

リチウムイオン電池とナノ科学

今やリチウムイオン電池は社会のあちこちで使われ、
必要不可欠な存在となっている。

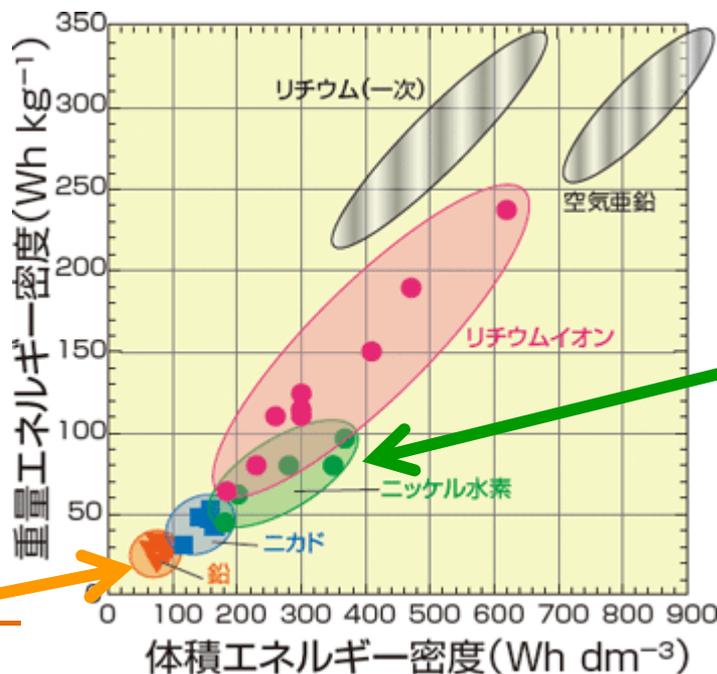
- ・PC, 携帯電話, デジカメなどの携帯機器
- ・ハイブリッド, 電気自動車などの車載用
- ・航空機(現在トラブル発生中)
- ・工作機器(フォークリフト, 電動工具等)
- ・停電時用バックアップ電源
- ・スマートグリッド用の安定化バッファ

etc.

なぜリチウムイオン電池がこれほど広い分野で使われているのかとえば、

- ・非常に高い体積エネルギー密度
(同じ体積に多くのエネルギーを貯められる)
- ・非常に高い重量エネルギー密度
(同じ重さで多くのエネルギーを貯められる)

を実現しているからである。



自動車のバッテリー

エネルギー

産総研 ユビキタスエネルギー
研究部門の紹介より

要するに,

「小さくて軽いのに, 大容量」

という電池が作れる, という事.

そんなリチウムイオン電池，実用化（量産化）に最初に成功したのは日本のメーカーである（1991頃）。

開発：旭化成（電極材料を売らなかった）

量産：旭化成から技術供与を受けたSONY

そしてリチウムイオン電池産業は，日本で一気に開花する事となった。

例えば2000年の日本企業の世界シェア：95%

さて，まさに今現在，リチウムイオン電池に，大きな変革の時期が到来している。「電極材料」の一新である。

これまでとは全く違った材料を使う事で，最大で現在の数倍の容量を実現する事が期待されている。

その開発から現在まで、ずっと(物質としては)同じものを使ってきたリチウムイオン電池の電極が、別の物質へと劇的に切り替わりつつある。それがまさに現在だ。

そこで大きな役割を果たしている(というよりも、無いとそもそも次世代電極が実現できない)のが、ナノ科学である。

なぜ今、電極材料が変わりつつあるのか？

なぜ、電極を作るのにナノ科学が必要だったのか？

.....それを見る前に、まず、「現在のリチウムイオン電池」を説明して行く事にしよう。

1. リチウムイオン電池の基礎

リチウムイオン電池が開発される前,
世界には金属リチウム電池があった.
(注:今でもあります)

金属リチウムは, イオン化傾向が大きい.
言い方を変えると, イオン化する前の「金属リチウム」は,
 Li^+ という状態に比べると非常にエネルギーが高いのだ.

<CM>:なぜイオン化傾向が高いかは, 基礎無機化学の講義や,
2年後期の「無機化学2」(選択)の講義で説明します.

つまり,



という反応を使えば, 大きなエネルギーが取り出せる.

そのため、小さくても大きな電力を得られる電池としてよく利用されていた。

例：いわゆるボタン電池・コイン電池



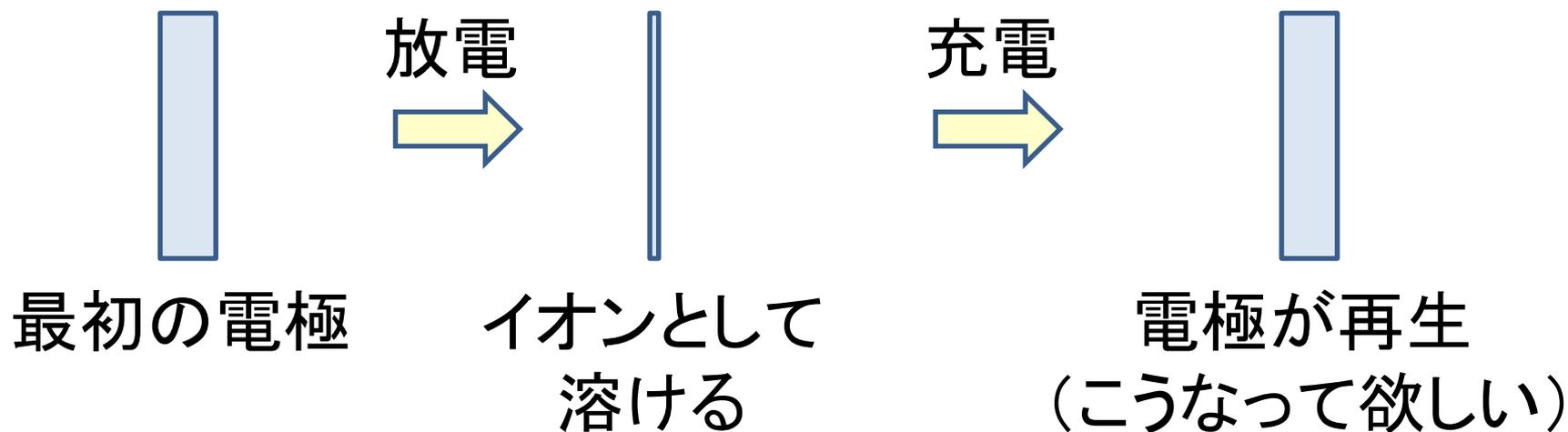
CR****という名前のものは
金属リチウム電池である。

しかし、この「金属リチウム電池」には大きな弱点があった。
充電が困難なのだ。

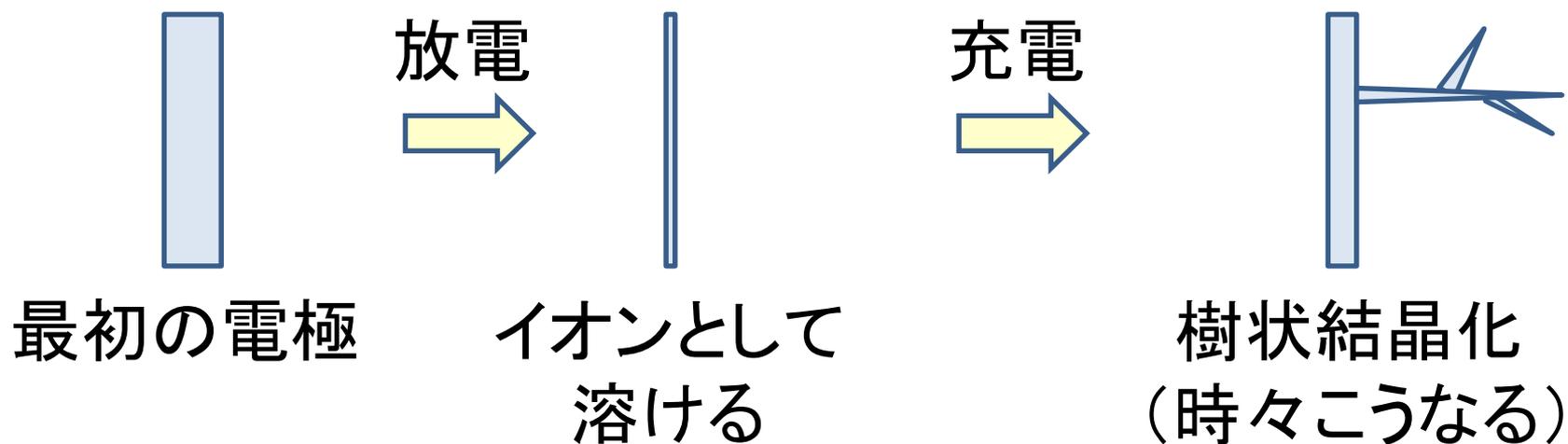
つまり、一次電池として使い捨てには使えるが、充電して
何度も利用する二次電池としては使えなかったのだ。

