

連携記事

リチウムイオン二次電池用 Fe系電極材料の開発動向

Development Trend of Fe-containing Positive Electrode for Li-ion Rechargeable Battery

小林弘典
Hironori Kobayashi

(独) 産業技術総合研究所
ユビキタスエネルギー研究部門
総括研究主幹*

はじめに

蓄電池は充電により蓄えた電気エネルギーを繰り返し利用できる特徴を有しており、繰り返し利用できない一次電池に対して二次電池の名称でも呼ばれている。従来、自動車のバッテリーとして鉛蓄電池が幅広く用いられてきたが、近年、携帯電話やノートパソコン等の電源としてリチウムイオン二次電池 (LIB) も民生用分野で幅広く用いられてきている。現在、世界でのLIBの市場規模は1兆円超であるが、日本メーカーが世界シェアの約40% (2011年度) を占めており国際競争力の高い技術分野である。また、CO₂削減及び脱石油を目指した電気自動車 (EV) の導入が始まるなどLIB市場の更なる成長への期待が高まってきている。図1に国内の電動車両販売台数の推移を示す。

2009年度以降、販売台数が顕著に増加している傾向が見られる。ハイブリッド自動車 (HEV) と比較してEVやプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) は販売台数こそ少ないものの、特に、EVでは航続距離を伸ばすためにLIBを多く搭載する必要があるため、将来的には車載用蓄電池の大部分を占める有望市場であると期待されている。一方、東日本大震災以降、再生可能エネルギーの普及・拡大を目的とした固定価格買取制度や家庭及び事業所等での非常時のバックアップ電源としての定置用LIB導入補助金制度が開始されるなど、定置用途でも蓄電池への注目が増してきている。

現在、モバイル用、自動車用、定置用として幅広くLIBが用いられているが、利用用途により求められる特性項目の重要度は異なっている。表1にLIBに求められる特性項目を示す。

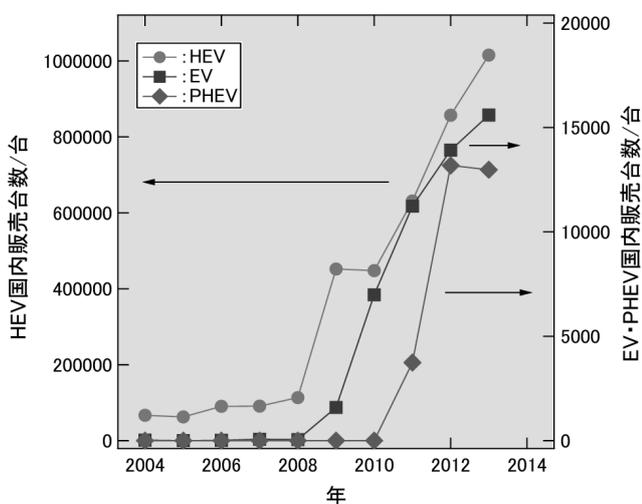


図1 国内の電動車両販売台数の推移¹⁾

表1 LIBに求められる特性項目

重要度	モバイル用	自動車用		定置用 大規模サイト
		HEV・PHEV用	EV用	
①	高安全性・信頼性	高安全性・信頼性	高安全性・信頼性	高安全性・信頼性
②	低コスト	高入出力密度	高エネルギー密度	低コスト
③	高エネルギー密度	長いカレンダー寿命 (>10年)	長いカレンダー寿命 (>10年)	長いカレンダー寿命 (>20年)
④	高い充放電エネルギー効率	低コスト	低コスト	高い充放電エネルギー効率
⑤	高入出力密度	高エネルギー密度	高い充放電エネルギー効率	高エネルギー密度

* 現電池技術研究部門 (平成27年4月1日より)

す。高安全性・高信頼性を示すことが全てにおいて優先するのは当然であるが、モバイル用及び定置用ではコストが重視されるのに対して、自動車用では高出入力密度・高エネルギー密度等の性能が重要視される。また、定置用では最も長い20年以上のカレンダー寿命が期待される一方、モバイル用では必ずしも長いカレンダー寿命が必要とされているわけではない。この理由としては、LIBには用いられる装置の寿命と同程度の寿命が期待されることが挙げられる。また、定置用(大規模サイト)ではエネルギー密度よりも長期寿命(10年以上)やコストが重要となり、LIBのほかにも鉛蓄電池、ナトリウム硫黄電池、レドックスフロー電池、ニッケル水素電池など候補は多岐にわたる。

