

革新蓄電池の研究開発動向

Technology Trend of Innovative Batteries

嶋田 幹也*
Mikinari Shimada

リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery, LIB) を超える高エネルギー密度な電池が求められている。革新蓄電池は、その理論エネルギー密度がLIBを超える電池であり、動作原理や材料がLIBとは異なる電池である。革新蓄電池の技術的な問題と改善技術を紹介する。

Secondary batteries are expected to show a higher energy density than Lithium Ion Batteries (LIB). Innovative batteries are one of the candidate devices whose energy density is higher than the theoretical energy density of LIBs, employing different chemistry. The technology trend of innovative batteries is reported in this article.

1. 革新蓄電池研究の意義

地球温暖化を初めとする環境・エネルギー問題は、解決しなければならない重要な課題である。COP21 (国連気候変動枠組条約第21回締約国際会議) において「パリ協定」が採択され、日本時間の2016年11月4日に発行された。日本は温室効果ガスを2030年度までに2013年度比26%削減する約束草案を提出している。蓄電池は再生可能エネルギーによって生成される電力を有効に利用するための重要なデバイスであり、その進化が求められている。

一方、自動車産業では、米国加州のZEV規制^(注1)が強化され、内燃機関であるガソリン車に替わる電気自動車 (Electric Vehicle, EV), プラグインハイブリッド自動車 (Plug-in Hybrid Vehicle, PHEV) などの導入が義務づけられている。

EVの普及にはガソリン車並みの航続距離の実現が必須である。そのため、現行のLIBに対して、体積当たり2~3倍の蓄電が可能な革新蓄電池の研究開発が、電池メーカーである当社のみならず、自動車メーカーや公的研究機関、大学などで取り組まれており、産官学が連携した国家プロジェクト^(注2)も推進されている。

2. 革新蓄電池

現在研究開発が行われている革新蓄電池には、リチウム (Li) 金属負極や固体電解質を適用し、LIBを進化させる電池と、リチウム空気電池、マグネシウム (Mg) をはじめとする多価イオン電池、リチウム硫黄電池などのLIBとは動作原理が異なる電池がある。これら革新蓄電池の理論エネルギー密度を第1表および第2表にそれぞれ示す。また、第1図に、革新蓄電池の代表例として、LIB進化系

第1表 リチウムイオン電池を進化させる革新蓄電池の理論エネルギー密度

Table 1 Theoretical energy density of innovative batteries evolving lithium ion battery

	リチウムイオン電池	革新蓄電池	
		リチウム金属負極電池	全固体電池 リチウム金属負極
正極活物質	LiNiCoAlO ₂	LiNiCoAlO ₂	LiNiCoAlO ₂
理論容量[Ah/kg]	220	220	220
負極活物質	C (黒鉛)	Li	Li
理論容量[Ah/kg]	372	3861	3861
電池電圧[V]	3.7	3.9	3.9
電池理論重量エネルギー密度 [Wh/kg]	510	810	810
電池理論体積エネルギー密度 [Wh/L]	1700	2700	2700

の全固体電池と新原理系のリチウム空気電池の模式図を示す。

革新蓄電池は、LIBの1.5倍以上の体積エネルギー密度が期待できる。

なお、理論エネルギー密度は、正負極活物質のみから計算した値である。実電池には集電体、セパレータや機構部品などが必要のため、実電池のエネルギー密度は、理論エネルギー密度の50%以下になると予想される。

(注1) ZEV (Zero Emission Vehicle) とは、排ガスを排出しない自動車。自動車販売台数の一定比率 (2018 model year 16%) をZEVにしなければならない規制。

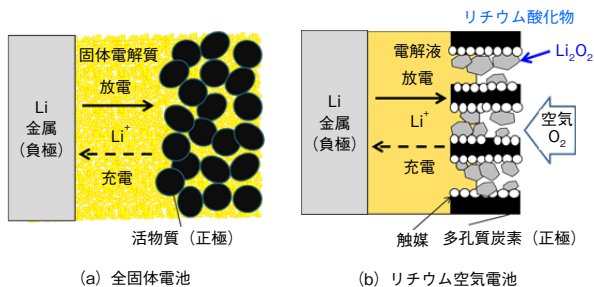
(注2) 日本では、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) 事業「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」 (http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_1001_21.html 参照 Apr. 19, 2017) やJST (国立研究開発法人科学技術振興機構) 事業「戦略的創造推進研究事業-先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池」 (<http://www.jst.go.jp/alca/alca-spring/index.html> 参照 Apr. 19, 2017) が推進されている。

* 先端研究本部 エナジーマテリアルプロジェクト室
Energy Materials Research Lab., Advanced Research Div.