(注：充電がうまくいけば、Liイオン電池より優れている)

というのも、充電して Li^+ イオンから金属 Li に戻す際に、樹状に伸びた結晶(デンドライト)が成長しやすいのだ。



というのも、充電して Li^+ イオンから金属 Li に戻す際に、樹状に伸びた結晶(デンドライト)が成長しやすいのだ。



尖った結晶はセパレータ(電池内部の「仕切り」の膜)を突き破り、ショート&発火を引き起こしてしまう。
これでは金属 Li 電池を二次電池には使えない.....

「金属Li以外で、何か良いものは無いだろうか？」

旭化成の吉野博士（現在のLiイオン電池の主要技術のかなりの部分を開発）がそう考えていた頃、二つの論文に出会う。

① J.B. Goodenough（アメリカ, 1979）

「 Li_xCoO_2 は、 Li^+ を吸い込んだり放出したり出来る」
（吸い込まれた状態の Li^+ は、エネルギーが低い）

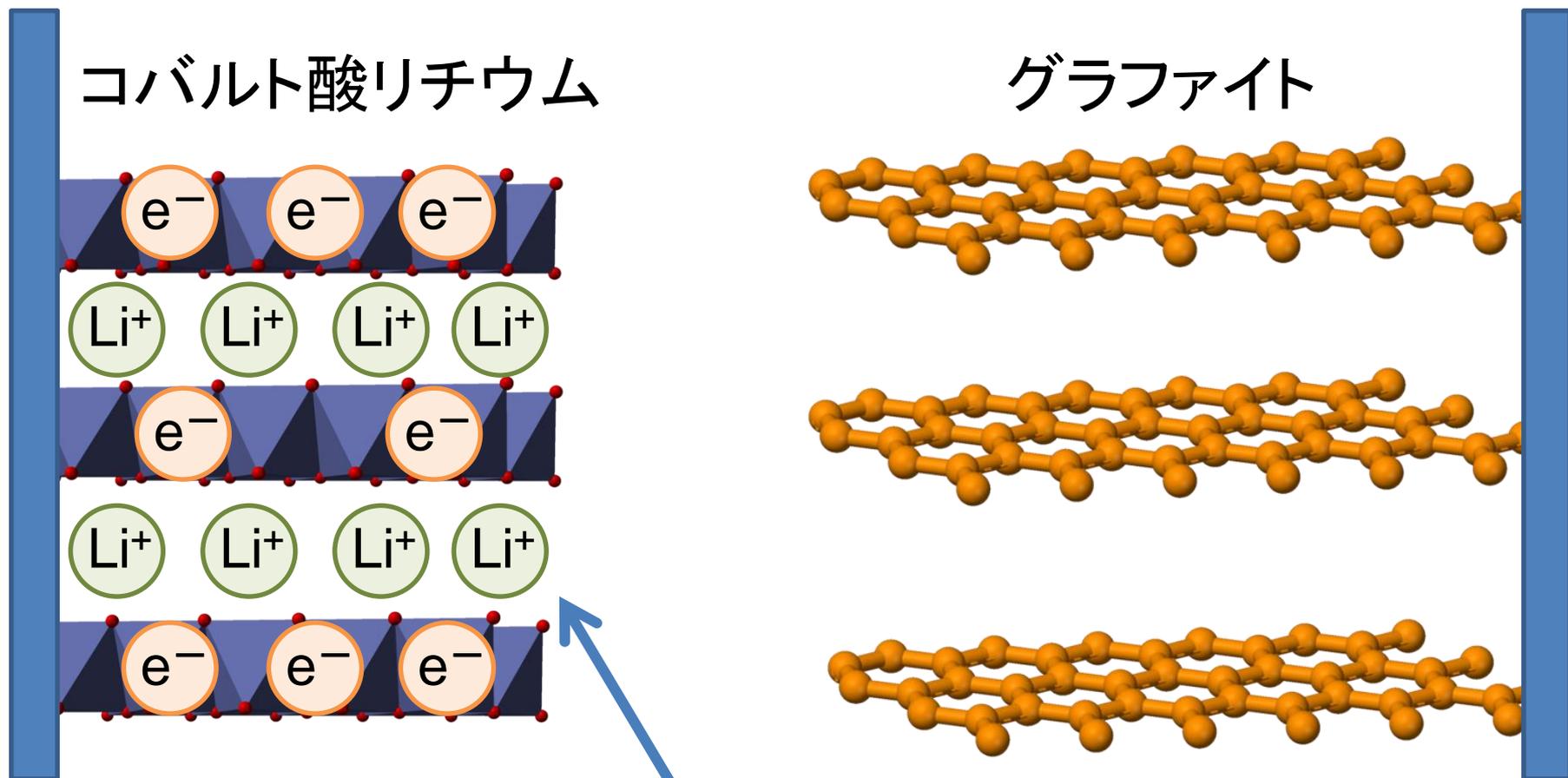
② R. Yazami（フランス, 1982）

「グラファイトに電圧をかけると、 Li^+ を無理矢理押し込む事が出来る。電圧を下げると Li^+ は出てくる」
（吸い込まれた状態の Li^+ は、エネルギーが高い）

