

リチウムイオン電池のエネルギー用途への展開と 電池劣化機構の解析

SPring-8 グリーンエネルギー研究会（第1回）
キャンパスイノベーションセンター、東京
2009年6月18日（木）

独立行政法人産業技術総合研究所
ユビキタスエネルギー研究部門

辰巳国昭*・鹿野昌弘・小池伸二・森 大輔**・仁谷浩明***・栄部比夏里

***E-mail: tatsumi-kuniaki@aist.go.jp**

（現所属：** 学習院大学理学部；*** 高エネルギー加速器研究機構）

リチウムイオン電池のエネルギー用途への展開と 電池劣化機構の解析

1. 蓄電技術が期待されるエネルギー分野と各種二次電池の特徴
2. 電動車両化とリチウムイオン電池
 - 2.1 HEV用 のリチウムイオン電池
 - 2.2 プラグイン HEV を目指すリチウムイオン電池
 - 2.3 EV 用を目指すポストリチウムイオン電池
3. リチウムイオン電池の劣化について
 - 3.1 リチウムイオン電池の劣化挙動
 - 3.2 出力劣化と高輝度

再生可能エネルギーによる発電と蓄電技術

- 発電量と需要の時間的及び所在地的ミスマッチの対応
- 風力発電と蓄電技術
 - 風力エネルギーは変動幅の大きなエネルギー源（風速の3乗に比例）であり、加えて上限風速を超えた際の風車のカットアウト制御と復帰制御等に伴う大幅な出力変動への対応が必要【短周期対応】
 - 需要の低い夜間での発電電力の有効活用
- 太陽光発電と蓄電技術
 - 1日の太陽光発電量のピークが12時頃にあるのに対し、需要のピークは工業・商用地区で14～15時、住宅では20時頃とずれている。
 - 低圧配電線での付設量が増えると、電圧保護のため逆潮を抑制する制御も必要となる。



発電量の増大とともに、蓄電技術併設の必要性が高まる。

電池の原理と中・大容量用途向け蓄電池の電極

電池のエネルギー F は
「負極－正極間の電位差（起電力, E ）」
と、
「電気容量 Q 」の積
 $F = E \times Q$

負極反応：還元剤の酸化反応 $Red_1 \rightarrow Ox_1 + n e^-$
正極反応：酸化剤の還元反応 $Ox_2 + n e^- \rightarrow Red_2$

表1. 負極の例

	電位*1 (V)	比容量	
		(mAh/g)	(Ah/l)
Pb	-0.36	259	2920
Cd	-0.83	477	4120
MH	-0.86	300~400	2200~3200
Na	-2.71	1165	1083
C (LiC ₆)	-2.9	372	840
Li	-3.04	3861	2062

*1) 標準水素電極基準値

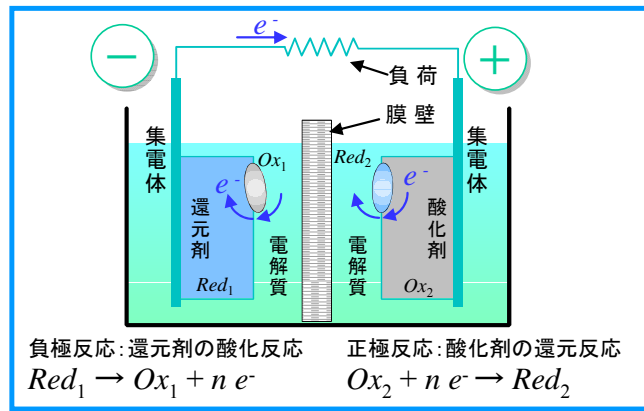
表2. 正極の例

	電位*1 (V)	比容量	
		(mAh/g)	(Ah/l)
PbO ₂	1.69	224	2100
LiMn ₂ O ₄	1.0	110 *2	470 *2
LiCoO ₂	0.9	160 *2	808 *2
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	0.8	190 *2	921 *2
NiOOH	0.49	292	2032
S	-0.63	1672	3460

*1) 標準水素電極基準値

*2) 実効値

蓄電池システム導入コストに影響を与える電池性能の例



□ **電池のコスト**は、電極の使用量で決まるエネルギー (Wh) と、その他の電池構成部材使用量 (電極使用量に相関)、製造コストなどで算出されるため、基本的にエネルギー (Wh) 当たりのコストが議論のベース。

- **最小充放電時間率**：系統連系用途では、エネルギー (Wh) 当たりのコストだけでなく、蓄電システムの出・入力 (W) 当たりのコストも重要。時間率の小さな (急速な) 充放電ができる電池は、電池のエネルギー量 (Wh) は小さくても大きな出力・入力 (W) に対応できる。
 - ☞ 蓄電システムのエネルギー量 (Wh) が小さくて済む可能性がある。

短周期での 1 kW に対応するための 1 kW あたりコストは・・・

- ✓ 4 時間率の能力の電池では、4 kWh の電池が必要。
- ✓ 1 時間率の能力の電池では、1 kWh の電池で対応可能。→ コスト 1/4

- **実用充電 (SOC) 範囲**：サイクル寿命への影響などから決まる実用充電状態 (SOC) 範囲の狭い電池は、結果的に初期コストが高くなる。
- **サイクル寿命**：設備耐用年数時点で劣化により性能不足が予想される場合、不足分に対応する蓄電池を予め増設しておくことが必要となり、初期コスト増の要因となる。

風力発電に併設する蓄電システム所要容量(発電設備MWあたり)の試算例

制御方法	平均化時間 (分)	所要MW容量 (MW)	所要MWh容量 (MWh)	必要な最小充放 電時間率性能	備 考
短周期変動 対策	10	① 0.77	0.077	0.1	<ul style="list-style-type: none"> ・終日平滑化運転 ・平均化時間10分での最大値縮小率を最大にするための所要容量 ・平均値縮小率47.6%、累積出現頻度100%を蓄電池で制御
		② 0.16	0.032	0.2	<ul style="list-style-type: none"> ・①の容量削減ケースで、平均化時間10分での平均値縮小率を40%程度にするための所要容量 ・平均値縮小率40.4%、累積出現頻度84.7%を蓄電池で制御
	20	③ 0.17	0.068	0.4	<ul style="list-style-type: none"> ・①の容量削減ケースで、平均化時間20分での平均値縮小率を50%程度にするための所要容量 ・平均値縮小率49.9%、累積出現頻度83.7%を蓄電池で制御
長周期変動 対策	120	④ 1.00	12.3	12.3	<ul style="list-style-type: none"> ・夜間8時間完全充電 ・昼間は、平均化時間120分での短周期変動対策運転を実施 ・昼間時間帯の平均値縮小率は82.0%

[出典：経済産業省「平成 17 年度新エネルギー等電力市場拡大促進対策基礎調査等（風力発電導入拡大のための周波数変動対策としての蓄電池システムの導入に関する調査）」（平成 18 年 6 月）]

- 風力発電の場合でも、「制御方法」・「平均化時間」の設定で、所要蓄電容量 (MWh) に約100倍の開き。
- ✓ 風力発電容量 (MW) 当たりの系統安定化蓄電システムのコスト目標が見定めにくい。
 - ✓ 併設蓄電容量 (MWh) が小さくてすむと、蓄電システムのコスト目標が緩和される反面、市場規模がコスト低減を生む量産規模に至らず、蓄電システム製造への投資意欲が高まらない恐れもある。



「短周期変動 or 長周期変動」、「平均化時間」など、平均的なシステム要件を検討する必要有り。

風力発電の特徴から見た蓄電池システムへの要求性能(例)

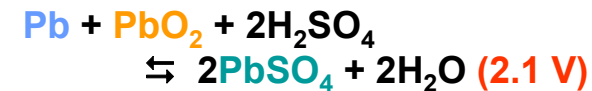
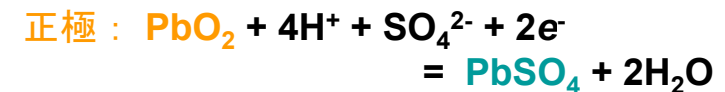
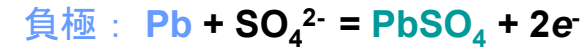
- 低い充電状態 (State of Charge, SOC) の待機状態においても、寿命劣化や効率の低下が少ないこと。
 - 風力発電の設備利用率は必ずしも高くないことから、蓄電池システムの設備利用率も低くなる傾向がある。
 - 長周期変動対応としての下げ代対応運転の場合、電力需要の少ない深夜に先立ち SOC を下げておく必要があるが、深夜に高い SOC まで必ずしも充電されるとは限らない。

- SOC の的確な管理が可能であること。
 - 積算電流計などによる計測では、徐々に誤差が蓄積し、電池の実際の SOC とのずれが生じる恐れがあり、校正のために、満充電リセットを行い、容量計リセットを行う必要がある。低い SOC にある電池には、商用電力を用いて満充電する必要が生じる。

[出典：NEDO委託業務成果報告書（財団法人電力中央研究所）「系統連系円滑化蓄電池システム技術開発に関する調査」（平成18年7月）]

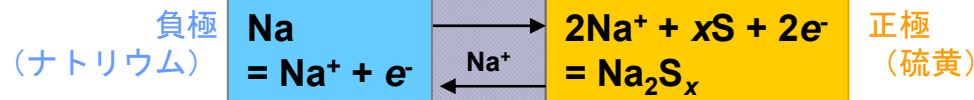
鉛電池

- **原理**：負極に鉛（Pb）、正極に二酸化鉛（PbO₂）、電解液に希硫酸（H₂SO₄）を用いた電池で、1.5世紀の歴史を持つ常温作動電池。
- **特徴①**：比較的安価で、使用実績が多く、比較的広い温度範囲で動作しかつ過充電にも強い。短い時間率の放電も可能。
- **特徴②**：産業的にもリサイクル体制も確立している。
- **動向**：MW級～数 100kW 級の大容量システムとしての実績あり。電気自動車用にはエネルギー密度が不十分。
- ✓ **課題①**：低い充電状態（SOC）では、電極の劣化が進行し充放電サイクル特性に加え、入出力が低下。
- ✓ **課題②**：誤差の小さい SOC 管理手法が確立されておらず、過充電による満充電によって各電池のSOC 均等化を行う必要があり、再生可能エネルギー連系では、商用電力による SOC 均等化の頻度を減らす技術が必要。
- ✓ **課題③**：充放電エネルギー効率が、他の電池系よりも低く、75～85%程度。
- **大容量形量産に向けて**：量産化技術が確立。資源制約顕在化のリスクは大きくない。



