

大型リチウムイオン電池の材料技術

Material Research for Large-format Lithium-ion Batteries

本棒 英利

Honbo Hidetoshi

奥村 壮文

Okumura Takefumi

河野 一重

Kono Kazushige

湯浅 豊隆

Yuasa Toyotaka

リチウムイオン電池 (LIB) は携帯電話・モバイルPC などさまざまな民生機器で使用され、今後はハイブリッド電気自動車などの移動体や、風力発電などに併設する蓄電システムへの本格応用が期待されている。これらの用途に向けた大型LIB開発では、いっそうの高出力・高エネルギー密度化、長寿命化、低コスト化が必要である。日立グループは、大型LIBを実現するため、革新的な電池材料研究を長年にわたり推進し、これまでに長寿命マンガン系正極、炭素系負極、低抵抗電解液などの開発や大型電池に適した電極構造設計を行ってきた。今後もLIB事業を通じて環境負荷低減への取り組みを進展させる考えである。

1. はじめに

日立グループは、1990年代初頭から電力貯蔵や電気自動車応用に向けた大型LIB (Lithium-ion Battery: リチウムイオン電池) の研究開発を推進してきた。この間、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が主導する幾つかの大型LIBの開発事業に参画し、これらの研究成果の一部を活用することで、HEV (Hybrid Electric Vehicle: ハイブリッド電気自動車) やハイブリッド鉄道車両に用いる大型LIBを、世界に先駆け製品化している。今後はPHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle: プラグインハイブリッド自動車) など、さらに高効率のグリーンモビリティやスマートグリッドへの応用展開を進めていく。

ここでは、日立グループが大型LIBに向け開発した電池材料技術開発と展望について述べる。

2. 大型リチウムイオン電池の開発

本格的な普及が期待されるPHEVをはじめ、建設機械、鉄道車両などの移動体、あるいは風力発電や太陽光発電用の蓄電システムには高性能の二次電池が必要である。これ

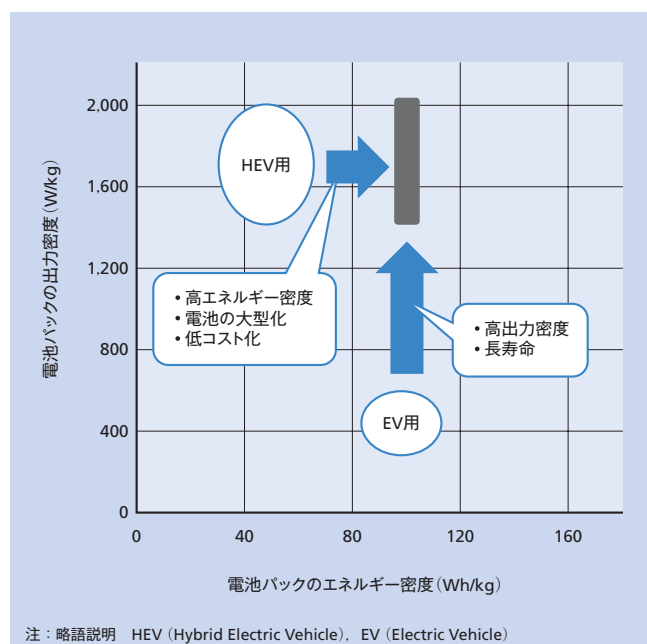


図1 | 大型リチウムイオン電池の要求特性

大型リチウムイオン電池は、HEVの高出力密度とEVの高エネルギー密度を両立し、加えて長寿命化や低コスト化に対する要求も満たす必要がある。

までに製品化されているHEV用LIBは高出力であるがエネルギー密度が小さく、一方、EV (Electric Vehicle) 用LIBは高エネルギー密度であるが出力密度が不足していると考えられる(図1参照)。すなわち、HEVの高出力密度とEVの高エネルギー密度を両立し、加えて長寿命化や低コスト化に対する要求をも満たす必要がある。したがって、これらに用いる電池材料においても、よりいっそうの高性能化が求められている。