「.....これ、組み合わせれば良いんじゃないか？」

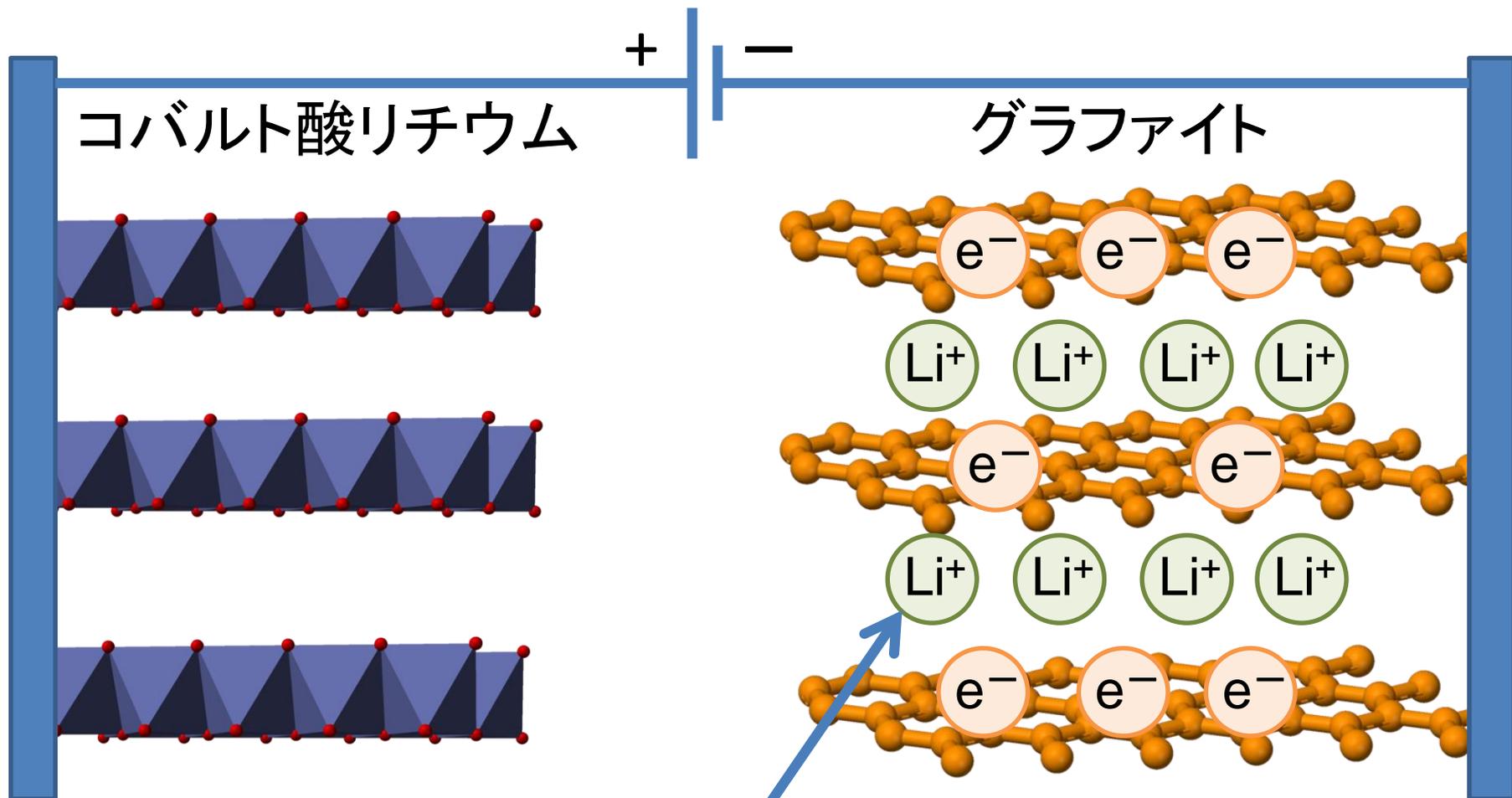
リチウムイオン電池の誕生である.

リチウムイオン電池の原理：外部電源を繋いで充電



居心地が良くて
エネルギーの低いLi⁺

リチウムイオン電池の原理：外部電源を繋いで充電



居心地が悪くて
エネルギーの高い Li^+

2. リチウムイオン電池の弱点

このようにして誕生したLiイオン電池。
大容量&軽量という事でまさに夢の電池だったわけだが、
時代が進歩するに従い、電池に対する要求はどんどん
厳しくなっていく。

- もっと容量を！（数倍長持ちのバッテリー）
- もっと高速充電できるように！（10分で充電完了）
- 高速放電も！（電気自動車で瞬発力）
- もっと安全に！（「燃えない電池」）
- 劣化しない電池を！（何度充電しても大容量）

ところが今のリチウムイオン電池は、あらゆる面で限界.

例えば容量.

グラファイト-LiCoO₂電池は、既にほぼ理論容量に到達.

→ どうやったってこれ以上容量は増やせない.

例えば安全性.

グラファイトもLiCoO₂も、熱がかかると燃える可燃材料.

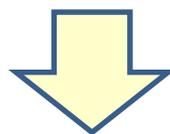
例えば充放電耐性.

どちらの材料も、過充電・過放電で層が剥がれて劣化

例えば高速充放電性能.

どちらの材料も、層の奥までLi⁺が入るのに時間がかかる

特に、電池で一番重要なのは容量だが、リチウムイオン電池の容量はこのままではもう増やせない。



グラファイトや LiCoO_2 よりも、もっと多量に Li^+ を蓄積できる電極材料を探さなくては！

「電極材料開発競争」

新規電極材料開発に関しては、アメリカ系
(大学&ダウや3M, デュポンと言った化学超大手)と、
韓国系(LGやSamsung等)が高い技術を持ちやや先行.

なお日本メーカーは、バブル後&リーマンショック時に、
「金にならない研究」をバツサリ切った&「性能が上がる
なら、細かい理由の解明は後回しでいい」という杜撰な
研究体質のツケが回ってきて、現在脱落しつつある.

※ちなみに、製造レベルでの技術力では、既に日本は
韓国勢と良くて互角(やや負けている, というのが電池
業界のまとめたレポートでの結論), という位置にいます.
「日本の技術力ははずば抜けて高い」というのは幻想です.
(トップ集団の一角ではあるが, 抜きん出てはいない)

3. 次世代型の電極材料(負極)

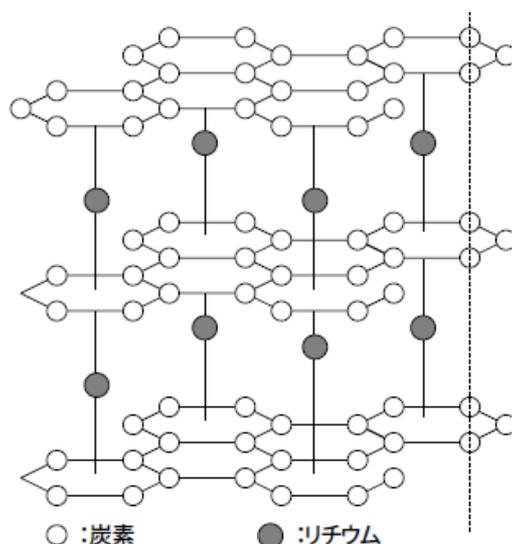
現在の負極材料: グラファイト

どれだけ電気(リチウムイオン)を蓄えられるのか?

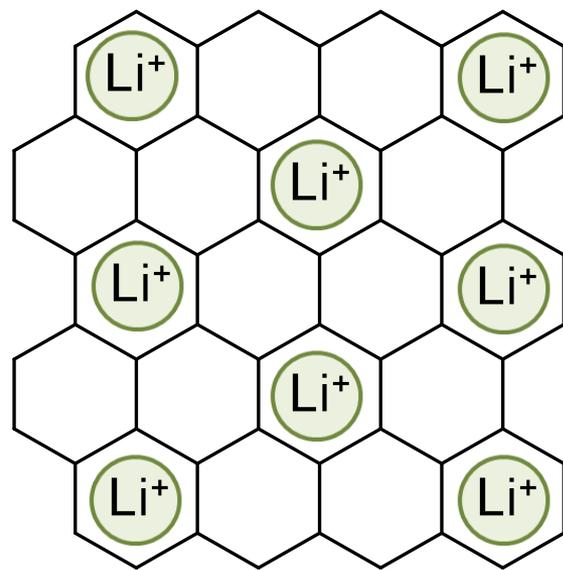
理論的な反応式(理想的な最大容量)



炭素6個につき, リチウムイオン1つ.



(横から)



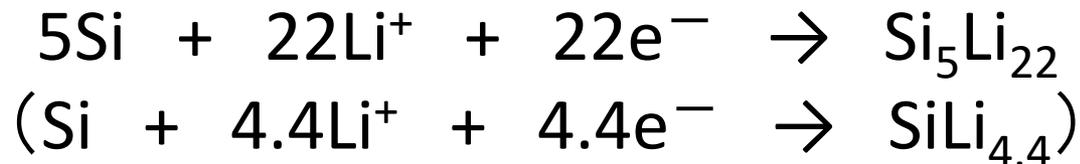
(上から)

結構スカスカ
(=容量少ない)

理論容量
372 mAh/g
(818 mAh/ml)

次世代負極材料の本命, シリコン(Si):リチウムと合金化

理論的な反応式(理想的な最大容量)



Si 1原子につき, Li原子を最大で4.4個溜め込める.
炭素原子6つにLi原子1つの現在に比べ, 圧倒的.

