

リチウム系電池の開発の現状と展望

栄部 比夏里¹⁾

1. はじめに

リチウム電池は、元来リチウム金属を負極に使用する3V級の電池として、1980年代に自動車電話機の電源として採用された経緯があった。電池の発熱事故により、リチウム金属電池の実用化は大きく後退したが、1990年代の初めに金属状のリチウムを使用せずサイクル寿命などの特性を向上させた4V級の電池として市場に登場し、小型携帯機器の普及を後押しし、現在大型電池システムの検討も行われるようになった。この背景には原油価格高騰や二酸化炭素排出抑制などの環境・エネルギー関連のトピックスがある。本報では、ユビキタスエネルギー研究部門の研究内容を中心にしたリチウム電池の開発の現状と、資源の問題を含めた将来の展望について述べる。

2. 環境・エネルギーの現状と電池

ガソリン原料である原油は産出国が限られており政情の不安定な場合が多く供給量と価格が安定しない。最近では税金の問題もあり価格が短期間で上昇・下落したこともある。ガソリン価格上昇は自動車のランニングコストを押し上げることになり、商品の流通にまで影響を与える。現在、いろいろな原油の供給予測がなされているが、少なくとも60年以内には枯渇が懸念されている。そこで燃費の優れた自動車、またはガソリンを使わない自動車の導入が望まれている。

また、地球温暖化が進行しておりその原因が二酸化炭素などのガスによるものと考えられている。この対策は世界中で協調して行わなければならない。京都にて1997年に合意された「気候変動枠組条約第3回

締約国会議 (COP3, 京都会議)」の目標値を達成するために各セクションからの排出量と対策の難易度を考慮すると、工場等では省エネが進みこれ以上の排出抑制は難しいこと、また発電所からの排出については比較的回収などの対策が容易であることなどにより、移動体からの排出量を特に削減する必要があると考えられた。そこで自動車の燃費向上のための電動化、究極的には走行時に全く二酸化炭素を発生しない純電気自動車に注目が集まることとなった。

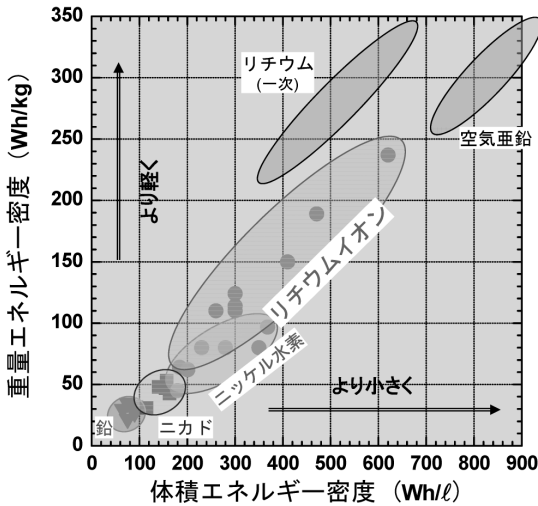
3. 自動車用電池の開発状況

過去に2度電気自動車のブームがあったが、種々の問題により普及に結びつかずに沈静化した。具体的には電池のエネルギー密度が低い・電池のコストが高い・インフラ整備が困難、との問題があった。このような経緯を踏まえて経済産業省「次世代自動車用電池の将来に向けた提言 (2006年8月)」においては、環境・エネルギー問題に貢献しうる電気自動車走行が可能なプラグイン・ハイブリッド自動車 (数10kmの電気自動車走行が可能な電池を搭載し、近距離は夜間電力を充電して走行し、遠距離の際にガソリンエンジンで走行する自動車) の普及には、現在の1.5~3倍のエネルギー密度150~300Wh kg⁻¹が必要であり、コストも大幅に低減する必要があると見通されている。さらに純電気自動車の普及には700Wh kg⁻¹のエネルギー密度が必要とされている。

現在代表的な民生用二次電池のエネルギー密度を第1図に示す (栄部, 2009)。小型の民生用電池と出力も求められる自動車用電池では電池の設計が異なるため、自動車用電池を考えた場合のエネルギー密度は第1図の値から小さくなる傾向がある。この中で

1) 産総研 ユビキタスエネルギー研究部門 蓄電デバイス研究

キーワード: リチウムイオン電池, リチウム金属電池, リチウム電池, 高エネルギー密度, ハイブリッド車, プラグインハイブリッド車, 電気自動車, スマートグリッド