本稿では、すでに幅広く普及しているLIBを中心に、Fe系電極材料の開発動向について述べさせていただく。

2 LIBの原理と特徴

モバイル機器の駆動時間及び自動車の航続距離を延長し、利用者の利便性のさらなる向上を図るためには、現行のLIBの更なる高性能化が必要で、材料レベルでのエネルギー密度向上に関連する技術開発は極めて重要となる。LIBの原理についてはTechno Scopeで紹介されているのでそちらを参考にしたい。電池のエネルギー密度は主に電池の構成材料である電極材料の組み合わせによって決まるため、正極(材料)と負極(材料)の電位差、活物質(正極または負極)の実行容量によって材料レベルでのエネルギー密度が算出できる。図2に各種元素の標準水素電極基準電位をまとめたものを示す。鉛蓄電池やニッケル水素電池等と比較して、LIBが原理的に高い電位を示すことが理解できる。一方、高電位実現のため電解質に有機電解液を用いる必要がある。

現状のリチウムイオン電池では、正極がリチウムイオンの供給源となる。正極の有するリチウム量のうち、充放電時に活用し得るものが電池容量に関係し、充放電時の正極と負極の電位差が電池電圧に関係する。正極材料の高容量化のためには、化学式あたりに含まれるリチウム量が多い化合物の選択とそれらを十分に活かすための組成や粉体特性等の最適化が必要である。また、正極材料の高出力化には、微粒子化とその充填方法、合剤電極層の設計、活物質への電子伝導性の付与、正極活物質と導電材との接合技術等の視点からの検討が必要である。一方、正極材料の低コスト化のためには、コバルトフリー正極の開発や鉄、マンガン、チタン等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開発が重要となる。加えて、寿命・安全性向上には正極表面での電解液の分解反応抑制のため、バルク組成の最適化に加えて、表面修飾法等の検討を進める必要がある。

3 LIBのコスト

新しい蓄電技術が実用化されるためには用途に適した性能の実現がまず重要であるが、市場に受け入れられ普及するためにはコストが極めて重要となる。民生用LIBでは、例えば18650型円筒電池の場合には量産効果が十分に得られているため、20,000円/kWhの低コストが実現されてきている。一方、車載用蓄電池については、現状では100,000~50,000円/kWhまでのコストダウンとなる。また、系統連系用としては20,000~10,000円/kWhのさらなる低コストが求められてきているが、車載用蓄電池のコスト低減が進むことで、系統連系への導入の可能性が広がりつつある。