グラファイト

理論容量

372 mAh/g

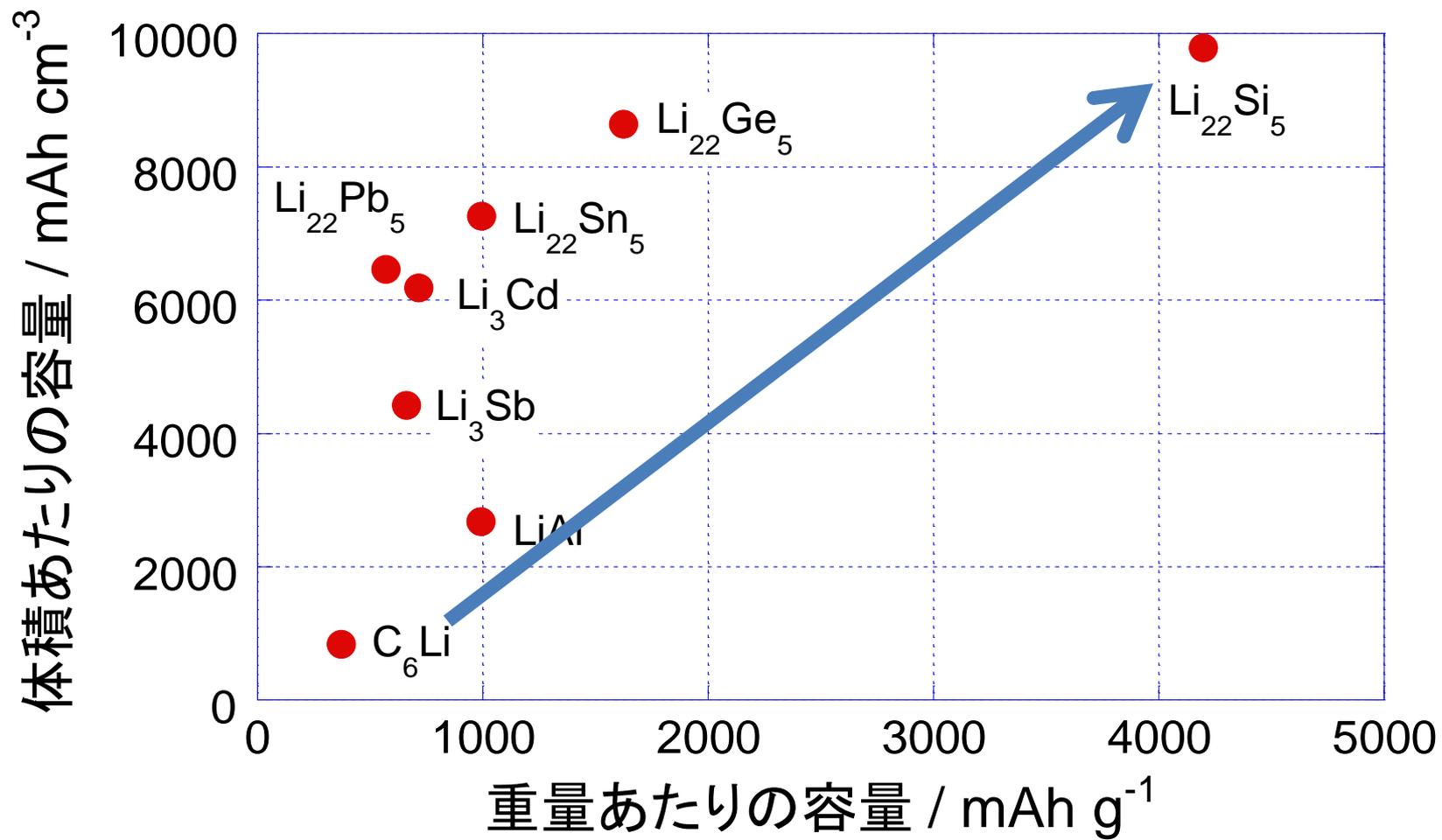
(818 mAh/ml)

シリコン

理論容量

4200 mAh/g

(9800 mAh/ml)



しかし、そんなSi電極にも重大な問題点があった。
体積変化が大きすぎるのだ。

なにせ自分の4.4倍もの個数の原子を取り込むのだ。当然
体積もとんでもなく膨張する(約4倍以上に膨れあがる)。

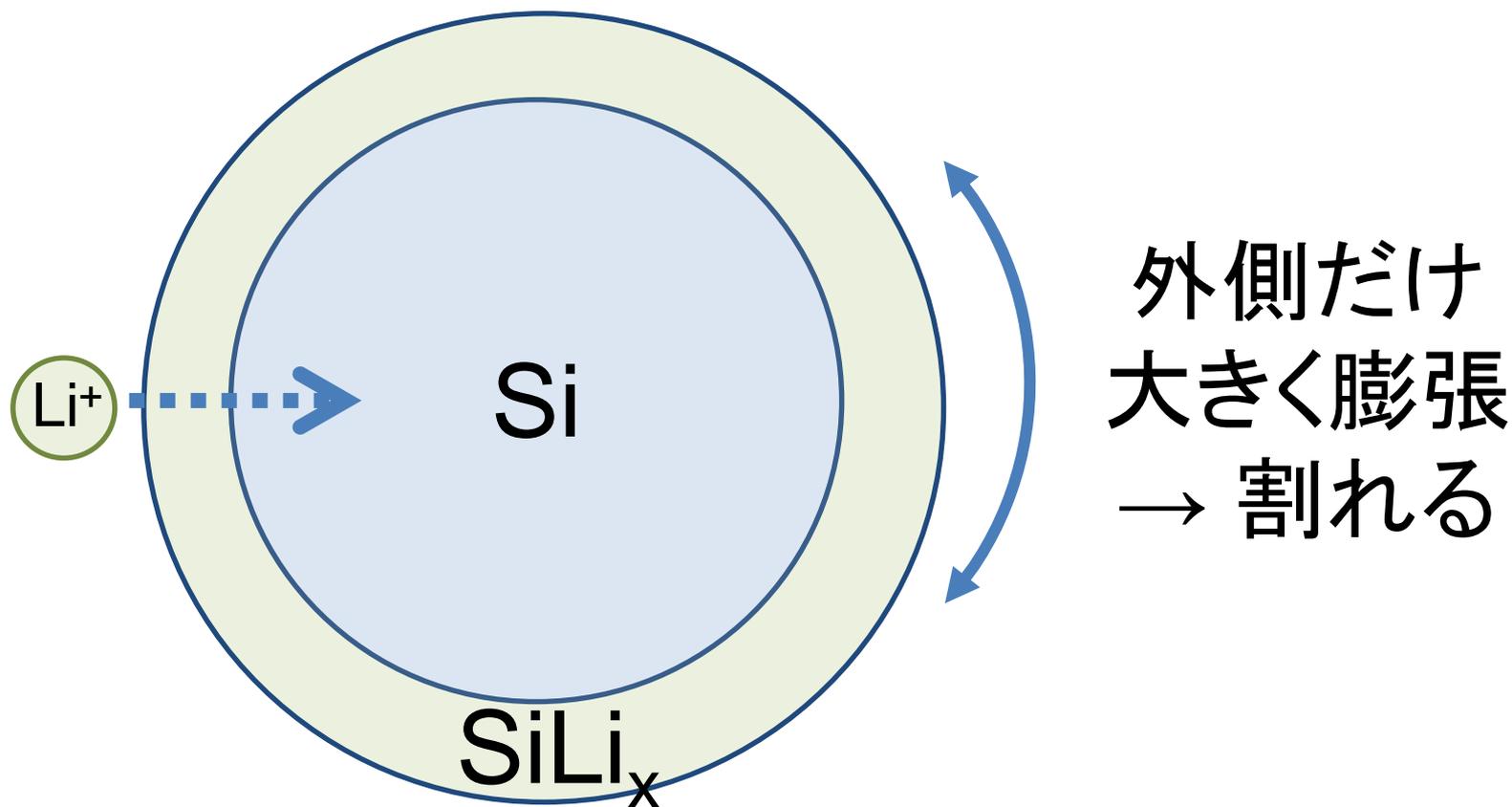
この時に、Si電極にヒビが入り、少しずつ剥離してしまう。
このため、充放電をするごとに激しい劣化がおこり、容量
がどんどん少なくなってしまった。

