

リチウム電池の電極特性と構造 Electrode Structure and Performance of Li-ion Batteries

右京 良雄

Yoshio UKYO, Dr.

(株)豊田中央研究所 右京特別研究室 室長

Laboratory Manager, Ukyo Special Research Lab. TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

1. はじめに

近年、環境問題あるいはエネルギー問題に関連して、ハイブリッド (HV) 車の開発が、世界各国の自動車メーカーを中心に活発に展開されている^{1~6)}。このような状況の中で、HV 車の動力源でもある二次電池は重要な位置を占めており、その技術開発はHV 車にとっては極めて重要な要素である。これまで多くの電池系が検討されてきているが、現在のところ Ni-MH 電池が主に HV 車に用いられている。また現在、Ni-MH 電池より出力などの性能が優れているリチウムイオン電池が HV 車用電源として期待されている。HV 車をさらに普及させるためには、これらの二次電池の性能 (出力、エネルギー密度、寿命など) の更なる向上、コスト低減など多くの課題がある。

リチウムイオン電池には、正極および負極活物質に Li 酸化物、黒鉛など数多くのセラミックス材料が用いられている。図 1 に現在の代表的なリチウムイオン電池の電極の断面図を示した。正極はリチウムを含む酸化物粉末 (LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 など) が、導電性黒鉛 (主にカーボンブラックなど) および結着材 (PVdF など) とともに塗布されている。一方、負極には主に黒鉛 (天然黒鉛、人造黒鉛など) が、やはり結着材とともに塗布されている。正極と負極の間は、セパレーター (主にポリオレフィン系多孔質セパレーター) で電気的な短絡が起らないように分離されている。正・負極およびセパレーターはともに多孔質であり、有機電解液 (LiPF_6 などのリチウム塩を含む EC, DEC, PC など) が浸み込んだ状態で存在している。電池の充放電はリチウムイオンが正極と負極の間を移

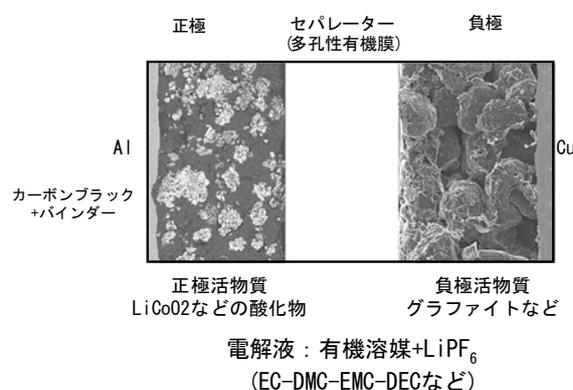


図 1 一般的なリチウムイオン電池の電極断面 (1)

動することによって行われる。

このように、一般的なリチウムイオン電池では、その中核となる材料はリチウム酸化物あるいは黒鉛などのセラミックス材料である。また、現在よりエネルギー密度あるいは安全性を向上させる目的で、電解液あるいは電解質をセラミックス材料 (リチウムイオン導電体) で置き換える研究も活発に行われている (全固体リチウムイオン電池の開発)。このようなことから、リチウムイオン電池にとっては今後ますますセラミックス材料およびその合成技術などの重要性が増してくるものと思われる^{1~6)}。

本講演では、リチウムイオン電池に用いられているセラミックス材料、特に正負極材料を中心に紹介し、さらに現在活発に開発が行われている全固体リチウム電池用のリチウムイオン導電体についても紹介する。

2. 活物質（正極，負極）

図2に主な活物質を示した。これらの活物質はある電位を与えられると含有するリチウムを放出したり、あるいはその構造中に取り込むことが出来る（このために、これらの材料はインサージョン化合物とも呼ばれる）。リチウムインサージョン電位の異なる材料を正負極に用いることにより、電池を構成することが出来る。