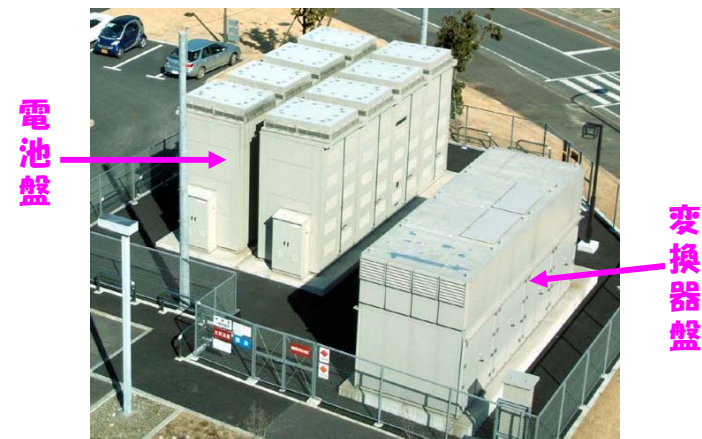
鉛電池の反応式

ナトリウム硫黄電池



固体電解質
 β-アルミナ (Na⁺イオン伝導体)
ナトリウム硫黄電池の反応原理図

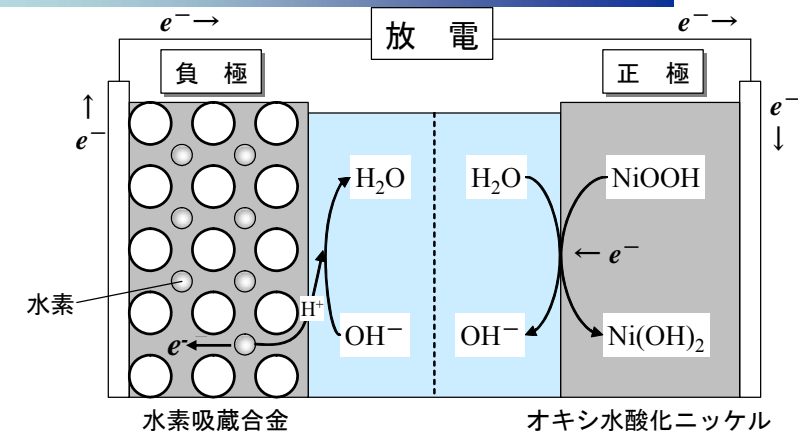
- **原理**：負極に Na、正極に S、固体電解質に酸化アルミニウム（βアルミナ）を用いた電池で、全電極が熔融する約300℃で運転。
- **特徴①**：構成材料が資源的に豊富で、量産によるコストダウンが可能。理論エネルギー密度も高い。
- **特徴②**：充放電時の副反応がなく（自己放電もない）、充放電エネルギー効率も高い。長寿命。利用SOC範囲も広い。
- **動向**：電力貯蔵用として実用化済みで、34MW（2MW×17）もの大規模蓄電システムも実現（青森県六ヶ所村）。
- ✓ **課題①**：比較的長い時間率（7.2～6時間）での運転を前提に電池構造が開発されている。
- ✓ **課題②**：連続充電・放電時の発熱（電池内部抵抗に基づく）で温度保持されるよう設計されており、蓄電システムの利用率が下がると、温度保持のためヒーター電力が必要。
- ✓ **課題③**：充電状態管理のため、現状では、一定期間内に満充電リセットする必要があり、再生可能エネルギー連系では、商用電力によるリセットの頻度を減らす技術が必要。
- **大容量形量産に向けて**：量産化技術が確立。資源制約顕在化のリスクは大きくない。



産総研つくばセンター設置のナトリウム硫黄電池システム(上左 2MW×8時間; 下右は変換器盤)

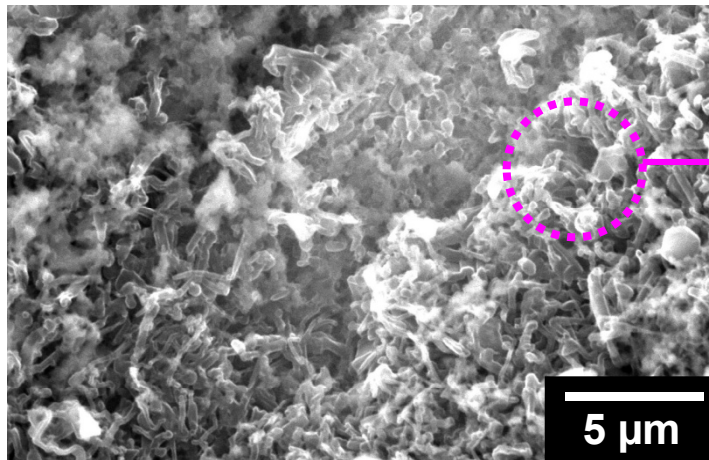
ニッケル水素電池

- **原理**：負極に水素吸蔵合金、正極にオキシ水酸化ニッケル、電解液に水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液を用いた電池で、常温作動電池。
- **特徴①**：溶解析出反応を伴わないので、長寿命が期待しうる。
- **特徴②**：過充電、過放電に強いため、利用 SOC 範囲も極めて広い。電池設計によっては、急速充放電が可能で、使用温度範囲も広い。理論エネルギー密度も高く、エネルギー効率も比較的高い。
- **動向**：中容量レベルでは、EV 用・HEV 用に実用化済みで、NEDO プロジェクト等で、電力貯蔵用として大容量化に取り組まれている。
- ✓ **課題①**：自己放電が比較的大きい。しかも、電池電圧が SOC に依らずほぼ一定のため、商用電力による満充電での SOC リセットを週 1 回程度の頻度で行う必要がある。
- ✓ **課題②**：満充電時に大きな発熱を伴うため、電池の温度管理が重要。さらに、密閉形ニッケル水素電池では、大容量化の障害（100Ah 級が限界）となっている。
- ✓ **課題③**：水素吸蔵合金が鉛よりも高い。ただ、鉛電池と比較して実用 SOC 範囲が格段に広いため、製造コストや運用上のやりくりによって、結果的にトータルコストを抑制できる可能性はあり。
- **大容量形量産に向けて**：中容量については量産技術確立。大容量に向けて国プロでも開発中。資源制約顕在化のリスクは大きくない。

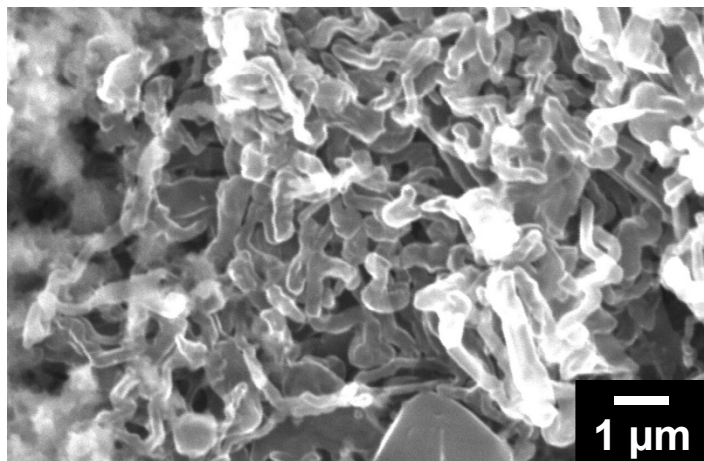


ニッケル水素電池の放電反応模式図

リチウム金属負極 二次電池化の課題 充電(リチウム析出)時の樹枝状析出



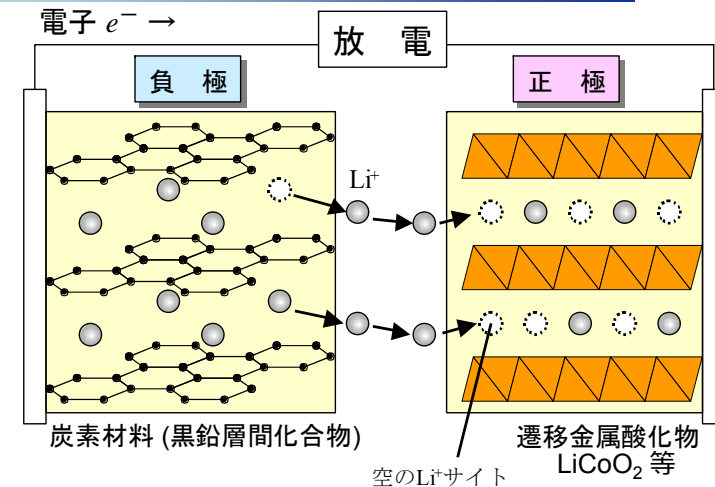
樹枝状(デンドライト)に析出した
リチウム金属の模式図



- ✗ 樹枝状リチウムがセパレータを破り**内部短絡**を起こす恐れあり。
- ✗ 樹枝状リチウムの**反応性が高い**。
- ✗ 樹枝状リチウムは**有効に放電され難い**。

