

革新的次世代正極材料に向けたグランドデザイン

Grand Design for Advanced Next Generation Cathode Active Materials

九州大学先導物質化学研究所 岡田 重人
Kyushu University Shigeto Okada

After the commercialization of the Li-ion battery with carbon anode, the researches for cathode-active materials have concentrated on lithium-containing first-row transition-metal oxides with 4V class high electromotive force, because it can serve as Li sources to a carbonaceous anode. However, all 4V-class rechargeable cathodes, LiCoO₂, LiNiO₂, and LiMn₂O₄, have the essential problems about safety, cost and environmental impact. These problems become serious, especially for the large scale cells. To solve these intrinsic problems, basic design concepts for advanced next generation cathode active material are proposed.

1. 現行遷移金属酸化物正極の共通課題

1980年代後半、金属リチウムを負極とする金属リチウム二次電池がMoliエネルギー社から市販化された。そこで使われた正極はMoS₂に代表される二次元層状遷移金属硫化物である。市販化後まもなく、デンドライトショートに起因する発火発熱事故が技術的にクリアできず、製造中止に追い込まれたが、MnO₂やV₂O₅等の遷移金属酸化物を正極にした金属リチウム二次電池は、小型高電圧コイン電池として現在も数社から市販されており、デジカメやスマートフォン等のメモリバックアップ用途としての出口が開拓されている。

日の目を見なかった二次元層状遷移金属硫化物を第一世代正極とすれば、第二世代正極に位置付けられるのは、炭素負極を用いてデンドライトショートの抑制と充放電効率の改善を達成したリチウムイオン電池用4 V含リチウム遷移金属酸化物LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄の一群で、これらは現在でも市販リチウムイオン電池の主流として広く使われており、さらにこれら第二世代遷移金属層状酸化物正極の物質範囲の中から、Li₂MnO₃とLiMO₂(M: Co, Ni, Mn等)双方の層状酸化物の固溶体からなる固溶体系正極と呼ばれる正極活性物質群も見出され、ある組成では、LiCoO₂の理論容量275 mAh/gを超える大きな可逆容量が報告されるなど、その充放電機構と固溶体系最適組成の探索に注目が集まっている。

一方、これらの第二世代正極に共通する特徴として、a) レアメタル化合物であること、b) 酸化物であること、c) 異常原子価を含む3価/4価ドックス系であることの3点があり、経済性や安全性の面で、大なり小なりこれらの共通点に起因する類似の弱点を持っている。

第二世代酸化物正極の上記の欠点克服のため、電気自動車やスマートグリッド等の大型リチウムイオン電池に向け、第三世代正極活性物質の研究が国内外で活発化している状況にあり、第三世代ポリアニオン正極の最有力候補として実用化されているオリビン型LiFePO₄¹⁾は、これら3つの欠点をすべてクリアしている。

2. 革新的次世代正極に向けた開発指針

① 脱レアメタル→レアメタルフリー

図1からも明らかのように、電池が大型化するにつれ、環境負荷低減、コスト低減の観点から、正極材料の主流が徐々にCo→Ni→Mn→Feへとシフトせざるを得ない宿命にあるが、この動きはCo系正極の製造ラインの減価償却の残る日本企業よりも、しがらみのない後発の欧米中国のベンチャー電池企業の方がむしろ先行している。代表的鉄系正極活性物質の報告例を表1にまとめた。この中で実エネルギー密度として、鉄系インターカレーション正極のトップデータが報告されているのは、ReO₃型金属フッ化物FeF₃²⁻⁴⁾ (237 mAh/g×3.1 V=736 Wh/kg) であり、LiFePO₄ (170 mAh/g×3.3 V=561 Wh/kg) を凌いでいる。

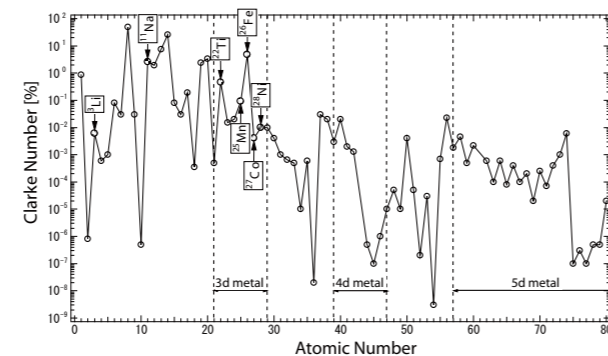


図1 地殻中の各元素の存在比

② 脱Liホスト→Na、多価カチオンホスト

図1にも示したように、元素戦略的見地から、電池のレアメタルフリー化に際しては、正極では脱Co、負極では脱リチウムが不可避となる。図2は日本における夜間の余剰発電量が7億kWhに達することを示すものでこれは、国内全自動車登録台数分4500万台をすべてi-MiEV(16 kWh)に置き換えた場合にこれらを丸ごと夜間充電できる電力量に相当する。一方、この電力量を、理論容量3.8 Ah/g×3.6 V=13.7 Wh/gのリチウム金

表1 代表的鉄系正極活性物質の理論エネルギー密度

[*表内の()内の値はコンバージョン反応の理論値、網掛けはNaに対してもホスト機能を発現する系]

