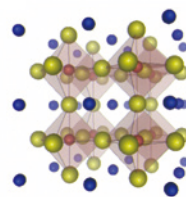


期待が高まる 鉄系正極材料の開発

電気自動車(EV)用電源や再生可能エネルギーのバックアップ電源として、より大型で高コストパフォーマンスのポストリチウムイオン電池が待望されている。そこには、従来以上に環境にやさしい材料設計が求められるため、レアメタル(希少金属)フリー化された鉄系正極材料が注目されている。現在の鉄系正極材料の研究動向とその可能性について紹介する。



EV(電気自動車)の普及や、再生可能エネルギーの活用のためには、大型2次電池の低コスト化が不可欠である。左の結晶構造は鉄系正極材料として研究が進められている ReO_3 型 FeF_3 。

● Li, Na ● Fe ● F

高まる大型2次電池のニーズ

2018年にポーランドで開かれた国連気候変動枠組条約第24回締約国会議(COP24)では、先進国と途上国に大きな差を設けず、すべての国が地球温暖化対策の国際枠組み「パリ協定」に取り組むための運用ルールが採択された。

欧州各国をはじめとして、自動車の燃費規制や CO_2 排出規制が強化される中、ガソリンエンジンやディーゼルなどの内燃機関を搭載した乗用車の販売禁止を打ち出している国も現れは始めている。これらの政策には中国やインドなどが追随する動きも見られている。

自動車メーカーも次々とEV(電気自動車)戦略を発表している中、鍵となるのが車載用の2次電池(蓄電池)である。

約4半世紀前、日本で初めて市販化されたリチウムコバルト酸化物正極と炭素負極からなるリチウムイオン電池は、市販電池の中で最もエネルギー密度の高い小型2次電池として携帯電話をはじめとする各種小型携帯情報端末の小型軽量化に多大な貢献をし、今日のモバイル社会を下支えしてきた。

そして今、炭酸ガス排出削減に大きく貢献すると期待されるEV普及の鍵は2次電池が握っているといわれている。その1つめの課題は価格で、EVの製造コストに占める割合が3分の1とも見積られる車載電池の価格低下は、EV普及の大前提といえる。

2つめの課題として、2次電池の容量不足による航続距離の短さが指摘されることが多い。しかし、真の課題は、むしろ航続距離(搭載電池容量)に比例して充電に時間を要するので、搭載スペースに余裕があってもEVに搭載できる電池容量をむやみに増

やせない点である。たとえば、現在100kWhの大型2次電池を搭載し、航続距離600kmを謳うEVが市販されているが、日本の一般家庭の契約する「低圧区分」の最大電流は60A($\times 100\text{V}=6\text{kW}$)である。そのため、単純計算で充電に最低16時間($=100\text{kWh} \div 6\text{kW}$)以上かかることになる。仮に6分で急速充電を行うとすれば、10000A($=100\text{kW} \div 100\text{V} \div 0.1\text{h}$)の大電流が必要になり、家庭での急速充電の実現は難しい。しかし、あらかじめ安価な定置型2次電池に24時間かけて充電しておいた電力を利用すれば、契約電気量の制限を受けることなくこの定置型2次電池から大電流による急速充電が家庭でも可能になる。EV社会の実現のためには、車載電池だけでなく、充電のための定置型大型電池も必要である。

また、再生可能エネルギーの普及・活用にも大型2次電池の存在が欠かせない。電気エネルギーはそのままの形で保存できないため、需要を上回る供給量は常に別のエネルギーとして蓄えておく必要があり、安価で大容量の2次電池がなければ、天候により供給量が影響を受ける再生可能エネルギーを無駄なく安定的に利用できないためである。

現行の正極材料の課題

現在、スマートフォンをはじめとしたモバイル機器に主として搭載されているのが、エネルギー密度の高いリチウムイオン電池である。しかし、電極材料に使用されているコバルトやニッケル、リチウムはレアメタルであり、近年リチウムイオン電池のEV向け需要増加によって、量産効果によるコスト低減どころか、2次電池の材料価格が高騰している現実がある。

