

ニューサンシャイン計画におけるリチウム二次電池の開発状況

Development of Lithium Secondary Batteries in the New Sunshine Program

岩 堀 徹*

Toru Iwahori

1. はじめに

リチウム電池電力貯蔵技術研究組合 (LIBES) は、通産省工業技術院ニューサンシャイン計画のひとつである「分散型電池電力貯蔵技術開発」を、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) より受託し、平成4年度から10年間の計画で実施している。

このプロジェクトは、一般需要家において小規模な電池で夜間電力を貯蔵し、昼間に使用することにより電力負荷平準化に寄与する(1)家庭用等の電池電力貯蔵用の「定置型」、(2)運輸部門の省エネルギー・環境問題にも寄与する電気自動車用の「移動体用」の2種類のリチウム二次電池を開発することを目的としている。

プロジェクト開始の平成4年に制定された基本計画では、当時リチウム二次電池の技術的展望が不透明であったため、研究開発の視点は「上述の用途へのリチウム二次電池技術の蓋然性を検証する」ことにあったが、電池電力貯蔵や電気自動車のニーズの高まり、内外のリチウム電池技術の進展などを背景に、平成8年度末に基本計画が以下の方向で改訂された。

(1)電気事業や自動車産業のニーズに基づく実用化開発の原型として、採用可能な技術完成度の高い「定置型」、「移動体用」電池モジュールを開発する。

(2)安全性、リサイクルといった実用化が迫られた段階では避けて通れない課題への視点を追加する。

なお、改訂前後の研究開発計画を表1に示す。平成9年度現在、新基本計画における第2期大型化・モジュール電池開発の初年度として数100Wh単電池試作・性能把握を経て、2～3kWhモジュールの試作段階にあるが、平成4年度から平成7年度(8年度含む)の第1次中間評価を含む「第1期要素研究」、「新基本計

画における第2期大型化・モジュール電池開発」の2つに分け、主要な成果を述べる。

2. 第1期要素研究

分散型電池電力貯蔵技術研究開発の第1期は要素研究の開発として、表2の開発目標を設定し平成4年度より定置型(別称、長寿命型)の4電池系(コバルト系、金属系、炭素系、高分子系)、移動体用(別称、高エネルギー密度型)の4電池系(コバルト系、金属複合系、金属系、炭素系)で10Wh単電池開発を通しての技術的蓋然性検証を目標に開発に取り組み、それぞれ正・負極、電解質の高性能化・最適化、電極・電池構造の最適化などを図って、第1次中間評価を受けた¹⁾。

表3は第1期の中間目標値、表4、表5は中間評価結果を示すものである^{2)~4)}。なお充放電サイクルは平成9年9月時点のものを示した⁵⁾。中間評価では「定置型」における高分子系と「移動体用」における金属系ではサイクル寿命達成が困難であったが、その他の6電池系では10Wh電池でサイクル寿命達成の見通しが得られ、「定置型」(長寿命型)、「移動体用」(高エネルギー密度型)とも、それぞれの電池系の特徴を持った電池技術を確立しつつあり、この過程で大型化への展望も含めて、今後の課題も明らかにされており、技術開発は概ね順調に進んでいると判断された。その後の平成9年9月時のサイクル寿命結果はこの評価を立証している。

なお、高分子固体電解質、金属リチウム負極、難燃性・不燃性電解液など基本技術にブレークスルーが必要な技術は、要素技術の研究開発を重点的に実施する必要があると判断された。

