

XA117

二次電池革新のための新規材料技術

(東工大 総合理工学研究科) ○菅野 了次*, 平山 雅章

【はじめに】

蓄電池はエネルギーの利用効率を上げるための切り札であり、電力貯蔵や自動車への利用が期待されている。特にエネルギー密度の高い蓄電池は、安全性を確保した上で、さらなる高容量と高出力が求められている。

蓄電池は電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄え、材料の化学ポテンシャルの差を電位として取り出すものである。蓄電池は1800年にボルタが発明して以来、様々な種類が開発されてきた。しかし、150年の歴史を持つ鉛蓄電池やマンガン乾電池が現在も進化し続けているように、半導体やコンピュータなど他のデバイスの進展とは異なった、ゆっくりとした速度で開発が進んでいるのも事実である。このような状況の下で、ニッケル水素電池(1990年)やリチウムイオン電池(1991年)などの新たな電池は出現した。リチウム電池は携帯電話やノート型パソコンの普及とともに広く社会に受け入れられ、ニッケル水素電池は携帯用から車載用へと実用化されている。高エネルギー密度の蓄電池が身近なものとなると、さらに性能のいい蓄電池を、との要求はとどまるところを知らない。

電池の性能は、材料によって基本的に決定される。様々な役割を持った材料の集合体である電池は、材料の限界がその電池系の限界を決める。特に、正極、負極、電解質という異なった性質の材料において、それぞれ特有の開発課題が存在する。また、その新たな組み合わせを探り、新たな蓄電池システムの開発も必要である。

【電極材料と開発状況】

リチウム二次電池に用いられる代表的な物質を表1に示す。電池開発と材料開発は直結しているため、実に様々な物質が電極材料として探索されている。

リチウム電池の電位は、2種類の電極材料の組み合わせによって決まる¹⁾。電極材料の容量と電位の関係を図1に示す。一般に用いられる正極材料はLiCoO₂で150mAh/gの容量をもち、負極材料グラファイト(370mAh/g)と組み合わせてリチウムイオン電池を形成する。高い容量を持つ電極材料を選択し、正極には電位が高く、負極には低い材料を用いるとエネルギー密度が増加する。この観点から図1を眺めると、負極材料はグラファイト、ハ-

ドカーボンから微粒子系、合金系、リチウム金属へと将来へのロードマップが見えてくる。一方、正極材料では、LiCoO₂の代替物質としてNiCo系、NiCoMn系、NiMn系などが提案されているが、理論容量は最大で270mAh/g程度にすぎず、他の主力物質であるスピネルLiMn₂O₄、オリビンLiFePO₄などは150mAh/g程度でしかない。リチウム電池の大容量化を阻む1つの原因は、正極材料にある。

電池の概略と研究課題を図2に示す。(i)現在の電池系における特性向上のため、充放電に伴う電極内部の結晶構造や電子構造変化の解明、(ii)出力特性や安定性向上のため、電極・電解質界面

表1 リチウム二次電池に用いられる代表的な材料

正極材料
層状岩塩型酸化物
LiCoO ₂ , LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ , Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ , LiNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ , Li過剰系
スピネル型酸化物
LiMn ₂ O ₄ およびその固溶体
オリビン型リン酸塩
LiFePO ₄
負極材料
炭素材料
グラファイト, ハードカーボン, ソフトカーボンなど
合金系
Si系合金, Sn系合金など
電解液
有機溶媒 PC, EC, DME, DECなどを混合して利用
一般的には EC/DEC 混合溶媒
電解質 LiClO ₄ , LiPF ₆ , LiBF ₄ など。一般的には LiPF ₆