電池の製造コストは、材料コスト、プロセスコスト(人件費、装置の減価償却費を含む)、利益の合算で考えることがで

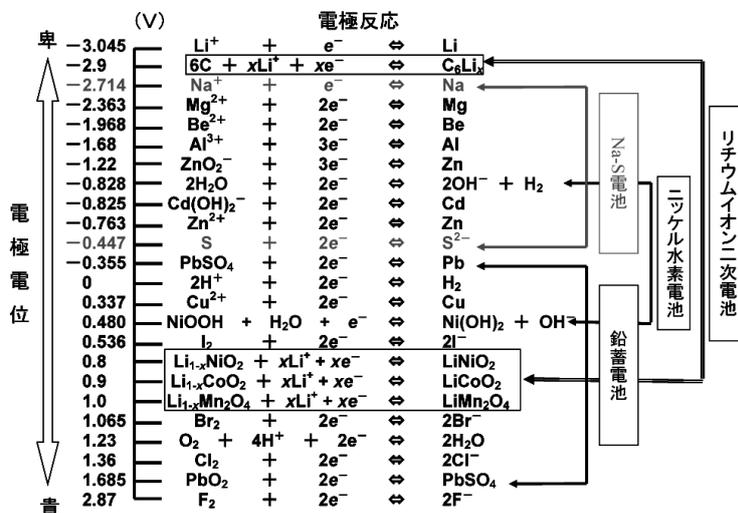


図2 主な元素の標準水素電極電位

きる。一方、単セル当たりのエネルギー密度向上のためには、より多くの活物質材料が含有される必要がある。このエネルギー密度向上とコスト削減の相反する課題を解決するためには、エネルギー密度の高い新規材料の導入やコストの安い材料を用いることが考えられるが、実用化には多くの性能を満たす必要があるため、利用可能な材料系は限られている。正極材料としては、LIBが1991年にSONYにより上市されて以来、レアメタルに相当するコバルト (Co) を含むLiCoO₂が長きに渡って民生用に利用されてきたため、材料コストの約35~45%を占めることとなり、コスト増大の要因となってきた。図3に正極材料に含まれる遷移金属酸化物及び水酸化物の価格動向を示す。

2007~2008年にかけてCoの価格の高騰が原因となり、民生用分野では高コストとなるCoの含有量の少ない代替材

料を採用する動きが加速した。一方、その後はCoの価格が低い水準で推移しており、2012年は正極材料でLiCoO₂の占める割合が約46%、三元系酸化物 (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂) が約30%となっている。車載用LIBではマンガン酸リチウム (Li(MnAl)₂O₄) も採用されている。2013年のLiCoO₂のメーカー出荷価格の約2,450円/kgと比較して、Li(MnAl)₂O₄が約1,150円/kgとなっており、Coの含有率の低減はコストの低減に効果があることがわかる。図3で示されるようにFeの原料での価格は他の遷移金属と比較して低価格かつ資源の偏在もないことから極めて魅力的な材料である。リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) が車載用及び定置用に一部採用されているが、メーカー出荷価格は約2,750円/kgと原料コストの違いが価格に反映されておらず、正極材料に占める割合は約5%に留まっている。

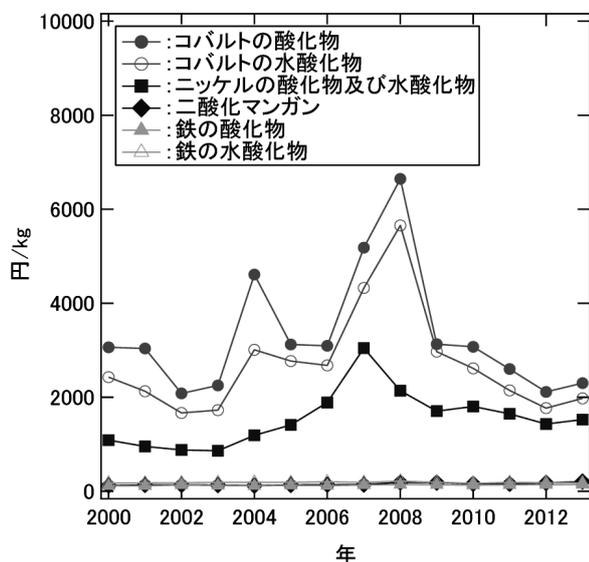
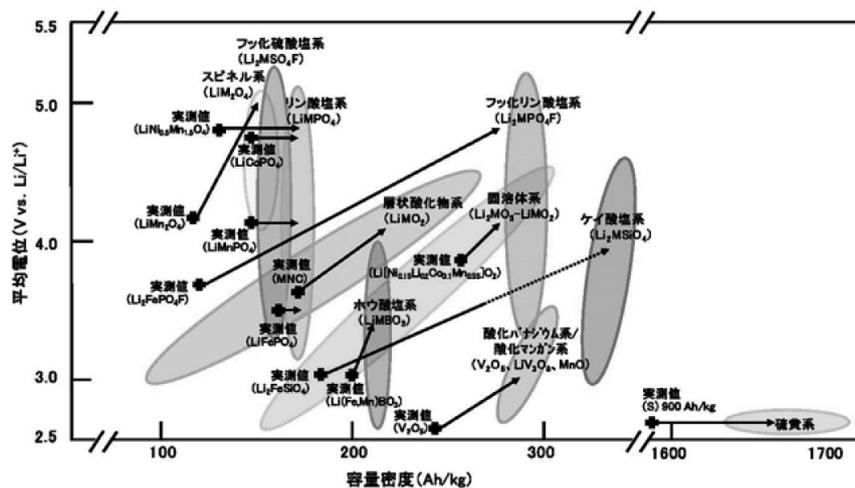