正極活物質として用いられているのは、主に LiCoO_2 、 LiNiO_2 あるいは LiMn_2O_4 を基本とする酸化物材料である。

これらの活物質に含まれるリチウムイオンが、充放電に伴い活物質に挿入、あるいは活物質から脱離する。このため、挿入脱離時に大きな体積変化（例えば LiNiO_2 系材料では2 - 3%にも達する。図2）が生じる。このため、充放電に伴い図4に示すように活物質の1次粒子の界面でクラックが発生する。通常のセラミックスで体積が2 - 3%変化すると、相当大きな応力が活物質に作用しているものと考えられる（電池では活物質に数ボルト程度の電圧の作用によりリチウムの挿入脱離が生じ、このような体積変化を引き起こす）。このような活物質の破壊が電池の劣化を引き起こす一つの要因として考えられている。同じような体積変化は、負極に用いられる黒鉛でも観察されている。また、ニッケル水素電池で負極に用いられている水素吸蔵合金でも同様である。この現象により、充放電が長期に渡ると活物質が微粉化してしまい、最終的には電池の寿命を短くする。このため、長寿命のリチウムイオン電池の開発には、充放電（リチウムイオン挿入脱離）による体積変化の少ない活物質材料の開発が必要となる。

一方、上述したようにリチウムの挿入脱離による大きな体積変化とは別に、正極活物質は充電状態（多量のリチウムが脱離した状態）では、化学的に非常に活性な状態、言い換えれば熱力学的には不安定な状態になっている。例えば、 LiNiO_2 系活物質は、リチウムが完全に脱離された状態ではNiは NiO_2 (Ni^{4+})まで酸化され、極めて不安定な状態になる。充電状態で活物質を安定化させるために、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの基本的な材料に、種々の元素を添加したり、あるいは表面を改質、コートするなど多くの工夫がなされてきている。また、活物質はイオン電導と電子電導の両方が必要（混合導電体）であり、電導度の大きい

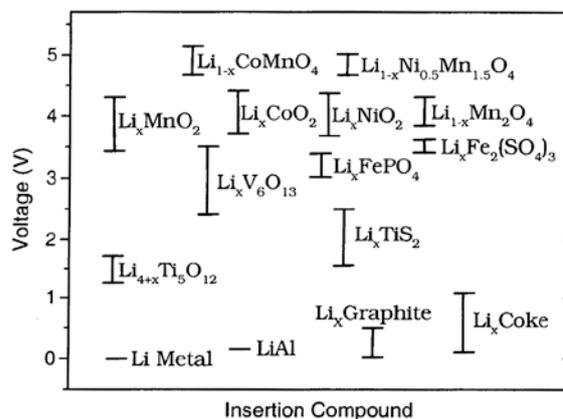


図2 リチウムイオン電池の活物質 (4)

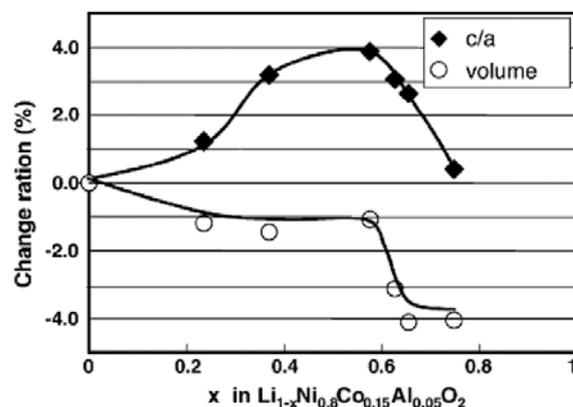


図3 充放電時の LiNiCoO_2 活物質の体積変化 (1)

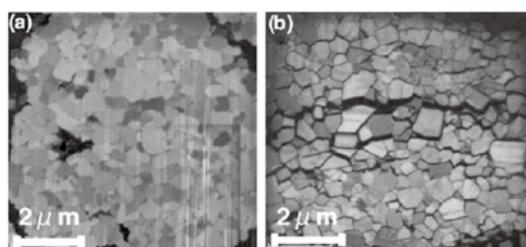


図4 充放電時の LiNiCoO_2 活物質の破壊状況 (1)

