

ポスト Li イオン 2 次電池の技術開発動向

Next generation and post Li ion rechargeable battery

石原達己*

1. はじめに

現在、気候変動の抑制に対して、わが国では大幅な CO₂ の排出量の削減が求められており、再生可能エネルギー普及への期待が高い。世界レベルでは風力発電の開発が進んでいるが、わが国では太陽光発電の割合が高く、発電コストも低下している。しかし、太陽光発電では、発電量の変動が大きく、また時間による発電量の変化も大きいことから、その平準化と発電の行われない夜間のために蓄電することは極めて重要な課題である。現在、このような目的で Li イオン電池やレドックスフロー電池の果たす役割が大きくなっている。本稿では Li イオン電池の最近の開発動向を紹介するとともに、ポスト Li イオン電池として期待されている Na イオン電池や Li-硫黄 (S) 電池、デュアル炭素電池などのポスト Li イオン電池の開発動向を紹介する。また、太陽電池用電池として期待されているレドックスフロー電池の開発動向などについても紹介する。

2. Li イオン 2 次電池の開発動向

Li イオン二次電池は、現在、携帯電話や電気自動車の電源としてすでに広く利用されている、最も主流の二次電池である。現在の Li イオン電池では、正極に Co, Ni, Fe, Mn などを含む含 Li 酸化物、負極に黒鉛炭素または Li₄Ti₅O₉ などの酸化物からなり、電解液に、LiPF₆ を 1M 程度、溶解したエチレンカーボネート (EC) - ジメチルカーボネート (DMC) などの有機電解液から構成されている⁽¹⁾。放電電位として 4 - 3.5V 程度を示し、比較的、放電容量も大きいことから、広く使われるようになった。放電電位が高いことから、エネルギー密度が、大きいのが特長であるが、高い放電電位を実現するために有機系電解液を用いるので、可燃性が高く、

安全性が課題となっている。とくに低温で充電時に、負極への金属 Li の析出が起こることから、発火の可能性が高くなる。一方で、繰り返し充放電特性にも課題が多く、何より価格が高いため、太陽電池のような大型発電を対象とする蓄電設備としては極めて高価になることが課題である。そこで、これらの問題の解決のために、Li イオン 2 次電池についても新しい技術開発が行われている。次世代型 Li イオン 2 次電池というと全固体 Li イオン二次電池に話題が集まりがちであるが、高容量を達成できる 3 成分系正極酸化物や負極への金属 Li を用いた系、究極の不燃性電解質としての水系電解液など、新しい取り組みが活発に行われている。これらの中で、本稿では金属 Li 負極と水系高濃度電解液についての取り組みを紹介する。

先に述べたように現在の Li イオン電池で主流なのは負極への黒鉛の利用であり、黒鉛への Li のインターカレーションを利用することで、Li イオン電池が実用化できた。しかし黒鉛は密度が低く、電池の中で、単位重量当たりの容量は正極酸化物より大きいものの、体積エネルギー密度では、小さいので、負極の体積エネルギー容量の増加は、正極活物質質量を増加でき、現状の Li イオン電池の正極材料を用いてもエネルギー密度を倍近く (500Wh/kg 以上) まで増加することが可能になる。実際に、Li を使った電池として最初に、実用化されたのは金属 Li 負極を用いる金属 Li 電池であったが、金属 Li を充放電すると、図 1 に示すようにデンドライトが生成し、電池の内部短絡とともに、表面に SEI と呼ばれる電気化学的に不活化された Li を含む表面層を形成し、充放電に参与する Li 量が低下するので、繰り返し特性が課題で、Li 金属電池も 1 次電池と

