

先端電池の技術動向

Technological Trend of Advanced Batteries

前吉 雄太*
Yuta Maeyoshi

阿部 英俊*
Hidetoshi Abe

PM2.5や地球温暖化に代表される喫緊な環境問題の解決策として、エネルギーの有効利用や再生可能エネルギー比率の向上が提唱されている。これらを可能とするための重要なデバイスとして蓄電池が挙げられるが、従来の蓄電池では、エネルギー密度や寿命特性などの電池特性、または安全性やコストに課題があるため、更なる高性能な電池の研究が盛んに行われている。

また、スマートフォンを初めとするポータブル機器の高機能化による消費電力の増加への対応や、長時間動作への要求、さらには電気自動車の航続距離をガソリン車並みに延長するなど、使い勝手からの電池高性能化への要求もある。

従来使用されてきた電池よりも飛躍的な高エネルギー密度を持つ先端電池の研究として、(1)現在使用されている電池種で最もエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を更に高性能化(Advanced lithium-ion battery)する研究と、(2)リチウムイオン電池を超える電池(Beyond lithium-ion battery または ポストリチウムイオン電池)の研究がある。

これらの研究目標は非常に高く設定されており、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISINGII)や国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池(ALCA-SPRING)などの産学官が連携した国家プロジェクトが構築されている。

1. 先端電池の種類と特徴

電池のエネルギー密度は、単位質量(kg)または単位体積(dm³)当りの電力量(Wh)で表される。電力量は、

$$Wh = V(V) \cdot I(A) \cdot t(hours)$$

または、

$$Wh = C(Ah) \cdot V(V)$$

で定義されるので、電池は容量(Capacity)が大きく、電圧(Voltage)が高いほど、エネルギー密度が高くなる。

1.1 リチウムイオン電池を更に高性能化する研究

リチウムイオン電池は、電解液にLiPF₆やLiBF₄等のリチウム塩をエチレンカーボネート(EC)などの炭酸エステル有機溶媒に溶解させたものやイオン液体を用い、負極に黒鉛など、正極にはリチウム複合酸化物や、リン酸塩などのリチウムイオンが挿入脱離可能な活物質を用いた電池である。このため、正負極活物質の組合せで様々な電池系を構築できる。エネルギー密度を高くするためのアプローチとしては、以下の取り組みがある。

①活物質材料

活物質の単位質量当り容量(mAh g⁻¹)が大きく、正極はより高い作動電位、負極はより低い作動電位を持つことが重要になる。正極は、高容量を持つ活物質として、固溶体やポリアニオン系、高電位を示す活物質として、ニッケルマンガンスピネルやリン酸コバルトリチウム¹⁾などが研究されている。負極は高容量を持つ活物質としてシリコンやその合金が研究されている。

* 株式会社 ABRI

②セル構造(電極および電極群)

電池内の蓄電に寄与しない集電体およびセパレータの体積を減少させ、活物質比率を増大することが重要である。これは、電極単位面積当りの容量を大きくすることであり、活物質の高密度充填や厚形電極の使用による電極構成枚数の低減²⁾などが研究されている。

1.2 リチウムイオン電池を超える電池の研究

リチウムイオン電池とは動作原理が異なり、数倍のエネルギー密度を持つ各種の高性能電池が提唱され、国家プロジェクトを初めとして、研究機関や企業で研究が進められている。各電池系は、まだ基礎研究段階なので、解決すべき課題が存在するが、様々な特徴を持ち、リチウムイオン電池を超える性能が期待されている。代表的な電池系を以下に紹介する。

①リチウム金属負極電池

負極に作動電位が低く、単位質量当りの容量が最も大きいリチウム金属を用いる電池であり、大きなエネルギー密度が期待される³⁾。負極は溶解析出反応になるため、充電時のリチウム析出形態がデンドライト状になり易く、内部短絡や形状変化を起こす課題がある。この対策のために、リチウム析出状態の詳細な解析や、新規セパレータ⁴⁾や電解液などが検討されている。

②多価カチオン電池

価数が2以上のイオン種を用いる高エネルギー電池である。主としてCa²⁺、Mg²⁺などのアルカリ土類金属が検討されている^{5)、6)}。負極は、インターカレーション型の材料が乏しく、これらの金属電池が提案されている。

③リチウム硫黄電池

正極に1675 mAh g⁻¹の理論容量を持つ硫黄、負極にリチウム金属を用いる高エネルギー密度の電池である⁷⁾。両極共に活性であるために副反応を起こすことや、リチウム金属電池と同様にデンドライト

成長の課題がある。

④アルカリ金属イオン電池

リチウムイオンの代わりに、ナトリウムやカリウムイオンを用いたイオン電池であり、これらは資源的に豊富なアルカリ金属であるため、低コストが期待される^{8)、9)}。これらのイオンの挿入脱離に対する炭素系負極の課題や、デンドライトが成長して短絡した時の安全性の対策が必要である。

⑤全固体電池

可燃物の液体有機電解液を硫化物系や酸化物系の固体電解質にしたリチウム金属負極電池である¹⁰⁾。液体と比較して低いLi⁺伝導度の向上や、各界面の形成や維持等の検討がされている。

⑥金属空気電池

正極に空気中の酸素を用いる金属負極電池である¹¹⁾。正極活物質を設置しないので、高いエネルギー密度が期待される。充電反応の円滑化や、電解質の長期安定性に課題がある。

⑦その他

アニオンを移動させる大きなエネルギー密度が期待されるフッ化物イオン電池¹²⁾や、水系の亜鉛空気二次電池¹³⁾の研究もなされている。

参考文献

- 1) Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 350 (2017) 103–108.
- 2) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Masuda, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 334 (2016) 78–85.
- 3) W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537.
- 4) 金村聖志監修 ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池, 日刊工業新聞社 (2015)
- 5) A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M.R. Palacin, *Nature Mater.* 15 (2016) 169–172.
- 6) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* 407 (2000) 724–727.

先端電池の技術動向

- 7) H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* 11 (2011) 2644–2647.
- 8) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
- 9) A. Eftekhari, *J. Power Sources* 126 (2004) 221–228.
- 10) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Mater.* 10 (2011) 682–686.
- 11) G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193–2203.
- 12) M.A. Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17059–17062.
- 13) Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5257–5275.