3. 電池材料

LIBの電極は粉末状の金属酸化物を正極材料に、炭素粉末を負極材料に用い、これらにバインダ材料を加えて金属箔(はく)にシート状に薄膜塗布したものである。リチウ

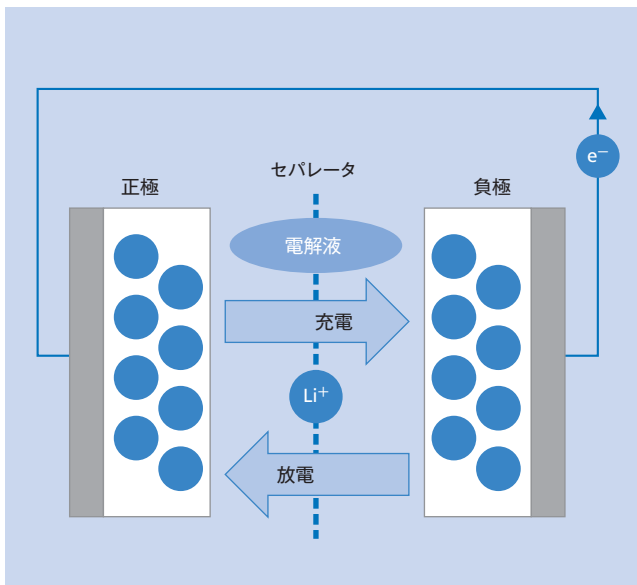


図2 | リチウムイオン電池の原理

リチウムイオン電池は、電解液を含浸したセパレータを挟んだ正負極間でリチウムイオンを授受し、電子を取り出して電池として機能する。正極と負極には、それぞれリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料が用いられる。

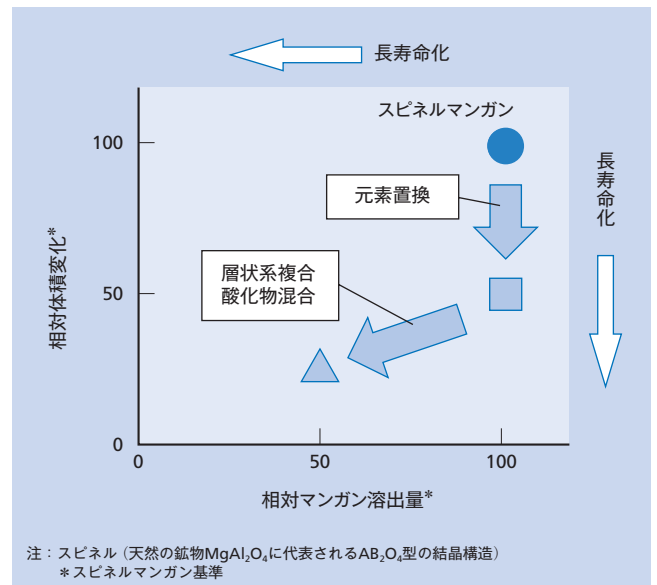
ムイオンが透過できる微細孔を有するセパレータを正極と負極との間に介在させて、積層・巻取りにより電極群を構成する。さらに、リチウム塩を有機溶媒に溶解した電解液を電極群に含浸させることで、LIBの基本構成が完成する(図2参照)。

正極および負極は、それぞれリチウムイオンを吸蔵・放出することができ、これらの中でリチウムイオンをやり取りすることで充電と放電が行われる。したがって、LIBの高出力・高エネルギー密度化および長寿命化のためには、正負極材料のリチウムイオン吸蔵・放出反応の可逆性向上、電極および電解液の抵抗低減や、容量低下を引き起こす分解副反応の抑制などの開発が不可欠である。

3.1 長寿命マンガン系正極

現在、民生用LIBでは希少資源のコバルトを主原料とする正極材料が主に用いられているが、日立グループは、大型LIBの正極材料として、資源が豊富で低コスト化が可能なマンガン系正極に注目している。しかしながら、従来のスピネルマンガン系正極は、充電の際にリチウムイオンが放出されて結晶体積が収縮し、逆に、放電の際にはリチウムイオンを吸蔵して結晶体積が膨張するという変化が発生する。このような充放電サイクルに伴う体積変化の繰り返しが結晶構造の劣化を招き、容量低下の一因となっていた。さらに、従来のスピネルマンガン系正極を用いると、電解液に不純物として含有する酸の作用により、マンガンが溶出してしまうことも、容量低下の別の要因となっている。