これを解決した(解決しつつある)のがナノ科学である。

ナノ粒子やナノワイヤーなら、
膨張しても割れにくい！

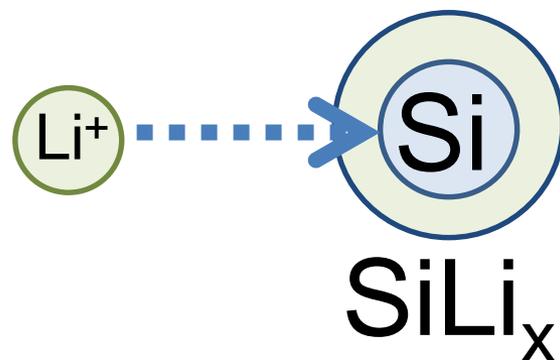
大きな粒子の場合

- ・外側からLiが入っていく時に、濃度差が大きくなる
不均一な膨張で、あちこちが割れる.
- ・内部までLiが入るのに時間がかかる
充放電が遅い



小さな粒子の場合

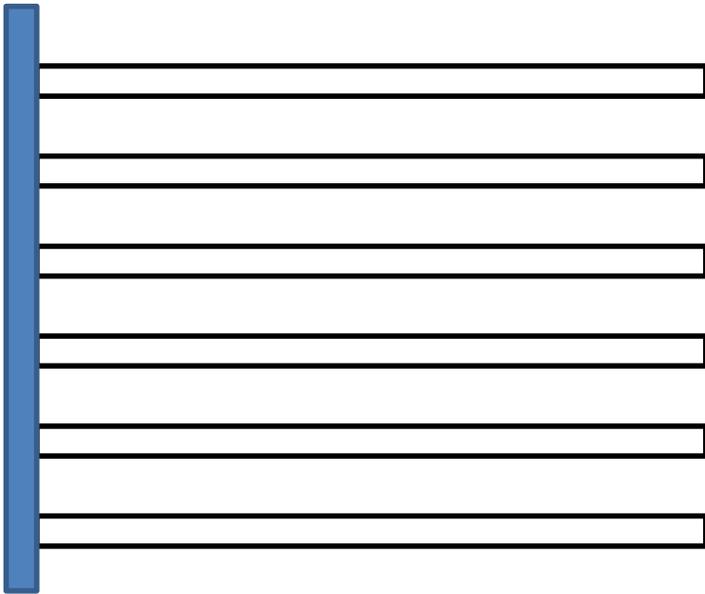
- ・小さいので濃度差が付きにくい
均一な膨張で、全体が柔軟に伸び縮み
- ・表面積が大きく、Liが内部まですぐ入る
充放電がとても速い



シリコンナノワイヤー電極

Y. Cuiらが2006年ごろから開発を進めている。

Siをナノワイヤー状にし，一方の端を基板に固定



1本1本はSiの単結晶

→ 抵抗が低い

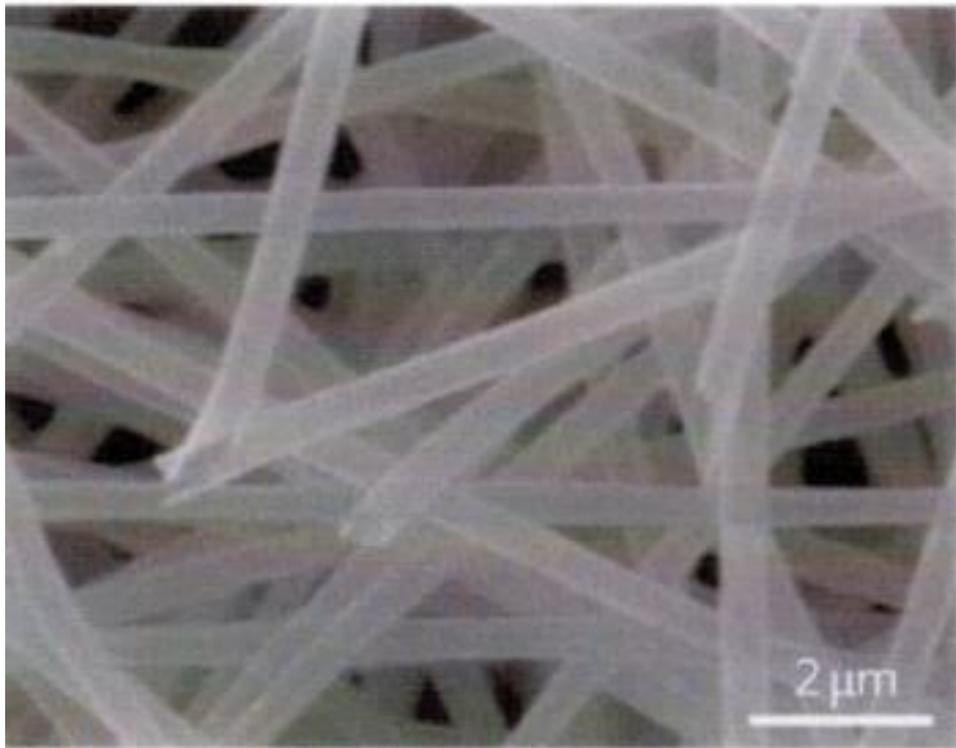
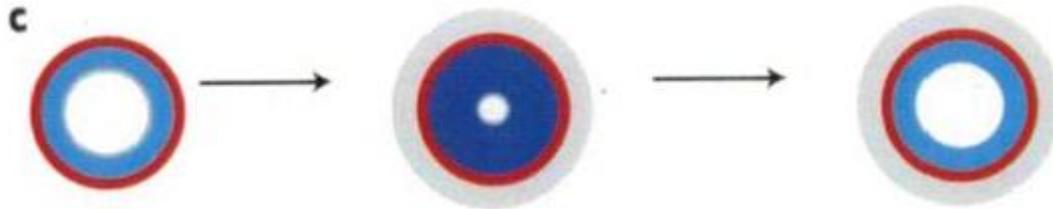
ナノワイヤー