公開年	正極活性物質	アニオン	平均放電電圧	理論エネルギー密度	結晶構造
1977	FePS ₃	S ²⁻	1.7 V	249 Wh/kg	Layer
1978	FeOCl	O ²⁻ , Cl ⁻	2.3 V	574 Wh/kg	Layer
1980	FeS ₂	S ²⁻	1.7 V	(1521 Wh/kg)	Pyrite
1982	Fe ₂ O ₃	O ²⁻	1.4 V	470 Wh/kg	Defect spinel
1982	Fe ₃ O ₄	O ²⁻	1.5 V	521 Wh/kg	Spinel
1982	FePc	Phthalocyanine	1.6 V	—	Lamellar
1984	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	(MoO ₄) ²⁻	3.0 V	271 Wh/kg	NASICON
1986	LiFe ₅ O ₈	O ²⁻	1.4 V	453 Wh/kg	Spinel
1987	Fe ₂ (WO ₄) ₃	(WO ₄) ²⁻	3.0 V	188 Wh/kg	NASICON
1989	Fe ₂ (SO ₄) ₃	(SO ₄) ²⁻	3.6 V	482 Wh/kg	NASICON
1990	FeMoO ₄ Cl	(MoO ₄) ²⁻ , Cl ⁻	3.4 V	363 Wh/kg	Layer
1994	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	(PO ₄) ³⁻	2.8 V	360 Wh/kg	NASICON
1995	FePO ₄	(PO ₄) ³⁻	3.0 V	533 Wh/kg	Quartz/Amorphous
1996	Li ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃	(AsO ₄) ³⁻	2.7 V	263 Wh/kg	NASICON
1997	LiFePO ₄	(PO ₄) ³⁻	3.3 V	561 Wh/kg	Olivine
1997	FeF ₃	F ⁻	3.1 V(2V)	736 Wh/kg (1422Wh/kg)	Perovskite
1999	β-FeOOH	O ²⁻ , OH ⁻	2 V	603 Wh/kg	2x2 Channel
2001	Li ₅ FeO ₄	O ²⁻	2.4 V	416 Wh/kg	Anti-fluorite
2002	FeBO ₃	(BO ₃) ³⁻	1.5 V	351 Wh/kg	Calcite
2004	NaFeO ₂	O ²⁻	3.3 V	798 Wh/kg	Layered rocksalt
2005	Li ₂ FeSiO ₄	(SiO ₄) ⁴⁻	2.8 V	463 Wh/kg	Wurtzite

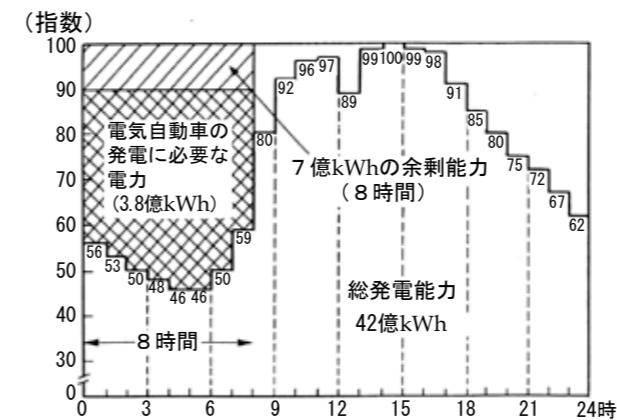


図2 日本における夜間の余剰発電量

属で賄うためには、約6万t (全世界のリチウム年産量の3倍弱) のリチウムが必要になるため、全世界でリチウム電池によってロードレベリングを始めると途端にリチウム資源が足りなくなることがわかる。ナトリウム硫酸電池のように、夜間電力貯蔵を最終的にはリチウムより3桁資源埋蔵量の多いナトリウムに置き換えていかなくてはならない必然がここにある。

また、環境負荷とは別の観点、つまりエネルギー密度の一挙倍増を狙ってLi⁺からCa²⁺やMg²⁺さらにはAl³⁺の多価カチ

オン電池の試みもある。比重量容量密度で3.86 Ah/gのリチウムに勝る金属負極は他に存在しないが、その比体積容量密度は2.05 Ah/ccに過ぎない。例えば、二価マグネシウム電池の場合、その酸化反応 (Mg → Mg²⁺ + 2e⁻) で供給される電気の比重量理論容量密度、比体積理論容量密度はそれぞれ2.20 Ah/g、3.83 Ah/ccで、比体積理論容量密度に就いていえばリチウムの二倍近い値となる。さらに三価アルミニウム電池の場合では、その酸化反応 (Al → Al³⁺ + 3e⁻) で供給される電気の比重量理論容量密度、比体積理論容量密度は、それぞれ2.98 Ah/g、8.05 Ah/ccとなり、比体積理論容量密度はリチウムの四倍近い値となる。図3はナシコン型Fe₂(SO₄)₃/1M Ca(ClO₄)₂/AN//Ca電池の放電プロファイルであるが、この電池の平均放電電圧はAg対極に対して0.7 Vであるため、これをCa負極換算すると2.9 Vのセル電圧が得られる計算となる。

③ 脱辺・面共有骨格構造→頂点共有骨格構造

代表的鉄系正極活性物質を結晶構造と共にリストした表2のうち、網掛けのものは、リチウムの約2倍のイオン体積を持つナトリウムに対してもインターカレーションホストとして機能するものである。これまでに知られているNaインターカレーション