平成8年度分も含め、第1期に得られた上記以外の主な研究成果を下記に示す^{2)~7)}。

①正極LiCoO₂の高容量密度化と充放電時の結晶構造の安定化をCo部のCo-Ni複合化によって両立させ、

* リチウム電池電力貯蔵技術研究組合 技術部部長
〒170-0013 東京都豊島区東池袋3-9-10 池袋FNビル8F

表1 研究開発計画

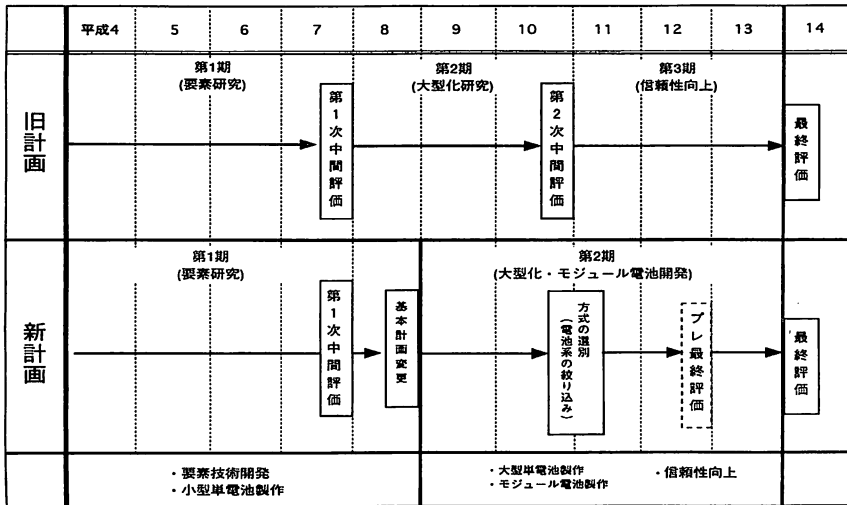


表2 分散型電池電力貯蔵技術開発の目標 (平成4年度設定)

種別	長寿命型	高エネルギー密度型
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	120	180
体積エネルギー密度 (Wh/l)	240	360
寿命 (サイクル)	3,500	500
エネルギー変換効率 (%)	90以上	85以上
その他	環境・安全の確保, メンテナンスフリー	

表3 第一次中間評価目標

評価項目	研究開発目標値		
	長寿命型 リチウム電池の研究	高エネルギー密度型 リチウム電池の研究	
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	100	120	
体積エネルギー密度 (Wh/l)	200	240	
サイクル寿命	700	300	
電池電力容量	10Wh級	10Wh級	
備考	充電時間	8時間以内	8時間以内
	放電レート	8時間率	5時間率
	サイクル寿命試験の放電深度	70%	80%
	サイクル寿命の寿命判定	定格容量の70%	定格容量の80%

LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂が高容量でかつ長寿命である可能性を見出した。

- ②負極黒鉛にAgを担持する手法を開発し、これにより集電性の向上の他、1000サイクルでも容量低下7%程度の極めて長寿命の負極技術の見通しを得た。
- ③「黒鉛」炭素負極に代わり「黒鉛・コークスハイブリッド」炭素負極を開発し、電解液との副反応を抑制し、1000サイクル以上の長寿命が望める事を示した。さらに放電電圧特性が緩やかな特性を持つことから耐過放電特性の向上も期待できるものである。
- ④高分子固体電解質系電池開発では、ゲル状電解質は

用いず、真正の全固体電池を指向し、負極もLi金属ではない炭素極を指向した。高分子電解質において直鎖状のポリマーをランダム共重合体とし、ポリエチレンオキシドの低分子ポリマーの添加や可塑化機能を有する支持塩の組み合わせ等により、60°Cで0.5mS/cm以上のイオン伝導度が達成可能となった。

- ⑤正極LiCoO₂にNi, Mgを微量添加することによって電子伝導性、熱安定性の向上を図ると共に大電流放電時の安全性対策として多層構造電極方式を開発中である。負極でも密着性の優れた炭素と高容量炭素を組み合わせ、多層構造にすることにより初期クーロン効率の大幅な向上が図れた。
- ⑥正極LiMn₂O₄のMnの一部をCo, NiおよびCr等で置換してサイクル特性を向上させる方法や置換せず無添加でもサイクル特性を向上させる方を見出した。
- ⑦金属Li負極での dendrite 生成抑制における化学的・物理的表面修飾の効果と役割の解明を進めた。
- ⑧正極LiNiO₂に微量のBを添加することにより170 Ah/kg 以上で300サイクル以上の寿命の見通しを得た。
- ⑨負極炭素として黒鉛化炭素の他、難黒鉛化炭素も移動体用や定置型用に適用可能な高容量密度を持つことや、黒鉛化炭素でも層間以外の空隙にリチウムが保持される機構を提示した。

