放電電流密度とリチウム析出形態の関係を検討する。また界面の抵抗値の変化と界面形状の関連性を解析する。

③新規耐水性固体電解質の探索

固体電解質 LTAP および $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)の各種溶液中での安定性を検討し、最適な溶液電解質とその組成を探索する。

④リチウム空気二次電池用電解液の開発

酢酸を電解質とした新たな電池系の可能性を探求する。比較的酸性度の低い酢酸水溶液中での LTAP の安定性を検討し、酢酸水溶液の組成の影響を明らかにする。

3. 実施内容と結果

①ポリマー電解質にセラミックスフィラーとして BaTiO_3 を添加した場合のインピーダンススペクトルを図1に示す。添加後は界面抵抗値が約半分に低減した。界面導電率のアレニウスプロットからイオン移動の活性化エネルギーを算出したところ、 $\text{Li/PEO}_{18}\text{LiTFSI}$ で 83 kJ mol^{-1} 、 $\text{Li/PEO}_{18}\text{LiTFSI-BaTiO}_3$ で 78 kJ mol^{-1} とフィラー添加の前後でほとんど差はなかった。セラミックス粒子の添加は界面抵抗を低減するが電荷移動反応の機構には変化をもたらさない。界面抵抗の低減は接触面積の増大や頻度因子の増大によるもので、フィラー添加によるポリマーの機械的性質の変化やリチウムイオンの輸率向上がこれらと関係していると推察される。 BaTiO_3 を含む種々のセラミックスフィラーを最適化することで、 $70 \Omega \text{ cm}^2$ 程度に界面抵抗の低減を達成した。

②セラミックスフィラーに SiO_2 を用いて $\text{Li/PEO}_{18}\text{LiTFSI-SiO}_2/\text{Li}$ セルを作成し、通電時の界面抵抗の経時変化を検討した。短絡に要する時間は電流密度に強く依存するが、 0.5 mA cm^{-2} 、 60°C

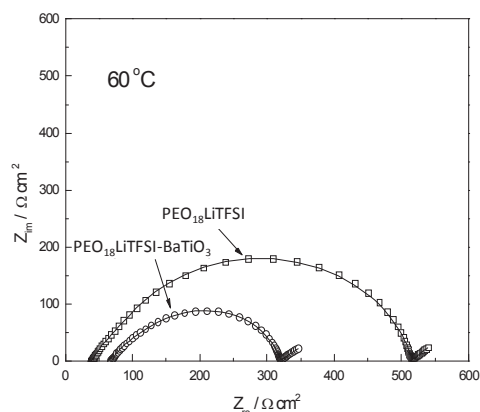


図1 Li/PEO₁₈LiTFSI/Liの対称セルのインピーダンススペクトル。○：PEO電解質に10% 100nmのBaTiO₃のナノフィラーを含む場合、□：含まない場合

において、フィラー無添加の場合の約2倍の電気量が短絡、すなわち抵抗値 0Ω になるまでに要するようになった。また、光学顕微鏡観察によりセラミックスフィラーを添加したポリマー電解質系ではリチウム析出形態が異なり、短絡に要するリチウム量が多くなることが確認された。ある条件では短絡までに流れた電気量は 4.1 mg cm^{-2} のリチウム金属析出に相当する。 $10 \mu\text{m}$ 厚の集電体銅箔上に同量のリチウムが析出したとすると、銅を含めた重量当たりの比容量は 1170 mAh g^{-1} となり、高いエネルギー密度を達成可能であることが判明した。

③ガーネット構造を有する固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は報告されたところによると、高いリチウムイオン導電性を有し、Li 金属に対して安定である。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は固相法による合成法が報告されているが合成温度が $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の為、リチウムの組成制御が難しい。そこでゾル・ゲル法を用い $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の低温合成を試みた。ゾル・ゲル法で得られた前駆体を $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した試料は正方晶で指数付けされた。焼成直後に速やかに TG-DTA 測定にかけたところ降温過程の $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で20時間保持すると、3%程度の重量増加が確認された。この測定後の試料は立方晶の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ として指数付けできた。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で合成可能で $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で気体分子の吸脱着により正方晶と立方晶間の相変化を行う可能性が示唆された。

④pH の変化が少ない電解液の開発が必要なため弱酸性水溶液の適用可能性を検討した。空気極はカーボンシートに微小な白金粒子を担持させたものを用いた。セル構成を下記に示す。

Li/PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃/LTAP/HOAc-H₂O-LiOAc (sat)/Pt, carbon, air

ここで電解液には酢酸と酢酸リチウムの混合水溶液を用いた。放電生成物である水酸化リチウムは中和によって酢酸リチウムとして溶解し析出を防ぐことができる。構成材料を積層シラミネートフィルムに封入したフルセルの充放電特性を図2に示した。電流密度は 0.5 mA cm^{-2} で作動温度は $60 \text{ }^\circ\text{C}$ である。セルの理論容量は約 400 mAh g^{-1} で、実容量は約60%の 250 mAh g^{-1} が得られた。このセルにおける分極は LiCl 水溶液の場合よりも 100 mV ほど大きくなり、放電が 3.4 V 、充電が 4.2 V で進行する。これは空気極における酸素の酸化還元の過電圧が大きくなったためと推測される。重量エネルギー密度は 850 Wh kg^{-1} と見積もられた。10回のサイクルを繰り返しても全く容量の減少は観測されなかった。このデータは水溶液系リチウム-空気電池が実用的容量で可逆充放電を行えることを示す。

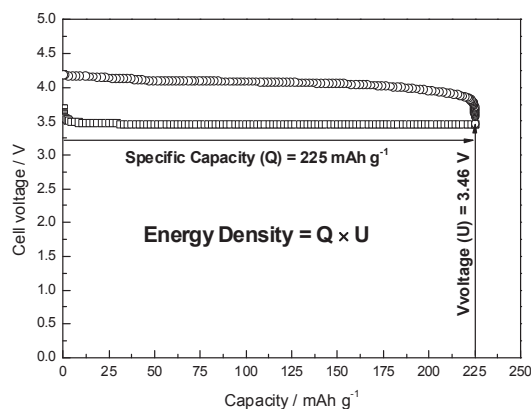


図2 酢酸-酢酸リチウムリザーバーを用いたラミネート型フルセルの 0.5 mA cm^{-2} , $60 \text{ }^\circ\text{C}$ における充放電特性。

4. 成果と今後の課題

複合負極の高性能化の一環として、セラミックスフィラーとポリマー電解質との複合化効果の検討を行った。これにより界面抵抗の低下とリチウムデンドライト生成の抑制が達成された。EV用途に向けたサイクル性と出力特性の一層の向上が必要で、部材の開発、特にLTAPに代わる耐還元性のイオン導電性セラミックスの実現は中間層の省略を可能にするので複合負極の性能を変える新しい技術になりうる。

【学会発表：11件】、【特許：0件】、【誌上発表：4件】【広報：1件】

(P-27) 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 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

国立大学法人 京都大学 ○安部武志 内本喜晴
独立行政法人 産業技術総合研究所 藤原直子

1. 目的

電気自動車用電池の飛躍的な高性能化をはかるために、安全、安価であり高いエネルギー密度を有する金属－空気電池の二次電池化を目指す。空気電池の二次電池化は負極、正極とも課題は多い。そこで京都大学と産総研関西センターの共同で、金属負極については京都大学、空気極については産総研で研究を行う。負極にはまず亜鉛を用い、二次電池化のための重要な課題の一つであるデンドライト成長を制御する手段を開発する。さらにアルミニウム負極については熔融塩中でアルミニウムの電析が可能かどうかを調べ、アルミニウム負極の可能性を検証する。空気極についてはアニオン交換膜を用いた固体高分子形燃料電池技術と固体高分子水電解技術を導入し、空気極の二次電池化をはかる。可逆性が高く安定な空気極酸化触媒開発の指針を見出す。また、アニオン交換膜の CO₂ 透過を抑制する手法を見出す。

2. H21 年度の目標

- 1) 亜鉛のデンドライト成長観察を行い、電解液や添加剤の効果についての指針を得る。
- 2) イオン液体へ種々の無機塩、有機物を添加すること、および、電極の構造制御により、アルミニウムの可逆な充放電反応を高クーロン効率で達成することを目指す。
- 3) 空気極の高機能化・高性能化を図るため、固体高分子形空気極の構成材料と可逆性が高く安定な空気極触媒の開発について指針を得る。

3. 実施内容と結果

1) 「空気二次電池のための亜鉛負極の反応制御」(京都大学工学研究科)

昨年度、電気化学振動現象とデンドライト析出に関する相関性について調べた。作用極、対極に亜鉛板、参照極に亜鉛ワイヤーを用いた三電極式セルを構築し、電解質には ZnO を溶解させた KOH 溶液を用いた。その結果、振動現象が生じたときにデンドライト析出が認められ、また、添加剤にカチオン性とアニオン性界面活性剤を用いたときには振動現象が大幅に抑制されることを見出した。本年度は昨年度に引き続き、添加剤のデンドライト析出に与える影響を調べることを目的とした。

AlCl₃、FeCl₃、NiCl₂、SnCl₂ を 0.5 mmol / dm³ 添加したときの電位－時間曲線より、NiCl₂ または SnCl₂ に関してはデンドライト成長を示した電位振動が観測された。また、振動の規則性が非常に乱雑になることが分かった。これは Ni や Sn のデンドライト成長が同時に進行しているため Zn の電位振動と干渉しているものと考えている。一方、AlCl₃、FeCl₃ では電位が安定した。

前記の界面活性剤添加では電解反応がない吸着型であったが、ファラデー反応を伴う金属塩化物を 0.5 mM 添加した AlCl₃ や FeCl₃ については非常に平滑な析出物が観察された。一方、

NiCl₂やSnCl₂ではデンドライト成長が観察された。特に一部でCuboidと呼ばれるSn電解系特有のデンドライト形状が観察された。電析する電位がZn標準電極電位に比較して高いSn/Sn²⁺やNi/Ni²⁺にとっては過電圧が大きく、添加物も拡散律速になったものと考えられる。

2) 「空気二次電池のためのアルミニウム負極の可逆化」(京都大学人間・環境学研究科)

均一なアルミニウムの析出を行うために電極の三次元化を行った。三次元電極にはシリカコロイドをテンプレートとした鑄型炭素を用いた。鑄型炭素を電極として定電流電解によりアルミニウムを析出させた結果、平板電極のような析出物は見られず、孔の内部にもアルミニウムが析出している様子が観察された。すなわち、アルミニウムの析出に関して三次元電極が有効に機能することが示唆された。

3) 「空気電池のための可逆空気極の開発」(産業技術総合研究所)

昨年度までに提案した固体高分子形空気極の構成材料について開発指針を得る目的で、各種隔膜材料の物性評価を行った。種々のアニオン交換膜(AEM)とイオン交換能を有しない多孔性膜についてアルカリ電解液中での輸率とイオンの拡散係数について評価を行った。アニオンの輸率はAEMで0.85~0.88、多孔性膜では0.65程度であり、空気電池の作動条件下におけるAEMのアニオン選択透過性が確認できた。亜鉛負極の場合、アルカリ電解液中でのZn溶存種は二価のアニオン([Zn(OH)₄]²⁻)と考えられ、AEM中を透過して空気極上でZnOとなって析出することが懸念される。一価のアニオンであるCl⁻と[Zn(OH)₄]²⁻について見かけの拡散係数を評価し、その比を算出した。AEMではこの比は十分に大きく一価のアニオンに対する選択透過性が認められることから、AEMが負極金属イオンの膜透過も抑制できると考えられる。特に、膜表面をポリアニオンの薄層で修飾した膜では、静電的反発により一価アニオン選択透過性をさらに高められることがわかった。また、放電時の酸素還元と充電時の酸素発生との両反応に高活性な可逆空気極触媒について検討した。昨年度報告したPt系触媒に近い活性を有する触媒をより安価で資源的制約の少ない材料で開発することを目的として、アルカリ電解液中での回転電極法により、種々の金属及び金属酸化物触媒の活性評価を行った。酸素還元を高活性なPdと酸素発生を高活性なNiとを組み合わせた複合触媒においてPtIrに近い空気極性能が得られる可能性が示唆された。

4. 成果と今後の課題

- 1) 無機塩を添加剤として用いたとき、塩化物によってはデンドライト成長を抑制できることが分かった。
- 2) 三次元電極を用いることにより、みかけの電流密度を低減させ、均一なアルミニウムの析出が可能であることを見出した。
- 3) 固体高分子形空気極の主要構成材料であるアニオン交換膜の物性評価から、空気極側での炭酸塩や負極金属酸化物の析出を抑制するための指針を得た。また、可逆空気極触媒として複合触媒の可能性を見出した。

【学会発表：1件】、【特許：0件】、【誌上発表：1】【広報：0】

(P-28) 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 Li 系金属—空気 2 次電池の性能向上に関する研究

国立大学法人 九州大学 石原 達己

1. 目的

金属—空気電池では、酸化側の活物質が空気なので、通常の電池に比べると、片方の活物質が不要であり、また金属 Li を用いるので、単位重量当たりのエネルギー密度が極めて大きく、Li 金属—空気電池は最も高エネルギー密度な電池として期待されている。この電池の理論容量は 5200Wh/kg (O_2 を含む、11140Wh/kg (O_2 を含まず)) と他の電池を圧倒して大きな値であり、次世代蓄電池として極めて魅力的な電池である。現在までに、Li 金属—空気電池は 1 次電池として検討が行われてきたが、近年、この電池を 2 次電池として使用できることが報告され注目されている。本事業では、Li 系金属—空気電池を 2 次電池として使用するために課題となる①再現性よく実験可能な電池構造の確立、②生成する Li_2O を可逆的に分解可能な触媒系の探索、③揮散しない電解液の検討、④安全性の高い Li 系合金負極の検討を行い、Li 系金属—空気電池を用いて、1000Wh/kg の達成、100 回以上の繰り返し充放電の達成を最終目的とする。一方、Li 金属—空気電池では安全性においても課題があることから、安全性の高い構造についても検討を行うことを目的とする。昨年度の検討において、空気極での反応を解析し、空気極に用いる炭素の酸化が Li_2CO_3 を生成し、充電電位が高くなることを示した。本年度は昨年度見出した Pd/ MnO_2 を空気極とする Li-空気電池で容量の向上を目的に、メソポーラス MnO_2 の合成を行なうとともに、充放電特性の検討を行った。

2. H21 年度の目標

21 年度の目標としては充放電容量：1000mAh/g-cat. 酸化剤として酸素の使用、繰り返し：50 回以上（容量維持率 50%）、重量容量：500Wh/kg の達成（電池容器を含む）負極：Li 金属の使用を目的とした。

3. 実施内容と結果

昨年度の検討で、Pd/電解 MnO_2 が容量は低いながら、比較的、良好な可逆的な充放電特性を示したことから、本年度はさらに容量の向上を目的に、高表面積 MnO_2 の合成を検討した。従来の Li-空気電池についての報告で、メソポーラス構造を有する炭素が良好な電極特性を有することが報告されていることから本研究ではメソポーラス SiO_2 をテンプレートしてメソ細孔を有する MnO_2 の合成と空気極への応用を検討した。図 1 には作成した β - MnO_2 の TEM 写真を示す。得られた MnO_2

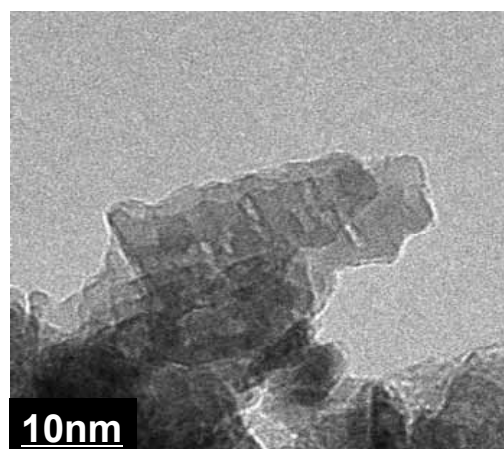


図 1 作成したメソポーラス β - MnO_2 の TEM 写真

は XRD では β -型構造を有する MnO_2 であり、表面積は $29\text{m}^2/\text{g}$ 程度であった。 N_2 吸着による細孔分布を測定したところ、平均細孔径は 6nm であった。そこで、図 1 に示すように、まだ細孔は未発達ながら、 $1\sim 6\text{nm}$ 程度のメソ細孔分布を示す MnO_2 を得ることができた。この $\beta\text{-MnO}_2$ を Pd0 と PTFE を結着剤とするアセチレンブラックと混合して、空気極触媒を作成し、Li-空気セルを組み立て、充放電特性を測定した。図 2 には、異なる電流密度での充放電曲線を示した。従来検討してきた $0.025\text{mA}/\text{cm}^2$ という低い電流密度では放電容量として $800\text{mAh}/\text{g}$ を凌駕する容量を達成することができた。容量は目標より、わずかに小さいもののほぼ目標を達成することができた。また、充電電位も 3.6V 程度と低く抑制でき、繰り返しも 5 サイクルに渡って、容量の低下はほぼ無いことを確認した。そこで、中間時の目標容量は $1000\text{mAh}/\text{g}$ 、50 サイクルの充放電特性であったが、 $\beta\text{-MnO}_2$ の高容量化により、ほぼ目標達成の目処を得ることができた。一方、Li-空気電池はレ

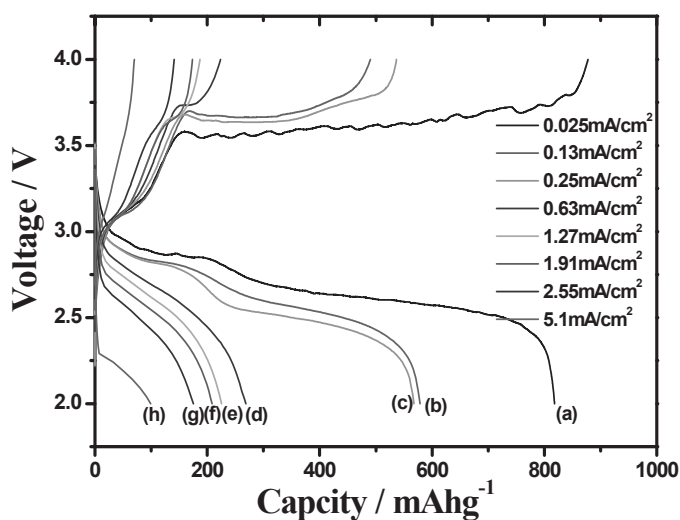


図 2 異なる電流密度での充放電曲線

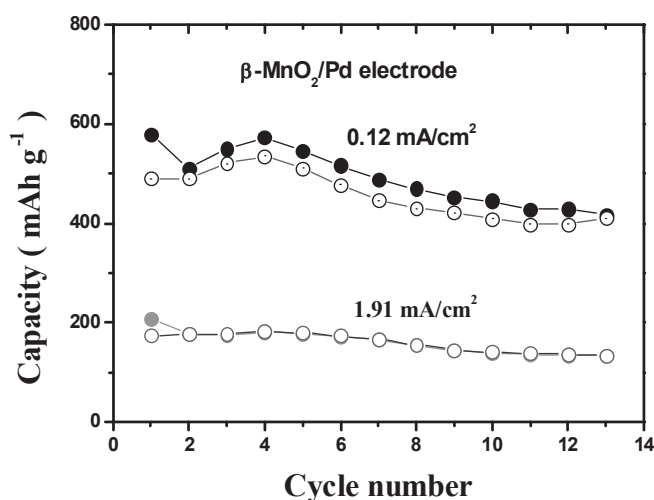


図 3 Pd/ $\beta\text{-MnO}_2$ を空気極としたセルの繰り返し特性

ート特性が悪いと考えられているが、図 2 に示すように、比較的、大きな電流密度においても、十分、大きな容量を示し、実際に Li イオン 2 次電池が使われるような数 mA/cm^2 の電流密度でも $200\text{mAh}/\text{g-cat.}$ 程度の容量を示すことがわかる。そこで、Pd/メソポーラス $\beta\text{-MnO}_2$ は優れた酸素の活性化能を有しており、Li-空気電池用の電極として優れた性能を有するものと考えられる。一方、図 3 には繰り返し特性を示した。容量が大きくなると充放電の測定に時間を要するので、繰り返し特性はわずかに低下したが、充放電レートが大きな条件では、良好な繰り返し特性を得ることができ、測定を行なった 15 回に渡って、容量はほぼ低下することは無かった。

4. 成果と今後の課題

今年度の検討で正極容量の向上の検討を行い、ほぼ目的の容量を達成した。繰り返し回数は 30 回まで、容量の低下は無いことを確認した。今後は空気の使用とともに、容量をさらに大きくできる空気極触媒の開発を行う。とくに $\beta\text{-MnO}_2$ におけるメソ細孔構造の発達した試料を合成し、電極へ展開する予定である。

【学会発表：5 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：1 件】【広報：0】

(P-29) 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 構造規制型新規金属負極の研究開発

公立大学法人 首都大学東京 金村 聖志

1. 目的

リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるためには、グラファイトに代わる負極材料や新規な考え方に基づいて開発された負極材料が必要となる。これまでに新規高性能負極の開発を目的として多くの研究が行われてきたが、実用レベルの性能を満たす材料の実現には至っていない。高容量・高出力の電極としてリチウム金属負極、及び合金系負極が特に活発に研究されているが、それぞれに問題点がある。従って、これまでの延長線上での研究には大きな期待を持つことはできない。本研究提案では、これまでの視点とは異なる新たな視点から研究を推進している。 μm オーダーで電極構造を規則化し、より高度に制御された構造を有する負極材料を構築することで、自動車に搭載可能な性能を有した新規リチウム二次電池の開発を目的として行っている。電極構造の規則化によって局所電流密度が抑えられるため、電流分布が均一となり電極表面形態の可逆性が維持されることが期待される。そのような構造化と材料の適切な選択により、本研究提案では最終的に、 $1000\sim 1500\text{ mA h g}^{-1}$ 程度の可逆放電容量を有し、2000 サイクルの充放電が可能なりチウム二次電池用リチウム金属負極、あるいは $800\sim 1000\text{ mA h g}^{-1}$ 程度の可逆放電容量を有し、3000 サイクルの充放電が可能なりチウムイオン電池用合金系負極を開発する。

2. H21 年度の目標

1000 mA h g^{-1} 程度の可逆放電容量を有し、1000 サイクルの充放電が可能なりチウム金属負極、および 600 mA h g^{-1} 程度の可逆放電容量を有し、1500 サイクルの充放電が可能なり合金系負極の開発を目指した。

3. 実施内容と結果

平成 20 年度に、孔が三次元的に規則配列した構造(3-dimensionally ordered macroporous, 3DOM)を有する高分子膜をセパレーター(3DOM セパレーター)に用いることで、デンドライト状リチウム金属の析出を抑制できることを見出した。本年度は 3DOM セパレーターが有するデンドライト状リチウム金属の析出抑制効果を詳細に検討すべく、細孔径の異なる 3DOM セパレーターを作製し、それらを用いたリチウム金属負極の充放電サイクル試験を行った。3DOM 構造を有する高分子膜の材料として、機械的強度、化学的安定性、熱的安定性の観点からポリイミドを選択した。図 1 に細孔径 900 nm の 3DOM セパレーターを用いたリチウム金属のサイクル特性を示す。3DOM セパレーターを用いたリチウム金属負極は、25%の容量利用率 (電析リチウム基準)で 1000 サイクル以上安定に動作した。また、細孔径の異なる 3DOM ポリイミドを用いて溶解析出試験を行ったところ、細孔径が小さなものにおいて良好なサイクル特性が得られる傾向にあった。溶解析出試験後のリチウム金属負極を SEM で観察した結果、いずれの細孔径を有するポリイミドセパレーターを用いた場合もリチウムは粒状に析出しており、デンドライト状リチウムは観察されなかった。リチウム金属のサイクル安定性は電解液の種類に大きく影響されることも確認しており、その詳細については現在検討中である。

合金系負極材料に関しては、Li との合金化・脱合金化に伴う体積変化を緩和し、電極のサイクル特性を向上させるための電極構造の設計について検討を行った。これまでに Sn-Ni 合金負極を 3DOM 構造化することで、平板電極に比べ良好なサイクル特性が得られることを見出した。しかし、3DOM Sn-Ni 合金負極においても、50 サイクル目以降で急激な容量低下が観察された。本結果は、サイクル特性の向上に 3DOM 構造化は有効であるが、そのような構造化のみでは、充放電に伴う応力緩和に不十分ということを示唆している。容量低下した電極を SEM で観察したところ、20-50 μm 程度の大きさで電極が断片化されていることが明らかとなった。そこで本研究では、3DOM Sn-Ni 合金負極をあらかじめ数十 μm 程度のドメイン構造とし、機械的な応力の緩和を試みた。直径 20 μm 、深さ 30 μm のシリンダー型の孔が規則的に形成されたフォトレジスト基板(東京応化工業提供)を用い、図 2 のシリンダー型のマイクロドメイン構造を有する 3DOM Sn-Ni 合金負極を作製した。この電極を用いて充放電試験を行ったところ、0.4 V vs. Li/Li⁺ 付近に Li の合金・脱合金化による電位平坦部が観察され、初期充電容量として 650 mA h g⁻¹ が得られた。充電深度を 100、93 及び 77% に調節してサイクル特性を評価した結果、図 3 に示す様に 77% (500 mA h g⁻¹) の充放電深度において高いサイクル安定性が得られ、サイクル数が 200 を超えても容量が低下しない合金系負極の作製に成功した。

4. 成果と今後の課題

リチウム金属負極、合金系負極について 3DOM 構造の導入により、電極の安定性向上に有効なことを立証した。今後、各電極の特性を考慮したより詳細な構造設計を行い、電極の容量およびサイクル特性のさらなる向上に努める。合金系負極については、サイクル特性に影響する因子については既に理解しており、その改善を行うための工夫を行う予定である。本年度は、1 件の論文を発表し、1 件の特許を出願した。また、6 件の学会発表を行った。

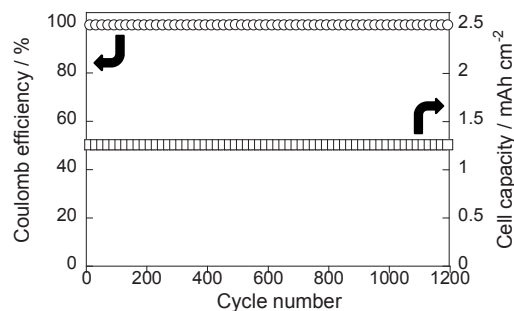


図 1 3DOM セパレーターを用いた電析リチウムの 1 mol dm⁻³ LiPF₆/EC 中における溶解析出試験サイクル特性

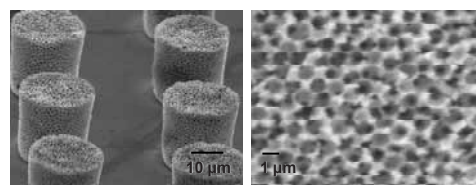


図 2 シリンダー型 3DOM Sn-Ni 電極の SEM 写真

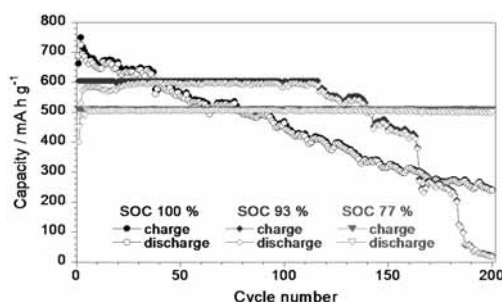


図 3 各充放電深度におけるシリンダー型 3DOM Sn-Ni 合金電極のサイクル特性。(電解質: 1 mol dm⁻³ LiClO₄/EC+DEC, 定電流密度: 0.1 mA cm⁻²)

