

リチウムイオン電池を凌ぐ革新型蓄電池の基礎技術を構築 - RISING プロジェクトの成果発表 -

京都大学、産業技術総合研究所と新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が共同で推進している革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING プロジェクト:PL 小久見善八特任教授)*¹は、リチウムイオン電池の限界を凌ぐ高いエネルギー密度を有する蓄電池を目指して電解質や電極の研究開発を推進し、従来不活性とされた電池系において充放電を確認し、500Wh/kgを見通す革新型蓄電池の基礎技術の構築に大きく前進しました。

このプロジェクトでは、エネルギー密度向上のために、イオンを収納する入れ物(ホスト材料)が必要なリチウムイオン電池に代表されるインサージョン型から脱却し、金属そのものの溶解析出反応を活用するリザーバ型蓄電池に取り組みました。これに向けて、電解液に反応種が適度に溶解できる環境づくりに着目し、溶解性の高い電極材料の固定化や、電極-電解質界面のナノレベルでの制御により、従来は不活性とされてきた材料の活性化および繰り返し充放電特性の向上に成功しました。今回の成果は、CO₂排出量の少ない電気自動車を始めとする高性能な電源として実用化されることにより、エネルギー・環境問題の解決に貢献することが期待されます。

研究の背景

プラグインハイブリッド自動車(PHV)や電気自動車(EV)における走行距離を伸ばすため、従来のリチウムイオン電池(LIB)を遥かに凌ぐエネルギー密度を有する革新型蓄電池の実現が待たれています。

LIB(図1)ではイオンを収納する入れ物(ホスト材料)の間でリチウムイオンをやり取りする(インサージョン型蓄電池とする)ことで充放電を行うために、繰り返し充放電特性(サイクル特性)に優れるという利点がある一方で、ホスト材料の重量や体積が嵩むために、達成可能なエネルギー密度に限界があります。この入れ物を廃して、金属そのものを電極として利用するリザーバ型蓄電池(図2)にすればエネルギー密度は大幅に向上しますが、サイクル特性に大きな問題を抱えることとなります。特に、電極反応生成物が電解液に全く溶解せずに活性を示さない場合や、電解液に過剰溶解して散逸する場合は、サイクル特性が期待できず二次電池としては使用が困難でした。

得られた成果

本プロジェクトでは、革新型蓄電池としてこのリザーバ型に注目し、反応種の適度な溶解性が可能な環境づくりを目指して、種々の材料において検討を試みました。

リチウムイオンを多量に挿入脱離する金属フッ化物電極においては、放電で生成するフッ化リチウムが固体のため、充電受け入れ性が低いという問題がありました。そこでこのフッ化リチウムが適度に電解液に溶解するような添加剤、具体的にはフッ素に結びつくアニオンレセプター^{*2}を添加剤として加えることにより、サイクル特性を大幅に向上させることに成功しました(図3)。

また同様に多量のリチウムイオンと反応する硫黄電極においては、従来は放電により硫黄が溶解して寿命が短い問題がありましたが、硫黄を金属と共有結合した非晶質な金属硫化物として固定化することにより、安定した充放電が可能になりました。その反応機構について、大型放射光施設 SPring-8^{*3}における高エネルギー X 線回折^{*4}を適用して解明を図ったところ、充放電で硫黄原子どうしの結合が形成/解離することが分かりました(図4)。この非晶質材料の反応機構解析に代表されるように、放射光・中性子といった高度な解析技術により、従来困難であった電池内で起こる現象の解明にも、大きく前進しました。

またマイナス電荷を持つハロゲン化物イオンの移動に着目して、多電子移動が可能なハロゲン化物蓄電池を提案し、その作動検証にも取り組みました。生成物が電解液に溶解しすぎる塩化物系の場合は、溶解性の低い電解液や、電解質塩の高濃度化により解決を図り、電極-電解質界面で起こるイオン移動をナノレベルで制御する技術開発に成功しました。この手法は、水溶液系の亜鉛空気電池において、電解液に溶けすぎる亜鉛種の溶解抑制にも活かされており、従来にない高利用率・長寿命化を達成しています。またフッ化物の場合にはイオン伝導性が高いフッ化物固体電解質をモデル薄膜セルにより構築し、溶液を介さずに固体間でイオンをやりとりする全固体電池^{*5}とすることで、従来不活性とされてきた材料の活性化に成功し、高い充放電容量を示すことを明らかにしました(図5)。

今後の展開

今回の研究では、従来は使用が困難であると考えられてきた系を、溶解度制御といったコンセプトにより活かすことで、LIB を遥かに凌ぐエネルギー密度 500Wh/kg を見通す高エネルギー密度の革新型蓄電池の構築が可能であることを示しました。今後、本研究開発成果を活かした電池系が、長期サイクル特性や出力特性・安全性といった蓄電池に求められる諸特性をクリアすることにより、電気自動車などの電源として搭載され、エネルギー・環境問題の解決に貢献することが期待されます。

(代表図)