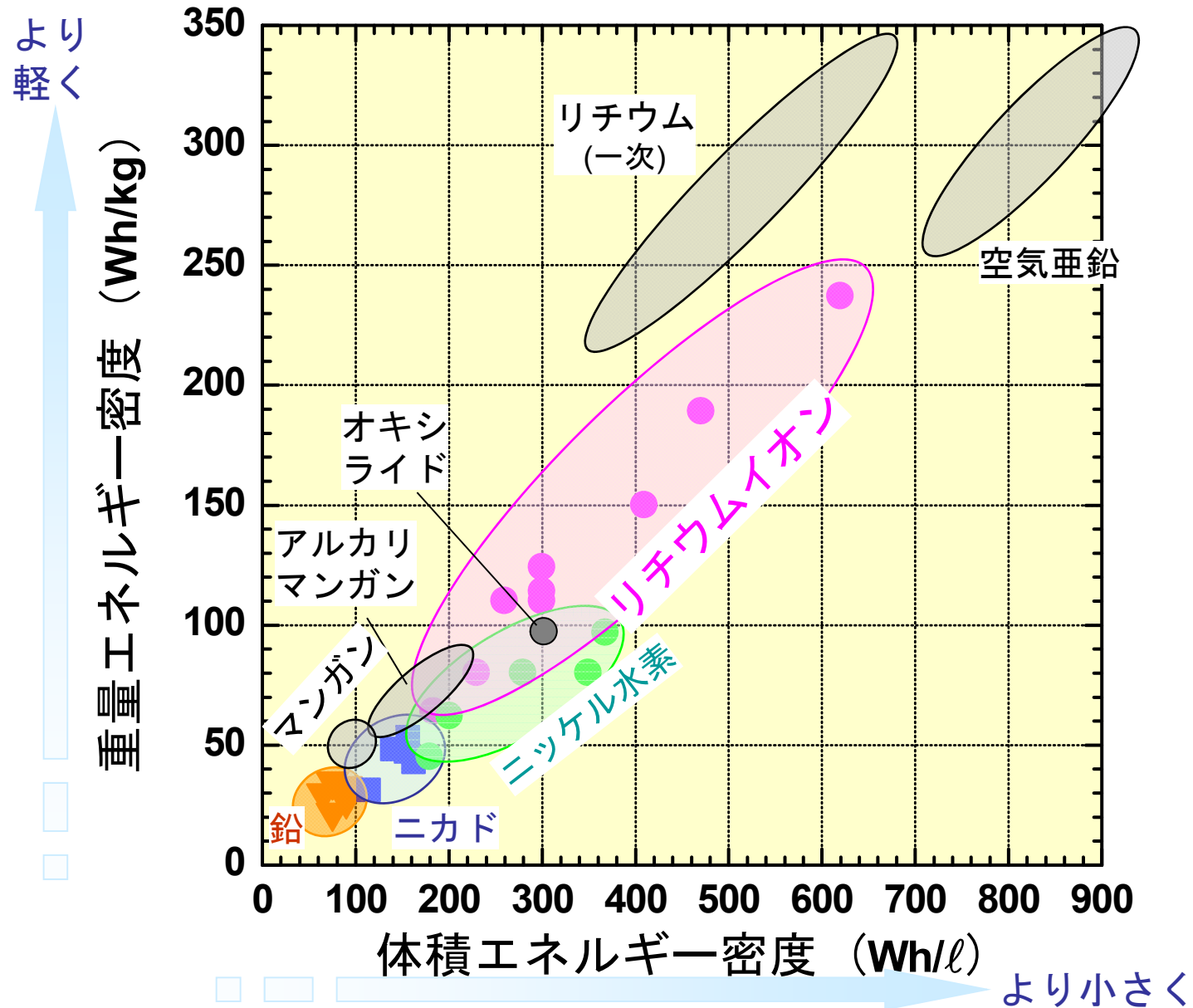
リチウムイオン電池

- **原理**：充電反応に課題のあるリチウム金属に替わり炭素材料を負極に、正極にリチウム含有金属酸化物、電解液に有機電解液を用いた常温作動の高エネルギー密度電池。
- **特徴①**：高いエネルギー密度をもち、充放電エネルギー効率も極めて高く、自己放電も小さい。溶解析出反応を伴わないので、長寿命が期待しうる。
- **特徴②**：電池設計の変更で急速充放電も可能。電池電圧でSOC監視可能。低いSOCは寿命に全く問題を与えない。
- **動向**：民生小形用としては、国内だけでも年間3,151億円（10億個；約500万kWh）の生産規模。HEV用、プラグインHEV用及びEV用としても主要電池系となると期待されている。NEDOプロジェクト等で、電力貯蔵用として大容量化や革新的な低コスト化の研究開発が取り組まれている。
- ✓ **課題①**：有機電解液を用いる電池系であるため、コストパフォーマンスの高い安全性確保策が必要。
- ✓ **課題②**：現状では過充電・過放電いずれにも弱く、単電池毎の電圧管理が必要で、制御機器が高コスト化しやすい。
- ✓ **課題③**：高いSOC・保存温度は、電池の劣化を加速するため、管理が必要。ただし、系統安定化用途では、実際には両者の状況は起こりにくいとも言える。むしろ、低コスト材料の開発による電池の低コスト化が極めて重要。
- **大容量形量産に向けて**：量産技術の開発が必要。資源制約顕在化のリスクは大きくない。



リチウムイオン電池の放電反応模式図

各種電池の民生小型電池セルレベルにおけるエネルギー密度比較



系統安定化用蓄電池の現状と研究開発による解決の将来性

		鉛電池	ナトリウム硫黄電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池	
①高エネルギー密度化	現状	40~80 Wh/L	140~170 Wh/L	40~100 Wh/L	140~210 Wh/L	
	将来性	×	×	○	△	
②大容量化実績	現状	MWh 級	数 100MWh 級	数 100 kWh 級	数 10 kWh 級	
③-1 コスト ダウン	kW 単価 kWh 単価	現状*	15~25 万円/kW	24 万円/kW	10 万円/kW	5~150 万円/kW
			5 万円/kWh	2.5 万円/kWh	10 万円/kWh	10~200 万円/kWh
	本体価格	将来性	△	△	○	◎
③-2 高出力対応	現状	1 時間率(但し容量 50%)	6~7 時間率	1 時間率	0.5 時間率	
	将来性	△	△	◎	◎	
③-3 実用 SOC 範囲	現状	比較的狭い	極めて広い	極めて広い	広い	
	将来性	△	—	—	△	
④-1 長寿命化	現状	4500 サイクル	4500 サイクル	2000 サイクル	3500 サイクル	
	将来性	△(サルフェーション)	△	○	○	
④-2 低 SOC の寿命への低影響	現状	×	○	○	○	
	将来性	△	—	—	—	
④-3 過充電・過放電耐性	現状	過充電○・過放電×	△	○	×	
	将来性	△	△	—	△	
⑤-1 充放電エネルギー効率	現状	75~85%	90%	80~90%	94~96%	
	将来性	△	△	△	△	
⑤-2 SOC 監視の容易さ	現状	△	×	×	○	
	将来性	△	△	△	—	
⑤-3 低稼働率時の高効率性	現状	△ (リセットロス)	△~× (ヒータロス・リセットロス)	○~△ (リセットロス)	◎	
	将来性	△	△	△	—	

※本表中のコストはシステム規模・構成等による変動があり得る参考値で、現状値も出典資料時点(2006年)の値。

[出典：NEDO委託業務成果報告書（財団法人電力中央研究所）「系統連系円滑化蓄電システム技術開発に関する調査」（平成18年7月）に一部加筆]

リチウムイオン電池のエネルギー用途への展開と 電池劣化機構の解析

1. 蓄電技術が期待されるエネルギー分野と各種二次電池の特徴
2. 電動車両化とリチウムイオン電池
 - 2.1 HEV用 のリチウムイオン電池
 - 2.2 プラグイン HEV を目指すリチウムイオン電池
 - 2.3 EV 用を目指すポストリチウムイオン電池
3. リチウムイオン電池の劣化について
 - 3.1 リチウムイオン電池の劣化挙動
 - 3.2 出力劣化と高輝度

NEDOプロジェクト「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発 (FY2002-6)」

	目標	ニッケル系	複合系	マンガン系
エネルギー密度 (Wh/kg)	70	70.7	72	75
出力密度 (kW/kg)	1.8	1.9-2.1	2.2-2.5	2.3
充放電エネルギー効率 (%)	96	93.4	91.4	-
寿命 (年)	15	16	>15	>15
コスト (千円/kWh)	50	44.0	39.8	38.0

上述の性能値・コストは、実用上の観点から3kWh 電池パックとしての換算値であり、一般に、単セルやモジュールとしての値よりも悪い値であり、その他の報告値や発表値と比較する際には注意が必要

(出典) NEDO平成18年度成果報告シンポジウム要旨集 (2007/7/10~13、秋葉原)
<http://www.nedo.go.jp/informations/events/190710/shiryu/oral-total3.pdf>

