

二次電池の現状とこれから

汎用リチウム二次電池の性能および劣化の評価/ 超高速化への挑戦

Oyama Noboru
エンネット(株) 小山 昇

代表取締役 工学博士
〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10
(地独) 東京都立産業技術研究センター・ラボ307
☎03-6457-1904

はじめに

二次電池の一種であるリチウムイオン電池(LIB)は、小型電子機器の電源として携帯・スマートフォン、ノートパソコン(PC)や携帯タブレットPCの高容量化電源として発展してきている。

この間、大きな電流使用に対応できる中型・大型のLIBの開発も着実に前進してきた。特に、ハイブリッド車(HV)や電気自動車(EV)の動力源として、LIB利用の本格的な展開が行われているが、エネルギー有効利用の新しい社会構築の観点からもエネルギー貯蔵タンクとして、たとえば太陽光、風力、および地熱などを利用した自然エネルギーの用途で広がりを見せている。この電池には、高い安全性、大容量化、長寿命化および低価格化の実現が求められている。

産業界での炭酸ガス排出量の規制は世界的に厳しくなり、高性能二次電池や水素を用いる燃料電池を利用する動きが急速に高まってきた。そのため、これらの電池には、これまで以上に、高い安全性および長期間での使用が求められている。特

に、LIBには、発火などの事故回避や特性の劣化度合いの高速把握が必要であるが、その評価・診断方法は現状で十分ではない。

本稿では、汎用LIBの特性の特徴、およびその特性の評価法や劣化の原因を概要しながら、その診断方法に関する現状の課題や解決法を記載したい。本稿では主に、汎用のLIBの健康診断(SOH)を、秒速で診断できる新しい方法とその開発装置を紹介する。マイクロ秒(μ s)からの計測ができる装置で、その高速パルス過渡応答を機械学習した診断アルゴリズムでSOH値を推定する方法とその機器である。本器では、多数個セル特性を全自動システムで評価でき、かつ高電圧出力のモジュールの評価もできる状況になってきた。よって、LIB性能の評価も超高速化への新たなステージに入ったと判断でき、その概要も紹介する。

汎用LIBの特徴

汎用LIBでは、出力電圧の重視、エネルギー密度の重視、パワー密度の重視、安全性の重視、使用温度の重視、充放電サイクル数の重視、寿命の

表1 汎用の各種電池の構成材料と電池特性

セル種類番号	セル1	セル2	セル3	セル4	セル5	セル6	セル7	セル8	セル8	
型式	円筒18650型	円筒26650型	大角型	円筒20700型	中角型	中ラミネート型	中角型	中角型	中角型	
サイズ	Φ18×65	Φ26×65	—	Φ20×70	62×13×94	—	—	—	—	
容量	2.2Ah	3.0Ah	28Ah	4.0Ah	3.0Ah	4.8Ah	5.0Ah	5.0Ah	5.0Ah	
定格電圧	3.6V	3.4V	3.7V	3.6V	2.2V	3.7V	3.7V	3.7V	2.2V	
構成材料	負極 正極 電解質	グラファイト NMC3元系液(EC他)	グラファイト オリビン鉄系液(EC他)	グラファイト NMC3元系液(EC他)	グラファイト NMC3元系液(EC他)	LTO スピネルMn系3元系/液	ハードカーボン スピネルMn系液(PC他)	グラファイト NMC3元系液(EC他)	ハードカーボン NMC3元系液(PC他)	LTO NMC3元系液
要件・特記	T・制御 高E・平坦 高Ah	T・制御 中E・平坦 中Ah 中S	T・制御 高E・平坦 高Ah	T・制御 高E・平坦 高Ah	T・広い 低E・平坦 低Ah 多N&長L 高S	T・広い 高E・勾配 高Ah	T・制御 高E・平坦 高Ah	T・広い 高E・勾配 高Ah 多N&長L 中S	T・広い 低E・平坦 低Ah 多N&長L 高S	