リチウムイオン電池（インサージョン型）

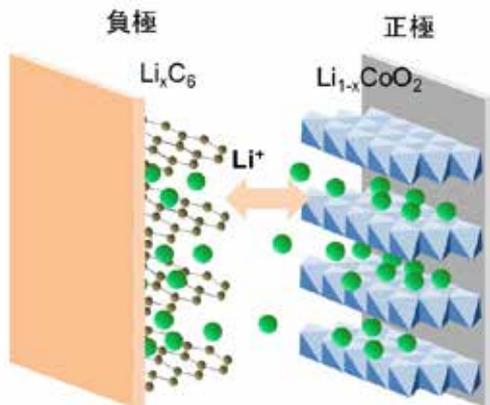


図1 リチウムイオン電池（インサージョン型）の概念図

革新型蓄電池（リザーバ型）

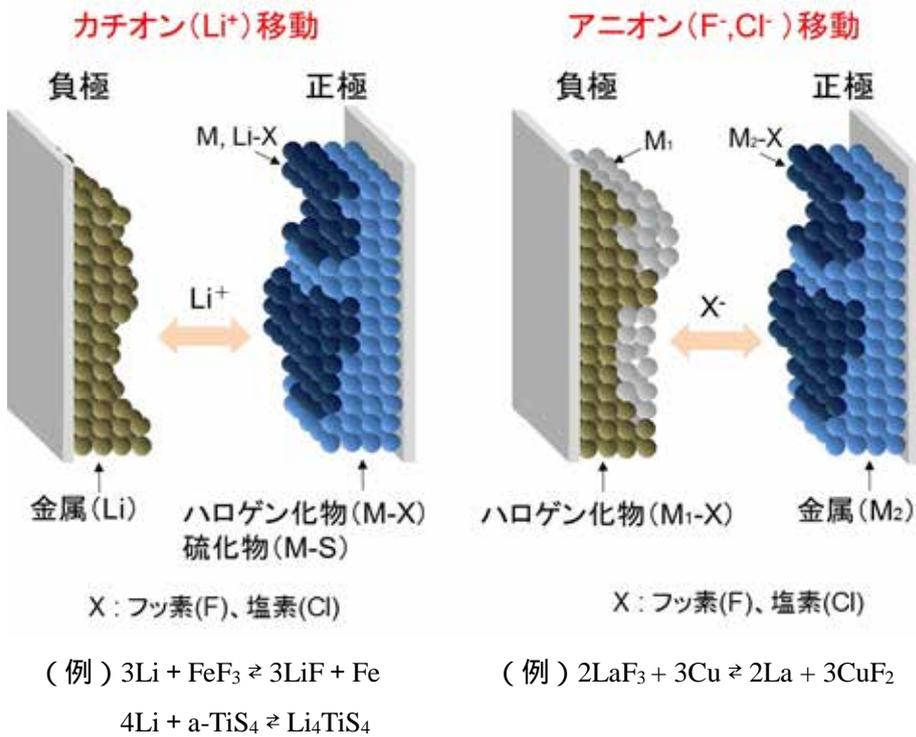


図2 革新型蓄電池（リザーバ型）の概念図

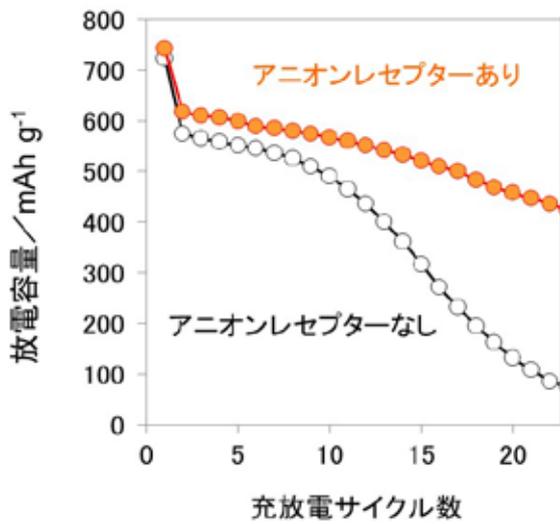


図3 金属フッ化物電極(FeF_3)のサイクル特性に与えるアニオンレセプターの効果検証

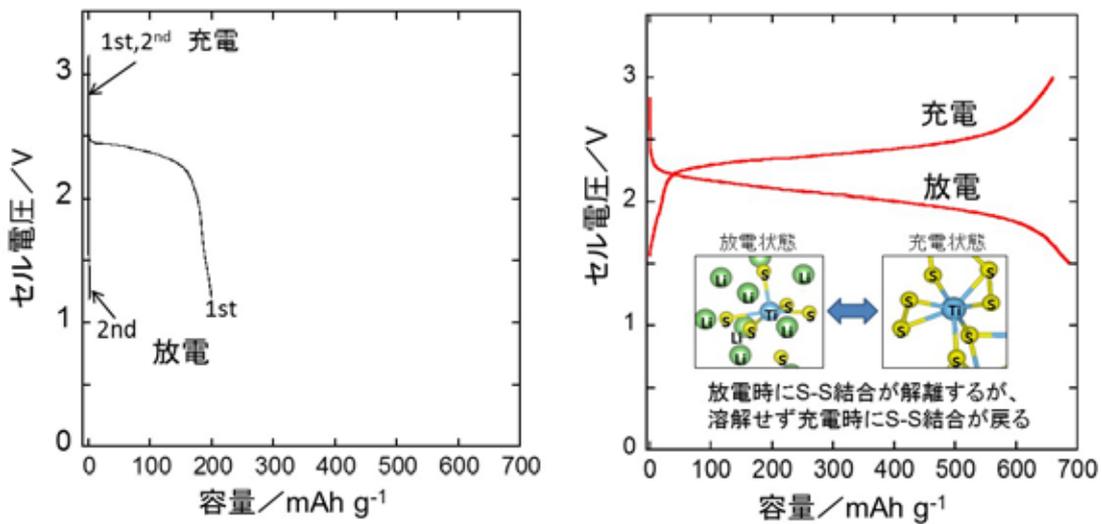


図4 硫黄電極（左）と非晶質金属硫化物電極（右）の充放電挙動

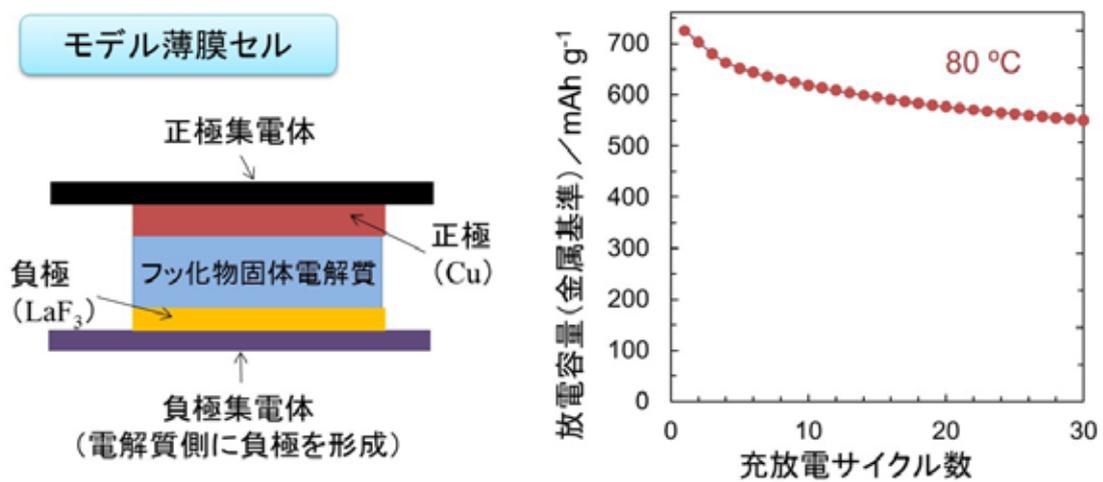


図5 フッ化物全固体型薄膜セルの模式図とサイクル特性

【用語解説】

(1)革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING プロジェクト)

京都大学及び産業技術総合研究所関西センターを拠点として、13 大学・4 研究機関・13 企業がオールジャパン体制で集結し、現状比 5 倍のエネルギー密度を有する革新型蓄電池の実現を目指して推進している。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の共同研究事業。RISING とは、Research and Development Initiative for Scientific Innovation of New Generation Batteries の略。