3. 新基本計画における第2期大型化・モジュール電池開発

新たな基本計画では電池のユーザとなりうる電気事

表4 「定置型(長寿命)」第一次中間評価結果

材 料	項 目		コバルト系		金 属 系		炭 素 系		高 分 子 系	
		正 極 活 物 質		LiCoO ₂	LiCo _{0.95} Ni _{0.05} O ₂	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiCoO ₂	LiCo _{0.95} Ni _{0.05} O ₂	LiCo _{0.85} B _{0.05} O ₂
	負 極 活 物 質		黒鉛化MCMB		Ag担持黒鉛		天然黒鉛+コークス(4:1)		天然黒鉛	
	電 解 質		LiClO ₄ /EC+DME		LiPF ₆ /EC+DMC		LiPF ₆ /EC+DEC		LiBF ₄ /SPE(B)	
開 発 し た 電 池	電 池 形 状		折り畳み電極/積層角型		短冊電極/積層角型		円筒型		短冊電極/積層角型	
	電池寸法 (mm)	w	51.4		60		30φ		100	
		d	47.4		8.9				5.5	
		h	21.4	19.4	80				65	
	電池重量(g)		114	109.4	110	96.4	107	107	91.5	
	電池体積(ml)		52.1	47.5	42.7		45.9		45.3	
	定格容量(Ah)		3.47	3.5	3	3.28	2.9	2.98	0.695	
	放電平均電圧(V)		3.68	3.47	3.77	3.61	3.78	3.61	3.73	
	◎電池電力容量(Wh)		12.7	12.1	11.3	11.8	11	10.8	2.59	
	◎重量エネルギー密度(Wh/kg)		111	111	103	123	103	101	28.4	
◎体積エネルギー密度(Wh/l)		244	255	265	277	240	235	57.3		
◎サイクル寿命 充放電サイクル数 (平成9年9月現在)		500終了 (700達成)	700達成	700達成	700 達成	400 経過中	460経過中	10終了		

◎は研究開発目標項目

MCMB:メソフェーズカーボン小球体 EC:エチレンカーボネート DME:ジメトキシエタン
DMC:ジメチルカーボネート DEC:ジェチルカーボネート SPE(B):高分子固体電解質(B)

表5 「移動体用(高エネルギー密度型)」第一次中間評価結果

材 料	項 目		コバルト系		金属複合系		金 属 系		炭 素 系		
		正 極 活 物 質		LoCo _{0.98} Mg _{0.01} Ni _{0.01} O ₂		LiMn _{0.8} Co _{0.2} O ₄		銅添加LiMn ₂ O ₄ (銅5%)		LiNi _{1.07} B _{0.03} O ₂	
	負 極 活 物 質		複合表面処理した 鱗片状黒鉛+球状黒鉛		Ga+炭素	炭 素	Li金属(Ga微量分散: 6,000ppm)		難黒鉛 化炭素 (大阪カ ス製)	MCF	
	電 解 質		LiPF ₆ /EC+DMC+DEC		LiPF ₆ /EC+EMC		LiPF ₆ /EC+DME		LiPF ₆ /EC+EMC		
開 発 し た 電 池	電 池 形 状		長円渦巻き方式角型		円筒型		円筒型		巻き込み扁平方式 角型		
	電池寸法 (mm)	w	50		34φ		33.5φ		42		
		d	10						14.5		
		h	90						61.5		63.7
	電池重量(g)		90	120	121	107	73.4	76			
	電池体積(ml)		45	55.8		56.2		41.4			
	定格容量(Ah)		3	3.9		4.35		2.9→2.3	2.9		
	放電平均電圧(V)		3.77	3.78	3.8	3.1	3.57	3.66			
	◎電池電力容量(Wh)		11.3	14.7	14.8	13.5	8.21	10.6			
	◎重量エネルギー密度(Wh/kg)		126	123	122	132	112	139			
◎体積エネルギー密度(Wh/l)		251	263	265	240	198	256				
◎サイクル革命 充放電サイクル数 (平成9年9月現在)		300達成	150終了 (180経過 中)	300達成	41終了	300終了 (310達成)	300達成				

