

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

蓄電池システム (Vol.6)

ーリチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題ー

平成 31 年 2 月

Secondary Battery System (Vol.6):

Possibility of Energy Density Increase and Technological Challenges of a Lithium-ion Battery

Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2018-PP-06

概要

電気自動車 (EV) 用蓄電池において、2030 年までにエネルギー密度を 500Wh/kg 以上とすることが目標とされている [NEDO Battery RM2013 (2013 年 8 月) 参照]。一方、現在市販されている 18650 型円筒形リチウムイオン電池のエネルギー密度は 200~250Wh/kg 程度であり、目標を達成するためには飛躍的な技術革新が必要である。本稿では、リチウムイオン電池の正極活物質に焦点を当て、近年報告された高容量正極活物質の 1 つであるリチウム過剰系材料を例に 18650 型円筒形電池に適用した場合のエネルギー密度の推定と原材料コストの概算を行った。本報告では、リチウム過剰系材料を用いたリチウムイオン電池の高エネルギー密度化と原材料コスト低減の可能性、および研究課題を示す。

Summary

The development target for the energy density of secondary batteries for EV is 500Wh/kg or higher by 2030 (NEDO Battery RM2013 (August 2013)). On the other hand, the energy density of commercially available 18650-type cylindrical lithium ion batteries is around 200-250Wh/kg. Therefore technological innovation is necessary to achieve the target. In this proposal, with a focus on the cathode material of lithium ion battery, a 18650-type cylindrical battery using the lithium excess material which is one of the high capacity cathode material reported recently is designed. The energy density of the battery is calculated and the raw material cost of the battery is estimated. The proposal includes possibilities of energy density increase and raw material cost reduction, and technological challenges in the research of a lithium ion battery using the lithium excess material.

目次

概要

1. 緒言.....	1
2. リチウムイオン電池の特徴.....	1
3. リチウムイオン電池の蓄電エネルギー量に係る因子.....	2
4. 正極活物質の要求特性と蓄電エネルギー量増大に関する研究の方向性.....	3
5. リチウム過剰系材料に係る課題と研究動向.....	5
6. 電池パッケージでのエネルギー密度.....	6
7. 18650 型円筒形電池の設計とエネルギー密度の推定.....	7
7.1 評価用電池の設計.....	7
7.2 エネルギー密度の試算結果.....	9
7.3 まとめ.....	13
8. 政策立案のための提案.....	14
参考文献.....	15

1. 緒言

持続可能な低炭素社会の実現に向けて、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの普及が進められている。しかし、これらの再生可能エネルギーの発電量は天候に左右されるので、エネルギーの安定供給のためには定置型蓄電システムも併せて導入することが必要である。また、自動車分野においても CO₂ 排出量を削減すべく、蓄電池を搭載した電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) の開発に注力している。特に、EV 用蓄電池や住宅用定置型蓄電池などの中小規模の蓄電池の導入・普及を推進するためには、高容量、高出力、且つ、低コストとなる電力貯蔵技術を確立することが重要である。例えば、EV 用蓄電池においては、2030 年までにエネルギー密度を 500Wh/kg 以上とすることが目標とされている[1]。一方、現在市販されている 18650 型円筒形リチウムイオン電池のエネルギー密度は 200~250Wh/kg_{battery} 程度であり、目標達成のためには飛躍的な技術革新が必要である。本稿では、リチウムイオン電池 (LIB) の正極活物質に焦点を当て、近年報告された高容量正極活物質の 1 つであるリチウム過剰系材料を例に 18650 型円筒形電池に適用した場合のエネルギー密度の推定と原材料コストの概算を行い、リチウム過剰系材料を用いたリチウムイオン電池の高エネルギー密度化と原材料コスト低減の可能性、および研究課題を明らかにすることを目的とする。

2. リチウムイオン電池の特徴

リチウムイオン電池は、正極・負極の活物質にリチウムイオンを挿入又は脱離することができるホスト構造を有する材料を用い、これらの電極間でリチウムイオンをやり取りすることで充放電が行われる二次電池である。リチウムイオン電池の作動原理の概念図を図 1 に示す。正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物の LiCoO₂、負極活物質に黒鉛 (C₆) を用いた場合、充電時には外部電源から電流が供給されて、正極活物質 LiCoO₂ から Li イオンが電解液中に抜け出し、負極活物質 C₆ の層間に挿入される。放電時には負極活物質から Li イオンが電解液中に抜け出し、正極活物質の層間に挿入されることで、外部回路に電流が取り出せる。

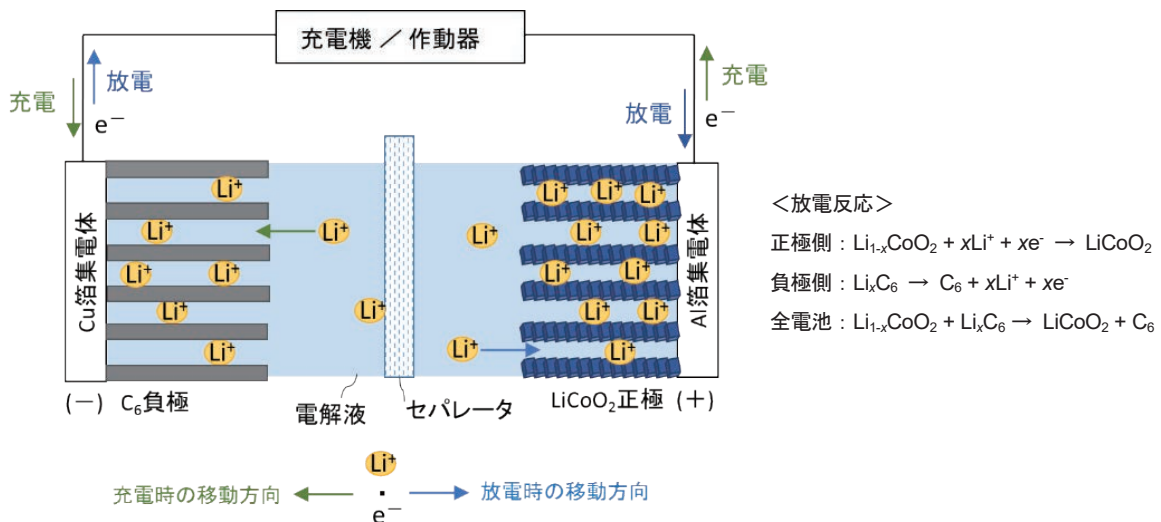


図 1 LIB の作動原理の概念図

リチウムイオン電池は、ニッケル水素電池や鉛蓄電池、レドックスフロー電池、ナトリウム硫黄電池などの他の実用蓄電池に比べて単位体積又は単位質量当たりのエネルギー密度が高く、小型・軽量化することが可能である。また、自己放電が少なく、サイクル寿命も比較的長いことから、様々な用途に適用されている。例えば、スマートフォン、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル機器用途や、電動アシスト自転車、EVなどの移動体用途、病院、データセンター、通信基地局などにおける無停電電源装置（UPS）用途、また、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを安定に供給するための定置型蓄電システム用途などが挙げられる。近年、EVにおいて航続距離（1回の充電での走行距離）の延長に対する要求が高まっており、より高いエネルギー密度を有する電池の開発が求められている。