*九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所教授

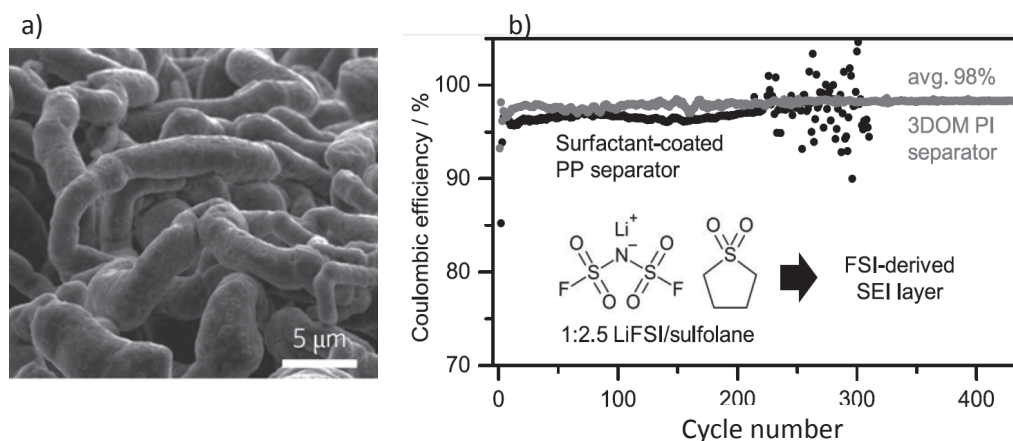


図1 LiデンダライトのSEM像 (a) と3DOMセパレータとスルフォン添加によるデンダライト抑制 (b)

しての利用であった⁽²⁾。近年、セパレータ等に規則的な細孔を有する材料を用いることや、スルフォンのような添加物を用いることで、図1に示すようにデンダライトの生成が抑制できることが見いだされ、金属Liの負極への利用の可能性が高くなってきている⁽³⁾。現状ではまだ、デンダライトの発生を抑制して、充放電できるLiの利用率に制約があるものの、金属Liを負極とするセルが実現できると、現状の材料設計のままで大きなエネルギー密度を達成できる可能性があり、低価格化も実現できる可能性がある。

一方、電解液に関して、近年、大きな進捗が行われている。先に述べたように、Liイオン電池の大きな起電力の達成を実現しているのは有機カーボネートを電解液に用いたためであるが、電位窓は、現在、検討されている高電位型の正極材料に対しては十分とは言えず、さらに耐酸化性の高い電解液が求められていた。近年、通常1M程度で用いられる支持塩の濃度を、3M以上に高めることで、溶媒和構造が変化し、電位窓が高電位まで広がることが報告され、注目されている⁽⁴⁾。高濃度電解液では、電位窓が広がるものの、電解液の粘度が増加し、充放電のレート特性が低下する、高価な支持塩の使用量が増加するなどの課題があった。しかし、水系でも、図2に示すように高濃度電解液を用いると、3V以上の電位窓が達成できることが報告され注目される。とくに図2に示すようにLiFSI-LiOTfイオン液体系では、3V以上の水系としては極めて広い電位窓を達成し、図3に示すようにLiMn₂O₄/TiO₂系で、2.1Vという高い放電電位で、40mAh/gの容量で、100サイクルの充放電を達成できることが報告されている⁽⁴⁾。水系電解液では電池製造に、ドライルームなどの特殊な環境を必要とせず、可燃性

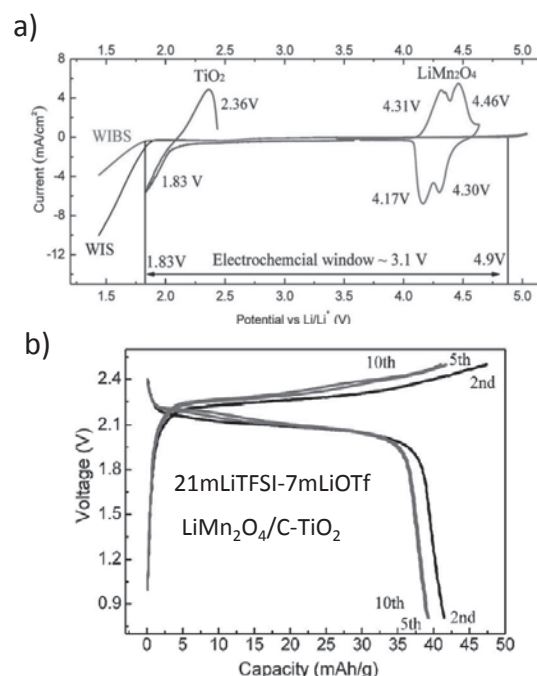


図2 LiFSI-LiOTf水系電解液のサイクリックボルタモトリー (a) と充放電曲線 (b)

