

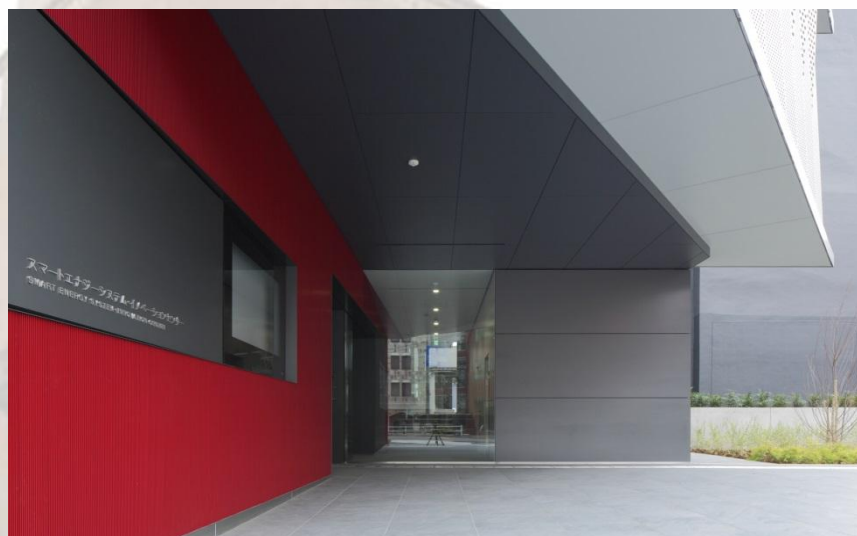
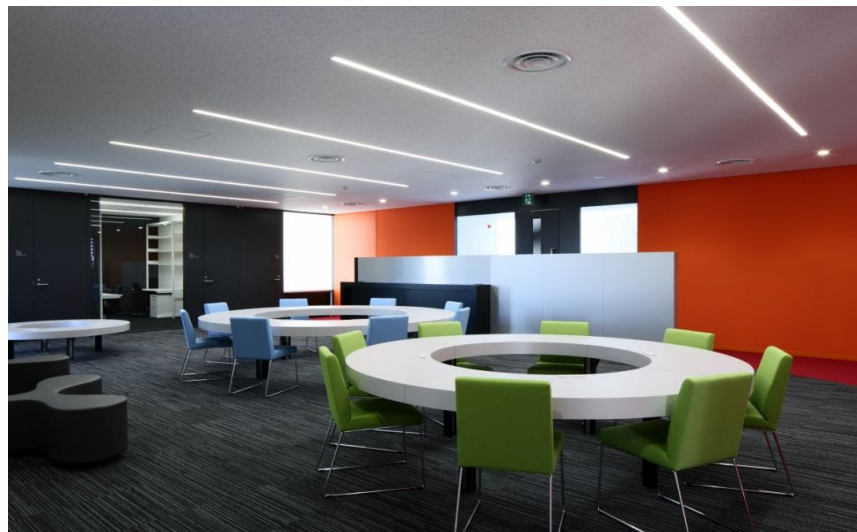
早稲田大学の電池研究開発

早稲田大学 門間研究室

スマートエナジーシステムイノベーションセンター



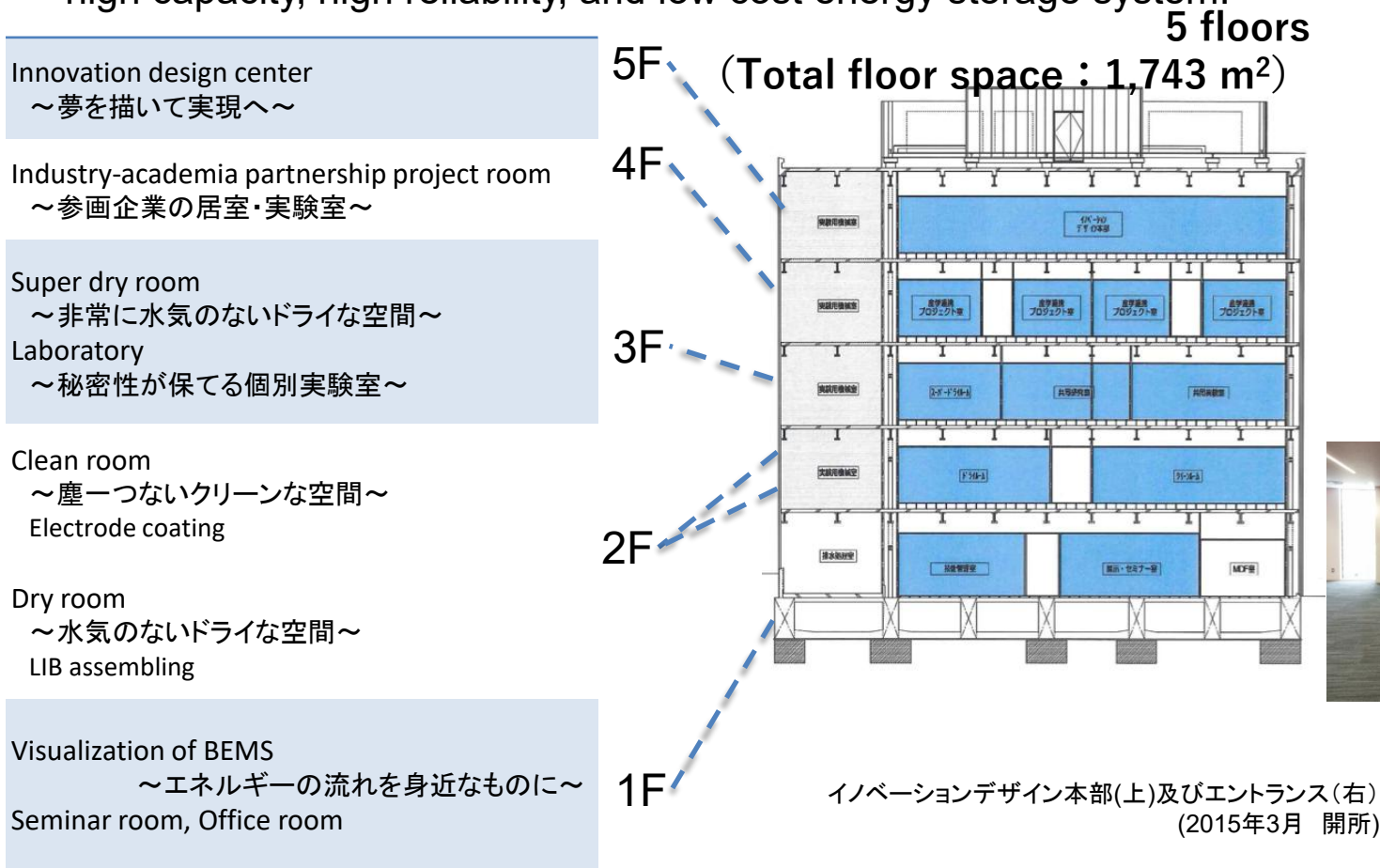
◆ Smart Energy System Innovation Center





Smart Energy System Innovation Center

- Established research environment for new battery materials R&D and material and performance evaluation.
- Aim to realize safe and comfortable life in network society with low cost by collaborating among industry-government-academia researchers
- Develop active research activities since 2015 as a center of industry creation for development of high capacity, high reliability, and low cost energy storage system.