3. リチウムイオン電池の蓄電エネルギー量に係る因子

リチウムイオン電池に蓄えられるエネルギー量（蓄電エネルギー量）は、以下式（1）に示すように電池電圧 ΔE と電池容量 Q に比例する。つまり、蓄電エネルギー量を向上させるためには、電池電圧、電池容量の両方又は片方を大きくすることが必要である。

$$\text{蓄電エネルギー量 [Wh/kg]} = \text{電池電圧 } \Delta E \text{ [V]} \times \text{電池容量 } Q \text{ [Ah/kg]} \quad (1)$$

理論的な電池電圧 ΔE_{theo} の大きさは、端的に言えば、以下式（2）に示すように正極活物質の電位 E_{cathode} と負極活物質の電位 E_{anode} の差によって決まる。

$$\Delta E_{\text{theo}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2)$$

ここでの電位は、リチウムのインターカレーション反応²⁾が起こる電気的なポテンシャルエネルギーを表す概念であり、力学における位置エネルギーに対する位置に相当する[3]。例えば、図1に示す正極活物質 LiCoO_2 、負極活物質 C_6 を用いた LIB の場合、リチウムの酸化還元反応が起こるポテンシャルを基準とすると、 LiCoO_2 の電位 E_{cathode} は 3.8V、 C_6 の電位 E_{anode} は 0.1V であり、理論的な電池電圧 ΔE_{theo} は 3.7V となる。但し、実際には電池内で内部抵抗が生じるため、電池電圧は 3.6V 程度となる。ここにおいて、理論的な電池電圧 ΔE_{theo} 、内部抵抗 R [Ω]、電流値 I [A] を用いて、実際の電池電圧 ΔE_{real} を以下式（3）のように表す。

$$\Delta E_{\text{real}} = \Delta E_{\text{theo}} - R \times I \quad (3)$$

実際の電池電圧を大きくするには、理論的な電池電圧を大きくすること、つまり、高電位の正極活物質と低電位の負極活物質を選択すること、また、内部抵抗を小さくすることが必要である。前者について、市販の LIB に用いられている負極活物質 C_6 は既に低電位側の下限値に近い。このため、高電位を発現できる正極活物質の探索は重要である。しかし、電池電圧が 4.2V 以上の高電圧となると、現状の市販 LIB に用いられている電解液は分解してしまう[4]。高電位材料を採用する場合は、高電圧に耐え得る電解質を選択して新たに電池構成を設計することが不可欠である。

一方、電池容量の大きさは、LIB においては正極活物質がリチウムイオンの供給源であるので、正極活物質の容量に大きく左右される。正極活物質は、基本的には、リチウムイオンと複数の価

¹⁾ 電池に貯められる電荷量のこと[2]。

²⁾ 充電又は放電時において、リチウムイオンが負極活物質又は正極活物質に挿入される現象のこと。

数をとることができる遷移金属イオンとこれらのカチオンを固定するためのカウンターアニオンとの 3 種で構成されるリチウム含有化合物であり、主にリチウム含有遷移金属酸化物が用いられている。正極活物質の容量は、正極活物質中に存在するリチウムの充放電時に脱離・挿入可能な量に比例する。ここで、放電時に正極活物質中のリチウムイオンが 100%脱離する場合の容量を理論容量 q_{theo} とし、以下式 (4) で表す[2]。式中、 n は関与電子数、 F はファラデー定数 [$A \cdot s$] ($1F = 96,485C$ 、 C (クーロン) = $A \cdot s$)、 M は化合物の分子量 [g/mol] である[2]。例えば、式 (4) を用いて $LiCoO_2$ の理論容量を算出すると $274mAh/g$ となる。

$$\text{理論容量 } q_{\text{theo}} \text{ [mAh/g]} = \frac{1,000 \times n \times F}{3,600 \times M} \quad (4)$$

しかし、リチウムイオンの脱離は遷移金属等のレドックス反応に起因するので³⁾、材料の組成やレドックス反応の進行状態によってリチウムイオンの脱離量は変化する。また、リチウムイオンの脱離により結晶構造が大きく変化するなどといった別の材料固有の特性もあり、ほとんどの材料は、実際には、正極活物質中のリチウムイオンを 100%脱離させることはできず、上記理論容量には達しない。 $Li_{1-x}CoO_2$ ($0 < x < 1$) の場合、リチウムイオンの脱離量が $x=0.5$ 辺りから結晶構造が大きく変化し始めるため、安全性を考慮して理論容量の半分程度 ($0 < x < 0.5 \sim 0.6$) で使用されている[2],[6]。ここで、理論容量 q_{theo} 、容量利用率 η を用いて、実際の容量 q_{real} を以下式 (5) のように表す。容量利用率 η は、正極活物質中の全リチウムイオン量に対する脱離可能な量の比率である。

$$q_{\text{real}} = q_{\text{theo}} \times \eta \quad (5)$$

電池容量を大きくするには、正極活物質、負極活物質ともに実際に利用できる容量が大きいこと、つまり、理論容量が大きいことや容量利用率が高いことが必要である。式 (4) から分かるように、関与電子数が多く分子量が小さい材料を設計することができれば理論容量は大きくなる。関与電子数を多くするには、化合物中のリチウム含有量を増やすことが一案である。一方、容量利用率は、上述したように充放電時の結晶構造変化等により制限されるので、組成を変更せずに大幅に改善することは難しいと思われる。これらのことから、リチウム含有量が多く、充放電時の結晶構造変化が小さく、脱離・挿入可能なリチウム量が多い材料の探索が重要である。

