

クリーンエネルギーを担う リチウムイオン電池

河野 通之 こうの みちゆき
エレクセル株式会社 社長

充電して再利用できる電池（二次電池）にはさまざまな種類がある。二次電池の種類としては、鉛電池、ニッケル—水素電池、リチウムイオン電池などがわれわれには身近な電池である。この中でリチウムイオン電池は、他の二次電池と比較して、軽量かつコンパクトで、電圧やエネルギー密度が高く、長寿命であるという特性があるために、これまで携帯電話やパソコンのような小型民生用電源として用いられてきた。しかし現在ではより大型の産業用機器の電源や、ハイブリッド車（HV）、プラグインハイブリッド車（PHV）あるいは電気自動車（EV）用の電源として、盛んに開発されている。クリーンエネルギーの担い手として、低炭素社会の実現のために大きな役割を担おうとしているリチウムイオン電池について、開発の現状と当社におけるいくつかの取り組みについて述べる。

1. リチウムイオン電池の開発の現状

リチウムイオン電池やそれを製造するための素材、あるいはリチウム電池の応用に関連する機器類などの話題が毎日のようにメディアに提供されている。太陽光発電や風力発電に代表される再生可能なエネルギーの利用は、従来のような環境意識の高まりといった議論で

は済まされず、既に実用技術として重要度を増している。このような背景から、蓄電デバイスとしてのリチウムイオン二次電池は、これら出力変動の大きい発電機器との連携（系統連携）や、スマートグリッド実現のための重要デバイスとして期待されている。また、HV、PHVまたはEVは低排出またはゼロエミッションの移動体として普及しつつあり、特にHVは既に実用車として街角を疾駆している。

一般に自動車を保有している人の使用率（稼働率）は平均して5%、最大でも10%と言われ、日常90~95%は車を使用していない状態にある。このことから図1のように、車の不使用时に、車載用の電池をスマートグリッドや家庭用の発電デバイスの出力平準化用蓄電システムの一貫として組み込むことも提案されている。さらには陸上交通のみならず、海上交通用のハイブリッド船舶や建機用のハイブリッドシステム、無人搬送システムなどさまざまな大型用途に開発が進んでいる。これら大型用途に対して、リチウムイオン電池の適用が試みられているが、現時点ではまだ量産使用段階までは至っておらず、量産前期という段階にある。