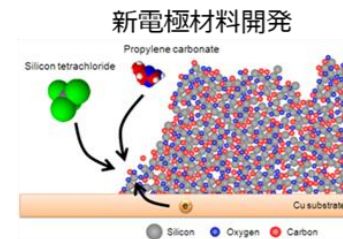


早稲田大学 スマートエネルギーセンター

負極・正極・電解質

- ・ NEDO RISING リチウムイオン蓄電池 (LIB)
 - 劣化標準モデルの作成
- ・ 文部科学省 特別推進研究
 - 電気化学デバイス工学の確立と深化
- ・ 文部科学省 ALCA : シリコン負極
 - 高容量化、高サイクル寿命化

電気化学ナノテクノロジーを用いた新材料の創成



新規材料も即座にセル組み

電池性能におよぼす
統合技術、システム最適
化の影響

← Semi mass-production | Lab. Manufacture →



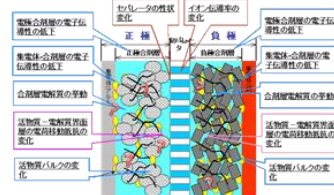
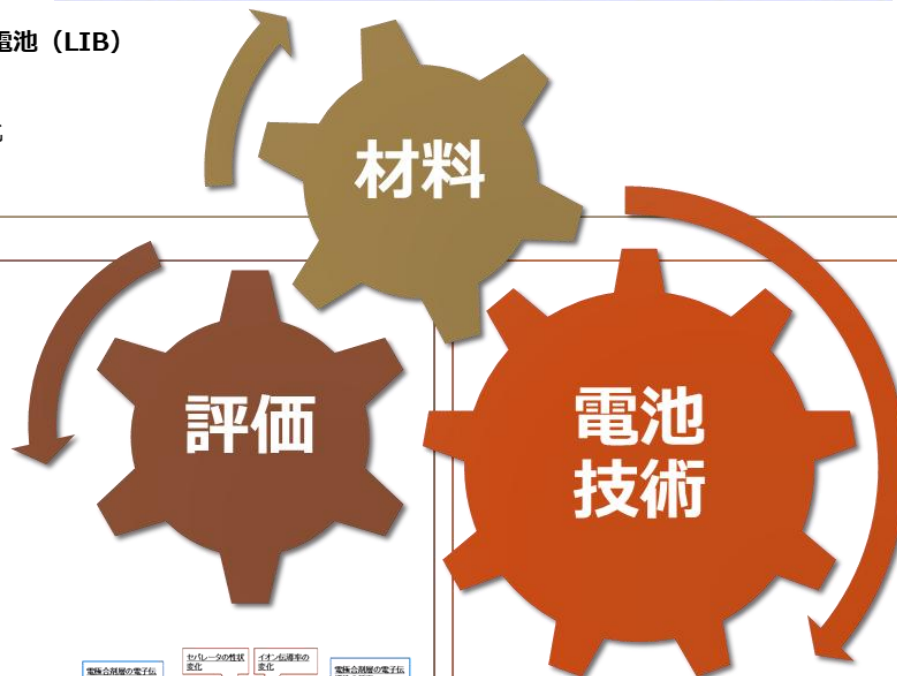
Supply air D.P. < -95 °C

- ・ 文部科学省 国際イノベーション
 - 最先端材料による電池工場
- ・ NEDO 安全・低コスト蓄電池システム開発
 - 中型セルの安定供給
- ・ 文部科学省 ALCA:電池技術
 - 最先端材料によるセル化すり合わせ、中型セル試作

材料・システムに フィードバック

インピーダンス測定による 非破壊解析技術

- ・ NEDO RISING
 - LIB劣化検出に最適な等価回路設計
- ・ NEDO 安全・低コスト蓄電池システム開発
 - 矩形波インピーダンス法による診断
- ・ 文部科学省ナノテクプラットフォーム
 - 最先端材料の交流インピーダンス解析を受託
- ・ 文部科学省ナノテクプラットフォーム
 - 最先端材料の交流インピーダンス解析を受託
- ・ 埼玉県 新産業推進事業補助金
 - エコタウンの実現に向けた定置用蓄電池
次世代運用システムの実用・実証