以上のことから、LIB の蓄電エネルギー量には、正極活物質の電位や容量が大きく関わる事が分かる。次節にて、正極活物質について詳しく述べる。

4. 正極活物質の要求特性と蓄電エネルギー量増大に関する研究の方向性

正極活物質は、電池性能の面から、高電位、高容量、優れた可逆性・反復性、優れた充放電速度、化学的・熱的安定性、高密度などが要求される。また、商業化を考慮すると、低コスト、再現性・収率の良好な合成法、良好な取扱性等も要求事項と考えられる。とりわけ、電池性能の向上のために様々な化合物が検討されてきた。近年においては、主に層状岩塩型構造、スピネル型構造、および、オリビン型構造の遷移金属酸化物とこれらに関連する化合物について検討されている[2]。表 1 に LIB の正極活物質として検討されている化合物の例を示す。商業化された LIB に

³⁾ 例えば文献[2],[5]を参照。

は、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、スピネル型構造の $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、オリビン型構造の LiFePO_4 などの正極活物質が用いられている。これらの化合物は平均電位 3~4V、理論容量 170~279mAh/g であるが、実際に利用可能な容量 (表 1 中の実験値) は 100~200mAh/g 程度である。また、 C_6 負極と組み合わせた市販 LIB のエネルギー密度は、今のところ 250Wh/kg_{battery} 近傍が最大である。

上述したように、蓄電エネルギー量を増やすためには、より高電位、より高容量となる材料が求められる。高電位材料としては、スピネル型構造の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ やオリビン型構造の $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ などが検討されている。これらの材料は平均電位でも 4.5V 以上であり、電池電圧を従来よりも 1V 程度高くすることができる材料として期待される。一方、高容量材料については、最近、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ や $\text{Li}_2\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2\text{F}$ などの層状岩塩型構造のリチウム過剰系材料 (以下、リチウム過剰系材料と称す) に関する報告が数多くなされている。リチウム過剰系材料はその材料における遷移金属に対するリチウムのモル比が 1 よりも大きく [14]、表 1 に例示した化合物においては理論容量 380~461mAh/g、実際に利用可能な容量は最大 321mAh/g であり、 LiCoO_2 などの従来品に比べて 100mAh/g 以上も高い。ここで、 LiCoO_2 の能力を実際に利用可能な容量 (148mAh/g) と平均電位 (3.8V) の積算値 (562Wh/kg_{活物質}) で簡易的に表せると仮定し、この能力値を基準として、平均電位が 1V 高くなった場合と容量が 100mAh 高くなった場合を比較してみる。その結果、平均電位が 1V 高くなった場合の能力値は基準の 1.3 倍 (710Wh/kg_{活物質})、容量が 100mAh 高くなった場合は基準の 1.7 倍 (942Wh/kg_{活物質}) となる。実際には電位や容量以外の要求特性についても考慮する必要があるが、容量は蓄電エネルギー量に影響する最も大きな因子といえる。これらのことから、高容量材料、特にリチウム過剰系材料は、蓄電エネルギー量を飛躍的に増大させる材料として期待されており、材料探索や実用電池への適用に向けた研究開発が進められている。

表 1 LIB の正極活物質として検討されている化合物の例

結晶構造	化合物	理論容量 ^{※1} [mAh/g]	容量(実験値) [mAh/g]	平均電位 ^{※2} [V vs Li/Li ⁺]	開発段階	参考文献
層状岩塩型 構造	LiCoO_2	274	148	3.8	商業化	[7]
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	280	160	3.7	商業化	[7]
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	279	199	3.7	商業化	[7]
	$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	395	300	3.4	研究	[8]
	$\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	380	191	3.5	研究	[9]
	$\text{Li}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2\text{F}$	405	317	3.4	研究	[10]
	$\text{Li}_2\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2\text{F}$	461	321	3.4	研究	[10]
スピネル型 構造	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	170	110	4.0	商業化	[11]
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	147	135	4.65	研究	[12]
オリビン型 構造	LiFePO_4	170	165	3.4	商業化	[7]
	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	331	160	2.8	研究	[11]
	$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$	287	230	4.8	研究	[13]

※1 式 (4) を用いて算出した。

※2 リチウムの酸化還元反応が起こるポテンシャルを基準としている。文献を参考にして記載。

5. リチウム過剰系材料に係る課題と研究動向

<課題>

① 電池性能：

上記 4 節において、リチウム過剰系材料は高容量であることを述べた。しかし、初期の放電容量は高いが、その後充放電サイクルを繰り返すにつれて容量が低下することが報告されている [8],[10]。また、初期の高い放電容量を得るには 4.5V を超える電圧で充電することが必要とされることや充放電サイクルを繰り返すにつれて電圧が低下することも報告されている [14],[15]。このように、リチウム過剰系材料を実用電池に適用するにはサイクル特性の改善が必須である。

② 材料の組成・結晶構造：

リチウム過剰系材料の組成について、コスト面では従来の LIB と同様、Co などの地殻内存在量が比較的少なく高価な材料を極力使わないことが望ましい。正極材料からのリチウムの移動は基本的には遷移金属のレドックス反応に起因するため、高容量化の面から Ni や Mn のように 2 電子反応を生じる遷移金属で構成することが重要である。また、結晶構造については、充放電時の構造変化が小さく、且つ、より多くのリチウムイオンを可逆的に脱離・挿入できる構造であることが望ましい。

③ 他の電池構成部材への影響：

リチウム過剰系材料を用いると、接する電解質にも課題が生じる。市販 LIB の最大充電電圧は 4.2V 程度であり、上記 3 節で述べたようにこれより高い電圧となると電解液が分解してしまう。このため、リチウム過剰系材料の能力を最大限に利用するには、高電圧においても安定な電解質が必要である。

<研究動向>

リチウム過剰系材料は、4.5V を超える電圧で充電すると 250mAh/g 以上の高い容量を得ることができるが、この充電反応において遷移金属の酸化だけでなく、リチウム過剰系材料を構成する酸素の酸化も生じ、部分的に酸素ガスの放出や結晶構造の崩壊を引き起こす [14]。このことが上述したサイクル特性不良の要因とされており、結晶構造内からの酸素放出を抑制し、遷移金属と酸素のレドックス反応を制御し得るような新規材料の探索が進められている。例えば、特定の第 5 周期元素 (Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te など) と遷移金属を含む組成のリチウム過剰系化合物では、充電時に酸素の可逆的なレドックス反応が生じ得ること [14] や、Mn と原子価の高い元素 (Nb⁵⁺、Ti⁴⁺) を含み且つ O₂ の一部を F に置換した組成の化合物では、充放電時に Mn²⁺/Mn⁴⁺ の 2 電子反応と酸素の比較的安定なレドックス反応を生じさせて高容量が得られること [10] などが報告されている。また、サイクル寿命やハイレートでの特性の改善に向けて、表面保護膜の付与やナノ粒子化なども検討されている [14]。

