

新エネルギー技術開発プログラム／次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発

「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発事業」 (中間評価)

(2007年度～2009年度 3年間)
プロジェクトの詳細説明(公開)

(4) 次世代技術開発

NEDO技術開発機構
燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室
2009年8月7日

1

事業原簿－p. 103

4. 次世代技術開発

1. 事業の目的(基本計画の抜粋)

<研究開発の必要性>

次世代の蓄電池に要求される、コスト、寿命、安全性、エネルギー密度、出力密度等での圧倒的な性能向上のためには、現状の技術レベルの延長線上にある技術開発だけではなく、新たな電池系の提案や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。そこで、現状レベルで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。

<研究開発の目的>

革新的な二次電池の構成とそのための材料開発、及び電池反応制御技術の開発。

<実施内容>

2030年以降を念頭に、革新的な二次電池を開発する。電池の反応制御技術、新規の概念に基づく電池の構成材料等の研究開発を実施する。

<運営方法>

- ・原則として毎年度、研究テーマを公募する。
- ・各研究テーマについては2年目に技術評価を実施し、3年目以降の研究継続の可否を判断する。

2

1. 事業の目的(開発目標の位置づけ)

自動車用電池の開発の方向性

○ 改良、先進、革新の3フェーズで定められた開発戦略における開発目標

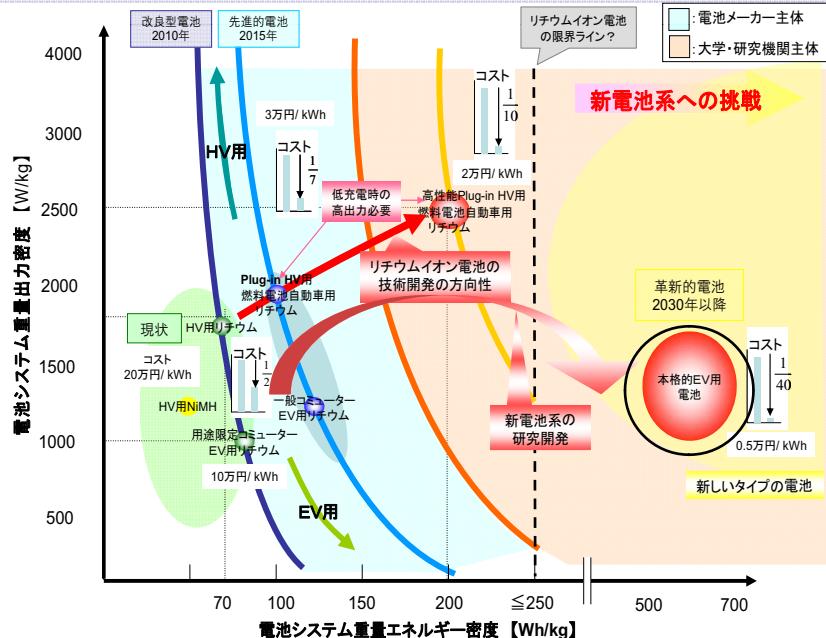
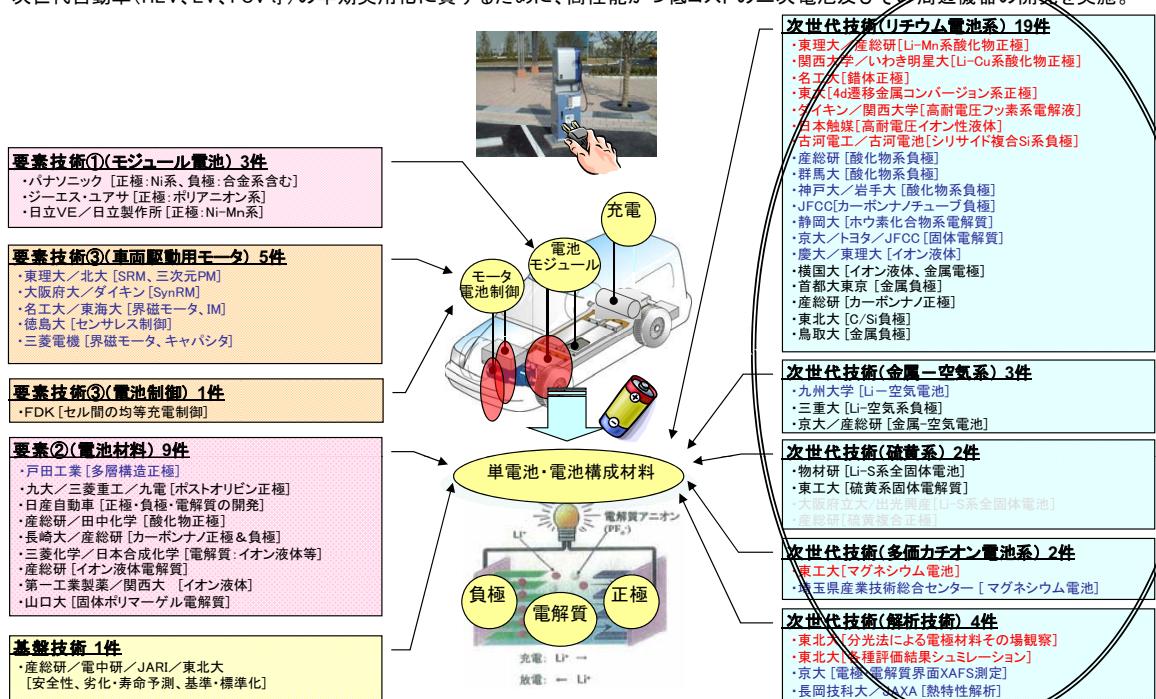


