



リン酸鉄リチウムを正極に使用したリチウムイオン二次電池

試作されたリン酸鉄リチウムを正極に使用したリチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車 (画像提供: (株)電源設計)

次世代二次電池として期待される リン酸鉄リチウム電池

電気エネルギーはさまざまな長所を持つが、そのままでは貯蔵できない。その短所を補い電気エネルギーを貯蔵することができるのが二次電池(蓄電池)である。中でも優れた特徴を持つリチウムイオン二次電池は、モバイル端末の普及を支えてきた。リチウムイオン二次電池の開発動向を、正極材料を中心に紹介する。



リン酸鉄リチウムの粉末

日本で開発・実用化されたリチウムイオン二次電池

現在、世界で1年間に販売される携帯電話は20数億台に達する。爆発的な普及の陰には、小型軽量で大容量なリチウムイオン二次電池の採用があったが、リチウムイオン二次電池は、1990年代初頭に日本で開発・実用化された技術である。鉛電池やニッケル水素電池などと比較して、重量エネルギー密度、体積エネルギー密度とも大きく、二次電池の質量や設置スペースなどを大幅に削減することが可能になった。(図1)

放電電圧が高い、瞬間的な出力に対応できる、低自己放電で内部抵抗を抑えられるなどの特徴を持つリチウムイオン二次

電池は、移動体用の電力源として携帯電話やノートパソコンなどの携帯電子機器に広く採用されている。

さらに近年は、電気自動車のバッテリー用途としても、リチウムイオン二次電池への期待が大きくなり、各社で開発が進められている。しかし、そのためには放電電圧の上昇、急速充電への対応や信頼性の向上など、解決すべき課題は少なくない。また、スマートグリッドの構築のため、家庭用(定置用)蓄電池などへの適用も期待されている。(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が策定した「NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013(Battery RM2013)」においては、自動車用(図2)と定置用のロードマップが策定されている。

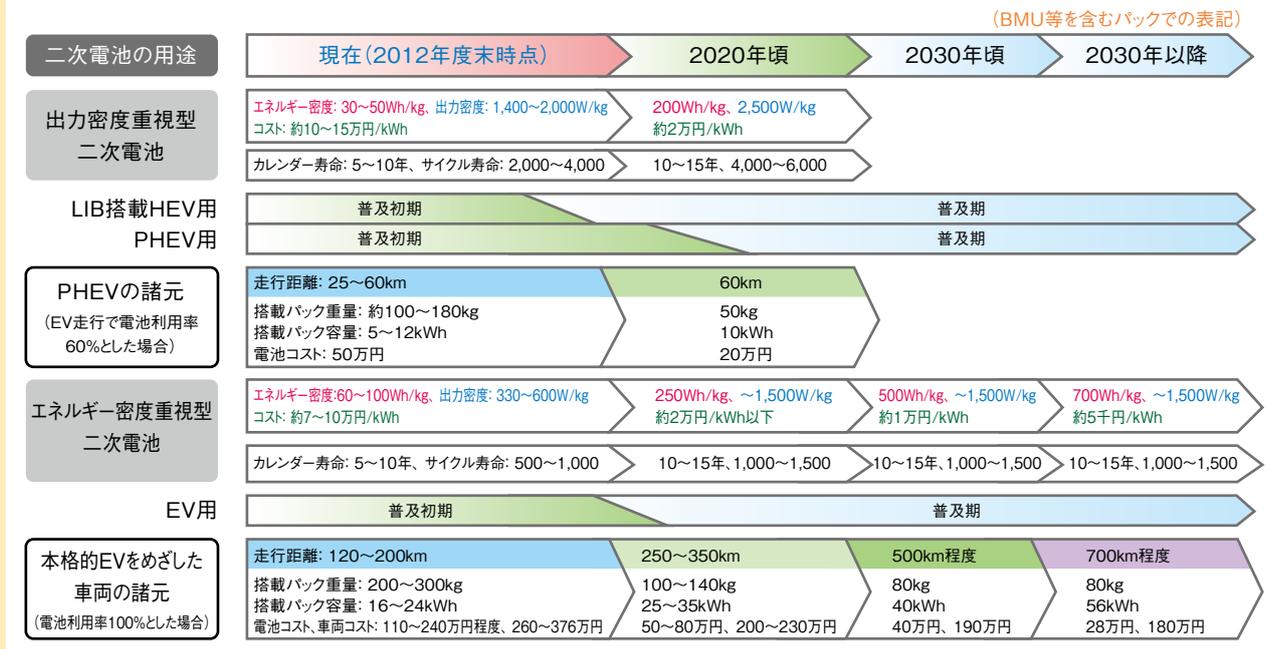
●各種二次電池の性能(参考値)(図1)