上述したリチウム過剰系材料の充電時に生じる課題を解決するためには、その材料の電気化学的挙動をより正確に理解することが重要である。リチウム過剰系材料について、主に、初期の結晶構造やレドックス反応のメカニズム、充放電時の構造転移に関する報告がなされている [14]。しかし、充放電時に生じる反応には、材料の組成、遷移金属の種類や活性状態、アニオン種の関与などが複雑に関連しており、未だ完全には解明されていない。

近年、充放電時の電気化学的挙動を分析する手法の1つとして、*in situ* 測定⁴⁾、特にオペランド測定について注目が集まっている。オペランド測定は電気化学条件下で観察などの測定することができる手法であり、従来の *ex situ* 特性評価では明らかにすることができなかつた非平衡又は中間状態の測定や中間種の検出が可能であり[17]、充放電時の電気化学的挙動の解明を促進させるものとして期待されている。但し、オペランド測定では評価装置に合わせて測定用セルを作製する必要があり、このセルと実際の電池がどの程度相関するかは検証すべき事項である[18]。また、オペランド測定で得られた結果は、第一原理計算のような理論計算による評価と照らし合わせながら電気化学的挙動の解明を行っていくことも重要であると考えられる。

6. 電池パッケージでのエネルギー密度

上記3節において、リチウムイオン電池の蓄電エネルギー量に関して述べた。蓄電エネルギー量は、電極活物質以外の電池構成部材を考慮していない。この節では、集電体や外装等を含むパッケージ化したリチウムイオン電池のエネルギー密度について述べる。ここで、電池パッケージでのリチウムイオン電池のエネルギー密度 U の概算式を以下式(6)に示す[2]。式中、セル係数 k [-] は、電極活物質の重量/電池全体の重量である。電池に占める電極活物質の重量比は、電池の形態や設計等によって変化する。このため、セル係数は経験的な係数である。ここでは、セル係数 $k=1$ 、つまり、活物質以外の電池構成部材の重量を含まない理想的な条件でのエネルギー密度を U_{theo} [Wh/kg-活物質] と表し、非理想的な条件でのエネルギー密度を U_{real} [Wh/kg-battery] と表す。

$$\text{エネルギー密度 } U \text{ [Wh/kg]} = \frac{\text{セル係数 } k \times \text{平均電池電圧 } \Delta E}{1/\text{正極の容量 } q_{\text{cathode}} + 1/\text{負極の容量 } q_{\text{anode}}} \quad (6)$$

例えば、正極活物質 LiCoO_2 、負極活物質 C_6 を用いたリチウムイオン電池のエネルギー密度を算出してみる。全ての条件が理想的である場合、つまり、セル係数 $k=1$ 、理論的な電池電圧 $\Delta E_{\text{theo}}=3.7\text{V}$ 、正極の理論容量 $q_{\text{cathode}}=274\text{mAh/g}$ 、負極の理論容量 $q_{\text{anode}}=372\text{mAh/g}$ でのエネルギー密度 U_{theo} は 583Wh/kg-活物質 となる。しかし、実際には電池電圧や容量は理論的な値まで達していないので、実験値(電池電圧 $\Delta E_{\text{real}}=3.6\text{V}$ 、正極の容量 $q_{\text{cathode}}=148\text{mAh/g}$ 、負極の容量 $q_{\text{anode}}=316\text{mAh/g}$)を用いた場合にはエネルギー密度 U_{theo} は 363Wh/kg-活物質 となる。さらにセル係数を $k=0.5\sim 0.6$ ⁵⁾ と仮定すると、エネルギー密度 U_{real} は $181\sim 218\text{Wh/kg-battery}$ となる。このように、電池パッケージでのエネルギー密度において、電池電圧や電極の容量だけでなくセル係数も大きな影響因子である。セル係数の値は、同じ電池形態でも電池構成の違いによって変わる。このため、電池パッケージでのエネルギー密度を電池構成部材の設計や電極活物質を変更して比較する場合には、個々に電池設計することが必要と考える。そこで、次節において、一般的な電池形態の1つである18650型円筒形電池を設計してエネルギー密度を推定する。

⁴⁾ *in situ* 測定は、系を保った非破壊のまま、そのままの状態若しくはその場で測定することを指す。*ex situ* 測定は、測定のために系を解体(分解)する等の加工された試料を測定することを指す。一方、オペランド測定は、非破壊かつ特に「その系の動作環境下で」現象を測定することを指す[16]。

⁵⁾ 市販の18650型円筒形リチウムイオン電池を参考にして仮定した。

7. 18650 型円筒形電池の設計とエネルギー密度の推定

リチウムイオン電池の蓄電エネルギー量は、上記 3 節で述べたように正極活物質の容量に大きく左右される。このため、蓄電エネルギー量を増大させるには、より高い容量を発現できる材料を選択することが重要である。

本稿では、高容量材料として有望なリチウム過剰系材料を正極活物質に用いて、一般的な電池形態に適用した場合のエネルギー密度を推定する。具体的には、市販の 18650 型円筒形リチウムイオン電池を参考にして設計した電池構成（現状モデル）に各種正極活物質を適用してエネルギー密度を試算する。その際、負極活物質は従来品の黒鉛（C₆）だけでなく、正極活物質の能力を引き出すために高容量材料である Si も適用する。また、将来、電極活物質の容量利用率の向上や電極活物質以外の電池構成部材の軽量化が行われることを想定して設計した電池構成（将来モデル）、および、電極活物質の容量が理論容量まで利用できることを想定して設計した電池構成（理想モデル）についても検討し、エネルギー密度の向上の可能性を探る。詳細は 7.1 節にて述べる。

7.1 評価用電池の設計

はじめに、評価用電池としてこれまでに LCS で設計した 18650 型円筒形電池の仕様⁶⁾に準じて現状モデルのリチウムイオン電池を設計した。図 2 に 18650 型円筒形電池の構成概念図を示す。この電池は、外装である円筒形容器の内部に、筒状のピン、帯状の集電体等（ピン側から正極材層を備えた正極集電体（Al 箔）、セパレータ、負極材層を備えた負極集電体（Cu 箔）、セパレータの順に積層）、および、電解液等を備えており、該筒状のピンに帯状の集電体等を巻回して収納している。