(P-30) 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 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

1. 目的

カーボンフェルト電極マイクロ波放電により特徴的に合成される硫黄ドープ金属酸化物により、Mg電池の課題（Mgイオンの拡散が遅く、吸蔵放出により正極の構造が崩れやすい）解決を図り、最終的には単セルのエネルギー密度 500 Whkg^{-1} を達成する。

2. H21年度の目標

ドープ硫黄量と放電容量の関係を明らかにし、ドープ硫黄量の最適化を図ることにより正極活物質あたりの放電容量 250 mAh/g を達成する。また、50サイクル後の正極活物質あたりの放電容量 150 mAh/g を達成する。

3. 実施内容と結果

(1) 硫黄ドープ金属酸化物の合成

硫黄は導電性が低いため、活物質として作用させるには焼成が必要となるが、硫黄は揮発、酸化しやすい。一方、電池活物質で用いられる金属酸化物は、還元しやすい。このため、熱をかけると両者は反応して、硫黄は SO_2 等として気化し、金属酸化物は還元する。20年度採用した合成方法では、ドープ硫黄量はわずかであり、硫黄の結合状態は SO_4 であった。この状態では正極活物質として作用することは困難と考えられる。

そこで、次のような合成方法を試みた。金属酸化物と硫黄を混合し、 H_2O 添加した。これをCFに挟み、ガラス容器に入れ、減圧 (0.001 Mpa) し、マイクロ波を照射した (図1)。マイクロ波照射により水に起因するプラズマが発生した (CF-MWP)。発光スペクトルを図2に示す。OHに起因するピークが観測された (図2)。プラズマ発生後も水 (液体) が存在するので、反応場の温度は水沸点以下と推察される。

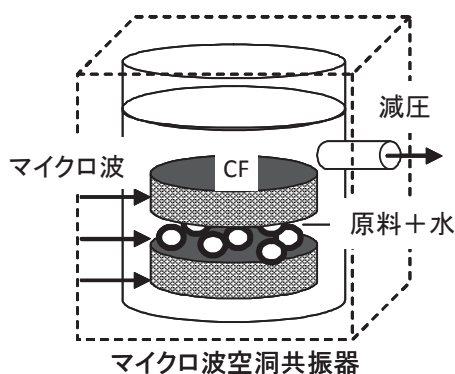


図1 改良したCF-MWP合成装置。

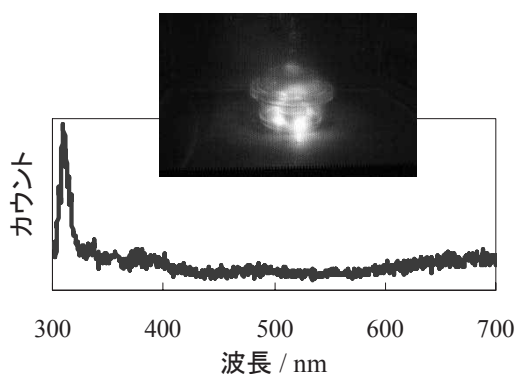


図2 CF-MWPの発光スペクトル。

(2) 硫黄ドープ金属酸化物の構造

硫黄をドープした V_2O_5 ($\text{S-V}_2\text{O}_5$) の XRD パターンを図3に示す。硫黄ドープ後もドープ前と同様の V_2O_5 のパターンが検出された。また、斜方晶型硫黄のパターンが検出された。この結果は、硫黄ドープ後も V_2O_5 の結晶構造が維持されることを示している。したがって、CF-MWPによる硫黄ドープにおいては、金属酸化物の還元が抑制されると考えられる。 $\text{S-V}_2\text{O}_5$ の EPMA 像を図4に示す。

この結果は、硫黄が V_2O_5 粒子表面に分散して分布することを示している。これらの結果から、斜方晶型硫黄が V_2O_5 の表面に存在するので、硫黄の酸化が抑制されたと推察される。

(3) 電極評価

硫黄ドーパ量と放電容量の関係を図5に示す。この結果は、硫黄添加量とともに容量は増大するが、硫黄のモル分率 25%~35%で極大となることを示している。EPMA 像から、硫黄添加量を増やすと硫黄が凝集していることが判明した。そこで、 V_2O_5 と硫黄の分散を高めるため、混合方法を改良した。その結果、放電容量は 250mAh/g に増大した。また、放電曲線は連続的に電圧が低下する挙動を示した。これは、S- V_2O_5 のアモルファス化によると考えられる。このアモルファス化が進行すると、サイクル特性が向上した。これは硫黄の脱離が抑制されたためと考えられる。

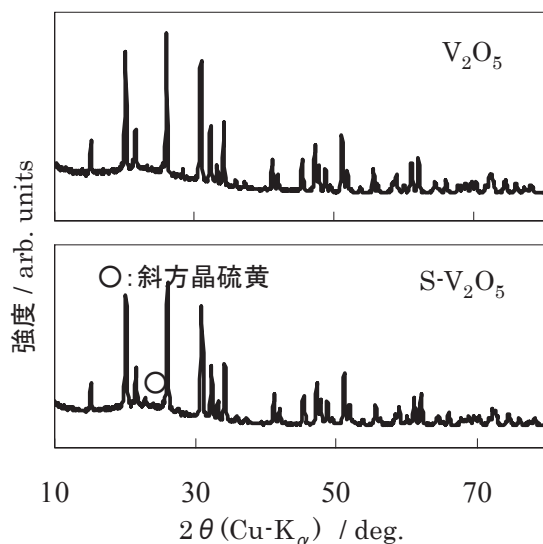


図3 S- V_2O_5 (B)のXRDパターン.

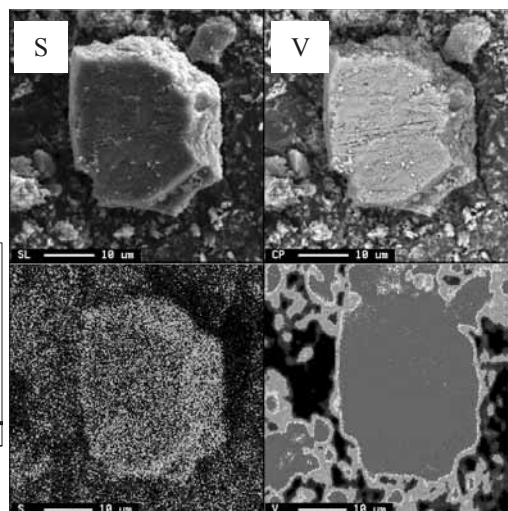


図4 S- V_2O_5 のEPMA像

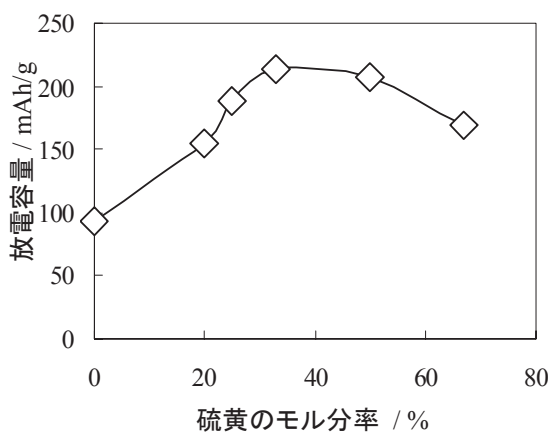


図5 硫黄のモル分率と放電容量の関係.

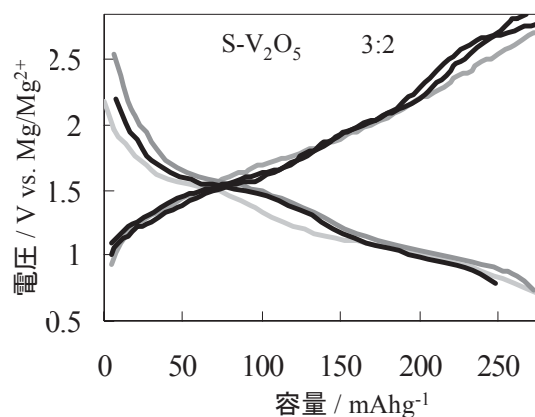


図6 S- V_2O_5 の充放電曲線.

4. 成果と今後の課題

硫黄ドーパ量が増大し、マイクロ波照射時間を増大してアモルファス化を進行させると、容量 (250mAh/g) およびサイクル特性が向上した。しかしながら、負極の電流密度低下および電解液の分解により、サイクル数は10回、維持率90%に留まった。

今後は、このアモルファス体の構造を分析し、この構造の安定化を図ることを課題とする。また、最適な負極および電解液を選定する。これらのことから、さらなる容量増大とサイクル向上を狙う。

【学会発表：2件】、【特許：1件】、【誌上発表：0件】【広報：7件】

(P-31) 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

国立大学法人 東京工業大学 谷口 泉

1. 目的

プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車等の次世代自動車の早期実用化に資するために、高性能でかつ安価な二次電池の開発を行うことを最終目的に、新規の概念に基づく革新的な電池（マグネシウム二次電池）の構成とそのための材料開発を行う。さらに、2030年頃において、パック電池レベルで重量エネルギー密度 700Wh/kg 以上という革新的な性能を実現することを目指し、本事業の終了時点で、重量エネルギー密度 500Wh/kg を見通せる電池構成材料の開発を目指す。

2. H21 年度の目標

合成温度および原料塩に対する有機酸の添加量を変化させて、噴霧熱分解法により $MgMn_2O_4$ および $MgNiO_2$ の合成を試みる。合成した活物質を用いて CR2032 タイプのコインセルを作成し、活物質の電池性能評価を行う。この際、負極には金属マグネシウムを用いる。室温条件で、初期放電容量が 150mAh/g（活物質重量基準）以上の性能を有するマグネシウム二次電池正極活物質を開発することを H21 年度の目標とする。

3. 実施内容と結果

3. 1 $MgNiO_2$ および $MgNiO_2/C$ の合成

原料塩として硝酸ニッケル、硝酸マグネシウムを用いて、噴霧熱分解法によりニッケル酸マグネシウムの合成を行った。この際、原料溶液濃度は 0.6 mol/L とし、噴霧熱分解の温度を 400°C ~ 800°C と変化させて、目的物質の合成を行った。合成した材料の X 線回折パターンを [図 1](#) に示す。400°C の温度で合成した材料は、非晶質であったが、500°C 以上では目的物質の回折ピークが得られ、ニッケル酸リチウムを合成することができたが、僅かではあるが不純物の回折ピークも検出された。そこで、500°C で噴霧熱分解した試料を 600°C、700°C および 800°C で、二次焼成を行った。合成された試料の X 線回折パターンを [図 2](#) に示す。

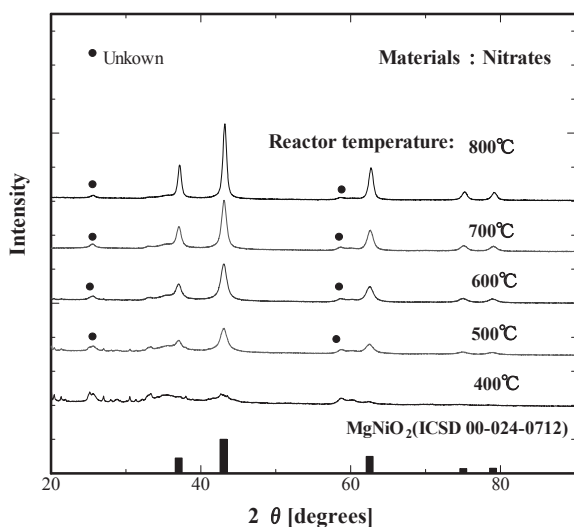


図 1 噴霧熱分解により合成した試料の X 線回折パターン

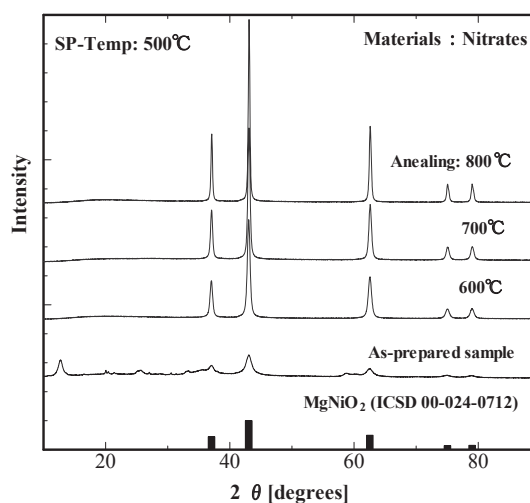


図 2 二次焼成後の試料の X 線回折パターン

図から明らかなように、不純物相を含まない単相のニッケル酸マグネシウムを得ることができた。また、原料にクエン酸を添加して、噴霧熱分解法で前駆体を合成し、その後、二次焼成することで、 $MgNiO_2/C$ の合成も行った。X線回折測定の結果から、不純物相を含まない単相のニッケル酸マグネシウムの合成に成功したが、カーボン含有量を測定したところ 0.3wt%程度であった。

3. 2 $MgMn_2O_4$ および $MgMn_2O_4/C$ の合成

原料塩として硝酸マンガン、硝酸マグネシウムを用いて、 500°C で噴霧熱分解し前駆体を合成した後、これを、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C でそれぞれ二次焼成を行った。二次焼成後の試料の X 線回折パターンを **図 3** に示す。焼成温度が 700°C から 1000°C の何れの場合についても、目的物質であるスピネル構造を有する $MgMn_2O_4$ の回折ピークを得ることができた。しかしながら、それらの回折ピーク以外に、未同定の回折ピークが複数観察された。これらは、 Mg_6MnO_8 および Mg_2MnO_4 の回折ピークと非常に類似したものであった。次に、原料溶液にカーボンの原料となるクエン酸を添加して、マンガン酸マグネシウムの合成を試みた。合成は、原料溶液にクエン酸を 0.05mol/L ~ 0.4mol/L 添加し、 500°C で噴霧熱分解して、その後、 600°C で二次焼成を行った。**図 4** にそれらの X 線回折パターンを示す。いずれの焼成温度についても $MgMn_2O_4$ の回折ピークが検出されたが、クエン酸の添加濃度が 0.4mol/L で不純物を含まない単相のスピネル型 $MgMn_2O_4$ を合成することができた。

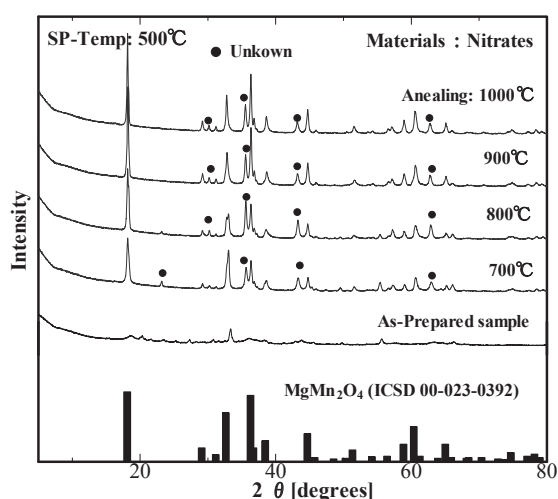


図 3 噴霧熱分解後二次焼成した試料の X 線回折ピーク

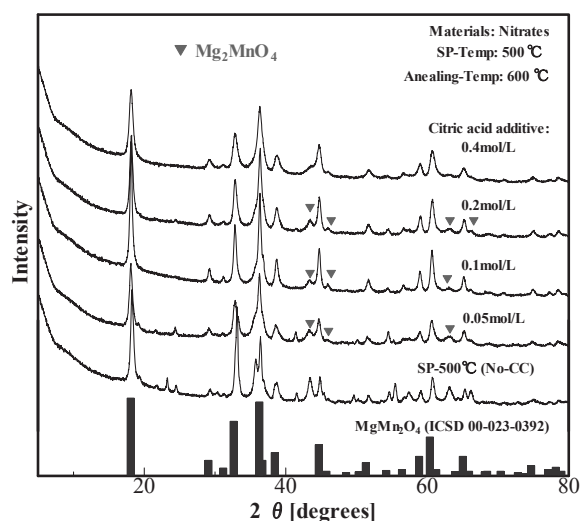


図 4 クエン酸添加の影響

4. 成果と今後の課題

噴霧熱分解法で合成した前駆体を二次焼成することで、目的物質である $MgNiO_2$ および $MgMn_2O_4$ を合成することができた。また、原料溶液にクエン酸を添加し、噴霧熱分解で得られた前駆体を二次焼成することで、 $MgNiO_2/C$ および $MgMn_2O_4/C$ 複合体を合成することができた。現時点では、両物質の電池特性評価は行っていない。平成 22 年度は、コインセおよびビーカーセルを用いて、合成した材料の二次電池特性の評価を行うとにより、問題点を抽出し、目標値の達成を目指す。

(P-32) 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 新規な電池理論の研究開発

財団法人ファインセラミックスセンター 佐野 茂
国立大学法人 京都大学 立花明知
国立大学法人 名古屋大学 楠 美智子

1. 目的

次世代自動車を普及・促進させるためには、高性能な二次電池を開発することが不可欠である。次世代の二次電池での圧倒的な性能向上のためには、新たな電池構成材料レベルでのブレークスルーが期待できる新しい原理・構造の技術開発が不可欠である。本研究開発は、財団法人ファインセラミックスセンター（以下略称 J F C C）が考案した「新規な電池理論」を実証し、重量エネルギー密度 500 Wh/kg を見通すことができる電池構成材料の開発を行うことを目的としている。

本理論のようにリチウムイオンがグラフェン層に片持ち状態で存在することは、これまでの理論では認められないので、静的な状態において熱力学的に安定してリチウムイオンが CNT 内に存在できること、及び量子力学的に CNT の先端孔を通過できることを、計算により検証した。

[新規な電池理論]

カーボンナノチューブ (CNT) のような堅固な電気伝導性材料からなる構造体において、電解液接触面の先端に電荷担体イオンは通過できるが、電解液溶媒分子は通過できない寸法の微孔を複数個設ける。

2. 平成 21 年度の研究目標

前年度の予備計算により、静的な状態において熱力学的に安定してリチウムイオンが CNT 内に存在できることが確認できたので、分子軌道法により計算したリチウム金属の凝集エネルギー (-1.21 eV) との比較をし、電池としても成立することを検証する。

また、電解液溶媒は通過できずリチウムイオン単体だけが通過できると予想される先端孔について、量子力学的にも矛盾しないことを計算により検証する。

平成 22 年度以降に同理論の実験による実証を予定しているので、実験材料として JFCC が発明・開発した SiC 表面分解法 CNT を検討する。

3. 実施内容と結果

1) 前年度に平面での検証ができたので、CNT 軸方向に 2、3 層配置した立体的なモデルでも、リチウムイオンが CNT 内に安定に存在できることおよびリチウム金属に凝集することなく CNT 内部に挿入できることを、分子軌道法により計算した。

結果は図のようになり、リチウム金属として析出せずに CNT 内部で安定に存在でき、電池としても矛盾なく成立することを検証できた。

2) 電解液溶媒分子は通過できないがリチウムイオンだけは通過できる先端孔が、量子力学的にも実現できる孔の条件は、壁を通過する時の安定化エネルギーが負になる条件を見出すことと理解でき、分子軌道法により計算した。

グラファイトの 6 員環からカーボン原子 2 個を除いた孔は、リチウムイオンが抵抗なく通

過でき、エチレンカーボネートなどの溶媒分子は通過できないことを確認した。

3) リチウムイオンが片持ち状態で安定に存在できることを、内部と同様な空間を CNT 外側に想定し、そこにリチウムイオンを配置して安定化エネルギーを計算した。

リチウムイオンは CNT 内ほどではないが、外側にも安定に存在できることが確認でき、現行グラファイトを上回る容量が得られることが推定できた。

4) SiC 表面分解法 CNT について、製造条件及び特性を試作・検討した。

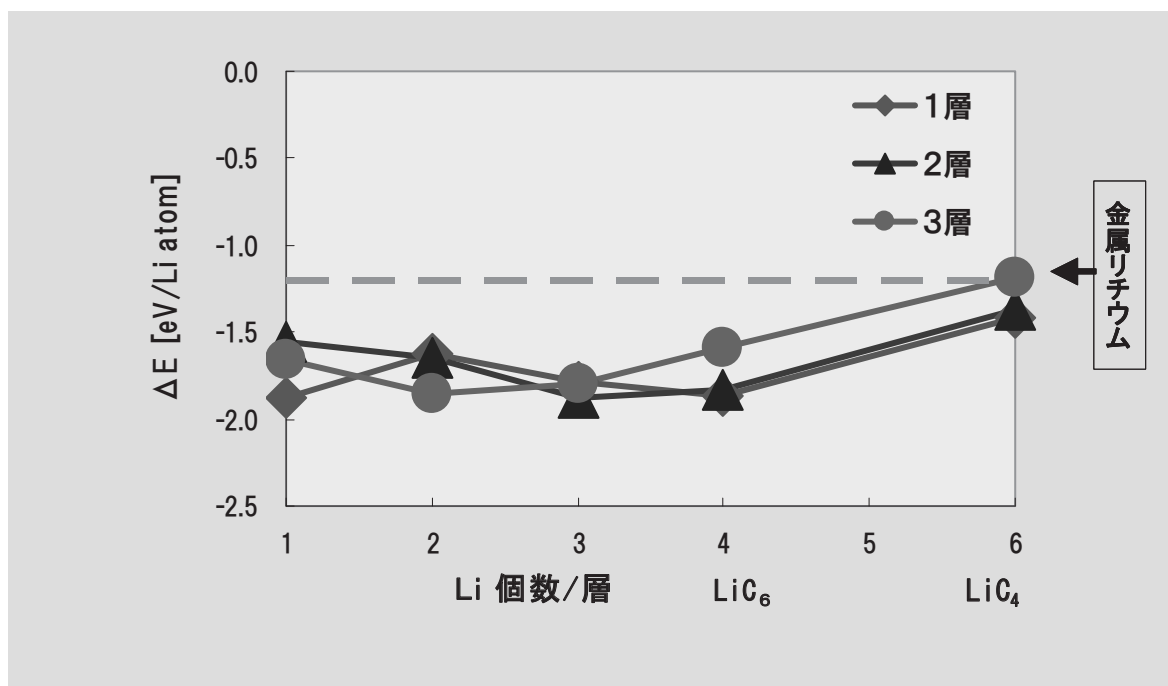
実験に適した CNT の合成条件は 1800°C-10 時間 真空度 0.04Torr であり、合成した 2 μ m の CNT を透過型顕微鏡で観察したところ、非常に緻密であり、高配向で、基板面に対して垂直に林立していた。さらに CNT のキャップを取り除き細孔分布・比表面積を測定した結果、非常に制御された CNT が形成されていることが判明した。

4. 成果と今後の課題

「新規な電池理論」が電池の負極材料の高容量化にとって、非常に有望な革新的な理論であることが計算科学により検証された。また SiC 表面分解法 CNT が実証実験のための材料として、非常に優れていることが確認できた。本研究を進展させることで、負極のエネルギー密度を現状と比較して大幅に上回ることが可能であり、電池の拡大普及に大きな貢献となると予想できた。

平成 22 年度以降は、グラファイトでの挿入エネルギーを計算しリチウム金属の凝集エネルギー (-1.21eV) と比較することで、電極電位を算出し、これまでの計算モデルを最適化して電池の高容量化ができることを検証し、さらに CNT 膜表面に電解液浸漬前に篩膜を形成し、実験により実証する予定であった。

【学会発表：3 件】



(P-33) 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/
 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

国立大学法人 東北大学 宮本 明

1. 目的

リチウムイオン電池の性能向上には、耐久性に優れた高性能な正極材料、電解液、セパレータの改良が必要であり、システム全体を考慮して材料を最適化できる解析ツールが必要とされている。計算化学は材料の電子原子レベルでの理論設計を可能とする有用な手法であるが、さらにマクロスケールの解析手法と連携をとることで電池システム全体の理論解析が可能となる。本研究では実験融合計算化学という、測定技術とコンピュータ化学を融合させた、革新的な電池系開発研究をトータルに支援できる新規アプローチ手法の開発を行う(図1参照)。電子構造と解析する量子計算、メソスケール構造体のモデリング手法、などの各スケールレベルでの解析手法を開発し、それらを有効に連結させるマルチレベル計算化学手法の開発を行うことで、高効率な未来型研究開発を実現する新規な研究支援アプローチ手法を確立することを目的とする。

2. H21年度の目標

平成21年度の目標は、①電池材料の高速理論スクリーニング手法の開発、②測定機器ソフトウェアの開発、③新しい電池系の性能評価シミュレータの開発、の3つの新しい研究手法支援ツールのプロトタイプを開発することである。

3. 実施内容と結果

ここでは、①～③のプログラムを利用した電池系のシミュレーション結果について述べる。平成21年度は、電流-電圧曲線を解析できるシミュレーションプログラムを開発し、リチウム-空気電池の電流-電圧(I-V)特性のシミュレーションに適用した。このプログラムでは、三次元電極構造モデリングプロ

グラムを用いて、多孔質炭素と微粒子触媒からなる空気極モデル構造作成し、I-V特性を評価する。空気極モデルの構造パラメータとして空隙率、三相界面積、炭素表面積、および電解液占有体積、イオン伝導可能体積を変化させてそれらの影響を考察した。空気極側および負極側の半反応式は $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 、

