

## 次世代蓄電池技術の現状と展望

(国研)物質・材料研究機構 Takada Kazunori  
高田 和典

エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1  
☎029-860-4317

### はじめに

昨年のノーベル賞がリチウムイオン電池の開発に与えられたのは、読者のみなさんをご承知のことと思う。受賞理由は、「軽量かつ再充電可能で、強力なこの電池は現在、携帯電話からノートパソコン、電気自動車まで、あらゆるものに使われている」、「太陽光・風力発電によって相当量のエネルギーを蓄積することも可能で、化石燃料を使わない社会を実現する可能性をもたらした」というものである。

前者に述べられるように、リチウムイオン電池がここまで広く普及した理由は、リチウムイオン電池が小型・軽量の蓄電池、すなわち体積あたり、重量あたりのエネルギー密度が高い電池系であるということであり、ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器の電源に適したこのような電池の存在なくしては、今日の高度情報化社会は到来しなかったといっても過言ではない。一方の後者の受賞理由は、リチウムイオン電池が低炭素社会の実現に資するものであると述べるものであるが、「可能性」と表現されている。つまり、リチウムイオン電池がもたらした「可能性」を実現につなげる必要があり、それを果たすものが次世代蓄電池である。

### リチウムイオン電池が拓いた世界

リチウムイオン電池が高エネルギー密度の電池系であるのは、満充電状態においては4 Vを超える高い起電力による。鉛蓄電池やニッケル水素電池などでは水溶液の電解質が使用されており、熱力学的に安定な電池の動作電圧範囲は水の分解電圧である1.2 Vに制限される。もちろん鉛蓄電池などでは、電極表面における水の分解反応速度が遅いことを利用して、この値を超える2 Vの起電力を発生しているが、4 Vにも及ぶ電圧を発生しようとするともはや水を電解質溶媒と使用することができず、リチウムイオン電池には水の代わりに有機溶媒を使用した非水電解質が採用されている。

非水電解質の安定な電位領域(電位窓)が広いということは、さまざまな電位を示す電極材料が利用可能であることを意味している。その結果ほかの電池系、たとえば鉛蓄電池が $\text{PbO}_2$ 正極とPb負極を希硫酸の電解質と組み合わせものに限られているのに対し、リチウムイオン電池の材料は一種類に限られておらず、さまざまな種類のリチウムイオン電池が存在する。

初めて商品化されたリチウムイオン電池は、ハードカーボンと $\text{LiCoO}_2$ の組み合わせであった。正極材料は $\text{LiCoO}_2$ であるが、コバルトが効果で価格変動が大きい元素であることから、コバルト

を安価なニッケルに代えたLiNiO<sub>2</sub>の検討がなされ、さらにその安全性を向上させたLi(Ni, Co, Al)O<sub>2</sub>(NCA)、さらに安価なマンガンや鉄を使用するLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やLiFePO<sub>4</sub>を採用するリチウムイオン電池も現れている。負極に関しても主流は黒鉛構造が発達しにくいハードカーボンから黒鉛に移り、そのほかにチタン酸リチウム(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)を使用するものもリチウムイオン電池と呼ばれる。

ここで興味深いことは、エネルギー密度や入出力性能、寿命やコストの点でこれらの材料がモバイル機器用、ハイブリッド自動車用などの目的に応じて使い分けられており、リチウムイオン電池は現時点においても多様性を保っていることである。リチウムイオン電池の誕生以前に存在した小型蓄電池は、鉛電池とニカド電池のみであり、蓄電池の用途も限られたものであった。それが1990年と1991年にニッケル水素電池とリチウムイオン電池の生産が相次いで開始されると、これら高性能蓄電池の存在を前提としたさまざまな用途が拓かれ、このように蓄電池が多様性を持つに至ったといえることができる。

### ●●● 新しい電解質を使用する電池

このように非水電解質の採用は、リチウムイオン電池に高いエネルギー密度を付与し、電極材料の多様性をもたらすものであるが、電解質に使用する有機溶媒が可燃性物質であるために、安全性の課題はリチウムイオン電池誕生以来のものとなっている。この課題を解決するために難燃性の有機溶媒を使用する取り組みが進められており、最近では消火性までも併せ持つ電解質<sup>1)</sup>の開発も行われている。この電解質は、通常の非水電解質の塩濃度が1 mol前後であるのに対して、3 mol以上の高濃度の電解質であり、電解質の構造や性質も通常の電解質と異なったものとなる。このように電解質塩が高濃度となることで特徴的な物性が発現する好例が常温溶融水和物(ハイドレートメルト)であり、この室温で液体状態となるリチウム化合物の水和物は、有機溶媒の代わりに水を含む物質であるにもかかわらず、3 V級のリチウムイオン電池を構成する電解質として作用することが示されている<sup>2)</sup>。さらに、非水電解質とは大きく

異なった特質を持つものが固体電解質である。

高分子中をリチウムイオンが伝導するものも固体電解質と呼ばれ、1990年代後半にはこれに可塑剤を含ませてゲル化した電解質を使用した電池開発が盛んに行われたこともあるが、現在車載用電池の電解質として着目を集めているものは、セラミックのものである。固体電解質において非水電解質との違いとして注目されている点は、セラミックが不燃性物質の代表的なものであることはもとより、セラミック固体電解質ではリチウムイオンのみが拡散するという点である。液体の電解質中では、リチウムイオン電池の動作に必要なリチウムイオンの拡散のほかに、アニオンや溶媒分子も拡散する。このような種が拡散すると電極表面で酸化分解や還元分解を受け、電池性能の低下につながる可能性がある。低炭素社会を実現に資する車載用電池や定置用電池には、民生用途に比べてはるかに長い耐用年数が求められており、このような本来の電池反応以外の副反応を抑制することが極めて重要な課題となっている。それに対して、固体電解質中で拡散するのはリチウムイオンだけに限られているために、固体電池では副反応を引き起こす反応種が拡散し、電極表面に到達することがなく、固体電池は副反応が生じにくい、長寿命の電池系となっている。