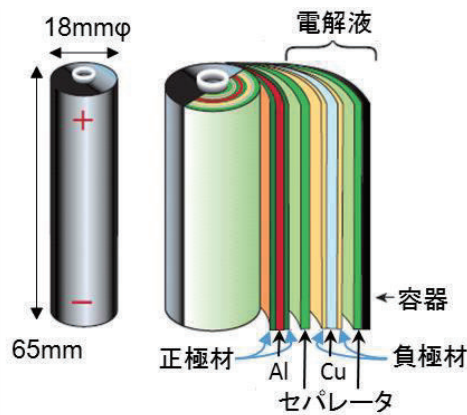


図 2 18650 型円筒形電池の構成概念図⁷⁾

表 2 に評価用電池の電極活物質の構成と電池電圧を示す。基準 1・基準 2 は、市販 LIB に用いられている電極活物質（従来品）を用い、検討 1～6 は正極・負極活物質の片方又は両方とも従来品以外の材料を用いて構成した。正極活物質として、従来品（LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂）と 2 種類のリチウム過剰系材料（Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂、Li₂Mn_{1/2}Ti_{1/2}O₂F）を対象とした。負極活物質として、従来品（C₆）と高容量材料として期待される Si を対象とした。正極活物質の容量値は表 1 の実験

⁶⁾ 設計基準とした電池仕様は、市販 LIB の製品情報から材料物性（正極・負極活物質の容量密度、平均電圧）や電極材の充填密度・塗布厚みなどの要素を抽出してパラメータ化し、18650 型円筒形電池に適用したものである [19]。

⁷⁾ 文献[20]の図 4a を基にして加筆し作成した。

値に基づいており、負極活物質の容量値は文献等を参考にして設定した。容量利用率は、理論容量に対する利用可能な容量（実験値）の比率のことである。

電極材は、電極活物質とバインダーと必要に応じて導電助剤とで構成される。ここで、正極材の構成比について、従来品の正極活物質を用いる場合は電極活物質：導電助剤：バインダー＝94：2：4、リチウム過剰系材料の場合は電極活物質：導電助剤：バインダー＝80：15：5とした⁸⁾。負極材の構成比については、C₆の場合は電極活物質：バインダー＝97：3、Siの場合は電極活物質：導電助剤：バインダー＝84：11：5とした⁸⁾。また、Si負極は充電時に体積が約3倍増大するため^[21]、充電時に膨張する体積分を予め負極材の空隙量に加えた設計とした。

表2 評価用電池の電極活物質の構成と電池電圧

No.	正極			負極			電池電圧 [V]
	活物質	容量値 [mAh/g]	容量利用率	活物質	容量値 [mAh/g]	容量利用率	
基準1	LiCoO ₂	148	0.54	C ₆	316	0.85	3.6
基準2	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	198	0.71	C ₆	316	0.85	3.6
検討1	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	300	0.76	C ₆	316	0.85	3.3
検討2	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	321	0.70	C ₆	316	0.85	3.3
検討3	LiCoO ₂	148	0.54	Si	1,007	0.24	3.3
検討4	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	198	0.71	Si	1,007	0.24	3.3
検討5	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	300	0.76	Si	1,007	0.24	3.0
検討6	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	321	0.70	Si	1,007	0.24	3.0

表3に各モデルケースにおける電池設計の比較を示す。現状モデルを基にして、電極材以外の電池構成部材の使用量低減や電極活物質の容量利用率向上等を加味した2つの将来モデルと理想モデルを設計した。これらのモデルの電池設計に、表2に示した種々の評価用電池の電極活物質を適用して試算したエネルギー密度を7.2節にて示す。

表3 各モデルケースにおける電池設計の比較

モデルケース	円筒容器 厚み [mm]	ピン直径 φ [mm]	正極集電体 Al 箔厚み [μm]	負極集電体 Cu 箔厚み [μm]	セパレータ 厚み [μm]	正極 容量 利用率	負極 容量 利用率
現状モデル	0.13	2.5	18	8	16	※	※
将来モデル1	0.10	2.25	14	6	13	※	※
将来モデル2	0.10	2.25	14	6	13	※	1.0
理想モデル	0.10	2.25	14	6	13	1.0	1.0

※ 表2の電極容量利用率と同じ。

⁸⁾ 市販 LIB に用いられている電極活物質については文献やヒアリングの情報を参考、リチウム過剰系材料については文献[8],[10]を参考、Siについては文献[19]の SiO 負極を参考にして設定した。

7.2 エネルギー密度の試算結果

i) C₆負極を用いた場合

各モデルケースにおける各種正極活物質と C₆ 負極を用いた評価用電池のエネルギー密度の試算値を表4と図3に示す。将来モデル1は、現状モデルの電極材以外の電池構成部材を軽量化したものであり、このモデルではいずれの正極活物質を用いても現状モデルの約1.1倍までエネルギー密度が増大した。また、負極容量を理論容量まで利用できるとした将来モデル2では、基準1を除いて300Wh/kg_{battery}を超える値を示した。

表4 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

No.	正極活物質	負極活物質	エネルギー密度[Wh/kg _{battery}]			
			現状モデル	将来モデル1	将来モデル2	理想モデル
基準1	LiCoO ₂	C ₆	206	220	250	345
基準2	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	C ₆	249	265	303	361
検討1	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	C ₆	257	273	317	361
検討2	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	C ₆	264	281	326	386