第2表 新原理に基づく革新蓄電池の理論エネルギー密度

Table 2 Theoretical energy density of innovative batteries with new chemistries

	革新蓄電池			
	リチウム空気電池	マグネシウム電池	リチウム硫黄電池	フッ化物イオン電池
正極活物質	Li ₂ O ₂	MgFeSiO ₄	S	Cu
理論容量 [Ah/kg]	1168	334	1675	844
負極活物質	Li	Mg	Li	LaF ₃
理論容量 [Ah/kg]	3861	2206	3861	410
電池電圧[V]	2.96	2.4	2.1	2.56
電池理論重量エネルギー密度 [Wh/kg]	2650	695	2450	706
電池理論体積エネルギー密度 [Wh/L]	3400	2150	2700	4710



第1図 (a) 全固体電池と (b) リチウム空気電池の模式図

Fig. 1 Schematic structures of all-solid state battery and lithium-air battery

3. 革新蓄電池の問題と改善技術

革新蓄電池は、デバイスとして必要な特性、高い信頼性と安全性を実現するうえで、解決すべきさまざまな問題を有している。代表的な革新蓄電池の技術的問題と改善技術について述べる。

3.1 リチウム金属負極電池

リチウムイオン (Li⁺) が正負極間を移動する蓄電池では、Li金属が負極活物質として最も理論容量が高いため、LIB正極に対して負極にLi金属負極を用いることにより、高いエネルギー密度が期待できる。

しかしながら、Li金属は活性が高いため、電解液との副反応が生じやすく、充放電効率が低いこと、さらには、充電時に、より比表面積が大きく、反応性の高いLi dendrite (樹枝状結晶) が成長しやすいという問題がある。電解液添加剤による充放電効率的改善[1]、Li金属表面への電解液層被覆やカチオン添加による dendrite

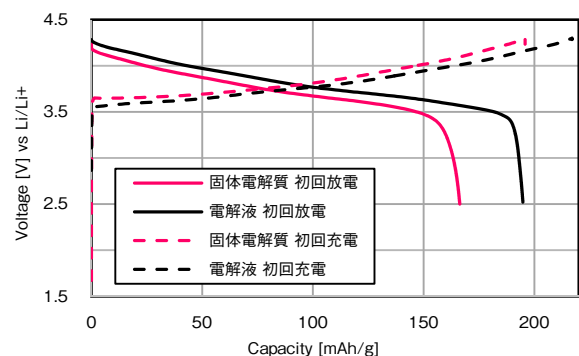
生成抑制[2]、[3]などが研究されているが、革新的なブレイクスルー技術が必要である。なお、リチウム空気電池およびリチウム硫黄電池も、Li金属負極を用いるため、同問題の解決が必要である。

3.2 全固体電池

全固体電池は、電解液を固体電解質にしたものであり、Li系では硫化物系固体電解質[4]などがある。前記第1表に示すようにLi金属負極を用いた場合、そのエネルギー密度はLi金属負極電池と同じであるが、化学的安定性の高い無機固体電解質を用いることによる不燃化、高充電電圧化の他、バイポーラ電極構造^(注3)化によるさらなる体積エネルギー密度の向上が期待される。

主な問題は、固体電解質のLi⁺伝導度が電解液に比べて低く、また、固体電解質/電極活物質間の界面形成(電気化学的接合)が難しいことである。これらの問題の改善技術として、電解液を超える伝導度を有する硫化物系固体電解質[5]や、電極活物質表面へのLi⁺伝導性酸化物の被覆による界面形成[6]の研究報告がある。

当社では、硫化物系固体電解質 (Li₂S-P₂S₅) を用い、正極に高容量活物質であるニッケル酸リチウム (NCA: Li[NiCoAl]O₂)、負極にインジウム (In) 金属を用いたコイン型全固体電池で、正極活物質重量当たりの容量として、電解液を用いた電池に対して約80%の放電容量が得られている。その充放電曲線を第2図(電位はLi基準)に示す。電解液系電池と同等の容量実現には、界面研究の継続が必要である。

第2図 全固体電池 (NCA/Li₂S-P₂S₅/In) の充放電曲線Fig. 2 Charge-discharge curve of all-solid battery with NCA/Li₂S-P₂S₅/In