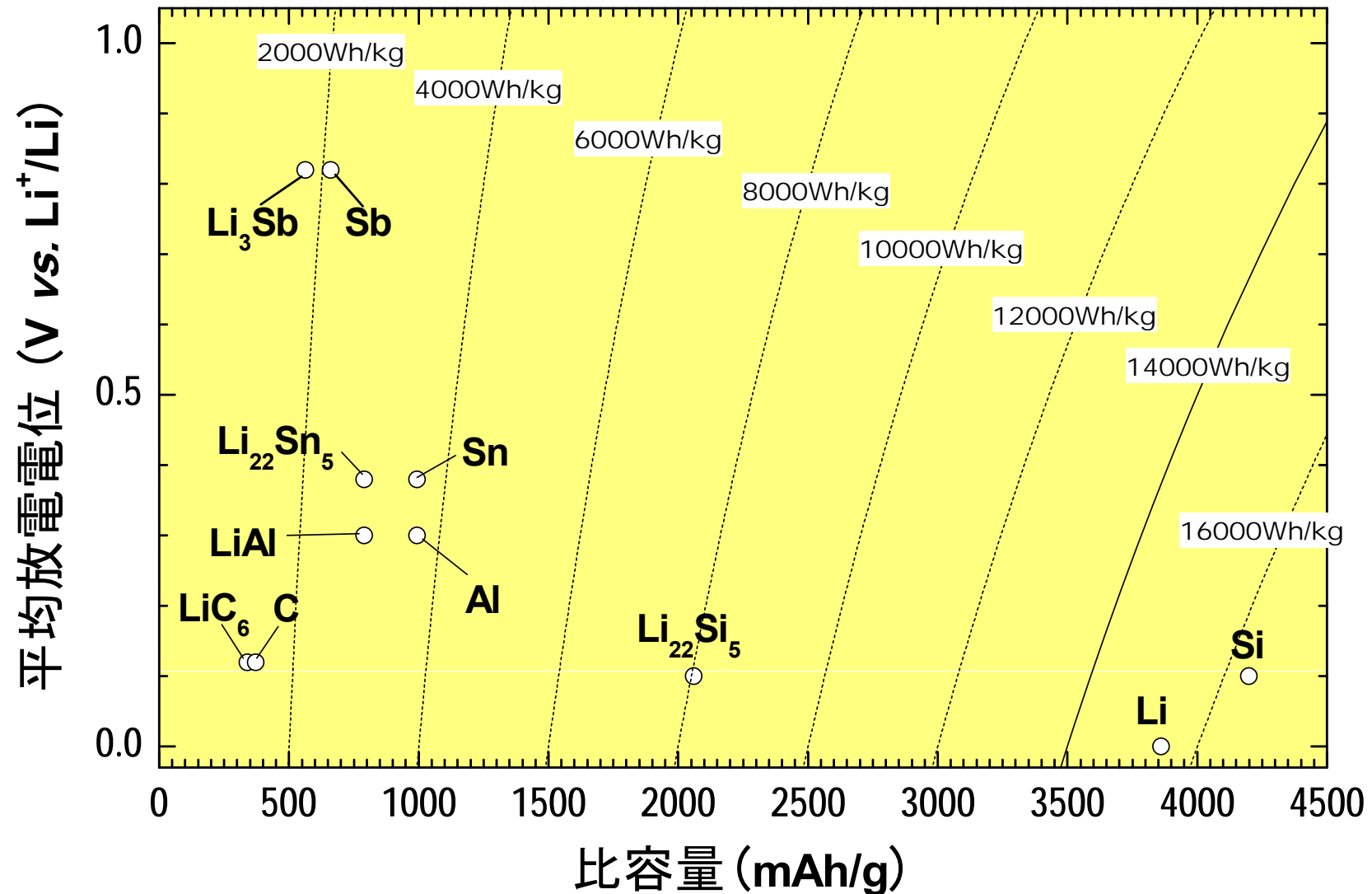
プラグインHEV用電池技術開発の必要性

プラグインHEV用電池の要求特性は、**小型民生用やハイブリッド自動車用の技術開発の延長線上にない。**

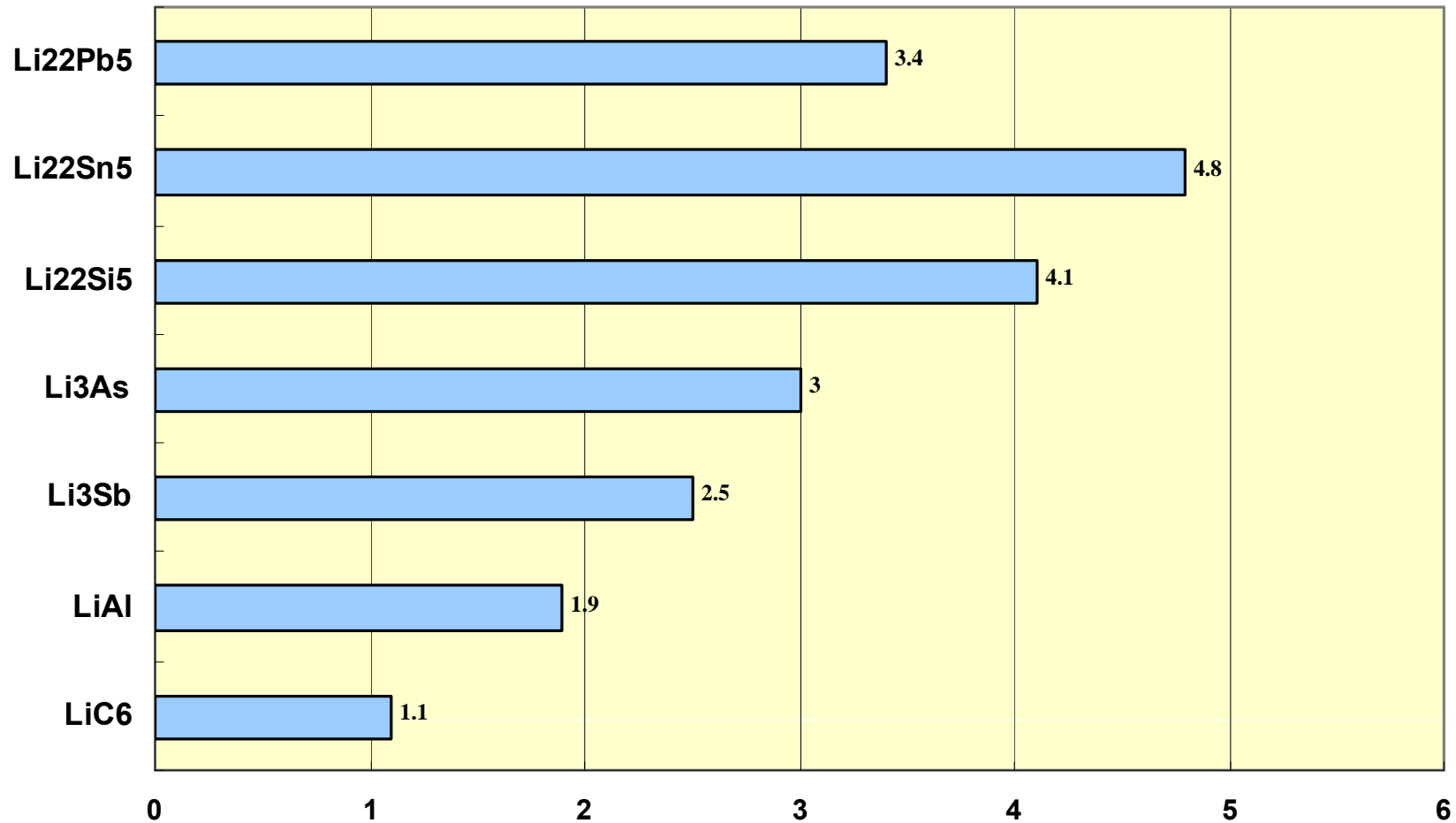
- ▶ 小型民生用は、ほぼエネルギー密度向上に絞った技術開発。
 - 出力は 1C レートから最大でも 3C レート程度
 - 寿命も、小型機器用 JIS 規格では、1 年で容量維持率 60% でよい。
(携帯電話用では、多くの若者ユーザにとって寿命はあまり必要ない)
- ▶ ハイブリッド自動車用は、寿命が劣化しない SOC 範囲での運用が可能
 - さらに、パワーが必要な領域も中域の SOC 範囲での運用が可能。
- ▶ 例えば、プラグイン-ハイブリッド車用途は、従来にない厳しい利用条件。
 - 劣化が急速に進む高 SOC 領域での保存。
 - 低 SOC 領域での高い出力特性。

リチウム二次電池用負極材料

※図中のエネルギー密度等高線は 4 V 正極を仮定した負極単体の値



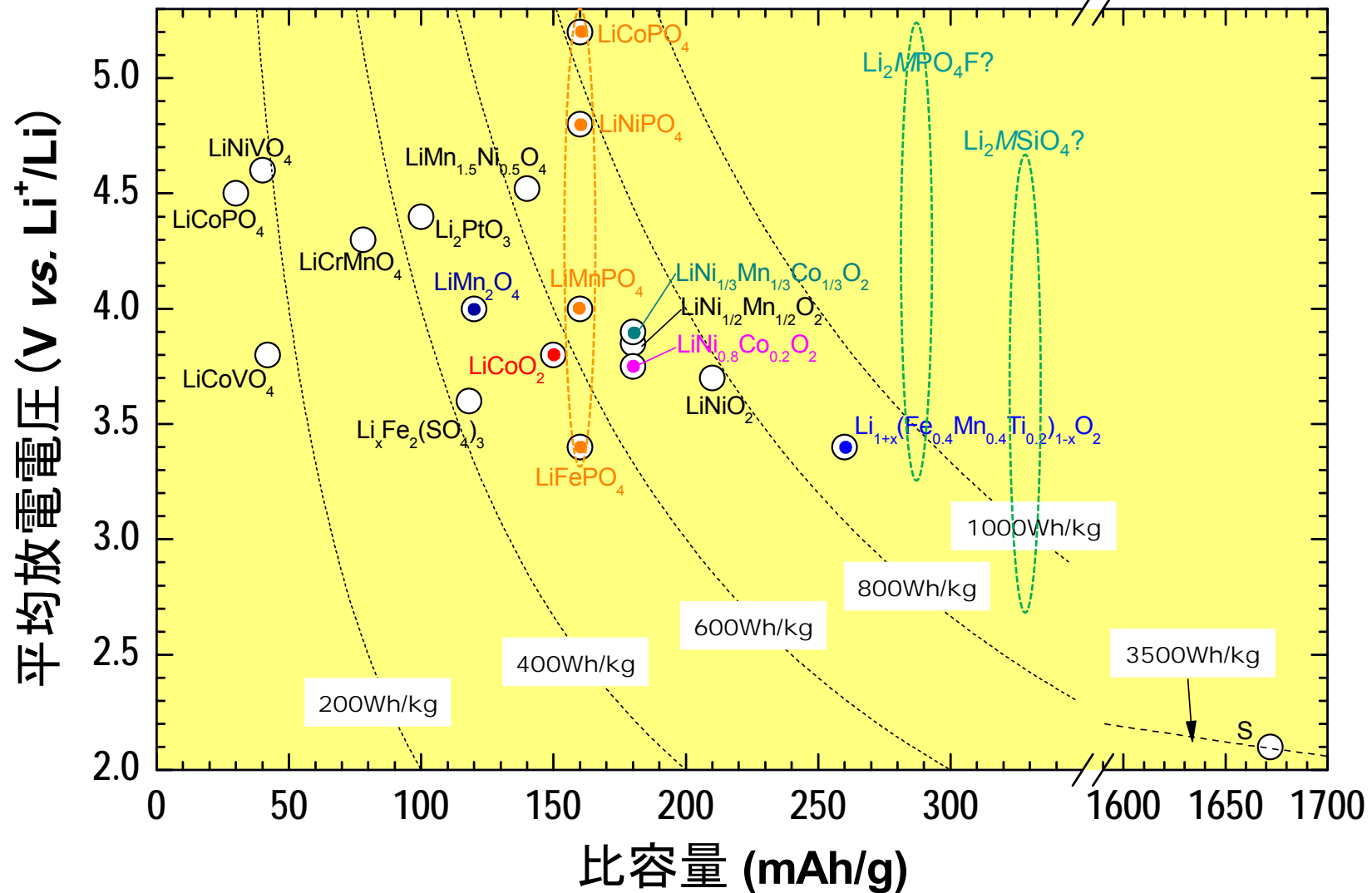
合金系負極材料の体積変化



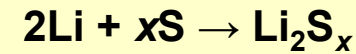
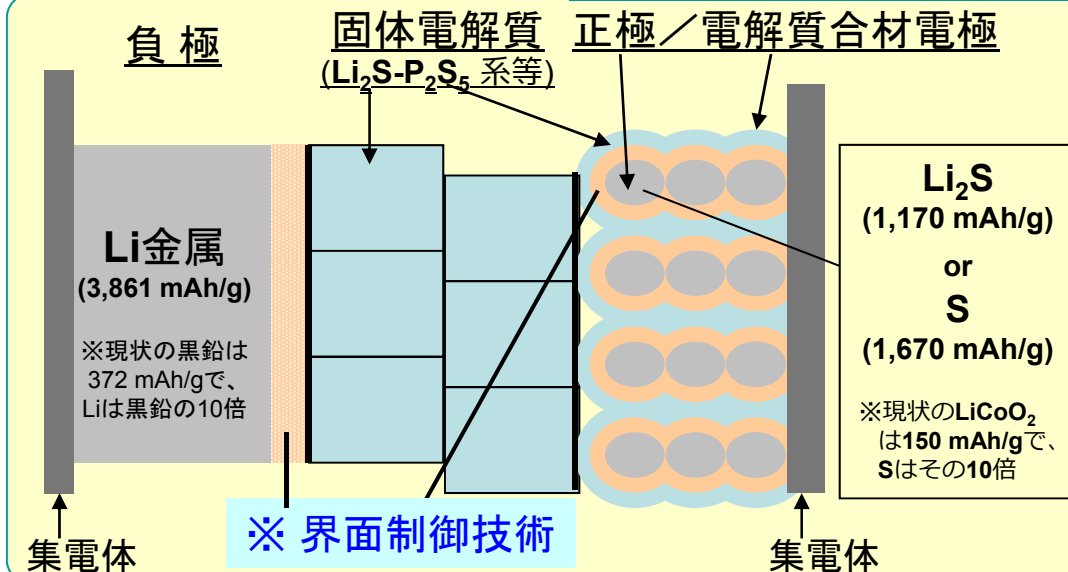
上述の組成の合金の体積が、Li 挿入前と較べて何倍となったかを表している。

