

「高圧力による低エントロピー誘導の二次電池」

兵庫県立大学工学研究科 前田 光治

1 研究の背景と目的

世界的なエネルギー事情の逼迫する中で、エネルギー貯蔵の重要になっている。太陽光、風力発電は時々刻々の気象に支配されて普及が遅れ、夜間電力は家庭の温水器への普及が始まったばかりである。電気自動車は、蓄電器の電気容量、耐久性、高速充電が要求される。このような中で高性能の充放電ができる二次電池の開発は最も重要な課題である。二次電池の充電量や劣化は電極に依存し、充放電により電極表面における緻密な結晶核発生や成長が維持されなければならない。超高圧力下においては、エントロピーが減少し、より多く体積が減少する方向に反応が進むため、結晶核発生や結晶成長においては、緻密で、格子欠陥の少ないものが得られ、かつ液相中の二次核発生も抑制できることが本質である。現在、市販の二次電池には、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池が主流である。ここでは、各種二次電池の充放電性能に及ぼす高圧力の影響を検討した。

2 研究方法・研究内容

本研究で使用した高圧力装置を図1に示す。この高圧力装置は水圧で0.1-500MPa程度まで加圧できるもので、試作用の鉛蓄電池から市販のニッケル水素電池やリチウムイオン電池まで対応できるように改良した(図2)。電池の充放電特性を計測するため、最大電流3Aの電源装置GS610(Yokogawa Co.)を用い、多機能な制御プログラムを用いて、PCで充放電サイクルを行った。なお、リチウムイオン電池に関しては、高圧力下で充放電するための安全性を確保できないため、高圧力再生特性を検討した。

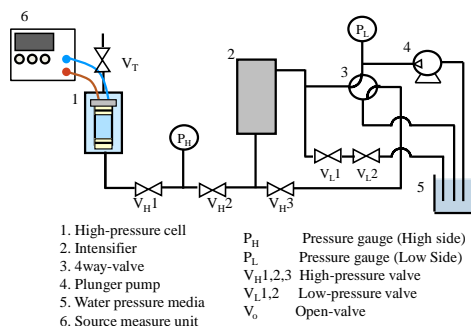


図1 高圧力装置

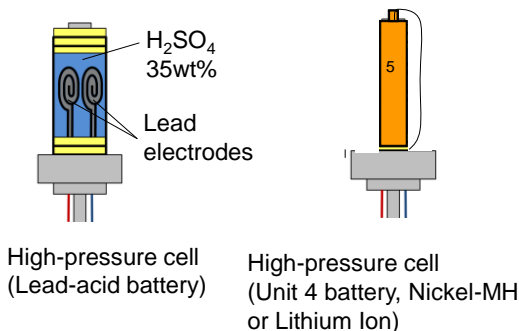


図2 高圧力容器内の各種電池

**鉛蓄電池**：初期化成、高速充電性能、耐久性能、容量増加二次化成性能、電気量保持性能において高圧力が有効に作用することをすでに明らかにしている。ここでは、高圧力効果の本質である低エントロピー作用を明らかにするため、鉛蓄電池の正極負極の活物質（硫酸鉛）のSEM観察を行い、結晶粒度に関する高圧力の影響を定量化した。

**ニッケル水素電池**：単4型の750mAh容量の市販ニッケル水素電池を用い、圧力媒体を窒素ガスに変更して、3MPaまでの高圧力下で高速充放電(3000mA)を試み、耐久性能を測定した。また、電池の再生技術としての高圧力の効果についても実験的に検討した。

**リチウムイオン電池**：単3型の840mAh容量の安全回路付きリチウムイオン電池(KeepPower社)を用い、高速(3000mA)で充放電を繰り返す一次劣化プロセス、常圧力下と高圧力下での長時間放置による再生プロセス、再度高速(3000mA)で充放電を繰り返す