◎は研究開発目標項目 DEC:ジェチルカーボネート DME:ジメトキシエタン EMC:エチルメチルカーボネート MCF:メソフェーズピッチカーボンファイバー

業、自動車産業が実用化開発の原型として採用可能な技術完成度の高い「定置型」、「移動体用」の2~3 kWhモジュールを開発することを目的に開発目標を設定され、安全性、リサイクル、経済性の視点も加えられた⁸⁾。それらを表6、7に示した。また研究開発・評価体制も見直しがなされた。これまで産業技術審議会のエネルギー・環境技術開発部会の下の評価委員会、評価小委員会で行われた評価は別置される評価部会、

プロジェクト別評価委員会で行われる方向になった。さらに大型リチウム二次電池の安全性確保を重視し、電力等輸送・貯蔵分科会の下に新たにリチウム二次電池安全性問題検討小委員会が設置された。平成9年度現在の第2期研究開発体制を図-1に示した。新基本計画では、第2次中間評価が廃止され、その代わり、開発側の視点から平成10年度に「方式の選別」が予定されている。性能評価のための試験は第1次中間評価時

表 6 性能開発目標（新基本計画）

種 別	定 置 型	移 動 体 用
電 池	2 kWh級モジュール	3kWh級モジュール
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	120	150
体積エネルギー密度 (Wh/l)	240	300
出力密度 (W/kg)	—	400
サイクル寿命 (サイクル)	3,500	1,000
エネルギー変換効率 (%)	90	85
そ の 他	①安全性、サイクル特性確保のための電池制御・保護装置などを開発、設置すること。 ②環境への安全性、リサイクルに配慮すること。	①安全性、サイクル特性確保のための電池制御・保護装置などを開発、設置すること。 ②環境への安全性、リサイクルに配慮すること。 ③電気自動車における使用環境下での諸特性（温度特性、振動特性、走行モードを踏まえた充放電特性など）を満足すること。

表 7 経済性目標（新基本計画）

定 置 型	移 動 体 用
電池の大量生産時において、需要家電料金の昼夜間格差などから、20kWh級の家庭用電池電力貯蔵装置の設置コストを賄うことが見通せる電池コスト水準を目標とする。	電池の大量生産時に於いて、45kWh級の電池システムを搭載した電気自動車が、全寿命を走行した場合の深夜電力料金などと、同じ走行距離をガソリン自動車で行った場合の燃料費の差額から電池コストを賄うことが見通せることを目標とする。