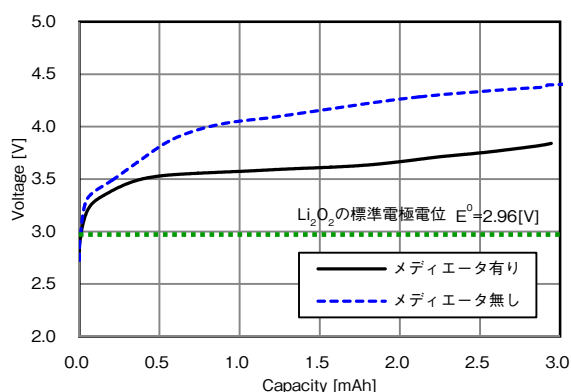
(注3) 電気化学セル内で、片面に陽極を、反対面に負極を形成した導体が電極として動作するもの(双極)であり、積層することで高電圧化ができる。

3.3 リチウム空気電池

リチウム空気電池は、放電時にLiと空気中の酸素(O₂)が反応して過酸化リチウム(Li₂O₂)が生成することにより電気を取り出す電池であり、K. M. Abrahamらによって電池動作が確認されている[7]。LiもO₂も軽いことから、理論重量エネルギー密度が高いという特徴がある。

LiはO₂と結合しやすいため、放電反応は比較的起きやすいが、充電時に逆反応であるLi₂O₂の分解過電圧が非常に高いという大きな問題がある。Li₂O₂の標準酸化還元電位は、2.96 V (vs Li/Li⁺)であるが、充電するためには4.4 V程度の電圧が必要である。過電圧は電力を効率よく活用する電池のエネルギーロスになるため、改善は大変重要であり、無機触媒や有機の酸化還元媒体(Redox Mediator, RM)を用いた過電圧低減の研究がなされている[8], [9]。

第3図に2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)をRMとして用いた場合の充電曲線を示す。正極集電体には多孔質炭素を用い、RMは電解液中に添加した。RMによるLi₂O₂の分解により約0.5 Vの過電圧低減が確認された。さらなる低減には、より酸化還元電位の低いRMの開発が必要である。



第3図 リチウム空気電池の充電曲線
Fig. 3 Charge curves of lithium-air battery

3.4 マグネシウム電池

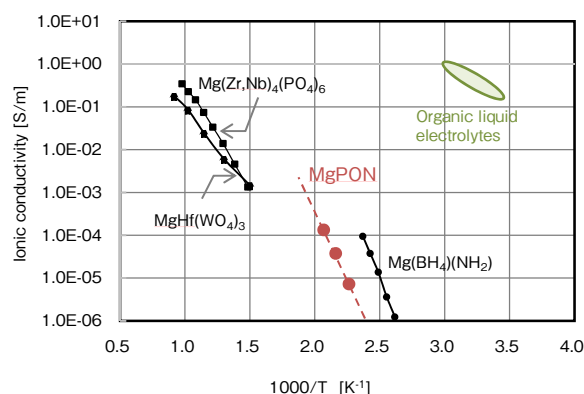
Mgは、資源量が多く (Clarke number (注4) Mg : 1.93, Li : 0.006) , 原子価1のLiに対して2価であるとともに比重も大きい (比重 Mg : 1.74, Li : 0.534) , 体積当たり約2倍の容量を得ることが可能である。Mg金属は電解液と反応して、その表面に不動態膜を形成し、可逆な溶解析出が困難とされてきたが、2000年に溶解析出が可能な電解液[10]が見いだされた。

一方、現在期待できるエネルギー密度は低く、実用化

(注4) 地球表面下約16 kmまでの元素の存在比率を重量パーセントで示した値。

には、正負極両方で分解せずに充放電が可能となる電解液や、高電位な正極活物質の創出が必須である。

そのため、当社では正負極での副反応を抑制し、両極で作動可能な電解質を実現すべく、マグネシウムイオン(Mg²⁺)伝導性固体電解質の研究を行っている。第4図にAtomic layer deposition (ALD)により作製したMgPON薄膜のイオン伝導度を示す[11]。電解液系の伝導度には及ばないが、酸化物系では最も高い伝導度が得られている。伝導度向上に向け、新たな材料の探索を継続する。



第4図 MgPONおよび他のマグネシウム固体電解質のイオン伝導度
Fig. 4 Ion conductivity of MgPON and other magnesium solid-state electrolytes