図3 遷移金属酸化物及び水酸化物の価格動向²⁾

4 正極材料の開発動向

図4にNEDOのリチウム二次電池の正極材料の技術マップを示す。自動車用の正極材料としてはスピネル型酸化物 (Li(MnAl)₂O₄) が実用化されてきている。ただ、単独での利用ではなく他の正極材料と混合することで用いられている点が特徴的である。安全性が高くかつ出力特性に優れているものの、実効容量及び理論容量が小さいことから今後のさらなる高エネルギー密度化には適していない。

エネルギー密度向上のため、層状酸化物系であるニッケル酸リチウム (Li(NiCoAl)O₂) や三元系 (Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂) などが混合材料として主に採用されている。定置用としては、エネルギー密度の観点からは既に車載用の材料で要求性能を満たしているため、車載用と同様の材料を用いて定置用の電池を設計している例が多い。一方、異なる材料系であるリン



(1) ●は実測値(現行技術レベル、OCVで測定)、楕円は理論値(活物質単体の値)、矢印は改善の方向。
 (2) 容量密度は、活物質単体が充-放電できるLiイオン量より計算された密度。

図4 NEDOのリチウム二次電池の正極材料の技術マップ³⁾

酸鉄リチウム (LiFePO_4) を正極材料に用いた定置用蓄電池が実用化されている例もある。さらなるLIBの高エネルギー密度化を目指した材料開発も進展してきている。正極材料としては、リチウム過剰マンガン系層状酸化物を用いることで従来の1.5倍程度のエネルギー密度が実現可能となるため、盛んに研究が行われている。

Feを含有している酸化物を技術マップから探してみると、ケイ酸塩系、フッ化リン酸塩系、ホウ酸塩系、リン酸塩系に記載されている。表2に代表的なFe含有酸化物について結晶系、組成式及び理論容量を整理したものを示す。

オリビン類縁構造をとる多くのFe含有酸化物が知られているが、リン酸塩系の LiFePO_4 がFe系の正極材料として唯一実用化されている。オリビン型構造をとる LiFePO_4 は3.5 Vの電位で実行容量は150 mAh/g程度と小さいものの、 PO_4 四面体が安定した骨格構造を形成するため、充電時の熱安定性に優れる。一方、電子伝導性が低くカーボンによる表面被覆により電子伝導性の確保が必要となる。

層状酸化物系では、通常固相反応では LiFeO_2 が合成できないため、 NaFeO_2 を合成してNaとLiのイオン交換反応をすることによる合成例が報告されてきているが、容量は得られていない。一方、固溶体系については、 Li_2MnO_3 のMnの一部をFeやTiで置換した $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li(FeTi)O}_2$ が注目されてきている。図5に $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li(FeTi)O}_2$ 固溶体の充放電曲線を

表2 Fe系正極材料の特徴

結晶系	組成式	理論容量
固溶体系	$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li(FeTi)O}_2$	約 400 mAh/g
リン酸塩系	LiFePO_4	170 mAh/g
ケイ酸塩系	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	330 mAh/g
ホウ酸塩系	LiFeBO_3	220 mAh/g
金属フッ化物	FeF_3	712 mAh/g

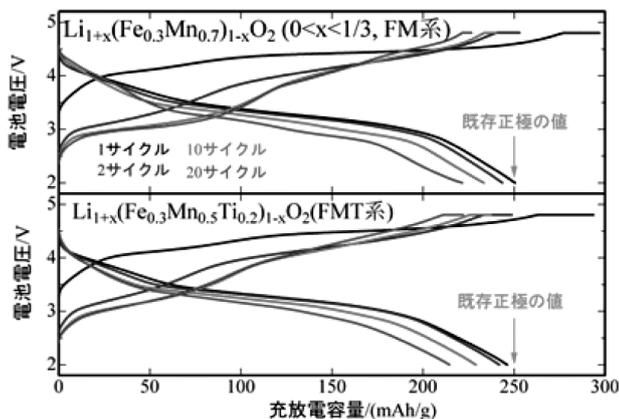


図5 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li(FeTi)O}_2$ 固溶体の充放電曲線⁴⁾