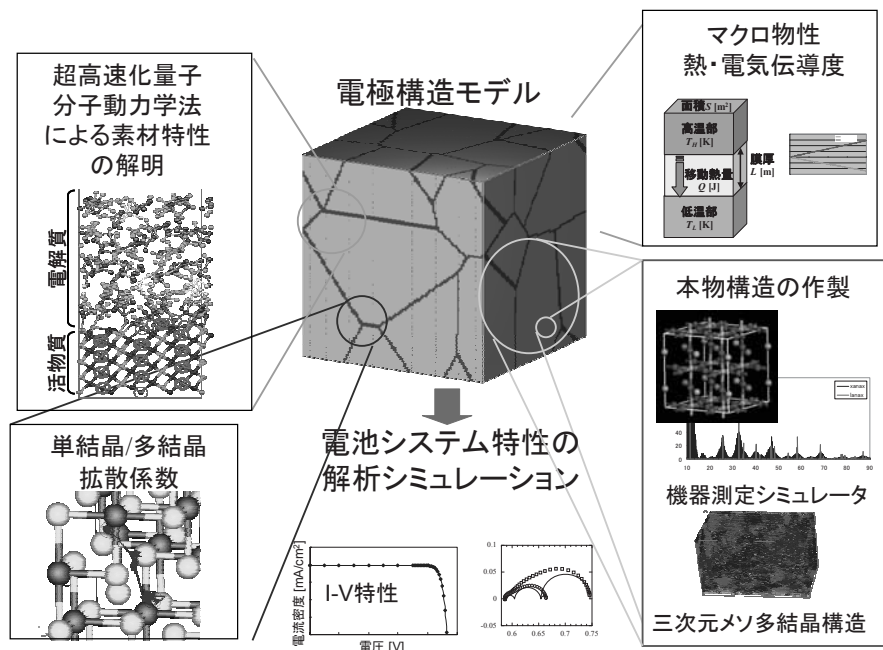


図1 実験融合マルチレベルコンビナトリアル計算化学のコンセプト

Li→Li⁺+e⁻とし、有効性を検証するために、多孔質炭素(平均粒径 0.5 μm)と微粒子触媒(平均粒径 0.05 μm)からなる空気極モデル構造を作成した。作成したモデルのパラメータを用いて、I-V 特性シミュレーションを行い、実験値 ([1] Y. Wang and H. Zhou, J. Power Source, 195, 358, 2010.) との比較を行った。

その結果、実験で得られた I-V 特性をよく再現することを確認した(図 2)。また、空隙率の異なる空気極モデルを I-V 特性シミュレータに反映させ性能を比較した結果、電池性能およびコストパフォーマンス

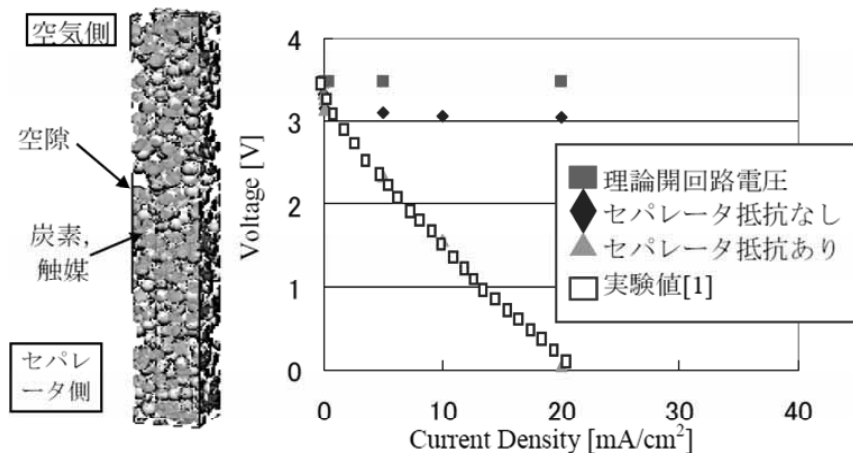


図 2 (左) 多粒子正極モデル、(右) I-V 特性の計算結果

ンスの面から、空隙率が 0.6 である空気極構造のときに過電圧が最も小さくなることを明らかにした。

三次元メソ多結晶構造プログラムを開発した。このプログラムを利用して、LiFePO₄の一次粒子の異方性を考慮したモデルを構築した。図 3 には、このモデルを利用して動的モンテカルロ法による Li イオン拡散シミュレーションを実施した結果を示した。Li イオンの脱離が層状に起こる様子を再現することに成功し、cascade model を再現できることを確認した。本プログラムはモンテカルロ法をベースとしているため計算速度が格段に速く、ミクロンレベルでの結晶性の影響を考慮した拡散物性のスクリーニングシミュレーションに極めて有効である。

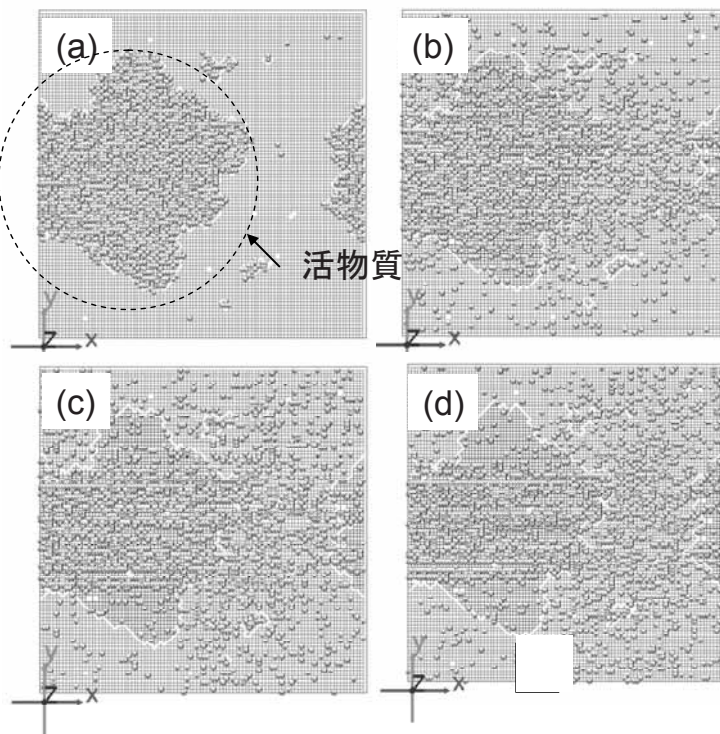


図 3 三次元メソ多結晶構造プログラムの計算結果。(a)→(d)で時系列順。白い粒子が Li イオンを表す。

4. 成果と今後の課題

プログラムの開発は計画通りである。次年度以降は、ラマン分光、中性子線回折シミュレーションなどの計画に従ったプログラ

ム開発を実施するとともに、平成 21 年度に開発したプログラムの動作検証、実際の電池材料系への適用による妥当性の検証を行い、プログラムの完成度を高めていく予定である。

【学会発表：12件】、【特許：0件】、【誌上発表：1報】【広報：0件】

(P-34) 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2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

国立大学法人 東北大学 伊藤 隆

1. 目的

本研究開発テーマであるリチウムイオン2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は、リチウムイオン2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を行うことにより、電池構成要素である電解液、リチウム塩、電極材料について高電位領域や高温条件下における高エネルギー密度化と安全性向上に関する指針を得ることを最終的な目標としている。

2. H21年度の目標

平成21年度において本研究開発テーマでは、電池が過剰な負荷状態に置かれた状態をラボレベルで再現し、その中でも特に高電位領域におけるLiCoO₂電極の状態について各種その場合分光法を用い電極界面を原子・分子レベルにて解析した。負極材料である黒鉛化炭素材料とアモルファス化した炭素材料の電極界面のその場合分光測定を行った。この負極材料については、電極界面に生成するSEI相に関する知見を得るべく電極界面の超高感度分析法の開発に着手している。過剰な負荷条件下におけるガス発生、電極表面界面生成物、電極界面近傍の電解液状態を原子・分子レベルにて追跡し、リチウム2次電池の重量エネルギー密度500Wh/kgの目標達成に向けた下記の成果を得ている。

3. 実施内容と結果

リチウムイオン2次電池正極材料であるLiCoO₂のその場合ラマン分光を高電位領域(~5.0V vs. Li/Li⁺)まで拡張し、高電位領域における電極界面近傍の電気化学反応を分光学の観点より検証した。作用極には静電噴霧法を用いて薄膜化した正極材料であるLiCoO₂を用いた。リチウムを対極と参照極とした3極式電気化学測定系は光学窓を装備したガスタイトな電気化学セルとなっている。この電気化学セルを用いることにより、電気化学測定とラマン測定の同時測定であるその場合ラマン分光測定が可能となっている。電極電位の掃引は、リチウムが可逆に脱挿入する電位よりもさらに高電位な領域まで掃引し、高電位領域のその場合ラマンスペクトルの測定を行った。まず初めに、折り返し電位をそれぞれ4.2V、4.6V、5.0Vとした場合のLiCoO₂のサイクリックボルタモグラムの測定を行った。4.2Vにて電位を折り返すと、可逆な反応となり、良好なリチウムの脱挿入反応が進行していると理解できる。4.6Vで電位を折り返した場合や5.0Vで電位を折り返した場合は、リチウムの脱挿入反応は進行するものの、不可逆なボルタモグラムであったことから、リチウムの脱挿入反応は良好に進んでいないと推測される。4.6Vや5.0Vまで電位を掃引することは、電池(電極)に対し、過剰負荷(過充電)を強いていることに相当している。このような条件下においてその場合ラマン測定を行った。4.2Vにて電位を折り返すと、LiCoO₂に起因する2つのラマン線は可逆に変化することを研究代表者らのグループはこれまで見出している。図1に4.6Vまで電位を(a)掃引前と(b)掃引後のその場合ラマンスペクトルの比較を示す。4.6Vまで電位を掃引し、電位を折り返すと、LiCoO₂の2つのラマン線は可逆に変化するものの、電位掃引前と掃引後を比較すると、大きく散乱強度が減少する。次に、電極電位を5.0Vまで電位を掃引した場合のラマンスペクトルの測定を行った。4.6V付近まではLiCoO₂に起因するラマン線を観測することはできるが、4.7V以上の電位領域において、スペクトル中におけるバックグラウンドの急激な上昇がみられる。その後、5.0Vにて電位を折り返し、Liを挿入する方向に電位を掃引しても、急激に上昇したラマンスペクトル上のバックグラウンドは上昇したままは変化しない。図2に5.0Vまで電位を(a)掃引前と(b)掃引後のその場合ラマンスペクトルの比較を示す。掃引前はLiCoO₂電極に起因する2本のラマン線が良好に観測されているが掃引後のラマンスペク

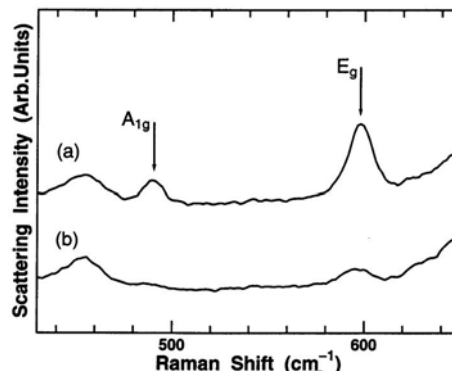


図1 4.6Vまで電位を(a)掃引前と(b)掃引後のその場合ラマンスペクトル

トルには観測されていない。LiCoO₂ 電極の構造は大幅に変化したと思われるが、加えて電極界面に反応物が生成していることが示唆されている。電極を電解液から取り出し FT-IR 測定、FT ラマン測定を行った結果、FT-IR 測定より、電極表面に -CH₃ に起因する振動モードが観測されているので、高電位領域において電極表面には、有機物皮膜の生成が示唆されており、この有機物皮膜がその場ラマンスペクトルのバックグラウンドの上昇に起因していると考えている。

一方、炭素負極の研究に関しては、研究の初期段階においてバルク材料の電気化学特性評価とラマン特性評価を行った。図 3 に黒鉛系材料（黒）とアモルファス系炭素材料（赤）のサイクリックボルタモグラムを示す。両試料とも市販の電池に組み込まれているようなコンポジット電極を用いている。両サイクルとも電極を電解液に浸漬直後の最初のサイクルを示している。両材料ともリチウムの脱挿入に起因した電流応答が観測されている。電極を電解液に浸漬した直後の第 1 サイクルであるので、SEI の生成と考えられる電流応答が 0.5~1.0V の範囲にてリチウム挿入反応とともに観測されている。次にアモルファスカーボンのその場ラマンスペクトルの電極電位依存性の測定を行った。アモルファスカーボンは、1400cm⁻¹ と 1600cm⁻¹ にブロードな 2 本のラマン線を持つことが知られている。この 2 本のラマン線について電極電位掃引時のラマンスペクトルの測定を行った。开路電位付近である 3.0V では、電解液のラマン線に重畳して、アモルファスカーボンのブロードな 2 本のラマン線が観測されている。この付近の電位では、ラマンスペクトルのバックグラウンドが大きく、電極界面が不安定であることが示唆される。電極を卑な電位に掃引すると、ラマンスペクトル上のバックグラウンドの減少が見られ、電極界面の安定化が進んでいる。さらに電位を卑な方向に掃引すると、アモルファスカーボンに起因した 2 本のラマン線の強度が減少した。これは、黒鉛系材料においても同様な結果が得られており、リチウムを吸蔵し電極の導電性が上昇したことにより、散乱強度が減少したと考えられる。今後、ラマンスペクトルの詳細な検討を重ねる計画である。図 4 に、銀微粒子を析出した黒鉛系材料のサイクリックボルタモグラムを示す。銀とリチウムの合金化に伴う電流と炭素材料へのリチウム吸蔵起因の電流が重畳していると考えている。この電気化学計測下における超高感度なその場ラマン測定に着手する計画である。

4. 成果と今後の課題

正極材料の高電位領域における可視光その場ラマン測定より、電極界面において有機物皮膜の生成が示唆されている。平成 21 年度においてその場 FT ラマン用電気化学セルの製作が完了し測定段階に入りつつある。このその場 FT ラマン分光解析により、有機物皮膜の同定が可能となると考えている

【学会発表：6 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：0】【広報：0】

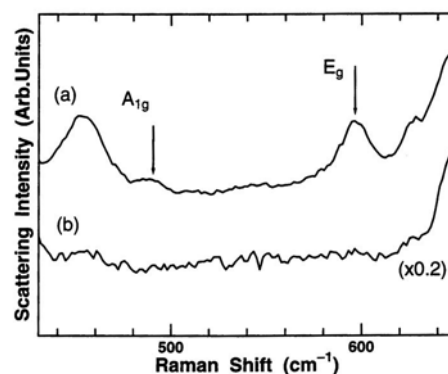


図 2 5.0V まで電位を(a)掃引前と(b)掃引後のその場ラマンスペクトル (b)は強度を 20% に縮小している

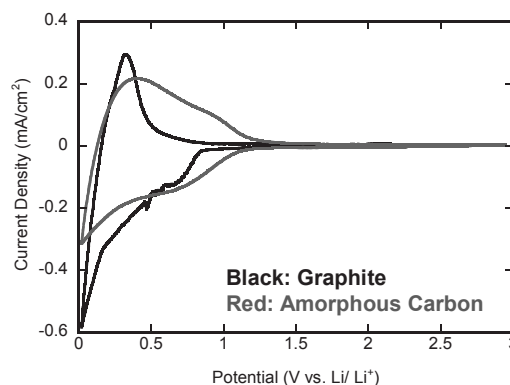


図 3 (黒) 黒鉛化炭素と (赤) アモルファスカーボンのサイクリックボルタモグラム

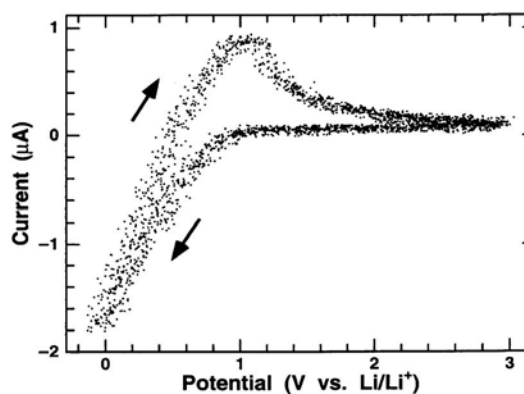


図 4 銀微粒子を析出した黒鉛系材料のサイクリックボルタモグラム

銀とリチウムの合金化に伴う電流と炭素材料へのリチウム吸蔵起因の電流が重畳していると考えている。この電気化学計測下における超高感度なその場ラマン測定に着手する計画である。

(P-35) 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 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

国立大学法人 京都大学 福塚 友和

1. 目的

「次世代技術開発」の終了時点で求められる現行のリチウムイオン電池と比べて約7倍、すなわち500 Wh/kgのエネルギー密度を達成するためには革新的二次電池の構築が要求される。本研究では、そのような革新的二次電池のポテンシャルを十分に発揮し500 Wh/kgの目標を達成するためには、律速過程となることの多い電極／電解質界面の電極反応速度を向上させる必要があるとの認識から、電極／電解質界面の評価解析技術の開発を行うことを目的とした。高強度・高集光の放射光を用いるX線吸収分光法(XAFS)は真空などの特殊な環境を必要とせず、非破壊で元素の電子・局所構造を得ることができる。本研究開発ではXAFS測定において深さ分解を可能とする技術を開発することで、電極／電解質界面の深さ方向の分析を可能とすることを目的とする。最終的には電池作動条件下でのその場測定を可能とすることで革新的二次電池の高エネルギー密度達成への界面設計指針を与えることを目標とする。

2. H21年度の目標

平成21年度は、モデル電極／電解質界面の*ex-situ*深さ分解XAFS測定を行い、電極活物質中の遷移金属の化学状態の変化を調べ、さらに全固体電池を作製し、深さ分解XAFS測定に適用可能なその場(*in-situ*)測定可能なセルを構築し充放電反応を可能とすることを目指した。また電極／電解質界面修飾層に深さ分解XAFS測定を適用することを目指した。

3. 実施内容と結果

蛍光法深さ分解XAFSの原理を説明する。X線を試料に入射すると、ある角度の検出器に対しては全ての深さ方向から発生した蛍光X線が到達するが、各蛍光X線発生位置と検出器の間に物質が存在する場合、蛍光X線は物質を通過する際に自己吸収を受け、強度が減少する。蛍光X線発生位置が異なると通過距離が異なるため、検出器には同じ物質から発生した蛍光X線であっても発生位置毎に寄与が異なる。すなわち、検出器で得られる蛍光X線には、自己吸収量に応じて深い部分の情報量が異なることになる。すなわち、二次元検出器を用いて微小角度に相当する位置に検出器を並べた状態で検出すると試料から離れた位置での検出器では深い部分の情報が多くなり、試料に近い位置での検出器では深い部分の情報が少ない。したがって、深さ方向に物質の電子構造や局所構造に違いがあれば、このような測定で深さ分解が可能になる。本研究ではSPring-8のBL37XUにおいて検出器に二次元検出器(PILATUS、ピクセルサイズ:172×172 μm^2 、素子数:487×195=94965)を用いて深さ分解XAFS測定を行った。

LiCoO₂/固体電解質接合体をパルスレーザーデポジションにより作製し、サイクリックボルタメトリー測定を行った(Li/1 mol dm⁻³ LiClO₄-PC/固体電解質/LiCoO₂)。1サイクル目と2サイクル目を比べると不可逆容量が2サイクル目では減少することが分かった。この接合体の深さ分解XAFS測定の結果を示す。図1(a)に成膜状態での各検出角度におけるCo K吸収端のXANES

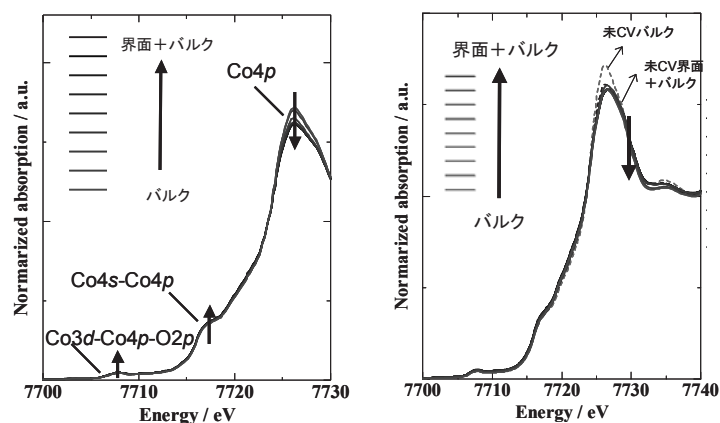


図1 LiCoO₂/固体電解質積層体の深さ分解 XAFS 測定から得られた Co の XANES スペクトル(a)成膜状態、(b)CV 測定後

スペクトルを示す。薄膜のバルク部分に加え界面情報が増えるにしたがって 7727eV 付近の Co の 4p 軌道への吸収が減少することが分かる。これは界面にかけて Co の電子構造が変化していることを示している。このことから LiCoO₂ は表面から固体電解質との接合部分である界面にかけて電子構造が異なることが明らかとなった。また図 1(b)に 1 サイクルの CV 測定を行って得られた試料の結果を示す。点線は成膜状態でのデータである。この結果から成膜状態と比べてホワイトラインの変化が小さくなっていることが分かる。このことは薄膜の電子構造がリチウムイオンの脱離挿入により変化し、深さ方向への不均一さが解消され、より均一な構造に近づいたことを示していると考えられる。上記の結果から、本研究開発で開発した深さ分解 XAFS 測定がリチウム二次電池系材料の深さ方向分析に適用できることが明らかになり、界面方向の情報を得ることができることが明らかとなった。また、*in-situ* 深さ分解 XAFS 測定に適用可能なセルを構築した。全固体電池として LiCoO₂/OHARA glass/VO_x 電池を作製し、*in-situ* 測定用セルを用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ可逆なレドックス対が認められ、全固体電池を用いた *in-situ* 深さ分解 XAFS 測定の可能性が示唆された。

深さ分解 XAFS 測定を電極/電解質界面修飾層の解析に適用した。固体電解質/電極界面の修飾層として LiCoO₂ を用いた、LiMn₂O₄/LiCoO₂/LiPON (固体電解質) 接合体を作製した。この修飾層導入による Mn の電子構造の変化を深さ分解 XAFS 測定により Mn の K 吸収端を測定することで調べた。その結果、接合部分からの均一な固溶化が進行していない可能性が示唆された。また、LiCoO₂ への ZrO₂ 被覆効果について調べた。LiCoO₂、LiCoO₂/ZrO₂ に関して Co の K 吸収端の深さ分解 XAFS 測定を行った。未被覆ではホワイトラインにおいて界面方向への変化が大きく見られたが、被覆したものではその変化は小さなものであった。このことは表面被覆により LiCoO₂ の電子構造が変化したことを示しており、これにより充放電サイクルにおける安定性が向上すると考えられる。

4. 成果と今後の課題

本年度の研究よりモデル電極/電解質界面を用いることで、リチウム二次電池系において深さ分解 XAFS 測定を行うことが可能であることを明らかとなった。また、種々のモデル電極/電解質界面について深さ分解 XAFS 測定を行うことで、深さ分解 XAFS 測定が有効な分析手法であることが明らかとなった。今後はより詳細な解析に取り組むことが必要である。

【学会発表：4件】、【特許：0件】、【誌上発表：0件】【広報：0件】

(P-36) 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 電池反応速度パラメータ熱制御技術の研究開発

国立大学法人 長岡技術科学大学 梅田 実
独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 曾根理嗣

1. 目的

次世代の自動車用蓄電池に要求されるコスト、寿命、安全性、エネルギー密度、出力密度の圧倒的な性能向上のために、現状レベルのコストや性能向上の見通しを打破するような新規の正極、負極材料や電解質等、材料レベルの革新的な技術開発等を実施することが事業全体の目的である。一方、実用電池の材料は高温環境下に曝された場合は、さまざまな変化を生ずる。本研究開発の目的は、いずれの電池用材料を用いた自動車用蓄電池にも発生する熱劣化を、電気化学および熱分析をドッキングして基礎研究する技術開発を行うことにある。

2. H21 年度の目標

特に、2030 年頃においてパック電池レベルで重量エネルギー密度 700 Wh/kg 以上という革新的な性能を実現することを目指し、本事業終了時点で重量エネルギー密度 500 Wh/kg を見通せる電池構成材料及び電池反応制御技術の開発を行うことが事業全体の目標である。自動車用電池開発の課題として、(i) 高 SOC (充電状態) での劣化抑制と高入力特性、(ii) 低 SOC での出力特性向上、(iii) 幅広い SOC 運用での耐久性向上が要求されている (NEDO 燃料電池・水素部「リチウム二次電池構成材料開発の現状と課題」より引用)。このような課題はいずれも熱特性が重要な因子である。本研究開発テーマにおいては、走査型断熱式熱量計(ARC, accelerating rate calorimeter)装置などを用いて、熱暴走につながる可能性があるクリティカルな温度領域の電極反応／現象を抽出し、将来の高エネルギー容量材料の使用を可能とする、電池反応速度パラメータに基づいた熱制御技術開発を行うことを目標とする。

3. 実施内容と結果

(長岡技術科学大学)

まず、ARC を用いてリチウムイオン二次電池の安定／不安定領域の研究を行った。入手可能な 18650 型リチウムイオン二次電池の SOC を変えて、ARC 炉内で断熱条件下の昇温を行った。室温から始めて電池の自己発熱が観測されない場合は 5℃昇温し、自己発熱を生じた場合は炉内温度が電池表面温度に追従する測定モードにて、熱暴走に至るまでの温度依存性を調べた。その結果をまとめて図 1 に示すが、SOC に対する電池の非発熱領域・発熱領域・熱暴走領域が、大きく把握できる。すなわち、SOC が大きくなると、電池の熱的安定性が損なわれる傾向が見取れる。

次に、非発熱領域の熱劣化が電池の充放電とどのように競争するかを、活性化エネルギーという視点から研究した。初めに、加熱処理しない SOC=66%サンプルを、20-60℃の範囲でインピーダンススペクトル測定を行い、等価回路解析に基づきアレニウス・プロット解析を行った。電極 R1, R2 に起因する活性化エネルギーを表 1 に示す。一方、劣化に関わる活性化エネルギーは、式(1)に基づいて計算できる。

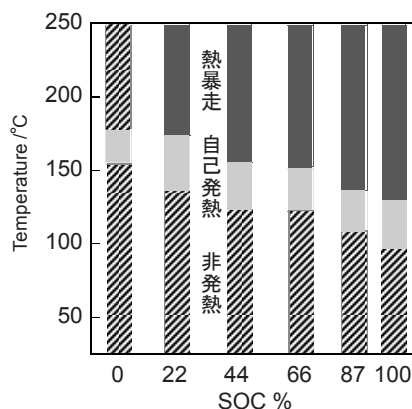


図1. リチウムイオン二次電池の ARC 熱特性の SOC 依存.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \quad (1)$$

式中、 C_0 , C は各々熱劣化前後の電池容量、 k_0 は反応速度定数、 E_a は劣化の活性化エネルギー、 t は加熱時間を表す。熱劣化を 100°C と 80°C で行い、(1)式を連立方程式として解き、劣化の活性化エネルギーを得る。

SOC=0-87%において得られる充放電と劣化の活性化エネルギーをまとめて表 1 に示す。表 1 から、充放電の活性化エネルギーに比べて、劣化の活性化エネルギーは約 2 倍の大きさを持つことが分かる。この結果から、相対的に充放電はし易く、劣化反応は起こり難いことを

知ることができる。従って、これらの値は、熱制御パラメータとして、電池の熱安定化に適用しうることが分かる。

(宇宙航空研究開発機構(JAXA))

図 2 には、温度別に行ったインピーダンス計測から低周波数側の抵抗成分を抽出して算出した活性化エネルギーの経時変化を示した。

Type-A では SOC が高いほど活性化エネルギーが小さく、Type-B では SOC が低いほど活性化エネルギーが小さい。また Type-A では経時的に活性化エネルギーが増加し、Type-B では減少する傾向がみられた。このエネルギーは電荷移動反応に必要とされるものであり、値の増大は電池反応により大きなエネルギーを必要とすることを意味するものと考えられる。本結果により、同一電極材料を使用した場合でも、電池設計が違った場合には大きく異なる上、経時的な変化の傾向も異なる推移を示すことが分かった。

共同研究者の長岡技術科学大学では、電池副反

応が起こる活性化エネルギーが 100kJ/mol 以上の領域にあることを求めている。長期の使用において、我々の求めた電池反応に必要な活性化エネルギーが副反応域に近づいた場合には、電池反応と併行して副反応が進行しやすい状況が生まれることも想定され、このような活性化エネルギーの管理が電池の安全性の維持に活用できるものと期待される。

4. 成果と今後の課題

本研究のように、電池反応における反応速度パラメータに踏み込んで反応に必要とされる活性化エネルギーを求めた例はない。更に、ここでは長期のトレンドの中での変化を求めており、時間に依存した設計パラメータの変化についての知見をえた貴重な例であると考えられる。

特に、設計上、本来は重要であるはずの活性化エネルギーの時間変化が電池の設計によっては大きく異なる傾向を示すことがわかった点、将来にわたり高エネルギー密度電池の評価上考慮されるべき要素を含んでおり、革新性の高い知見が得られたものと考えられる。

【学会発表：6 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：1 件】、【広報：0 件】。

表 1. 各 SOC におけるリチウムイオン二次電池の充放電の活性化エネルギーと容量低下の活性化エネルギー。

SOC / %	活性化エネルギー / kJmol ⁻¹		
	R1	R2	劣化
0	64.2	69.9	—
22	47.1	57.8	—
44	55.6	62.7	125.5
66	54.2	60.9	146.1
87	57.6	64.8	142.7

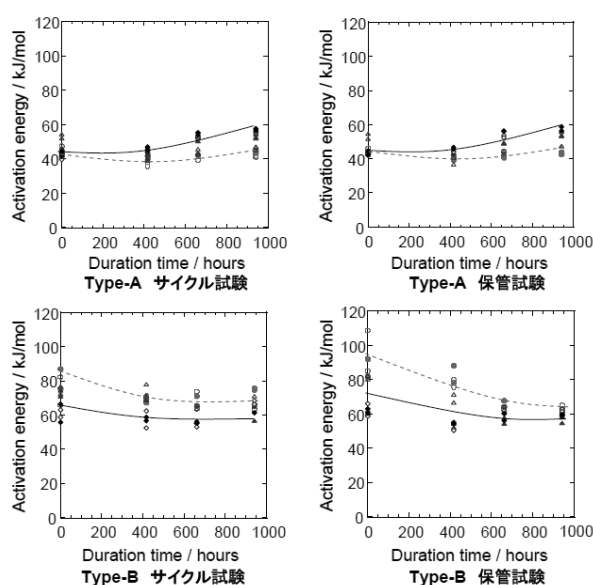


図 2 試験経過に伴う各 SOC での活性化エネルギーの推移
○; SOC=100%, ●; SOC=95%, △; SOC=75%,
▲; SOC=50%, ◇; SOC=25%, ◆; SOC=5%.