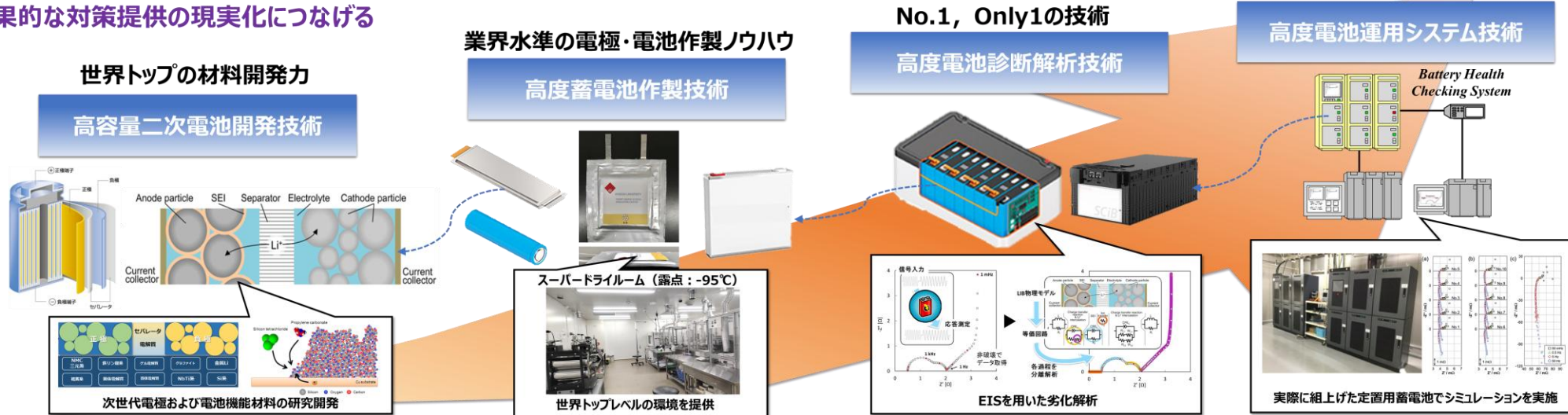
Degradation factors of LIBs



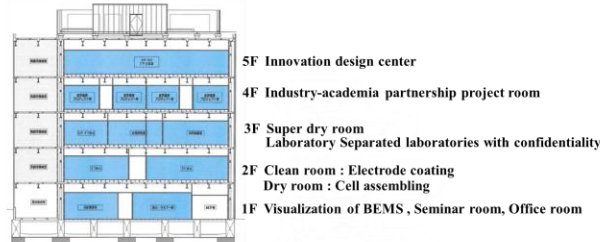
早稲田大学の強み：先端電池研究開発の優位性

《早稲田大学の電池研究》

安全性の高い高性能革新電池の早期実現と、事故発生前に使用停止するための高度電池診断技術を有し、安全・安心なセンシング、データ相互転送、効果的な対策提供の現実化につなげる



■ スマートエナジーシステム・イノベーションセンター



- **スマートエナジーシステム・イノベーションセンター (SEnS IC)** は、2015年に開設され、これまで次世代電池研究を産官学連携のもと推進してきた。通称“電池ビル”と呼ばれる本センターは、次世代のエネルギー・蓄電池を開発、試作して世に問うための世界的拠点を目指している。
- 実際にリチウム二次電池の作製が可能なスーパードライルームが完備されており、国内の大学でこのような設備を持ったのは、早稲田大学が初となる。二次電池の研究をしている大学は珍しくないが、実験で優れたデータが出て、その数値が実用化されたときにも維持できるとは限らない。そのため研究段階から、実用化を想定した電池試作プロセスが重要となる。
- 近年、電池用材料等の企業から電池作製プロセス評価に対するニーズが高く、SEnS ICの活用が急速に増加している。



早稲田大学の強み：製品に近い電極・電池作製プロセス

《電池作製プロセス》



《作製できる電池のラインナップ》

← Semi mass-production | Lab. Manufacture →

Type	Laminate	Cylinder	Laminate	Laminate	Coin
Capacity	～10 Ah	1～3Ah	～1.5 Ah	～100 mAh	～2.5 mAh
Electrode size	70 mm × 70 mm 70mm × 140 mm	60 mm × 800 mm	70 mm × 70 mm	70mm × 30～70mm	18 mm φ
Number of electrodes	Several tens of pairs	1 pair	A dozen of pairs	1 pair	1 pair
Coating	Both sizes	Both sizes	Both sizes	One side	One side

電池系	リチウムイオン	リチウム硫黄	全固体	Naイオン	水溶液系
正 極	NCM, LFP等	硫黄			Ni系, Mn系
負 極	グラファイト, Si等	金属Li			亜鉛, 水素吸蔵合金

合剤電極用バインダー、集電箔、セパレータ、金属タブ、電解液、ラミネートフィルム等電池系に合わせて対応可能



早稲田大学 電池試作設備



クリーンルーム（電極作製）



スーパードライルーム（ラミネートセル）



グローブボックス（コインセル）



電池評価・共同実験室



写真奥：電極測定用グローブボックス2双
写真手前：電極解体用グローブボックス2双

GB直結インピーダンス解析装置





早稲田大学 電池試作設備

- ・ラミネート型 (70 × 70~140mm) 電池作製 **2** 施設
 - ・円筒型 (18650~26800) 電池作製 **1** 施設
- スーパードライルーフ
給気露点温度-95℃

■ラミネート電池作製施設(各43m² × 2)
(自動積層施設/手動積層施設)



■円筒型電池作製施設(71m²)
(群構成機)





← **Semi mass-production | Lab. Manufacture** →

	Laminate type	Cylinder type	Laminate type	Laminate type	Coin type
					
Capacity LiCoO ₂ /C	~5 Ah	2~3Ah	~1.5 Ah	~75 mAh	~2.5 mAh
Electrode size	70 mm × 70 mm 70mm × 140 mm	60 mm × 800 mm	70 mm × 70 mm	70mm × 30~70mm	18 mm φ
Number of electrodes	Several tens of pairs	1 pair	A dozen of pairs	1 pair	1 pair
Coating	Both sizes	Both sizes	Both sizes	One side	One side

Enable to research on LIBs comparable to industries by introduction of automatic LIB manufacture and organization of R&D human resource.



日経エレクトロニクス

大型セルや円筒型セルは、
「驚くほど軽い」

大型や円筒型セルは「驚くほど軽い」

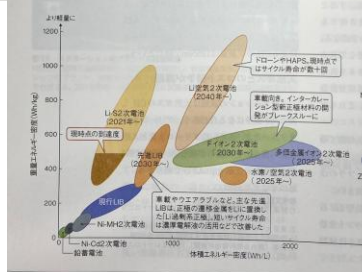
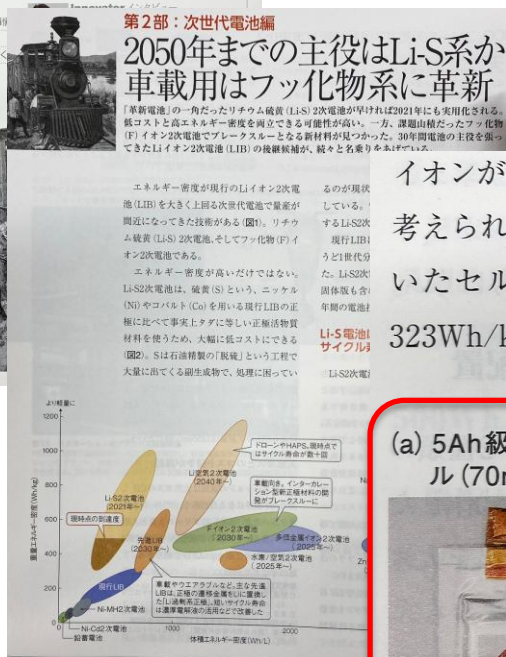
これらの研究成果の幾つかを統合して、実利用に近いLi-S2次電池セルの開発を目指