二次電池種類	鉛電池	ニッケル水素電池	NaS電池	リチウムイオン二次電池
エネルギー密度(Wh/kg)	約35	約60	約110	約120
エネルギー効率(%)	87	90	90	95
サイクル寿命(回)	4,500	2,000	4,500	3,500

鉛電池やNaS(ナトリウム硫黄)電池のように電力の貯蔵に適したタイプ(エネルギータイプまたはキロワット時タイプ)と、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池のように素早い充放電に適したタイプ(パワータイプ)の2つに大別できる。

エネルギー密度: 1kgあたりに蓄電可能な電力量
 エネルギー効率: 充電を100として、放電可能な効率
 サイクル寿命(サイクル数): 1回の充放電を1サイクルとしたときの充放電できる回数
 (資源エネルギー庁資料を基に作成)

●二次電池技術開発ロードマップ(自動車用)(図2)



自動車用二次電池のロードマップでは、現在30Wh/kg(出力密度重視型)および100Wh/kg(エネルギー密度重視型)である。エネルギー密度を2030年ごろまでに200~500Wh/kgまで向上させることを目標として掲げている。

(出典: NEDO二次電池技術開発ロードマップ 2013)

リチウムイオン二次電池の構造と基本原理

リチウムイオン二次電池は、正極、電解質、負極、セパレーターから構成され、それらを納める筐体や過充電を防止する保護回路などから構成される。自動車用や定置用のリチウムイオン二次電池の場合、電池を構成する最小単位であるセルを組み合わせたモジュール(組電池)を、さらに複数組み合わせることによって大容量の車載用の二次電池パックや定置用の二次電池システムとすることができる。

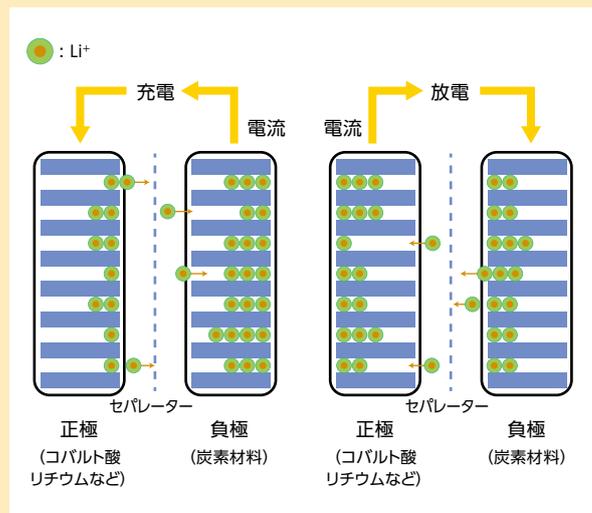
リチウムイオン二次電池では、正極と負極の間を電解質を介してリチウムイオンが移動することによって、充放電を行っている。(図3)

現在、モバイル機器などに用いられている典型的なリチウムイオン二次電池では正極にコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、負極にグラファイト(C)、電解液にエチレンカーボネート(EC)が使用されている。

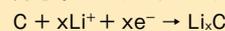
二次電池の性能の評価指標には、エネルギー密度や出力密度があり、エネルギー密度はさらに体積エネルギー密度と重量エネルギー密度に分類される。また、充放電可能な回数を示すサイクル寿命や経年劣化を示すカレンダー寿命なども重要な評価指標である。どの指標を重視するかは用途により異なり、筐体の小型化が求められるモバイル機器では体積エネルギー密度がより重要視される。さらに、モバイル、定置型ではコストが重要視されるが、自動車用では出力密度やエネルギー密度が重視される。

このため、正極材料にはコバルト系のほか、マンガン系、ニッケル系、複合材料などが用いられる。また負極材料としては、

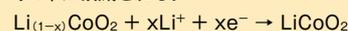
●リチウムイオン二次電池の作動原理(図3)



充電時には、リチウムイオンが負極(グラファイト)に吸蔵される。

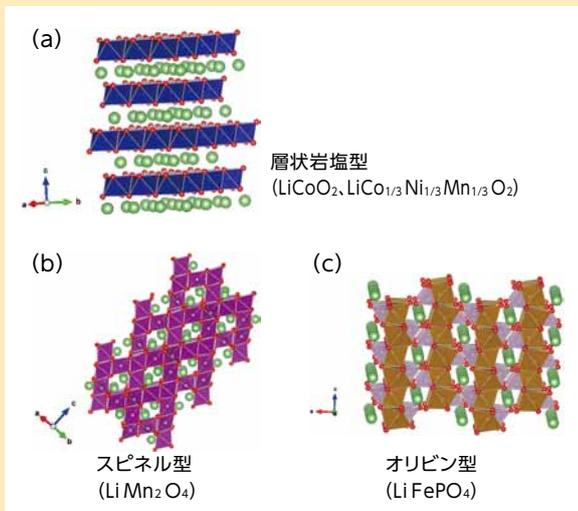


放電時には、負極から放出されたリチウムイオンが正極(コバルト酸リチウム)に吸蔵される。



(出典: 橋本ら、鉄系リチウムイオン二次電池用正極材料の電気自動車への適用、三井造船技報、No. 201、2010)