(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

株式会社ポリチオン 上町裕史

北陸先端科学技術大学院大学 藤原明比古

1. 目的

我々の目的は、硫黄正極材料技術（図1）を基盤としたビジネスを構築し（図2）、社会に貢献する新事業創成を目指すものである。硫黄正極材料は高容量の可能性を秘めている。その理由は、硫黄単体の容量が約1670mAh/gと高いからである。しかし、電極材料として利用するには短所も多く、“電池反応時に分解する・絶縁性である・電池反応速度が遅い・加工性が低い”等、解決すべき課題が幾つもある。解決すべき課題は、硫黄原子そのものの特性に由来する。しかし、工法アプローチ（混合分散や保護膜利用等）では、原子・分子レベルの特性（電子構造・化学構造）を改良することは非常に困難である。原子・分子レベルの特性を改良する最善の方法は、分子レベルで材料設計を行い、新規材料を創成する事である。分子設計ならば、上記短所を根本的に解決し、さらに新機能を付与できる可能性が大きい。そこで我々は、図1に示すコンセプトを提案し、NEDO「新エネルギーベンチャー技術革新事業」において技術開発に取り組んでいる。

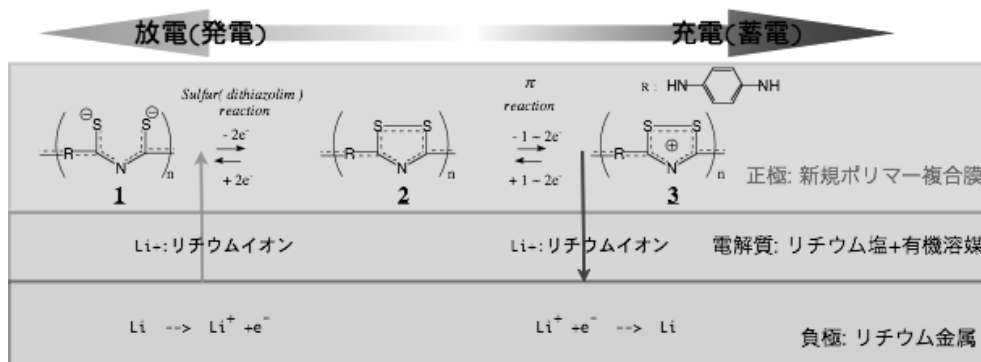


図1 技術コンセプト 電池反応

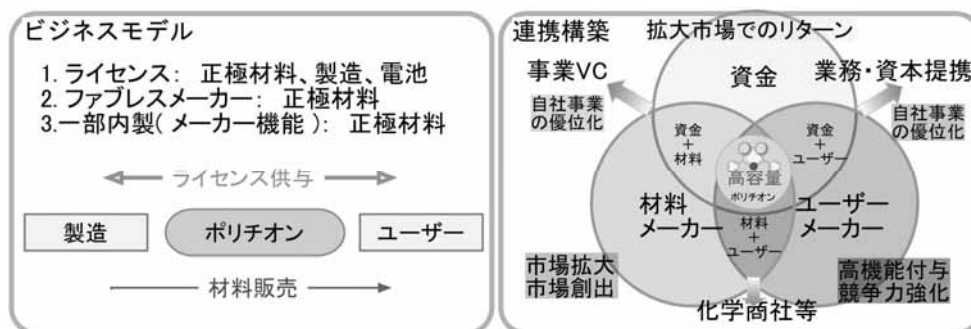


図2 ビジネスコンセプト ビジネスモデルと連携構築

2. H21年度の目標

H21年度の目標を2項目掲げた。1項目は蓄電容量である。H20年度「新エネルギーベンチャー技術革新事業フェーズI」で確立した合成方法をさらに改良した硫黄ポリマーを用いてリチウム電池の特性確認を行う。電池特性目標値は、放電容量を約250mAh/g（重量あたり、従来材料との比較）とした。2項目は電池安全性の向上である。H20年度までは、負極にリチウム金属を用いたリチウム金属電池での評価を行った。本技術の実用化には、リチウムイオン電池での動作が必須となる。そこで、リチウムイオン電池の作製ならびに充放電評価を行い、リチウムイオン電池での反応可能性を検討した。

3. 実施内容と結果

実施内容と成果のまとめを図3に、その一部を図4に示す。図4の放電図は、2032 ボタン型電池(硫黄ポリマー/LiPF6-EC-DEC/Li)による10時間率での電池反応(硫黄ポリマーあたり260mAh/g)の結果の一例である。

研究開発項目	サブ項目	目標	成果内容
試料の電気化学評価 リチウム電池の電気化学評価	正極作成、電池作成、 電池評価	蓄電能力 目標値:約250mAh/g	250mAh/g~520mAh/gの電池反応確認
	安全性評価	安全性の確認	リチウムイオン電池で動作可能を確認
正極材ポリマー合成方法改良	品質検討	正極容量向上	改良合成方法による正極材で、250mAh/g~520mAh/gの電池反応確認
	コスト検討	出発剤低価格化	出発剤の価格低減達成。160万円/kgから数万円/kgにコスト低減。
	納期検討	生産技術構築	反応系最適化により、工程数低減と反応時間短縮化達成。
リチウム電池構成最適化	正極膜作成方法の検討 電池材料選定	名刺サイズ薄型電池	名刺サイズの電池用正極シート作製。動作可能性検証(LED点灯、モーター作動)展示会、新聞発表、連携候補先との打合せ等にデモ機として有効活用した。
試料の動力学 評価	酸化還元反応測定 その他試料分析	試料特性知見取得	モデル試料のCV測定 CV-UV同時測定システム構築
薄膜電極での 物性検討	薄膜電極の作製方法検討	薄膜電極システム構築 薄膜電極知見取得	ITO電極への単分子試料導入法確立 試料の同時測定を評価

図3 H21の実施内容と成果

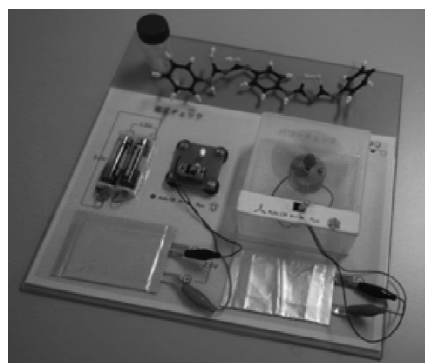
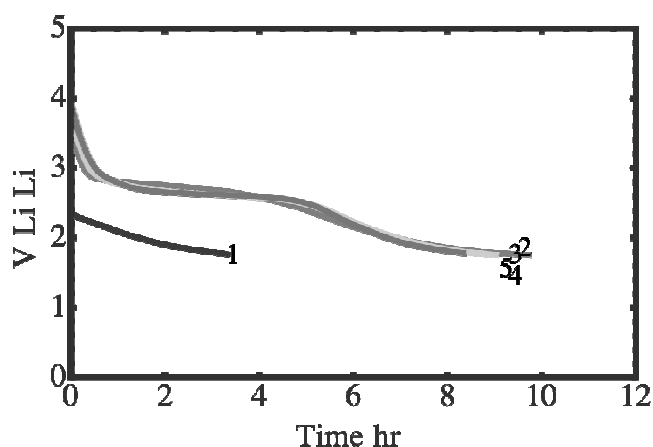


図4 H21 成果の一例

4. 成果と今後の課題

実施内容と成果のまとめを図3に示す。H21年度に掲げた目標を、ほぼ達成できた。合成方法改良ならびに正極材料特性向上を達成し、技術は着実に進歩した。コスト低減とリチウムイオン電池での動作可能を確認した事で、事業化がより確実なものになった。

今後の課題として、1. kg オーダー合成技術構築、2. A オーダーの電池作製と動作確認、3. 電池性能のさらなる安定化、の3項目に取り組む必要がある。現在、H22年度「新エネルギーベンチャー技術革新事業フェーズII 2年目」において、これら3項目の課題を検討中である。

【学会発表：0件】、【特許：1件】、【誌上発表：1】【広報：11】

(P-38) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 磷酸マンガンリチウム球状ナノ構造体粒子の製造技術開発

国立大学法人 東京工業大学 谷口 泉

1. 目的

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化や地球温暖化問題(CO₂)を解決するために、風力発電や太陽光発電のような再生可能エネルギーの導入に取り組むことは極めて重要である。しかしながら、このようなエネルギーを世の中に効率的に普及させるには、得られた電気エネルギーを安定供給するための蓄電池の開発が重要となる。そこで本研究では、リチウム二次電池の次世代正極として期待されている磷酸マンガンリチウムに注目し、材料の微細化およびカーボンとの複合化を行うことにより、その材料の電子導電性を向上させ、最終的には電池特性に優れた磷酸マンガンリチウムの製造技術の開発を目的とする。

2. H21年度の目標

負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、室温、0.1 C の定電流充放電の条件において、150 mAh/g の放電容量を有する材料の製造技術開発、さらには実用レベルのセル（多層ラミネートセル）評価において、室温、0.1C の定電流充放電条件において重量エネルギー密度が 100 Wh/kg 以上の材料の製造技術開発を目標とする。

3. 実施内容と結果

3. 1 LiMnPO₄/C ナノ複合体粒子の合成とそのリチウム二次電池特性

噴霧熱分解法により得られた磷酸マンガンリチウムを、遊星ボールミルを用いてカーボンと混合させると共に微細化した。さらに、この試料を 500℃で、焼成することで、**図 1** に示すような LiMnPO₄/C ナノ複合体粒子の合成に成功した。この材料を正極活物質として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作成し、電池特性の評価を行った。その結果を**図 2** に示す。なお、正極における LiMnPO₄とカーボンとバインダーの比率（重量基準）は 70:20:10 である。図から明らかのように、カットオフの上限電位を 4.9 V にすることで、148 mAh/g の初期放電容量を得ることができた。

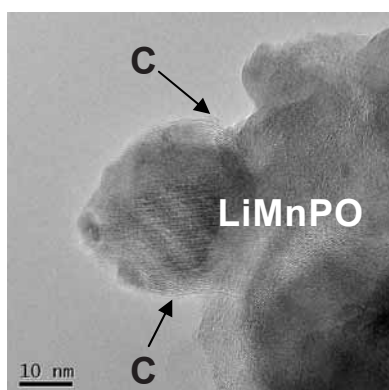
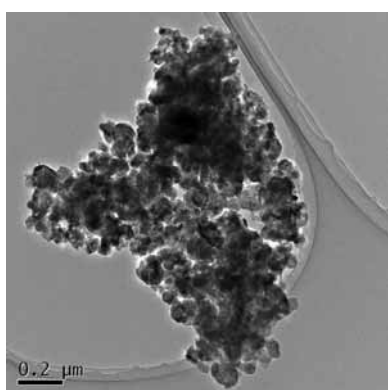


図 1 LiMnPO₄/C ナノ複合体粒子

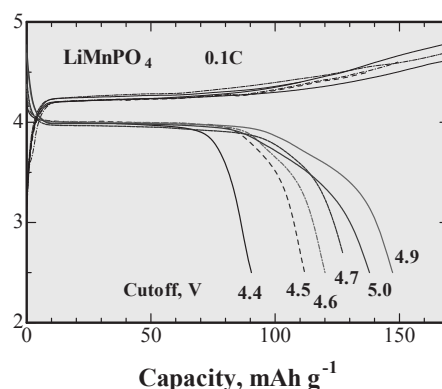


図 2 様々なカットオフ上限電位における充放電曲線

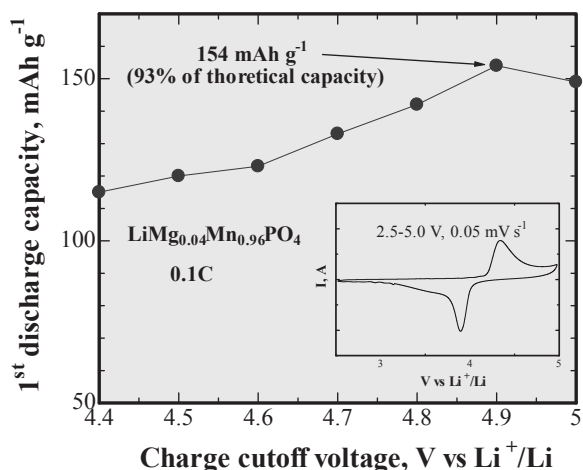


図3 LiMg_{0.04}Mn_{0.96}PO₄ ナノ複合体粒子の様々なカットオフ上限電位における充放電曲線

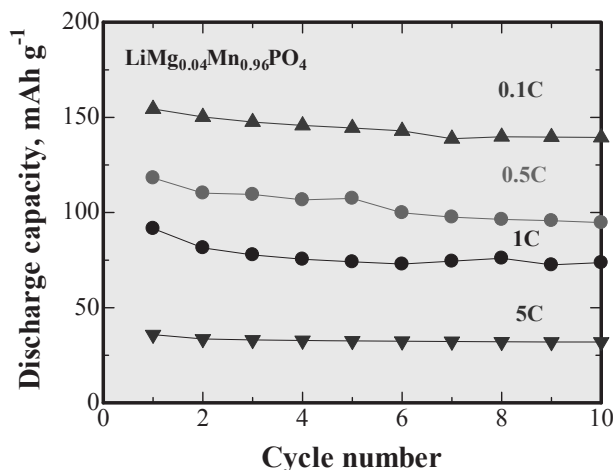


図4 LiMg_{0.04}Mn_{0.96}PO₄ ナノ複合体粒子のサイクルおよびレート特性

3. 2 LiMg_{0.04}Mn_{0.96}PO₄/C ナノ複合体粒子のリチウム二次電池特性

LiMnPO₄/C ナノ複合体粒子の合成と同様な条件で、LiMg_{0.04}Mn_{0.96}PO₄/C ナノ複合体粒子の合成を行い、リチウム二次電池特性を評価した。その結果を 図3および4 に示す。初期の放電容量は、カットオフの上限電位が 4.9 V の時、最大値を示し、その値は 154 mAh/g であった。また、この材料は、高電位で充放電を行っても大きな容量劣化は見られず、さらに、比較的高速充放電条件においても作動する正極材料であることが明らかとなった。

3. 3 LiMnPO₄/C ナノ複合体粒子の実用セル（100 mAh 級ラミネートセル）を用いたリチウム二次電池特性

合成した LiMnPO₄/C を正極活物質として用い 100 mAh 級ラミネートセルを作成 (KRI) し、電池性能評価を行った。この評価においては、負極に黒鉛化 MCMB を用いている。正極は、LiMnPO₄:カーボン:PTFE=80:16:4 (重量基準) で電極厚みは約 130 μm である。評価は、カットオフ電位を 2.5~4.6 V の範囲で、0.1C の定電流充放電で行った。その結果、58 Wh/kg の重量エネルギー密度を得ることができた。また、充電を 4.6 V まで定電流充電後、定電圧で理論容量まで充電し、その後、定電流で放電を行った場合、82 Wh/kg の重量エネルギー密度を得ることができた。

4. 成果と今後の課題

前述したように、コインセルレベルで、0.1C の定電流充放電の条件で 154 mAh/g の放電容量を得た。これは目標値に対して 103% の達成度である。また、実用セルを用いた評価では、0.1C の定電流充放電の条件で重量エネルギー密度が 58 Wh/kg であり、目標値に対して 58% の達成度であった。なお、直近の結果では、コインセルを用いた評価で理論容量の 97% に相当する放電容量を有する材料の合成にも成功している。

<平成 21 年度の成果の公表>

学会発表 14 件 (国内学会 9 件、国際学会 5 件)、学術雑誌発表 5 件、新聞報道 2 件、その他広報 3 件。未発表の部分は、ECS217 (4 月末、バンクーバー) 及び IMLB2010 (6 月末、モントリオール) で発表予定。

(P-39) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 XIII 族、XIV 族元素による安定化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

次世代大型リチウムイオン電池の正極材料として一部実用化も開始されたオリビン型リン酸鉄リチウムは、ナノ材料技術の適用により絶縁性物質を電極材料の選択肢に加えた点で意義深く、その成功により材料探索の幅が大きく広がった。これをきっかけに従来開発対象として無視されてきた酸素酸塩系の多くの物質の電極機能が活発に研究され報告されている。本研究開発では、酸素酸イオンの安定性付与機能と多様性に注目し、その中でもケイ酸塩とホウ酸塩を対象とした。ケイ酸塩はクラーク数上位元素を含む高負電荷(-4)陰イオンが提供する機能カチオン設計の自由度の高さと複数電荷応答の可能性、ホウ酸塩は最軽量オキソ酸イオンによる高理論容量化、のそれぞれの見地から、今後の機能正極材料設計における重要な役割を演じ得ると考えた。

2. H21 年度の目標

Li-Mn, Fe-B-O 系について 1/8C レートで 190mAh/g、Li-Mn, Fe-Si-O 系について 1/8C レートで 240mAh/g の可逆電極容量を達成する。(プロジェクト最終目標)

3. 実施内容と結果

合成条件、不定比制御、組成、取扱時の雰囲気制御も含めた多角的な電極複合体の作製プロセスの最適化により、ホウ酸鉄リチウムにおいて図 1 に示したような優れた諸特性を実現した。特筆すべきは 200mAh/g の高容量（理論容量は 220mAh/g）を有しながら、充放電時の体積膨張収縮が 2%以下と、容量面でははるかに劣る従来の実用電極材料に比べても格段に小さいことである。20 サイクル後における 98%の容量維持率、2C レートで容量維持率 75%、10C レートでの容量維持率 50%が導電助剤 10%で得られている。現状ではやや分極が大きい、開回路電位は平均約 3V 付近に位置し、 LiFePO_4 と異なり全域単相で反応が進行することを実験的にも理論的にも確かめており、原理的にはスムーズな高電位電極反応が期待できる系である（図 2）。

シリコン系についても最適化を推進し、ケイ酸鉄リチウムにおいて 1 電子理論容量(170mAh/g)での動作の実現と、20 回の充放電後の容量維持率が 98%と良好なサイクル特性を示す結果を得た。負荷特性試験についても、2C レートで 65%、10C レートで 30%と比較的良好な容量維持率を達成することができたが、ボロン系と比較するとやや見劣りする結果となった。マンガンを固溶した系では、初期可逆容量は 230mAh/g に達したが、可逆性が顕著に損なわれたため、本プロジェクトの開発対象から除外する判断を行った。

4. 成果と今後の課題

目標達成率はボロン系で 110%、シリコン系で 90%（可逆性を加味すると 70%）の段階まで 3 年間で漕ぎ着けることができた。目標達成率からも見て取れるとおり、当初の予想に反して B 系の素性のほうが良く、実用性は高いと考えている。しかし、いずれにせよ 1 電子反応の範囲内で

しか可逆的電極反応は実現されていない。今後の課題は、サイクル安定性を確保した前提での高電位化と高容量化に集約される。本プロジェクトで対象とした材料系についての電極形成技術による改善の余地もまだまだ大きいと考えられるが、現在は複数電荷応答が可能な高電位新規材料開発を展開中で、こちらに軸足を移しつつある。

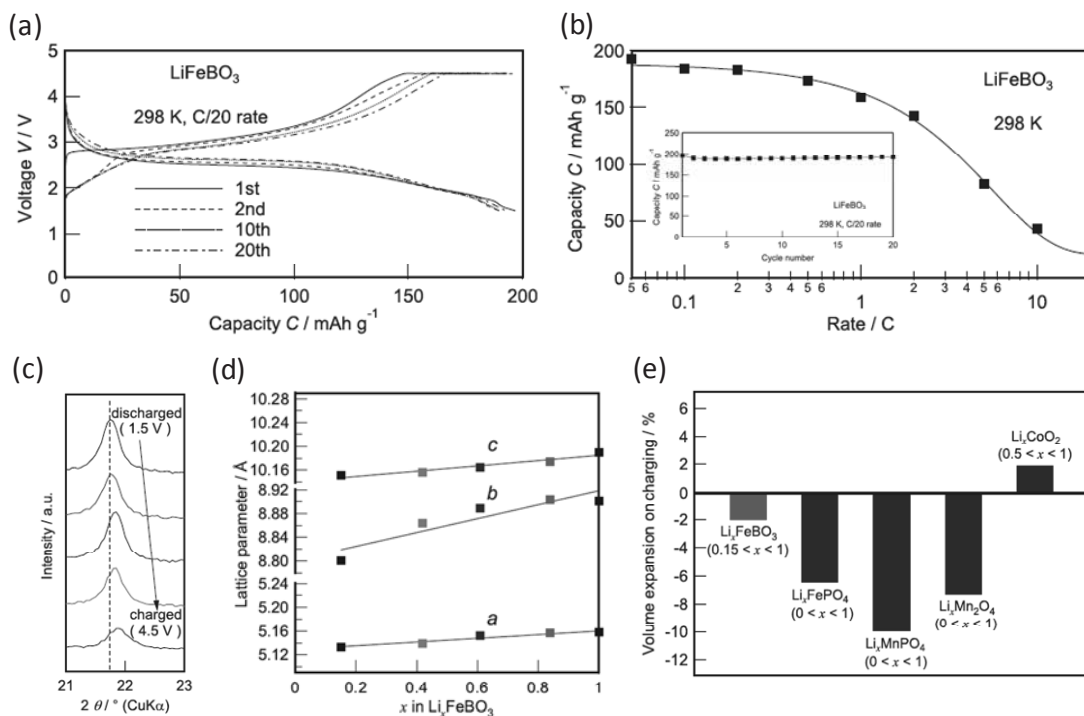


図1 Li_xFeBO_3 の電極特性。(a)約 200mAh/g の可逆容量、(b)負荷特性とサイクル特性、(c)-(d)電極反応に伴う微小な格子変化

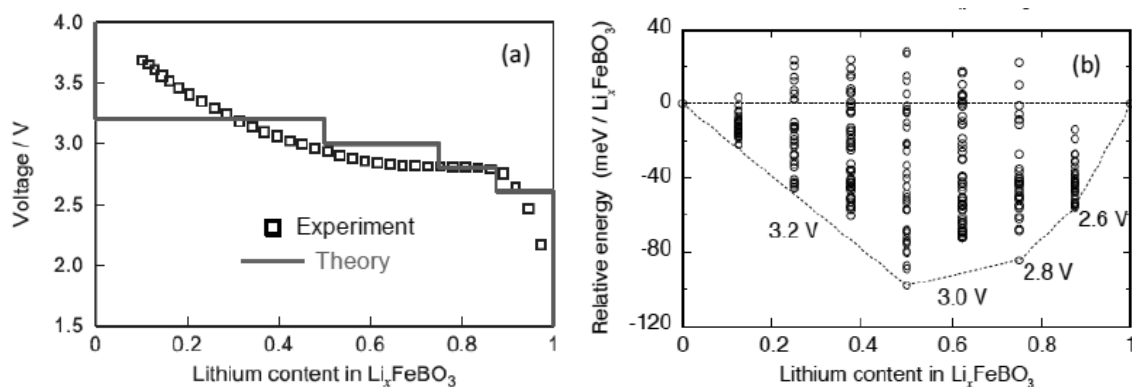


図2 Li_xFeBO_3 の(a)開回路電圧の実験値と計算値、及び(b) Li_xFeBO_3 固溶体と $\text{FeBO}_3\text{-LiFeBO}_3$ 相分離状態のエネルギー相対比較

【学会発表：3件】、【特許：0件】、【誌上发表：1】【広報：0】

参考文献

Atsuo Yamada, Nobuyuki Iwane, Yu Harada, Shin-ichi Nishimura, Yukinori Koyama, and Isao Tanaka “Lithium Iron Borates as High Capacity Battery Electrodes”, *Advanced Materials*, in press, (2010)