これまで、モバイル機器に搭載される小型2次電池ではエネルギー密度の向上が求められてきた。しかし、車載用や再生エネルギーバックアップ用途の大型2次電池では、低コストや低環境負荷が最重要の課題になり、技術開発の方向性が変化してきている。特にEV用部材の中でもレアメタルを多用している2次電池用電極材料やモーター用磁石においては資源量の制約がないレアメタルフリー化という「元素戦略」が来たるべきEV社会実現のためには、必要不可欠となっている。

安価で安全な大型2次電池は、再生可能エネルギーの活用や電力消費のピークシフトやピークカットによる電源不足対策として有効である。ちなみに、現在日本に登録されている自動車がすべてEVに置き換わったとすると、蓄えられる最大の電気量は日本国内で必要とされる電力量の3日分に相当する。^{*1}

現在、小型リチウムイオン電池の正極には、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)やニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、さらには三元系($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)などの遷移金属層状酸化物が主に使われている。これらの正極材料はリチウムというゲストに対し、インターカレーションホストとして機能する。炭素負極に対して正極側がリチウム源となるよう、正極の初期組成にリチウムがあらかじめ内包されており、使用する前に充電して正極のリチウムを炭素負極に移動させる必要がある。充放電に伴うリチウムの出入りに対して、正極自体の電荷中性を維持するため、価数変化が可能な遷移金属を含有すること、そしてリチウムの固相拡散パスが正極の結晶

構造内に確保されていることも要求され、そのためにこれらの結晶はリチウムの固相拡散に有利な構造をもっている。

次世代正極材料に望まれる条件

これまで、小型リチウムイオン電池用現行正極材料には、エネルギー密度の向上を優先したため、①材料コスト・環境負荷、②熱安定性、③過充電耐性、④安全性、⑤組成制御性、⑥プロセスコストと合成時間など、いくつかの技術的課題が未解決のままであった。

その理由として、携帯情報端末用小型2次電池の場合には、材料コストや安全性がさほど深刻な問題にならなかった事情がある。ところが、電池サイズが大型化するにつれ、電池価格に占める材料費の割合が高まり、資源寿命や原料の年産量の制約が無視できなくなる。さらには、電池の熱暴走を防ぐためには、発熱と放熱の熱収支が常に負でなくてはならないのにもかかわらず、電池寸法が増すにつれ、表面積に比例する放熱($\propto r^2$)に対し、体積に比例する発熱($\propto r^3$)が急増する。今後、EV用途などで大型化が進む次世代2次電池のニーズに向け、ポストリチウムイオン電池では、これら経済性や安全性の課題を材料レベルで解決する必要がある。

^{*1} 自動車検査登録情報協会による調査によると、2018年10月末現在で約8200万台であり、そのすべてに100kWhの2次電池が搭載されていると仮定すると、蓄えられる電力量は8200GWhになる。なお、国際エネルギー機関(IEA)の調査によると、日本の年間電力消費量は約1000TWhである。

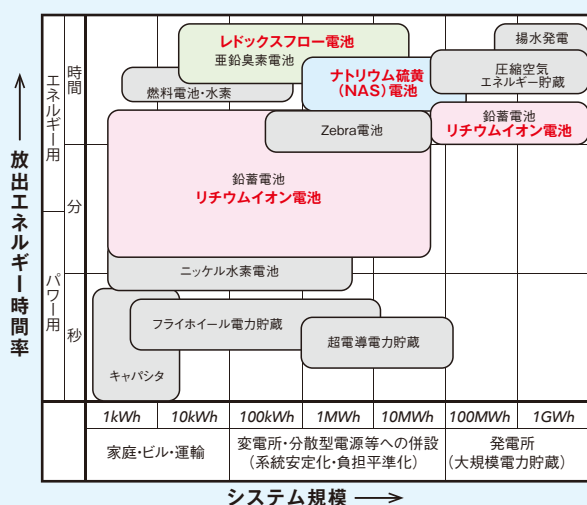
利用形態に適したエネルギーストレージの必要性

現在実用化されている系統用電力貯蔵システムは、揚水発電、圧縮空気貯蔵がほとんどであるが、スマート社会における効率的なエネルギー利用を実現するためには、さまざまな利用形態に適したエネルギーストレージの実用化が求められる。日本で開発されたナトリウム硫黄(NAS)電池や安全性が高く長寿命なレドックスフロー電池の実証試験が進められている。