(2)アニオンレセプター

溶液中においてマイナス電荷を持つイオン(アニオン、ここでは特にフッ化物イオン)に結びつき、イオンの状態を安定化する物質。

(3)大型放射光施設 SPring-8

世界最高性能の放射光を生み出す施設で、兵庫県の播磨科学公園都市にある。理化学研究所が所有し、その運転管理と利用促進は高輝度光科学研究センターが行っている。ほぼ光速で進む電子が磁石などによってその進行方向を変えられると、接線方向に電磁波が発生する。その電磁波を放射光という。SPring-8 では、この放射光を用いて、物質科学・地球科学・生命科学・環境科学・産業利用などの幅広い分野の研究開発が加速的に進められている。

(4)高エネルギーX線回折

物質中の原子がある規則に従って配列した場合、電磁波である X 線を入射すると、それぞれの原子からの散乱波が互いに干渉しあい、特定の方向にだけ強い回折波(回折 X 線)が進行する。この現象を X 線回折と呼び、本手法を用いることにより物質内の原子の配列を調べることができる。SPring-8 では物質に対する透過力の強い高エネルギー X 線を発生することができることから、とくに高エネルギー X 線回折と呼ぶ。

(5)全固体電池

電解質が固体であり、液体を含まない二次電池。電解質を固体にすることにより、セパレータが不要であること、電解液と正極・負極との反応や電解液自体の熱分解を抑制し安全性を高めることができるほか、1 つのケース中に複数の単電池を接続できるために電圧の高いモジュール電池の実現につながることを期待されている。