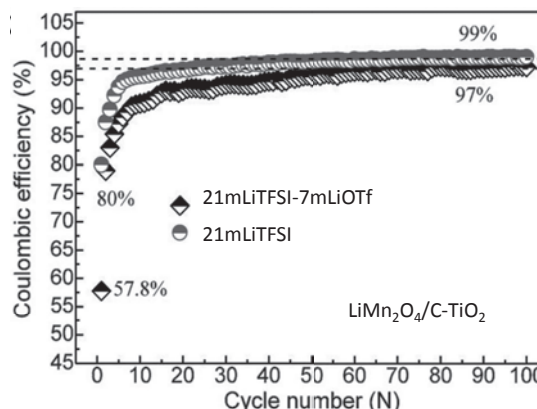


図3 LiMn₂O₄正極、TiO₂負極を用いるセルの水系電解液中での繰り返し特性

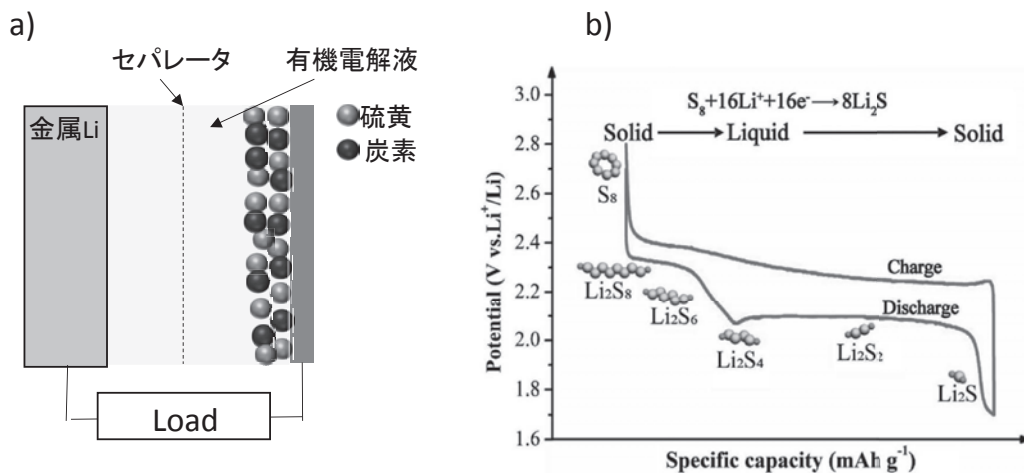


図4 Li-S電池の模式図 (a) と放電曲線 (b)

もほとんどないので、ガス発生などの問題を克服できるなら、新しいLiイオン2次電池として展開が期待される。以上のようにLiイオン2次電池そのものにおいても新しい展開が計られており、今後の高性能化と低価格化が期待できる。

3. ポストLiイオン電池の開発動向

Liイオン電池につづく新しい高容量2次電池として、Liを用いるイオン電池としてLi-S電池やデュアル炭素電池、Li-空気電池が期待されている。とくにLi-空気電池はLi金属のエネルギー密度が大きいことと、空気電池が半電池で作動できることから、究極の高容量電池としての期待があるが、課題も多い。Li-空気電池については、今回は、他に詳しい記事が予定されているので、それ以外のLiイオンを用いるポストLiイオン2次電池について紹介する。

Li-S二次電池は図4に示すように正極に硫黄、負極にLiを用いる電池で、 Li_2S_x の生成と分解で充放電を行う電池である⁽⁵⁾。電位として硫黄の酸化状態に依存して、2.4、2.1V程度の電位での放電が可能で、放電容量はSの酸化数がいくつかある結果、理論エネルギー密度2450Wh/kgと非常に大きく1000mAh/g程度の放電容量が報告されている。放電生成物である Li_2S は電解液へ溶解するので、繰り返し充放電において電解液への溶解による活物質の失活による繰り返し特性の低下が課題であった。しかし、近年、高濃度にLiTFSIを溶解したテトラグライム(G4)を電解液に用いると Li_2S の溶解が抑制でき、優れた繰り返し特性の達成が報告されている⁽⁶⁾。硫黄は伝導度が低く、そのままでは電極として使用できないので、レート特性の向上などや、

