

## プロジェクト課題 - 次世代電力需給基盤の構築

## 高安全リチウム電池

## 背景・目的

分散型電池電力貯蔵は、家庭用途(kWh級)から自然エネルギー発電平滑化用途(MWh級)まで、幅広い適用が期待されている。リチウム二次電池はコンパクト、高エネルギー変換効率、幅広い入出力対応等の高い性能を示す一方、本格的な導入には実運用時の耐久性の検証、および大型化時の安全性確保が必要である。

本課題では、現状のリチウムイオン電池を用いた長期運用時の性能を非破壊で簡便に評価できる手法の確立を目指す。また、従来の可燃性蒸気を発生する液体電解質に代わり、より安全で、さらに低コスト化、大型化が期待できる高分子固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン電池の提案と性能向上を図る。

## 主な成果

## 1 リチウムイオン電池評価:実運転パターンでの評価方法の開発

リチウムイオン電池の寿命評価は、一定の電流の連続充放電(定電流サイクル試験)で行われることが一般的だが、実際の運用は複雑なパターンとなる。そこで、太陽光発電を平滑化する実負荷を模擬した試験(実負荷模擬サイクル試験)と定電流サイクル試験とにおける容量劣化を比較した。両試験の容量

劣化をサイクル試験による劣化割合と時間経過による劣化割合が独立で分離可能と考え、比較した結果、サイクル試験による劣化割合はその運転パターンに依存せずほぼ一定の傾向を示し、定電流サイクル試験で実運用の容量劣化を評価できることを示した(図1) [Q11015]。

## 2 リチウムイオン電池評価:劣化成分解析手法の開発

電池性能劣化を材料成分別に把握することは、電池寿命評価の信頼性向上にとって重要である。電極材料の劣化過程を解析する手法として、充放電時の電圧曲線の微分解析から、(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:LMO)/

(LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>:NMC)混合正極材料中の成分割合を非破壊で定量的に推定する手法を提案した。この手法は、混合正極材料の劣化要因の推定に適用できることを示した(図2) [Q11022]。

## 3 全固体型リチウムイオン電池開発:市販電池同等の寿命を達成

当所が進めている高分子系の固体電解質を用いた全固体型電池は、既存の正極、負極材料が適用でき低コスト化が見込めること、定置型電力貯蔵用途へ向けた大面積化・大型化が容易な点で他の全固体型電池より有利である。4V級の正極材料(NMC)と高分子固体電解質間の副反応を抑制するため、電解質に酸化防止剤を導入する手法を適用するとともに、電解質中のリチウム

塩種の適切な選択により、対極を金属リチウムとした半電池でこれまでで最長の1500回の運転を達成した(図3) [Q11017][Q11020]。さらに、将来の大型化にも対応可能なアルミラミネートフィルムを外装材に用い、負極に炭素を用い、NMCと組み合わせた全固体リチウムイオン電池を試作し、このタイプの電池としては世界に先駆けて500回の可逆的な充放電を達成した(図4) [Q11014]。

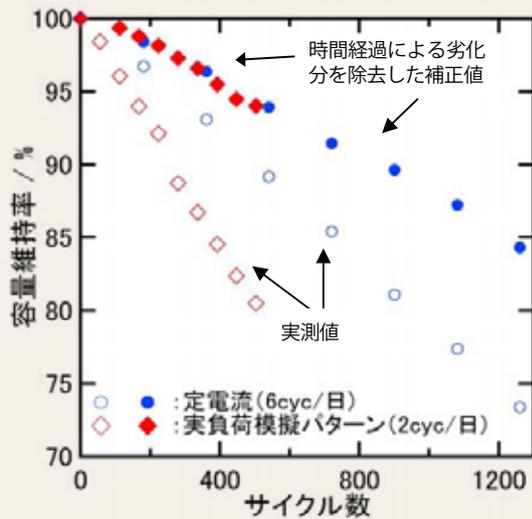


図1 実負荷模擬と定電流サイクル試験の容量維持率  
 実負荷を模擬したパターンサイクル(◇)と定電流サイクル(○)の容量維持率、および時間経過による劣化を取り除くことにより補正した容量維持率(◆:実負荷模擬、●:定電流)。補正後はいずれの試験パターンでも同等の劣化傾向を示すことから、単純な定電流サイクル条件で実運用の容量劣化を推定できることが示唆された。

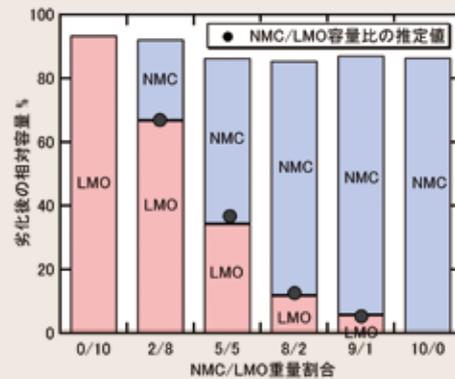


図2 劣化複合正極の相対容量の比較

電圧曲線(充放電容量に対するセル電圧の変化)には材料固有の特徴があり、その微分解析で計算された容量比(●)は、棒グラフで示すLMOとNMCの仕込み重量から推定される個別劣化容量比と概ね一致する(棒グラフ境界に相当)。

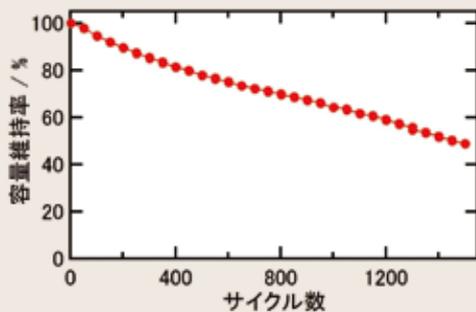


図3 4V正極を用いた半電池のサイクル特性  
 対極に金属Liを用いた半電池の構成を最適化し、高分子固体電解質と組み合わせた4V級正極としてはこれまでで最も長期サイクル運転が可能となった。  
 運転温度:60℃、8時間充放電条件での容量変化

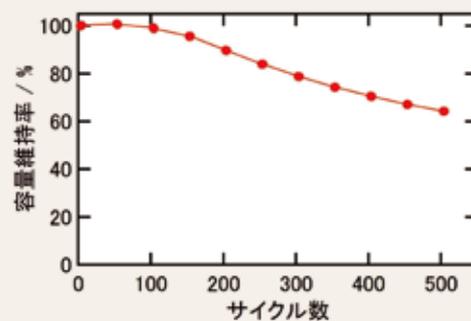


図4 4V正極、炭素負極を用いた  
 全固体型リチウムイオン電池のサイクル特性

既存リチウムイオン電池と同じ電極構成の全固体型リチウムイオン電池で市販小型電池に匹敵する運転性能が得られることを示した。  
 運転温度:60℃、8時間充放電条件での容量変化