イオンが付くブリッジ構造が寄与していると考えられる(本誌推定)。外装材の重さを除いたセル当たりの重量エネルギー密度は323Wh/kgと、現行LIBを上回る。

(a) 5Ah級の中型ラミネートセル (70mm×70mm)

(b) 円筒型セル (Li-S2次電池とパナソニックのLIB)

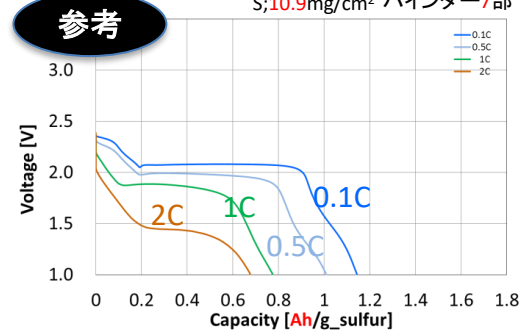
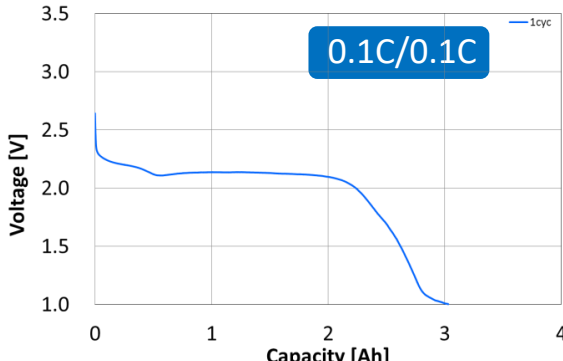
図8 5Ahの高容量Li-S2次電池も試作
早稲田大学 逢坂研究室が試作した高容量型セルや円筒型セル。容量5.2Ahのラミネートセルは、寸法が70mm×70mmで重量エネルギー密度が301Wh/kg (a)。電解液にグライム系溶媒(G1+G3)を用いている。18650型(直径:18mm、長さ:65mm)の円筒型セルは、同容量の従来型LIBと比べて重さが約2/3と軽量ではあるが、出力電圧が2Vと低いため重量エネルギー密度は同程度である (b)。(写真:日経クロステック)





早稲田大学の研究開発の取り組み

3Ah級 18650 円筒型 Li硫黄電池

メーカー	セル容量 (Ah)	セル重量 (ケース・キャップ除く) (g)	重量エネルギー密度 (ケース・キャップ除く) (Wh/kg)
Panasonic 18650 $\phi 18.15\text{mm}$ 	2.9	36.6	285
Waseda 18650 $\Phi 17.95\text{mm}$ 	3.0	20.6	295
特 性 3.30V-1.0V 	■ 容量; 3.03 Ah (1110 mAh/g-S) ■ 重量エネルギー密度; 295 Wh/kg ■ 体積エネルギー密度; 367 Wh/l 		

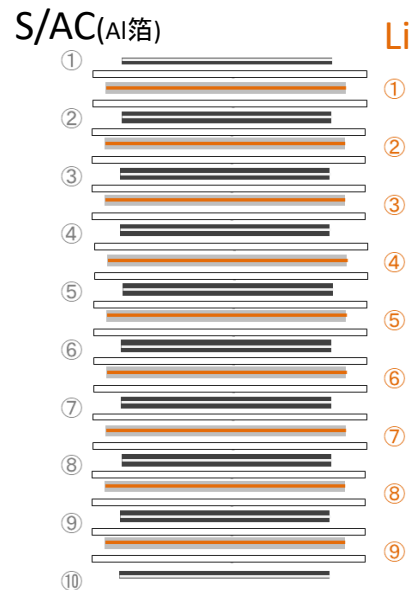


早稲田大学の研究開発の取り組み

7Ah級 ラミネート型 (7cm × 7cm) Li硫黄電池

■ 7Ah級 ラミネート

- ・正極: S/AC : 導電助剤 : バインダー = 92.5 : 4 : 3.5 (10積層)
- ・負極: 100 μ m Li金属
- ・電解液: LiTFSI:SL:HFE = 1 : 2 : 2
- ・セパ: ユーポア



セル厚み ; 約4.6mm

i-Pad型 Li-S電池 ; 60Ah

(17.4cm × 25cm × 4.6mm)

■ 充放電サイクル

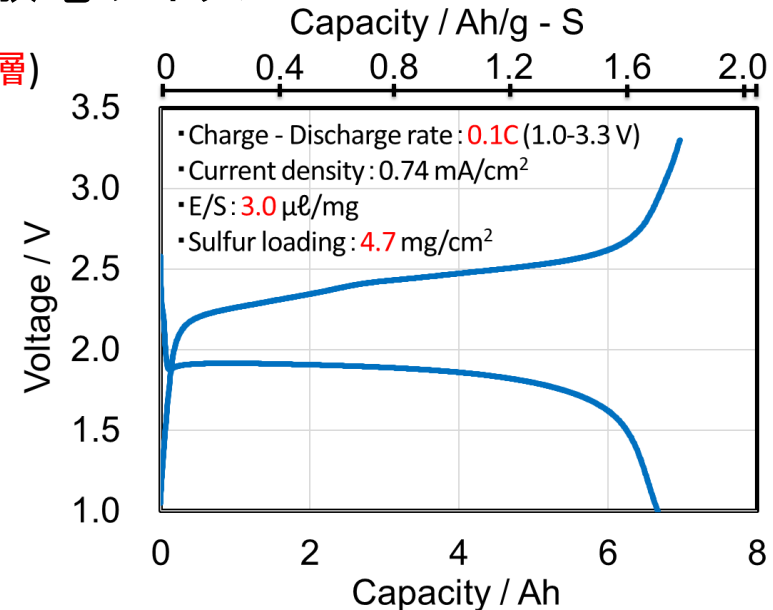


Fig. Charge-Discharge curves of 5 Ah class large scale Li-S laminated cell (70 mm × 70 mm, dual - sided × 8, single - sided × 2).