図3-61 次世代技術開発の開発ターゲット

3

2. 事業の概要

次世代自動車(HEV、EV、FCV等)の早期実用化に資するために、高性能かつ低成本の二次電池及びその周辺機器の開発を実施。

図3-62 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発の実施内容(平成21年度)
(本研究開発項目の対象テーマは太枠で囲われている)

4

2. 事業の概要

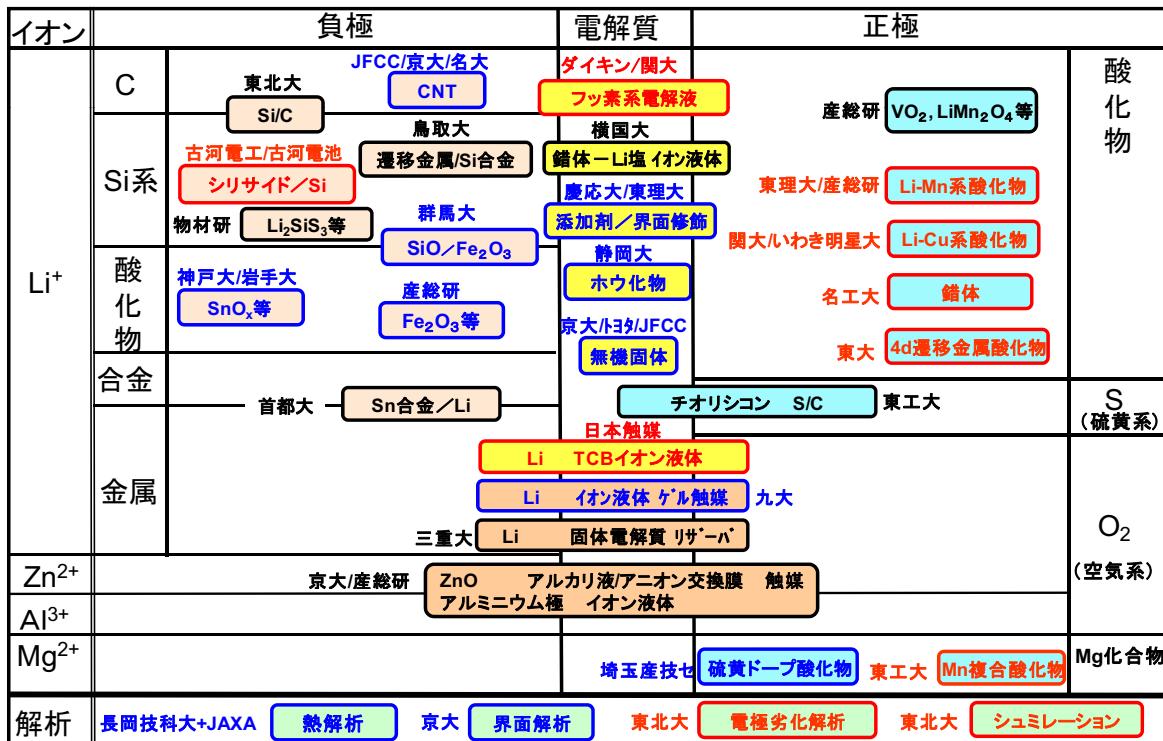


図3-63 次世代技術採択テーマの技術分野マップ

2. 事業の概要

表3-22 革新的蓄電池のまとめ

	空気電池		Mg電池	LiS電池	
	Zn	Li		(全固体)	(液体系)
エネルギー密度 (理論容量) Wh/kg	1350 (酸素を含 まない)	11966 (酸素を含 まない)	513 (MgMn ₂ O ₄ : ロッキング チエアタイプ)	4350	4350
主な課題	空気極触媒の性能向上 サイクル特性・低温特性 デンドライトの析出抑制		ホスト化合物・ 電解質の探索 サイクル特性	電子導電性の確保 水との反応によるH ₂ S生成	
		安全性	最適な電池構 成の構築	固体電解質界面 での反応制御	有機電解液 へのSの溶出
実施例	一次電池とし ては実用化 (補聴器)				