これらリチウムイオン電池の大型化に対して問題となるのは、コストとさらなる高エネルギー密度化である。

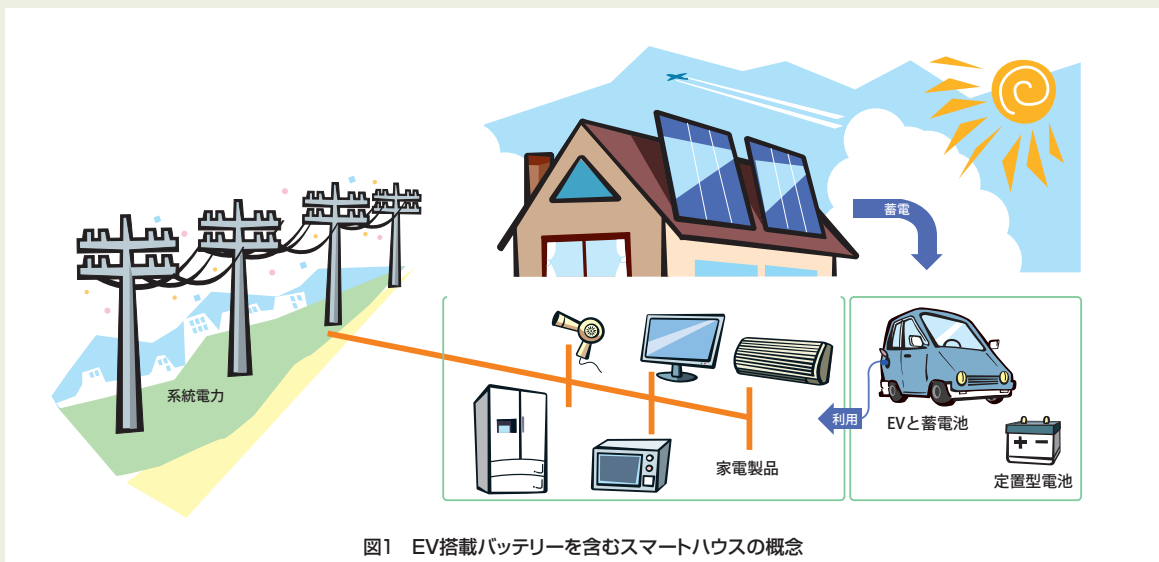


図1 EV搭載バッテリーを含むスマートハウスの概念

また高エネルギー密度化に伴う安全性の確保も重要な課題である。経産省NEDOプロジェクトでは、電池コストに関して、現行の推定価格20万円/kWhを2015年までに1/7までに引き下げ、エネルギー密度としては現行70Wh/kgを1.5倍に引き上げるといった意欲的な目標設定を行っている¹⁾。ちなみに現行電池コストが20万円/kWhであると、通常のEV車では20~30kWhの電池が必要となるので、仮に20kWhの電池を搭載するとして電池価格だけで400万円もすることになる。補助金などの政治的措置が講じられない限り、とても現実的とは思えない。

2. 第一工業製薬(株)におけるリチウムイオン電池の事業と開発活動

1) リチウムイオン電池の事業概要

第一工業製薬(株)グループでは電池事業として、中国天津に双一力(天津)新能源有限公司を設立し、リチウムイオン電池の製造を行っている。現在は写真1に示すようなマンガン系のリチウムイオン電池とそれらを組み合わせた電池パックを製造しており、容量は単セルで5~10Ahが主体である。



写真1 双一力(天津)新能源有限公司外観と製造している電池

その特長は、長寿命かつ安全性が高いことにあり、写真に示すとおり、アルミラミネートシートを外装材とするシート構造を採っている。この構造は、充放電時の電池内部抵抗による発熱を放散する特性に優れている。もともと内部抵抗は非常に低い電池であるが、この独特な構造と相まって、長寿命かつ安全でありながら比較的高いエネルギー密度を実現している。これらの電池

は特に電動アシスト自転車や電動バイクなどへの展開を行っているが、その他の用途にも開発中である。また、同じく第一工業製薬(株)グループの関係会社であるエルクセル(株)では、前記の電池の性能向上のため、改良、改善や品質管理などを行っている。また同時に新材料、新技術に基づく新しい電池システムの設計開発を行い次期の事業化に備えている。

2) 新規リチウムイオン電池の開発

リチウムイオン二次電池は種々の材料から構成されている。その主なものは、正極材料、負極材料、セパレータ、電解液などである。リチウムイオン電池は一般に電圧が高く、電解液に水系の溶媒が使用できない。そのため沸点が低く、また引火点も低い可燃性の有機溶媒を電解液溶媒として用いることが多い。短絡や過充電による電池の異常作動などが原因で、熱暴走などによる電解液の発火など、重大な事故が起る可能性を秘めている。リチウムイオン二次電池を利用する場合には、このような事故を防ぐために、保護回路など二重三重の安全措置が取られており、事故はほとんど未然に防げている。しかしよりエネルギー量の多い大型電池の場合、絶対的なダメージは非常に大きくなるので、単に高エネルギー密度のみを追求するだけでなく、安全性には十分な配慮が必要となる。

エルクセル(株)ではこのような観点から、従来の有機溶媒系電解液に替わり、難揮発性、難燃性のイオン液体電解質を用いる電池の開発を行っている。また正極材料は酸化力が強く、暴走時に電解液との反応性が非常に高くなることがあり、安全性に対する大きな要素の一つである。前記イオン液体電解質の開発とともに、安全な正極材料を用いた電池の開発も行っている。以下にその例を紹介する。