3.5 その他の電池

リチウム硫黄電池は、正極活物質である硫黄の重量当たりの理論容量が大きいことから、軽くて高エネルギー密度な電池として期待されている。しかし、硫黄は電子伝導性が低いことから、炭素などの導電材との混合が必要であり、エネルギー密度が低下することに加え、硫黄系正極で生成する多硫化物イオンが、電解液中に溶解するなどの問題がある。対策として、遷移金属との複合化や炭素材料への硫黄の担持、さらには、電解液の工夫による多硫化物イオンの溶解抑制技術などが報告[12], [13]されている。

フッ化物イオン電池は、アニオンであるフッ素イオン(F⁻)が正負極間を移動する電池であり、極めて高い理論エネルギー密度が期待される。一方、電極活物質としてのフッ素化合物は電気化学的に安定であり、F⁻の活性化技術が必要である。活物質材料と電解質との界面反応制御技術に関する研究が、産官学を挙げて推進されており、新たな活物質材料や電池の充放電挙動が確認[14]-[16]されている。

4. 展望

車載電池分野における2025年の電池市場は、4兆円規模と予想され、電池の高エネルギー密度化がその鍵を握っている。革新蓄電池の実用化には、3章で論じた問題以外にも、セルパッケージング技術や充放電制御技術など、まだ多くの技術課題がある。しかし、実用化が実現すれば、EV市場が本格化するだけでなく、蓄電やICT分野への波及により、2025年の電池市場は6兆円規模になると期待されている。

材料およびプロセス技術の進化で、LIBは、20年間で約3倍の高エネルギー密度化を実現している。当社は、材料と電池関連技術を革新し続け、日本発の革新蓄電池を実現することにより、環境・エネルギー問題の解決に貢献していく。

参考文献

- [1] M. Morita et al., "AC Impedance behavior of lithium electrode in organic electrolyte solutions containing additives," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 1, pp. 119-123, 1992.
- [2] T. Matsui et al., "Lithium deposit morphology from polymer electrolytes," *Electrochimica Acta* vol. 40, no. 13, pp. 2165-2169, 1995.
- [3] F. Ding et al., "Dendrite-free lithium depositions via self-healing electrostatic shield mechanism," *J. Am. Chem. Soc.* vol. 135, no. 11, pp. 4450-4456, 2013.
- [4] K. Iwamoto et al., "Application of $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ glass to the solid state secondary batteries," *Solid State Ionics* vol. 79, pp. 288-291, July 1995.
- [5] Y. Kato et al., "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," *Nature Energy*, vol.1, pp. 1-7, Mar. 2016, DOI:10.1038/NENERGY.2016.30.
- [6] K. Takada et al., "Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 179, issue 27-32, pp. 1333-1337, 2008.
- [7] K. M. Abraham et al., "A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 1-5, 1996.
- [8] Y. Chen et al., "Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator," *Nature Chemistry*, vol. 5, pp. 489-494, Jun. 2013, DOI: 10.1038/NCHEM.1646.
- [9] Hee-Dae Lim et al., "Rational design of redox mediators for advanced Li-O₂ batteries," *Nature Energy*, vol. 1, pp. 1-6, May 2016. DOI: 10.1038/NENERGY.2016.66.
- [10] D. Aurbach et al., "Prototype systems for rechargeable magnesium batteries," *Nature*, vol. 407, pp.724-727, Oct. 2000.
- [11] Y. Nishitani et al., "Magnesium Phosphorus Oxynitride with High Mg^{2+} Ionic Conductivity as a Novel Thin-film Magnesium Electrolyte," *PRiME2016*, A05-676, Oct. 2016, <https://ecs.confex.com/ecs/230/webprogram/Paper92485.html>, 参照 Apr. 19, 2017.
- [12] J. Schuster et al., "Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium-Sulfur Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, issue 15, pp. 3591-3595, 2012.
- [13] K. Dokko et al., "Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, A1304-A1310, 2013.
- [14] K. Ide et al., "Charge/discharge mechanism of an anode for all-solid-state fluoride ion battery," 電気化学会第83回大会講演要旨集 (M会場), 1M29, 大阪, March, 2016.
- [15] Y. Morita et al., "Cathode reaction mechanism of all-solid-state secondary battery using fluoride ion redox carrier," 電気化学会第83回大会講演要旨集 (PBT), PBT07, 大阪, March, 2016.
- [16] "リチウムイオン電池を凌駕する革新型蓄電池の基礎技術を構築," 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, May, 2016, http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100543.html 参照 Apr. 19, 2017.