また、高性能で適用範囲の広いリチウムイオン電池は低コスト化、高性能化のプロジェクトが進んでいる。そのほか、電気エネルギーを水素などの化学エネルギーに変換して、貯蔵・輸送する方法も研究されている。

なお、放出エネルギー時間率とは、全容量を放出するのに必要な時間を示す。瞬発力が必要なパワー系では秒～分レベルで全容量を放出する能力が求められ、放出エネルギー時間率の値が小さい程、クイックな充放電が可能な高出力系であることを意味する。これに対して、大型の系統用電力貯蔵用途では、時間～日レベルで比較的長時間にわたって放電が維持できる蓄電能力が重要になり、kWhあたりの単価が重要視される。

●主な電力貯蔵システムの特徴および用途



新エネルギー・産業技術総合開発機構:NEDO再生可能エネルギー技術白書第2版、2014、図9-22 各蓄エネルギー技術のポジショニングを元に作成した。

フッ化鉄系コンバージョン正極の開発

コストパフォーマンス(Wh/円)に優れた次世代正極材料には、低コスト化と高電圧化、大容量化の両立が不可欠となる。ここでは、資源枯渇の懸念のないレアメタルフリーの鉄系材料で低コスト化を図りつつ、フッ化物系コンバージョン正極で高電圧化、大容量化の実現を図る3つのアプローチを以下に紹介する。

1つめは、安価な鉄化合物の採用である。しかし、酸化還元(レドックス)反応で起電する鉄系正極材料は、コバルト系正極材料に比べ、放電電圧が1V近く低くなる。そのため放電電圧と容量密度の積で示されるエネルギー密度が不利になるのが課題となっている。

現在、オリビン型 LiFePO_4 が、EV向け大型リチウムイオン電池用正極として実用化され始めているが、4V級の現行リチウムイオン電池に比べ、放電電圧が約3Vと低いために現行リチウムイオン電池のエネルギー密度にはおおよそ、電圧互換性もないので、小型電子機器にはほとんど使われていない。

2つめは高電圧フッ化物の採用である。 LiFePO_4 を凌ぐエネルギー密度を達成するために注目されるのが、陰性元素中、最大の電気陰性度を持つフッ素である。ただし、従来の酸化物系正極材料に比べ、フッ化物は合成が難しかったため、研究例が限られていた。その中でもこれまで、車載用2次電池に関する一連のNEDOプロジェクトにおいて、新規正極候補材料として、クリオライト(氷晶石)型 Li_3MF_6 、トリルチル型 Li_2MF_6 、逆スピネル型 Li_2MF_4 などが合成、検討されてきた。その中で特に、170mAh/gの LiFePO_4 を凌ぐ237mAh/gもの1電子理論容量を有する ReO_3 型 FeF_3 や295mAh/gのルチル型 FeOF に改めて脚光が集まりつつある(図1)。

3つめは大容量コンバージョン反応の利用である。上述の ReO_3 型 FeF_3 やルチル型 FeOF が注目されている理由は、安価で高電

圧なフッ素含有鉄系化合物のためだけではない。通常のリチウムイオン電池の充放電では、電極材料の結晶構造中をリチウムイオンが可逆的に出入りする[1]式のような「インターカレーション反応」が行われている(図2)。