●代表的な正極材料の構造(図4)



コバルト酸リチウムや三元系の正極材料は層状の結晶構造(図中a)を持っており、良好な導電性を示すが結晶の安定性が劣る。これに対してオリビン型(図中c)のリン酸鉄リチウムは安定した構造を持つが導電性に劣るという課題がある。マンガン酸リチウムなどのスピネル型(図中b)は両者の中間の性質を示す。

(画像提供: (独)産業技術総合研究所 小林弘典氏)

非晶質炭素、グラファイトが採用されているが、実効容量が理論値(C₆Li:340mAh/g)に近づきつつあり、これ以外の新材料の開発が行われつつある。電解質材料は、実用化当初より現在までEC系が中心となっており、今後、より高性能な電池を実現する新しい材料の開発が待たれている。

このうち、エネルギー密度を高めるためには、2つのアプローチがある。1つは、外装材や制御回路など、蓄電性能とは直結しない箇所の軽量化を図ることである。従来のリチウムイオン二次電池の改良は、このアプローチが主であった。加えて、セパレーターの形状の改良による高性能化も進められてきた。

正極材料として注目されるリン酸鉄リチウム

2つめのアプローチは、より高いエネルギー密度と高出力密度を実現するために電極材料、特に正極材料を改良することであり、現在はこちらのアプローチがさかんになっている。

リチウム電池の電位は、正極材と負極材の2種類の電極の組み合わせによって決定される。従来から、リチウムイオン二次電池の電池特性を決定するのは正極材料であるといわれている。リチウムイオン二次電池の正極には金属複合酸化物が用いられ、電池特性の改善に重要な役割を果たすことが知られている。代表的な正極材料(図4)には、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)やコバルト、ニッケル、マンガンを組み合わせた三元系正極材料(MNC)があり、これまで実用化されているが、いずれの材料にも放電電位、容量、安全性、結晶安定性など一長一短がある。

現在、主流の正極材料はコバルト酸リチウムであるが、希少金属であるコバルトを使用するために、コスト的、資源的な制約になっている。そこで注目されているのが、資源的な制約が少ないリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)である。またリン酸鉄リチウムには、化学的に安定しているという特徴もある。リチウムイオン二次電池は電池内部の温度上昇によって熱暴走を起こし、発火や破裂を生じる恐れがある。これを防ぐためにセパレーターが正極と負極の間に設置されており、約150℃で溶解し、リチウムイオンの移動を遮断することによって、熱暴走を防ぐ仕組みになっている。熱暴走の原因になる過充電などを防ぐ安全回路も設置されているが、安全性を考慮した場合、熱暴走を生じる温度がより高温である材料の方がよく、コバルト系の約200℃、ニッケル系の約180℃、マンガン系の約220℃に対して、リン酸鉄系は400℃以上であり、より高い安全性を持っている。これは、リンと酸素が共有結合により堅固に結合しているため、熱分解温度

●代表的な正極材料の特性(図5)

正極材料	リン酸鉄リチウム LiFePO ₄	コバルト酸リチウム LiCoO ₂	マンガン酸リチウム LiMn ₂ O ₄	ニッケル酸リチウム LiNiO ₂	三元系材料 MNC
平均放電電位(V)	3.4	3.7	3.8	3.6	3.7
理論容量(mAh/g)	170	273	148	274	277
実効容量(mAh/g)	150	150	110	200	150
充放電サイクル特性	◎	○	○	○	○
急速充放電特性	◎	○	○	○	○
高温保存	○	○	×	○	○
自己放電	◎	◎	◎	◎	◎
安全性(過充電)	◎	△	○	×	○

◎: 極めて優れている ○: 良好な特性 △: やや劣る ×: 悪い特性、対策が必要

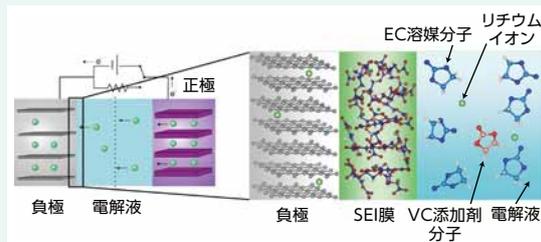
(橋本ら、鉄系リチウムイオン二次電池用正極材料の電気自動車への適用、三井造船技報、No. 201、2010を基に作成)