→ 充放電で壊れにくい

表面積が大きい

→ 高速充放電が可能

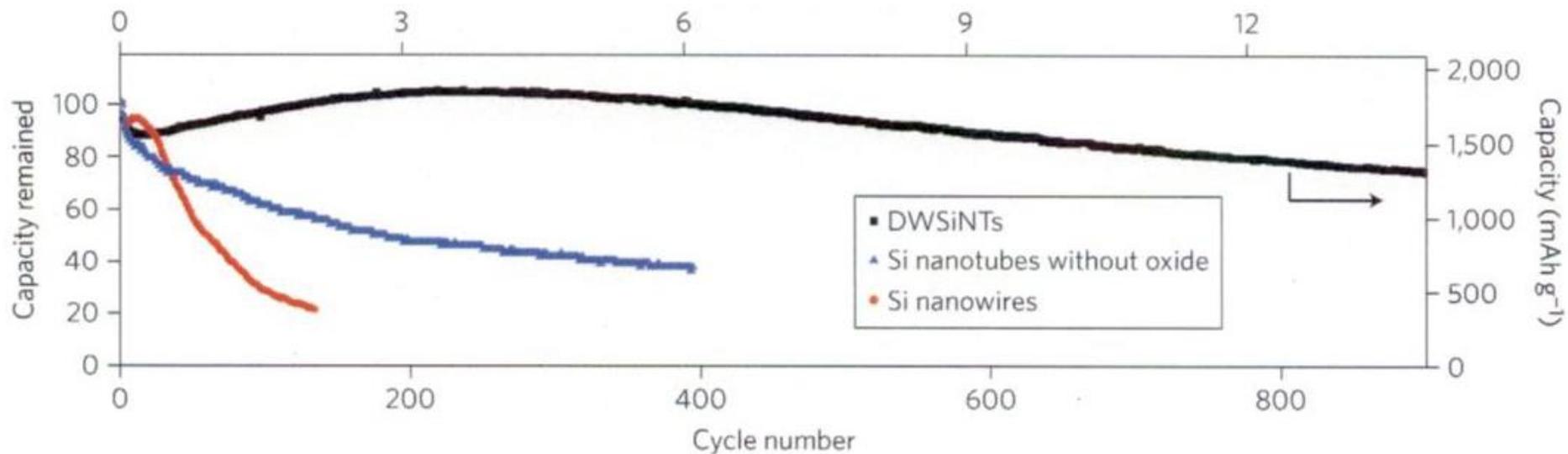
最新版(Nature Nanotech. 2012)の構造



中空のナノワイヤー
→ 内側に膨らむ

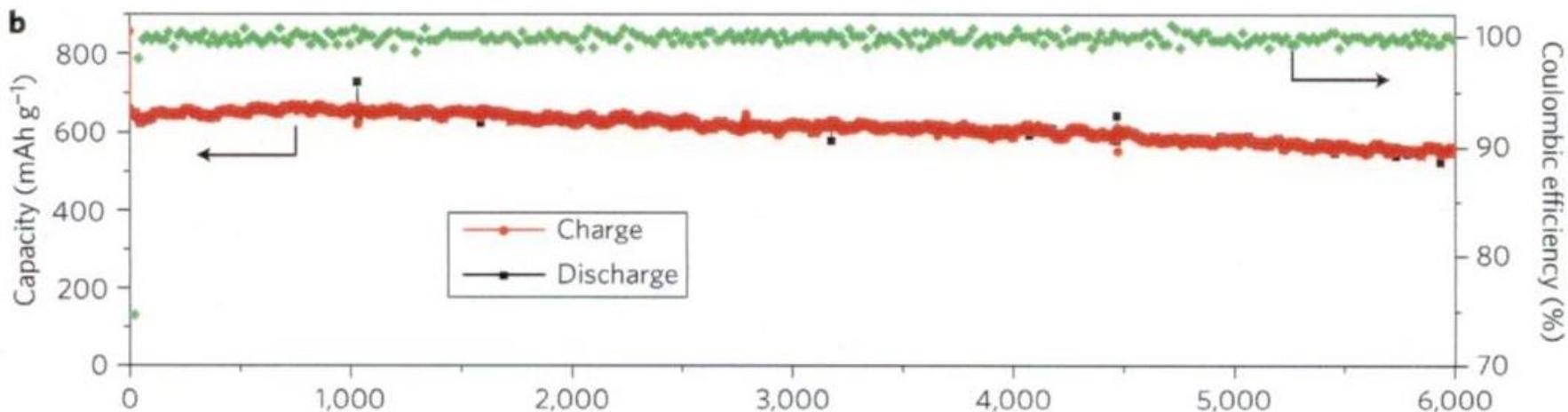
表面は SiO_2 でコート
→ 外に膨らまないよう
拘束(ジャケット)
表面の保護層を維持

驚異の性能



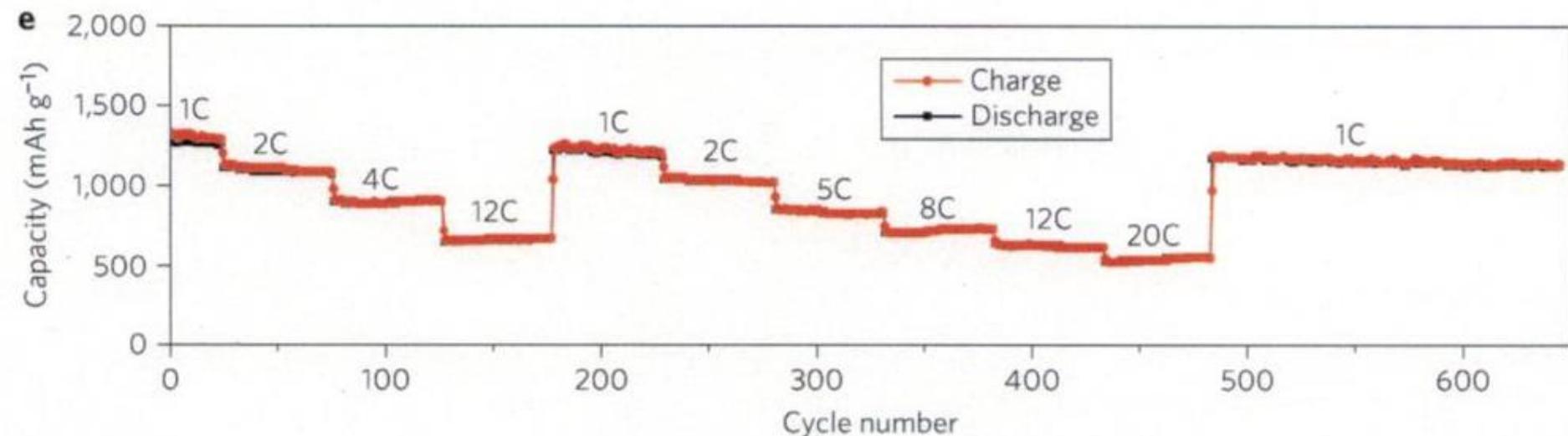
- ただのSiナノチューブや、Siナノワイヤを遥かに超える耐久性（900回充放電しても、8割以上の容量）
- 現在の炭素負極（372 mAh/g）に比べ圧倒的に大きい容量（900回の充放電後でも1200 mAh/g以上）

驚異の性能2



- ・それどころか、6000回の高速充放電に耐える
(5分で満充電になるレベルの電流で充放電)

驚異の性能3



・高速充放電時にも大容量

1C(1時間で充電できる電流) : 1300 mAh/g

4C(4倍の電流) : 900 mAh/g

20C(20倍の電流) : 600 mAh/g

炭素をゆっくり充電した時の容量 : 372 mAh/g

このように、現在の炭素系負極に比べ

- ・圧倒的な大容量
- ・遥かに長い寿命
- ・超高速充放電

を可能にする、Siナノ電極の開発が急速に進んでいる。

ただし、Siナノ構造を安価に作る手段がまだ十分開発されていないので、これだけの高性能な電極が量産に乗るのはまだまだ先の話である。

(もっと低性能で、炭素よりちょっと良い、という程度のSi系負極材料は一部メーカーが量産を始めている)

4. 次世代型の電極材料(正極)

電池には、正極と負極の二つの電極が必要だ。
負極はSi系が間もなく実用化されるが、正極は？

次世代正極材料：実は性能はあまり上がらない。

現在： LiCoO_2

次世代の候補： LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 等々

容量はほぼ変わらないが、

希少金属のCoを使わなくてよい

熱に強い（ LiCoO_2 は熱分解して燃える）

などが主な改良点となる。

そんな次世代正極の本命とされるのが、 LiFePO_4 .

- ・鉄だから安い
- ・熱に強い
- ・高速充放電での劣化が少ない

といった特徴があり、実用化が始まっている。

ただしこの LiFePO_4 、ほとんど電気を通さないという弱点があった(そのままでは抵抗が高くて電極に使えない)。

そこで LiFePO_4 をナノ粒子化、表面を導電性のカーボンで覆うことで、ようやく実用化にこぎつけた。

5. 次々世代型(?)の電極材料(正極)

さらに先の世代の正極材料として、いくつかの候補が挙げられている。

その中でも特に面白いのが「硫黄」である。

硫黄正極は韓国系の企業と大学が中心となって研究を進めている正極材料である。実現できれば、現在の正極材料の容量である150 mAh/gを遥かに超える、1600 mAh/g程度が実現できると考えられている。