そこで、マンガン元素の一部を他の元素で置き換え、充放電反応に伴う正極の体積変化を約50%低減し、結晶構



注：スピネル(天然の鉱物 $MgAl_2O_4$ に代表される AB_2O_4 型の結晶構造)
*スピネルマンガン基準

図3 | マンガン系正極の長寿命化

スピネルマンガン元素の一部を他の元素で置換することで正極の結晶構造を安定化し、同時に、耐酸性に優れた層状系複合酸化物を混合してマンガン溶出を抑制した。その結果、10年以上の寿命を実現できる見通しが得られた。

造を安定化することで、充放電の可逆性を向上させた。さらに、耐酸性に優れた層状系複合酸化物を混合することで、電解液へのマンガン溶出を約50%抑制できた(図3参照)。その結果、従来のスピネルマンガン系電池に比べ、充放電サイクルの経過に伴う容量低下を $\frac{1}{2}$ に低減でき、10年以上の寿命を実現できる見通しが得られた¹⁾。

そのほか、PHEV、建設機械、鉄道車両などの移動体と、風力発電や太陽光発電用の蓄電システムでは、必要とされる出力特性が異なるため、それぞれの用途に応じて正極の粒径や比表面積の最適化を行っている。

3.2 急速充電炭素系負極

LIBの負極材料には炭素材料を用い、充電と放電においてリチウムイオンは炭素材料の層間に吸蔵・放出されるため、原理的に金属リチウムは生じない。しかしながら、急速充電を行った場合、炭素層間へのリチウムイオンの吸蔵反応が間に合わず、負極表面に金属リチウムが発生する可能性がある。金属リチウムは活性が高く、電解液と副反応を生じて可逆性が低下することや、場合によっては金属リチウムがデンドライト(樹枝)状に成長し、正極との間で内部短絡が生じるおそれがある²⁾。

炭素負極の急速充電特性を改善するには、反応律速と考えられる炭素表面でのリチウムイオン移動速度を高めることが重要である。リチウムイオンは炭素材料のエッジ面と呼ばれる層間が積層した挿入面から吸蔵されるので、炭素表面の改質を行って挿入面の増大化を試みた。熱処理や粉碎などの製造プロセスを改良し、従来に比べてリチウムイ

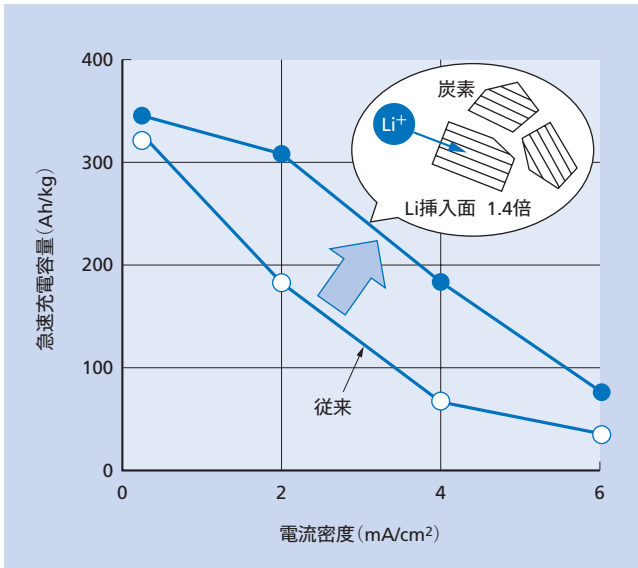


図4 | 炭素負極の急速充電容量

熱処理や粉碎などの製造プロセスを改良することで、従来に比べ、リチウムイオンが出入りする挿入面積を1.4倍に増加させることに成功した。その結果、急速充電特性が大幅に向上した。