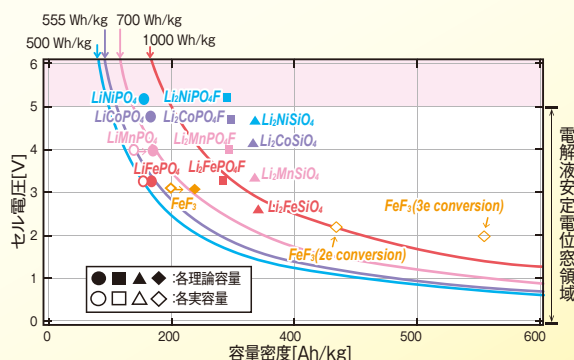
LiFePO_4 一式量に含まれる1つの鉄イオンの酸化還元反応では[1]式のように1つの電子しか生成できず、これが LiFePO_4 の理論上の容量密度の限界値170mAh/g($=96485\text{As/mol} \div 3600\text{s/h} \div 157.7\text{g/mol}$)となっている。

ところが FeF_3 や FeOF の場合、[2]、[3]式のように、鉄が $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^0$ の3電子分の価数変化による「コンバージョン反応」を起こすことで、それぞれ、713mAh/g、885mAh/gもの理論容量が得られ、これがこの正極の大きな魅力となっている。

しかし、コンバージョン正極の実用化にも大きな壁がある。それは結晶構造の変化による体積変化が大きいためである。正極材料によっては2倍以上にもなる体積変化に耐えることができる強固なバインダー材料の開発が、実用化には不可欠になっている。また、従来のバインダーよりも柔軟性を犠牲にして強度を確保しているため、巻回型に電極を巻き取ることが難しく、円筒型からスタック型(積層型)に変更するなどの工夫も必要になる。

またコンバージョン正極では初期状態においてLiが正極中に含まれていないため、炭素負極と電池を組むにはLiを初期組成中にあらかじめ内包させておく必要がある。その問題を克服するため、犠牲塩を鉄化合物に混合した混合正極が試みられている。一例として $\text{LiF}+\text{FeO}$ 混合正極では初回充電にて、犠牲塩からLiが充電され、余ったフッ素イオンが FeO と結合して[4]式のように正極内で FeOF が電解合成され、これが以後正極材料として機能することが可能である。そのエネルギー密度は730Wh/kgと、鉄オリビン正極(理論エネルギー密度540Wh/kg)を大幅に超えることが実証されている。

●次世代正極材料候補の比較(図1)



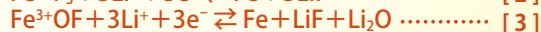
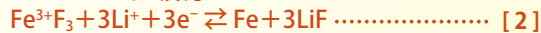
H19-23年度NEDO次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発、H21-27年度NEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業にて検討された次世代正極材料候補物質の容量密度とセル電圧。図中の「電解液安定電位窓領域」は、現行の電解液を使用できるセル電圧範囲を示す。

●鉄系正極材料で想定される反応(図2)

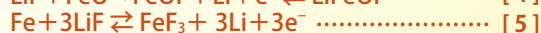
インターカレーション反応



コンバージョン反応



LiF+FeO混合正極での反応



通常のリチウムイオン電池では、[1]式で示されるようなインターカレーション反応が行われている。しかし、[2]式や[3]式で示されるコンバージョン反応では1反応あたりの電子数が多く、容量密度を大きくすることが可能になる。また、合成が難しいフッ化鉄もLiFとFeOの混合物を使用することで[4]式で示すように合成できることが明らかになってきた。この正極は[5]式で示す逆コンバージョン反応による大容量の実現が期待されている。

column

鉄系正極材料の開発の歴史

リチウムイオン電池は1991年に商品化されているが、鉄系正極材料は1977年に FePS_3 が開発されて以来、研究が続けられている。

これまで、鉄系正極材料の研究がコバルト酸リチウムなどの他の正極材料と比較して進んでいなかった理由の一つが、平均放電電圧の低さにある。当初、リチウムイオン電池の使用目的はノートパソコンをはじめとするモバイル電子機器の電源としてであり、そのためにはコンピューターの動作電圧である3V以上の電圧が必要であった。