二次劣化プロセスの実験を行い、高圧力再生効果について検討した。

### 3 研究成果

#### 鉛蓄電池(2V)

3mA の速度で充放電を繰り返した鉛電極上の硫酸鉛の粒度を常圧力下のものを図3、高圧力 10MPa 下のものを図4に示す。電流値が大きくなると硫酸鉛の粒度が大きくなり、高圧力下では若干小さくなるのがわかった。また、負極の方が硫酸鉛の成長が大きいこともわかった。このSEM 写真から各操作条件での成長速度Gと核発生速度Bを求めてみた。図5に示すように、電極を工業晶析装置として捉えれば、個数収支式から成長速度Gと核発生速度Bが求まる。図6に常圧力下と高圧力下の成長速度Gと核発生速度Bの電流との関係を示す。高圧力下では成長速度が抑制され、正極と負極の硫酸鉛結晶の粒度がバランスされ、低エントロピーで電池性能が高く維持されるものと考えられる。

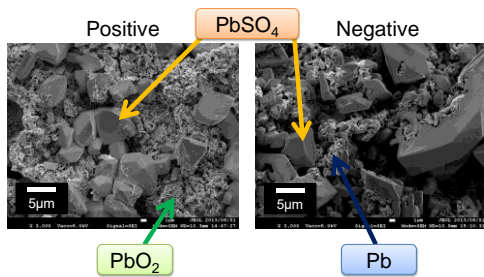


図3 常圧力下の電極上の硫酸鉛結晶

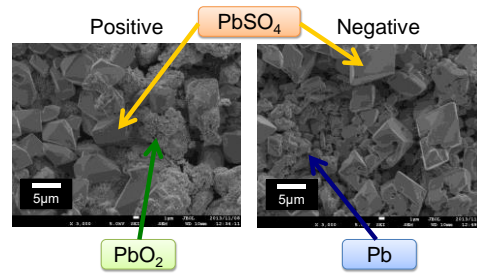
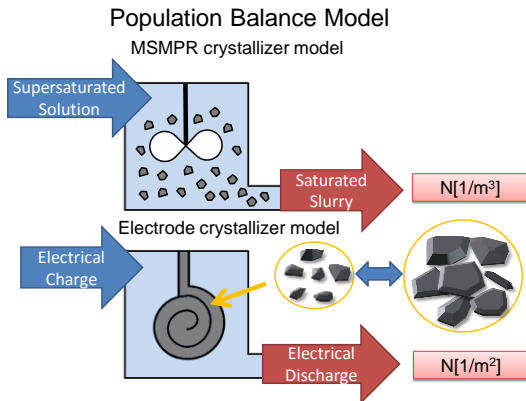


図4 圧力 10MPa 下の電極上の硫酸鉛結晶



The population balance equation

$$\ln n = \ln \left( \frac{B}{G} \right) - \frac{L}{G\tau}$$

MSMPR crystallizer

Electrode crystallizer

n : Population density [1/m<sup>4</sup>] n : Population density [1/m<sup>3</sup>]

B : Nucleation rate [1/s m<sup>3</sup>] B : Nucleation rate [1/s m<sup>2</sup>]

G : Growth rate [m/s] G : Growth rate [m/s]

L : Particle Size [m] L : Particle Size [m]

τ : Residence time [s] τ : Charge-discharge time [s]

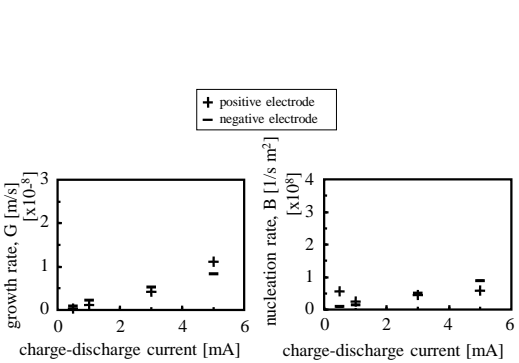
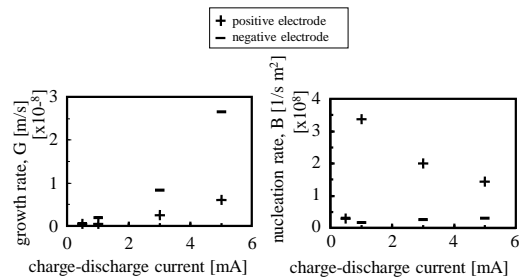