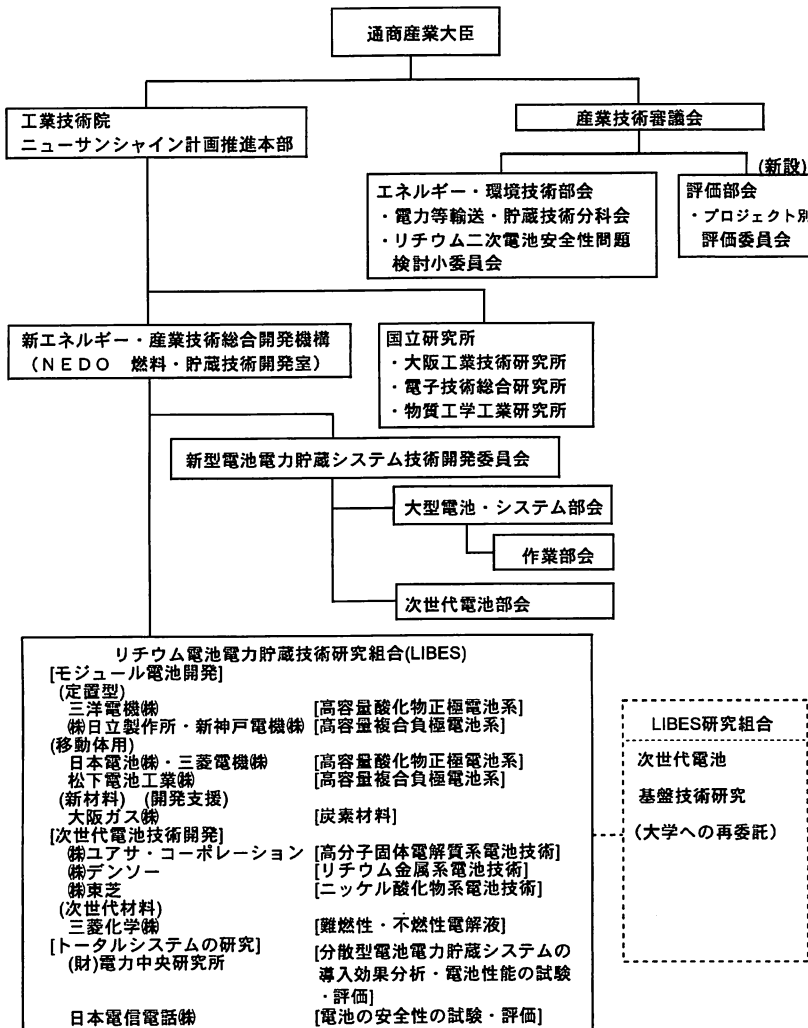

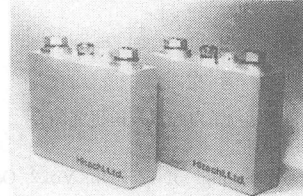


図-1 研究開発体制

表8 開発中の数100Wh級単電池の設計例

定置型

250Wh級単電池		高容量酸化物正極電池系	
			電池形状
	電池容量	250Wh級	
	電池電圧 (V)/容量 (Ah)	3.6/70	
	重量 (kg)	2.27	
	寸法 (mm)	Φ64 × H353	
	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	110	
	体積エネルギー密度 (Wh/l)	220	
	正極材料/負極材料	LiCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₂ /ハイブリット炭素	
	電解液	LiPF ₆ /EC + DEC	
200Wh級単電池		高容量複合負極電池系	
			電池形状
	電池容量	200Wh級	
	電池電圧 (V)/容量 (Ah)	3.8/55	
	重量 (kg)	2.1	
	寸法 (mm)	w163 × L43 × H130	
	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	100	
	体積エネルギー密度 (Wh/l)	230	
	正極材料/負極材料	LiMn ₂ O ₄ /銀担持黒鉛	
	電解液	LiPF ₆ /EC + DMC	

移動体用



360Wh級単電池		高容量酸化物正極電池系	
			電池形状
	電池容量	360Wh級	
	電池電圧 (V)/容量 (Ah)	3.8/100	
	重量 (kg)	2.7	
	寸法 (mm)	w130 × L50 × H210	
	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	138	
	体積エネルギー密度 (Wh/l)	288	
	正極材料/負極材料	LiCo _{0.98} Mg _{0.01} Ni _{0.01} O ₂ /混合黒鉛	
	電解液	LiPF ₆ /EC + DMC + DEC	
300Wh級単電池		高容量複合負極電池系	
			電池形状
	電池容量	300Wh級	
	電池電圧 (V)/容量 (Ah)	3.8/100	
	重量 (kg)	2.9	
	寸法 (mm)	Φ65 × H410	
	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	130	
	体積エネルギー密度 (Wh/l)	280	
	正極材料/負極材料	LiMn ₂ O ₄ /C	
	電解液	LiPF ₆ /EC + EMC	

表9 開発中の単電池初期性能一覧表

円筒型	LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂ /黒鉛・コークスハイブリット	250Wh級	110Wh/kg, 220Wh/l
角型	LiMn ₂ O ₄ /Ag担持黒鉛	250Wh級	100Wh/kg, 230Wh/l
長円筒型	LiCo _{0.98} Mg _{0.01} Ni _{0.01} O ₂ /混合黒鉛	360Wh級	129Wh/kg, 288Wh/l
円筒型	LiMn ₂ O ₄ /黒鉛	340Wh級	107Wh/kg, 251Wh/l

の提言に基づき、中立性の確保の観点から(株)電力中央研究所が分担することになった。また、新たにLIBESには、日本電信電話(株)が加入し、安全性評価のための試験を分担することになった。第2期において高エネルギー型電池開発は、実用化を指向する「モジュール電池開発」と「次世代電池技術開発」とに区分して重

