

二次電池材料の現状と展望

エンネット(株) 小山 昇 Oyama Noboru

はじめに

これまでに、リチウムイオン二次電池(LIB)を含む種々の二次電池が汎用化されてきた¹⁾。

この中で、低炭素化社会の実現の課題との関連で電気自動車や定置型電源などの市場の用途として、LIBは大型・中型の電源として拡大を続けている。特に、自動車用駆動電源として、LIBには出力および容量を飛躍的に向上させた、安全性・信頼性が高い、大幅にコスト低減した電池の実現が今日強く求められている。

ここで、各電池メーカーが製造するLIBは、同一ではなく電池の構成材料、サイズ、外形、容量、出力電圧が異なり、また電池の使用条件と環境により劣化進行の度合い、寿命の長短、安全性の確度も異なる。ただし、現状の汎用LIB構成の主な正・負極電極や電解質の種類は、30年にわたる使用実績によりその選択数は限られてきており、その概要を図1に示す。本稿では、LIBに採用されていく可能性の高い新しい構成材料のいくつかを紹介する。さらに、話題になっているナトリウム二次電池など実用化の可能性や解決課題などに関して記載することとする。

電池の構成材料

ここでは、現状の材料、および限りなく汎用化に近いと考えられる新しい材料・物質に関して記

載する。各電極材の詳しい解説は、本誌2022年夏号に記載してきたので、参照されたい²⁾。

1. 負極材料

現状で汎用の負極材料には、黒鉛、非黒鉛系炭素材料、チタン酸リチウム材料などで、カーボン系酸化物系/金属・合金系など3種類に大別される。市場の負極は黒鉛系が主で推移しているが、黒鉛には天然系と人造系の2種類があり、現市場では天然系黒鉛が低価格ゆえに主体となってきた。

チタン酸リチウム塩[$\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ (LTO)]の非炭素系の複合材料について、まず記載する。LTO負極をLIB用いた場合には、その出力電位は炭素系と比べて1.5Vほど低くなるが、充電放電による膨張収縮(体積変化率は0.2%)は炭素系の変化率(12%)と比べ少なく、繰返し特性などに優れていた材料である。ただし、このLTOは理論容量が175mAh/gで、炭素系のそれと比べて半分弱の値のために、その高容量への材料改善が求められていた。さらに、LTOの価格は他の負極より高いために、その低価格化が求められてきた。

汎用化に近いLTOとの複合化で研究が進む五酸化ニオブは、その高速なLi貯蔵反応と高容量により、有望な負極材料となっている。ここでは、一連のメソポーラス $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$ コアシェル球状ヘテロ構造がゾルゲル法によって調製され、LIBのアノード材料として検討された例を紹介する。メソ多孔性は、 Li^+ 拡散のための多数の開いた短い経路を提供する。一方、ヘテロ構造は電子伝導性を高めるために、レート能力(高い電流値でのレドックス反応)を向上させる。 TiO_2 コーティング層は、リチウムの挿入と抽出の繰返しプロセス中に堅牢な結晶骨格を示し、高い構造的安定性を維持することから、レドックス反応のサイクル性を向上させる(図2)³⁾。

代表取締役 工学博士
〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10
(地独)東京都立産業技術研究センター・ラボ 307
☎ 03-6457-1904

