# 自動車用リチウムイオン電池開発の動向と今後の展望 Innovative Batteries for Sustainable Mobility

# 射場 英紀

Hideki IBA

トヨタ自動車(株) 電池研究部 Battery Research Div., Toyota Motor Corp.

# 1. サステナブルモビリティ

持続可能な社会を実現するためには、化石燃料の消 費が少なく、CO<sub>2</sub>の排出の少ないモビリティが必要で ある。そのために、車両の小型・軽量化やエンジンの 低燃費化など、多くの取り組みが行なわれてきた。

ハイブリッド車は、低燃費と走行性能の両立という 観点から、1997年の初代プリウスの発売以降、車種と 台数を増やしている。現在のハイブリッド車は、ガソ リンを給油して、エンジンとモータ(発電機)そして 蓄電池との間での効率的なエネルギーのやりとりをす ることにより低燃費を実現している。

プラグインハイブリッド車は,住宅などの電源から 車両に搭載された蓄電池に充電することにより,従来 のガソリンのみを給油するハイブリッド車に比べて, 一次エネルギーの多様化に対応できるとともに, CO<sub>2</sub> の排出やエネルギーコストの低減も期待できる。CO<sub>2</sub> の排出やエネルギーコストの低減効果は, 電気のみで 走行できる距離が長ければ長いほど大きくなるので, 蓄電池のエネルギー容量拡大への期待が大きい。

電気自動車は、例えばゴルフカートやフォークリフ トなど古くからさまざまな形で実用例があり、さらに 最近では小型の乗用車も各社から発売されている。電 気自動車が、走行時の CO<sub>2</sub>排出がゼロで、エネルギー コストも小さいことは、上記のプラグインハイブリッ ド車の例をみるまでもなく明らかだが、大量普及のた めには、やはり、蓄電池のエネルギー容量向上による 航続距離の延長が最大の課題である。



図1 サステナブルモビリティ

燃料電池車は,水素と酸素を燃料とし,その結合反応により,排出物は水蒸気のみということから,究極のクリーンビークルと位置付けられてきた。これまで発表されてきた試作車や限定ユーザー向けの市販車では,航続距離や低温始動などの問題をひとつひとつ解決してきており,近い将来の普及型の販売が予定されている。

## 2. 革新電池

## 2.1 「佐吉の電池」

豊田佐吉翁は、トヨタ自動車㈱の母体となった豊田 自動織機の創始者である。1925年、佐吉翁は、当時 100万円の賞金をかけ、ガソリン以上のエネルギー密 度の蓄電池の公募を行っている。いうまでもなく、 「佐吉の電池」は、80年以上経過した現在でも実現し ていないが、そのビジョンは現在社会でもそのまま適 用できるものである。サステナブルモビリティは、 「佐吉の電池」が求めるエネルギー密度の1/5程度 で、きわめて実現性が高まるが、現在のニッケル水素 電池や、Liイオン電池では、その理論容量でも、 1000~2000Wh/Lのエネルギー密度には及ばない。

これまでの蓄電池は、ニッケル水素電池やリチウム イオン電池など新しい原理の発明とあわせて、水素吸 蔵合金やリチウム酸化物あるいは種々のカーボン材料 の発見により、その性能を段階的に向上させてきてい る。

今後の革新型の電池の候補として,全固体電池や金 属空気電池などがあげられるが,やはりその実現のた めには,その電極や電解質などの構成材料のブレイク



図2 革新電池

スルーが必要不可欠である。

#### 2.2 全固体電池

従来のリチウムイオン電池に一般的に使われている 電解液を、固体の電解質に置き換えることにより、コ ンパクト化、部品点数や工程の削減、充放電条件の拡 大などの可能性があり、それらを総合して高容量化が 期待される。このような全固体電池に適用する可能性 のある固体電解質として、固体内のリチウム伝導が高 い種々の材料が提案されている。ただし、電池の出力 は、電解質のバルク内のリチウム伝導だけでなく、電 解質の粒子間の伝導や電極活物質と電解質の界面、さ らには、正負極の活物質内でのリチウム伝導と電子伝 導が影響しており、それに関連して多くの研究課題が ある。





図3 全固体電池概要図

## 2.3 金属空気電池

金属空気電池は、負極で金属の溶出、正極では溶出 した金属が空気中の酸素と反応して放電析出物となる ことで放電することは古くから知られており、すでに 亜鉛空気電池などは一次電池としてすでに実用化され ている。これまでは、その逆反応による充電は難しい とされてきたが、最近の研究事例で、充電が可能なも のがいくつか報告されている。充電反応は、負極での 金属の析出と、正極での放電析出物の還元という反応 が予想されるので、負極では、平坦に金属を析出させ ること、正極では低いエネルギーで還元反応を起こす ような触媒の探索が研究課題となる。



