

# リチウムイオン二次電池と電気自動車の技術動向

The Technical Trends of Lithium Ion Batteries and Electric Vehicles

渡辺 春夫  
Watanabe Haruo

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度向上が進んでいる。次世代電気自動車用の電解液系電池においては、高ニッケル正極、高充電圧化、シリコン系負極の技術開発が進展している。さらに、その次の全固体電池では、硫化物系固体電解質を用いた電池の実用化が進められている。

The energy density of lithium ion rechargeable batteries is increasing. In the next generation of liquid electrolyte batteries for electric vehicles, high-nickel positive electrode, high potential charging, and silicon-based negative electrode are being developed. In addition, the next all-solid-state battery is advancing the practical use of the battery using a sulfide based solid electrolyte.

キーワード：リチウムイオン二次電池，電気自動車，エネルギー密度，材料技術，全固体電池

## 1 はじめに

1991年に世界で最初にソニーがリチウムイオン二次電池（LIB）を商品化してから四半世紀以上が経過した。当初の小型携帯機器から、電気自動車へと応用範囲が拡大し、使用量も莫大に増加している。それに伴い、関連技術も大きく進展している。図1は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）が想定している車載用蓄電池技術であり、電解液使用の現行LIBから先進LIBさらに固体電解質使用の全固体LIBに移行しようとしているのが現状と考えられる。

本稿では、これからの電気自動車の高性能化に不可欠な、電池特性を大きく変える技術である、電池材料技術に着目して、正極、負極、さらに、全固体電池を可能にする固体電解質について、技術トレンドと将来について考えて見たい。

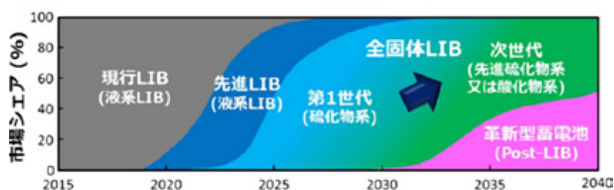


図1 車載用蓄電池の技術シフトの想定 (NEDO) <sup>1)</sup>

## 2 リチウム二次電池のエネルギー密度

将来展望を述べる前に、現状のリチウムイオン二次電池のデバイスとしてのエネルギー密度につ

いて確認してみたい。電池は、負極材料（還元剤）と正極材料（酸化剤）との化学反応で機能する。丁度同じようなデバイスが液体燃料ロケットである。あの有名なH2ロケットは、液体水素（還元剤）と、液体酸素（酸化剤）との化学反応で機能する。



写真1 リチウムイオン電池のエネルギー密度 H2型ロケットとの比較 <sup>2)</sup>

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度は、当初の約3倍に向上し、最近の高性能電池では700~800 Wh/Lである。一方、H2ロケットは、外径4m長さ37.2mの一段目ロケットに液体酸素と液体水素が合計101.1トン充填されており、これが燃焼して同重量の水蒸気になる。この燃焼エネルギーを体積で割るとエネルギー密度が算出され、789 Wh/Lの値が算出される。このH2ロケットエネルギー密度の値は、リチウムイオン二次電池と同等であることが示される。

H2 ロケットは、このエネルギーを 390 秒（6 分 30 秒）噴射して燃え尽きるが、二次電池は、スペースシャトルのように、エネルギーを放電後も、さらに、充電して使用できる。500 回、1 000 回、繰返し使用することができる。

## 3 液系電池材料

### 3.1 正極活物質

コバルト酸リチウム (LCO) は、層状結晶構造を持ち、最も歴史のある正極材である。最もバランスの取れた正極材料として、モバイル機器を中心に幅広く使用されている。コバルトが高価であるため自動車用への応用は殆どない反面、モバイル機器の高容量化のため高充電圧化が進められている。従来、4.2 V 充電で 140 mAh/g 程度であったが、現状、4.4 V 充電で 180 mAh/g を目指して、安全性、耐久性向上の検討が進められている。