反応式は単純だ。



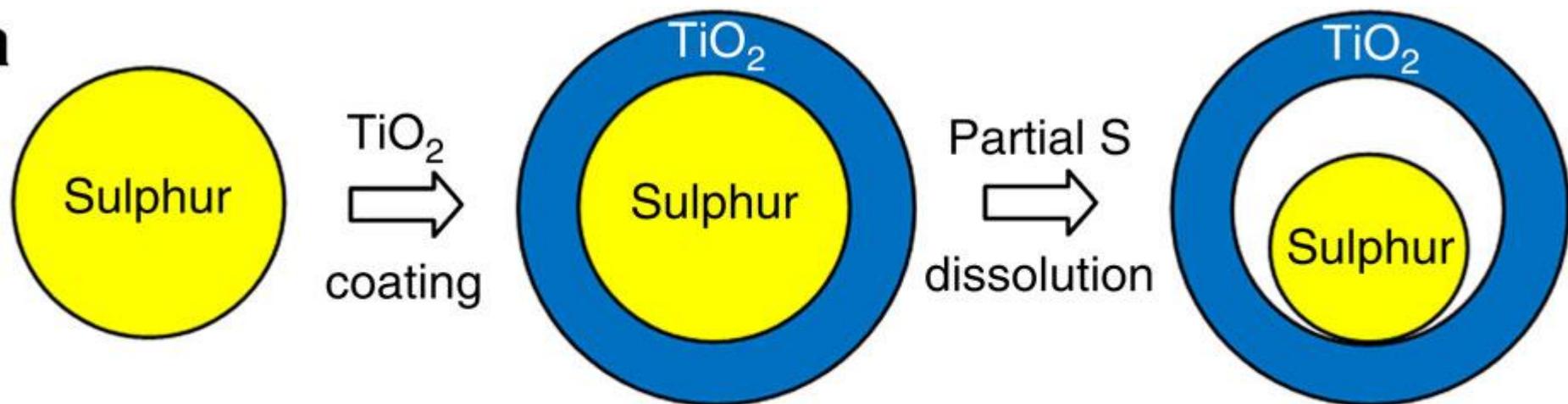
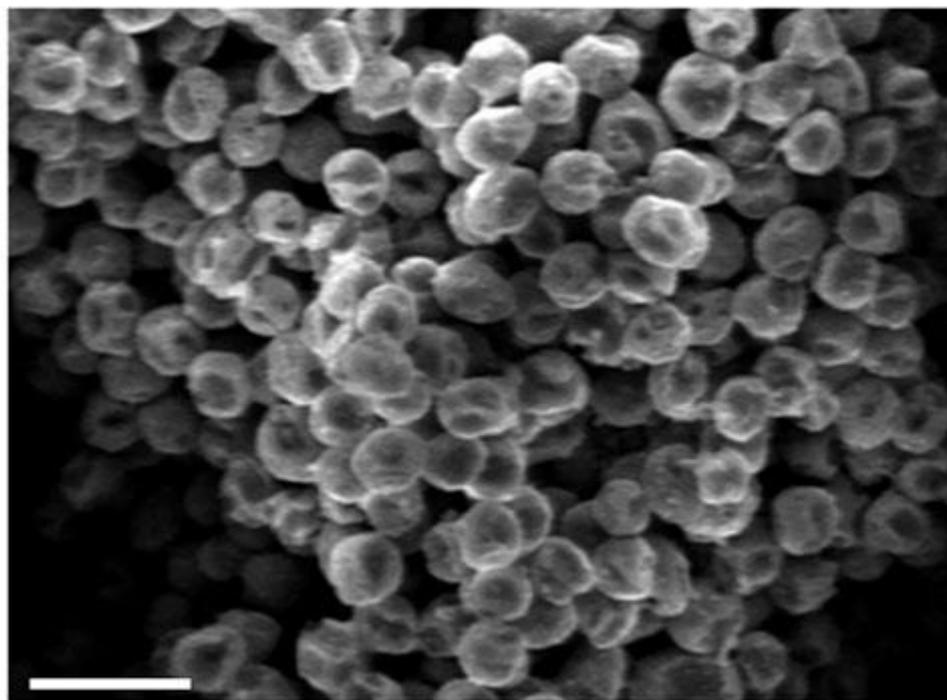
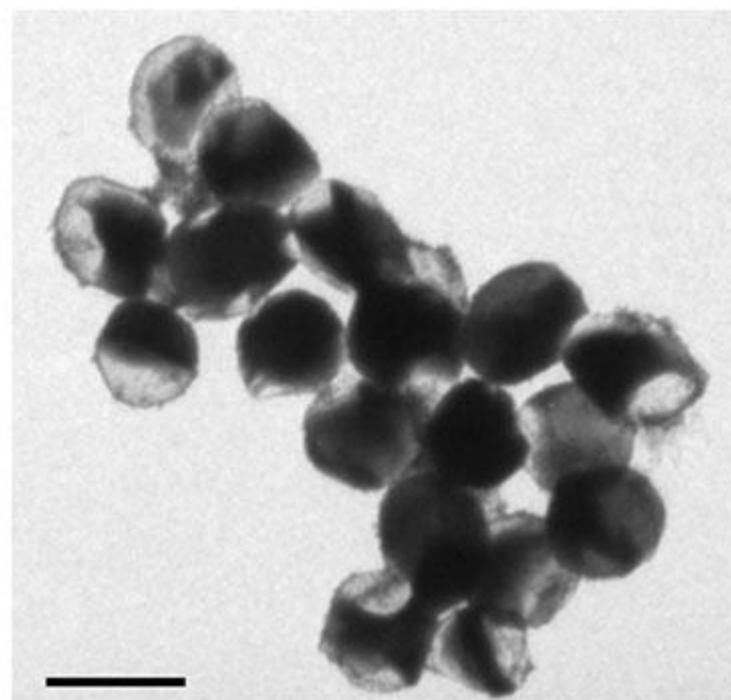
ただし、生じる S^{2-} イオンが電池の電解液中に溶けていきやすい、という弱点がある(充放電で電極が減る)。