3. 研究開発の実施スケジュールと予算

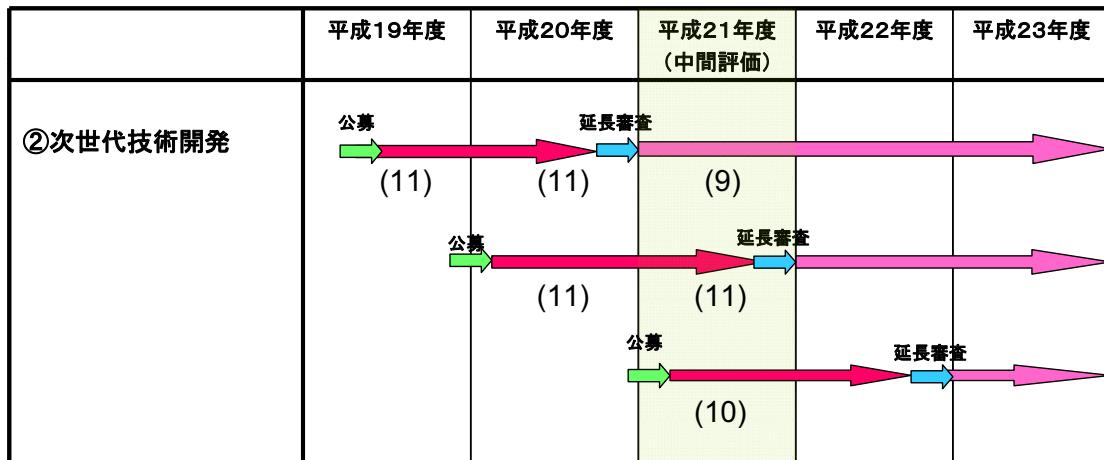


図3-64 プロジェクトの年度計画

次世代技術開発については、原則としてテーマ毎に1年間で2000万円を上限として予算を割り当てた。

4. 研究開発目標

項目	中間目標	達成度	最終目標(コインセル相当)
金属－空気電池	<ul style="list-style-type: none"> ・デンドライト析出制御 ・充放電容量 ・重量密度 ・充放電効率 ・電解質膜の開発 等の目標を各委託先が設定	○	
リチウム硫黄電池	<ul style="list-style-type: none"> ・初期放電容量(活物質) ・サイクル寿命(活物質) ・出力特性(固体電解質) ・電位窓(固体電解質) ・輸率(固体電解質) ・イオン伝導率(固体電解質) 等の目標を各委託先が設定	○	重量エネルギー密度:500 Wh/kgの見通しを示すこと
多価力チオノン電池	<ul style="list-style-type: none"> ・初期放電容量 ・サイクル寿命 等の目標を各委託先が設定	○	
解析技術	<ul style="list-style-type: none"> ・XAFS測定・解析技術 ・反応速度パラメーター 等の目標を各委託先が設定	○	

H21年度末時点での、達成度

(○:達成済または見込み、△:達成には大幅な特性改善が必要、×:達成困難)

4. 研究開発目標

項目	中間目標	達成度	最終目標(コインセル相当)
新形態リチウムイオン二次電池	<ul style="list-style-type: none"> ・初期放電容量(活物質) ・サイクル寿命(活物質) ・出力特性(固体電解質) ・電位窓(イオン液体&有機電解液等) ・輸率(イオン液体&有機電解液等) ・イオン伝導率 (イオン液体&有機電解液等) ・バインダーの探索 ・計算化学(無機固体電解質等) 等の目標を各委託先が設定 	○	重量エネルギー密度: 500 Wh/kgの見通しを示すこと

H21年度末時点での、達成度

(○:達成済または見込み、△:達成には大幅な特性改善が必要、×:達成困難) _

9

5. 研究成果(金属一空気電池)

三重大学

■空気電池のための安定なLi負極の開発

ガラスセラミックス粉末をスパッタリング法により、ガラスセラミックス板上に薄膜として析出させその上にバッファー層として、ポリマー電解質の適用を試みた。ここではポリエチレンオキサイド(PEO)ーリチウムイミド塩 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 系ドライポリマー電解質を用いた。Li/PEO/LATP/PEO/Li対称セルを作成し、インピーダンスを計測したところ抵抗の経時的大増大は認められず、Lipon同様に安定な界面の形成が示された。バッファー層にポリマー電解質を用いたLi/PEO₁₈LiTFSI/LATP/1M LiCl aq./Ptセルを作成し、複合負極の作動を検証した。



セル抵抗の経時的な増加は観測されず、開路電圧は60°Cで3.7 Vであった。60°Cでの充放電特性において、0.25 mA/cm²の充放電でも大きな分極は認められなかった(図3-65)。リチウム金属が可逆的に作用することが確認され、複合負極の有効性が証明された。

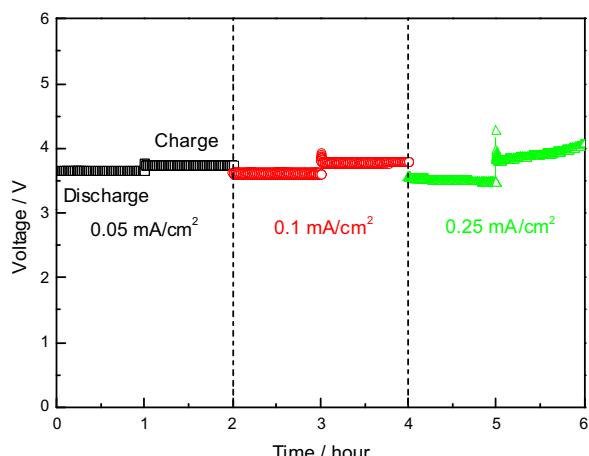


図3-65 Li/PEO₁₈LiTFSI/LATP/1M LiCl aq./Pt cell の充放電特性

10

5. 研究成果(金属一空気電池)

■電気化学振動現象とデンドライト析出との相関性

京都大学／産総研

図3-66、3-67:電気化学振動現象とデンドライト析出に関する相関性を調べて、添加剤が振動現象に及ぼす影響を調べ、カチオン性の界面活性剤が亜鉛表面に吸着し、デンドライト成長を抑制することを明らかにした。

■空気電池のための可逆空気極の開発

図3-68:空気極における反応過電圧低減のための触媒探索を行った。PtとIrとを任意の割合で混合し、アニオニン交換樹脂を加えて薄膜化した後、さらにAEMと一体化して固体高分子形空気極とした。Irの添加により、酸素還元電位はほとんど変化しなかったが、酸素発生反応に対する過電圧低減が顕著であり、充放電効率が大幅に向上了。