オンの挿入面積を1.4倍に増加させることに成功し、急速充電特性を大きく向上することができた(図4参照)。

これにより、金属リチウムの析出が抑制され、負極の可逆性が向上するとともに、LIBの安全性向上を図ることができる。

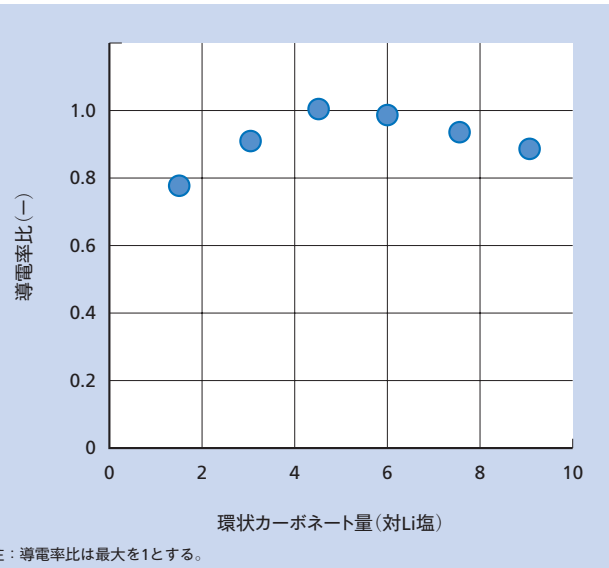
3.3 低抵抗電解液

大型LIBは、民生用LIBに比べて低温から高温まで幅広い温度範囲で使用可能であることが求められる。特にHVEやPHEVなどの車載用LIBでは-30℃に及ぶ極低温での放電作動が必要であり、電解液の低抵抗化が不可欠となっている。

LIBの電解液溶媒には、高誘電率の環状カーボネート溶媒と低粘性の鎖状カーボネート溶媒を組み合わせて使用している。これは、それぞれを単独で使用する場合よりも混合溶媒として使用するほうがイオン伝導率が高く、電解液の抵抗が小さくなるためである。

環状カーボネートはリチウムイオンに配向して溶媒和イオンを形成する。これが充放電反応のキャリアとしての機能を担うが、環状カーボネート量が少ない場合はキャリア濃度が不足し、逆に多い場合は電解液の粘度が増加するため、その添加量を最適化する必要がある。

種々の温度範囲でイオン伝導率を調べた結果、リチウムイオンに対する環状カーボネートの割合がおおむね4であるとき最大になることがわかった(図5参照)。これらの結果を応用し、低温特性の優れたLIBを実現している³⁾。



注：導電率比は最大を1とする。

図5 | 電解液の伝導率に対する環状カーボネート量の影響

環状カーボネートはリチウムイオンに配向して溶媒和イオンを形成し、充放電反応のキャリアとして働く。イオン伝導率は、リチウムイオンに対する環状カーボネートの割合がおおむね4であるとき最大となる。

4. 電極構造の最適化

LIBの電極は、正極材料あるいは負極材料に導電助材やバインダを加えた合材を集電金属箔(正極はアルミニウム、負極は銅)に薄膜状に塗布し、シート化することで作製される。電極としての性能を高めるためには、前述した正極材料および負極材料そのものの改良に加え、電極合材の配合割合や混合方法の最適化、さらには高精度塗布技術が不可欠である。

高出力密度のLIBを実現するには、できるだけ電極を低抵抗化することが重要であり、高導電性の導電助材の適用とその均一分散が鍵となる。一般的に導電助材にはカーボンブラックや黒鉛微粉末が用いられているが、より高次元の導電ネットワークが得られる繊維状炭素に注目が集まっている。しかしながら、繊維状炭素は非常に凝集しやすく電極に均一分散することが困難である。そこで、正極材料に繊維状炭素を混合する際に、粒子間に強いせん断応力が生じるボールミルを用いた⁴⁾。この手法によって、繊維状炭素を正極表面に均一高分散することができるため、急速放電特性が約2倍向上することがわかった(図6参照)。このように導電助材が高分散されれば、必要最小限の添加量で導電効果が発揮できるため、結果としてLIBの高エネルギー密度化にも役立つ。