リチウムイオン二次電池の研究最前線

リチウムイオン二次電池の性能は、電極材料がリチウムイオンを含むことのできる量と吸収・放出の速度が重要であり、吸収・放出の速度に密接に関わっているのが、電極と電解質の界面の状態である。これまで詳細な反応機構が謎であった界面反応をスーパーコンピュータ「京」を用いた研究が明らかにしている。

負極近傍では電解液分子が還元分解し、電極表面にSEI (Solid Electrolyte Interphase) 膜を形成することが知られている。その際、電解液が余剰に分解すると膜が厚くなり、リチウム容量などが低下してしまう課題があった。現在主流であるエチレンカーボネート (EC) が電解液の場合、SEI膜の機能改善と電池の性能向上を目的としてビニレンカーボネート (VC) 添加剤を用いるのが一般的であるが、その詳細な反応機構は謎だった。

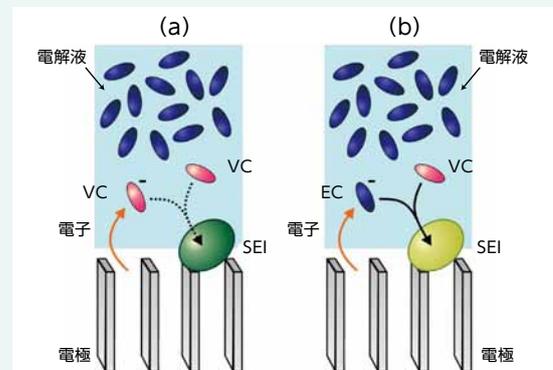
● リチウムイオン二次電池とSEI膜の模式図



負極(グラファイトなど)と電解質(エチレンカーボネート(EC)溶媒など)の界面には、分解した電解質が重合したSEI膜が形成される。

従来、ECに添加されたVCがECの代わりに犠牲的に分解することでSEI膜を生成すると推測されていたが、スーパーコンピュータ「京」を用いた化学反応シミュレーションにより、分解したECを不動態化するのがVCの主な役割であることが明らかになった。このような反応機構の解明はリン酸鉄リチウムなどの正極材料の界面現象の理解にも有用である。これらの結果は、大型のリチウムイオン二次電池の開発に大きな貢献をするものと期待されている。

● 従来想定されていた反応機構とシミュレーションにより明らかになった反応機構



(a) EC溶媒中にVC添加剤分子が存在する場合、VCが犠牲的に分解してSEI膜を生成すると予想されていた。(b)シミュレーションの結果、VCの主な役割は分解したEC溶媒を不動態化することが明らかになった。

(資料提供: (独)物質・材料研究機構 館山佳尚氏)

が高いことに起因するものである。そのほかにもリン酸鉄リチウム正極のオリビン型構造は、リチウムイオンが抜けても安定しているため、耐久性に優れ、長寿命化が実現できる。さらに、鉄などの安価な材料を使用しているため低コスト化が期待できる。(図5)

優れた特徴を持つオリビン型リン酸鉄リチウムであるが、以前は導電性の低さや、リチウムイオンの拡散性の低さ、量産性の難しさなどの課題が指摘されていた。しかし現在では、微粒子化や表面処理により、実用化に成功しており、すでに電気自動車に採用されている例もある。

次世代の社会を支えるリチウムイオン二次電池

経済産業省は2012年7月に、2020年に二次電池の世界市場の5割のシェア(10兆円)を獲得することを目標とした「蓄電池戦略」を策定している。それを受けて改定されたNEDOの「NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013」では、リチウムイオン二次電池の正極、負極、電解質についての材料マップを

示している。特に正極材料については、コバルトフリー正極の開発や鉄、マンガン、チタンなどの資源的に豊富で安価な元素を最大限に活用した正極材料の開発が重要であると指摘している。これらの材料開発研究は、文部科学省元素戦略プロジェクトや、(独)科学技術振興機構の研究開発支援プログラムなどでも、主要な研究テーマとして採用されている。

さらに、現行のリチウムイオン二次電池では実現が難しい、より高いエネルギー密度を持った革新電池は2030年ごろにニーズが高まると予想されており、金属空気電池、リチウム硫黄電池、金属負極電極などの電極の開発や、新しい電解質の開発が挙げられている。今後、電気自動車への普及が予想されるリチウムイオン二次電池では、コバルト酸リチウムや三元系正極に代わる材料として鉄系正極材料がキーマテリアルとして重要な役割を担うことが期待される。

- 取材協力 (独)産業技術総合研究所、(独)物質・材料研究機構
- 文 石田亮一