また、リチウムイオンのほかにアニオンの移動も起こると、電解質内に塩の濃度変化が生じることがある。たとえば、正極における放電反応はCoO<sub>2</sub>層間へのリチウムイオンの挿入反応であるが、LiCoO<sub>2</sub>表面のリチウムイオンがCoO<sub>2</sub>層間に挿入されると電極近傍のリチウムイオン濃度が低下する。その結果として電極表面近傍は負電荷が過剰な状態となるが、その電気的中性を保つために沖合からリチウムイオンが供給されれば電極近傍におけるリチウムイオン濃度は回復する。しかしながら、非水電解質中ではリチウムイオンよりアニオンのほうが移動しやすく、そのために電極近傍のアニオンが沖合に拡散することで電気的中性が保たれる。その結果、電極近傍におけるイオン濃度は低下し、放電反応の継続が妨げられることになる。

車載用電池には回生ブレーキによる急速充電が

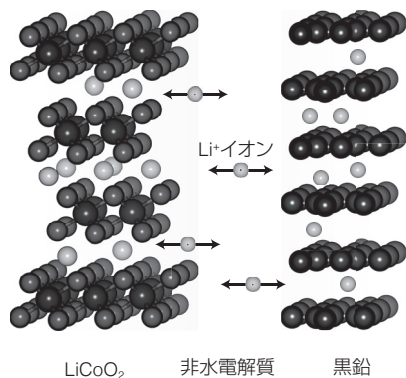


図1 リチウムイオン電池の概念図

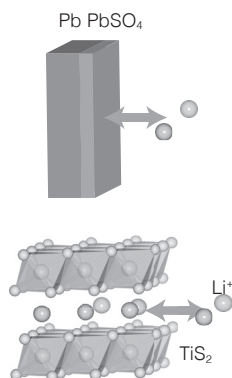


図2 鉛蓄電池の負極(上)ならびにTiS<sub>2</sub>電極(下)における電極反応の概念図

可能であることが求められるが、このような大電流密度での動作時には電極近傍の塩濃度の変化が起りやすくなり、最終的には電解質中の塩濃度勾配による拡散により電極反応速度が決定される状態となる。一方の、固体電解質における負電荷は不動の副格子に固定されているために、このようなリチウムイオン濃度の変化は起こらず、高速充放電が可能となる<sup>3)</sup>。また固体電池には、固体電解質が流動性を持たないことからエネルギー密度の高い電池構造をとることができる<sup>4)</sup>などの利点もある。リチウムイオン電池の安全性に関する課題を解決するものとして早くから注目されてきた固体電池の開発は、固体電解質のイオン伝導度が非水溶媒電解質系をしのぐほどに高まった<sup>5)</sup>ことも相まって、現在急ピッチで進められている。

### ● ナトリウムイオン電池

携帯用途で広く使用されてきたリチウムイオン電池であるが、電気自動車や夜間電力貯蔵などで大型電池の普及が見込まれるようになってくると、リチウムの資源的な問題が取り上げられるようになってきた。地球の表層部に存在する元素の重量割合をクラーク数と呼ぶが、リチウムのクラーク数は0.006に過ぎないうえに、政情に不安を抱え、安定供給に懸念を抱える南米に偏在している。それに対して、ナトリウムのクラーク数は2.63であるうえに、海水中などにも豊富に存在し、低コストで入手可能である。

このように資源的には恵まれたナトリウムであ

るが、原子量はリチウムが7であるのに対し23と重く、またイオン半径も六配位位置ではリチウムの0.76 Åに対して1.02 Åと嵩高い。さらにナトリウムの酸化還元電位がリチウムに比べて0.3 Vほど高く、電池電圧がリチウム系に比べて低くなる傾向があるなど、エネルギー密度の点でいうとリチウム系に比べてやや不利である。しかしながら、金属ナトリウム電極基準で4.5 Vの電位を発生する正極材料<sup>6)</sup>も見出されており、これらの短所も徐々に解消されてきており、さらにリチウムよりもクラーク数の小さなコバルトの代えて豊富な鉄を使用した電池系の開発も進められている<sup>7)</sup>。

### ● 高エネルギー密度電池

ノーベル賞の話に戻ると、Goodenough氏はLiCoO<sub>2</sub>が4 Vの正極材料として作用することを発見し、吉野彰氏がそれを炭素負極と組み合わせることでリチウムイオン電池が誕生した<sup>8)</sup>。このLiCoO<sub>2</sub>も炭素も層状構造を持つ物質であり、電池の充放電反応は図1に示すようにこれら層状構造化合物の層間へのリチウムイオンの出入りである。このようなホスト構造へのゲストイオンの出入り、すなわちインターカレーション反応がエネルギー貯蔵に利用可能であるということを実証したのが、もう一人の受賞者であるWhittingham氏である。

インターカレーション電極以前の電極では、電極表面で反応生成物の生成・消滅が起こる。たとえば、鉛蓄電池の負極は金属鉛であるが、放電反