リチウム二次電池用正極材料

※図中のエネルギー密度等高線は負極としてLi金属を仮定した正極単体の値



硫化物系固体電解質固体電池の概要



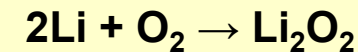
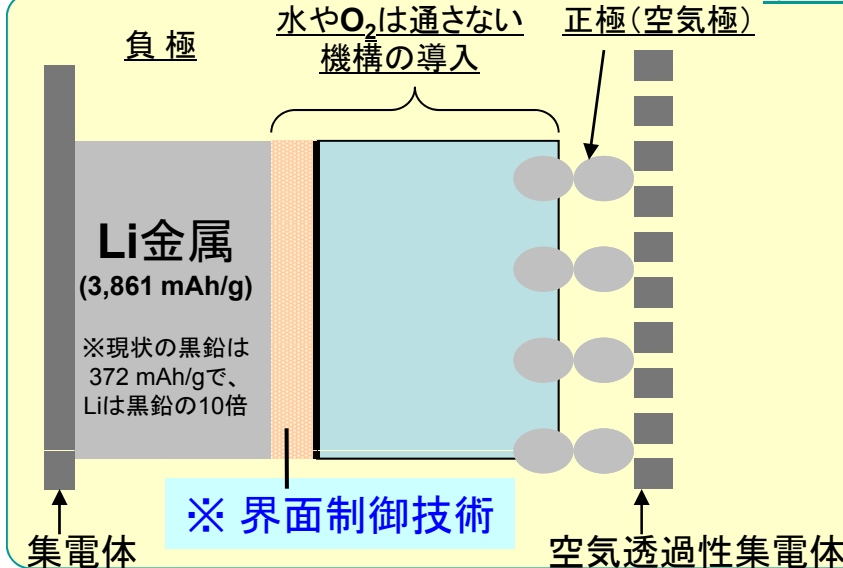
(Li_2S_x が有機電解液に溶解するため、無機固体電解質が求められている)

平均電圧: 2 V

- $x = 3$; 55 g/当量
AVh/kg = 970 Wh/kg
- $x = 1$; 23 g/当量
AVh/kg = 2,300 Wh/kg

- 充放電に伴い体積変化する固体活物質と無機固体活物質の強固な接合界面の構築
- リチウム金属極による無機固体電解質の反応抑制

リチウム空気電池の概要



Li: 6.9 g/当量

平均電圧: 3 Vとする

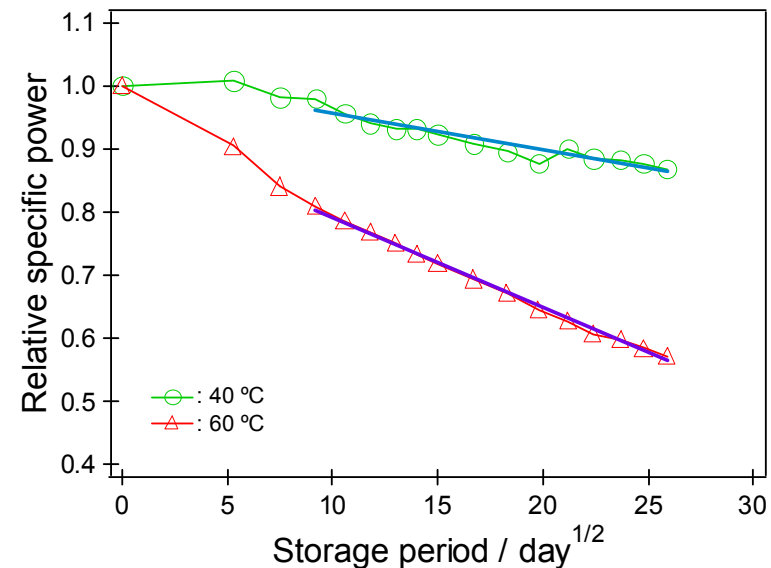
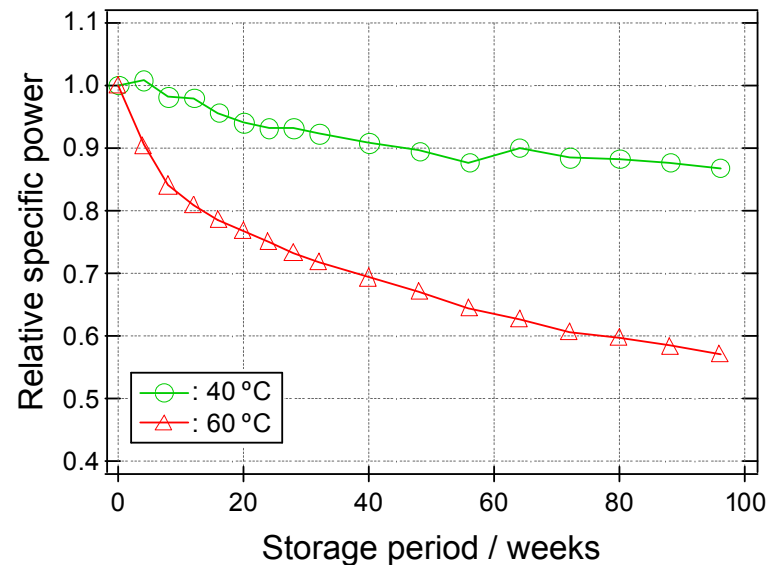
AVh/kg = 11,700 Wh/kg-Li

- Li: 充電時のデンドライト生成
- Li/O₂: 水やO₂を通さない電解質の実現
正極側の放電で生成したLi₂O₂の充電(還元)

リチウムイオン電池のエネルギー用途への展開と 電池劣化機構の解析

1. 蓄電技術が期待されるエネルギー分野と各種二次電池の特徴
2. 電動車両化とリチウムイオン電池
 - 2.1 HEV用 のリチウムイオン電池
 - 2.2 プラグイン HEV を目指すリチウムイオン電池
 - 2.3 EV 用を目指すポストリチウムイオン電池
3. リチウムイオン電池の劣化について
 - 3.1 リチウムイオン電池の劣化挙動
 - 3.2 出力劣化と高輝度

Power Fade of the AIST cell during STORAGE Tests (SOC = 50%) at 40 and 60°C

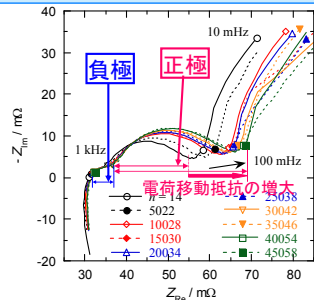


- ✓ Power fades at both temperature showed linear relationships to the square-root of storage period.
- ✓ The relative specific power of the degraded cell showed a larger decrease at 60°C than at 40°C with the storage period.
- ✓ The specific power of the cell stored at 60°C for 12 weeks decreased to 0.81, while that of the cell stored at 40°C showed a slight decrease to 0.98.

ref.) D. Mori, *J. Power Sources*, **189**, 676 (2009).

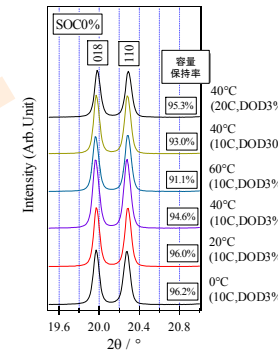
劣化要因の解明とその抑制手法の開発 各電池構成要素の劣化定量法の開発

交流インピーダンス解析

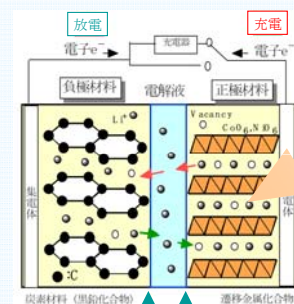


電池の抵抗を成分分離して解析
(上図: 正極の電荷移動抵抗増大)

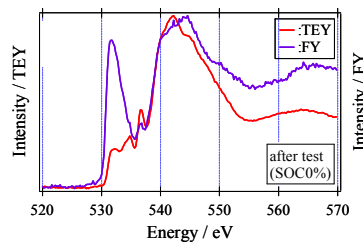
精密結晶構造解析



中性子線や短波長の高輝度X線による精密結晶構造解析
(左図: SPring-8での短波長X線による回折測定)

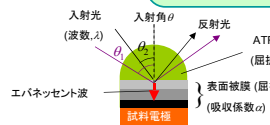


X線吸収分光法 (XAFS)

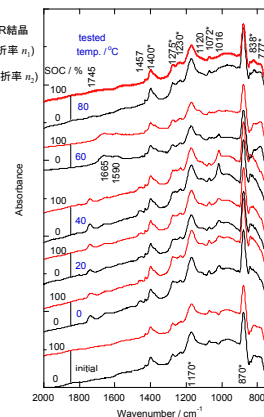


軟X線XAFSによる表面近傍の化学状態の解析
(上図: TEY法によって、表面近傍のみの変化が抽出された; FY法(深い)とはスペクトルが異なる)

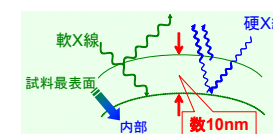
全反射法FT-IR (ATR-FTIR)



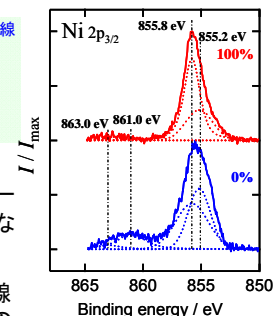
ATR法による電極表面及び表面被膜に注目したFT-IR測定による化合物同定
(右図: 赤外光の入射角度変化で行った深さ方向分析)