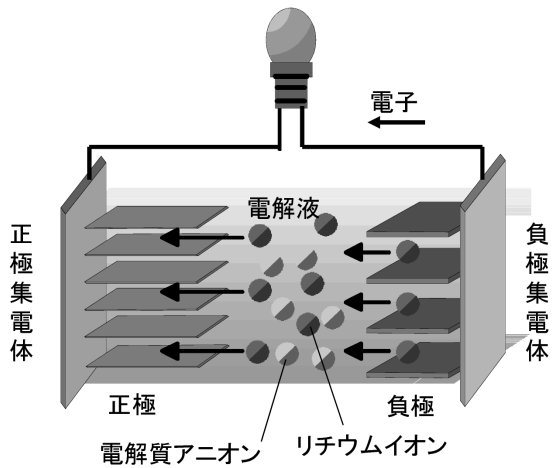


第1図 民生用小型二次電池のエネルギー密度(栄部, 2009中の図を改訂)。

ニッケル-水素化合物電池はすでにハイブリッド自動車であるプリウスの電源として実用化されている。しかし上記の提言で必要とされているエネルギー密度はリチウム系の電池しか応え難いことがわかる。

リチウム電池の構造と動作のメカニズムを第2図に示す。図中では構造がわかりやすいように電池の部材を余裕を持たせた記述をしているが、実際は電池のエネルギー密度を少しでも向上させるために、電極はできるだけ圧縮し電極間もセパレータを隔てて強く押し付けた構造をしている。酸化・還元電位の差の大きい金属(または化合物)を組み合わせると端子電圧の高い電池が設計できる。このとき酸化・還元電位の低い方が負極、高い方が正極となる。

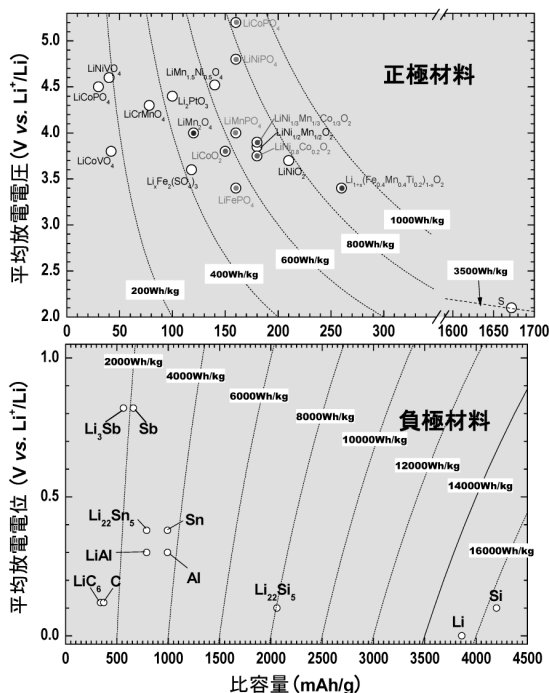
リチウム電池はもとは金属リチウムを負極に用いて1960年代の米国で軍事利用目的で研究が始まった。金属リチウムは従来電解質溶媒に用いられていた水の中では不安定なため、炭酸エステルやエーテルなどの有機溶媒を溶媒として用い、広い電圧の範囲で安定なリチウム塩を溶解して電解液を構成する。金属リチウムは析出時に平坦に析出せず樹枝状になりやすいため、充放電を繰り返すと電極から脱落する・セパレータを貫通して正極側に接触するなどの懸念があり、サイクル寿命と安全性の面で問題があった。実際に1980年代に自動車用電話に使用されて過熱事故を起こし、実用化から遠のいた経緯がある。このような析出時の問題を抑制し、かつ電池電圧には



第2図 リチウムイオン電池の構成と動作原理 図中の矢印は、放電時にリチウムと電子が動く方向を示す。充電時には反対方向に動く。

とんど差のない「リチウムイオン電池」が1990年ごろ日本で発明され、現在の小型携帯機器の普及に貢献した。リチウムイオン電池では負極に金属状リチウムでなく炭素材料を、正極にはリチウムを含む複合酸化物を使用する。両者は放電状態に相当するため電池を組んでから充電を行って初めて電池として用いることができる。炭素材料の層間に正極から脱離してきたリチウムが挿入・脱離を繰り返すことにより充電・放電が進行し、リチウムの樹枝状結晶ができにくくなった。このため1,000サイクル程度まで寿命が改善された。