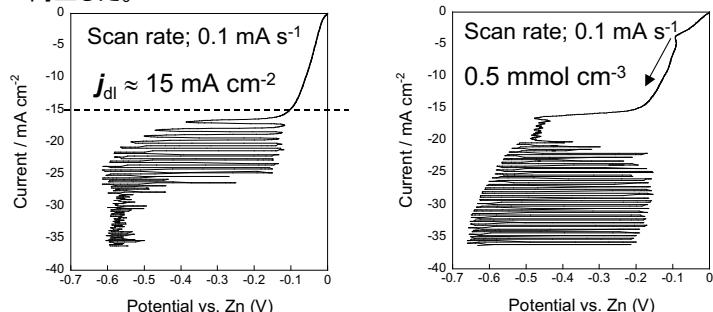


図3-66 添加剤が存在しないときの振動現象(走査速度0.1 mA/s)

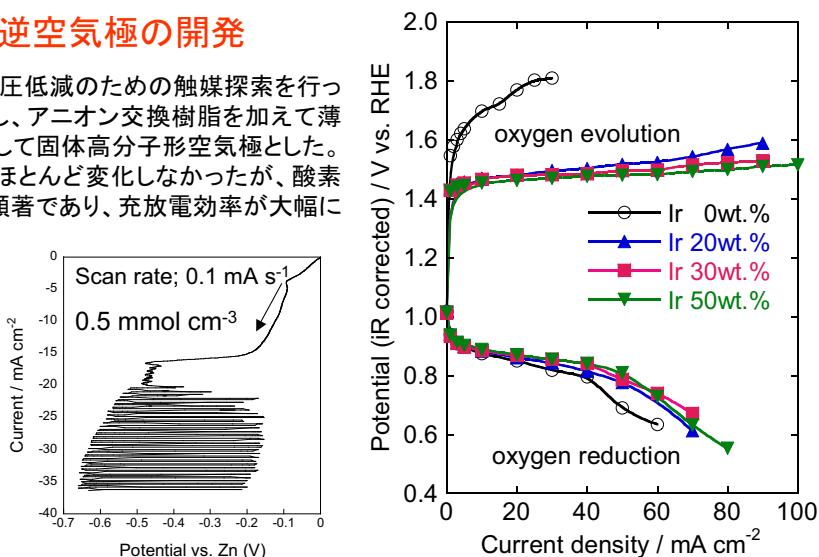


図3-67 添加剤(0.5 mmol / cm³ CTAB)存在下での振動現象(走査速度0.1 mA/s)

図3-68 Pt-Ir触媒の酸素還元および酸素発生の性能(電極面積: 2 cm²)

5. 研究成果(リチウム硫黄電池)

■新規な固体電解質の開発

東京工業大学

リチウム欠陥の導入、拡散経路中のボトルネックの制御を目的として、チオリシコンのLi位置にLaを置換することで、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_x\text{PS}_4$ の新規相を見出した。四面体連結様式がイオン導電と対応していることが明らかになった(図3-69)。

■電池開発

図3-70: ABとCMK-3複合体の充放電曲線。CMK-3複合体の初期放電容量は、ほぼ硫黄の理論容量が得られており、20サイクル後でも可逆容量600 mAh/gと、アセチレンブラックよりも良好な電池特性を示した。硫黄を高分散させた規則配列メソ構造体は、硫黄の電気化学活性を著しく向上させた。

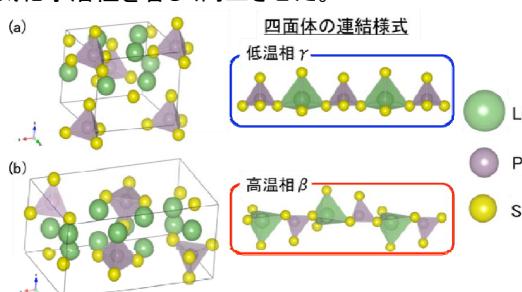


図3-69 Li_3PS_4 の γ 相と β 相のPS4四面体チェーンの配置

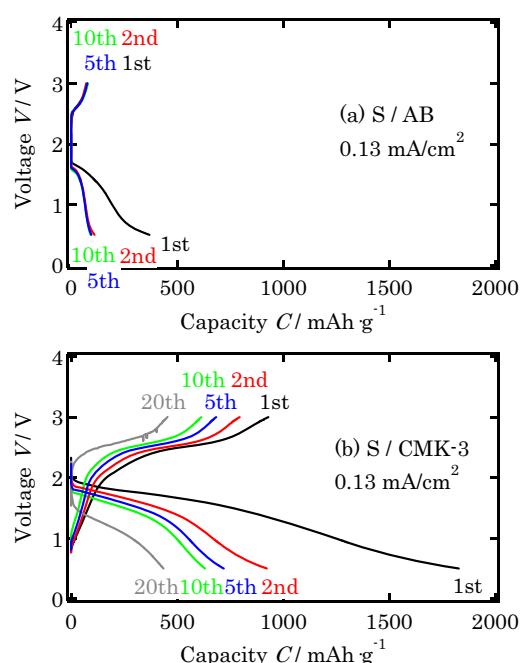


図3-70 (a) S/AB, and (b) S/CMK-3の組成の際の充放電曲線

5. 研究成果(リチウム硫黄電池)

■新規な負極材料の開発

物質・材料研究機構

図3-71: パルスレーザー堆積法により薄膜化した試料について評価。膜厚1000 nmとした試料でクーロン効率は約25%に対し、100 nmとした試料では約50%に向上。電子導電材を添加した電極において Li_2SiS_3 の粒子径が数十ナノメートルの範囲で高いクーロン効率。