鉄系正極材料では1984年に $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ が3.0Vを達成しており、1995年にはオリビン酸型の LiFePO_4 が3.3Vを実現した。

鉄系材料への注目が低かったもう一つの理由は、リチウムイオン電池開発の全体的な動向にあった。モバイル機器への搭載を前提とする小型電池の場合、より高いエネルギー密度を実現することが、研究開発の最大目標であった。そのため、資源量やコスト面で有利にもかかわらず、鉄系正極材料への注目度は高くなかったのである。

しかし、EVや再生可能エネルギーに使用する大型電池では、エネルギー密度よりも蓄電コストパフォーマンスがより重要視される。また、大量に使用されるため、使用後の処理についても十分に考慮する必要がある。大量であるため、資源のリサイクルではエネルギーコストが大きくなりすぎる。環境への負荷が小さな材料としても鉄系正極材料には大きなアドバンテージがある。

また、安定性と経済性に着目して、オリビン型 LiFePO_4 正極を採用した大型リチウムイオン電池が市販され、バックアップ電源やEVへの搭載が進んでいる。

●市販されている鉄系正極を採用したリチウムイオン電池



(写真提供: エリーパワー(株))

●代表的な鉄系正極の対リチウム正極特性

公開年	正極活物質	結晶構造*	理論容量 (mAh/g)	実用容量 (mAh/g)	平均放電電圧 (V)	理論エネルギー密度 (Wh/kg)
1989	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	ナシコン型	134	110	3.6	482
1994	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	ナシコン型	128	100	2.8	360
1997	LiFePO_4	オリビン型	170	160	3.3	561
1997	FeF_3	ペロブスカイト型	238	80~200	3.1	736

*結晶構造

ナシコン型: ナトリウムの室温固相拡散 (NATrium Super Ion CONductor) が可能な結晶構造。／オリビン型: カンラン石 (olivine: Mg_2SiO_4) に代表される六方密充填酸素骨格。／ペロブスカイト型: 灰チタン石 (perovskite: CaTiO_3 など) に代表される RMO_3 結晶構造。

さらに、FeとLiFの混合正極が[5]式のように室温で可逆に反応すれば、これは、[2]式の逆反応、すなわち「逆コンバージョン反応」となり、合成が難しい FeF_3 を合成する手間も省けるので、正極のコストパフォーマンスとしては理想的であり、今まさにその実現が強く望まれている反応である。

ポストリチウムイオン電池へ

鉄系正極材料は、コバルトやニッケルなどの現行の正極材料をレアメタルフリー化した1つの解であるが、リチウムも価格高騰や資源枯渇、年産量などが懸念される「戦略元素」であり、より低環境負荷の代替元素の探索が国家安全保障上も重要である。現在、有力視されているのはリチウムの代わりに海水から取れるナトリウムを利用する電池である。また、2価のマグネシウムや3価のアルミニウムを使って容量倍増を狙う多価カチオン2次電池の研究も活

発化している。さらに一層の低コスト化と不燃化を狙って、電解液を非水系から水系に代替する試みも盛んである。

これらのポストリチウムイオン電池を実現するためのさまざまな電極材料が検討されているが、スーパーコンピュータ「京」を駆使した計算科学による元素戦略プロジェクトやさまざまな物質ゲノム情報から有望な材料を機械学習で絞り込むデータマイニング的アプローチを展開中の科学技術振興機構 (JST) によるALCA (先端的低炭素化技術開発) プロジェクトなど、AIやビッグデータを駆使した材料開発のハイスループット化競争が各国で激化している。

世界的なEVシフトが進む中、2次電池技術は自動運転技術とならぶキーテクノロジーである。特に、リチウムイオン電池において、EVや大型2次電池のマーケットは蓄電立国の失地回復のラストチャンスでもある。

- 取材・写真協力 九州大学先端物質化学研究所 岡田重人教授
- 文 石田亮一