活物質の開発にもこれらの技術が必要とされる。これらはいずれもセラミックス材料の基本的な合成あるいは改質に関する技術であり、今後セラミックス研究者が活躍できる領域の一つと考えられる。

3. 電解質（固体電解質）

上述したように現在のリチウムイオン電池では、EC-DEC-DMCなどの有機溶媒に LiPF_6 などの電解質

を溶解した電解液が用いられている。電池を長期にわたって使用することを考えると、これらの電解液を固体化する、すなわち固体リチウムイオン導電体（固体電解質）を電解質として用いることが出来れば大きなメリット（例えば、漏液による電池寿命の低下）がある。これまで数多くの化合物がリチウムイオン固体電解質として研究されてきている（図5）。電池の電解質と要求される基本性能は、（1）イオン導電率が高いこと、（2）電子導電度が極めて小さいこと、（3）酸化還元に対して安定なこと、すなわち耐電圧が高いこと（リチウム電池では金属リチウムなど電極に対して熱力学的に安定なこと）、があげられる。これまで研究されてきたリチウム固体電解質は図5に見られるように室温における電導度（リチウムイオン電導度）が比較的小さい（通常のリチウムイオン電池の電解液の電導度は室温で $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度）のが現状である。

近年、硫化物系固体電解質（ガラスを含む）の研究が活発に行われ、非常に電導度の大きなリチウムイオン固体電解質が得られるようになってきている。

図6はリシコン（氧化物系）とチオリシコン（硫化物）系材料の相互関係を示したものである。この図に見られるように種々の組成の物質が互いに関連して存在し、それらの固溶体で大きなイオン導電性が得られることが報告されている。電導度の測定例を図7に示した。これららの固体電解質は、水分との反応などの安定性に課題があるといわれているが期待される材料である。これらの材料開発においても、リチウムイオンの移動メカニズムの解析、結晶構造の解析あるいは構造設計、合成技術などセラミックスにかかわる技術が大きな役割を果たしている。硫化物ガラス系でも同様である。

4. 固体（活物質）／固体電解質界面

多くのセラミックス材料の特性（特に電気的特性あるいは高温での機械的特性など）は、粒界あるいは固体／固体界面の性質によって支配されることが多い。これまでの二次電池系では、電極は電解液と接しており、電気化学（特に水溶液系電気化学）を用いて解析されてきた。固体／溶液系界面は濡れ性が良いことなどから、イオンの移動には大きな障壁とはならないと考えられ、そのため優れた電池が現実化されてきている。しかし、固体電解質を用いた場合、固体／固体界面を通してのイオンの移動が必要となる。残念なが

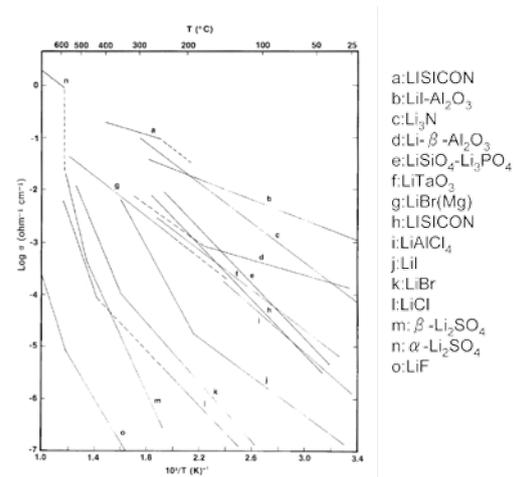


図5 種々のLiイオン導電体のイオン電導度(2)