要件・特記の各項目は、使用温度(T)、出力電圧(E)、エネルギー密度(Ah)、充電回数(N)、寿命(L)、安全性(S)を略して記載

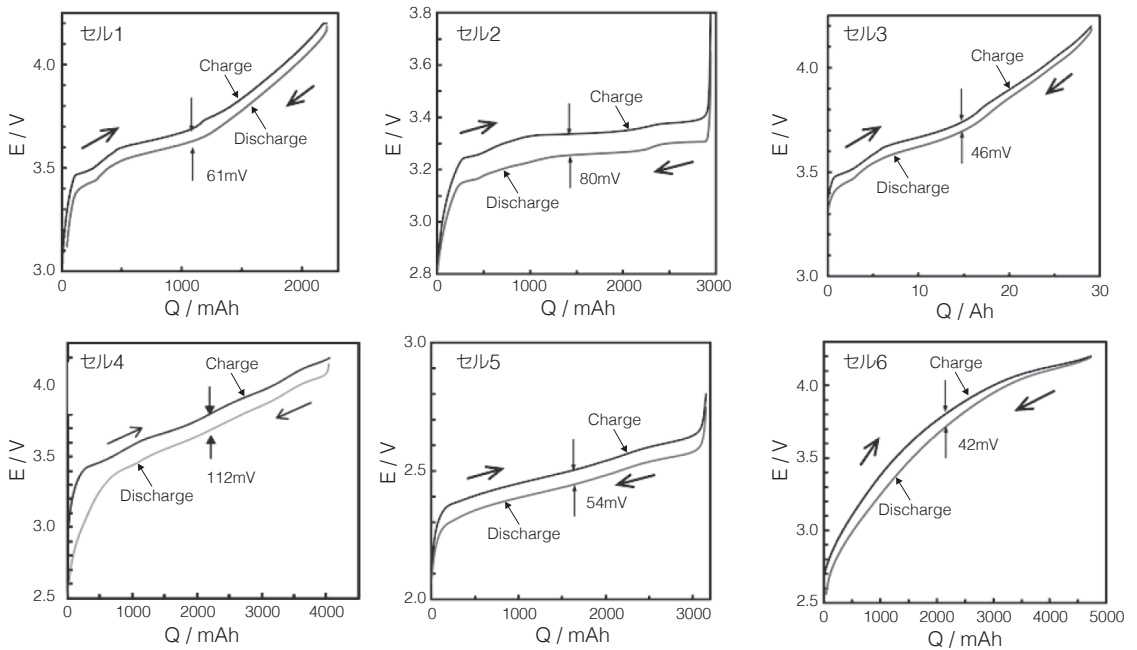


図1 表1の各種電池の充放電特性の一部

表2 大手電池メーカー製5Ah角型車載LIBの電解液溶媒の構成・成分(単位数値: wt%)²⁾

電極材(メーカー別)	DMC	EMC	PC	EC	他	計
ハードカーボン負極/ 金属酸化物正極性	20	23	30	0	27	100
グラファイト負極/ 金属酸化物正極性	25	18	0	27	30	100

(H29年CO₂削減実証事業報告書(NEDO)[H30年2月、三菱マテリアル(株)]を基に作成、ここで、各略称はDMC:ジメチルカーボネート、EMC:エチルメチルカーボネート、PC:プロピレンカーボネート、およびEC:エチレンカーボネートを示す

重視、価格の重視などの目的によって、構成の異なる電極材料や電解質(塩と溶媒)を使ったLIBを選択できることを表1および図1に示した。ここでは、汎用の主な材料に関してのみ記載するので、開発中のものに関しては別資料を参照されたい¹⁾。

1. 負極材料の長短

負極は、黒鉛、非黒鉛系炭素材料、チタン酸Li材料の3種類に大別される。表2には、HEV車載用の炭素系負極を使った容量5Ahの角形LIBの電解液成分を示したが、両者の大きな相違は、負極に黒鉛か非黒鉛系炭素材料を使っているかである。一般に、黒鉛は高容量、平坦な放電カーブ、安価などの利点を持ち、最も汎用化されているが、

表3 汎用電解液のいくつかの溶媒物性

略称	分子構造	分子量 (Mw)	融点 (Tm)/°C	沸点 (Tb)/°C	粘度 (η)/cP	比誘電率 (ε)
EC		88	36.4	248	1.90*	89.8
PC		102	-48.8	242	2.53	64.9
DMC		90	4.6	91	0.59	3.1
EMC		104	-53	110	0.68	3
DEC		118	-74.3	126	0.75	2.8

*40°Cで測定、他は25°Cで測定

電解液にプロピレンカーボネート(略称PC: [融点(-48.8°C)、沸点(+242°C)、高い比誘電率(易溶LiPF₆塩)])を使用できない(グラフェン層と副反応するという弱点がある(表2))。このことから、黒鉛系では電解液溶媒にエチレンカーボネート(略称EC: [融点(+36.4°C)、沸点(248°C)、高い比誘電率])が主として用いられ、低温下使用が困難なためそれを可能にするためにさまざまな工夫が行われている(表3)。よって、この種のLIBの使用では温度管理に注意が払われている。温度管理なしに、低温下で充電するとリチウム金属が負極表面に析出しやすい。本稿では、炭素系材料に