図5 電極上の晶析モデル

図6 硫酸鉛結晶の成長速度と核発生速度

### ニッケル水素電池(1.2V)

図7に示すように3000mAの高速充放電では、120-130回程度の寿命になることがわかる。この電池に加圧しながら高速充放電を行ったところ、1MPa程度でも約80%寿命が延長し、3MPaでは3倍弱の長寿命になることがわかった。この実験では、電池の制限であまり高圧力にできなかったが、正極の水酸化ニッケルあるいは負極の水素吸蔵合金が低エントロピーにシフトして、初期電極状態が維持されたものと考えられる。

高圧力が充放電時のみに効果があるものかどうかを検討するために、常圧力下の充放電操作を途中で中止し、2MPa、2hの加圧再生操作を行った後、再度常圧力下の充放電操作を続けた結果を図8に示す。途中の加圧再生操作の効果で寿命が延び、高圧力による低エントロピー化で自己回復されたことが示唆された。

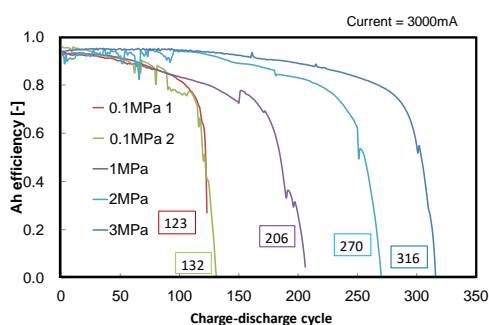


図7 充放電回数に対する圧力の影響

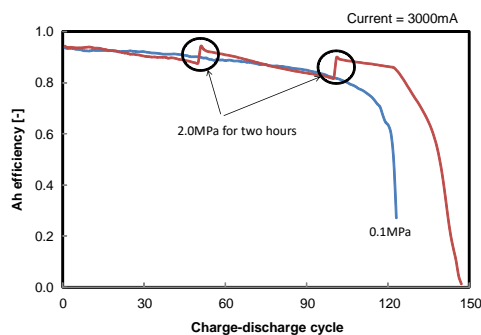


図8 高圧保持による長寿命化

### リチウムイオン電池(3.7V)

日本では、リチウムイオン電池は一般の乾電池より電圧が高いため、乾電池規格の製品は入手困難であるが、世界基準としては入手である。リチウムイオン電池は、他の二次電池と違い、充放電時に電極上の結晶化を伴わず、リチウムイオンの電解質中の分極のみとなる。リチウムイオン電池の高速充放電(3000mA)による一次劣化プロセスでは、1000サイクル以上でも充電効率20%までしか低下しない高寿命であることがわかった。この劣化したリチウムイオン電池を常圧保管しても200サイクル程度は充電効率30%で使用できることがわかった。常圧保持の代わりに、高圧力保持によるリチウムイオン電池の再生操作の結果を図9に示す。高圧力3MPa下で保持した電池の劣化速度が遅くなることがわかった。しかし、鉛蓄電池やニッケル水素電池のように電極上の結晶化を伴う電池と比べて、リチウムイオン電池での低エントロピー化は明らかにならず、今後、さらに検討が必要になる。

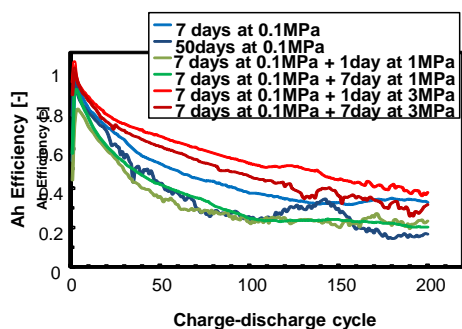


図9 劣化リチウムイオン電池の高圧力保管による影響

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

現代社会において二次電池は不可欠な電気エネルギー源である。これまで、二次電池の全般的な性能向上に対して材料開発が主流であり、現在も開発が続けられているものと思われる。しかし、すべての二次電池は常圧・常温で作用するものという一般概念から離れて高圧力環境をイメージすれば、高圧力操作で革新的性能向上が期待できる。

#### 参考論文

前田光治, 高圧力晶析の二次電池への応用, 化学工学, 79, 896-900(2015)

K. maeda et al., Application of Industrial Crystallization Model for Charge - Discharge Cycle of Lead- Acid Batteries at High Pressure, J. Chem. Eng. Japan, 48, 815-820(2015)