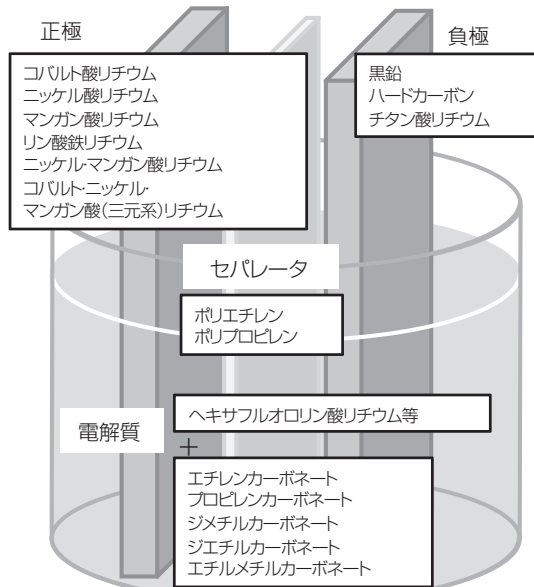


図1 汎用リチウムイオン電池の主な構成材料の種類

汎用LIBの三元系正極材(NCM系)との組合せで、前述のニオブとの複合化LTO負極の電池特性は、高見らによって詳しく調べられている(図3)⁴⁾。ニオブ酸化物のレドックス反応は1電子以上の移動反応が誘起されていて、重量当たりの観察の容量はチタン酸化物の2倍以上となっている。また、充放電のサイクル特性は、ニオブチタン系酸化物(TiNb_2O_7 : NTO)の混合系では、チタン酸化物のサイクル特性をほぼ維持して、6,000回サイクルで初期容量の10%減少程度となる。

上記以外の負極には、近未来に出現が期待されているシリコン系⁵⁾、Sn系の合金化の材料では、充電放電による大きな膨張収縮の対策課題があり、上市のための研究開発が継続されている。

2. 正極材料

現在の汎用リチウムイオン電池の主な正極材料は、三元系と呼ばれるニッケル・マンガン・コバルト酸系酸リチウム[$\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$]、ニッケル系酸リチウム、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4 、LFPと略称)が主流となっている。高含有ニッケル化が加速しNCM523や、NCM811も汎用化している。ニッケル系の構造安定化を図るためにコバルトやアルミニウムを微量添加して高

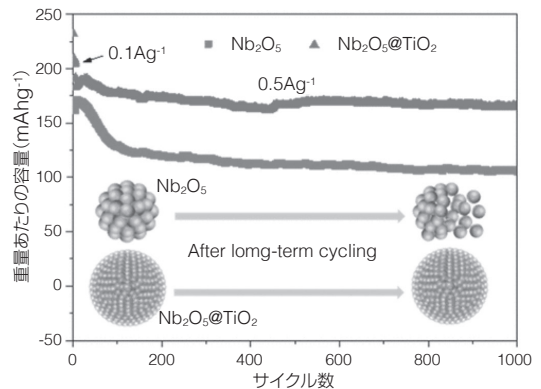


図2 リチウムイオン半電池のアノード材(Nb_2O_5 、 TiO_2 、および $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$)の電気化学応答; 0.5Ag^{-1} 電流密度で電位掃引速度 0.1mVs^{-1} から得られたサイクリックボルタンメトリーを使用³⁾

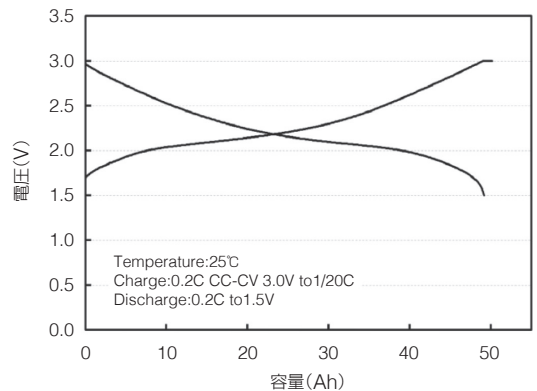


図3 正極(NCM)/負極[ニオブチタン系酸化物(NTO)]試作セルでの充放電特性、充放電のレート: 0.2C、温度 25°C 下⁴⁾

温保存性を改善したNCAは、ノートPCや電気自動車に採用され、一定の市場規模の大きさを保ってきた。

LFPでは、燃えにくい材料であり、かつ充・放電カーブが平坦である特徴がある。この材料は耐熱特性に優れ(熱の出入りが1/5以下となり)、安価で環境負荷も低いことから、最近では、中国製のこのLIBが国内では多く出回っている。出力電圧が 3.2V と低いために、このLIBは2直列状態のパッケージ化して使用されることも多く、車載用としてその市場規模は拡大を続けている。

新しい正極材料に関する研究では、次世代LIB