示す。現在、NEDOプロジェクトで実用化を目指して、(独)産業技術総合研究所と日本電気(株)、(株)田中化学研究所、積水化学工業(株)で共同開発を進めている。247 mAh/gの容量を実証しており、酸化シリコン系負極と組み合わせることで8 Ah級のラミネートセルが試作されるなど、実用電池としての評価もなされてきている。現在、Niを全く用いない材料の開発にも着手しており、より一層の低コスト化を目指した材料開発が進行している。

多電子反応可能な材料も構造中からより多くのLiを出し入れることで高容量が実現可能となるため、注目を集めている。ケイ酸塩系である $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ では構造中からLiを2個引き抜くことで330 mAh/gの高容量が実現可能となる。一方、二電子反応を利用するためには、サイクル特性やレート特性の改善に加え、本質的に平均電位が低下する点等が課題となる。一方、最近、 SiO 負極との組み合わせた電池で1000サイクルの寿命を達成するなど実用化を目指した研究開発が進められている。

金属フッ化物系 FeF_3 は理論的には3個のLiの構造中への挿入が可能であることから、理論容量は712 mAh/gとなる。図6に FeF_3 の充放電曲線を示す。Liを一個出し入れする1電子反応では良好なサイクル特性を示すが、それ以上のLiを出し入れするコンバージョン反応においては、顕著なサイクル特性の低下が観測される。また、充電時の過電圧が大きいため、エネルギー効率が悪い点も課題である。

5 革新型蓄電池の開発動向

現在、LIBの性能限界を超えると期待される革新型蓄電池の研究も進められてきている。2030年頃の実用化を目指して

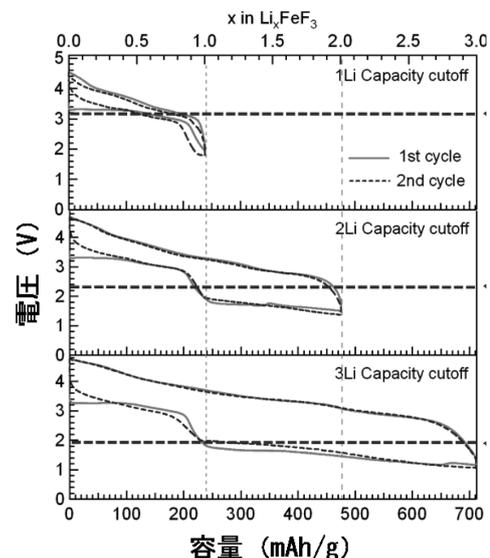


図6 FeF_3 の充放電曲線の深度依存性⁵⁾

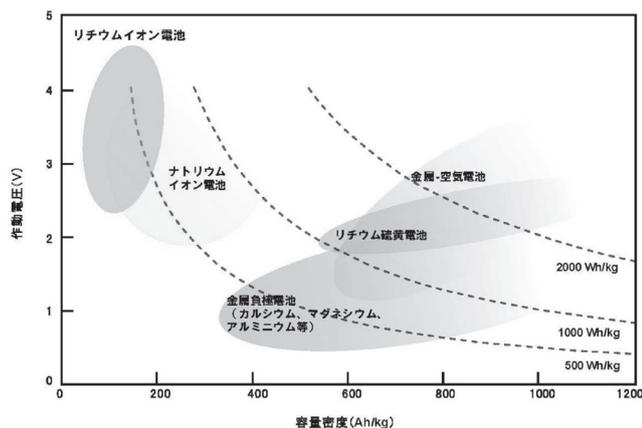


図7 革新型蓄電池の技術マップ³⁾

おり、1 充電で、現状のガソリン自動車と同等の500 km以上の走行距離の実現を目指したものである。NEDO二次電池開発ロードマップ2013³⁾では理論的に500 Wh/kgの可能性がある電池として、金属-空気電池、リチウム硫黄電池(全固体型)、金属負極電池が挙げられており、大学を中心として基礎研究が進められている。図7に革新型蓄電池の技術マップを、図8に革新型蓄電池(リチウム硫黄電池及びナトリウムイオン電池)の動作原理を示す。