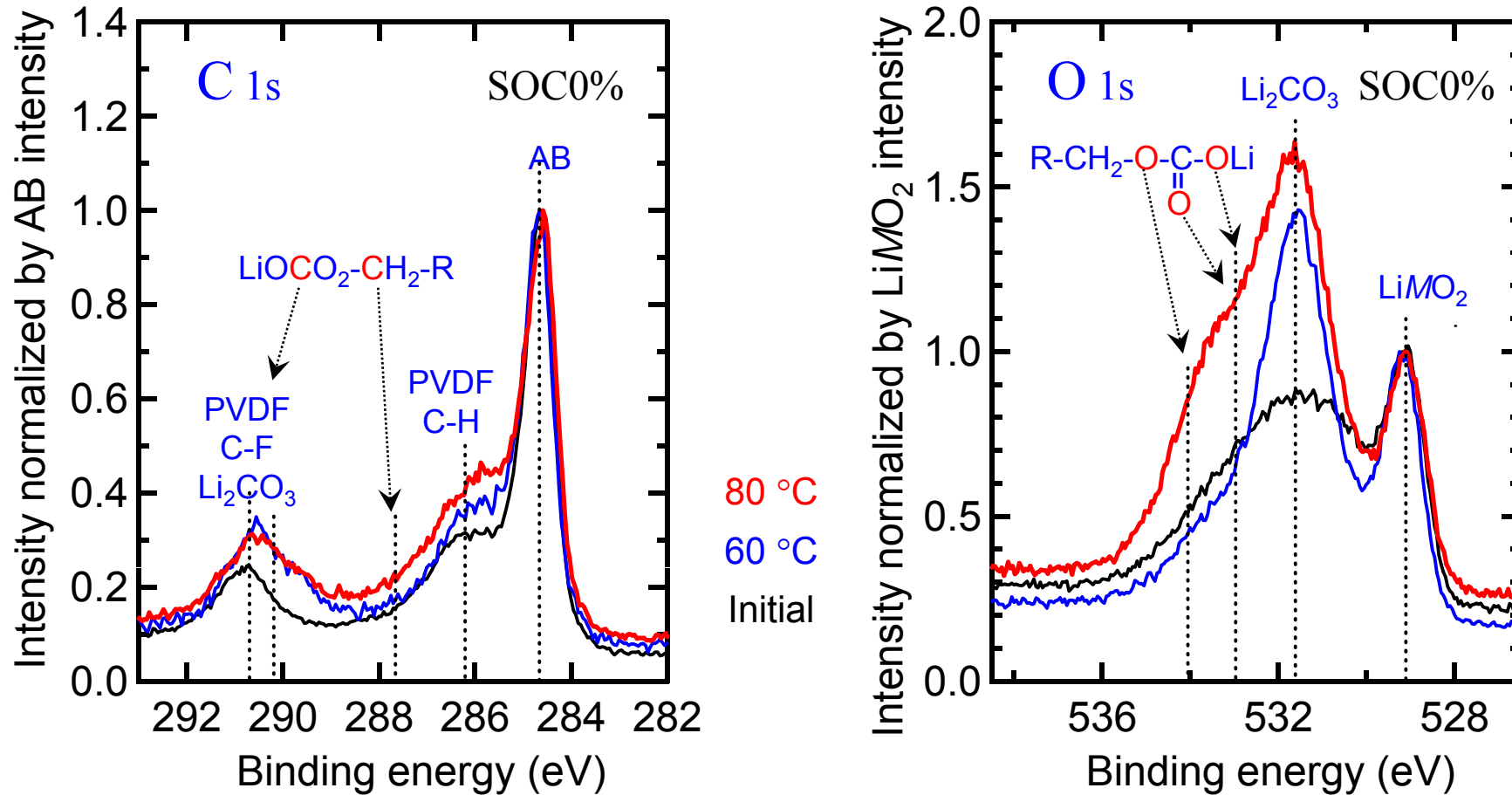
X線光電子分光法 (XPS, HX-PES)



励起X線源のエネルギーを変えて、深さ方向の異なる化学状態を検出
(右図: SPring-8の硬X線源によるNiの状態変化の検出; 通常装置では状態変化の検出は困難)



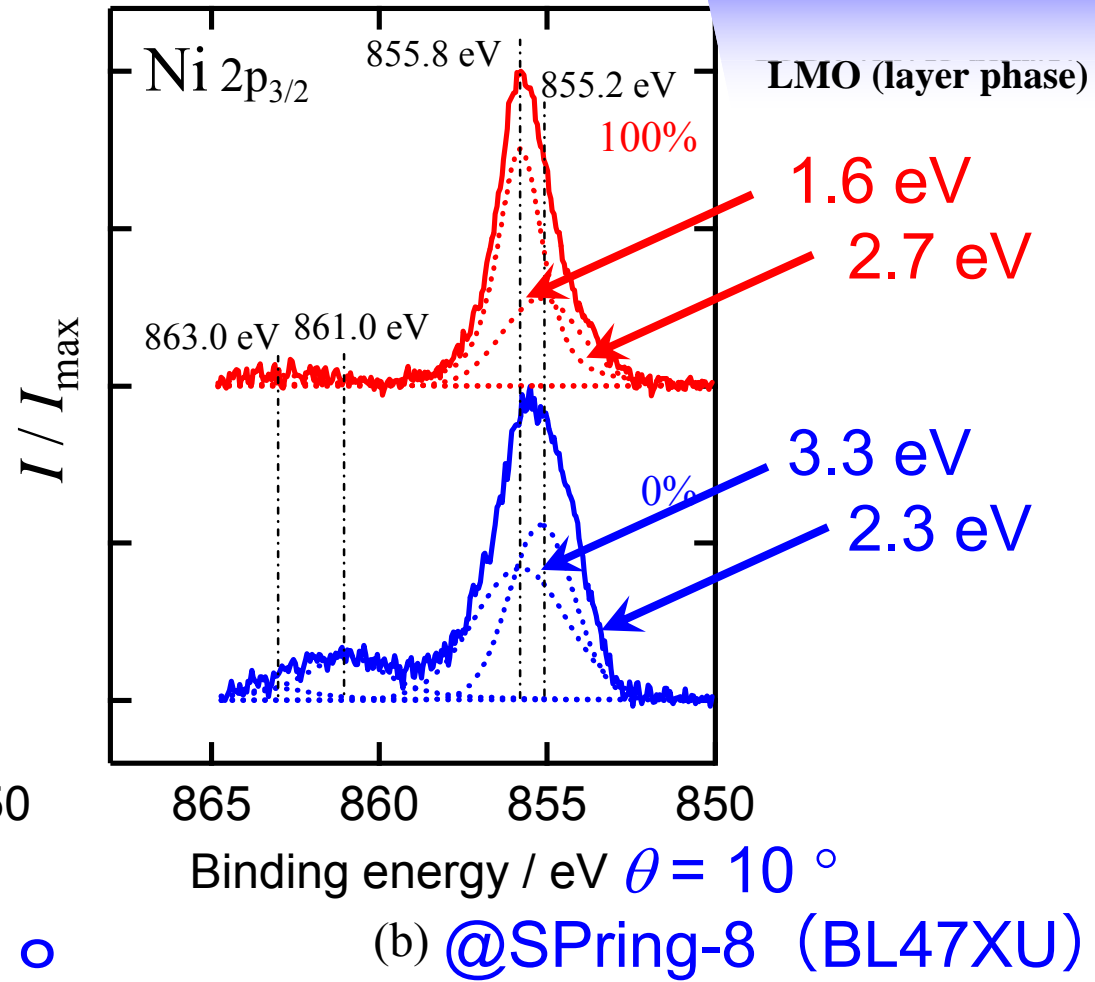
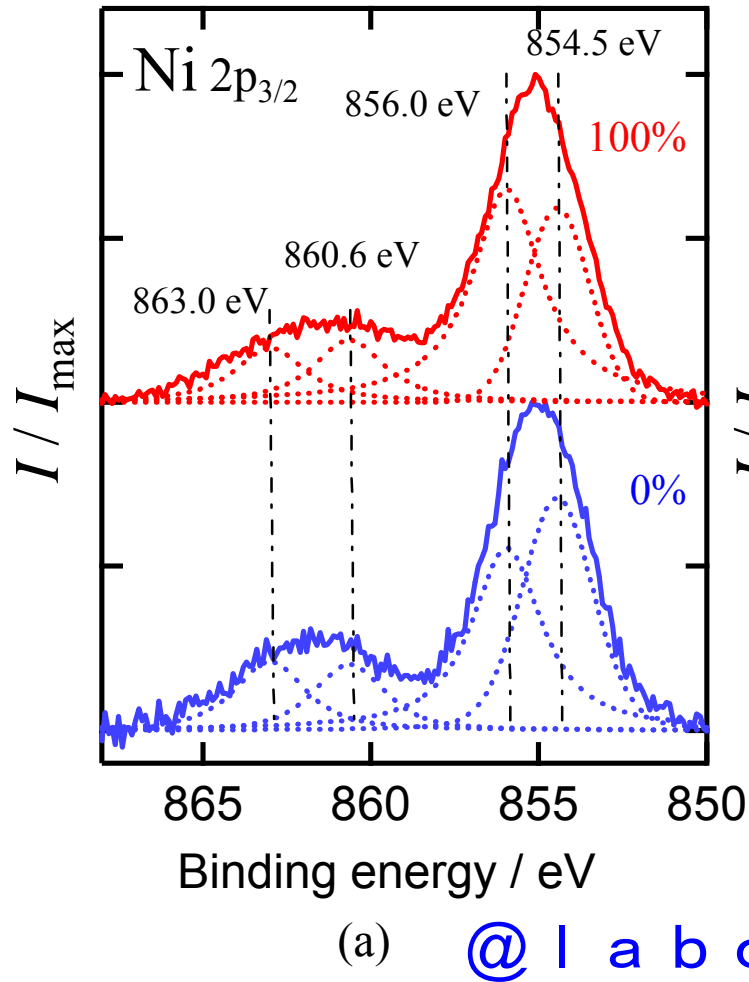
劣化後の正極 (Li(NiCo)O₂ 系) 表面被膜の XPS 測定