3) イオン液体電解質を用いる電池の開発

イオン液体はアニオンとカチオンからなるイオン対化合物である。この典型的な例は、アニオンが塩素イオン、カチオンがナトリウムイオンの「食塩」であるが、融点が約800℃の立方晶固体であり、もちろん室温でも固体で

ある。イオン液体はイオン対化合物でありながら多くのものが室温において液状を示す。イオン液体は、高いイオン導電率を示す液体であり、難燃・不燃性の性質を持つことから、高い安全性が要求されるリチウムイオン電池の電解液用途としての利用が早くから期待されていた。しかし期待に反して、リチウム電池系に応用した場合、添加剤無しでは大きな電流での放電特性や繰り返しの充放電ができず、実用的電池を形成することは困難であった。

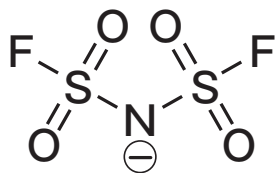


図2 フルオロスルホニルイミドアニオンの構造

これに対し、われわれが開発してきた図2に示したような構造を持つフルオロスルホニルイミド (FSI) アニオンを用いたイオン液体を電解質溶媒とし、負極に金属リチウム、正極にコバルト酸リチウムを用いたリチウム金属二次電池において、大きな放電電流でも高い容量を発現できることが産総研 松本らによって認められた²⁾。時を同じくして、エチルメチルイミダゾリウムカチオンとFSIアニオンからなるイオン液体を電解質溶媒として用いた電池において、これまでの一般的なイオン液体電

解質で問題とされていたリチウムイオンの炭素負極へのインターカレーションに対する不可逆現象が起こらず、30サイクル以上の安定な動作が関西大学 石川らによって初めて確認された³⁾。

この結果を受けて、われわれはマンガン系正極と人造黒鉛系負極を用いて、ごく一般的なリチウムイオン電池構造を作製し、従来のリチウムイオン電池系によく使用されている有機溶媒電解液とFSI系イオン液体電解液を使用して比較試験を行った。これらの電池を用いた場合の放電特性を図3に示した。有機溶媒電解液を用いた場合、当然ながら良好な放電特性を示したが、FSI系イオン液体を電解液として用いた電池でも、有機電解液系に匹敵する良好な放電容量が得られた^{4, 5)}。これまで開発されているどのようなイオン液体でもこのように大きな電流特性は全く得られず、FSI系イオン液体でのみ始めて達成できた画期的な成果であった。充放電サイクルの特性も優れたものが得られており、電池構造の最適化や電極その他の部材の最適化などを行っている。

4) リン酸鉄リチウム正極材料を用いる電池の開発

これまでリチウムイオン二次電池の正極材料には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 などの材料が使用されており、それぞれに安全性の問題や資源的な問題がある。これに対し、最近オリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4 , LFP) と言われる非常に安全な正極材料が話題となっている。