点化して開発することとなった。「モジュール電池開発」は「定置型」と「移動体用」の2種類について、各々2グループが開発を担当しており、その中には2企業間の共同開発も含まれている。「定置型」の「高容量酸化物正極電池系」はニッケル・コバルト酸化物正極/黒鉛・コークスハイブリット負極の電池系を指

向し、「高容量複合負極電池系」ではマンガン酸化物正極／銀担持黒鉛負極の電池系で主に大型化開発を行っている。「移動体用」の「高容量酸化物正極電池系」ではニッケル・コバルト酸化物正極／混合黒鉛負極の電池系を指向し、「高容量複合負極電池系」では、マンガン酸化物正極／黒鉛負極の電池系で大型化開発を行っている。「炭素材料」を担当する大阪ガス㈱は炭素材料をモジュール電池開発担当会社に供給する「開発支援」の役割を担っている。

「次世代電池技術開発」は本プロジェクトの期間内では実用化は困難なものの、全固体でLi金属負極を用いず炭素負極の「高分子固体電解質電池」や有機溶媒電解液の代替として「難燃性・不燃性電解液」を目指して研究に取り組んでいる。「ニッケル酸化物系電池技術」は現在、「次世代電池技術開発」に区分されているが、「電池安全性技術」の確立に重点を置いた研究開発を進めており、モジュール電池開発の共通技術としての開発支援の役割も期待されている。「リチウム金属系電池技術」は「デンドライト抑制」、「充放電効率向上」の2大難題を解決すれば、高エネルギー密度電池の可能性があるので研究開発を行っている。次世代電池技術開発に関連して、LIBESから大学への基盤技術研究の再委託も行っている。

「トータルシステム研究」は導入方策の検討、導入効果の分析の他、前述の通り、評価のための試験実施を分担する事とし、試験設備の整備も着々と進められている。

最後に現在の研究開発状況の一端を紹介する^{9)~12)}。表8は「定置型」、「移動体用」の各々2電池系における数kWhモジュール電池の構成単電池の大きさに相当する200~360Wh単電池の設計例である。表9には、試作した単電池の初期性能の一例を示した。例えば、長円筒型360Wh級電池で129Wh/kg、288Wh/lとこの大きさでは、内外でトップレベルのエネルギー密

度を達成している。また、エネルギー密度以外の性能値ではサイクル寿命に関して、長円筒型360Wh単電池で300サイクル以上を経過中であり、出力密度では2種類の単電池においてDOD75%条件で500W/kgが得られている。以上の値は研究開発途上の一例に過ぎず、日進月歩、研究開発が進んでいる。現在、単電池の試作・性能把握を行いつつ、4電池系とも、2~3kWhモジュールが試作できる段階にあるといえる。

本解説を纏めるに当たり、委託元のNEDOに感謝致します。

参考文献

- 1) 工業技術院；分散型電池電力貯蔵技術研究開発，中間評価報告書(1996年9月)。
- 2) H. Ikeya et al., Proceedings of EVS-13, Vol.2, Osaka, Japan,(1996), 643~648.
- 3) J. Aragane et al., J. Power Sources, Vol.68, No. 1(1997), 13~18.
- 4) 桑原；化学工業，1月号(1997)，27~39.
- 5) 今田；「新型電池電力貯蔵システムの技術開発状況」，第17回事業報告会，燃料・貯蔵技術分科会，(1997年9月)，新エネルギー・産業技術総合開発機構，35~44.
- 6) H. Momose et al., Abstract No.208, The 1997 Joint International Meeting of the ECS and the ISE, Paris, Vol. 97-2, (1997), 251.
- 7) S. Yositate et al., Abstract No. 154, The 1997 Joint International Meeting of the ECS and the ISE, Paris, Vol. 97-2, (1997), 181.
- 8) 工業技術院ニューサンシャイン計画推進本部；「分散型電池電力貯蔵技術」研究開発基本計画補足資料，(1997年3月)。
- 9) リチウム電池電力貯蔵技術研究組合；パンフレット，(1997)他。
- 10) 前田，他；第38回電池討論会講演要旨集，1B01，(1997)，181~182.
- 11) 堀場，他；第38回電池討論会講演要旨集，1B02，(1997)，183~184.
- 12) 吉田，他；第38回電池討論会講演要旨集，1B03，(1997)，185~186.