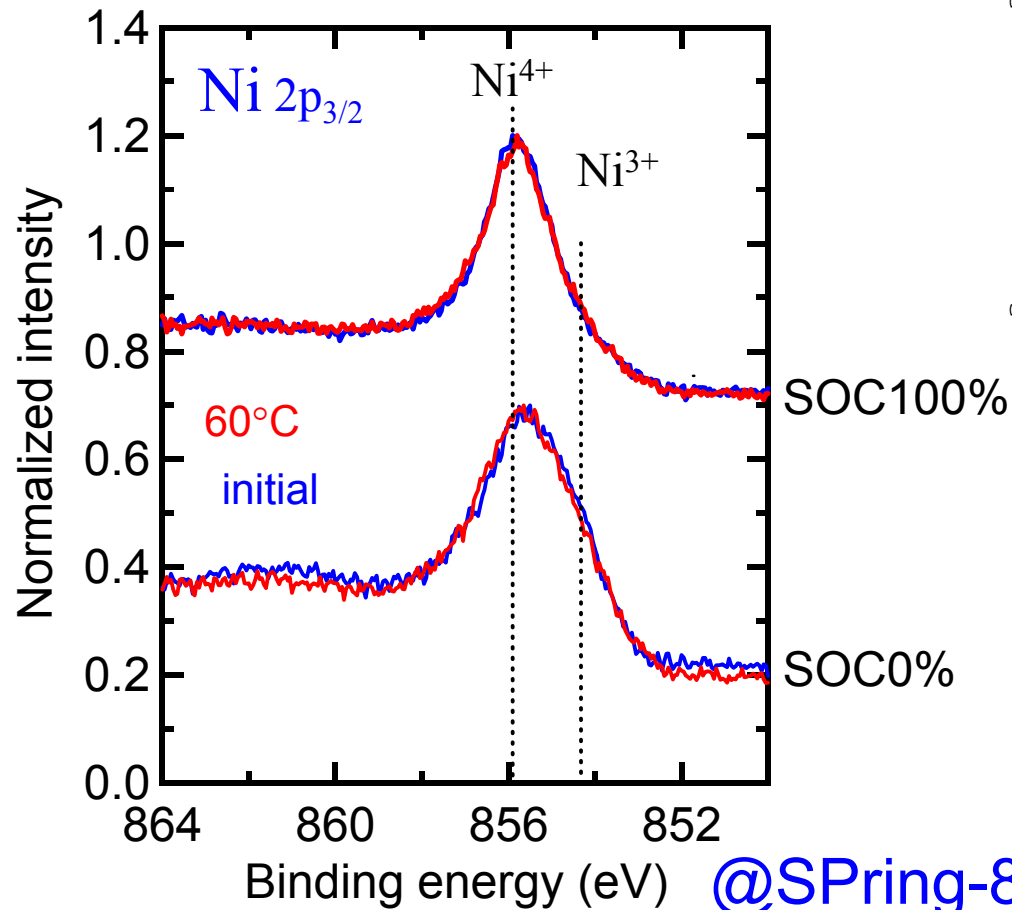
☞ 劣化試験での試験温度を上げるに従い、炭酸リチウムや炭酸アルキルリチウムからなる表面被膜が増加することが見出された。

ref.) M. Shikano *et al.*, *J. Power Sources*, **174**, 795–799 (2007).

試験前 (Ni 2p_{3/2})



ref.) M. Shikano *et al.*, *J. Power Sources*, **174**, 795–799 (2007).

劣化後の正極 (Li(NiCo)O₂系) 材料表面近傍の硬 XPS (Ni 2p_{3/2}) 測定

硬 XPSによって、正極材料の表面近傍の金属種 (Ni) の価数変化を調べたところ、充電状態に対応した Ni の価数変化 (Ni³⁺→Ni⁴⁺) が検出された。

しかし、本手法によっても、劣化後の正極材料の Ni 価数に顕著なズレは見出されないことが分かった。



XANES 測定において正極表面で NiO 生成が観測されなかったという事実と矛盾しない結果が得られた。

ref.) M. Shikano *et al.*, *J. Power Sources*, **174**, 795–799 (2007).

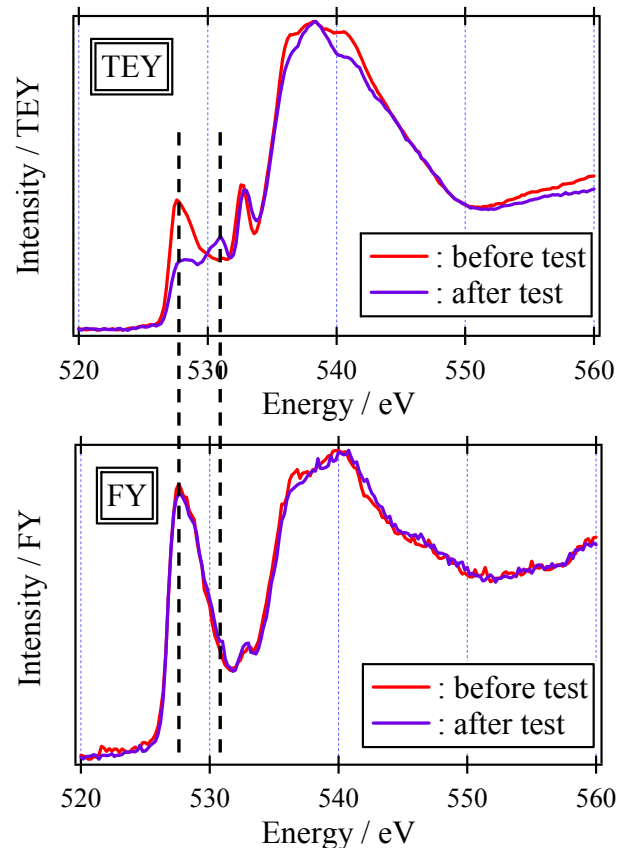
劣化後の正極(Li(NiCo)O₂系)材料表面近傍のO K-端 XANES 測定

Fig. O K-edge XANES spectra in TEY and FY after the cycle tests (45000 cycles, 80degrees, DOD=3%)

- 蛍光法(FY)及び電子収量法(TEY)と測定モードを変えることによって、得られる情報の発信源の深さが変わる。

☞ FY法ではバルク情報が、TEY法では表面近傍の情報が得られる。

- ✓ 層状構造中の酸素に帰属される **528 eV** のピーク強度は、FY法では変化がなかったが、TEY法では試験後には弱くなった。
- ✓ 試験後の正極表面には約 **531 eV** という立方晶構造中の酸素に帰属されるピークが現れた。

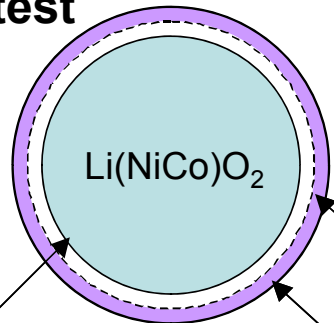


劣化した正極活物質の表面近傍に、リチウム欠乏型の立方晶構造が生成し、リチウムの拡散が阻害されていることを示唆する。

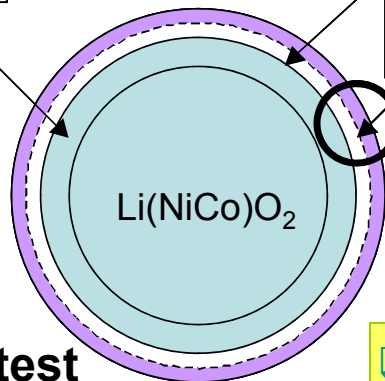
ref.) H. Kobayashi et al., *J. Power Sources*, **174**, 380–386 (2007).

劣化後の正極 (Li(NiCo)O₂ 系) の表面状態についての考察

Before cycle test

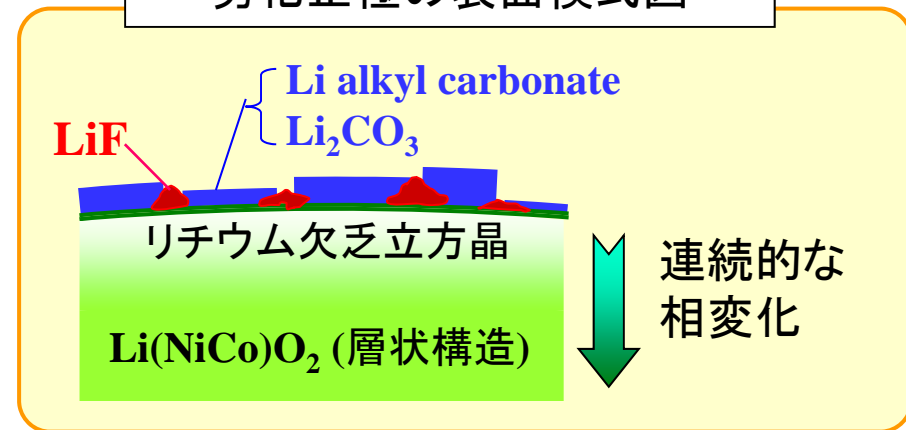


Li deficient cubic phase



After cycle test

劣化正極の表面模式図



劣化試験後の正極

- 活物質表面近傍でのリチウム欠乏立方晶相の増加
- 炭酸リチウム系被膜の堆積量増大
- フッ化リチウム (LiF) 被膜の存在も確認

ref.) H. Kobayashi et al., *J. Power Sources*, **174**, 380–386 (2007).

Cation disordering of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during the storage test