第3図にはリチウムイオン電池またはリチウム電池に用いられる主要な材料の比容量と電極電位の相関を示す。エネルギー密度を高めるには電池電圧を上昇させる・比容量を増加させる必要があり、負極材料では比較的エネルギー密度向上に期待の持てる材料が見出されているのに対し、正極材料では大きく改善できる見込みのある材料が乏しいのが現状である。既存の材料は特に酸化物系では構造中にリチウムイオンが挿入・脱離することで充放電が進行し、利用できる比容量は構造に依存するものの、大きな相変化を起こさない範囲に限られる。そのため、構造中にできるだけ多くのリチウムイオンを収容可能な材料・構造変化を起こしても可逆的に充放電を行えるような材料の探索が進められている。負極材料はエネルギー密度的に大きな材料(合金・酸化物)は見出されてい



第3図 各種電極材料の比容量と電極電位の関係 図中の等高線はエネルギー密度の等高線であり、正極・負極とも対極をリチウムと仮定して算出している。

るが、寿命の改善が必要である。最近では例えば合金負極の寿命の改善にはバインダーの選択が大きく影響することがわかっている。

究極的に高エネルギー密度である700Wh kg⁻¹を実現しようとする、理論的に可能な電池系はもはやリチウムイオン電池ではあらず、Li-硫黄電池、またはリチウム-空気、亜鉛-空気電池に限られる。これらの電池系は決して最近新しく見出されたものではなく、古くから研究されているが実用化が難しいものである。リチウム-硫黄電池は、リチウムによる還元途中に生成するポリ硫化リチウムが電解液中に溶解しやすいために、サイクル寿命が極めて短いことがわかっており、この問題を避けるために電解液成分の最適化・固体電解質の適用が図られている。また硫黄は絶縁体であり炭素などの導電体を利用する必要があるが、単純に炭素と硫黄粉を混合してもうまく動作しないため、担持方法に関して工夫が必要である。炭素の割合が多くなるとエネルギー密度が低下してしまうため、電極設計には困難が多い。空気電池はリ

チウムと亜鉛とで若干問題点が異なるが、高容量化(高エネルギー密度化)と二次電池化を両立させるのは極めて難しい。リチウム-空気電池では空気極の可逆性を高めること、水や酸素のリチウム極への透過の防止、リチウム極の効率向上に関し技術的ハードルが高い。亜鉛-空気電池は同じく亜鉛極の樹枝状結晶析出を抑制し、効率の向上を図る必要性があり、さらに空気極の炭素の酸化による腐食の防止と電池電圧の向上を行う必要がある。

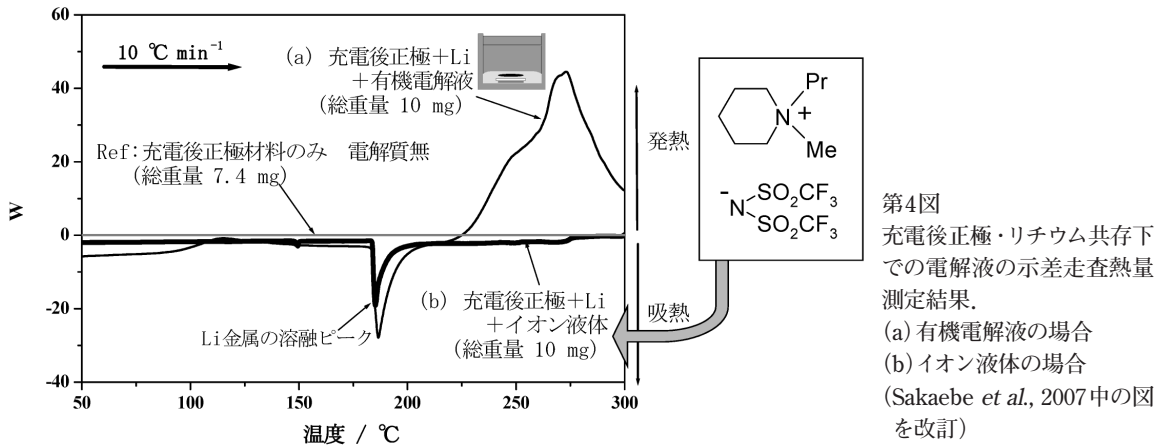
以上のような研究動向を背景とし、ユビキタスエネルギー研究部門では自動車用電池の開発を主な目的として下記のような研究を行っている。