図3-72: 活物質と導電材の混合物をレーザーアブレーションにより原子レベルまで分解、導電材をも微粒子化。その結果、2.6 μm の膜厚においてクーロン効率は100%を示し、 Li_2SiS_3 が高い容量を示す電極活物質として作用。

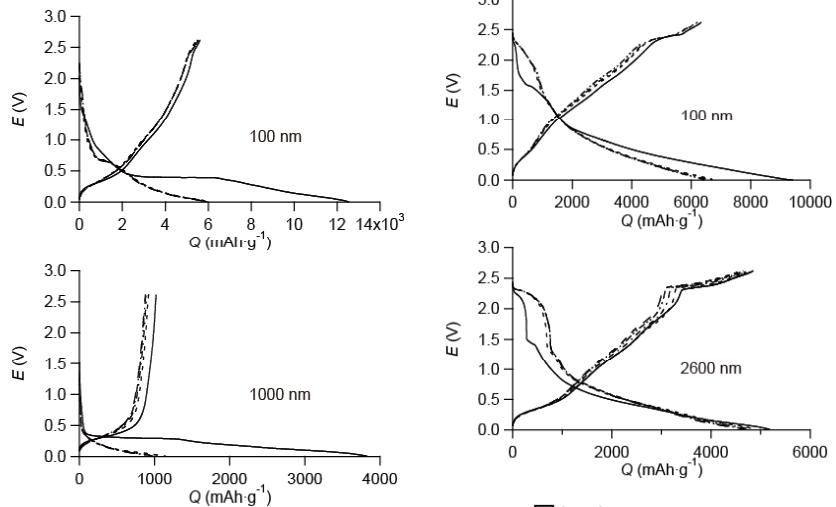


図3-71
 Li_2SiS_3 薄膜の充放電曲線 ($0.4\text{mA}/\text{cm}^2$)

図3-72
FeSを10重量%添加した Li_2SiS_3
薄膜の充放電曲線 ($0.4\text{mA}/\text{cm}^2$)

13

5. 研究成果(新形態リチウムイオン二次電池)

■3DOM構造を用いたリチウム金属負極の検討

首都大学東京

図3-73: エネルギー密度を損なわず、十分な電極上の構造規制効果を得るために、粒子の規則配列体の逆構造となる3-dimensionally ordered macroporous (3DOM) 構造電極の設計を行った。3DOMセパレーターが配置されたLi電極の充放電効率を示す。3DOM構造はLiデンドライト発生の抑制に効果的に働き、200サイクル目においても1サイクル目と同等の充放電特性が維持された。

図3-74: 3DOMセパレーターと集電体との間にLiが層状に析出することが明らかとなった。100サイクル後も析出したLiは均一でデンドライト状の形状は観察されなかった。安定なサイクル性は、Liのこのような析出形態によるものと考えられる。電極界面の構造制御により、Liデンドライトが生成しない電池を実現できる可能性を見出せた。

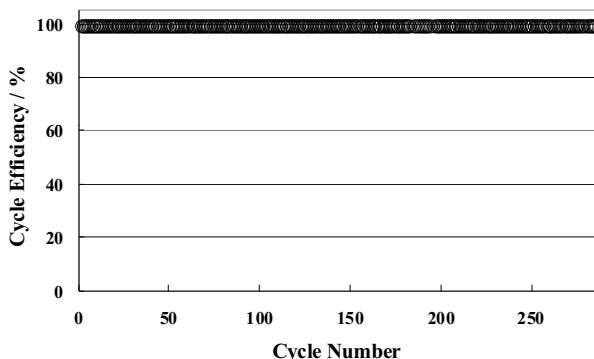


図3-73 3DOMセパレーターが配置されたLi電極の
 $1\text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC} = 3:7$ (vol 中)における
サイクル特性 ($2\text{mA}/\text{cm}^2$)

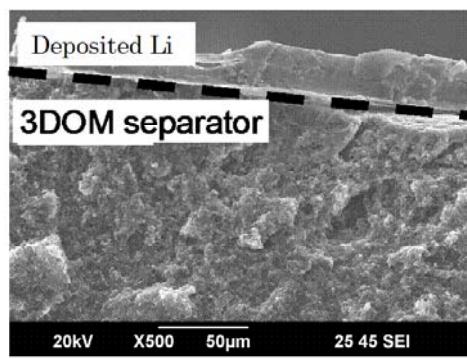


図3-74 充放電試験100サイクル後の3DOMセパ
レーターが配置されたLi電極のSEM写真

14

5. 研究成果(新形態リチウムイオン二次電池)

■新規イオン液体並びに炭素系ナノ負極の研究開発

横浜国立大学

図3-75 : リチウム塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) とトリグライム(G3)及びテトラグライム(G4)の等モル錯体が室温付近で液体状態であり、低蒸気圧、難燃性、高イオン伝導性といったイオン液体類似特性を示す事を見出した。グライムーリチウム塩の1:1錯体を電解液に用いて、コインセル LiCoO_2 の充放電で200サイクル以上安定して充放電可能。

図3-76 : リチウムイオン液体に適合する負極開発で一次元方向に規則性メソ孔をもつSBA-15、およびケージ同士が三次元的につながってメソ孔を形成しているKIT-5の2種のメソポーラスシリカを鋳型としてメソポーラスカーボンを合成。有機電解液中でメソポーラスカーボンの初期の放電容量は1600 mA h g^{-1} 、10サイクル後1200 mA h g^{-1} 以上を維持。