- C/D rate : 0.1C (0.74mA/cm²)
S : 4.7 mg/cm² (片面), E/S : 3.0 μ ℓ/mg
- 容量 : 6.7 Ah (1632 mAh/g-S)

- 重量エネルギー密度 (実重量) : 331 Wh/kg
重量エネルギー密度 (Li; 60 μ m換算) : 351 Wh/kg



早稲田大学の研究開発の取り組み

Li硫黄, Li金属電池/ラミネート型、円筒型セル

Hot News ホットニュース

早大と日立金属が超軽量電池 509Wh/kgで低Coも実現

正極活物質は元素Xで大幅に安定化

早稲田大学 理工学術院 名誉教授で、同大学 ナノ・ライフ 創研研究機構 特任研究教授・名誉機構長の逢坂哲氏の研究室は2022年11月、重量エネルギー密度509Wh/kgと高い金属リチウム(Li)負極電池の試作に成功した(図1)^(注)。

これは既存の電気自動車(EV)で用いられている蓄電池セルの2倍弱のエネルギー密度である。同じ容量で比較すると超軽量電池となる。特に、空飛ぶ通信基地局(High

Altitude Platform Station: HAPS)やドローン、空飛ぶクルマ(electric Vertical Take-Off and Landing: eVTOL)にとって朗報といえる。

3元系正極に元素Xを添加

この電池は負極活物質に金属Li、正極活物質に日立金属が開発した高ニッケル(Ni)、低コバルト(Co)の3元系材料「NCMX9.00.30.7」を用いている。表記の意味は、Niの組成比が90%、Coが同3%、マンガ

ン(Mn)が同7%、さらにこれに非公開の元素Xを微量加えたというもの(図2)。Coの使用量が少ないことなどで、電池製造時の温暖化ガスの排出量低減にも大きく貢献するという。

ただし、3元系材料は一般に、Niの組成比を高めると高電位化し、電池容量を高めやすくなる一方で、Coを減らすと材料としての熱的な安定性が低下する課題がある。日立金属によれば、この材料はその課題を大きく改善できているという(図3)。

具体的には、従来のNi90%、Co3%の3元系材料の場合、100回充放電を繰り返すと容量が初期値の60%前後まで低下するのに対し、今回の材料は約90%を維持した。これは広く実用化されているNiが80%、Co15%の3元系材料と同水準だ。安定性の低下を防げた理由として日立金属は、添加した元素Xが正極材料粒子の表面を覆っており、それが充放電に伴う粒子形状の変形や崩壊などを防いだとする^(注2)。

正極の厚膜化も実現

早稲田大学の逢坂氏によれば、今回のセルの高い重量エネルギー



図1 早稲田大学が試作した金属Li負極電池のイメージ
当初は右のラミネートセルを想定。写真の電池の正極の寸法は7cm×7cmだが、実用化時には10cm×10cmにする計画(写真:日経エレクトロニクス)

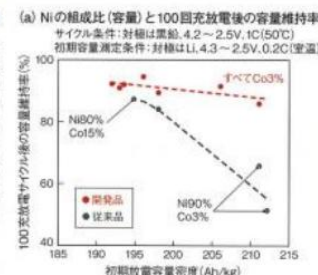
Sources of innovation 日経エレクトロニクス NIKKEI ELECTRONICS

1 2023
January

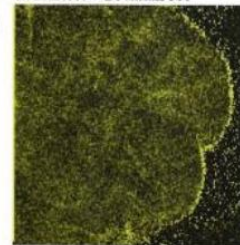
図2 日立金属が開発した高Ni低Coの正極材料NCMX9.00.30.7
(写真:日立金属)



図3 添加元素Xが安定化に大きく貢献
日立金属の新しい正極材料(赤い字やプロット、点線)と従来の正極材料との100回充放電後の容量の比較(a)。横軸のCapacity(容量)は、主にNiの組成比を変えることで変わる。NCMX9.00.30.7のエネルギー分散型X線分光法(EDX Mapping)を用いた電子顕微鏡写真(b)。黄色の点が添加元素Xで、正極材料の粒子を覆う形になっている(図と写真:日立金属)



(b) 正極材料の電子顕微鏡写真



密度は正極材料だけでなくバインダーや有機溶剤も工夫したことで実現できたという。具体的には、バインダーと有機溶剤の量を正極がひび割れない範囲で低減。さらに、乾燥条件やスラリーの粘性を最適化することで、正極層の膜厚を厚くできたとする。これはエネルギー密度の向上に直結する。

HAPSの条件クリアに自信

今回のセルとしての充放電サイクル寿命は未評価だが、正極材料の熱的安定性が高いこともあり、「HAPSに使うための条件クリアは

注1) 試作したセルはラミネートセルだが、この重量エネルギー密度の発現もりにラミネートやタブの重量は含んでいない。

難しい」(早稲田大学)という。HAPSは200回以上の充放電サイクル寿命があればよく、数千回が必要なEVに比べてハードルが低いからだ。

(野澤 哲生)