負極の繰り返し特性の向上が必要であり、電極の組成や構造の検討が必要である。また固体電解質の応用も検討されており、今後、大容量な二次電池としての実用化が期待される電池である。

一方、現在までのイオン電池では主にカチオンの酸化還元に基づいて、充電と放電を行うが、近年、アニオンの酸化還元を利用したデュアルイオン電池が注目されるようになってきた⁽⁷⁾。図5にはデュアルイオン電池の充放電機構を模式的に示した。この電池では主に、正極へのアニオンのインターカレーションに基づいて行われる。インターカレートできるアニオンやカチオンに関して多くの論文が近年、報告されている。代表的なデュアルイオン電池としては正極、負極にともに炭素を利用するデュアル炭素電池であり、炭素なので、電極の価格が安価で、キャパシターのように電解液のイオンを分離するのみで蓄電を行うので、安全性が高く、レート特性にも優れ、キャパシターの2倍以上の容量を達成できることから、2次電池として興味ある電池である。図5にはこの電池の充放電曲線を示しているが、この電池では Li^+ と PF_6^- のインターカレーションを用いており、約4-5Vに電位の平坦部を有し、80mAh/g程度の容量を安定に維持できる⁽⁷⁾。このデュアル炭素電池では、電池の活物質が電解液中のイオンであり、エネルギー密度が低くなるという課題があったが、先に紹介した高濃度の電解液を用いることで、エネルギー密度を増加することが可能で、添加物などにより、高電位時の電解液の分解も抑制できることから、後述する電気二重層型キャパシターとLiイオン電池の概念を融合した、新しい概念の2次電池として、今後も開発が継続し、市場投入が期待できる⁽⁸⁾。とくにレート特性に優れ、容

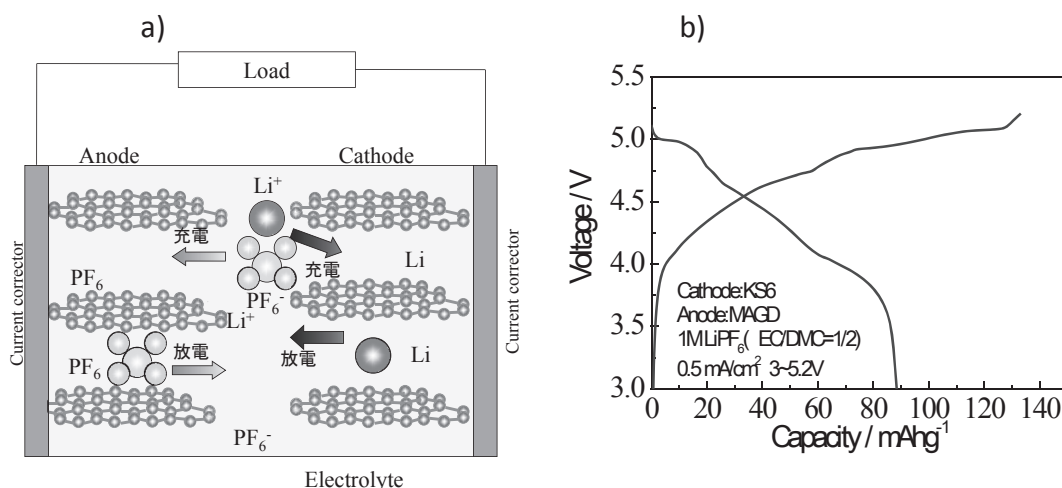


図5 デュアル炭素電池の原理図 (a) と 1MLiPF₆/EC-DMC (2:1) 中でのデュアル炭素電池の充放電曲線 (b)