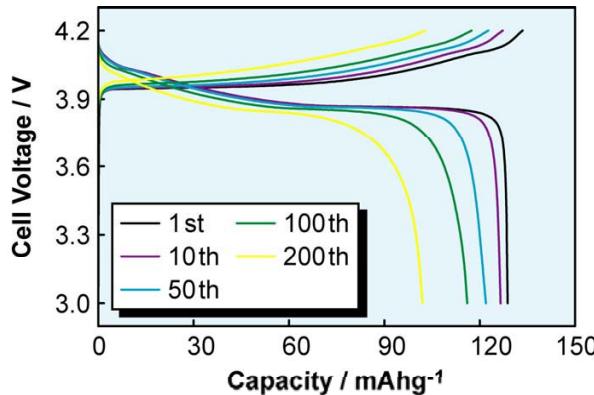


図3-75 30°Cにおけるリチウム二次電池 $\text{Li} / [\text{Li}(\text{G3})_1] / \text{TFSI} / \text{LiCoO}_2$ の充放電曲線(1/8C)

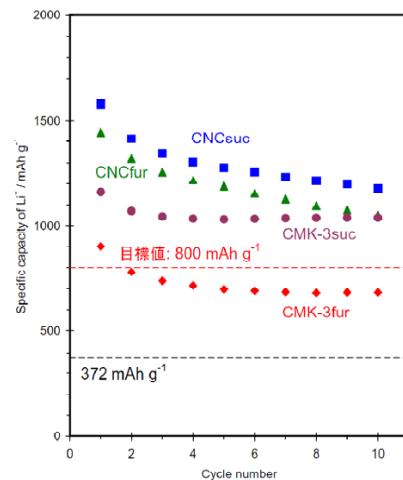


図3-76 メソポーラスカーボンの定電流充放電サイクル試験の結果

15

5. 研究成果(新形態リチウムイオン二次電池)

■鋳型法を利用した高容量負極材料を開発

東北大学

図3-77、図3-78示す2つのタイプの高容量負極材料を開発、負極材料として高容量かつ長寿命を実現する炭素/Si複合体の理想構造を提案。



表3-23: 炭素被覆によりクーロン効率が向上することが示された。
エッジ構造の有無はキャビティ容量のクーロン効率に殆ど影響しないことがわかった。

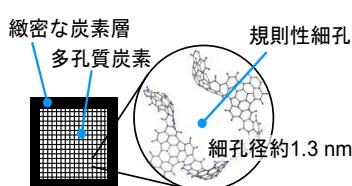


図3-77 細密な炭素層で被覆した多孔質炭素微粒子の概念図

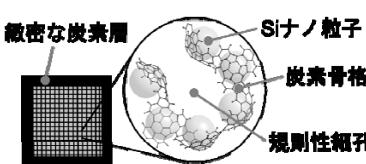


図3-78 細密な炭素層で被覆した炭素/Si複合微粒子の概念図

表3-24 各試料のBET表面積、充放電容量、クーロン効率

試料	BET 表面積	1 st 充電 容量	1 st 放電 容量	1 st クー ロン効 率	3 rd 放電 容量	3 rd クー ロン効率
	(m ² /g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%)
未処理鋳型炭素	3610	2340	717	31	554	83
被覆炭素①	0	837 ^b	395 ^b	47 ^b	354 ^b	91 ^b
被覆炭素②	690	968	407	42	322	91
600°C処理	3150	3140	1143	36	881	85
800°C処理	2130	1897	828	44	653	88
1500°C処理	1690	1736	530	31	356	83
エッジ少	1940	2107	683	32	499	85

^a 電解液に 1M LiPF₆/EC・DEC(1:1) を用い、対極と参照極に Li 金属を用いた 3 極式セルで定電流充放電測定を行い、充放電容量を求めた。ここでは、負極へのリチウム挿入を充電、負極からのリチウム放出を放電と定義する。充電は初期電位から 0.001 V まで、放電は 0.001 V から 2.5 V まで行った。^b 初期電位から 0.01 V までは定電流充電し、電位 0.01 V 以下においては電流値が 10mA 以下になるまで定電位充電した。放電は 0.01 V から 1.5 V まで行った。

16

5. 研究成果(新形態リチウムイオン二次電池)

■「ガステポジション法」を利用した高容量負極材料開発

鳥取大学

新しい電極作製法としてガステポジション(GD)法を採用することにより活物質粒子間および粒子-集電体基板間の密着性を格段に向上させた電極を創製

無電解析出(ELD)法によりSi粒子表面に部分的にCuを析出させ、これを原料としてGD法によりコンポジット厚膜負極電極を作製



図3-79: Cu被覆 SiコンポジットGD厚膜電極の放電(Li脱離)容量の充放電サイクル依存性。Cu/Siコンポジット電極は1000サイクルを経ても黒鉛電極を大きくしのぐ放電容量を有する。サイクル安定性が大きく向上。サイクル特性向上の理由としては、被覆したCuがSi粒子の崩壊を抑制し、ひいては膜電極そのものの崩壊を抑止すると考察。

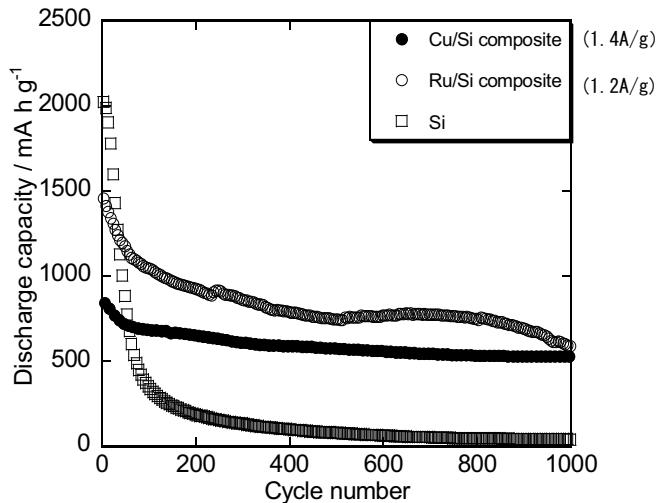


図3-79 Cu/Si, Ru/Si コンポジット厚膜電極、および Si 単独厚膜電極の放電容量の充放電サイクル依存性

5. 研究成果(新形態リチウム二次電池)