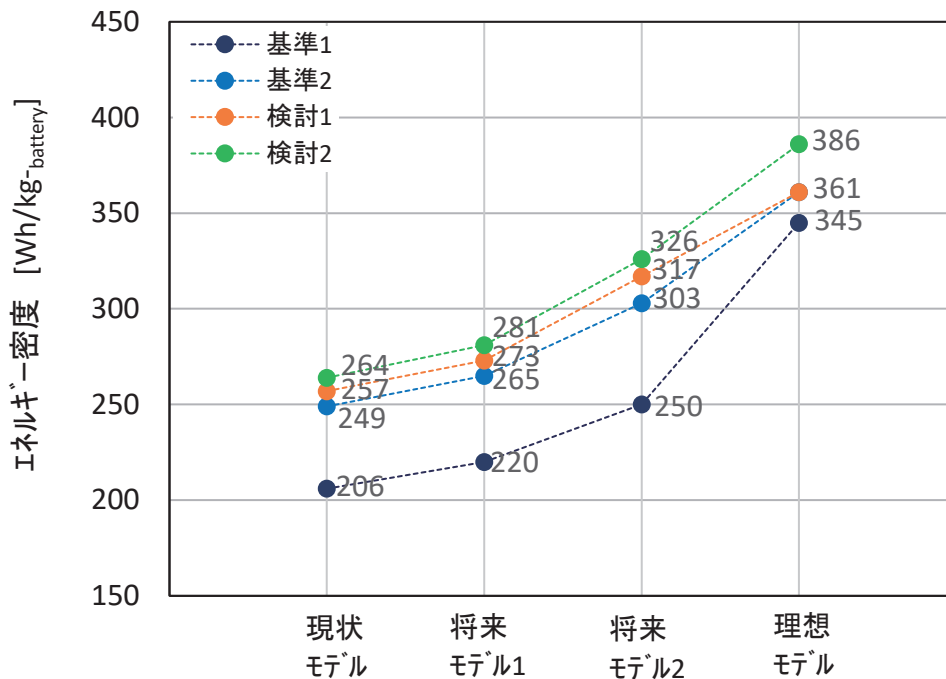


図3 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

リチウム過剰系正極を用いた検討1・検討2は基準2と比べて、正極活物質の容量は100mAh/g以上高いが、エネルギー密度は大きくは変わらなかった。検討1・検討2については、正極活物質の電子伝導性等の物性が基準2の正極活物質と同等であるか不明なため、上述したように正極材中の正極活物質の構成比率を80と設定したが、この構成比率は基準2の97よりも低い。このため、エネルギー密度が大幅には増大しなかった。そこで、検討1・検討2の正極活物質が基準2の正極活物質と同程度の電子伝導性等の物性を有するものと仮定し、検討1・検討2について基準2と同じ正極材構成比とした評価用電池(検討1a・検討2a)を新たに設計してエネルギー密度を試算した。その結果を表5に示す。また、図4に検討1a・検討2aを追加した各モデルケースでのエネルギー密度の試算値を示す。図中の検討1a・検討2aで示すように、検討1・検討2と基準2の正極活物質の電子伝導性等の物性が同等であれば、いずれのモデルでも基準2の1.1~1.2倍程度までエネルギー密度が向上する可能性がある。しかし、検討1a・検討2aの場合であっても、正極・負極活物質の容量を100%利用できるとした理想モデルで最大422Wh/kg_{battery}であり、C₆負極を用いた電池ではリチウム過剰系正極活物質を用いても500Wh/kg_{battery}を超えないことが分かった。

表5 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

No.	正極活物質	負極活物質	エネルギー密度[Wh/kg _{battery}]			
			現状モデル	将来モデル1	将来モデル2	理想モデル
検討1a	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	C ₆	286	303	353	398
検討2a	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	C ₆	292	311	362	422

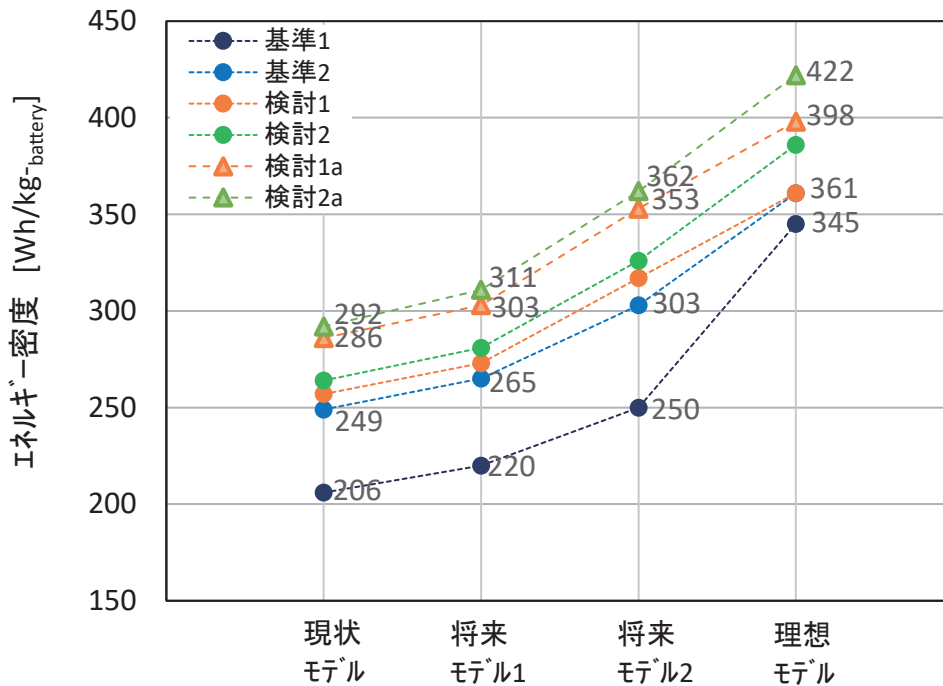


図4 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

ii) Si 負極を用いた場合

各モデルケースにおける各種正極活物質と Si 負極を用いた評価用電池のエネルギー密度の試算値を表 6 と図 5 に示す。Si 負極の容量を理論容量まで利用できるとした将来モデル 2 では、リチウム過剰系正極を用いた検討 5・検討 6 で 500Wh/kg_{battery} 近傍の値を示した。

将来モデル 1 と将来モデル 2 のエネルギー密度の差は、Si 負極の容量利用率の差に基づいており、負極の容量利用率もエネルギー密度に大きく影響することが分かる。ここでの Si 負極は、C₆ よりも電子伝導性が低く、充電時の膨張が大きいなどの Si の特性を考慮して設計したため、C₆ 負極と比べて負極材中の活物質比率が低く、負極材中の空隙量が多い。このため、容量利用率の向上だけでなく、負極材中の活物質比率や電子伝導性、充電時の膨張量を C₆ 負極と同程度にすることができれば、さらなるエネルギー密度の増大に期待できる。

表 6 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

No.	正極活物質	負極活物質	エネルギー密度[Wh/kg _{battery}]			
			現状モデル	将来モデル 1	将来モデル 2	理想モデル
検討 3	LiCoO ₂	Si	211	226	338	571
検討 4	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	Si	261	279	438	585
検討 5	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	Si	271	291	477	600
検討 6	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	Si	280	300	497	671
検討 5a	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	Si	307	328	563	703
検討 6a	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F	Si	316	337	584	781

また、上記 i) C₆ 負極を用いた場合と同様に、検討 5・検討 6 の正極活物質が基準 2 の正極活物質と同程度の電子伝導性等の物性を有するものと仮定し、検討 5・検討 6 について基準 2 と同じ正極材構成比とした評価用電池(検討 5a・検討 6a)を新たに設計してエネルギー密度を試算した。これらの試算値を表 6、図 5 に併せて示す。図中の検討 5a・検討 6a で示すように、検討 5・検討 6 と基準 2 の正極活物質の電子伝導性等の物性が同等であれば、将来モデル 2 では最大 584Wh/kg_{battery} まで、理想モデルでは最大 781Wh/kg_{battery} まで向上する可能性がある。