量はキャパシターの数倍あり、何より安価で、安全性が高いことから大型の蓄電デバイスへの応用も期待できる。

以上、Li イオンを利用する電池について紹介したが、Li は、電池用の活物質としては価格がやや高く、今後の電気自動車や再生可能エネルギーの普及により、その蓄電デバイスとして多用されると資源量への懸念が示されている。そこで、Li の代わりに Na や K 系の化合物を用いるイオン電池が検討されている。とくに Na イオン電池は、Li イオン電池では、あまり検討されていない化合物を正極に用いることが可能であり、Li の資源的な制約からというより、電池そのものとして、新規材料を用いることが可能な電池であると考えている。図6には代表的な Na イオン電池の正極と負極材料を示す⁽⁹⁾。Na イオン電池の正極としては、Li イオン電池が LiCoO₂ などの岩塩型酸化物を主に用いるのと類似して、LiMnO₂ などの岩塩型構造の酸化物が広く検討されてきた。とくに Na_xFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ は 1.5-4.3V という電圧範囲で放電が可能で、190mAh/g 程度の容量を発現することが報告されている⁽¹⁰⁾。一方、広範囲な材料が検討されており、リン酸塩や NaFeSO₄F などの含ハロゲン化合物などが検討されている。現状では層状酸化物が、電位も高く、容量も大きく、有望と考えられている。一方、負極についても種々の材料が検討されており、主にハードカーボンが広く使われている。しかし、図6に示すように、炭素以外にも、Sn や Na₂Ti₃O₇ 系などの高容量アノードの検討が行われている。開回路起電力としては図6に示すように、約 3V 程度である。電解液の役割も大きく、Na イオン電池系では主にエ

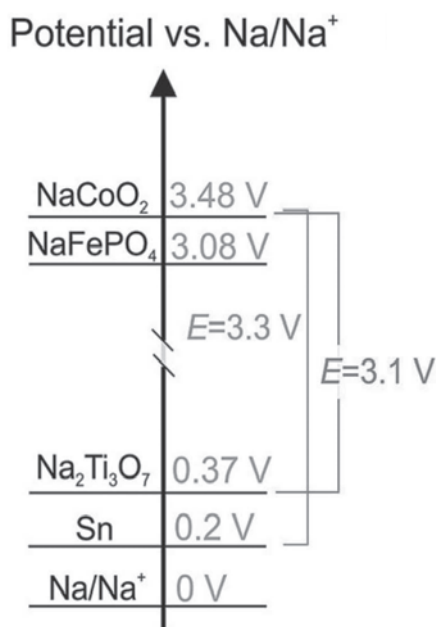


図6 代表的な Na イオン電池の正極と負極材料

チレンカーボネート (EC) 系電解液が用いられる。同じハードカーボン負極を用いても、繰り返し特性は電解液によって大きく変化し、EC-DEC 系電解液を用いると安定に繰り返し充放電ができることが報告されている⁽¹⁰⁾。これは Na が Li より反応性が高く、電解液とのマッチングがより重要であることを示唆している。実際のセル設計においても電解液の選択を慎重に行う必要がある。現在、イオン性液体の電解液への応用や固体電解質の応用も検討が、盛んに行われており、今後、Li イオン電池以上の性能が発現することも期待される。Na は Li よりはるかに反応性が高いため、安全性に関しては Li イオン電池以上に課題が多く、安全性が課題となりそうではあるが、新しい正極材料の開発により、起電力も向

上しており、エネルギー密度も向上しているの
 今後の展開が注目される電池であろう。

以上、ポスト Li イオン電池として期待されてい
 るイオン電池について、概略を述べてきた。いずれ
 の電池もエネルギー密度や容量の増加が期待できる
 電池であり、Li イオン電池に代わって、広く使わ
 れる可能性があると考えている。