■ナノサイズ正極活物質

産総研

活物質のナノサイズ合成に取り組み、大きな表面疑似容量を発現させて、容量密度を飛躍的に向上させることを目的



直径約150nmのLiV₃O₈ナノベルトを合成。低いレート(0.02 A/g)で充・放電した場合、初期放電容量は350 mAh/g、15サイクル後には380 mAh/g。平均電位を約2.5 Vと仮定して計算すると、正極単極の活物質の重量エネルギー密度は950 Wh/kg。現時点では、20サイクル後においても、容量の劣化が認められない。サイズが150 nmから数十ナノまで下がると、充・放電容量の更なる増加が期待される。

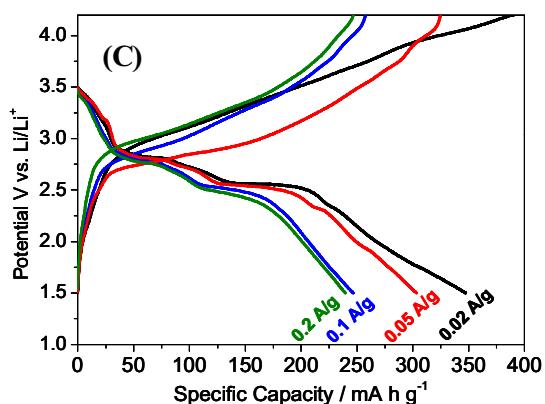
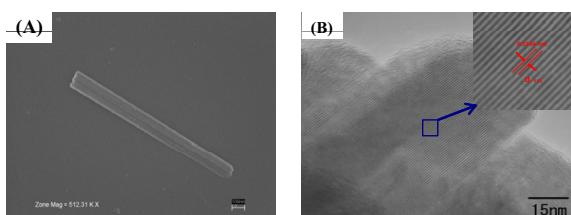


図3-80 LiV₃O₈の(A)走査型電子顕微鏡の像、(B)透過型電子顕微鏡の像、(C)充電・放電プロファイル

6. 成果の普及

表3-25 外部発表の実績(平成21年4月末時点での成果)

H19年度採択研究テーマ名	実施者	特許出願	論文発表	講演発表
リチウム空気二次電池用リチウム／固体電解質複合負極の研究開発	三重大学	1	3	9
エネルギー密度の革新を目指した金属－空気電池の二次電池化	京都大学 産業技術総合研究所	2	0	8
全固体電池のための固体電解質および三次元メソ構造体の研究開発	東京工業大学	2	3	20
全固体型リチウム電池における高容量負極の開発	物質・材料研究機構	0	10	15
還元雰囲気通電焼結プロセスを用いた高容量含硫黄複合正極材料の研究開発 (H20年度で終了)	産業技術総合研究所	8	1	7
Li－硫黄系高容量全固体電池の研究開発 (H20年度で終了)	大阪府立大学 出光興産	0	4	9
リチウマイオン液体を用いた安全性と高性能を兼ね備える蓄電システム構築	横浜国立大学	0	3	27
構造規制型新規金属負極の研究開発	首都大学東京	1	1	8
ナノ界面制御による高容量電極の研究開発	産業技術総合研究所	0	2	1
鋳型法を利用した革新的リチウマイオン電池負極材料の開発研究	東北大学	0	0	3
電極作製にガスデポジション法を利用したリチウム二次電池の研究開発	鳥取大学	1	0	18
		15	27	125

19

7. 最終目標達成の見込み

【金属－空気電池】

現在、亜鉛－空気電池、アルミニウム－空気電池、リチウム－空気電池について研究開発を実施している。空気極については、固体高分子形空気極の構造設計、触媒のスクリーニングが実施されてきている。活性の優れた酸化物触媒を見いだすことで、コスト面も含めた実用化の可能性が見いだすことができる。負極については、亜鉛、アルミニウム、リチウムとそれぞれ異なる解決すべき課題を抱えている。エネルギー密度の観点からは、リチウム空気電池が最も魅力的であり、水溶液系・有機溶媒系のいずれでも電池設計が可能である。500 Wh/kg以上のエネルギー密度を実用電池として利用するには、セル抵抗、サイクル特性、新規固体電解質、容量密度が重要な要因となる。水溶液系においては、リザーバーの候補として酢酸を見出してきており、今後の電極構造や電池構造も含めて研究を進捗していくことで、最終的に優れた性能を発揮するリチウム空気電池を開発することで目標を達成する見込みである。

【リチウム硫黄電池】

高エネルギー密度化の実現のために硫黄の高い理論容量に目をつけた研究開発が実施されている。一般に、硫黄は有機電解液に溶ける問題点がある。一部、硫黄の溶出を押さえる興味深い現象も観測されたものの、現在は、全固体電池を目指した研究開発を遂行している。新規な高イオン伝導体の探索、新規な高容量負極の探索、新規電極構造の創出を目指すことで、高出力と高エネルギー密度を兼ね備えた全固体電池を実現する。加えて、放射光や中性子を用いた解析法で高度な分析をし、その結果を材料設計等にフィードバックし、特性改良を加速化することで、最終目標を達成することを見込む。一方で、硫化物の低い電子伝導性に起因する出力特性の問題、それを改善するための電子伝導性付与の処理の影響による低エネルギー密度化なども本質的な課題として依然として存在しており、実用化を目指すためには、さらなる、基礎研究が必要と思われる。