(P-40) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 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

学校法人同志社 同志社大学 稲葉 稔

1. 目的

系統連系円滑化蓄電システムの低コスト化を狙い、リチウム金属電極に対して1V以上の充放電電位を持つチタニア系 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 高電位負極を用いる次世代リチウムイオン電池システムの構築をめざしている。平成20～21年度は、さらなる低コスト化、エネルギー密度向上、および小型フルセルの試作、評価を行い、高性能、低コスト、長寿命、高安全性の次世代リチウムイオン電池システムを構築することを目的として開発を進めた。

2. H21年度の目標

①チタニア系高電位負極の低コスト化とエネルギー密度向上

リチウムイオン挿入脱離機構の詳細な解明、合成法の検討、および電解液、添加物等の検討を行い、放電容量 280 mAh g^{-1} 以上への向上および不可逆容量 30 mAh g^{-1} 以下への低減を実現する。

②小型セルの試作と特性評価

フルセルコイン電池での問題点を解決し、リチウム遷移金属酸化物正極と組み合わせた小型セルを試作して、低コスト、高安全性、高耐久性を実証する。(最終目標：材料コスト20%低減(対従来品LTOセル)、不燃性電解質組成の最適化、 25°C ・5年相当の寿命)

3. 実施内容と結果

①チタニア系高電位負極の低コスト化とエネルギー密度向上

平成20年度の研究で、 1.4 V 以下での溶媒分解反応が不可逆容量の主原因であり、充放電下限電位を 1.0 V から 1.4 V に引き上げることで、大幅に不可逆容量を低減可能(40 mAh/g)であることがわかった。一方で、可逆容量も $150\text{-}170 \text{ mAh/g}$ に低下し、低コスト化にはよりいっそうの高容量化が必要となった。そこで、平成21年度は特に高容量化を中心に取り組んだ。

これまで前駆体としてチタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) を用いていたが、不純物アナターゼ相を 12 wt\% 程度含んでおり、前駆体をチタン酸セシウム ($\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) に変更することにより、不純物アナターゼ相の含有量を 12 から 2.4 wt\% に低減することができた。これにより、可逆容量を 30 mAh/g 程度向上させることができた。

EC系電解液中の直鎖カーボネート溶媒の種類を検討することにより、従来のEC+DEC(1:1)から、EC+DMC(1:2)に変更することで、放電容量を 50 mAh/g 程度向上できることを見いだした。この原因は現

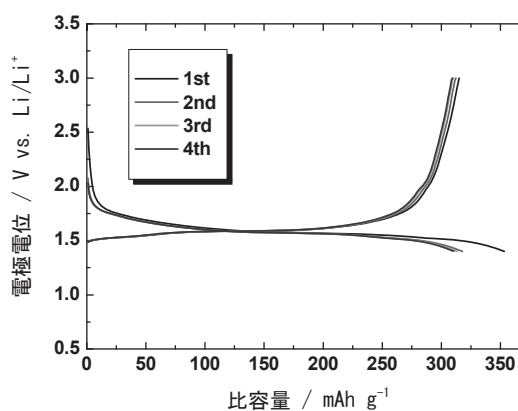


図1 最適化した $\text{TiO}_2(\text{B})$ 負極ハーフセルの充放電特性

($1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1:2)$, C/6, 30°C)

時点では明確になっていないが、低粘度 DMC を用いることで凝集粒子中へ電解液が浸透しやすくなったためと考えている。

充電末期の電子伝導性の低下という問題点を克服するためには、導電剤ケッチェンブラック (KB) の分散性を向上させることが必要である。そこで、TiO₂(B) 粉末と導電剤 KB の混合法を、従来の乳鉢混合から湿式ボールミルに変更することにより、放電容量をさらに 80 mAh/g 程度向上できることを見いだした。

これらの高容量化技術を組み合わせ、試料作製条件および電池作製条件を最適化することで、図 1 に示すように、放電容量 315 mAh/g (LTO の約 2 倍、最終目標達成)、不可逆容量 38 mAh/g (達成度：95%) を得ることができた。

②小型セルの試作と特性評価

TiO₂(B) 負極と市販 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM) 正極 (田中化学研究所製) を組み合わせてラミネートフルセル (電極面積 40 x 30 mm) を作製し、充放電特性を評価した。初回放電容量として 197.7 mAh/g (設計: 充電容量 240 mAh/g、充電下限電位 1.40 V) の高容量が得られ、Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) 負極と NCM 正極を組み合わせたラミネートセルの初回放電容量(146.9 mAh/g)と比較して、材料コストとして 35%減 (対 LTO セル) が望めることがわかった。(最終目標達成)

また、サイクル試験 (SOC10-90%, C/2) を行ったところ、3 月末で 500 サイクルまで安定に充放電が行えた。500 サイクルの劣化率は 0.0084%/cycle であり、1 サイクル/日の充放電を行うとすると、ほぼ 5 年相当の寿命 (15%容量低下まで 4.89 年、達成度 98%) にめどをつけた (最終目標達成)。研究期間終了後も引き続き継続してサイクル試験を進めている。

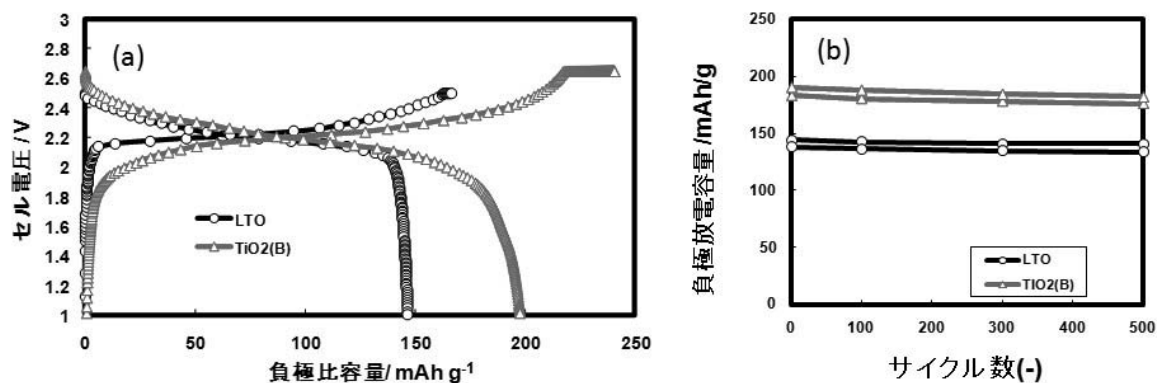


図 2 (a) TiO₂(B)-NCM および LTO-NCM ラミネートフルセルの初回充放電曲線. (b) サイクル試験中の容量確認結果 (C/6).

4. 成果と今後の課題

試料合成と電極作製方法を最適化することで、315 mAh/g というほぼ理論容量に近い放電容量を得ることができるようになった。これは、実用化が進められている LTO の 2 倍の容量であり、ナノ TiO₂ を含めて世界最高レベルの値である。低コスト、高容量、長寿命、高安全性という TiO₂(B) 高電位負極の特徴を生かすことによって、系統連系用大型蓄電池の負極材料としても今後の実用化が期待できる材料である。今後は電池メーカーと連携して実用化を進めることを予定している。

【学会発表：6 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：1 件 (予定)】 【広報：0 件】

(P-41) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 炭素微小球体を用いる次世代蓄電デバイスの研究開発

東海カーボン株式会社

土屋正勝

独立行政法人産業技術総合研究所

吉澤徳子

1. 目的

リチウムイオン電池を高性能化し、大型化することによって電力貯蔵システムを構築するためには、1) 安全性の向上、2) コストの低減、3) 長寿命化をはかる必要がある。正極材料では、これらの要求を満たすものとして LiFePO_4 の利用が有効であり、過充電時の正極からの酸素放出抑制による安全性の向上の他、材料コストも低減可能である。本研究開発では LiFePO_4 と組み合わせることができる高性能炭素微小球体負極を開発し、高い入力特性を持ち、安全性の向上、コスト低減、長寿命化を達成するリチウムイオン電池開発を目指す。炭素微小球は、表面が基底面 (basal 面) で覆われたサブミクロンサイズの炭素微粒子体である。電解液の分解は炭素材料の端面 (edge 面) で生じることが知られており、基底面での電解液の還元分解反応は進行しにくい。従って、充放電サイクルに伴う被膜成長も抑制できるため、被膜形成剤の大幅な低減、電解液のコスト低減、また、長寿命化も図ることができる。さらに、炭素微小球体の合成法を検討することにより、大幅なコスト低減をはかる。

2. H21 年度の目標

本年度は粒子径 700nm-1000nm の炭素微小球 (CNS) を用い、電気化学特性の評価、被膜-炭素構造に関連する粒子径依存性についての検討を行った。合成方法の検討、表面被膜生成機構の検討、および電気化学特性を詳細に調べることにより、高出入力特性を有し、表面被膜成長を抑制できる安価な CNS を開発することを目標とする。

3. 実施内容と結果

(1) 大粒子径炭素微小球体の開発

炭素微小球体は炭化水素系原料の熱分解によって製造した。原料供給方法や熱分解条件を調整することにより当初の 200nm から 700nm および $1\mu\text{m}$ 級へと大粒の炭素微小球体を得ることが可能となった。これらを最高 2900°C で熱処理したものをを用いて電気化学的特性評価および構造解析を行った。

(2) 透過型電子顕微鏡による炭素の構造解析と表面被膜解析

700-1000nm 級 CNS は黒鉛化に伴いポリゴニゼーションが進行し、粒子表面の結晶構造欠陥が Li イオンの出入り口として機能することが予想される。詳細な TEM 観察によると、ポリゴニゼーションにより形成された面に沿う黒鉛化組織の発達、及び稜付近ではカラム状の微細組織が頻繁に存在する様子、また 2600-2900°C 処理品では 10 枚程度の網面が稜から剥離する様子が知られた (図 1)。さらに組織の破壊が顕著に観察された 1000nm 級 CNS の 2900°C 処理品につき調べたところ、大きな粒子ほど稜の破壊が発生しやすい傾向が見られた。大粒

子ではポリゴン面に沿った黒鉛化組織が発達しやすいものと考えれば、処理温度の上昇に伴う粒子収縮により発生した応力が、大粒子ほど稜の欠陥部分により集中しやすいことが原因と推定される。このような局所的な構造劣化は充放電過程における負極の安定性や長寿命性に影響するため、CNS による負極材開発について最適な処理温度・粒子径の選択上、重要な検討事項であると言えよう。

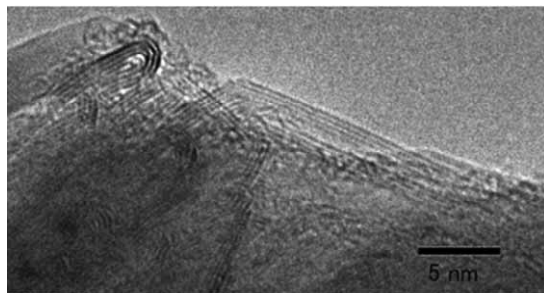


図1 黒鉛化 CNS の表面構造 TEM 観察

また充放電後の被膜-炭素表面構造の TEM 観察を行った。PC 系電解液中で安定な充放電挙動を示した 700nm 級 CNS 黒鉛化品に関し、100 サイクル後の粒子は炭素積層構造に沿い大きく剥離するように破壊されていたものの、破片表面には被膜が観察された。したがって CNS は粒子表面のみならず内部も被膜が形成されやすい組織から形成され、充放電過程での粒子破壊が発生しても安定的な電池特性を示すことが予想された。

(3) 炭素微小球体負極の高出力化の検討とリチウムイオン電池の構築による性能評価

本年度は 2900°C 処理した炭素微小球体の電気化学特性を EC 系電解液中および PC 系電解液中で検討した。700 nm 級炭素微小球体の EC 系電解液中での充放電曲線を図 2 に示す。初回効率 91% とこれまでの中で最高の値を示した。また、容量も 2600°C 処理では 240 mAh/g であったが 2900°C 処理することにより 280 mAh/g を示した。初回効率についてはこれまでナノカーボンの論文等で報告されている中でチャンピオンデータを示した。また、100 サイクル後の容量維持率はほぼ 100% であり、非常に高いサイクル特性も示した。一方、2600°C では 700 nm の炭素微小球体は PC 耐性を示したが、2900°C 処理により PC 系電解液中では充放電反応を進行させることができなかった。この要因としては、構造上の問題と考えており、(2) の構造解析結果で説明可能と考えている。

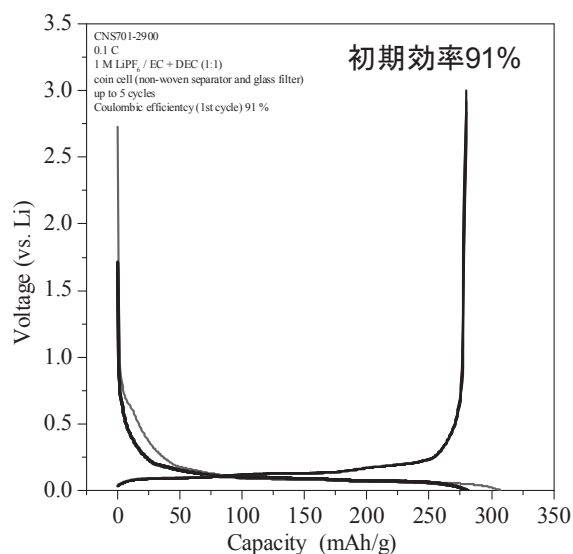


図2 700 nm 級炭素微小球体 2900°C 処理品の充放電特性

4. 成果と今後の課題

CNS の大粒子化と熱処理温度引上げにより電池性能を改善し、充放電サイクルに伴って炭素表面に生成する SEI 構造を明確にした。また、炭素微小球体の PC 電解液耐性が明らかとなった。一方で量産性・製造コスト、長期サイクル寿命の解明が課題として残る。

【学会発表：6 件】、【誌上発表：2 件】【広報：1 件】

(P-42) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 高安全電解質に着眼したリチウム二次電池の研究開発

財団法人 電力中央研究所 宮代 一

1. 目的

電力中央研究所は、電解質に可燃性の有機溶媒を用いた従来型リチウムイオン二次電池に代わり、高安全電解質を用いた高安全、高エネルギー密度、かつ大型化可能なリチウム二次電池の研究開発を行っており、平成20年度～21年度の2ヶ年でCo代替正極、炭素系負極と高分子固体電解質(SPE)とを組み合わせたリチウムイオンポリマー二次電池の実現に向けて開発し、系統連系円滑化に適用可能な次世代蓄電システムの開発に資することを目的とする。

2. H21年度の目標

- 1) 炭素系負極半電池：(初回クーロン効率80%以上、400サイクル以上)
- 2) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)正極半電池：(400サイクル以上)
- 3) 全固体型リチウムイオンポリマー二次電池：(200サイクル以上)
- 4) 大型ラミネート電池：(100cm²以上かつ3段以上スタッキングによる10V以上電池の実証)

3. 実施内容と結果

1) 炭素系負極適用の検討

全固体電池において、炭素系負極の適用技術を確立するため、高分子固体電解質(SPE)の分子量制御を含む電極製造方法を開発した。その結果、金属リチウムを対極とした半電池を用いて、安定な充放電動作を確認し、分子量100万以上のSPE適用により初回クーロン効率:80%以上を達成し、400サイクルの寿命を達成した(図1)。

2) Co代替正極適用の検討

NMCの電極界面制御を行い、低分子量(30万)SPEが高分子量(200万)SPEより可逆性が優れることを見出した。また、高サイクル特性を可能とする正極材料/高分子固体電解質界面の最適化により、半電池で400サイクルの可逆性を達成した(図2)。

3) 全固体型リチウムイオンポリマー二次電池の最適化

Co代替正極(NMC)と炭素系負極を組み合わせた全固体型リチウムイオンポリマー二次電池を試作し、160サイクルの作動を確認し、200サイクルの見通しを得た(図3)。

4) 大型ラミネート電池の開発

全固体型リチウムイオンポリマー二次電池実用化に向け、低コストで大型電極を作製する方法を検討するとともに、液系の電解液を用いた電池では実現不可能な、単一外装内に複数のセルをスタックした大型ラミネート電池を試作した。これにより、電極面積100cm²以上かつ、単一外装に3段以上のスタッキングを行い、単体の電圧が10V以上の大型・高電圧ラミネート電池の作動を実証した(図4,5)。

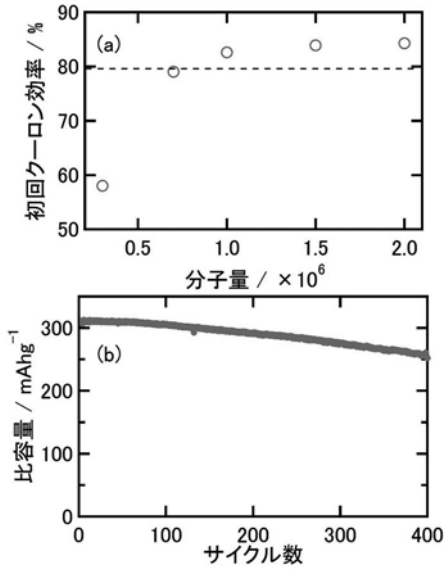


図 1 炭素系負極と組み合わせる SPE 分子量と初回クーロン効率との相関(a)、および分子量 150 万 SPE 使用時の[Li|SPE|Graphite]電池サイクル特性(b)



図 4 試作した 10cm 角 3 スタックラミネート リチウムイオン電池

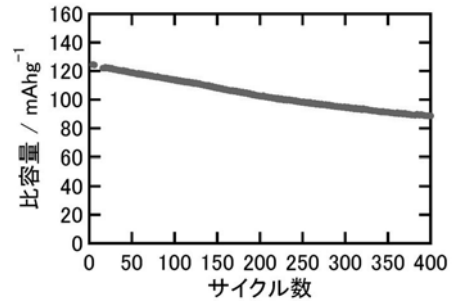


図 2 [Li|SPE|NMC]電池サイクル特性

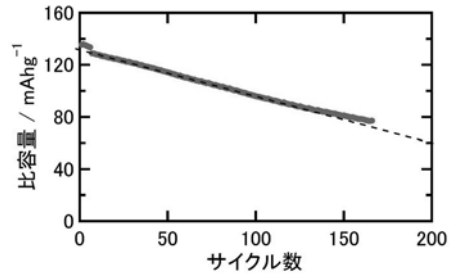


図 3 [Graphite|SPE|NMC]電池サイクル特性

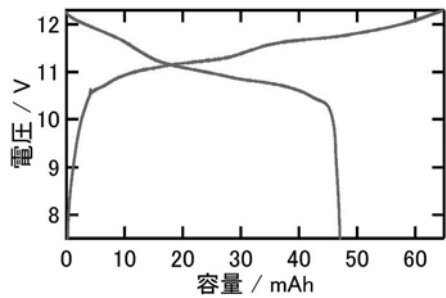


図 5 10cm 角 3 スタックリチウムイオン電池の初回充放電挙動

4. 成果と今後の課題

本電池系は、揮発性の有機溶媒に代わり SPE を用いながら、既存の正負極材料が活用であり高エネルギー密度化が期待できること、単一外装内のスタッキングができることを示した。この電池設計は、特に大型電池モジュールを想定した際に従来リチウムイオン電池より高エネルギー密度と安全性の兼備が期待できる。今後はより大面積化、高容量化を目指し、研究開発を進める予定である。

【学会発表：4 件】、【広報：1】

(P-43) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 低障壁イオン伝導固体高分子電解質の研究開発

国立大学法人 大阪大学 山本 仁

1. 目的

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、小型化、軽量化が容易であるため各種携帯機器を始めとして、様々な用途で用いられている。しかし、電解質として、有機溶剤あるいは有機溶剤を含有するゲルを用いるため、ひとたびトラブルが発生すると発火・爆発などの危険性が高い。安全、安定且つ長寿命なリチウムイオン二次電池実現の一つのアプローチとして、電解質の固体高分子化があげられ、世界中で精力的な研究開発が展開されている。これまで様々な PEO 誘導体が合成され報告されているが、実用イオン伝導度である 1 mS/cm を達成するためには電解質を 60°C から 80°C 以上に加熱する必要があることや伝導度の温度依存性が極めて大きく、室温から低温領域では伝導度が極端に低下する欠点があるため実用化には至っていない。

当グループは平成 18～19 年度「次世代技術開発 FS」において、従前のセグメント運動に基づくイオン伝導メカニズムとは根本的に異なるイオン伝導機構に基づく高分子電解質である「低障壁イオン伝導固体高分子電解質」を開発し、安全且つ環境変化に対して安定性の高い次世代蓄電システムのための電解質を提案してきた。そこで、本プロジェクトにおいて、それらの新規固体高分子電解質について、電池としての実用性に関する評価・実証を行う。

2. H21 年度の目標

2030 年時点でシステムコスト 1.5 万円/kWh、寿命 20 年を実現するために、平成 21 年度は以下の項目を目標に研究開発を実施した。

①障壁イオン伝導固体高分子電解質モノマーと電極バインダーの合成[大阪大学]

電極活物質と電解質のインターフェイス機能を有するバインダー分子の設計と合成法の確立を行う。

②低障壁イオン伝導固体高分子電解質の合成と伝導度評価[大阪大学・日立化成工業株式会社]

電極活物質－電解質間の電気化学特性評価を行い、最適な電池構成に関する知見を得る。具体的には、活物質表面でのリチウムイオン配位をモデル化した錯体の合成と構造解析、機能性バインダー分子の大量合成とそれを用いた電極の作製を行う。

※最終目標＝20°C で 0.5 mS/cm、活性化エネルギー 7 kcal/mol 以下の電解質を開発する。

③電極活物質の探索[大阪大学・日立マクセル株式会社]

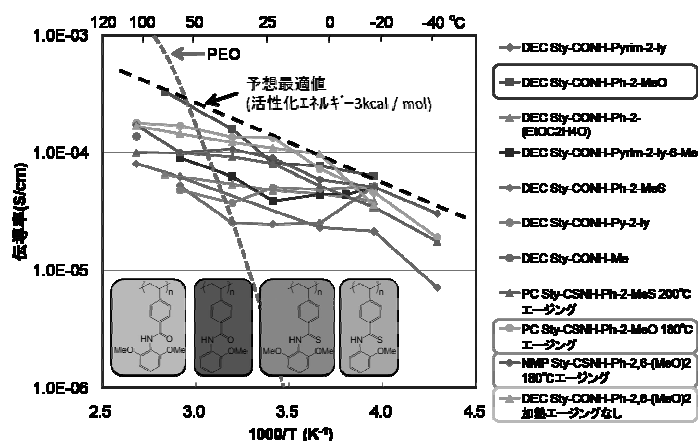
①、②で得られた分子を用い実証セルの試作を行うと共に、試作セルの充放電特性を評価する。

※最終目標＝低障壁イオン伝導固体高分子電解質のリチウムイオン二次電池への応用可能性を明らかにする。

3. 実施内容と結果

① 低障壁イオン伝導固体高分子電解質として、配位元素、官能基間距離の最適化を行い、20 種類以上の低温特性に優れた電解質用モノマーの分子設計と合成法の確立を系統的に行った。

その結果、本電解質系の最適値として、活性化エネルギーが 3kcal/mol、イオン伝導度が室温以上で 0.5mS/cm 程度が見積もれることを明らかにした。電解質の核磁気共鳴による解析から、本系のイオン伝導度はリチウムイオン易動性と塩解離度のトレードオフで決まっており、伝導度向上のためにはより強力な配位場の構築による解離度の向上とともに、配位子間でのリチウムイオンの受け渡しを効率的に行う配位子の空間配置の実現がキーとなることを明らかにした。



② 平成 20 年度は、上記①で得られたモノマーから電解質ポリマーの合成を行い、イオン伝導度とその温度依存性、各種分光法等による運動性解析をもとに評価した。また、モノマーおよびポリマーの大量合成ルートの確立を行った。得られた高分子固体電解質を AC インピーダンス法によりイオン伝導度の解析を行った結果、40℃において

$2 \sim 7 \times 10^{-4}$ S/cm、温度依存性が 2~7kcal/mol の電解質が得られた。

③ 上記②で得られた高分子固体電解質について、安定した伝導度測定手法の検討を行い、サンプリング方法の改良を行った。また、耐電圧の測定、熱重量分析を行い、本系の電気化学的および熱的安定性の評価を行った。その結果、100℃で重合後、真空下 80℃で脱溶媒することで安定なフィルム形成ができることを見出した。耐電圧については、3.9V から 4.4V であり、電極材料の適切な選択により電池を構成することが可能であることを明らかにした。熱重量測定ではこれらの高分子電解質は 370℃程度まで安定であり、熱的安定性は高いことを明らかにした。また、試作セルを作成し、充放電試験を行ったところ、5mC で充放電が可能であり、電池として動作することを確認した。

4. 成果と今後の課題

本プロジェクトの遂行により、新しいイオン伝導性固体高分子電解質である低障壁イオン伝導固体高分子電解質を開発することに成功した。系統的な合成の結果、本系では活性化エネルギーが 3kcal/mol、室温以上でのイオン伝導度が 0.5mS/cm 程度の性能を有すること、低温領域での特性に特に優れた電解質であることを実証した。また、耐電圧や耐熱性も十分に高く、活物質の適切な選択により電池として構成できることを明らかにした。

試作セルによる電池としての動作試験において、5mC による充放電が可能であったことから、本電解質はリチウムイオン電池用電解質として機能すると考えられる。今後は電解質と電極活物質の界面接合の最適化を行うことにより、電池としての性能向上を図る必要がある。

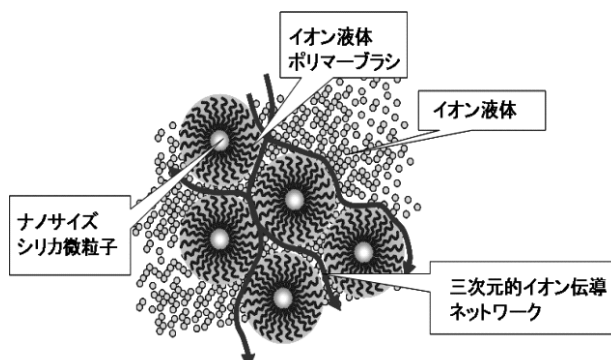
学会発表 6 件

(P-44) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発 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

独立行政法人国立高等専門学校機構 鶴岡工業高等専門学校 佐藤 貴哉
国立大学法人 京都大学 辻井 敬巨

1. 目的

本研究ではリチウムイオン電池の安全性向上のため、新規なアプローチによる難燃型ポリマー電解質を開発する。難燃性のイオン液体モノマーに表面開始リビングラジカル重合を適用してシリカ微粒子上にイオン液体ポリマーブラシを形成する。このシリカ/ポリマーブラシ複合体(SiP)は、少量のイオン液体中でブラシ鎖の立体斥力により三次元配列した疑似コロイド結晶を形成する。高い分子運動性を有するブラシ末端は連続したイオン伝導ネットワークチャ



イオンチャンネルポリマー電解質の概念図

ネルを形成すると考えられ、この疑似コロイド結晶を固体化して、不燃性を生かしながらイオン伝導性に優れたポリマー電解質を開発する。本研究では固体イオンチャンネルポリマー電解質の合成、特性評価、リチウムイオン電池への適用を図り、リチウムイオン電池の安全性向上とコストダウンを目指す。

2. H21年度の目標

- ①電解質の物理化学特性評価およびイオン伝導性 $\sigma > 2.0 \text{ mS/cm} @ 30^\circ\text{C}$ を達成。
- ②イオン液体モノマーのリビングラジカル重合による分岐型およびブロック共重合ポリマーの合成。
- ③イオンチャンネルポリマー電解質の薄膜化。膜厚 $< 50 \mu\text{m}$ 。
- ④ポリマー電解質を用いた難燃型高電圧デバイスの設計・試作・評価。
- ⑤ポリマー電解質の工業的生産プロセスを確立し、初期生産コストを試算。

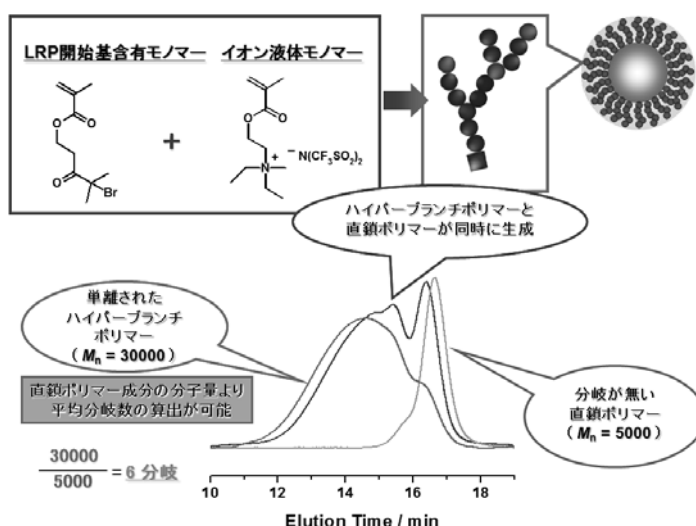
3. 実施内容と結果

① イオンチャンネルポリマー電解質の物理化学特性評価とイオン伝導性向上。

高イオン伝導性達成に必要な電解質設計指針を得るため、ポリマー電解質の構造解析とパルス磁場勾配 NMR 法による固体内 Li^+ 拡散を評価した。本研究開発の電解質膜は固体系にもかかわらず、バルクのイオン液体中（四級アンモニウム塩型イオン液体 DEME-TFSI）と比べて約4倍高い Li^+ 拡散係数を有することを確認した。イオン液体中では Li^+ は他のイオンに比べて移動度が大きく低下する。強いイオン間相互作用のためと推察できる。一方当該電解質膜ではその相互作用が緩和され、 Li^+ はアニオンより高い拡散係数を示し、リチウムイオン電池用電解質としては有利なイオン移動環境が存在していることが明らかとなった。一方、イオン伝導性向上を目指して SiP とイオン液体の組成比率の最適化を行ったが、目標値クリアには至らなかった。

②ブランチポリマー合成技術の確立.