4. 大型電池への展開が可能な 2 次電池

太陽電池発電などの電力貯蔵を考えると、大型の
 蓄電池が必要であり、安全性が高く、繰り返し特性
 に優れた電池が求められる。このような大型の蓄電
 設備のために、エネルギー密度は小さいながら、安
 価で、大型化が可能な 2 次電池としてレドックスフ
 ロー型 2 次電池の開発が行われている。レドックス
 フロー型電池は、図 7 に示すように、V の酸化還元
 を利用するタイプの電池が主流で、理論エネルギー
 密度が 100Wh/kg と小さいことから、小形の電池
 としてはまったく適さないが、大型の蓄電施設とし
 ては優れたサイクル特性を有しており、また安価で
 あることから検討が盛んにおこなわれている⁽¹¹⁾。
 セルの構造そのものはある程度、決まっており、燃
 料電池のスタックに類似した構造を取っており、イ
 オン選択透過を実現する隔膜で、酸化・還元種を分
 離している。そこで、開発は、主に電解液中に溶存
 させる酸化・還元対のイオン種および添加物など、
 電解液についての検討が中心に行われている。すで
 に V^{5+}/V^{4+} 、 V^{3+}/V^{2+} に基づいた大型のシステ
 ムの建設が行われており、普及が進もうとしている。
 課題は、単セルの電圧が 1.4V 程度と低く、エネ
 ルギー密度が小さいので、システムが極めて大型化
 するという点である。そこで、 Ce^{3+}/Ce^{4+} などの比較

的、高い電位を実現できる酸化還元対など、新しい
 電解液の検討が行われている。レドックスフロー電
 池では、20 年に及ぶ寿命と高い信頼性、安全性な
 どの観点から大型化が容易であり、すでに数 MW
 クラスの蓄電システムも作成されている。今後は、
 酸化・還元対の検討によるセル体積の低減によるコ
 ストの低減などが進めば、普及はさらに進むことが
 期待される。

最後に電池ではないが、電気二重層型キャパシ
 ターが、優れたレート特性と繰り返し特性に立脚し
 て、大型化により、電池のように使用され始めてい
 る。もともとキャパシターは、電極反応を伴わず、
 電解質内のアニオンとカチオンの移動のみで蓄電す
 るので、応答性が良く、繰り返し劣化をほとんどし
 ない。しかしエネルギー密度が数～10Wh/kg と小
 さく、蓄電デバイスとして使用するには、先のレド
 クスフロー電池と同様に大型化するのが課題であ
 った。太陽光発電などの再生可能エネルギーでは、
 発電した電力が短い時間で、パルス状に変動する
 ので、現状の電池のレート特性では多くの電力が貯
 蔵できない課題があるが、キャパシターを用いる
 とパルス状の発電にも対応でき、電力の貯蔵と平準
 化が、効率よく実行可能である。とくに近年、電
 気二重層の静電容量に加えて、電極表面で、電荷
 移動を伴うある種の容量（擬似容量）を示す物質
 を適用する試みが広く行われている。電極反応が
 十分速く、かつ幅広い電位でこの反応を起こすこ
 とができれば、キャパシターのように挙動させる
 ことが可能で、キャパシターの特長を損なうこと
 なく、高容量化を達成可能である。このような例
 として RuO_2 などが精力的に検討されている⁽¹²⁾。
 さらに、負極への Li イオン電池の負極反応を
 応用したキャパシターの研究もあ