将来モデル 2 と理想モデルのエネルギー密度の差は、正極活物質の容量利用率の差に基づく。このエネルギー密度の差は C₆ 負極を用いた場合と比べてかなり大きい。Si の理論容量は C₆ の約 11 倍も大きいので、Si 負極は C₆ 負極よりも正極材に対する負極材の必要量が少ない。このため、電池容積が一定の場合、Si 負極を用いた電池は、C₆ 負極を用いた電池より多量の正極材を使用することができるので、正極の容量利用率の影響が大きく現れ、理想モデルでのエネルギー密度の増大が顕著になったと考える。

検討 5a・検討 6a の理想モデルでのエネルギー密度は、検討 4 より約 100~200Wh/kg_{battery} も高い値を示した。一方、C₆ 負極を用い、検討 5a・検討 6a と同じ正極材を用いた検討 1a・検討 2a の理想モデルでのエネルギー密度も検討 4 と同じ正極材を用いた基準 2 より高い値を示すが、その差分は約 40~60Wh/kg_{battery} 程度に留まる。このように、C₆ 負極より格段に大きい容量を有する負極を用いると、正極活物質の容量もエネルギー密度を大きく左右することが分かる。

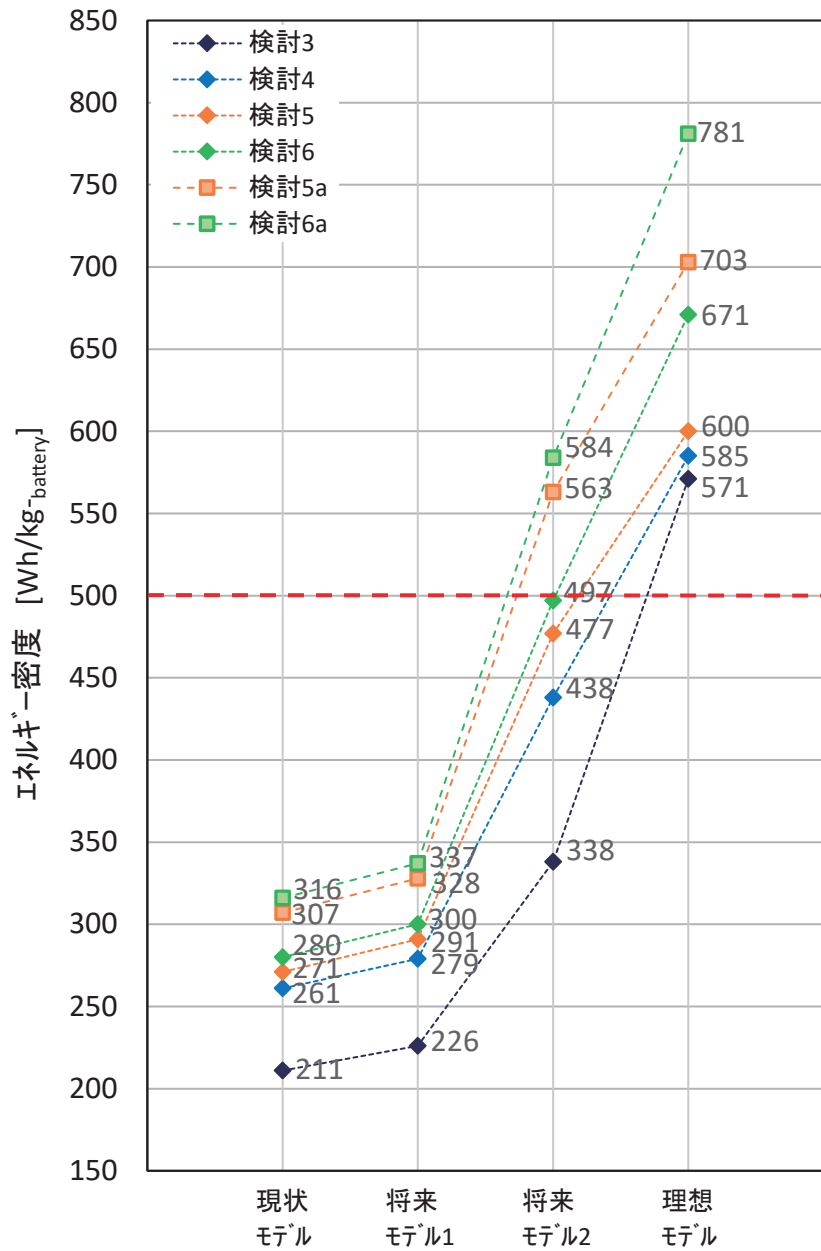


図5 各モデルケースでの各種評価用電池のエネルギー密度の試算値

7.3 まとめ

上述において、種々の評価用電池について各モデルケースでの 18650 型円筒形電池を設計し、エネルギー密度を試算した。その結果、C₆負極を用いた評価用電池は、正極活物質にリチウム過剰系材料を用いることでエネルギー密度は大幅に増大するが、正極・負極ともに容量利用率を 1 とした理想モデルでも最大で 422Wh/kg_{battery} 程度であった。一方、Si 負極を用いた評価用電池では、正極活物質にリチウム過剰系材料を用い、且つ、負極容量利用率が 1 となれば 500Wh/kg_{battery} 以上の電池を実現し得ることが示された。

18650 型円筒形 LIB において、現状の電池製造コストの約 80%は原材料コストであり[19]、原材料コストの低減は重要である。表 7 に各種評価用電池のエネルギー密度と原材料コストの展望を示す。基準 1 (LiCoO₂/C₆) の原材料コストについて、現状モデルでは 9.7 円/Wh であり、理想モデルでは現状モデルの約 6 割まで低減する。一方、検討 5a (Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂/Si) および検討 6a (Li₂Mn_{1/2}Ti_{1/2}O₂F/Si) の理想モデルについて、例えば、正極・負極活物質の価格を基準 1 の正極・負極活物質とそれぞれ同じとすると、原材料コストは約 3 円/Wh と見積もることができ、基準 1 の現状モデルの約 3 割まで低減し得る。また、Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂ や Li₂Mn_{1/2}Ti_{1/2}O₂F は Co フリーであり、原材料価格自体も低くなることが予測され、電池製造コストのさらなる低減に期待できる。このように、リチウム過剰系正極と Si 負極を用いることで原材料コストが大幅に低減する可能性がある。

今後、これらの電極活物質の原材料価格を調査し、より具体的な原材料コストを試算する。また、LCS で構築してきた電池製造プロセス設計を基に、これらの電極材に適した製造プロセスを設計して電池製造コストについて評価する。