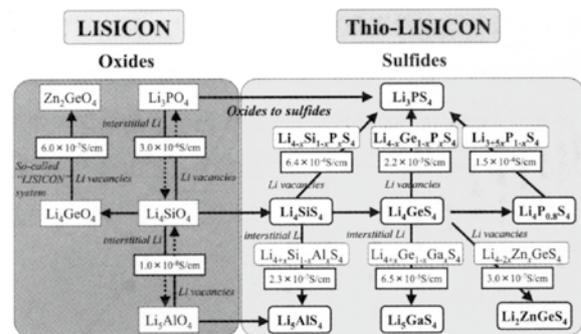


図6 LISICONとThio-LISICONの関係(3)

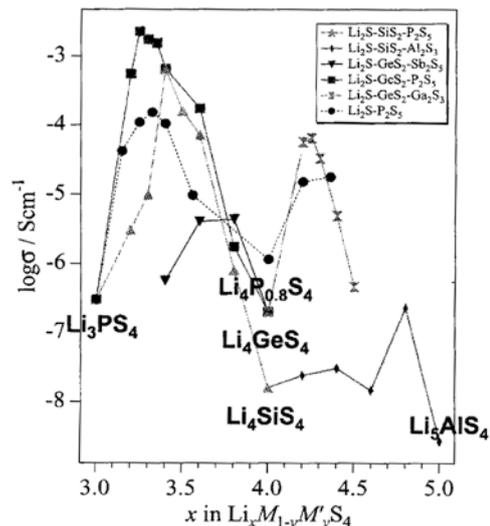


図7 Thio-LISICONのイオン電導度(3)

ら、現時点ではこの界面での抵抗が高く、結果として固体電解質を用いた電池の全体の抵抗が大きくなる。そのために、大電流を必要とする車用電池としては使用できる状態にはない。しかし、これまでのセラミッ

クス研究において界面の問題は、多くの現象にとって極めて重要であることは周知の事実であり、多くの研究者が取り組んできている。その経験と研究の蓄積は電池にとっても極めて重要と考えられ、今後期待される。

5. まとめ

環境あるいはエネルギー問題に関連して、蓄電デバイスは今後ますます重要になることが予測される。リチウムイオン電池をはじめとする二次電池には、多くのセラミックス材料が使用されており、これまで長年にわたり蓄積されてきているセラミックス技術・研究が大きな役割を果たすことが期待される。また、材料のみではなく電極作製プロセスなどは、セラミックス粉末を含むスラリーを用いている。スラリーの分散、安定などに関する知見はセラミックス研究の主要な領域であり、この点においてもこれまでのセラミックスに関する技術・研究が生かすことの出来る領域であり、セラミックス研究者が活躍できる場であるとも考えられる。

参考文献

- 1) Y. Itou and Y. Ukyo, J. Power Source, 146 (2005) p.39.
- 2) "Solid Electrolyte Lithium Cells" in Lithium

Batteries, Ed. by J. Gabano, p.407. Academic Press (1983).

- 3) 菅野, 全固体二次電池に開発—高性能化と製造技術— 第3章, p.139.
- 4) A. Manthiram, "Lithium Batteries, Science and Technology—" p.9. Ed. by G. Nazari and G. Pistoia, 2004, Kluwer Academic Pub.
- 5) "高密度リチウム二次電池" 監修: 竹原, 1998, (株)テクノシステム.
- 6) "Advances in Lithium Ion Batteries" Ed. by W. A. Schalkwijk and B. Scrosati, 2002, Kluwer Academic Pub.

Captions

- Fig. 1 Cross section of electrode of common Li-ion battery (1)
- Fig. 2 Active materials for Li-ion battery (4)
- Fig. 3 Volume change of LiNiCoO₂ active material during charge and discharge (1)
- Fig. 4 Fracture of LiNiCoO₂ active material during charge and discharge (1)
- Fig. 5 Ionic conductivity of various Li ion conductors (2)
- Fig. 6 Relation between LISICON and Thio-LISICON (3)
- Fig. 7 Conductivity of Thio-LISICON (3)