高いイオン伝導性の発現を目指して、新しいポリマーブラシ合成法の探索を行った。分子内に重合開始基を有するモノマーを混合してリビングラジカル重合を行うことで、分岐構造を有するイオン液体ポリマーが合成出来た。分岐型ポリマーは直鎖型より低いガラス転移温度を有しており、高いイオン伝導性が期待できる。さらに今年度は、汎用モノマーとの共重合法も確立し、ポリマーブラシの設計自由度が大きく向上した。



分岐型イオン液体ポリマーの合成

③ポリマー電解質の薄膜化.

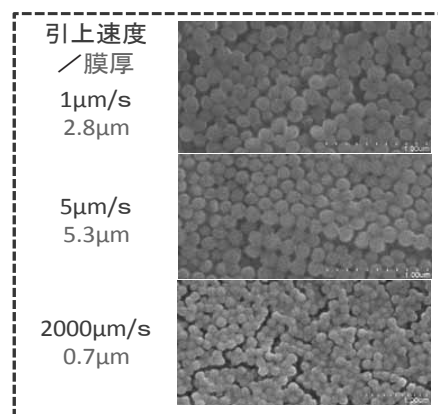
イオンチャンネルポリマー電解質の薄膜成型法を確立した。ディップコーティング（浸漬引き上げ）法などを用いて、電極・電解質一体成型プロセスを開発した。厚さ 10～200 μm 程度の範囲で、薄膜電解質を LIB 電極上に直接製膜することが可能となった。このプロセス開発によって以下に示す高電圧デバイス試作が達成できた。

④難燃型・高電圧デバイスの開発.

実用的な性能を有する難燃型高電圧デバイスの報告は多くはない。本研究で開発されたポリマー電解質は、固体として高いイオン伝導性、機械強度、薄膜化特性、保液性などの優れた特性を有する。これらの特徴を利用して H21 年度に 0 \leftrightarrow 5V 駆動が可能な電気二重層キャパシタを開発し、さらに電池系でもその有効性を確認した。今年度は試作と初期評価を行った。

⑤ポリマー電解質の工業的生産プロセスを確立.

イオン液体製造企業と連携して、イオン液体モノマーと SiP 製造プロセスが確立できた。イオン液体モノマーについては、現行のイオン液体製品並みの品質と価格での供給が可能なレベルとなった。SiP 製造については、更なる製造効率の向上が必要であると考えられる。



浸漬引き上げ製膜試験結果

4. 成果と今後の課題

本プロジェクトで開発のイオンチャンネルポリマー電解質が、高電圧蓄電デバイスの電解質として有望であることをセルにて実証した。開発したデバイスは任意の高電圧が取り出せるという利点に加えて、一体構造でセル環境が均一であるため、セル電圧均等化回路が大幅に低減できる可能性がある。性能向上とコストダウンの両立が可能となる。電解質自体のイオン伝導性の更なる向上と、膜強度の向上、電解質膜の工業生産プロセス確立が今後の課題となる。

【学会発表：16件】、【特許：1件】、【誌上発表：3】

(0-19) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術開発 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)

財団法人 電力中央研究所 寺田信之

1. 目的

次世代自動車用高性能蓄電池の実用化にあたっては、安全性を確保するとともに標準化を進め、研究開発の効率化を図ることが重要である。よって、蓄電池における寿命予測、耐久性、安全性試験方法の確立や標準化、技術開発の効率化につながる電池性能を向上させる因子の解明や反応メカニズムの解析手法の確立等、基盤的な技術開発を行う。(財)電力中央研究所では、(独)産業技術総合研究所(産総研)、(国)東北大学、および(財)日本自動車研究所(JARI)と協力体制を構築し、基盤技術開発を分担している。

2. H21年度の目標

実運用を考慮して電池性能を評価できる試験方法や、短期間に寿命を推定できる加速寿命試験および安全性評価試験を提案するため、実規模セルの各試験に着手し特性を明らかにする。

- ① 基本性能評価試験方法の選定：プラグインハイブリッド自動車用として、「要素技術開発」で試作される電池開発目標の各項目(エネルギー密度、出入力密度、充放電効率)に対応する試験条件を作成するとともに、実規模セル等のデータを収集し、試験方法の妥当性を実験的に検証する。その試験対象蓄電池の受入れから各種試験実施の手順等を含めた試験条件を実施要領にとりまとめ、実規模セルについて基本性能評価試験方法の提案を行う。
- ② 加速劣化試験による寿命評価手法の開発：試験期間の2倍以上短縮が可能と期待される加速因子(充電状態(SOC)・温度・負荷など)に基づき、寿命予測が可能な加速劣化試験の試験条件を選定する。試験条件の妥当性検証のために、試作実規模セルを用いて寿命試験を開始する。
- ③ 劣化要因の解明とその抑制手法の開発：産総研が行う電池構成材料における電池特性劣化に関わる因子を元に、必要に応じて加速劣化試験の試験条件等を見直す。
- ④ 安全性評価試験方法：「要素技術開発」に参画する電池開発法人で試作される実規模セルを想定した単電池の安全性評価試験方法について定量的方法を作成する。
- ⑤ 次世代自動車用蓄電池評価試験方法の標準化・規格化：JARIに協力し、国際標準・規格に関する情報を収集し、①-④基盤技術開発に反映させる。

3. 実施内容と結果

3.1 基本性能評価試験方法の選定：

PHEV用電池として試作され、電池開発法人から提供された2008-2009年度版試作実規模電池の初期性能確認を行った。当所提案の1時間率放電による電池容量、10秒間における出入力性能などを把握した。参考試験として、電池充電状態(SOC)に対する出入力特性を把握した。これらは実規模セル(10Ah級)の試験手順として、「基盤技術開発」内で協議して、とりまとめた。

3.2 加速劣化試験による寿命評価手法の開発：

加速劣化試験において、保存時の劣化加速因子としてSOC・温度に着目し、電池系が異なる3

種類の実規模セルについて、容量・抵抗成分等の経時変化を計測した（図1）。これにより2倍以上の時間的短縮を期待できる寿命評価手法とする見通しを得た。また、PHEV走行を模擬した加速劣化試験として、JARIが考案した充放電プロファイルによる試験方法を提案するとともに、寿命判定の指標となる電池パックへの出力性能要求について試算した（図2）。

3.3 劣化要因の解明とその抑制手法の開発：

小容量セル（1Ah級以下）および実規模セルに対して、ACインピーダンスを適正な条件で測定することにより、抵抗成分が分離可能となり電池構造に基づく特性劣化を推定する見込みを得た。

3.4 安全性評価試験方法：

当所設計の「安全性試験基盤設備」を用いて、電池開発法人から提供を受けた実規模セル3種類の新品状態での強制破壊試験における挙動を把握した。また、JARI実施の実規模モジュールの過充電試験等に立会い、安全性試験結果について意見交換を行ない、熱サイクル試験における電圧低下現象など課題抽出を行った。

4. 成果と今後の課題

基本的な性能項目（電池容量、エネルギー密度、入出力密度）を一定の物差しで測る基礎が確立できた。寿命評価のため、電池系による相違はあるものの、定性的な加速因子の有効性を把握できた。さらに、ACインピーダンス測定による劣化要因解析、電池の強制破壊試験から潜在エネルギー量を半定量的に把握する方法を開発した。JARIが事務局となって進める「電池技術WG」「電池標準化WG」「電池輸送WG」等に、オブザーバー参加することで、参考となる国際標準化・規格化の情報収集により、本プロジェクト試験法との比較が可能となった。

今後の課題として、要素技術開発（モジュール電池開発）法人から提供のリチウムイオン電池（セル）等を対象に、基本性能試験ならびに加速劣化試験による寿命推定等のデータ蓄積を継続して行う。産総研の解体試験やJARIの国際標準化活動等から関連情報の共有化を図り、試験法の適用性・妥当性について実績を重ねる。また、強制破壊試験による劣化後のセル挙動を把握する。さらに、実規模モジュール用「電池モジュール性能評価試験装置」を導入する。

【学会発表：9件】、【特許：0件】、【誌上発表：2件】【広報：0件】

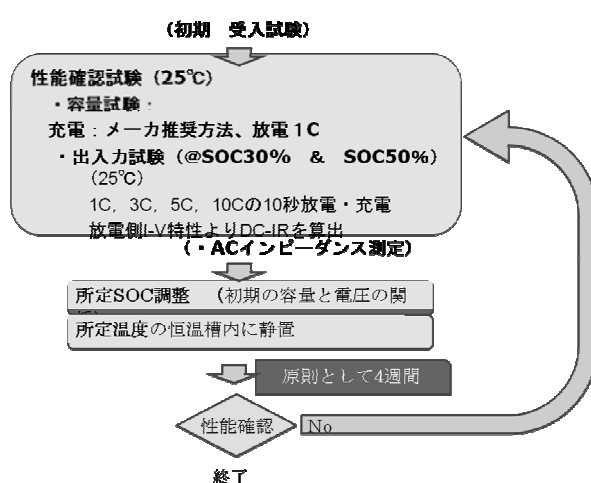


図1 保存試験【試験手順】

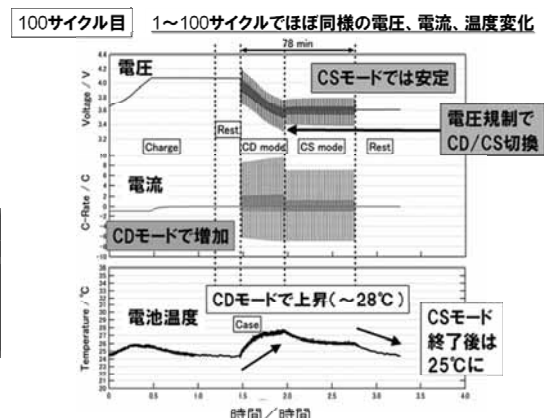


図2 JARIが考案した充放電プロファイルを用いるPHEV走行を模擬した加速劣化試験の検討
 仮定：1日当たり1.3時間走行<Charge Depleting Mode + Charge Sustaining Mode>
 本例では最大電流：8C（1/8時間で満充電から完全放電に相当）×2秒

(0-20) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術開発 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)

独立行政法人 産業技術総合研究所 鹿野 昌弘

1. 目的

地球環境負荷の低減とエネルギーセキュリティの確保の観点から運輸部門、特に、自動車分野の電動化、もしくは、ハイブリッド化が、次世代自動車技術として期待されている。最近では、電気自動車（BEV）とハイブリッド自動車（HEV）との特徴を合わせ持ったプラグインハイブリッド自動車（PHEV）も提案されている。燃料電池自動車、BEV、PHEV等の「次世代自動車」の普及促進においては、蓄電池の高性能化、特に、出力性能・エネルギー密度・耐久性など格段の向上が不可欠である一方、走行時及び長期保管時の安全性並びに10年を超える耐用年数を確保することが求められている。さらに、「次世代自動車」の普及のためには、蓄電池の性能や安全性、耐用年数などの評価法の標準化を進めて、市場を形成することが重要である。そこで、(財)電力中央研究所（電中研）及び(財)日本自動車研究所（JARI）、東北大学と連携の上、上記「次世代自動車」用蓄電池の共通基盤的な技術開発を推進する。特に、産総研においては、電池の長寿命化につながる蓄電池の劣化機構の解明とその抑制手法の開発を進める。

2. H21年度の目標

小容量セルを用いた加速劣化試験を実施し、性能評価試験により容量や出力等の特性を評価し劣化式を策定する。さらに、解体したセルから取り出した電極の状態変化を分析することで、PHEVを模擬した試験条件下で電池劣化の主要過程を引き起こす劣化因子を選定する。また、保存試験時における劣化反応の速度式を導出する。代表的な電池系について、電池レベルで実施すべき安全性試験項目の試験を小容量セルに適用し、JARI、電中研と共同で電池レベルおよびモジュールレベルでの次世代自動車用蓄電池安全性評価試験方法を提案する。

3. 実施内容と結果

電中研、JARI および東北大学と定期的な会議を設けることで情報を共有し、要素技術（モジュール電池）開発担当法人（日立製作所／日立ビークルエナジー、GSユアサ、パナソニック エナジー）と連携を図るため、電池試験技術協議会を組織して研究開発を推進した。

平成20年度に仕様を確定した18650型の小容量モデルセル（高出力型ニッケル系）の作製を継続し、要素技術（モジュール電池）開発担当法人より供試を受けた小容量セルとともに、加速劣化試験を実施した。試験終了後のセルについては随時解体し、電池の劣化要因を解明するため、出力劣化の重要な要因であると考えられた正極表面をX線吸収微細構造や光電子分光装置（PES）等の表面分析手法で解析することに加えて、組成分析やX線回折法等によるバルクの変化についての評価手法や負極側の解析手法を確立するなど、各種の電池構成材料の劣化定量法の高度化を図り、電池材料を中心とした分析法の適用を重ねた。また、正極材料の表面修飾による劣化抑制方法の検討を開始し電子顕微鏡による表面観察やPESによる状態変化の分析に着手した。

小容量モデルセルの正極材料について、保存試験前後の正極のX線吸収端近傍構造

(XANES) スペクトルを酸素K吸収端について測定した結果を図1に示す。試験前と比較して、試験後は正極活物質である層状酸化物の構造が壊れ、酸化ニッケル (NiO) に類似した立方晶構造のピーク強度が増しており、他正極系の HEV 仕様の供試小容量セルについても類似の現象が観測されている事から電池系によらない出力劣化の要因と推定した。PES、XANES、全反射赤外分光法等の相補的な活用により、電極材料の表面状態の評価手法を確立し、出力劣化の要因を抽出した。これらのデータより、電池劣化の要因と加速劣化試験時の劣化反応式を導出した。一方、小容量セルでの保存試験において、発熱量が時間の平方根に比例して減少する挙動が観測された。出力や容量等の電池特性の劣化も概ね時間の平方根に比例するため、熱測定により劣化の速度や程度を推察できる可能性が示唆された。

安全性評価試験方法を提案するに当たり、電池構成材の関与が大きいと推察される過充電試験、過放電試験、加熱試験、圧壊試験について、小容量市販セル（高容量ニッケル系、高容量コバルト系）、および内製した小容量モデルセル（高出力ニッケル系）で実施した。充放電を伴う試験結果では、その電流、電池容量、充電状態、圧壊では圧壊場所などによる相違がみられるものもあり、電池の使用状態に即した試験条件の設定が標準試験法の作成に必要である事が示唆された。

材料レベルからの安全性要因の解明ために正極を加熱し、正極重量、結晶構造の変化、発生気体を測定した。その結果、加熱に伴い電解液由来の分解生成物、活物質、結着材など複数の熱分解反応が存在することが推察された。個々の熱分解反応の定量評価も可能であることから、電池の劣化要因の解明における電解液由来の分解生成物の成分定量に応用できる可能性も見出された。

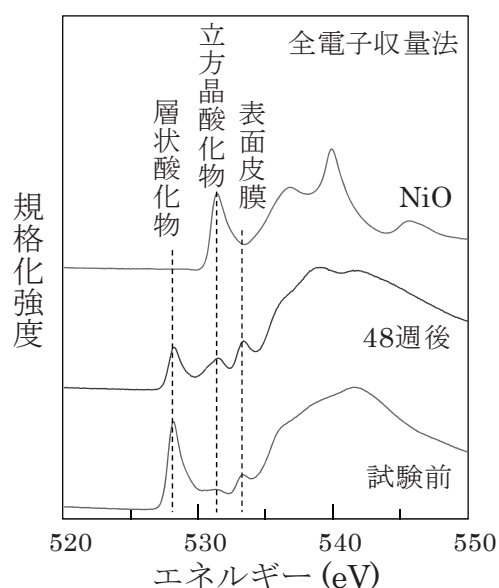


図1 保存試験前後での正極 (Li_{0.48}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂) の酸素 K 吸収端 XANES スペクトル

4. 成果と今後の課題

小容量セルを活用し、電池の劣化機構の解明と材料からみた電池の安全性評価に向けた研究開発を進めた。その結果、電池の劣化を材料から評価する手法を確立するとともに、電池の劣化要因の抽出を行い、劣化反応式を策定した。また、種々の安全試験を実施するとともに熱分析を活用し安全性要因の解明の評価手法として確立した。今後は、明らかになった電池の劣化機構を抑制する手法の開発と代表的な材料系についての電池の安全性要因の解明を進める。そのため、電中研の実施する実規模セルについての試験や JARI の国際標準化活動等の情報について共有化を図り、小容量セルから得られる知見の妥当性についての検証を重ねる。

【学会発表：16件】、【特許：1件】、【誌上発表：3件】【広報：0件】

(0-21) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術開発 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)

国立大学法人 東北大学 河村 純一

1. 目的

「次世代自動車」の普及のために、蓄電池の高性能化、特に、出力性能・エネルギー密度・耐久性など格段の向上と共に、安全性、耐用年数などの評価法の標準化が重要である。そこで、電中研、JARI、産総研と連携の上、「次世代自動車」用蓄電池の共通基盤的な技術開発を推進する。特に、東北大学においては、産総研グループとの連携のもとに、リチウム電池の劣化機構解明のための in situ 分光法の技術開発を進めてきた。H21年度は、下記の3テーマに関して、東北大学・多元物質科学研究所(以下東北大と略称)の河村研究室・水崎研究室ならびに北海道大学触媒化学センター(以下北大と略称)叶研究室(再委託)とが密接に協力しながら研究を行った。

2. H21年度の目標

1. 顕微分光法と NMR による電極・電解質および界面の劣化挙動解明 (東北大)
実電池材料を対象に、充放電による劣化過程での、活物質、電解液、界面でのマイクロ構造変化を検出し、劣化機構解明と劣化検出技術を確立する。
2. アコースティックエミッション (AE) 法による電極破壊機構の解明 (東北大)
AE ライブラリの完成とそれをを用いた劣化予測手法の提案。
3. SFG 分光法による電極・電解質界面の構造変化測定 (北大)
実電池系に近い材料について表面構造変化と劣化挙動との相関を明らかにする。

3. 実施内容と結果

I. NMR マイクロイメージング法によるリチウム電池の in situ 観測技術開発

昨年度の NMR マイクロイメージング技術を改良し、モデルリチウム電池の充放電時における in situ 画像測定に成功した。図 1 は、モデル電池の CV 曲線と各点におけるプロトンイメージング画像である。

in situ 測定により、電解液の劣化に伴う緩和時間変化を画像化できる。また、充放電時に正極の磁性変化またはコバルト溶出に起因すると思われる、NMR 信号の局所的増強が LiCoO_2 正極の近傍で観測された。これらの結果は、劣化診断にとどまらず電池評価技術としての NMR の可能性を示すものである。

II. ラマン散乱法による正極材料の劣化診断技術開発

固体薄膜電池と液体電解液 ($\text{PC}+\text{LiClO}_4$)を用いた液系電池に対し、充放電サイクルを繰り返しながら顕微ラ

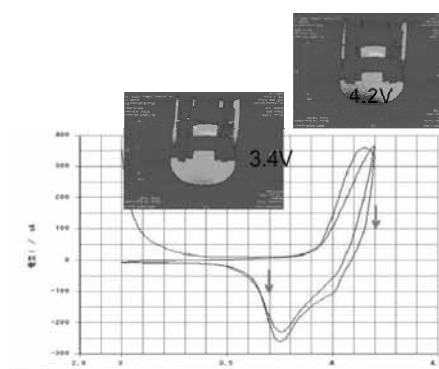


図 1 モデルリチウム電池の CV 曲線と各電位での NMR マイクロイメージング画像

マン散乱を測定した。固体薄膜電池にくらべ液系電池は初期特性からの劣化が早く、それに伴って LiCoO_2 の A_{1g} モードのラマン散乱強度が次第に低下する事が明らかとなった(図 2)。これは、 LiCoO_2 結晶の微粉化や歪み増加、あるいは表面皮膜形成に起因すると考えられ、今後さらに詳細な研究を進める予定である。

III. AE 法による電池劣化診断技術開発

リチウム電池の充放電時における AE 信号の検出実験を更に進め、AE 信号の波形解析、周波数解析、ウェーブレット解析、統計データ処理などを行い、AE 信号発生のパターン解析とライブラリ化を進めた(図 3)。また、モデル電池を作成し LiCoO_2 合剤正極とカーボン負極からの AE 信号を分離測定した結果、 LiCoO_2 合剤正極では高レート時に結晶破壊に起因する高周波 AE が発生し、カーボン負極側では初期 SEI 形成時に多量の低周波 AE が発生する事が分かった。

IV. 和周波分光(SFG)法によるリチウム電池電極界面の劣化挙動計測技術の開発

LiCoO_2 正極薄膜の表面に吸着した、PC 分子の C=O 伸縮モードからの SFG 信号を検出し、その偏向特性から界面の PC は 2 種類の配向状態が混在する事を世界で初めて見いだした。この状態でリチウム塩を加えると SFG 信号が低下し、配向が乱れる事が分かった(図 4)。

さらに、Li を負極として PC/ LiClO_4 溶液中で電位を掃引しながら、 LiCoO_2 薄膜正極表面に吸着した PC からの SFG 信号を in situ で測定することに成功した。

今後、再現性や電解質依存性などを更に検証してゆく必要があるが、リチウム電池の電極・電解質界面に形成された一分子層の構造変化を世界で初めて検証した成果であると考ええる。

4. 成果と今後の課題

NMR マイクロイメージング、in situ 顕微ラマン、AE、SFG 分光の技術を活用して、リチウム電池内部を可視化し、構造解析および劣化検出を行うための技術開発に成功した。これらの手法を用いて、リチウムイオン電池の劣化機構解明および劣化検出のための基礎技術開発を行った。今後は、実際の自動車用電池と同様な電極・活物質・電解質材料・電池構造に対して、これまでに開発した in situ 測定技術を展開することにより、劣化機構の解明や自動車用リチウム電池の劣化診断技術として実用化に結びつけてゆきたい。

【学会発表：13 件】、【特許：0 件】、【誌上発表：5】【広報：4】

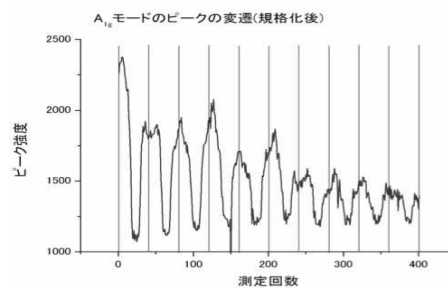


図 2 電池サイクルに伴う LiCoO_2 正極の A_{1g} モードのラマン強度変化

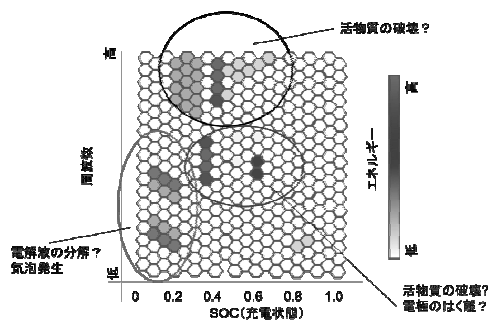


図 3 充放電サイクル時の AE 信号に対するパターン・ライブラリの例

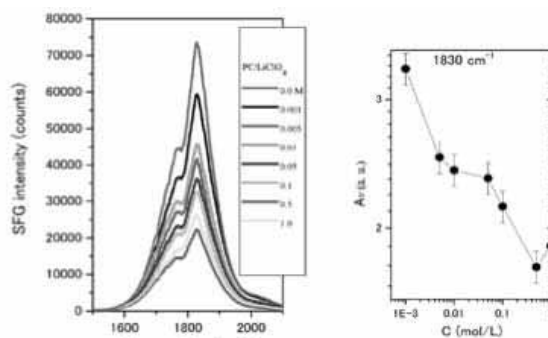


図 4 LiCoO_2 薄膜上の PC からの SFG 信号と Li 塩添加に伴う信号低下挙動

(0-22) 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術開発 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)