5. おわりに

ここでは、日立グループが大型LIBに向け開発した電池材料技術と展望について述べた。

この技術の一部は製品に適用されている。今後、大型LIBはPHEVに代表されるグリーンモビリティ、スマート

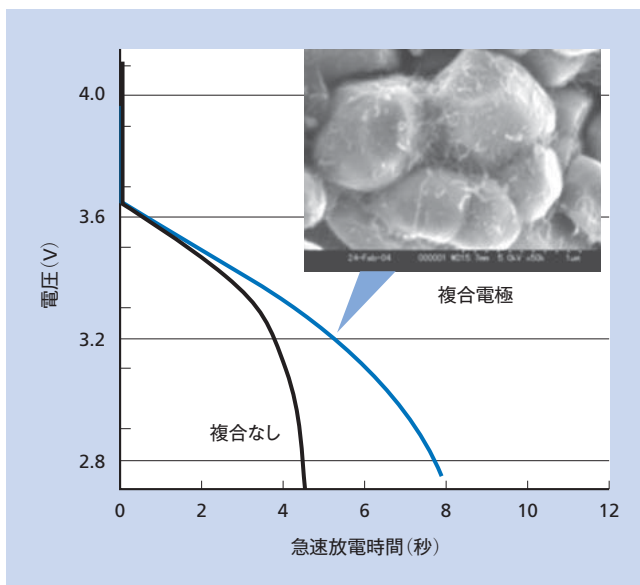


図6 | 複合電極の急速放電特性

電子顕微鏡写真は、ボールミルを用いて正極材料に繊維状炭素を混合して作製した複合電極を観察したものである。正極粒子の表面に糸状の繊維状炭素が均一に分散している状況が確認される。繊維状炭素を複合しない電極に比べ、急速放電特性が約2倍に向上した。

グリッドを含めた環境・エネルギー分野,さらにはソーラーパネルを備えたエコハウス,病院の医療機器やエレベーターなどの非常用電源など,より身近な場面での応用範囲が広がると思われる。そのためには,さらなる高出力・高エネルギー密度化,長寿命化,大容量化,低コスト化の追求が大きな課題と考えられる。

日立グループは,LIB電池事業を通じて,環境負荷低減への取り組み強化と社会イノベーション事業を発展させる考えであり,引き続き高性能な電池材料と大型LIBの開発を進めていく。

なお,この成果の一部は,NEDOから日立製作所が委託を受けて推進中の「系統連系円滑化蓄電システム 要素技術開発」および「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 要素技術開発」の一環として得られたものであり,ここに謝意を表する次第である。

参考文献など

- 1) 日立製作所ニュースリリース,
<http://www.hitachi.co.jp/New/cnews/month/2010/04/0405a.html>
- 2) H. Honbo, et al.: Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding, J. Power Sources, 189, 1, pp. 337-343 (2009)
- 3) T. Okumura, et al.: Phase transition of carbonate solvent mixture solutions at low temperatures, 2nd international conference on advanced lithium batteries for automobile applications, Abstract #9, Tokyo, Japan (2009.9)
- 4) T. Yuasa, et al.: Reduction in cathode resistance for high power lithium-ion batteries by using carbon nanotubes, The 14th international meeting on lithium batteries, Abstract #351, Tianjin, China (2008.7)

執筆者紹介



本棒 英利

1991年日立製作所入社, 日立研究所 次世代電池研究センター 電池研究部 所属
現在, リチウムイオン電池負極材料の研究開発に従事
博士(工学)
電気化学会会員, 炭素材料学会会員



河野 一重

1992年日立製作所入社, 日立研究所 次世代電池研究センター 電池研究部 所属
現在, リチウムイオン電池正極材料の研究開発に従事
博士(工学)
電気化学会会員, 日本セラミックス協会会員



奥村 杜文

1998年日立製作所入社, 日立研究所 次世代電池研究センター 電池研究部 所属
現在, リチウムイオン電池電解液材料の研究開発に従事
電気化学会会員



湯浅 豊隆

1989年日立製作所入社, 日立研究所 次世代電池研究センター 電池研究部 所属
現在, リチウムイオン電池正極材料の研究開発に従事
日本セラミックス協会会員