

ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	1. エネルギー変換
中項目	1-1. 電池・燃料電池
小項目	1-1-4. リチウムイオン二次電池 (電気自動車用電池他)

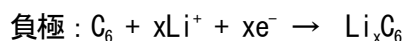
概要 (200字以内)

情報化社会を支えるノート型パソコン、携帯電話等電子機器電源としてリチウムイオン二次電池が汎用されているが、その性能は限界に近い。ところで、ハイブリッドカー、電気自動車用、あるいは据え置き型エネルギー貯蔵電源として、大型電池の出現が強く望まれているが、現行電池性能では、エネルギー密度、出力密度、安全性、価格等で遠く及ばない。その条件を満たすためには、安価で、現行性能の1.5 - 2倍以上の高容量正極、負極材料、分解電圧が高く、難燃性の電解液の開発等が必須である。

図1. リチウム二次電池の高性能化へのアプローチ例<sup>1)</sup>

現状と最前線

現在、リチウムイオン二次電池は一般に正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>)、負極活物質としてはグラファイト、電解液として有機系非水溶液が使用されており、平均作動電圧は3.6 Vで現行電池の中では最も高い電圧を示す電池である。その電池反応は



この反応は充電過程を示しており、正極のLiCoO<sub>2</sub>からLi<sup>+</sup>イオンが抜け出し、負極のグラファイトの層間に挿入される。放電はこの逆反応で、全電池反応としてはLi<sup>+</sup>イオンが正極と負極の活物質の間を往復する反応である。LiCoO<sub>2</sub>の理論容量は274 mAh/gであるが、層状構造を維持して充放電サイクル寿命の長期化を図るため、充放電容量は160 mAh/g程度に抑えられている。また、正極活物質原料のCoはクラーク数が小さく高価で投機対象として価格変動の激しい物質である。負極のグラファイトの理論容量は372 mAh/gでほぼ限界まで利用されている。その結果、現行リチウムイオン二次電池のエネルギー密度はハイブリッドカー用(10 Ah級)で83 Wh/kg程度であり、電気自動車等大型電池用途には能力的に到底及ばない。このような状況下で、電池構成材料と電池の高性能化の研究が必死に行なわれている。

正極活物質：一般にその結晶構造は三次元スピネル構造と二次元層状構造に大別され、Li<sup>+</sup>イオンの出入りが容易で、かつ充放電に際しての構造安定性が要求される。前者ではLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などが検討されており、結晶構造安定性を保つため、化合物粉体表面をZn, Al, Zr等の酸化物で被覆することが検討されている。二次元層状化合物のうち、LiCoO<sub>2</sub>系では、Coの量をできるだけ少なくし、他の遷移金属、たとえばMn, Fe, Ni等で単独もしくは複数種置き換える化合物が検討されている。また、Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>系はMに対しLi量がLiCoO<sub>2</sub>系の2倍であることから、Mの種類を変えることによって、250~300 mAh/gに近い大容量を示す化合物も見出され始めて

いる。ただし、大電流放電特性や充放電サイクル特性に劣る場合が多く、一層の工夫が必要である。熱安定性の観点からオリビン系化合物が注目され、中でも安価な  $\text{LiFePO}_4$  について多くの研究がなされている。ただし、この化合物は電圧が低く、導電性に乏しいのが欠点で、その改善のため導電性微分末の塗布等が試みられている。単体硫黄、 $\text{Li}_2\text{S}$  など 2V と電圧が低いものの容量が大きいので魅力的である。ただし、充放電時の  $\text{Li}^+$  イオンの脱、挿入に伴い、硫黄が電解液中に溶解するため、溶解を制御する手立てが必要である。

**負極活物質**：現行グラファイトは実用化後 10 数年経過し、容量の点を除けば大きな欠点もなく、電池の大型化に際し、もっとも近い位置にある材料である。長寿命化の観点から、電解液との界面における反応を如何に制御するか、低コスト化を目指し、天然物や廃棄物の利用技術の確立が課題であろう。グラファイトの 10 倍近い、最も高容量を示す金属リチウム (3861 mAh/g) が使用できるとよいのだが、充電時デンドライド発生に伴う内部短絡の危険性、溶媒との反応に伴う Li 消費が解決されないかぎり、サイクル寿命に限界があり、実現は困難な状況にある。図 2 に示すように Al, Sn, Si 等はグラファイトに比べ、2~5 倍もの高容量を示し、かつ、安価な材料である。その実用化に向けて、懸命な努力が続けられているが、まだ先になりそうである。充放電に伴う体積膨張、収縮が大きいこと、非可逆容量が大きいこと、導電性の低下等克服すべき課題は多い。

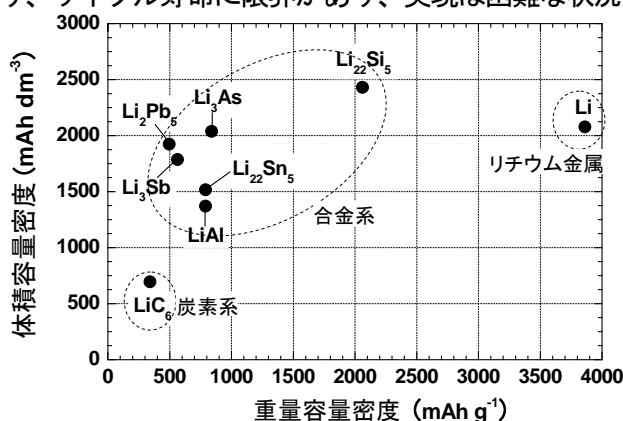


図2. リチウム二次電池用各種負極の比容量<sup>1)</sup>

**電解液**：広い温度範囲で高いイオン伝導性を示し、酸化還元に対して安定で、熱的安定性に優れ、人体や環境への負荷が低く、安価であることが要求される。環状エステルや鎖状エステルを中心とする溶媒からなる有機系電解液は、水を遙かに越える耐電圧を持ち、本電池のような 4 V 級電池を可能にした。しかし、有機系電解液は基本的に引火性を持つことから、リチウム電池系の抜本的な安全性向上のために、イオン液体電解質、固体ポリマー電解質、無機固体電解質などの特性向上に積極的に取り組むべきである。また、5 V 級電池に耐えられる電位窓の広い電解液の開発も急務である。

1) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 燃料電池・水素技術開発部「リチウム二次電池構成材料開発の現状と課題」2007年3月

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  1. 電池寿命加速評価技術の確立
  2. 電池劣化機構の解明
  3. セルベースで重量エネルギー密度：250 Wh/kg 以上、重量出力密度：3000 W/kg 以上、充放電効率 95 % 以上のリチウムイオン二次電池の出現
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  1. 全固体高容量二次電池, 2. 金属-空気二次電池

キーワード

リチウムイオン二次電池、全固体リチウムイオン二次電池、正極活物質、負極活物質、難燃性電解液