- ・ 高エネルギー密度電極材料の研究
(リチウム、合金など金属負極、硫黄系正極材料、酸化物系材料)
- ・ 安全・低コスト化の研究
(高耐熱性のイオン液体電解質、鉄・マンガン含有正極材料)
- ・ ポストリチウムイオン電池の研究
(空気電池、Mg電池)
- ・ 共通基盤技術の研究
(電池の劣化解析、加速的寿命評価方法、材料の高度な分析技術)

これらのうち著者が取り組んでいる高エネルギー密度金属負極を安全に使いこなすための研究について簡単に紹介する。

リチウム金属は全元素中で最も酸化されやすい特性を持ち、電池に使用する前の段階でも表面に“native film”と呼ばれる酸化リチウム・水酸化リチウム・炭酸リチウムなどからなる被膜が存在する。電解液に浸漬されると、電解液成分とnative film、金属リチウムが反応しさらに異なる組成の被膜が形成される。リチウムが充電・放電に伴い析出・溶解する際にはこの被膜を通じてリチウムイオンが移動するが、被膜の不均一性により局所的に析出が集中して前述した樹枝状結晶(いわゆるデンドライト)となる。そこで有機溶媒を全く含まずリチウムの電位でも比較的安定なイオン液体を用いることで、被膜の性状を変化させ、充放電効率と安全性の改善を試みた(Sakaebe et al., 2007)。

イオン液体は主に有機塩(無機アニオンの場合もある)で全く溶媒を含まずに室温付近で液体の性状を示す。アニオンとカチオンのみからなる興味深い材



第4図
充電後正極・リチウム共存下
での電解液の示差走査熱量
測定結果。
(a) 有機電解液の場合
(b) イオン液体の場合
(Sakaebe et al., 2007中の図
を改訂)

料系であり、有機溶媒を含まないので熱的に安定性が高いことが知られている。このイオン液体の中で還元安定性の高い材料系である非対称四級アンモニウムアミドを共同研究者の松本らが見出し、それまでは添加剤を使用して初めて可能であったリチウム金属の析出・溶解がリチウム塩以外の添加なしで可能であることが示された (Matsumoto and Miyazaki, 2000)。またPP13 [TFSA]を用いてコバルト酸リチウムを正極に用いた金属リチウム電池を構成し、有機電解液の場合に匹敵する特性を示した (Sakaebe and Matsumoto, 2003)。

電池の温度が何らかの原因で上昇すると、電極材料と電解質との反応、電解質の熱分解が発熱的・連鎖的に起こり、最悪の場合正極材料から酸素が発生し危険な状態に陥る。この初期段階で電解質の関与した反応が続けて起こるため、電解質の熱安定性を高め電極との反応性を抑制する必要がある。特にエネルギー密度の向上を目指してリチウム金属を用いる場合には安全性の面で厳しい環境となるため、外部回路や電池缶の工夫のみでなく電池材料そのものの改善も必要と考えられる。前述のイオン液体を用い300°Cまでの範囲でコバルト酸リチウム-リチウム金属電池を模擬した熱安定性評価を行った結果、有機電解液の場合と比較して発熱量が極めて小さいことがわかっており、電解質と電極材料の組み合わせによっては従来の電池の高温安定性を改善できる可能性があることを示した(第4図) (Sakaebe et al., 2007)。しかし粘度が高いことから実用的な電池構成への適用は難しいと考えられたが、新しいアニオンの開発により電池の高率充放電特性も向上し、小型実電池

における出力評価を検討中であり今後の展開が期待される。

リチウムのみでなくMg, Ca, Alなど電位が十分低く、多電子反応が可能のため体積容量密度の高い金属も負極材料として魅力的である。しかしこれらは表面に不働態皮膜が生成し強固であるため充電において析出させた後に放電で利用が困難という問題がある。電解質の工夫によりこの欠点を改善すると同時に、表面の組成と形態観察手法の検討を行っている途中である。

4. リチウムの資源

現在のリチウムイオン電池に用いられている金属の種類としては、Li(正極材料、電解質塩)、Cu(負極集電体)、Al(正極材料、正極集電体)、Co(正極材料)、Ni(正極材料、端子、電池缶)、Mn(正極材料)、Fe(電池缶がSUSの場合、また一部の正極材料)が主なところである。メーカーによっては添加材や電極の成分などで他の微量金属を使用することもありうる。比較的資源量とコストの点で不利な金属が含まれる。戦略物資にも指定されているCoは従来は正極材料にLiCoO₂を用いていたところ、最近では固溶体系が主流となっているために使用量が幾分低下した。リチウムは原子量が軽いので重量としては大きくないが、資源が偏在し埋蔵量がそれほど多くないことで、本格的に電気自動車普及した際には資源量が逼迫するのではないかという懸念がある。リチウムの資源には塩湖のものと鉱石としてのものの2種類あり、さらにリチウムイオン電池を搭載したプラグインハイブ