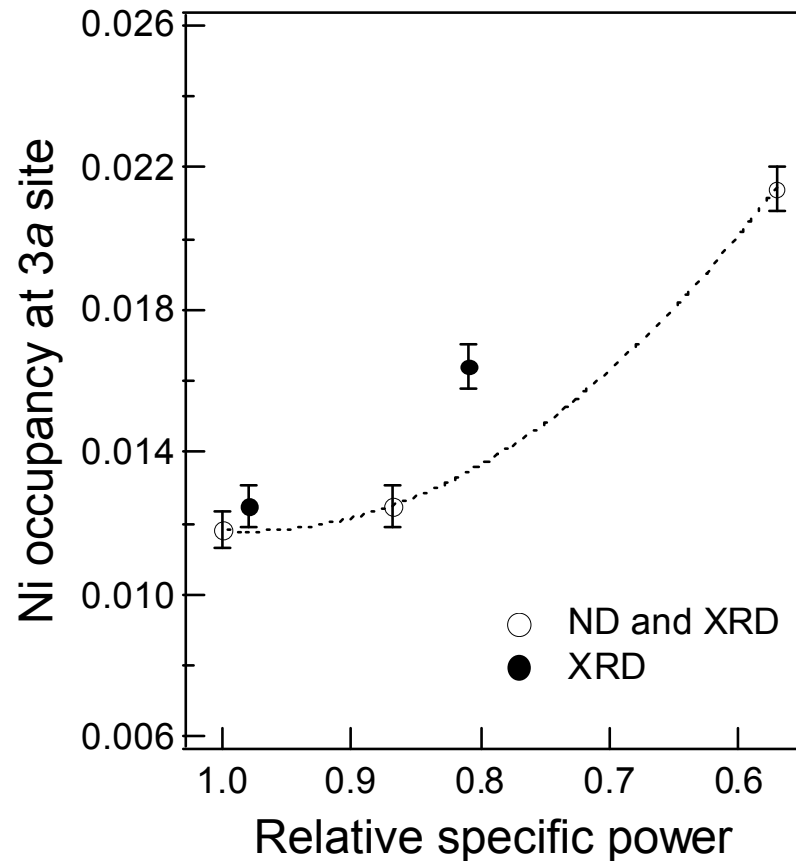


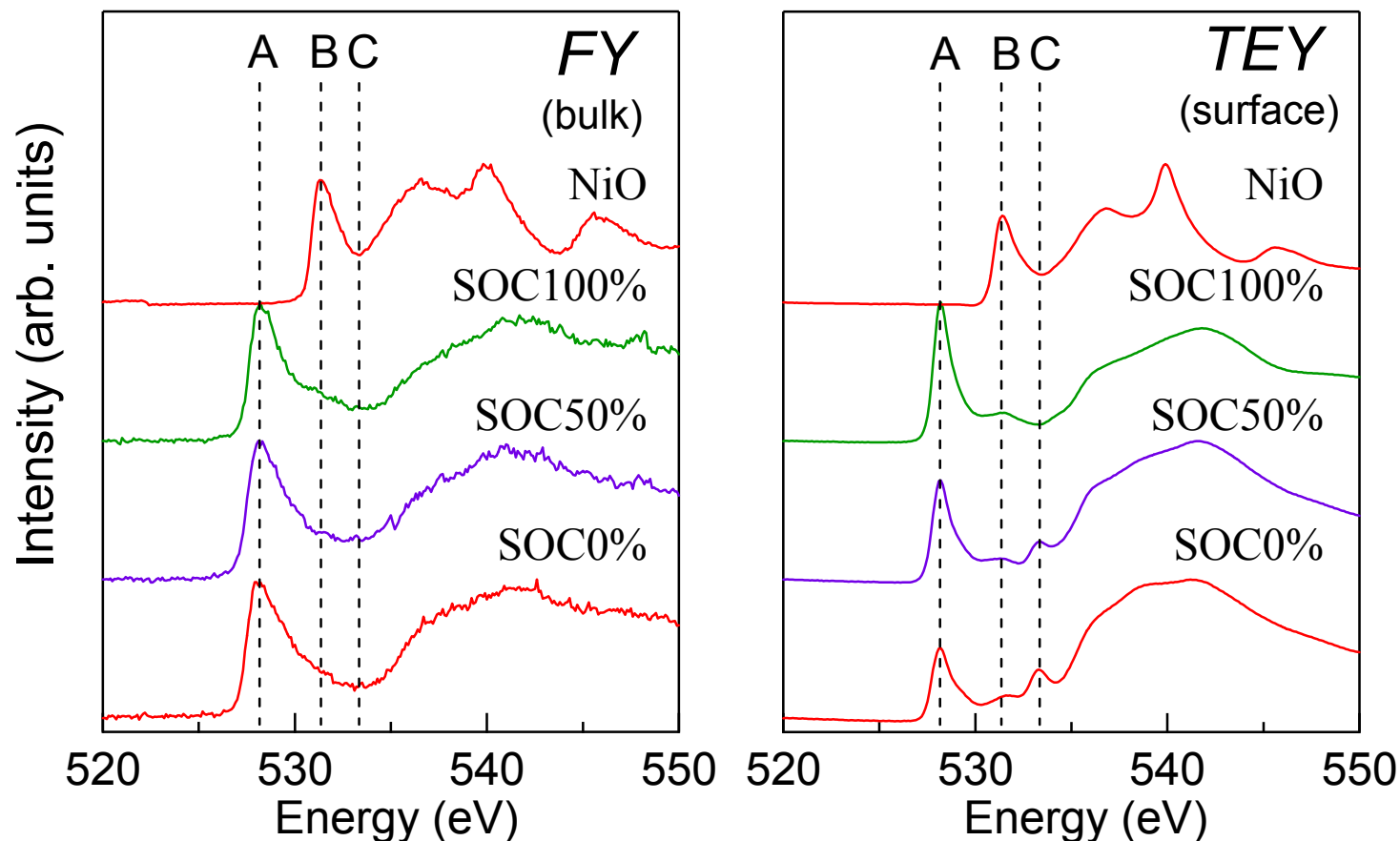
Fig. Relative specific power dependence of Ni occupancy at 3a site of the positive electrode before and after storage test

- Although the change of the degree of the disordering of Li and Ni ions was not large, the cation disordering of the degraded cells increased as the relative specific power decreased.
- The disordering would closely correlate with the degradation of the cell; this result corresponds to the previous reports by Abraham¹⁾ and us²⁾.

- 1) D. P. Abraham *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1450 (2003).
- 2) H. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources*, **174**, 380 (2007).

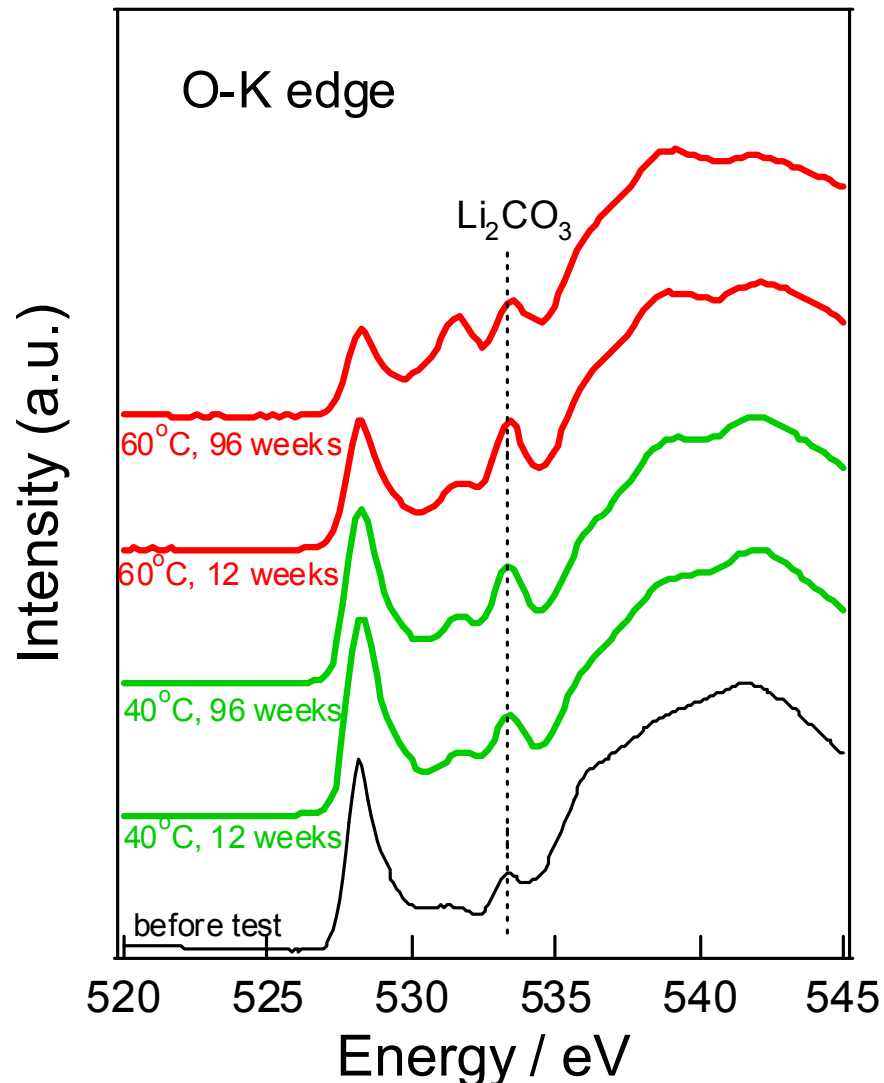
ref.) D. Mori, *J. Power Sources*, **189**, 676 (2009).

O K-edge XANES Spectra of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Positive Electrode BEFORE the STORAGE Tests



Before the STORAGE test, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ positive electrode at each SOC gave the almost same O K-edge XANES spectra in FY (bulk) and TEY (surface), and this means that there were little differences between bulk and surface; a strong peak at 528 eV, corresponding to oxygen in layered structure, appeared.

O K-edge XANES Spectra in TEY mode for $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Positive Electrode AFTER the STORAGE Tests (SOC 50%)



- ✓ The intensity of the peak corresponding to oxygen in layered structure (528 eV) decreased, and the peak intensity corresponding to oxygen in disordered structure (531 eV) increased with power fading.
- ✓ This result indicates that the surroundings of oxygen changed with the deterioration of the cell.
- ☞ Therefore, the loss of cation ordering in the layered structure was interpreted to proceed with the degradation of the cell.

ref.) D. Mori, *J. Power Sources*, **189**, 676 (2009).

まとめ — 1 / 2

○サイクル試験後の出力劣化した $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 系正極材料においては、

- 材料バルクの結晶構造や原子間結合距離 ($M\text{-O}$, $M\text{-M}$) の変化はほとんどない
- 材料バルク中の Ni や Co の価数の充放電サイクル中における変化、すなわちリチウム含有量に対する価数変化の相関も、サイクル試験前 及び 後においても違いはほとんど見出されない
- 他方、材料表面近傍において、 NiO とは異なる立方晶構造の生成が見出され、また、Ni の価数は出力劣化後においてむしろ初期状態よりも高くなることが分かった。
- これは、材料表面近傍にてリチウム欠乏型立方晶が生成していることを意味しており、それが出力劣化の一因であると考えられた。
- 保存試験においても、サイクル試験時の劣化挙動と同じ劣化挙動を示した。

まとめ - 2 / 2

- 1992～2001年のNSSプロジェクトにおけるEV用Li-ion電池開発では、負極として黒鉛、正極としてCo系を代替するNi-Co系及びスピネルMn系材料を用いて、高エネルギー密度の大容量Li-ion電池の開発に成功した。
- HEV用途には、出力に主眼がおかれ、主に負極材料を黒鉛から低結晶性炭素に変更して、高出力電池の開発に成功した。
- さらにエネルギー密度も要求されるプラグインHEV用途には、正極・負極とも新たな材料系の探索が始められている。特に、**低SOCでの出力特性の向上と高SOCでの寿命劣化の抑制**が大きな課題となっている。
- 本格的EVに向けては、電極活物質候補は多くなく、むしろそれら材料で有効に電池反応を起こさせるシステム構成開発が重要な課題となっている。

謝 辞

- 電池の劣化機構に関する研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）より委託された「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発（'02～'06）」及び「次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発（Li-EADプロジェクト; '07～'11）」において実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。
- 当該プロジェクトでの共通基盤技術開発の共同実施者である電力中央研究所及び日本自動車研究所、並びに試験用電池を供試頂いたプロジェクト参画電池メーカー（パナソニック・エナジー社、ジーエス・ユアサコーポレーション、日立製作所・日立ビークルエナジー・新神戸電機）、産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 齋藤喜康氏に深く感謝致します。
- SPring-8 でのXRD測定(BL02B20)、XANES測定(BL27SU)、そして硬X線PES測定(BL47XU)について関係各位に深く感謝します。

ご静聴ありがとうございました