関しては改めて別節で記載する。

他方、チタン酸Li(Li₄Ti₅O₁₂、LTO)や難黒鉛化性炭素(ハードカーボンともいう)系負極では、電解液にPCが使用できることから、電池の使用温度領域が広い。LTO負極は(難黒鉛化性炭素と同じように)充電放電による膨張収縮(変化率は0.2%)が少ないためにサイクル性および急速充電の特性に優れている。ただし、この出力電位が-1.57 V(vs. SHE)で理論容量が175mAh g⁻¹であり、そのセルは低い出力電圧で、エネルギー密度も約半分で低い。また、ハードカーボン系を用いると放電曲線に傾斜がかかるため、結果として黒鉛系の電池よりも早く放電終止電圧に達してしまう。ただし、上記両者はリチウムイオンをスムーズに出し入れできる化学的構造を持つ物質であるため、大電流(高いパワー入出力)向けの電極となる。

その他の候補材料として、高容量のSi系やSn系の開発研究が30年以上の長年にわたって行われてきたが、充放電時の体積変化が大きいことから汎用化には至っていない。

2. 正極材料の変遷

現在の主な正極材料は三元系と呼ばれるニッケル/コバルト/マンガン酸(Li(Ni-Co-Mn)O₂)、ニッケル系酸リチウム(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO₄; 略称LFP)である。この中で、市場ではハイニッケル化が加速し、NCM(811)は注目度が上昇している。また、LFPは充放電過程での熱の出入りが少ない燃えにくい材料で、かつ放電カーブが平坦であることから、その市場は特に中国で拡大している。その他の候補材料として、高容量の材料系の開発研究が長年にわたって行われてきて、その成果が汎用電池に取り入れられてきているが、その詳細は別資料を参照されたい¹⁾。

3. 電解液の選択・工夫

LIBの電解質には、LiPF₆塩が約1M(モル/リットル)が電解液溶媒に溶けている。この溶媒は、表3のような環状と鎖状のエステルやエーテルの複数の有機溶媒が混合され使われている。ここで、有機溶媒の融点や沸点から判断すると(表3)、

PCが有効と考えられるが、黒鉛系負極では前記載したような理由(“PC中で溶媒和したLiイオンが黒鉛層に挿入する時に脱溶媒和できずに層表面を剥離してしまう”)で使用されていない。よって、黒鉛系LIBでは環状のECが使用され、その低温特性を改善するために鎖状のEMCやDECなどを混合するが、それらの沸点が低く揮発性が高いために、混合電解液を安全に使用できる温度範囲が制限されてくる²⁾。

車搭載電池特性へのニーズ

電気自動車(EV)では、高エネルギー密度と急速充電機能を併せ持つLIBが必要だが、LIBを高速充電すると、電池の分極が進み、エネルギー利用率の低下、容量低下、過度な発熱などの悪影響が生じるために、最新のLIBでも充電時間は制限される状況にある^{3)~5)}。そのため、米国エネルギー省(DOE)は、10分の充電時間で180Wh kg⁻¹を超える比エネルギーと、500回の充電で20%以下のエネルギー低下を実現する超急速充電の性能目標を掲げている。

超急速充電のLIB特性では負極の特性がキーとなる。黒鉛は、前述したように安定した電気化学的特性を示し、また充電・放電のサイクルは高効率で作動し、高い比容量を持つこと、さらに安価であることから、最先端のLIBの負極材料として主に使用されてきた⁶⁾。しかし、黒鉛負極は急速充電の高い電流密度下では大きな負極分極を引き起こす。なぜなら、負極の厚さ・体積全体にわたって、空間的に不均一な充電電流となるためである^{7)~10)}。すなわち、急速充電時には電極の利用率が低下し、集電体付近の負極の大部分が利用されず、不均一な充電状態(SOC)となり、電極の利用率が低下する。大きい充電電流下では、黒鉛負極は電気化学的電位がLi金属の熱力学的電位よりも負の値(<0 V vs Li/Li⁺)となるため、負極表面でLiめっき反応が起こる(図2)。この金属Liの析出は、析出Liの不可逆的な損失反応を引き起こし、著しいセル容量の衰退につながり、一部はデッドLi(電気的に孤立した状態)として負極に内在し、安全性を脅かす^{6), 11), 12)}。

図3には、該当電池の容量が30%減少した電池の捲回負極電極の内側表面写真を示した。これ