注2) これはいわゆるコーティングではなく、Liを含む正極の各材料を固相反応法というプロセスで造粒する際に、自然に析出(析出)したものだという。



交流インピーダンス法について

交流インピーダンス法は他の測定法に比べて、より多くの電池状態の情報が得られる
→ 寿命の予測、交換時期の提示、リユース時の適正な価値判断 ツールとなる

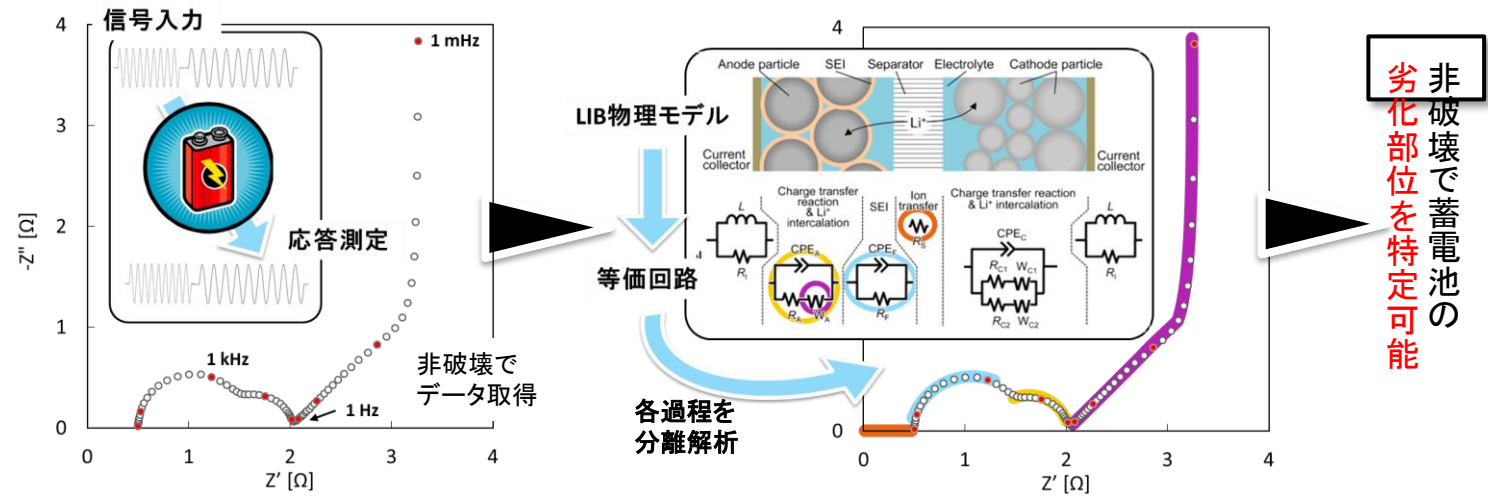
	実用化			研究段階	
	容量劣化	パワー減少	各部位の状態	寿命予測	突発不良予知
	現在の特性			未来の予測	
充放電試験	◎	△	△		
内部抵抗測定	○	○			
過渡応答	△	◎	△	△	
交流インピーダンス (等価回路解析)	○	◎	◎	◎	◎



交流インピーダンス法による蓄電池劣化診断

インピーダンス法による非破壊のLIB内部状態把握技術

LIBの劣化状態を各電極個別の抵抗増・容量減として把握



- 各蓄電池の様々な状態での状態把握技術、個別の詳細な劣化要因等の評価・解析手法を大型LIBに対して提供
- 詳細な蓄電状態把握により、様々な状態の蓄電池を一つのシステムで使うことが可能となり、蓄電池のリユース等の実現が可能に
- 蓄電池劣化把握技術と、過去の劣化データ、蓄電池システム運用の統計的な統計学的解析を組み合わせることで、蓄電池の寿命予測の実現
- 蓄電池劣化診断技術によるセル単位、モジュール単位、システム単位への評価により蓄電池の不良判断を行うことができ、
不良部位の修繕(不良電池の置き換えなど)により蓄電システムの長期運用の実現が可能に
- 本技術は、リチウムイオン電池ばかりではなく、ニッケル水素電池(市場実績あり/中古市場)やレドックスフロー電池など、様々な蓄電池に適用可能



定置型システムでの検証試験

Experimental Equipment

LIB SOC : 50 %
Input signal : square current
Frequency : 50m, 0.5, 5.0, 50 Hz
Amplitude of zero to peak : 10 A
Sampling frequency : 100 kHz
Sampling time : 8 sec (0.5, 5.0, 50 Hz)
20sec (50 mHz)



Operating room



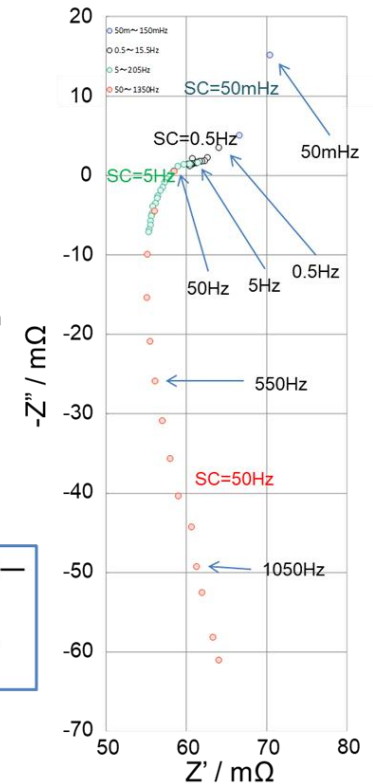
LIB : 20 Ah (SCiB™, developed by Toshiba)
Module : 24 cells (2 parallel, 12 series), 1.1 kWh
Cubicle : 5 modules (series (120 cells)), 5.5 kWh
System : 2 cubicles (series (240 cells)), 11kWh
PCS : 50kW (max C-rate : 3C(33kW))
Balancer : 50kW (33kWh, 720 cells)

- Battery assessment system is redesigned from commercial energy storage system with LIB.
- Power controller in the battery assessment systems is used for generating input signal source.

50kW/11kWh 電池システムのインピーダンス測定結果



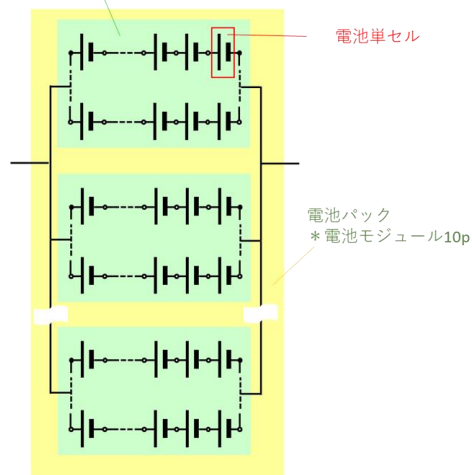
LIB : 20 Ah (SCiB™, developed by Toshiba)
Module : 24 cells (2 parallel, 12 series), 1.1 kWh
Cubicle : 5 modules (series (120 cells)), 5.5 kWh
System : 2 cubicles (series (240 cells)), 11kWh
PCS : 50kW (max C-rate : 3C(33kW))
Balancer : 50kW (33kWh, 720 cells)



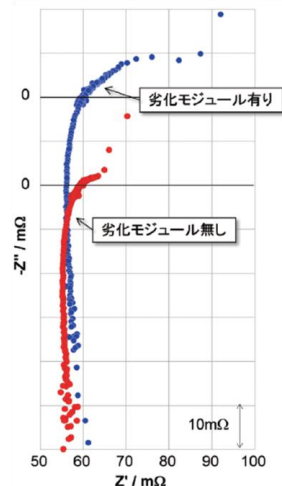
- バッテリーマネジメントシステムにあるパワーコントローラーを用いて、低コストでインピーダンス測定可能。
- 電気自動車三菱自動車製 i-MiEV Mグレードと同程度のスペックの電池において、インピーダンス測定の検証済み。