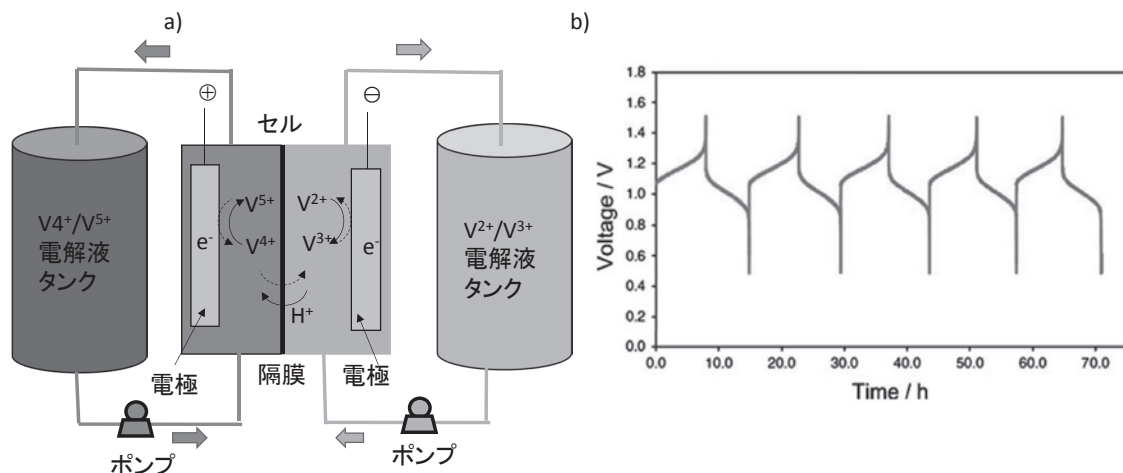


図 7 V の酸化・還元を利用する代表的なレドックスフロー電池の原理図 (a) と V-Br 系セルの繰り返し充放電曲線 (b)

り、電池とキャパシターの違いが無くなりつつある。

5. おわりに

現在、太陽光発電などの再生可能エネルギーの普及が期待されているが、再生可能エネルギーを利用するには、電力の平準化と蓄電は極めて重要な課題であり、安価で大型の蓄電デバイスが求められている。このような観点で、現在、NaS型、レドックスフロー型、Liイオン電池、電気二重層型キャパシターなどが期待され、検討又は実証、普及が始まっている。いずれも課題はコストであり、大型化に伴う安全性や環境調和性も求められている。一方で、近年は水素としての蓄エネルギーも検討が開始しており、蓄エネルギーの期間と規模で、水素の方が優位になる状況もあり、蓄エネから再利用までの時間と規模に応じて、柔軟に使い分けることが重要と考えている。いずれにしても再生可能エネルギーの普及には、平準化と蓄エネルギーは必要不可欠なので、紹介した蓄電デバイスの複合化も加速していくと考えている。

6. 引用文献

- 1) J.B. Goodenough, Y. Kim, "Challenges for Rechargeable Li Batteries", *Chem. Mat.*, **22**, 587-603 (2010).
- 2) D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nat. Nanotech.*, **12** (3), 194-206 (2017)
- 3) Y. Maeyoshi, D. Ding, M. Kubota, H. Ueda, K. Abe, K. Kanamura, H. Abe, Long-Term Stable Lithium Metal Anode in Highly Concentrated Sulfolane-Based Electrolytes with Ultrafine Porous Polyimide Separator, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 25833 – 25843 (2019)
- 4) L. Suo, et al., Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 7136-7141 (2016)
- 5) R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.W. Wang, H.M. Cheng, F. Li*, More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects, *Adv. Mater.* **29**, 1606823 (2017)
- 6) K. Ueno, J.W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko M. Watanabe, Anionic Effects on Solvate Ionic Liquid Electrolytes in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries", *J. Phys. Chem. C.*, **117**, 40, 20509-20516 (2013).
- 7) T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, M. Yoshio, Electrochemical Intercalation of Hexafluorophosphate Anion into Various Carbons for Cathode of Dual-Carbon Rechargeable Battery, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** A74-A76 (2007).
- 8) S. Miyoshi, H. Nagano, T. Fukuda, T. Kurihara, M. Watanabe, S. Ida, T. Ishihara, Dual-Carbon Battery Using High Concentration LiPF₆ in Dimethyl Carbonate (DMC) Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **163** A1206-A1213 (2016).
- 9) P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 102-120 (2018)
- 10) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* **114**, 11636-11682 (2014)
- 11) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J Appl. Electrochem.* **41**, 1137-1164, (2011)
- 12) W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode, *Electrochimica Acta* **49**, 313-320 (2004).

著者略歴



石原達己 (いしはらたつみ)

昭和 61 年 3 月九州大学大学院総合理工学研究科修了, 同年 4 月 同上助手, 昭和 63 年 11 月 大分大学工学部 助手, 講師, 助教授, 平成 15 年 5 月九州大学大学院工学研究院 教授, 平成 25 年 4 月同大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所併任, 専門はエネルギー, 環境関係の材料開発, 新規センサ材料の開発, 工学博士