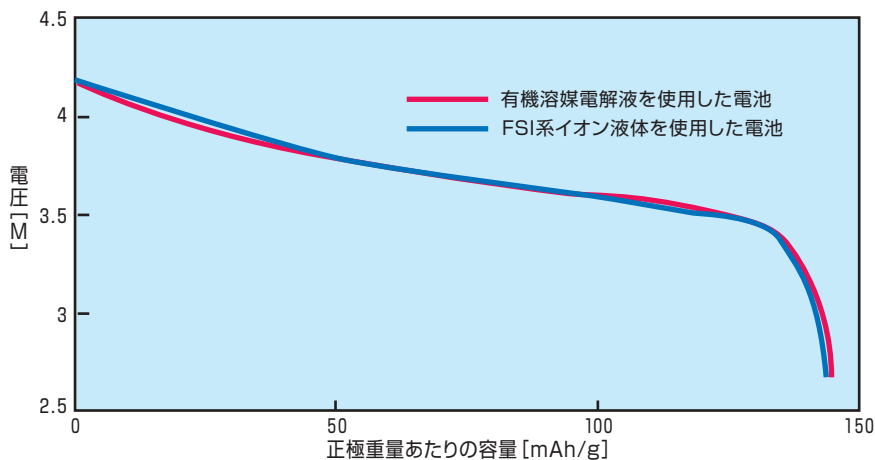


図3 FSI系イオン液体を使用した電池の特性

また鉄を中心元素としているために環境負荷が小さいことも特長である。このような観点からLFPは、特に大型用途での正極材料に適している。しかしLFP自体は電子伝導性が非常に低く、またLiイオン拡散性が小さいという問題点があり、粒子のナノ微粒子化や導電性材料で表面を被覆するといった手法で欠点を克服しようとしている。しかし粒子をナノ微粒子化すると、電極塗料を作成した場合の安定性に乏しく、電池製造プロセス上の問題点があった。エレクトセル(株)ではこれを克服し、また用途に応じた独自の電池設計により高性能LFP系リチウムイオン二次電池を開発している。

写真2左は容量6Ahの急速充電特性を重視して設計したLFP系セルであり、**写真2右**のように、フル充電状態で釘を刺すなどをしても破裂や発火は全く無い。

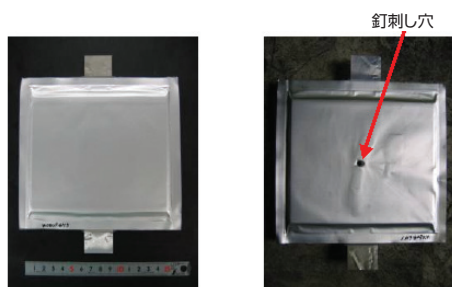


写真2 6Ah容量を持つLFP系電池

このセルは12分で充電、12分で完全放電のサイクル試験で、6000サイクル後でも初期の容量の80%を保持し急速頻繁充電に強い設計である。



写真3 急速充放電を可能にする1.5kWh電池モジュール

写真3は、このセルを80枚組み合わせた約1.5kWhのモジュールである。このモジュールは**写真4**のような小型シティーコミューター用として開発中で、このシティーコミューターは、非接触式給電方式の急速頻繁充電を



写真4 非接触式給電方式EVシティーコミューター

可能にした設計となっている。一台あたりの電池を小型化し、コストを低く抑えるとともに航続距離の短さを頻繁充電でカバーすることで市街区域内や大規模敷地を有する施設内などの交通手段となり、新しい低炭素社会に寄与するものと期待している。

3. おわりに

リチウムイオン電池を用いた蓄電システムは、産業用や大型用途へ向けて開発が盛んになっている。開発の目的の多くは、低炭素社会の実現に大きく寄与する重要な事項である。当社も電池事業を通じてこのような目標に寄与していきたいと考えている。

本稿の一部は独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)「次世代型自動車用高性能蓄電システム技術開発 (Li-EAD)」の委託を受けて行われた成果を含んでおり、関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページ
- 2) H.Matsumoto, H.Sakaebe, K.Tatsumi, M.Kikuta, E.Ishiko and M.Kono, J. Power Source, Vol.160 Issue 2, 1308-1313 (2006).
- 3) M.Ishikawa, T.Sugimoto, M.Kikuta, E.Ishiko and M.Kono, J.Power Source, Vol.162 Issue1, 658-662 (2006).
- 4) 杉本敏規, 石古恵理子, 東崎哲也, 菊田学, 山縣雅紀, 石川正司, 河野通之, 日本化学会第89回春季大会要旨集, 「Bis (fluorosulfonyl) imideからなる液体を適用したリチウム二次電池の開発」, 2B6-46 (2009).
- 5) 東崎哲也, 石古恵理子, 杉本敏規, 菊田学, 山縣雅紀, 石川正司, 河野通之, 電気化学回第76回大会要旨集, 「Bis (fluorosulfonyl) imide系イオン液体を用いたLiイオン二次電池の特性」, 2P-17 (2009).

用語説明

スマートグリッド: [smart grid] 電力の需給をITによって効率的に制御する送電網。
シティーコミューター: [city commuter] 近距離の移動に用いられる、私的で簡単な交通手段の総称。自転車・オートバイ・軽自動車など。
産総研: 産業技術総合研究所 (独立行政法人)