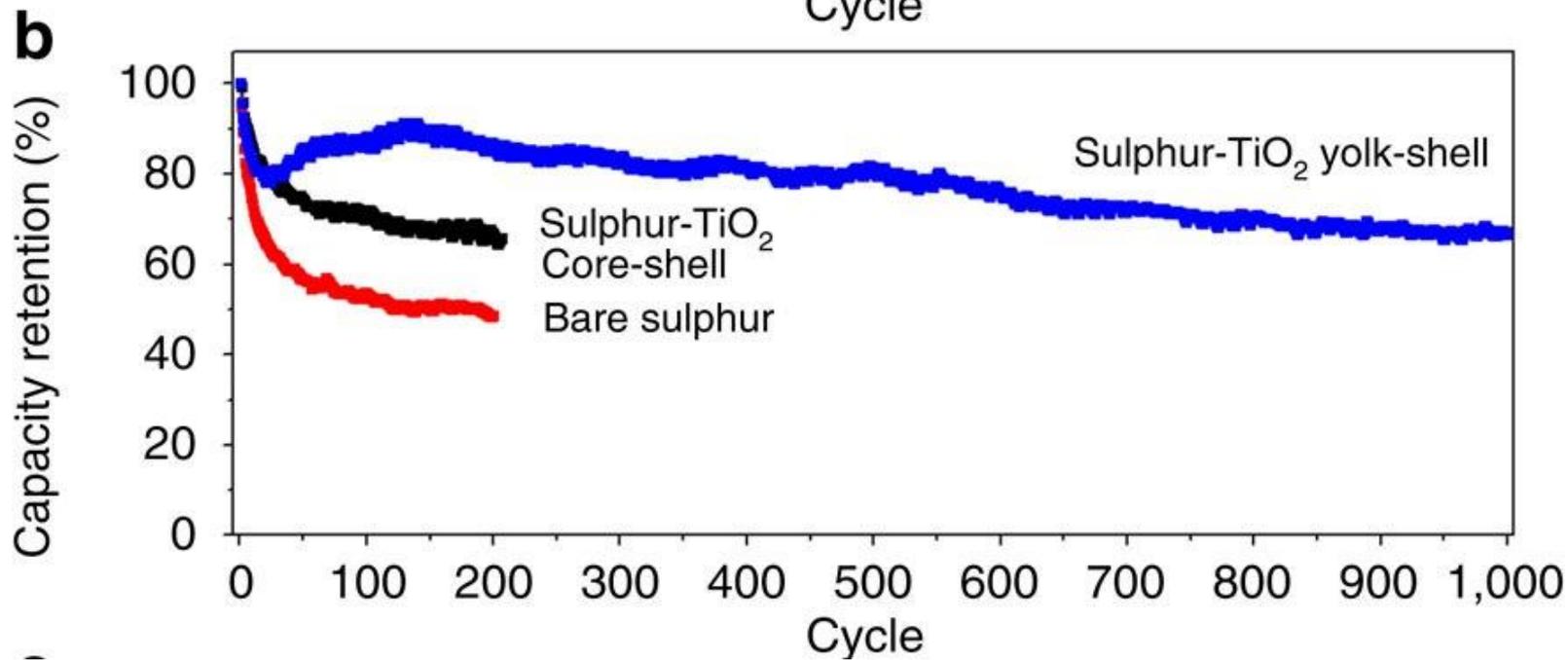
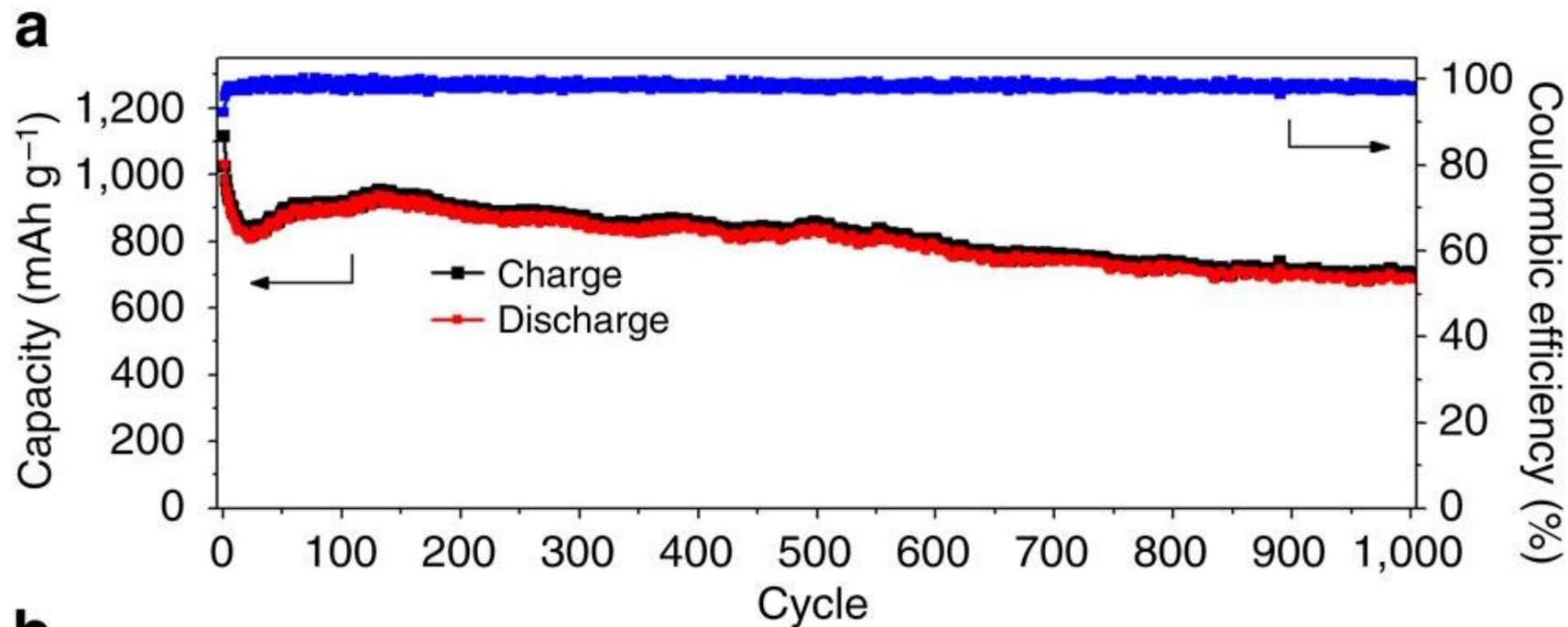
そこでまたナノ科学の出番である.

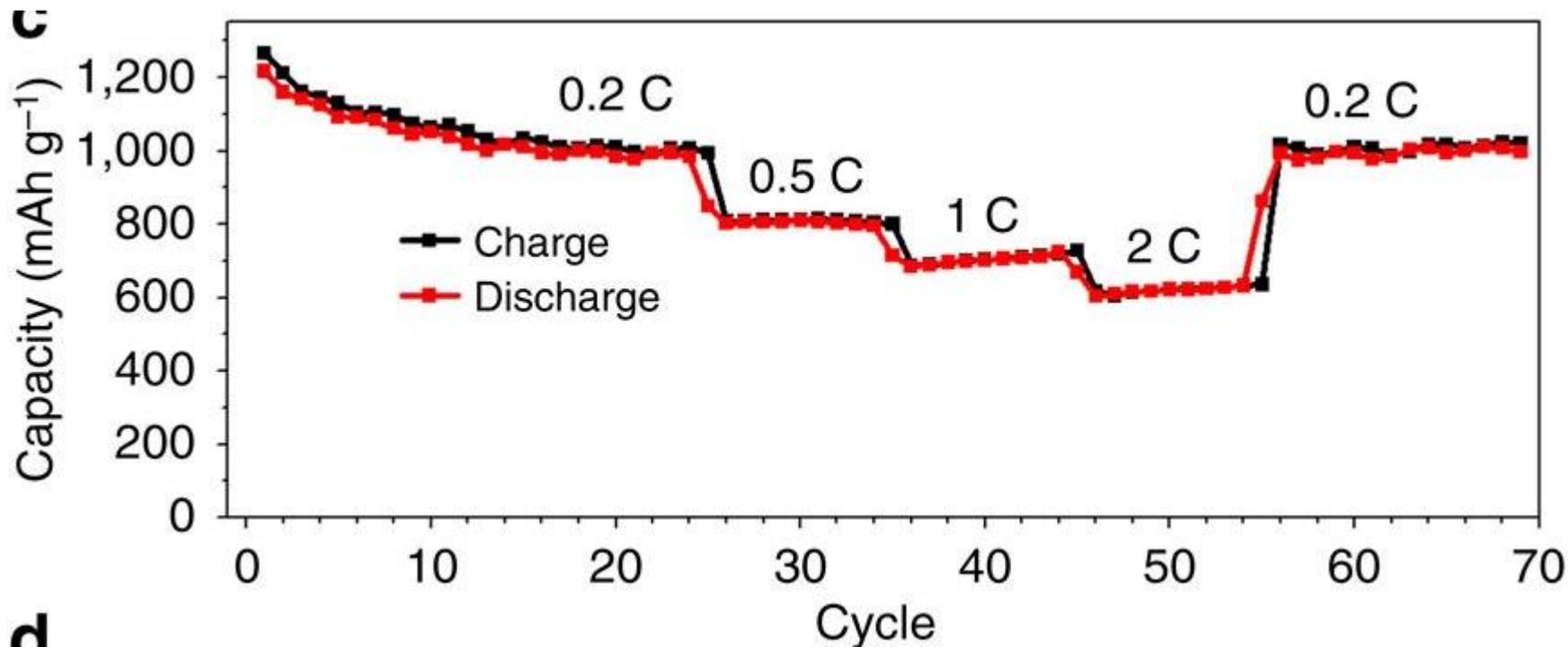
硫黄が溶けださないように, Li^+ は通すが S^{2-} は通さない
何かで包んでしまえば良い.

そういった構造で研究を進めているグループはいくつかあるのだが, またまたY. Cui先生の結果を紹介しよう.

(Nature Commun., 2013)

a**b****c**





高速充放電性能はそれほどでもないが、現在の正極 (150 mAh/g程度) を大きく上回る1000 mAh/gを実現.
さらに硫黄は安くて無尽蔵に存在する資源.

5. まとめ

ナノ粒子やナノワイヤーを利用することで、これまでのリチウムイオン電池電極を遥かに超えるような高速充放電が可能になる。

さらに、ナノ材料をコーティングすることで特性を向上、高い充放電耐性を実現したり、これまでは抵抗が高すぎて利用できなかった材料なども使用できるようになる。この手の新材料が量産されるのはまだ先だが、今後徐々に切り替わっていき、(少しずつではあるが)容量増加は続いていくだろう。