財団法人 日本自動車研究所 広瀬 久士

1. 目的

(財)日本自動車研究所は、本研究開発において、(財)電力中央研究所、(独)産業技術総合研究所および東北大学と共同で、次世代自動車用リチウムイオン (Li-ion) 電池の要求性能や安全性に係る要件など共通基盤的な技術開発を推進し、さらに、それらの標準化・規格化に資することを目的とする。当研究所は、主として、1) 基本性能評価試験方法の選定、2) 安全性評価試験方法の開発および 3) 次世代自動車用蓄電池評価試験方法の標準化・規格化を行う。

2. 本年度の目標

1) では、プラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV)、ハイブリッド電気自動車 (HEV) および電気自動車 (BEV) 用電池それぞれのサイクル寿命試験 (CLT) プロファイル二次案の作成、2) では、安全性評価試験方法 14 項目 (過充電、過放電、外部短絡、大電流、貫通、圧壊、振動、衝撃、落下、加熱、熱衝撃、温度サイクル、結露および類焼) の適用性調査、3) では、次世代自動車用高性能蓄電池に係る国際標準・規格の新規策定・改訂を目標とする。

3. 実施内容と結果

1) 基本性能評価試験方法の選定

CLT プロファイルの基礎データとするために、PHEV 1 台、HEV 2 台および BEV 1 台について、日米欧各国の認証走行パターン等を用いて台上試験を行い、電池の電流、電力、温度等の充放電データを測定した。また、実車データの補完を目的として、シミュレーション計算により車両質量やモータ出力等を変化させて充放電データを取得した (早稲田大学再委託)。さらに、既存 Li-ion 電池搭載車の諸元から、最大放電率と電池容量との関係を調査した。以上を基に、縦軸スケールを電池容量に応じて放電率で規定した CLT プロファイル二次案を、PHEV (図 1)、HEV および BEV それぞれについて作成した。また、独から ISO に提案された CLT プロファイル標準化案の検証試験を行い、BEV 用ヒルクライムプロファイルは、容量が小さく出力型の電池ほどクリアし難くなるという結果を基に、出力レベルの決め方について修正提案を行った。

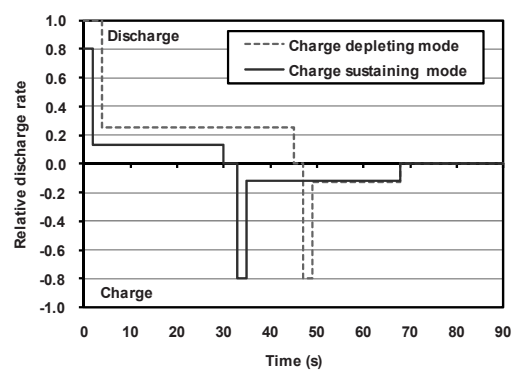


図 1 PHEV 用 CLT プロファイル二次案

2) 安全性評価試験方法の開発

車両搭載時を想定した安全性評価項目について、既存の Li-ion 電池の試験方法を調査、整理して次世代自動車用蓄電池安全性評価試験方法の提案につなげた。計 14 項目の安全性評価試験 (表 1) を実施し、蓄電池への影響を調査した。また、実際の試験データと、ISO/TC22/SC21 で審議中の ISO12405「自動車用 Li-ion 電池パック/システム」および IEC/TC21/SC 21A/TC 69JWG

で審議中の IEC62660-1, 2「自動車用 Li-ion 単電池」の規定内容を基に、過充電、過放電、外部短絡、貫通、圧壊、振動等に対する各試験方法について提案した。

表 1 安全性評価試験実施項目

試験項目	想定事象
過充電試験	制御系の不具合により搭載蓄電池が過充電に陥った場合を想定（異常時）
過放電試験	制御系の不具合により搭載蓄電池が過放電に陥った場合を想定（異常時）
外部短絡試験	衝突事故時の衝撃により電池外部にて短絡が生じた場合を想定（異常時）
大電流試験	制御系の不具合により搭載蓄電池に大電流が流れた場合を想定（異常時）
貫通試験	梱包時に誤って釘を打ち込む場合や衝突事故による異物の突き刺さり等を想定（異常時）
圧壊試験	衝突事故等により大きな力で圧縮された場合を想定（異常時）
振動試験	電池輸送時や車両搭載時の走行振動を想定（通常使用時）
衝撃試験	走行時の衝撃振動の衝撃などを想定（通常使用時）
落下試験	輸送時のフォークリフトなどからの落下を想定（異常時）
加熱試験	電池の自己発熱を模擬し、熱暴走の発生を確認するための試験（異常時）
熱衝撃試験	室内から屋外に出た場合など、短時間に極端な温度変化を受けた場合を模擬
温度サイクル試験	（通常使用時）
結露試験	車両が屋外に放置され、電池に結露が生じる場合を想定（通常使用時）
類焼試験	車両火災時等に搭載蓄電池が火炎に包含された場合を想定（異常時）

3) 次世代自動車用蓄電池評価試験方法の標準化・規格化

電池技術 WG、電池標準化 WG、電池輸送 WG および電池充電標準化 WG において検討を行った。電池標準化 WG では、独提案の ISO12405「自動車用 Li-ion 電池パック/システム」への対応を検討し、日本の意向を反映すべく活動を行っている。また、日本から提案し、IEC/TC21/SC 21A/TC 69JWG で審議中の IEC62660-1,2 については、ISO12405 との整合性等を検討している。電池輸送 WG では、自動車用 Li-ion 電池に関する国連輸送規制の適正化に向けて、関連国際団体と協力し、大型電池に対する衝撃試験条件の緩和に取り組んだ。電池充電標準化 WG では、日本提案のカプラかん合形状が SAE(米国自動車技術会)で承認された。また、日本提案の IEC62196-2 「電気自動車コンダクティブ充電用車両カプラかん合部形状の寸法互換性」が IEC/TC23/SC23H において伊、独案と共に審議中である。また、ISO/IEC JWG において、車両～充電装置間の通信についての標準化が開始された。

4. 成果と今後の課題

1) では、主に実走行を模擬した CLT プロファイル二次案の作成を行った。今後は、CLT プロファイルの縦軸スケール規定方法を確立すると共に、加速劣化要素の付加方法を検討する。2) では、14 項目の安全性評価試験を行い、過充電、過放電、外部短絡、貫通、圧壊、振動等それぞれに関する試験方法を提案した。今後は、蓄電池の安全性評価試験方法の検討に加えて、蓄電池を搭載した車両の安全性確保の必要性を検討する。3) の標準化 WG では、ISO と IEC 試験条件の整合性、試験条件の追加修正等を検討する。電池輸送 WG では、輸送時の質量制限の適正化や UN 試験条件の更なる適正化について検討する。電池充電標準化 WG では、IEC62196-2 の国際標準化を目指すと共に、急速充電用カプラかん合部形状、充電システム、充電ステーションおよび電気自動車と充電インフラ間との通信に関する標準化を検討する。

【学会発表：8 件】、【特許：0 件】、【誌上发表：5】【広報：2】

(0-23) 系統連系円滑化蓄電システム技術開発／共通基盤研究

株式会社三菱総合研究所 ○園山 実
財団法人電力中央研究所 ○三田裕一

1. 目的

系統連系円滑化蓄電システム技術開発で開発する3種の蓄電技術のコスト、寿命、安全性、性能の4つの項目について、基礎調査結果を踏まえ、更に詳細な調査を行いながら、蓄電技術開発者と連携してデータの収集や解析を行ない、その評価手法を開発する。

2. H21年度の目標

コスト、寿命、安全性、性能に関してモジュール・システムレベルでの評価方法を確立する。コストについては、セルレベルの評価手法を拡張し、モジュール・システムレベルのコスト評価方法を開発する。寿命については、試験設備「リチウム電池加速劣化試験装置」等を用いて加速劣化試験を継続し、試験結果に基づき加速劣化係数を試算しつつ寿命推定方法案を定める。安全性に関しては、システムアシュアランス手法の適用も踏まえ、モジュール・システムレベルでの評価方法案を確立する。性能については、ウィンドファームや大規模太陽光発電所の実運用データを解析し、実運用を模擬した標準的な試験パターンの作成方法を定めつつ、モジュール・システムレベルの性能評価方法の案を作成する。

3. 実施内容と結果

①コスト評価方法の開発（株式会社三菱総合研究所（MRI））

基礎調査結果や開発者ヒヤリングをもとに、コスト評価の内容を調査・整理し、モジュール・システムレベルのコストの算出範囲や算出条件について検討した。更に、メーカーなどへのヒヤリングを実施して蓄電システムを構成するサブシステムの価格動向についての調査を行い、開発者が共通的に利用可能な標準的な価格の案を作成した。海外動向については継続して現地調査を実施して関連情報を収集するとともに、蓄電システムの導入量推定の精度向上を図った。加えて、昨年度実施したセルレベルコスト評価方法の検証として、新たにセル構成材料の検討・見直しを行い、コスト評価方法を用いたセルレベルコストの再試算を行った。リチウムイオン電池の正極材料3種類（マンガン系：LMO、三元系：NMC、リン酸鉄系：LFP）に対してコスト評価を実施し、生産規模が現在の小型民生用リチウムイオン電池と同等の1,000MWh/年/工場の際にはセルコストが3万円/kWhまで低下する、正極材料によるコストの違いはあまり見られないという結果を得た。

②寿命評価方法の開発（MRI，電力中央研究所（電中研））

これまでに提案した寿命試験条件を開発者から提供されたリチウムイオン電池セルに適用して妥当性を検証するため、試験設備「リチウム電池加速劣化試験装置」等を用いた加速劣化試験を平成20年度から継続して実施した。サイクル試験は1200サイクル以上、温度加速条件を含む保存試験は保存日数190日以上経過するなど順調に経過している。設備の機能を増強し長期にわたる試験実施にあたって十分な信頼性を確保するように努めている。なお上記の開発者セルのデータ取得に先行して寿命推定手法を検討するため、市販セルを用いた予備的な寿命試験により、2000サイクル以

上のサイクル試験データ、保存日数 300 日以上の保存試験データを取得し参考とした。また、加速劣化試験でこれまでに蓄積したデータを用いて寿命推定に必要な加速劣化係数の算出を試みた。

③安全性評価方法の検討（MR I）

モジュール・システムレベルのライフサイクルを想定した危険要因の分析を行うことにより、モジュール・システムレベルでの安全性評価項目を定めた。また、平成 20 年度までに作成したセルレベルの評価方法案をベースに、モジュールおよびシステムに求められる機能を明確にした上で、モジュールレベル・システムレベルの安全性評価方法の案を作成した。更に、蓄電システムの安全性を包括的に評価するシステムアシュアランス手法の適用について、評価手法の開発動向を調査しつつその考え方や手順を整理した。

加えて、平成 20 年度までに開発したセルレベルの安全性評価試験方法について、それを実現するための試験設備について調査・検討を行い、サンプルセルを利用した確認試験（外部短絡試験、過充電試験、過放電試験、加熱試験、釘刺し試験）を実施し、試験設備上での試験方法や試験条件の実現性を確認した。

④性能評価方法の検討（MR I）

蓄電システムの開発動向を踏まえ、モジュール・システムレベルの蓄電技術の範囲について検討し、モジュール・システムレベルの性能を表す用語の定義を明らかにし、蓄電技術のモジュール・システムレベルの性能を評価するのに必要な項目を選定した。また、ウィンドファームや大規模太陽光発電所の実運用データを入手・解析して、最終的に、実運用を模擬した標準的な試験パターンの作成方法を定め、モジュール・システムレベルの性能評価方法の案を作成した。

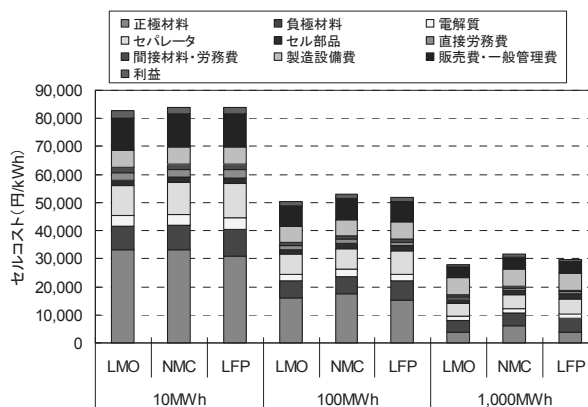


図 リチウムイオン電池コストの試算結果

4. 成果と今後の課題

概ね目標を達成することができた。研究成果については、電池討論会やエネルギー・資源学会での外部発表を行った。2010 年 2 月に実施したワークショップで広く一般の方々に向けて発表し、妥当性の確認を行った。

平成 22 年度は、研究期間を通じての取得データや開発者による検証を踏まえ手法の熟成を図り、最終評価に適用させつつその有効性を確認することが課題である。

【学会発表：4 件】、【公开发表：1 件】

(0-24) 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業／ 革新型蓄電池先端科学基礎研究開発

京都大学 小久見 善八

京都大学
産業技術総合研究所
三洋電機株式会社
株式会社GSユアサ
新神戸電機株式会社
トヨタ自動車株式会社
株式会社豊田中央研究所
日産自動車株式会社
パナソニック株式会社
株式会社日立製作所
日立マクセル株式会社

株式会社本田技術研究所
三菱自動車株式会社
三菱重工業株式会社
九州大学
東京工業大学
東北大学
立命館大学
早稲田大学
高エネルギー・加速器研究機構
ファインセラミックスセンター

1. 目的

本研究開発では蓄電池の革新を目指した基礎研究を行うことにより、2030年に500 Wh/kgの蓄電池開発に結びつく基礎的な知見とその開発指針を得ることと、2015年には300Wh/kgの蓄電池を検証することを目指す。この目標に向けて、現行のリチウムイオン電池の飛躍的な性能向上に結びつく電池反応の解明、これによる電池内の現象解明、電池材料の革新を目指すことに加え、リチウムイオン電池の制限を突破する先進・革新型蓄電池の開発に結びつく基本的な指針を見出す。

さらに、蓄電池技術の世界における優位性を維持発展させて揺るぎないものにするため、長期的視野に立って、電池の研究開発に関する最先端の情報を収集するとともに自らも発信を図る。また、研究開発を通じて電池に関する研究者・技術者の育成に結びつける。

2. 平成21年度の目標

平成21年度の目標を、以下の四項目に区分して示す。

1) 高度解析技術開発

モデルセルを検討し、放射光施設における、X線吸収(XAFS)や回折手法(XRD)、光電子分光(PES)等を用いた測定手法を確立する。また、中性子回折法によって、蓄電池を構成する電解質および活物質の構造およびリチウムイオン分布を明らかとする。

さらに、空間スケール、時間スケールでの分解能の見極めを行い、活物質／電解質界面領域から活物質バルクに至るまでの構造の深さ方向の情報を得るとともに、10 nm以下の深さ分解能を達成する。

2) 電池反応解析

薄膜作製方法を確立し、薄膜正極と電解液の界面を解析するために電極被膜構造を解析する各種測定系を立ち上げ、モデルセルの検討を行う。

3) 材料革新

材料の合成・改質ならびに各種計測・解析を可能とする機器・設備の設計・導入・立ち上げを行い、正極材料における表面被覆とそのキャラクタリゼーション手法を選定する。また、正極材料表面近傍、バルクの変化を把握しうる解析手法を見出す。

4) 革新電池

2030年に500Wh/kgの蓄電池に結びつく基礎的な知見とその開発指針を見出すための基礎技術確立を目指す。

3. 実施内容と結果

リチウムイオン電池の反応は、通常、数百 nm～数十 μm の活物質粒子バルクへのリチウムイオンの挿入・脱離反応によって進行する。活物質粒子は数百 nm 以下の一次粒子によって構成されているが、反応の開始は、活物質（電極）／電解質界面で行われる。また、巨視的な観点で見ると、電極は、活物質、導電材、バインダー、電解質等からなる複雑な三次元構造をした合剤電極であり、電子導電パスとイオン導電パスが両立できるように構成されている。しかしながら、これらの複雑な階層構造がリチウムイオンの挿入・脱離を複雑化しており、相間イオン移動、固相内イオン拡散、さらには合剤電極内の反応分布などが電池の性能、耐久性、寿命劣化、不安全性に影響を与えている。これらの様々な空間スケール、時間スケールの現象を解明することにより、リチウムイオン電池の性能向上ならびに本格的電気自動車（革新型蓄電池）の実現に向けた基礎技術の確立を試みた。

研究開発は、京都大学ならびに産業技術総合研究所に拠点を置き、参画法人から派遣された研究員と教員・研究員が共同で研究環境を整備し、産官学の英知を結集してリチウムイオン電池の革新のために「現象解析の新技术」に取り組んできた。研究開発は、「高度解析技術開発」、「電池反応解析」、「材料革新」、「革新電池」の各グループにより推進した。

1) 高度解析技術開発

電極材料における解析技術開発を目的に、①シンクロトロン放射光をプローブとする高度解析技術開発（SPring-8、立命館大学 SR 等）、②中性子をプローブとする高度解析技術開発、③核スピンをプローブとする高度解析技術開発（NMR）、④計算科学手法に基づいた高度解析と材料挙動のシミュレーション、を中心に技術開発を進めた。

シンクロトロン放射光をプローブとする高度解析技術開発では、高強度で高エネルギー X 線をプローブとして用いる SPring-8 の各種ビームラインを用いて、X 線吸収（XAFS）によってセルを解体した後の電極材料をもとにその化学構造変化を詳細に検討した。二次元半導体検出器を用いることにより、薄膜モデル系において 10nm 程度の深さ分解能を達成した。また、粉末回折データ解析技術を検討した。さらに、立命館大学 SR センターの超軟 X 線ビームラインでは蓄電池関連の標準試料の軽元素 XAFS 測定により、データベースの作成を始めるとともに、高検出効率、高分解

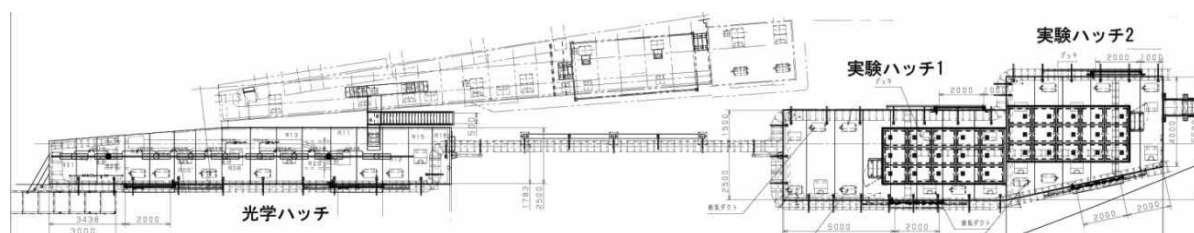


図1 SPring-8に建設する蓄電池反応下での測定に特化したXAFSおよびXRDのためのビームラインの設計図

能の電子分光器の開発設計と製作を行い、硬 X 線クイック XAFS 手法の開発を行った。さらに、蓄電池反応下での XAFS および XRD のためのビームラインを SPring-8 で建設を開始した (図 1)。

中性子をプローブとする高度解析技術開発では、世界最高性能のパルス中性子源をもつ大強度陽子加速器 (J-PARC) の既存のビームラインを用い、京都大学と高エネルギー・加速器研究機構が茨城大学、日本原子力研究開発機構と連携を取りながら、中性子回折法により、活物質や電解液の構造およびリチウムイオン分布についての検討を加えた。また、実際に電池の反応場で中性子回折実験を行うことができるビームラインおよび建屋の詳細設計と最高分解能を高めるための各種設計を行った。

核スピンをプローブとする高度解析技術開発では、既存の NMR 技術の高感度化とリチウムイオン電池中の Li-7 核をはじめ、電解質中の H-1 核 (プロトン)、F-19 核等の様々なイオンの動きを同時に測定する多核化を進めた。東北大学では、ヨウ化リチウム・アルキルアンモニウム・水系を対象に、Li-7 核とプロトンに対する拡散係数の温度依存性の測定を行い測定技術の検証を行った。また、超高磁場 NMR・MRI システムの開発検討を行った。

計算科学手法に基づいた高度解析と材料挙動のシミュレーションでは、第一原理計算に基づいてプログラム適用を図り、XAFS 等の電子分光による局所構造解析を行い、実測データとシミュレーションの比較検討を加えた。パターンフィッティングからは良い相関がみられ、電子分光結果の定量的な取り扱いが可能となったことが示された。

2) 電池反応解析

リチウムイオン電池のレート特性を高めるためには、セル内のリチウムイオンの輸送を高速化する必要がある。そのため、活物質中のイオン拡散、活物質/電解質界面でのイオン輸送など、複雑な反応現象をそれぞれの反応過程と速度論的な把握が必要不可欠である。これらの現象解明のため、FT-IR、ラマン分光などの各種解析装置を導入し、正極界面の解析、炭素系負極の解析、電解質/電極界面の反応解析のそれぞれの視点からモデルセルを作製し、界面の構造解析などの反応解析技術の基礎検討を行った。

早稲田大学では、モデルセルの試作装置を導入するとともに、交流インピーダンス法を用いて、リチウムイオン電池の劣化の要因を電気化学パラメータから明らかにするために、測定周波数領域との関連づけを行い、イオン拡散領域の検討に有効な周波数領域を明らかにするとともに、電極表面の FT-IR による解析を並行して進め、モデル系の確立を進めた。

ファインセラミックスセンターでは静岡大学と共同で、電子線ホログラフィー顕微鏡解析技術開発を進めた。電荷を有するリチウムイオン分布を電子線ホログラフィーにて解析することで、固体電解質と薄膜活物質界面の電位分布 (イオン分布) とリチウムイオンの移動過程を明らかにしてきた。

3) 材料革新

高電位正極/電解質界面の高度安定化を目指して、正極材料への表面被覆法についての検討を重点的に行った。検討に用いる各種の正極材を選定し、種々の表面被覆方法を検討した。表面被覆方法としては、湿式、乾式の被覆方法を検討した。湿式法については、被覆物である前駆体の選択について検討し、前駆体化合物の熱分解挙動、組成変化を明らかにし、好適な前駆体化合物を選定した。前駆体化合物の熱分解による組成変化は、今後重要な情報となりうる考えられる。

また、表面被覆状況をキャラクター化し、走査型電子顕微鏡、電界放射型走査顕微鏡などを導入し、被覆状況の把握を行い、被覆方法と被覆条件の検討を行った。加えて、高分解能走査型透過電子顕微鏡と元素分析、二次イオン質量分析による深さ方向の分析を併用してナノレベルでの被覆状態の解析を行い、被覆の状態を把握できた。さらに、セルの特性評価に関しては、各種試作装置・評価装置を導入するとともに、正極評価に適した試験パターンの検討を進めた。

高電位正極については、表面被覆法の適用を念頭に二次粒子形成前の前駆体の合成方法の検討を行い、高容量負極に関しては、負極材料調整条件の調査・検討等を進めた。

また、九州大学では、大容量の正極活物質候補として、フッ化物正極を中心に検討を進め、クリオライト型金属フッ化物 (α - Li_3FeF_6) ならびにトリルチル型金属フッ化物 (Li_2TiF_6) を中心に検討を進めた。合成したクリオライト型金属フッ化物は 450°C まで構造を保っていることが明らかとなった。一方、トリルチル型フッ化物については合成方法と活物質の調製方法、放電容量を検討した。

東京工業大学では、層状岩塩型材料として、極限条件下における層状岩塩型化合物の反応制御を行い、 LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 系化合物を高圧法により合成することに成功するとともに、ナノ構造を制御したモデル電極による反応機構解明を目指し、単結晶基板上に平滑な層状岩塩型酸化物の成膜を実現し、反応機構解明への基礎的な条件を確立した。

4) 革新電池

2030 年のポストリチウムイオン電池である 500Wh/kg の蓄電池として、空気電池や多電子反応を行う電池系の「リザーバタイプ革新蓄電池」、ナノ界面制御による電池の「界面タイプ革新蓄電池」など、新しい電池系をターゲットにしてそれら基礎的な知見とその開発指針を得ることを目標に検討を進めている。基礎技術確立を実現するために、測定機器の導入と評価実験系の立ち上げを図り、反応メカニズム解析手法の検討を行ってきた。

検討の開始にあたって、空気電池の中で高いエネルギー密度の期待できる亜鉛空気電池を取り上げ、亜鉛負極のモデル電極を作製して、課題である亜鉛デンドライトの発生機構を解析し、抑制方法の検討を開始した。

4. 成果と今後の課題

京都大学ならびに産業技術総合研究所を拠点として研究員が集結し、参画企業、各大学と連携して研究環境を整えるとともに、各種材料ならびにモデルセルを用いた高度解析技術開発の基礎的な知見を得た。また、次年度へ向けたビームライン等の高度解析技術開発に用いる設備の設計開発を行った。

今後、リチウムイオン電池の反応場における様々な空間スケール、時間スケールでの高度解析技術開発を進め、現状のリチウムイオン電池の改良の指針と将来の革新電池への基礎的な知見を蓄積していく。

【学会発表：京都大学 3 件、産総研 1 件、九州大学 2 件、東北大学 1 件、J-PARC 2 件、合計 9 件】、

【特許：なし】、【誌上発表：なし】、【広報：なし】、【その他：第 2 回 ABAA*開催】

ABAA*：分野横断的な「新たな蓄電池コミュニティー」形成を目指して、平成 21 年 11 月 25 日～28 日に” 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automotive Applications ” (第 2 回電動車用先進蓄電池国際会議；学術総合センター、東京) を開催した。講演件数は 39 件、ポスター発表は 47 件、参加者は国内外からおおよそ 250 名であった。

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 Draft

2010年4月23日作成
財団法人電力中央研究所
材料科学研究所

1. 背景

NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」基本計画（平成19年3月制定、平成20年7月改訂）によれば、「③基盤技術開発」では、「蓄電池における寿命予測、耐久性、安全性試験方法の確立や標準化、技術開発の効率化につながる電池性能を向上させる因子の解明や反応メカニズムの解析手法の確立等、基盤的な技術開発を行う。」とある。

2. 目的

次世代自動車のうち電池にとって最も厳しい使用条件となるプラグインハイブリッド自動車（PHEV）への搭載を想定し、基本計画の開発目標（表1）における性能項目の到達度の評価を可能とする試験方法を作成する。試験対象は開発電池の実規模セルとし、実験データを蓄積して妥当性を検証する。本試験方法により、開発電池の寿命予測の指標を得る。

「③基盤技術開発」の標準化活動とは、可能な範囲で整合を取ることにしたが、本試験方法は「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」の開発電池への適用を想定している^{注)}。標準化活動の中では本試験方法を発展させて国際規格等への反映を検討する。