表 1 各種正極活物質の性質

略称	LCO (LiCoO <sub>2</sub> )	NCA (LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> )	NCM (LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> )	LMO (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	LFP (LiFePO <sub>4</sub> )
結晶構造	層状構造	層状構造	層状構造	スピネル構造	オリビン構造
平均電圧(V)	3.8	3.6	3.6	3.8	3.0
理論放電容量 (mAh/g)	274	275	279	148	170
実用放電容量 (mAh/g)	160	200	170	120	150
重量エネルギー 密度 (Wh/kg)	610	720	610	460	450
体積エネルギー 密度 (Wh/L)	3050	3380	2870	1930	1660
耐熱性	△~○	△~○	△~○	○	◎

ニッケル系正極の NCA, NCM は、LCO と同じ層状構造を有する。ニッケル系正極は高容量、低コストが利点である反面、熱安定性が低い欠点がある。安定性向上のために、Ni の一部を Co, Al で置換したものが NCA で、Co, Mn で置換したものが NCM である。これらは、次世代自動車用電池の本命正極で、自動車の航続距離を延ばす検討が進められている。

NCM 組成は、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> から、現状 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> になっており、さらに、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (200 mAh/g) の高ニッケル低コバルト化が進んでいる。また、NCA は、LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> であるが、さらに高ニッ

ケル低コバルトの LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> の実用化が進んでいる。安定性を確保しながら、如何に、ニッケル量を高め、容量を高めるか、コスト低減のためにコバルト量を下げるかに努力が注がれている。

これらニッケル系正極のコバルト組成は、LCO に比較して 1/5 以下であるが、自動車での正極の使用量は桁違いに大きく、近い将来、コバルト資源が不足することが懸念されている。

さらに、LCO 同様に、充電電圧を高めることで電池容量を高める努力もなされている。高充電圧化による容量増加は、図 2 に示す正極の放電曲線で理解できる。充電電圧を高めることで、容量（放電電流容量）が増加する。電力としては、電圧が高くなった分だけさらに増加する。これらは、単に電圧を上げればできるものでなく、正極の添加物、被着物、電解液の組成、添加剤等々の改良の結果として達成されるものである。

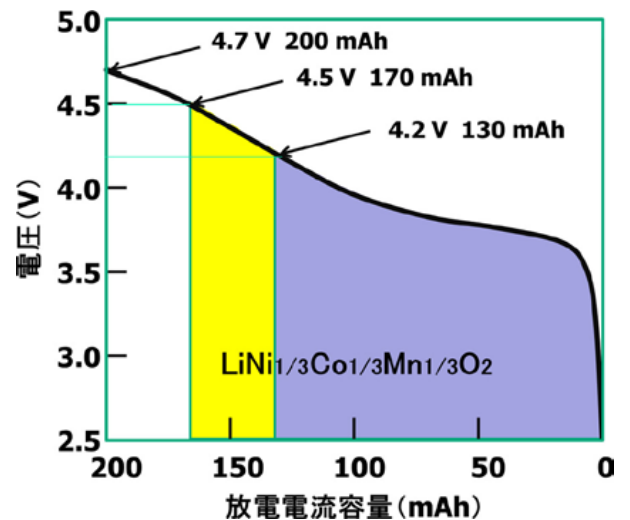


図 2 放電曲線と高充電圧化の説明図

マンガン酸リチウム (LMO) は、スピネル構造（立方晶結晶）を持ち、結晶構造が強固であることから熱的に安定で安全性が優れていること、マンガンの価格の安い（コバルトの約 1/10, ニッケルの約 1/5）ことにより、当初の車載用電池の主流となっていた。しかし NCA, NCM に比べ容量が低いことおよび充放電時に Mn の溶出があることなどから、自動車電池用途から外れようとしている。