リチウム硫黄電池の中でも全固体型は可燃性の有機電解液を用いないため、大容量の蓄電池において高い熱的安全性を確保できる優位性がある。一方、高エネルギー密度実現のために最も理論エネルギー密度が高い硫黄系正極材料を用いると、水との反応により硫化水素を発生する問題点が存在する。最近、 $\text{Li}_2\text{S-FeS}_x$ 複合体材料が730 mAh/gの容量を示すことが報告されており、イオン導電性も高めるべく $\text{Li}_2\text{S-FePS}_3$ 複合体の研究開発も進められている⁷⁾。

ナトリウムイオン電池においては、層状酸化物系 NaFeO_2 をはじめとして、パイライト型硫化物 FeS_2 やフッ化リン酸塩系 NaFePO_4F 等の種々のFe含有材料の研究開発が進んでいる。また、LIB用の正極材料に匹敵する3.8 V(Li換算で4.1 V)級の高電位を示すアルード石型構造 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が報告されるなど、Fe系材料の研究開発が活発に行われている⁸⁾。

ただ、現段階ではいずれの電池系も民生用途に利用できる技術レベルではなく、今後のさらなる研究開発が必要とされる。

6 おわりに

今回、蓄電池の技術開発の現状についてLIB用のFe系正極材料を中心に解説をした。現在、高エネルギー密度を示す新規な正・負極材料について研究開発が活発に進められているが、Feはコスト、資源及び環境負荷の点のいずれにおいても望ましい材料となる。また、本稿では取り上げていないが

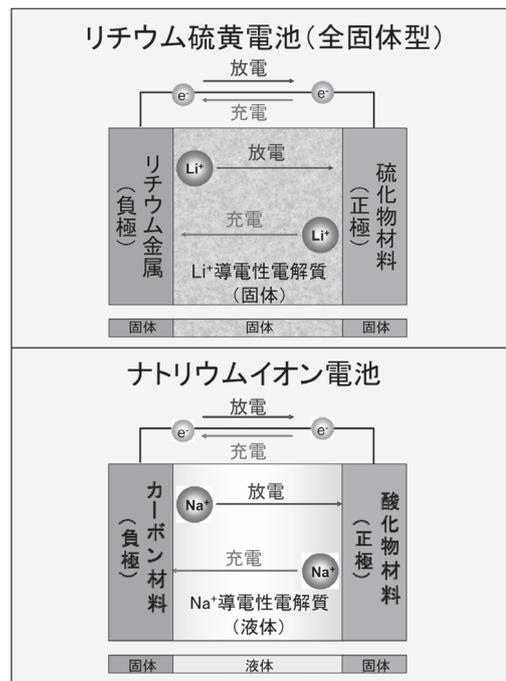


図8 革新型蓄電池の動作原理⁶⁾

合金系負極実用化のための要素技術として負極用集電体へのSUS箔の適用についての検討もなされてきている。LIBのみならず種々の蓄電池で高性能かつ低コストを目指した技術開発が進展することで、蓄電池技術がスマートシティ/スマートコミュニティ実現のために貢献することができる。今後の研究のさらなる進展に期待したい。また、本原稿が今後のFe系材料開発の参考資料として些少なりともお役に立つことができるのであれば望外の喜びである。

参考文献

- 1) 日本自動車工業会ホームページ, http://www.jama.or.jp/eco/earth/earth_03_g01.html
- 2) 財務省貿易統計, <http://www.customs.go.jp/toukei/info/>
- 3) NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013, <http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>
- 4) 産総研プレスリリース, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20111012_2/pr20111012_2.html
- 5) NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発プロジェクト」(中間評価) 第1回分科会 資料5-1)
- 6) NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008, <http://www.nedo.go.jp/content/100153964.pdf>
- 7) 第55回電池討論会 講演要旨集 2C15, 231.
- 8) 第55回電池討論会 講演要旨集 2D21, 317.

(2015年1月26日)