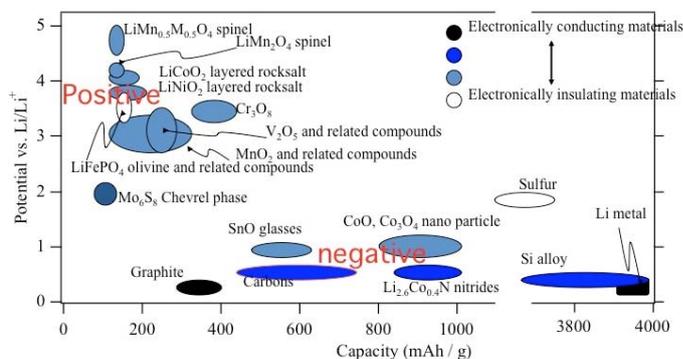


図1 リチウム電池材料の容量と電位の関係¹⁾

の電気化学反応の解明, (iii)電池特性向上のための新材料探索, (iv)電池特性向上のための新しい電池系の模索などの研究開発が行われている。現在のリチウム二次電池には、インターカレーション反応が正極・負極の双方に用いられている。もともと閏年を意味するインターカレーション(挿入)が、ホスト構造を大きく変化させることなくゲストイオンを挿入する化学反応を示すようになった²⁾。この反応は可逆性に富むため、容量増加が難しく、インターカレーション機構に替わる新たな反応機構を見出す努力がなされている。構造中のナノサイズの空間を利用する反応、微粒子化、膨張収縮を押さえる工夫を施した合金系など、その試みは多岐にわたる。一方、容量の大きな正極材料として硫黄がある。電池容量を増加させるためにリチウムとは違う電池系としてリチウム空気などの金属空気電池や、マグネシウム電池などの多価イオン電池、全固体電池などが革新電池として提案されている(図3)。

【バルクから界面への展開】

電気化学デバイスの基本的な反応は電極/電解質界面のいわゆる電気二重層で進行する。その電気化学反応を明らかにすることが二次電池の充放電反応の高速化や安定性を図る上で重要であるが、物質内の反応機構に比べ研究は遅れている。電極表面では、①溶媒和したリチウムイオンが電解液中を電極表面へ拡散する、②電極表面にリチウムイオンが吸着する、③リチウムに溶媒和した溶媒和イオンが脱離する、④電荷交換反応、⑤リチウムイオンが電極内部へインターカレートする、

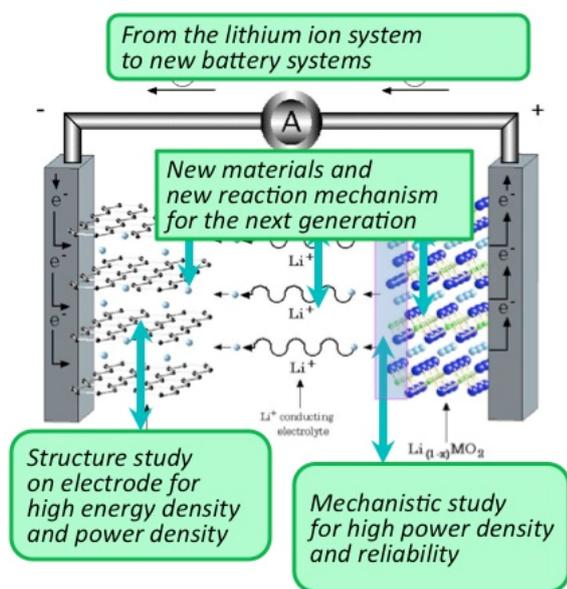


図2 リチウム電池の模式図と電池開発の課題

⑥リチウムイオンが電極内部を拡散する、などの複雑な反応が進行する。また反応過程で生成する表面被膜は、電極と電解質が過剰に反応し崩壊することを防ぎ、安定した充放電特性を得るのに必要とされ、長期にわたる電池特性改善の鍵である。これらの反応は、材料、形態、温度など多くの因子により影響されることから、その反応機構の解明と電極界面構造制御の指針を得ることは今後の課題である。

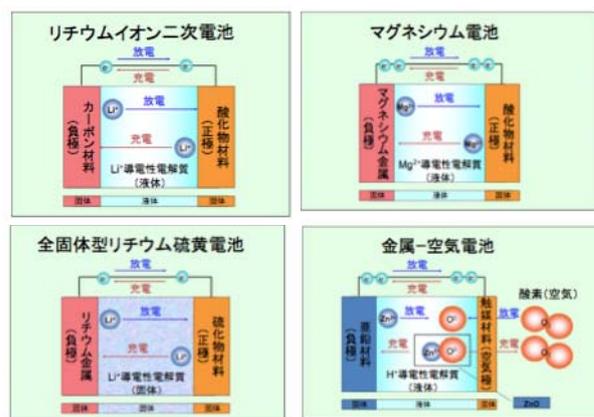


図3 革新電池⁴⁾

【おわりに】

蓄電池への期待が高まると共に、未来の蓄電池やその材料への開発に向けた試みが進んでいる。最近、NEDO によって蓄電池や材料のロードマップが報告された。社会の要求を満たすためにも、電池材料としての多様性が必要である。ロードマップにも記載されていない、従来の延長線上にないチャレンジングな物質開拓や電池系の登場が強く望まれている。

【参考文献】

- 1) 菅野了次, *Electrochemistry*, 71(8), 710-713 (2003).
- 2) S. Whittingham, *Science*, 192, 1226 (1976).
- 3) M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura, J. Mizuki, *Electrochimica Acta*, **53**, 871 (2007).
- 4) NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008より 平成21年5月

*連絡先 E-mail: kanno@echem.titech.ac.jp