リン酸鉄リチウム (LFP) は、オリビン構造（斜方晶結晶）を持ち、熱安定性が高いこと、および、

高価な元素を含まないことから、電気自動車用途などに期待されている。しかし、急速充電や高出力化を達成するには、電気伝導性が低く、各種改質がなされている。さらに、電圧が 3.2 V 程度しかなく、エネルギー密度が低い欠点がある。そのため、電気自動車用途では大型バスや、定置型蓄電池設備のように電池体積が、それほど、気にならない用途で使われている。

### 3.2 負極活物質

現在使用されている負極材料の 97% 以上は、黒鉛材料である。しかし、黒鉛以外にも、さらなる性能向上を目指して、シリコン系負極、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  が、実用化されてきている。

黒鉛による究極のリチウムの取込みは、六員環 3 個に Li 1 個が入った  $\text{LiC}_6$  の生成までであり、その場合の理論放電容量は、372 mAh/g である。金属リチウムの 3860 mAh/g に比べて大幅に低い値であり、さらなる、安全で高容量な次の負極材料が求められている。

高容量化のための具体的な動きは、酸化シリコン ( $\text{SiO}_x$ ) の実用化にあると見られている。単体シリコン (Si) は、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  を生成する 4200 mAh/g までの高容量を有するが、リチウム吸蔵放出に伴う体積膨張収縮が大きく、粒子が崩れサイクル性が乏しい。そこで酸化シリコンマトリックス中にナノクラスター状 Si を析出させ、Si と  $\text{SiO}_2$  の中間的組成式で示される負極が有望視されている。この材料では、1500 mAh/g 以上の放電容量を安定的に示し、高いサイクル安定性を示す。現状、この負極を、上記黒鉛負極に 5%、10% 混合して負極容量向上が図られており、電気自動車に適用検討が進められている。さらに、将来的には、20% 以上の添加による容量向上が想定されている。

一方、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は、放電電位がリチウム金属より 1.65 V 高い、所謂「高電位負極」である。このため、電池電圧は低くなり、電流容量も 175 mAh/g で低く、エネルギー密度は極めて低い。一方で、安全性、出力密度、サイクル寿命は非常に優れている。自動車用としては、主要電

源には向かないが、副次的電源として活用されている。

## 4 固体電解質

### 4.1 全固体電池

従来の有機電解液を、固体電解質にすることにより、以下のメリットがある。

- ① 可燃性がなく、液漏れがなく、安全である。有機液体を無機固体にすることで達成される。
- ② エネルギー密度が高い。図 3 に示したように、電解液電池の直列接続は、電解液を封じ込んだセルを個々に接続する必要がある。これに対し、全固体電池では、単純な積み重ね（バイポーラ積層構造）ででき、省体積化できる。
- ③ 使用温度範囲が広い。低温時での液体電解質の凍結や、高温時の蒸発などの懸念が、固体電解質では不要である。
- ④ 出力特性がよい。この要因の一つとして、固体電解質では、リチウムイオンの輸率が 1 であり、リチウムイオンだけが動き、電解液のように対アニオンが動き回り邪魔をしないことである。

これに対して、全固体リチウムイオン電池の実現を拒んできた大きな課題が 2 つ存在した。一つは、(1) 固体電解質のイオン伝導性が低いこと、もう一つは、(2) 固体電解質と活物質（正極活物質、負極活物質）の界面の良好なイオン伝導性が得られないことであった。

