

リチウム二次電池のメモリー効果を発見

—従来の常識を覆す現象の発見とそのメカニズムの解明—

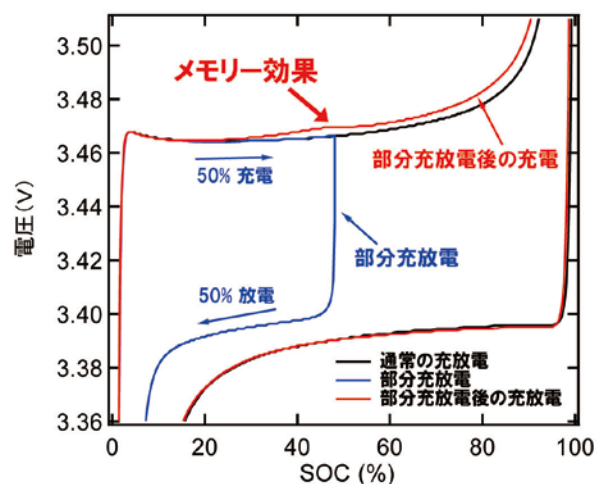
株式会社豊田中央研究所(代表取締役所長 斎藤卓)は共同研究先のPSI(Paul Scherrer Institut; スイス)と共に、リチウム二次電池では世界で初めて「メモリー効果」と呼ばれる現象を発見しました。

近年、様々な用途に対しその市場を拡大しているリチウム二次電池は、従来から使われてきたニッカド電池やニッケル水素電池に比べ軽量、小型という利点を有すると共に、メモリー効果が生じないとされてきました。メモリー効果とは、ある浅い深度での充放電を繰り返すとそれに続く放電時に電圧が途中で降下し、実用容量が減少してしまう現象です。あたかも電池がその前の充放電深度を記憶（メモリー）して電圧が変化するように見えるためこのような名前がついています。従来の考えでは、このような“記憶”現象はリチウム二次電池には発生しないと信じられてきました。

しかし本研究において、市販されているリチウム二次電池の正極材料として用いられているリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) に明らかなメモリー効果が発見されました。図は充電深度 (State of Charge; SOC) 50%におけるメモリー効果による電圧変化の“こぶ”を示しています(図中矢印部)。これは部分充放電(図中青線)後の充電時(赤線)に観測され、前の部分充放電のSOCを通過する時に“あたかもそのSOCを記憶しているように”発生します。

さらに本研究ではこの興味深い現象を電気化学的手法により詳細に解析した結果、“Particle-by-Particle model”と呼ばれる考え方を元に、この LiFePO_4 におけるメモリー効果発現を矛盾なく説明できるメカニズムを見出しました。この現象を引き起こす原因は充放電に伴う LiFePO_4 の化学ポテンシャル変化の形状にあり、同様の形状を有する材料はこのメモリー効果を発現する可能性があることが示唆されました。

このメモリー効果による電圧変化はニッカド電池やニッケル水素電池のそれに比べ遥かに小さいのですが、電池のSOCを推定する上で外乱因子となる可能性があります。一方、この現象を正しく理解、予測できれば電池のSOC推定をより正確に行うことができ、リチウム二次電池の効率的かつ安全な利用に貢献できると考えられます。



リチウム二次電池用正極材料 LiFePO_4 における充電深度 (SOC) 50%でのメモリー効果

本成果は4月14日付、[Nature Materials 電子版](http://dx.doi.org/10.1038/nmat3623) (<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3623>) に掲載されました。