T. Yokoshima, et al., *Electrochim. acta* 2017, **246**, 800–811.

電池モジュール (1.1 kWh) * 単セル24p



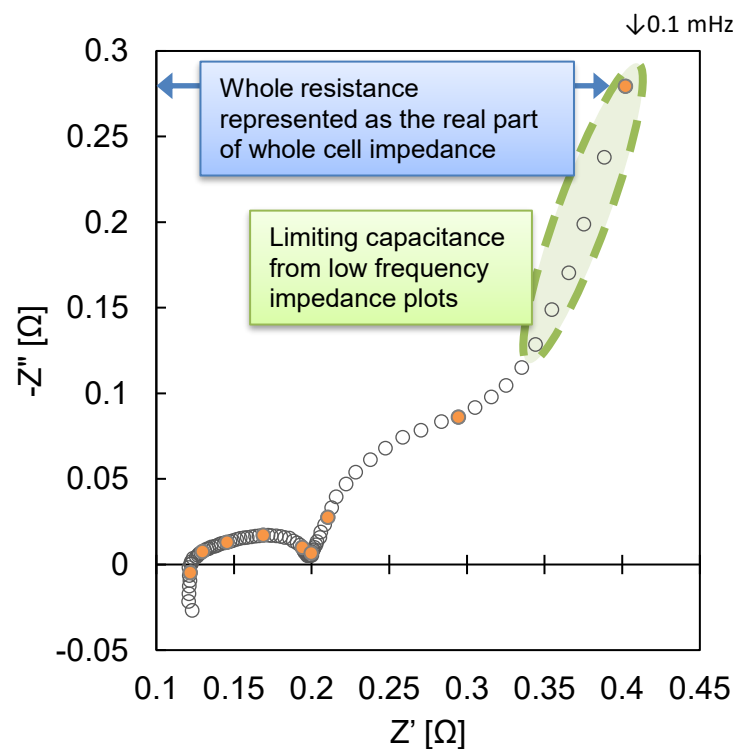
11 kWh蓄電池盤のインピーダンス



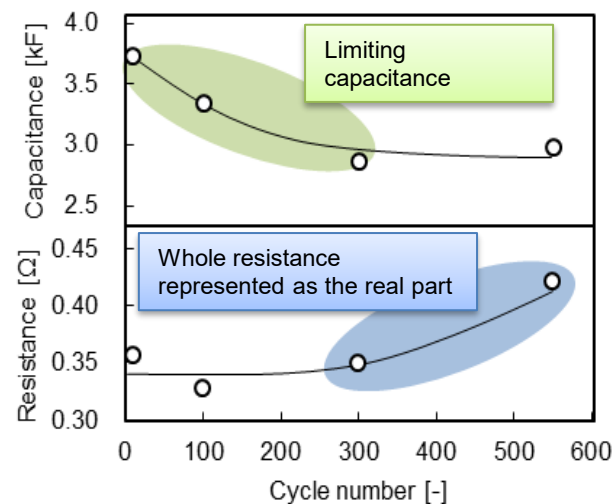
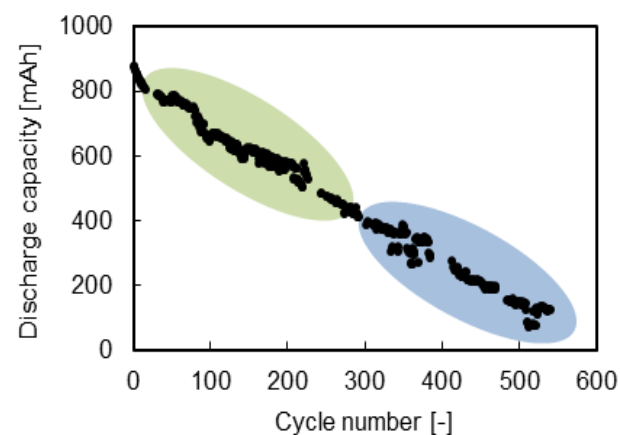
電池パック中のモジュールの劣化を判断可能
→劣化モジュールのみ交換 (システム運用のコスト削減)

0.85Ah、SOC100%

EIS analysis on cycling degradation



D. Mukoyama, T. Momma, H. Nara, and T. Osaka,
Chem. Lett., **41**, 4, 444 (2012).



EIS Analysis of LIBs with cycling degradation

Equivalent circuit 3

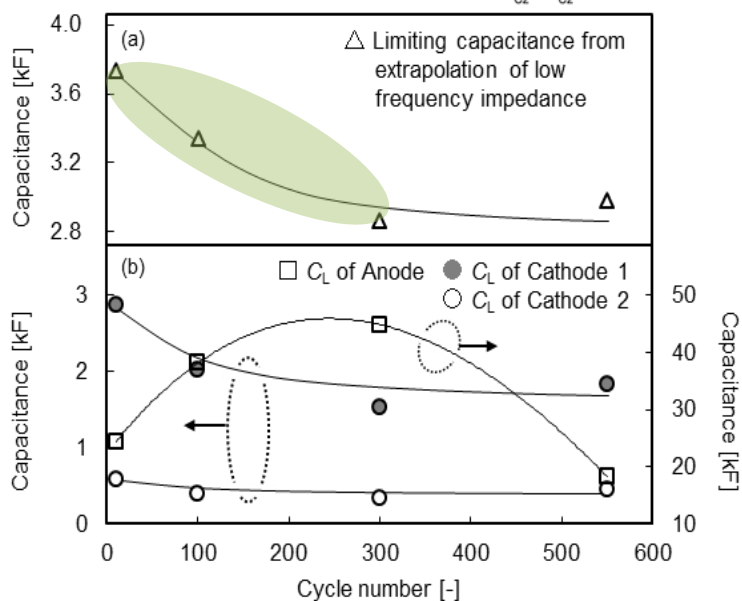
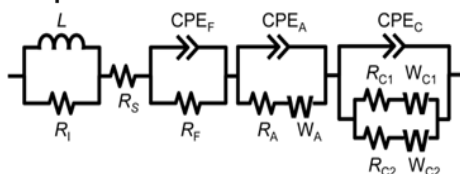


Fig. Variation of limiting capacitance with the number of charge-discharge cycles.