リッド自動車や電気自動車の普及により需要が増加するとの期待のもとに、埋蔵量の大きなアタカマ(チリ)、ウユニ(ボリビア)塩湖の開発が着手されている。両者ともリチウムの量としては膨大であり、それぞれ炭酸リチウム基準で8Mt, 14Mtと言われている(大野, 2009)。ウユニはリチウム量としては多いが、リチウムの含有濃度がアタカマの1/5程度程度であるのに加え、標高が4,000m近いこと、Mg/Li比が高く水分が蒸散しにくいことなどから品質はさほど高くない。現時点では炭酸リチウムの生産まで至っていない。

リチウムの需要と用途については、世界のリチウム需要のうち二次電池用の伸び(2008年実績 対2004年実績)が20~22%で、化合物全体の5~7%をはるかに凌ぐ(大野, 2009)。

今後の需要予測については、リチウムイオン電池を搭載した自動車の普及をどう予測するかにより種々の見解がみられる。予測例としては例えば大野(2009)によれば下記の通りである。

1. SQM 予測 2009~2018年の10年間でリチウム化成成品需要は、ハイブリッド/電気自動車(HEV/PHEV/EV)用を除き3~5%成長、2020年のハイブリッド/電気自動車用需要では、控えめに見積もり20~30千t、多めに見積もり55~65千t(ともに炭酸リチウム換算)と試算
2. イリノイ工科大予測 HEV/EV1台当り10lb(4.536kg)の炭酸リチウム(換算量)が必要で、2015年には250万台が生産されると仮定すると、2015年には炭酸リチウム換算で11,000tが必要になると試算
3. Chemetall 予測 2020年時点でのハイブリッド/電気自動車用リチウム需要の控えめな予測量30千t、多めな予測量60千t(ともに炭酸リチウム換算)
4. TRU Group (米) 予測 現在開発検討中のプロジェクトを含めても、2017~2018年にはリチウム不足が生じると試算

塩湖かん水と鉍石の合計の資源量は金属リチウム換算で約2,916万tと試算され、炭酸リチウム換算では約6倍と見積もられる。年間6万t程度の需要では資源が尽きることはないが、可採量と比較する必要がある。

現在のところ電動自動車の普及に楽観的な予測ではリチウム資源量が不足するとの予測となっている

が、一方でリチウム使用量の大きい純電気自動車の普及は限定的となる可能性も十分高い。現在使用済み電池からのリチウム回収はかなり困難であるが、開発中のかん水からの生産や海水からのリチウム回収に加えて、リチウム電池処理時に回収する方法も検討できればより資源的に安心であると考えられる。

5. まとめと展望

環境・エネルギー問題の解決と消費者の利便性向上のために自動車の電動化が進められており、国内外の自動車メーカーが相次いでハイブリッドあるいはプラグインハイブリッド車の導入を発表する中、リチウム系の電池はこの動向において主要な役割を果たす。

続いてスマートグリッドが注目されるようになっており、利用されるサイトの規模にもよるがリチウムイオン電池も適用が想定されている。移動体用のみならず定置用についても今後の需要予測に加える必要性も生じ始めている。

どちらの用途に向けても本格的普及のためには、安全性・信頼性、コストとのバランスが取れた上で電池のさらなる高性能化を進める必要があり、新しい材料の開発、また新しい電池システムの設計が待たれるところである。

文 献

- Matsumoto, H. and Miyazaki, Y. (2000) : Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, *Chem. Lett.* 922.
- 大野克久 (2009) : リチウムの資源と需給. JOGMEC金属資源情報センター, カレント・トピックス.
http://www.jogmec.go.jp/mric_web/current/09_21.html
- 柴部比夏里 (2009) : 高エネルギー密度蓄電池の構築を目指して, *産総研TODAY*, 9巻8号8-9頁.
- Sakaabe, H., Matsumoto, H. and Tatsumi, K. (2007) : Application of room temperature ionic liquids to Li batteries, *Electrochimica Acta*, 53, 1048-1054.
- Sakaabe, H. and Matsumoto, H. (2003) : N-Methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoro-methanesulfonyl) imide (PP13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. Commun.* 5, 594-598.

SAKAEBE Hikari (2010) : Current status and future scope of R&D of Li battery system.

<受付: 2010年4月2日>