注) 実施者の判断により、他のリチウムイオン電池へ本試験方法を適用することは妨げない。

3. 概要

平成21年度までに開発目標（表1）の性能項目に対応した試験項目を抽出し試験条件を設定した。今後開発電池を用いた試験を実施し、試験方法の妥当性を確認する。

表1 「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」の開発目標

0.3kWh級モジュールを作製し、以下の目標（性能目標は3kWh級パック電池の換算値）を満足すること。

- 重量エネルギー密度：100Wh/kg
- 重量出力密度：2000W/kg
- 体積エネルギー密度：120Wh/L
- 体積出力密度：2400W/L
- 寿命：10年以上
- 充放電効率：95%以上
- コスト：4万円/kWhの見通しを示すこと（100万パック/年生産時）
- 安全性：車載時の濫用に耐えること

4. 試験方法の概略

これまでに NEDO「次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発」で検討した結果をとりまとめ、以下に試験方法（案）として示す。本試験方法（案）は、その試験対象を開発電池の実規模セルとし、NEDO「分散型電池電力貯蔵技術開発」（平成 4～13 年度）、NEDO「燃料電池自動車等リチウム電池技術開発」（平成 14～18 年度）等を参考として作成されたものである。

4-1. 試験項目

1) 目標試験項目

基本計画に定められた開発性能目標の到達度の評価を可能とすることを目的として、表 2 に示す単電池（開発電池の実規模セル）の性能試験を行う。電池試験温度は特に指定のない場合には周囲温度 25℃とする。

表 2 単電池（実規模セル）の性能試験項目（案）

評価項目	開発目標*1)	試験項目	備考
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	100	電池容量試験	定電流放電。 放電電流は、想定される負荷条件に適した値とする。
体積エネルギー密度 (Wh/L)	120		本 NEDO プロ開発電池の性能評価に適用する放電電流は原則として 1 時間率電流とする。
充放電効率 (%)	95		
重量出力密度 (W/kg)	2,000	電流電圧特性に基づく 出力特性試験	SOC50%における 10 秒後の出力値を代表させる。
体積出力密度 (W/L)	2,400		
寿命 (年)	10	別途「加速劣化試験による寿命評価手法の開発」で検討	実規模セルの連続 PHEV 充放電試験*2)、保存試験の結果から寿命を推定する。

*1) 性能目標は 3kWh 級パック電池の換算値。

*2) PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイル（別途定める）による連続充放電と充電の繰り返し（後述の【参考 2】を参照）。

2) 参考試験項目

上記の性能試験項目に加え、開発・製作される電池の諸特性を把握することを目的として、表 3 に示す単電池（開発電池の実規模セル）の参考試験を実施する。また最終的にモジュール電池の性能評価試験方法を検討するための基礎データとする。

表3 単電池（実規模セル）の参考試験項目（案）

電池特性	試験項目	備考
電池容量の放電電流依存性	負荷率試験	以下の放電時間率における電池容量を求める。 時間率 放電：3, 2, 1, 0.5
電池容量の放電温度依存性	温度特性試験	以下の放電温度における1時間率電池容量を求める。 放電温度：-20℃, 0℃, 25℃, 40℃, 55℃
入出力密度	電流電圧特性に基づく 入出力特性試験	以下のSOCにおける10秒後の入出力値。 表2の入出力特性試験に準じる。 SOC：10%, 30%, 50%, 70%, 90%

4-2. 用語の定義

本試験方法（案）で用いる用語の定義を表4に示す。なお、ここで示す用語は本試験方法において適用されるもので、他の試験方法では適用できないことがある。

表4 電池性能試験に関する用語の定義 <略>

4-3. 試験方法

性能試験方法の詳細を表5, 表6に示す。

1) 目標試験項目

表5 目標性能の試験方法

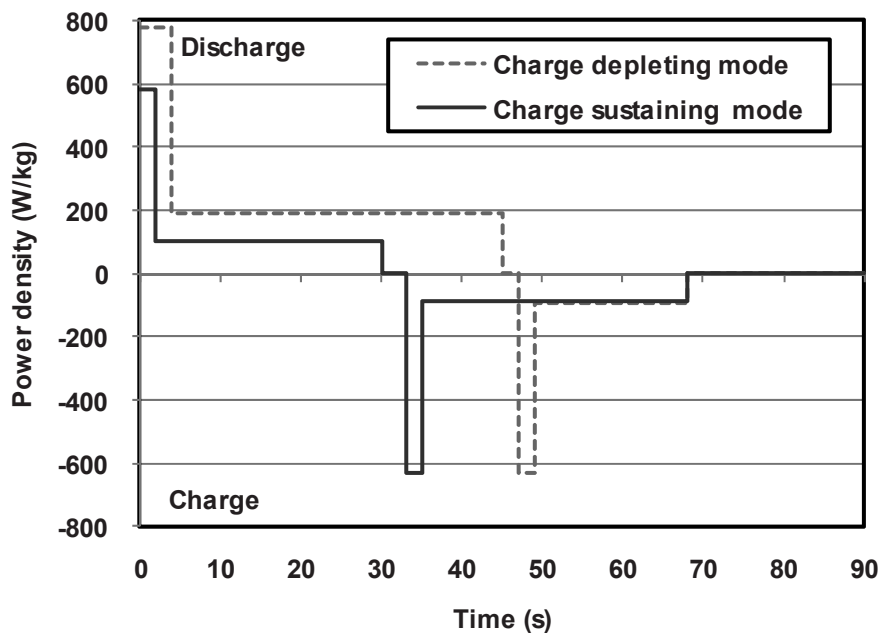
試験項目	試験方法		備考	
	試験条件			
電池容量試験 ・実容量 ・実電力容量 ・重量エネルギー密度 ・体積エネルギー密度 ・充放電効率	試験電池		電力負荷平準化への寄与が期待できる深夜時間帯での充電を想定し、3時間以内とする。	
	充電	充電方法		推奨充電方法により設定する。
		充電時間		3時間以内
		充電終止		推奨充電方法により設定する。
	放電	放電方法		定電流法 1時間率
		放電終止		推奨下限電圧とする。
試験温度	環境温度 25±2℃を設定する。			
電流電圧特性に基づく 入出力特性試験 (電流電圧特性試験) ・入出力密度	試験電池		SOC50%で代表させる。	
	試験電池の状態			
	SOC調整充電			
	測定			
	電流	1, 0.33, 0.2, 0.1時間率に相当する電流。		

	電圧測定条件	上記電流で、放電（充電）開始の10秒目の電圧を測定する。	
	計算方法	所定の方法* ¹ に基づいて、各SOCにおける入出力特性を求める。	
	試験温度	環境温度 25±2℃を設定する。	
連続 PHEV 充放電試験（標準）	試験電池	実規模セル	両試験から寿命を推定する。詳細については別途「加速劣化試験による寿命評価手法の開発」で検討
	試験条件	PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイルによる連続充放電* ² を所定の標準条件で行う。定期的に容量・入出力を確認する。	

連続 PHEV 充放電試験（加速）	試験電池	実規模セル	
	試験条件	PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイルによる連続充放電* ² を所定の加速条件で行う。定期的に容量・入出力を確認する。	
保存試験（標準）	試験電池	実規模セル	
	試験条件	所定の標準条件で保存し、定期的に容量・入出力を確認する。	
保存試験（加速）	試験電池	実規模セル	
	試験条件	所定の加速条件で保存し、定期的に容量・入出力を確認する。	

* 1（所定の方法）：測定した各電流値の 10 秒目電圧から最小二乗法で求めた直線（I-V 直線）と、推奨上限電圧または推奨下限電圧の交点から、入出力最大値を推定する。

* 2（PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイル） 参考 2 参照



2) 参考試験項目

表6 参考項目の試験方法

試験項目	試験方法		備考
	試験条件		
負荷率試験	試験電池		実規模セル
	充電	充電方法	電池容量試験に準ずる。
		充電時間	電池容量試験に準ずる
		充電終止	電池容量試験に準ずる
	放電	放電電流	定電流法；3, 2, 1, 0.5, 0.33時間率放電
		放電終止	電池容量試験に準ずる。
	試験温度		電池容量試験に準ずる
温度特性試験	試験電池		実規模セル
	充電	充電方法	電池容量試験に準ずる。
		充電時間	電池容量試験に準ずる
		充電終止	電池容量試験に準ずる
	放電	放電電流	電池容量試験に準ずる
		放電終止	電池容量試験に準ずる
	放電試験温度		-20, 10, 25, 40, 55℃
その他		充電時の温度は電池容量試験に準ずる。	
電流電圧特性に基づく 入出力特性試験	試験電池		実規模セル
	試験電池の状態		SOC10%, 30%, 50%, 70%, 90%の5条件
	SOC調整充電		完全放電状態から所定のSOC定義電圧まで定電流・定電圧法により充電する。初期電流1時間率とし、定電圧充電開始から所定の時間以上経過した時点、または、充電電流が100時間率を下回った時点で充電を終了する。
	測定	電流	1, 0.33, 0.2, 0.1時間率に相当する電流。
		電圧測定条件	上記電流で、10秒目の電圧を測定する。
試験温度		電池容量試験に準ずる。	

4-4. 試験手順

性能試験方法の試験手順を以下に記す。

(a) 受け入れ試験（全セル、寸法、重量、OCV 測定）

【目的】受け入れ電池の仕様確認と異常がないことの確認

(b) 受け入れ試験（全セル、初期コンディショニング）

【目的】試験装置への電池接続状態での正常動作の確認

(1) 電流、電圧、全てメーカー指定条件で、残放電+2サイクル行う。

- (ア) 残放電：CC、メーカー指定条件、@25°C
- (イ) 充電：CC/CV、メーカー指定条件、@25°C
- (ウ) 放電：CC、メーカー指定条件、@25°C
- (エ) 休止：充電後、放電後各 30 分

(c) 基準となる電流値 (I) の決定

【目的】各種試験における設定電流値の決定

- (1) 「基準となる電流値はメーカーの提示する定格容量から求める」。
- (2) ただし、上記の実容量平均値が定格容量に対して、差分が±5%を超えるときは、実容量から基準となる電流値 I を決定する。

(d) 容量試験（全セル、初期）＜目標性能試験＞

【目的】容量試験における初期データの取得

(1) 電流を I A とし、その他、電圧等はメーカー指定条件で、残放電+2サイクル行う。

- (ア) 残放電：CC、 I A、下限電圧規制、@25°C
- (イ) 充電：CC/CV、 I A、メーカー指定条件、@25°C
- (ウ) 放電：CC、 I A、下限電圧規制、@25°C
- (エ) 休止：充電後、放電後各 30 分

(e) 試験基準容量の決定

【目的】容量試験条件における初期データ整理と SOC 定義電圧測定のための 100%Ah 容量決定

(1) 上記の容量試験結果で、2サイクル目放電容量を各セルの試験基準容量と規定する。

(f) SOC 定義電圧測定（4セル、初期）

【目的】各種試験における SOC 調整のための電圧（SOC 定義電圧）データ取得

(1) 残放電したうえで、各セルの個別の試験基準容量を SOC100%相当とし、所定の SOC 相当容量を充電する（所定 SOC：原則として、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%）。各 SOC で測定後の放電はせず、次の所定 SOC との差分の容量を充電。

- (ア) 残放電：CC、 I A、下限電圧規制、@25°C、休止 6 時間
- (イ) 充電：CC、 I A、試験基準容量の n%Ah、@25°C
- (ウ) 休止：充電後、6 時間

(2) 充電後の休止 30 分後と 6 時間後の電圧測定値により該当 SOC 対応の SOC 定義電圧を決定する。

(3) SOC90%相当まで充電し、休止 6 時間後は、残放電する（CC、 I A、下限電圧規制、@25°C）。

(g) 入出力特性試験 (I-V 特性測定) (全セル、初期) <SOC50%における試験は目標性能試験>

【目的】 入出力特性試験における初期データの取得

- (1) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A A、SOC30%定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A A、@25°C、休止 1 時間
- (2) I-V 特性測定: I 10 秒放電 (休止 10 分)、 I 10 秒充電 (休止 10 分)、以降 3 I 、5 I 、10 I で同様に 10 秒放電、充電し、10 秒目電圧から I-V 特性を取得
- (3) 終了後は残放電 (CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C、休止 1 時間)
- (4) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A A、SOC50%定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A A、@25°C、休止 1 時間
- (5) I-V 特性測定: I 10 秒放電 (休止 10 分)、 I 10 秒充電 (休止 10 分)、以降 3 I 、5 I 、10 I で同様に 10 秒放電、充電し、10 秒目電圧から I-V 特性を取得
- (6) 終了後は残放電 (CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C、休止 1 時間)

(h) 負荷率充放電試験 (1 セル、初期) <放電は参考試験>

【目的】 受け入れ時におけるレート特性データ取得

- (1) 放電電流を I_A 、 $I/3 A$ 、 $I/2 A$ 、 $2I_A$ 、 $5I_A$ 、とし、その他、電圧等はメーカー指定条件で、残放電+各 1 サイクル行う。
 - (ア) 残放電: CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C
 - (イ) 充電: CC/CV、 I_A A、メーカー指定条件、@25°C
 - (ウ) 放電: CC、所定の電流、下限電圧規制、@25°C
 - (エ) 放電電流が $I/3 A$ 、 $I/2 A$ 、 $2I_A$ 、 $5I_A$ 、の場合、充電 (CC、 I_A A、10%Ah) 後、休止 30 分、放電 (CC、 I_A A、下限電圧規制)、休止 30 分
 - (オ) 休止: 充電後、放電後各 30 分

(i) SOC に対する入出力特性試験 (I-V 特性測定) (2 セル、初期) <参考試験>

【目的】 受け入れ時における各 SOC での入出力特性データ取得

- (1) SOC10%、30%、50%、70%、90%における入出力特性を測定する。
 - (ア) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A A、SOC10%定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A A、@25°C、休止 1 時間
 - (イ) I-V 特性測定: I 10 秒放電 (休止 10 分)、 I 10 秒充電 (休止 10 分)、以降 3 I 、5 I 、10 I で同様に 10 秒放電、充電し、10 秒目電圧から I-V 特性を取得
 - (ウ) 終了後は残放電 (CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C、休止 1 時間)
 - (エ) 同様に SOC30%、50%、70%、90%について実施する。

(j) 温度特性試験 (放電温度: -20°C、0°C、25°C、40°C、55°C) (2 セル程度、初期) <参考試験>

【目的】 受け入れ時における各温度環境下での放電特性データ取得

- (1) 残放電: CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分
- (2) 充電: CC/CV、 I_A A、メーカー指定条件、@25°C、休止 30 分
- (3) 恒温槽の温度を所定の温度に設定変更 (25°C → -20°C) し、6 時間以上放置
- (4) 放電: CC、 I_A A、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分
- (5) 終了後は恒温槽の設定温度を 25°Cに変更し、6 時間放置
- (6) 放電 (CC、 I_A A、下限電圧規制)、@25°C、休止 30 分
- (7) 同様に放電時の温度を 0°C、40°C、55°Cで実施する。
- (8) 放電温度 40°C、55°Cの場合、所定温度での放電後、25°Cの放電前に、充電 (CC、 I_A A、

10%Ah) 後、休止 30 分

(9) 終了後、25°Cで容量試験を実施する (残放電+ 2 サイクル)。

(k) 性能確認

【目的】 寿命試験初期および寿命試験中途における容量、出入力特性等の継続的なデータ取得

(1) 容量試験 (残放電+ 2 サイクル)

(ア) 残放電: CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分

(イ) 充電: CC/CV、 I_A 、メーカー指定条件、@25°C、休止 30 分

(ウ) 放電: CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分

(2) 出入力特性試験 (I-V 特性測定)

(ア) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A 、SOC30%定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A 、@25°C、休止 1 時間

(イ) I-V 特性測定: I 10 秒放電 (休止 10 分)、 I 10 秒充電 (休止 10 分)、以降 3 I 、5 I 、10 I で同様に 10 秒放電、充電し、10 秒目電圧から I-V 特性を取得

(ウ) 終了後は残放電 (CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 1 時間)

(エ) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A 、SOC50%定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A 、@25°C、休止 1 時間

(オ) I-V 特性測定: I 10 秒放電 (休止 10 分)、 I 10 秒充電 (休止 10 分)、以降 3 I 、5 I 、10 I で同様に 10 秒放電、充電し、10 秒目電圧から I-V 特性を取得

(カ) 終了後は残放電 (CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 1 時間)

(l) 寿命試験 (保存試験) <目標性能試験>

【目的】 PHEV 実運用時の駐車時を想定し、長期性能維持についての継続的なデータ取得と加速劣化試験条件の選定のためのデータ取得

(1) SOC 調整充電: CC/CV、 I_A 、SOC 定義電圧、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A 、@25°C、休止 30 分

(2) 環境温度調整: 恒温槽の設定温度を規定温度に変更後静置、6 時間以上

(3) 原則 8 週間 (56 日) (初期は 4 週間) ごとに性能確認を実施する (以下を行った後に、上記(n)性能確認)。

(ア) 環境温度調整: 恒温槽の設定温度を 25°Cに変更後静置、6 時間以上

(イ) 残放電 (CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分)

(m) 寿命試験 (連続 PHEV 充放電試験) <目標性能試験>

【目的】 PHEV 実運用時の走行時と充電時を想定し、長期性能維持についての継続的なデータ取得と加速劣化試験条件の選定のためのデータ取得

(1) 充電: CC/CV、 I_A 、CV 最大 30 分 or 電流下限 1/100 I_A 、休止 30 分

(2) 放電: PHEV 充放電プロファイル、休止 30 分

(3) 原則 400 サイクル (初期は 200 サイクル) ごとに性能確認を実施する (以下を行った後に、上記(k)性能確認)。

(ア) 残放電 (CC、 I_A 、下限電圧規制、@25°C、休止 30 分)

(4) SOC 動作範囲 30%~90%の場合は、以下の条件とする。

(ア) 充電上限 SOC90%の時の定電圧条件は、SOC90%相当の SOC 定義電圧とする。

(イ) 放電下限 SOC30%の時の PHEV 充放電プロファイルの切換下限電圧は、放電時の分極を考慮して決定する。

【参考 1】連続 PHEV 充放電試験方法

1. 目的

PHEV の一日の運用条件を想定し、走行と充電による寿命特性への影響を把握するために実施する。また、別途実施する保存試験の結果と併せ、寿命推定を試みる。

2. 試験条件

a) 概要

PHEV の一日の運用条件は、距離一定走行と充電、および駐車からなると想定し、このうち、PHEV の距離一定走行と充電を模擬した PHEV サイクル寿命試験プロファイルによる繰り返し充放電試験（以下、連続 PHEV 充放電試験と称す）を実施する。

b) 試験対象電池

- ① 試験対象電池は、PHEV 用に開発されたリチウムイオン二次電池の単セルとする。
- ② 同一条件につき、試験に供する電池は 3 個以上とする。

c) PHEV サイクル寿命試験プロファイル

- ① PHEV サイクル寿命試験プロファイルとして、回生付放電パターン（PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイル）と 90%SOC までの充電（サイクル）を 1 サイクルとし、繰り返す（下図参照）。下図では、CD モード=BEV（Battery Electric Vehicle）モードと CS モード=HEV（Hybrid Electric Vehicle）モードとして表した。

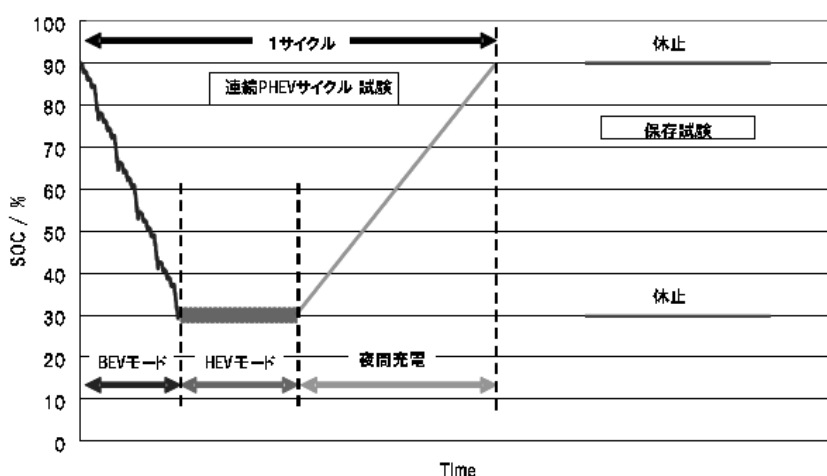


図 連続 PHEV 充放電試験（左）と保存試験（右）の概念図

d) PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイル

- ① PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイルは CD モードと CS モードからなる。
- ② CD モードは、PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイルの CD モード設定値に電池質量を乗じた電力値とする。ただし、装置の最大通電可能電流を超過する場合、もしくは、電池メーカーが指定する最大電流を超過する場合は、設定値を調整する（手順は検討中）。
- ③ CD モードの終了条件は、60%Ah 規制、CD モード下限電圧規制とする。
- ④ CD モード下限電圧は、SOC90%から上記②で設定した条件で放電し、試験基準容量 (Ah) 60%相当を放電時点までの最低電圧値、とし事前に測定しておく。
- ⑤ CS モードは、PHEV 簡易サイクル寿命試験プロファイル CS モードの設定値に電池質量を乗じた電力値とする。ただし、CS モードにおける電圧が変動する場合は、PHEV 簡易サイ

クル寿命試験プロファイルを補正する（手順は検討中）。

- ⑥ CS モードの終了条件は、上限ターン数、CS モード下限電圧規制とする。
- ⑦ CS モード後の休止時間は、30 分とする。
- ⑧ 上限ターン数は、一定距離走行を想定し一定時間に対応させる。PHEV の 1 日の走行距離を約 38 km と想定し、これに対応する走行時間から 52 ターン (=4680 秒) とする。(JARI 研究)

e) 充電

- ① SOC90%定義電圧までの充電とする。充電方法は定電流定電圧法で、初期電流は 1 時間率とし、定電圧充電時間 30 分以内または、電流下限 100 時間率を終了条件とする。
- ② 充電後の休止時間は、30 分とする。
- ③ SOC90%定義電圧は、電池受入れ時に測定する SOC と電圧の関係から求めた通算 90%容量充電時の開路電圧とする。以下の手順で測定する。
 - 1) 完全放電状態から 1 時間率電流で試験基準容量 (Ah) の 10%容量まで定電流充電し、0.5 時間放置後に測定する開路電圧を SOC10%の電圧とする。開路電圧測定は最長 6 時間まで 0.5 時間単位で順次測定し、0.5 時間後の電圧との差を記録する。
 - 2) 開路電圧測定後は、順次 10%容量ずつ充電し、通算 90%容量まで充電する。
 - 3) 測定温度は周囲温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ とする。ただし本試験を加速条件で実施する場合は、所定の温度条件で測定する。

f) 試験温度

- ① 温度条件は試験対象電池の周囲温度が $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ とし、試験対象電池を 1 時間以上静置後に試験を開始する。
- ② 電池表面温度を常時監視し、電池メーカーの指定する温度範囲を逸脱する場合は試験を中止する。
- ③ 加速条件での試験の場合は、周囲温度を $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ とする。

g) 性能確認

- ① 1 サイクルごとに、充電の所要時間、積算電気量、積算電力量、終了電圧、CD モード、CS モードの所要時間、積算電気量、積算電力量、終了電圧、電池温度（最高値）、充放電効率（算出方法は検討中）のデータを記録しその経過を観察する。
- ② 原則として 200 サイクルに 1 回の頻度で電池容量試験、電流電圧特性に基づく入出力特性試験（SOC50%および SOC30%）により電池電力容量、入出力密度の経時変化を記録し、その経過を観察する。

以上

【参考2】PHEVの1日の走行距離の設定根拠（JARI研究）

国土交通省の自動車輸送統計から、実働1日1車当たり走行キロは38.73 kmである。PHEV簡易サイクル寿命試験プロファイルは平均速度29.89 km/h、1サイクル90秒当たりの走行距離0.7472 kmであるから、1日相当のサイクル数は、 $38.73 \text{ km} \div 0.7472 \text{ km} = 51.8 \approx 52$ 回となる。

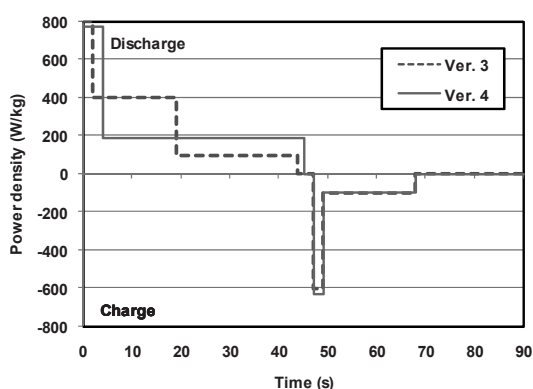
これからCDモード+CSモードの時間は、 $90 \text{ 秒} \times 52 \text{ 回} = 4680 \text{ 秒} = 1.3 \text{ 時間}$ となる。

表1 PHEV簡易サイクル寿命試験プロファイル（CDモード）

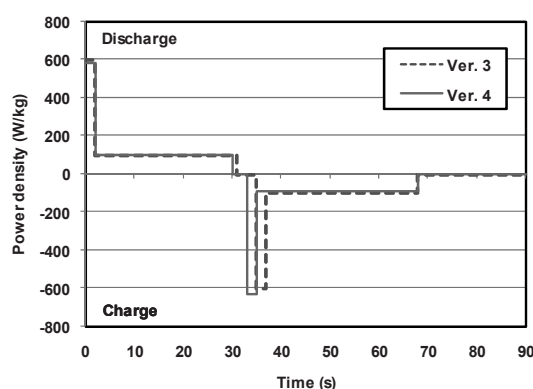
ステップ番号	持続時間 (s)	経過時間 (s)	出力密度 (W/kg)	出力密度 × 持続時間	正	負
1	4	4	774.3	3097.2	3097.2	
2	41	45	190.4	7806.4	7806.4	
3	2	47	0.0	0.0		
4	2	49	-630.3	-1260.6		-1260.6
5	19	68	-94.9	-1803.1		-1803.1
6	22	90	0.0	0.0		
質量当たり総エネルギー (Wh/kg)					3.029	-0.851

表2 PHEV簡易サイクル寿命試験プロファイル（CSモード）

ステップ番号	持続時間 (s)	経過時間 (s)	出力密度 (W/kg)	出力密度 × 持続時間	正	負
1	2	2	581.0	1162.0	1162.0	
2	28	30	102.0	2856.0	2856.0	
3	3	33	0.0	0.0		
4	2	35	-630.3	-1260.6		-1260.6
5	33	68	-89.9	-2966.7		-2966.7
6	22	90	0.0	0.0		
質量当たり総エネルギー (Wh/kg)					1.116	-1.174



(a) CDモード



(b) CSモード

図2 PHEV簡易サイクル寿命試験プロファイル



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

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310 ミューザ川崎セントラルタワー20F
Tel 044-520-5264 Fax 044-520-5263
<http://www.nedo.go.jp/>