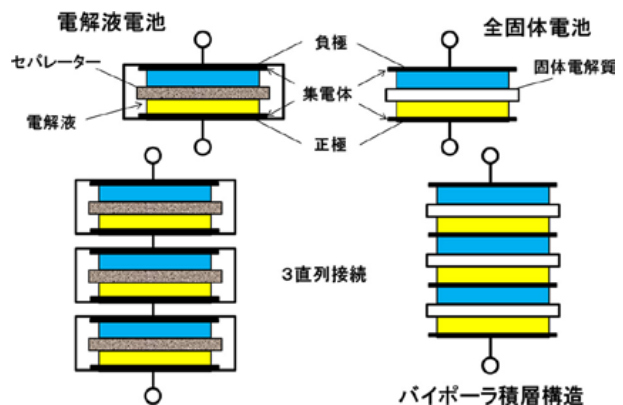


図 3 液系電池と全固体電池

### 4.2 固体電解質

リチウムイオン伝導性固体電解質は、古くから研究されており、これらは、表 2 に示すように、

①酸化物固体電解質, ②硫化物固体電解質, ③高分子固体電解質に大別される。

表2 各種固体電解質の室温導電率

電解質	室温導電率( $\text{Scm}^{-1}$ )
<b>酸化物系固体電解質</b>	
$\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ (ペロブスカイト型)	$1.4 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (ナシコン型)	$7 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ガーネット型)	$3 \times 10^{-4}$
<b>硫化物系固体電解質</b>	
$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	$1.7 \times 10^{-2}$
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1.2 \times 10^{-2}$
<b>高分子固体電解質</b>	$10^{-4} \sim 10^{-5}$
<b>現行電解液</b>	$10^{-2}$

- ① 酸化物固体電解質は、ペロブスカイト型結晶構造の  $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ , ナシコン型結晶構造の  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ガーネット型結晶構造の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  のように室温で  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  の高い導電率を示す系が知られている。酸化物系は大気安定性に優れるのが大きな特徴であるが、一方で粒界抵抗を低減するのが難しいという欠点が指摘されている。
- ② 硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  にて  $1.2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  という高い導電率が報告され、さらに、 $\text{Li}_{9.52}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  にて  $2.5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  の極めて高い導電率も報告されている。広い電位域において電気化学的に安定であり、室温加圧のみで界面抵抗を大幅に低減できるなど、全固体電池へ応用するうえで多くの長所をもっており、次世代自動車の本命材料である。
- ③ 高分子固体電解質は、有機高分子マトリックス中に電解質を混合分散したもので、通常リチウムイオンだけでなく対アニオンも導電性に関与する。導電率は、現状、室温で  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  程度で低く実用レベルに達していない。一方で、可撓性があり、他材料との界面追従性がよく、溶剤塗布も可能であり、利用上の長所は大きいと考えられている。

### 4.3 電解質と活物質の界面

電解液であれば、活物質との接触は容易であるが、固体同士の場合は接触面積が限られる。これに対しては、固体電荷質自体が塑性変形性を有するものが出てきており、界面の緻密な圧接がなされることにより解決されてきている。また、電解質と活物質の接触界面では、両者のリチウムイオンの電気化学ポテンシャルが異なり、イオンの偏りが生じ、リチウムイオン濃度が極めて低い「空間電荷層」が形成され、この層がイオンの移動を阻害し大きな抵抗となるといわれている。これに対しては、界面にリチウムイオン透過性のよい中間層を形成することで解決されてきている。

## 5 まとめ

次世代電気自動車用電池のエネルギー密度が、着々と向上している。材料的な当面のブレークスルーは、電解液系電池においての、高ニッケル正極、充電圧向上、シリコン系負極の実用化であり、その次の全固体電池においては、硫化物系固体電解質を用いた電池の実用化である。世界的な自動車電動化への動きの強まりにより、これら実用化は、さらに、加速されるものと思われる。

### <参考文献>

- 1) NEDO, NewsRelease, [http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_100968.html](http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100968.html) NEDO, 2018.6.25
- 2) SONY, NewsRelease, <https://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201107/11-078/>
- 3) 渡辺春夫：“リチウムイオン二次電池の正極活物質技術と高性能化の進展”，“リチウムイオン二次電池”，p.185, 情報機構, 2017.8.25
- 4) 山田久美，“実用化に近い次世代蓄電池「全固体電池」”，化学と工業, 70, 789, 2017

渡辺 春夫 (わたなべ はるお)  
技術士 (化学部門)

化学部会副部長  
渡辺春夫技術士事務所  
工学博士  
e-mail : watanabeharu3@gmail.com