非水系 L 空気電池

#### 図4 金属一空気電池概要図

## 3. 電池用材料

## 3.1 活物質の新しい合成法

電池のエネルギー密度を向上させるためには,電池 内に多くの活物質を充填する必要がある。しかし,微 粒子化することによって,粒子間の付着凝集作用が増 大し,その結果,粒子間の空隙が増えるため,高密度 に充填した電極を作製することが困難になる。高密度 電極を作製する上で理想的な粒子構造としては,一次 粒子はナノ粒子であり,それらを数十μmの顆粒体 に造粒し,さらに,プレスの際にその顆粒体が容易に 形を変えて隙間なくパッキングできるような構造が考 えられる。このような粒子の構造制御には,一般的 に,ナノ粒子を作製した後に造粒する方法,合成時に サブミクロンまで造粒する方法などが考えられるが, 多段プロセスになるため製造コストが従来以上に高く なることが懸念される。

そこで、一つの工程でナノ粒子合成、造粒および炭 素複合化の3工程を行うことが可能なメカノケミカル 法を用いた合成法に着目した。もし、ワンステッププ ロセスでこのような粒子構造制御が可能であれば、コ ストを大幅に低減させることができるため、 LiMnPO4の実用化に向けた取り組みとして製造コス トの課題を解決できる。メカノケミカル法による合成 は、せん断力と圧縮力を原料粉体に繰り返し作用させ ることで目的の化合物粒子を合成する方法である。また、この方法は、ナノ粒子同士を接合する機能もあり、ナノ粒子のコンポジットの作製も可能である。このような理由から、メカノケミカル法を用いて、炭素と複合化した LiMnPO4/C のナノ粒子で構成される顆粒体のワンステップ作製を試みるとともに、得られた粒子構造の評価を行った。





本装置では、回転するロータと容器壁面との間に約 1 mmの隙間を設け、その間を粒子が通過する際に 摩擦的作用を受け、 合成が行われる。 原料粉体には、 炭酸マンガン (MnCO<sub>3</sub>), リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) および炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を用い た。これらの原料をモル比1:1:0.5になるように 秤量し、乳鉢にて混合した。混合物には、炭素を複合 化するためにケッチェンブラック(KB international) を20mass.%投入し、さらに乳鉢で混合した。十分に 混合した粉体を容器に投入し、ミル処理を行った。ミ ルの処理中に原料粉体由来の水分が発生することか ら、徐々に回転速度を上げ、脱ガスを行った後、ミル の回転数4000rpm,処理時間を30分間に設定し、ミル 処理を行った。なお、実験時間については、処理時間 を長くすると電池特性が得られない傾向があるため, 30分間という短時間での合成を試みた。

合成した粒子の TEM 像を示す。本装置を用いてミ ル処理した粉体は,数+µmに造粒された二次粒子 が多く観察された。また,その内部構造は数10nm程 度の微粒子からなっていることが観察された。粒子構 造は二次粒子がマイクロオーダーで一次粒子がナノオ ーダーである粒子となっており,理想構造を処理時間 30分という比較的短い時間で形成できることがわかっ た。



✓Average Diameter of Secondary particle was around 20µm

#### 図6 正極活物質の粒子構造

合成時に入れた炭素は、ミリング中に二次粒子内に 高分散し、ナノレベルでのパーコレーションがとれや すい状態になっているものと考えられる。また、粒子 表面にコートされていなかった。これは形成する活物 質と炭素の粒子径がほぼ同等(いずれも数10nm)で あるため、コートされなかったものと考えられる。

中央の TEM 像から,二次粒子体の内部と表面では 一次粒子の密度が異なっており,表面の方が密になっ ていた。表面が過密になると電解液が浸漬しないた め、二次粒子内部まで電解液が浸みず、充放電に寄与 できない部分が多くなる可能性がある。

この新しい活物質粒子の合成法に関する研究は,大 阪大学内藤牧男研究室と弊社電池研究部吉田淳との共 同研究の成果である。

これまで、述べてきたように、革新電池実現のため には、新しい原理と材料、さらに電極加工法に関する ブレイクスルーが必要とされ、その中でもとりわけ粉 体加工技術は、電池の性能を決定するキー技術と考え られる。今後のさらなる研究開発の進展が期待され る。

#### Captions

- Fig. 1 Sustainable mobility
- Fig. 2 Innovative batteries
- Fig. 3 All solid state battery
- Fig. 4 Metal-air battery
- Fig. 5 Mechano-chemical process
- Fig. 6 Active material particle for cathode