表 7 各種評価用電池のエネルギー密度と原材料コストの展望

評価用電池 No.	基準 1	基準 1	検討 5a	検討 6a
電池設計ケース	現状モデル	理想モデル	理想モデル	理想モデル
正極活物質	LiCoO ₂	LiCoO ₂	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂	Li ₂ Mn _{1/2} Ti _{1/2} O ₂ F
容量 [mAh/g]	148	274	395	461
容量利用率	0.54	1	1	1
負極活物質	C ₆	C ₆	Si	Si
容量 [mAh/g]	316	372	4,200	4,200
容量利用率	0.85	1	1	1
電池電圧 [V]	3.6	3.6	3.0	3.0
容量 [Ah]	2.6	4.3	10.5	10.9
エネルギー密度 [Wh/kg _{battery}]	206	345	703	781
原材料コスト※ [円/Wh]	9.7	5.9	3.1	2.8

※ 電極活物質の原材料価格について、リチウム過剰系材料は LiCoO₂、Si は C₆ と同じと仮定した。

8. 政策立案のための提案

本稿では、各種電極活物質を用いて一般的な電池形態である 18650 型円筒形電池を設計し、エネルギー密度を試算して、電池パッケージでのエネルギー密度の上限を提示した。具体的には、電極材以外の電池構成部材を軽量化し、リチウム過剰系正極と Si 負極を用い、正極・負極の容量利用率が 1 となれば、 $600\sim 781\text{Wh/kg}_{\text{battery}}$ の電池となることを示した。

しかし、正極・負極とも容量利用率が 1 とすることは困難であり、実際には利用可能な正極容量 $300\sim 320\text{mAh/g}$ (正極利用率 $0.70\sim 0.76$) に基づいて、エネルギー密度は $291\sim 584\text{Wh/kg}_{\text{battery}}$ の範囲に留まると考える。このエネルギー密度は Si 負極の容量利用率に大きく左右され、振れ幅が大きい。より高いエネルギー密度を得るためには、Si 負極に関する研究 (電子伝導性の向上や充電時の膨張抑制など) の早急な進展が必要である。

また、上記範囲よりも高いエネルギー密度を得るために、利用可能な容量が上述した値よりも高い正極活物質を探索することも重要である。材料探索の際には、上記 5 節で述べたような課題 (電池性能、材料の組成・結晶構造、他の電池構成部材への影響) も考慮して、充放電を繰り返しても容量・電圧がほとんど低下しない高容量材料又は低下させないようにする方策を見出すことが必要である。また、電極活物質だけでなくバインダーや導電助剤を含めた電極材の構成や電解質も電池性能を左右するので、これらの構成部材の組み合わせや構造の最適化研究も重要である。

以上のように、本稿で示した電池構成は、従来のリチウムイオン電池の構成を大きく変更せずにエネルギー密度を増大させるための有望な選択肢の 1 つであり、今後も研究を促進すべき分野であると考えられる。

一方、本稿で示した電池構成では、 $600\text{Wh/kg}_{\text{battery}}$ 以上の高エネルギー密度を実現するのは困難である。このため、新規電池の開発も重要である。

参考文献

- [1] NEDO, “二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013)”, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 平成 25 年 8 月.
- [2] 堀江英明編, “リチウムイオン電池 [基礎と応用]”, 培風館, p.5,20,72,142-143,169-177, 2010.
- [3] 猿渡秀郷, 阿左美義明, 江草俊, “リチウムイオン電池概要と応用事例”, 日本 AEM 学会誌, vol. 24, no.4, p.287-292, 2016.
- [4] 金村聖志, “高性能リチウム電池の展開”, FB テクニカルニュース, no.63, p.1-6, 2007.
- [5] Naoaki Yabuuchia et al., “High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure”, PNAS, vol.112, edition25, p.7650-7655, 2015.
- [6] 小久見善八編, “リチウム二次電池”, オーム社, p.79, 2008.
- [7] Naoki Nitta et al., "Li-ion battery materials: present and future", Materials Today, vol.18, no.5, p.252-264, 2015.
- [8] Naoaki Yabuuchi et al, "Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries", Nature Communications, vol.7, no.13814, 2016.
- [9] 吉川純ら, “リチウムイオン二次電池正極材料の STEM-EELS 解析”, 日本結晶学会誌, vol.54, p.95-100, 2012.
- [10] Jinhyuk Lee et al., "Reversible $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ double redox in lithium-excess cathode materials", Nature, vol.556, p.185-190, 2018.
- [11] 金村聖志ら, “高性能リチウムイオン電池開発最前線 ～5V 級正極材料開発の現状と高エネルギー密度化への挑戦～”, NTS, p.119-130,155-178, 2013.
- [12] 金村聖志ら, “リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術”, サイエンス&テクノロジー, p.42-52, 2014.
- [13] Jae Youn An et al., "Understanding the redox reaction mechanism of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ cathode material for achieving two lithium intercalation", ECS Meeting Abstracts, MA2014-04 308, 2014.
- [14] Jihyun Hong et al., “Review – Lithium-Excess Layered Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries”, Journal of The Electrochemical Society, vol.162, no.14, A2447-A2467, 2015.
- [15] Hungru Chen et al., “Lithium Extraction Mechanism in Li-Rich Li_2MnO_3 Involving Oxygen Hole Formation and Dimerization”, Chemistry of Materials, vol.28, p.6656–6663, 2016.
- [16] NEDO, “原子レベルでの蓄電池内部の挙動解析に成功”, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100594.html, (アクセス日 2018 年 12 月 25 日) .
- [17] Seong-Min Bak et al., “In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research”, NPG Asia Materials, vol. 10, p.563-580, 2018.
- [18] Minhua Shao, “In situ microscopic studies on the structural and chemical behaviors of lithium-ion battery materials”, Journal of Power Sources, vol.270, p. 475-486, 2014.
- [19] 低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書, 技術開発編, “蓄電池システム (Vol.2) –高容量化活物質を用いた蓄電池のコスト試算と将来展望–”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2015 年 3 月.
- [20] J.-M. Tarascon, M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”, Nature, vol.414, p.359-367, 2001.
- [21] Zachary Favors et al., “Scalable Synthesis of Nano-Silicon from Beach Sand for Long Cycle Life Li-ion Batteries”, Scientific Reports, 4, no.5623, p.1-7, 2014.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

蓄電池システム (Vol.6)
ーリチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題ー

平成 31 年 2 月

“Secondary Battery System (Vol.6):
Possibility of Energy Density Increase and Technological Challenges of a Lithium-ion Battery”
Strategy for Technology Development,
Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2019.2

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 研究員 米澤 美帆子 (Mihoko YONEZAWA)
主任研究員 三枝 邦夫 (Kunio SAEGUSA)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2019 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