20

7. 最終目標達成の見込み

【多価力チオニア電池】

高エネルギー密度化の実現のために種々の正極材料について特性を検討してきているが、現在までのところ高容量化が実現できていない。放電容量の増大やサイクル特性の向上のため、微細粒子や置換元素の変更等について検討を進めていくことで容量の向上を図る予定である。また、Mgイオン電池の場合、単セルを構成する電解液、セパレーターおよび負極等にも課題があるため、最終目標の到達にはこれらについても、適切な材料の調査、選定を行う必要があり、長期的な基礎研究が必要な電池系と思われる。平成21年度に委託先を追加しており、委託者間のシナジー効果を利用することで最終目標の達成を目指す。

【新形態リチウムイオン二次電池】

高エネルギー密度化の指針として、酸化物系極材料、合金系負極材料、カーボン負極(ナノチューブ、鋳型、ナノ構造)など多くの負極材料についての研究開発を行ってきている。特性改善の方策としては、組成の最適化、カーボンコート、ナノ粒子化、バインダーの種類の検討、添加剤の利用等でサイクル特性の改善を図ってきている。また、リチウム金属について取り組んでいるテーマもある。一方、新規な5V級電解液、イオン液体や高イオン伝導性固体電解質の設計などで電位幅を広げることによる、エネルギー密度向上を目指してきているテーマもある。これまでのところ、おおむね中間目標を達成してきており、研究開発を進めることで最終目標の達成が期待できる。また、平成21年度に正極材料のテーマについて重点的に委託先を追加した。研究開発の中で見いだされた高性能材料(正極材料、負極材料、電解質材料)を組み合わせることによって、既存のリチウムイオン二次電池系の限界を超えた高容量のみならず高性能な新形態リチウムイオン二次電池のコンセプトを提案できる可能性もあると期待している。

7. 最終目標達成の見込み

【解析技術】

「モデル電極／電解質界面を用いた深さ分解XAFS測定技術の開発」に関しては、その場測定、かつ、深さ分解測定が可能な革新的二次電池(硫黄系電池)を作製することで、最終目標の達成を目指す。また、「電池反応速度パラメータ熱制御技術の研究開発」では、スタティックな状態およびダイナミックな状態のいずれについても、長期間の使用によるセルの性能変化と安全性の変化との相関を得ることで最終目標の達成を目指す。平成21年度に委託先を追加しており、500Wh/kg級のポテンシャルを持つ革新的電池の種々の課題の解明に役立つ高度な解析技術を開発することで、次世代技術開発の最終目標の達成に資する。

8. 実用化の見通し(次世代技術開発)

【開発した電池材料をコインセルレベルの電池に適用することが実用化イメージ】

■事業化までのシナリオ

プロジェクト終了後に、開発段階に入るものが存在する可能性もあるが、今後とも、長期にわたる基礎研究を継続する必要があるため、事業化については長期的な視点で見守る必要がある。表4-4に事業化への年度展開例を示す。H30年度までの市場出荷段階への到達は難しいものと想定している。また、製品化段階以降では、他の企業との連係(共同研究等)が想定される。

表4-4 事業化への年度計画例一次世代技術開発一

項目	～H21年度 (～FY2009)	～H23年度 (～FY2011)	～H25年度 (～FY2013)	～H27年度 (～FY2015)	～H30年度 (～FY2018)
研究段階	○	○	○	○	○
開発段階			○	○	○
製品化段階					○
市場出荷段階					
他の企業との連係等 ライセンス・合弁等					○

8. 実用化の見通し(次世代技術開発)

【開発した電池材料をコインセルレベルの電池に適用することが実用化イメージ】

■実用化へのイメージ

H30年度までの市場出荷段階への到達は難しいものと想定している。製品化段階以降では、他の企業との連係(共同研究等)が想定される。、図4-5に実用化へのイメージ図を示す。

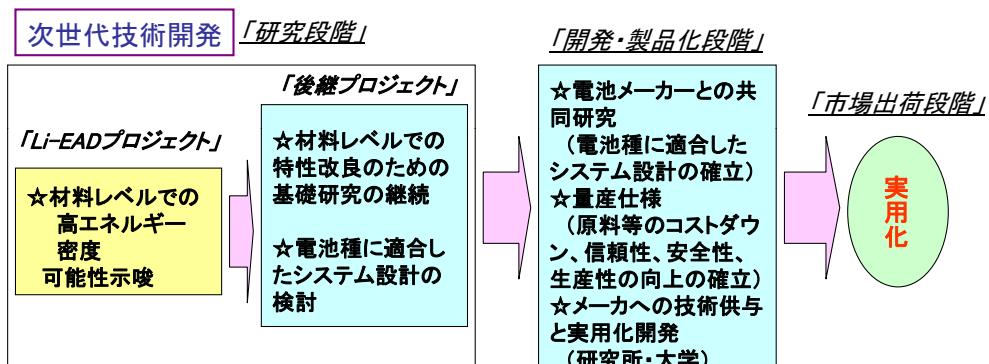


図4-5 実用化へのイメージ図一次世代技術開発一