D. Mukoyama, T. Momma, et. al., *Chem. Lett.*, **41**, 4, 444 (2012).

Cell C, 0.85Ah, SOC100%

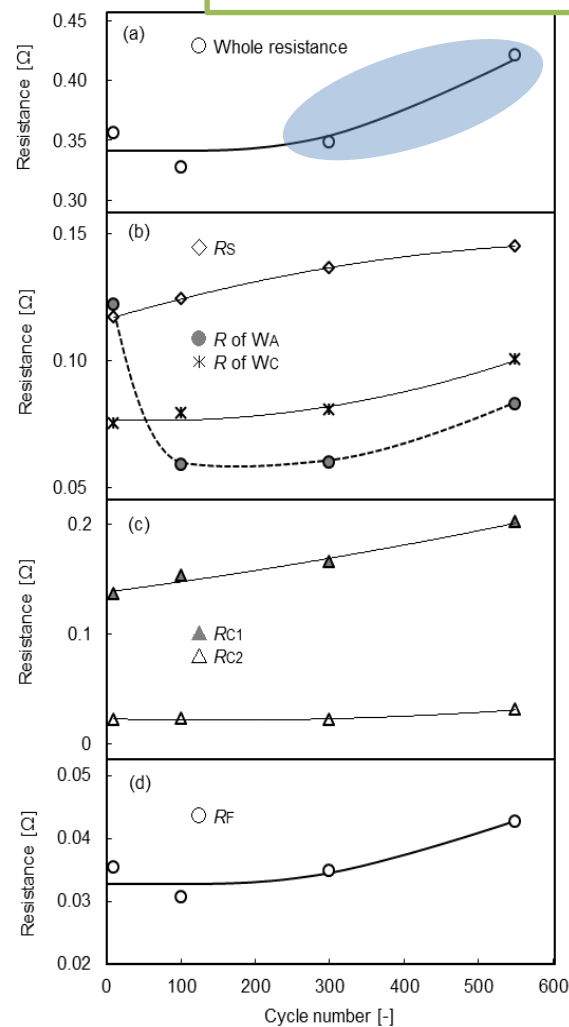
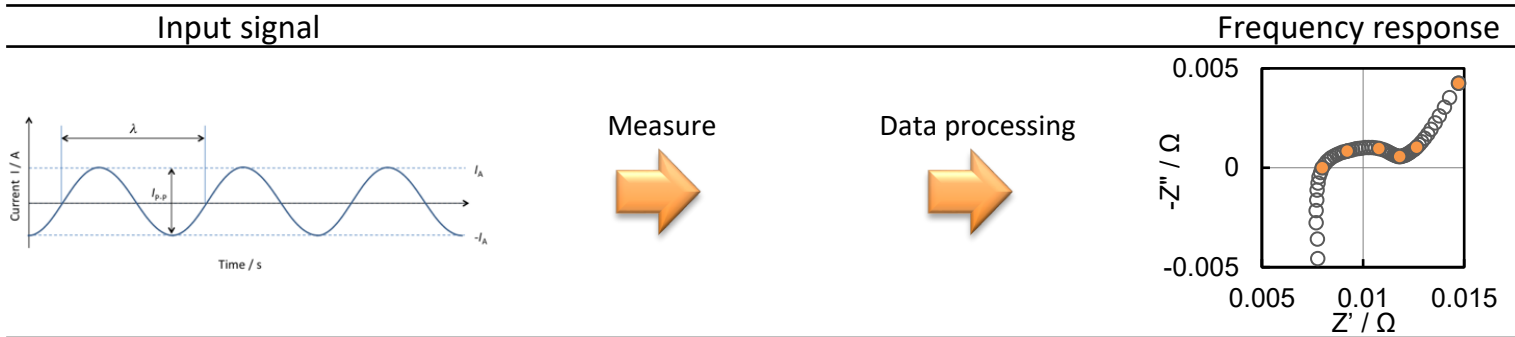


Fig. Variation of resistances with the number of charge-discharge cycles.

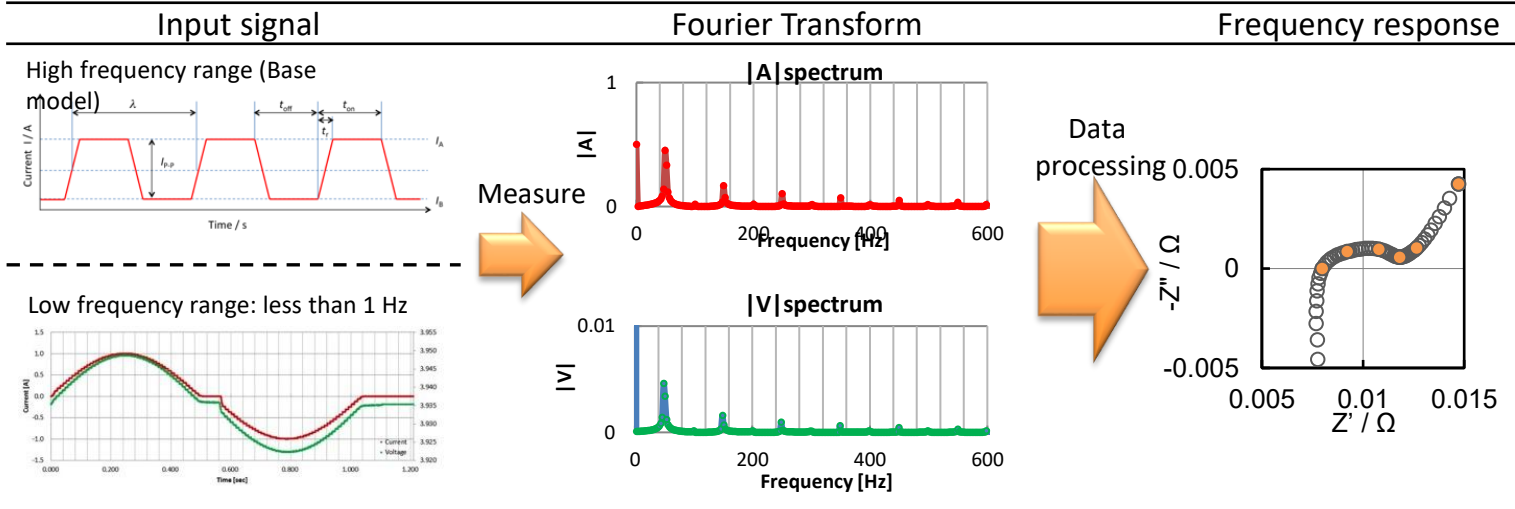


矩形波を用いたインピーダンス測定

一般的な
インピーダンス法



矩形波
インピーダンス法





WASEDA University
早稲田大学