

次世代リチウムイオン電池材料の構造と反応機構

東京工業大学大学院総合理工学研究科 山田淳夫

蓄電機能はいかなる電力システムにおいても重要な役割を担う。その機能を提供する繰り返し充電、放電が可能な2次電池においては、長い間、鉛蓄電池とニッケルカドミウム電池がその中心的な存在であった。ところが、1990年代の前半に、ニッケル水素電池と、リチウムイオン電池という、二つの新型電池が開発されて以来、そのエネルギー密度や出力密度の向上には目覚ましいものがある。特に、出力密度については、内燃機関を大幅に上回るものも提供可能である。このような技術の進歩を、我々は携帯電話やノートパソコンといった携帯電子機器において、毎日の生活の中で大いに享受している。これらを、携帯機器のみならず、車両駆動、風力発電や太陽光発電における平準化といった、持続可能社会実現に向けた重要大型技術に適用していくことは、環境問題に直面した人類の宿命ともいえる。

特に、リチウムイオン電池については、エネルギー密度がとびぬけて高いため、最も大きな期待が寄せられている。自動車会社各社は2009年度にも、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車、プラグインハイブリッド車の販売に一部踏み切るようである。変動する自然エネルギー発電による電力を平準化し、質の高い状態で系統に投入するための次世代大型蓄電システム開発についての国家プロジェクトも進行している。しかし、1997年の時点で自動車駆動ハイブリッドシステムに採用されたニッケル水素電池に比べ、リチウムイオン電池の大型用途への本格展開は、社会の大きな期待に対しやや遅れているというのが現状であろう。

その要因として挙げられるのは、コスト、安全性という大きな二つの問題である。高価な遷移金属であるコバルトを大量に含み、充電時に強力かつ不安定な酸化剤となる現在の正極材料は、その解決に向けての鍵となる構成要素である。安全性確保については、残念ながら小型電池においても不十分というのが現状である。車載用、電力貯蔵用途などの大型用途展開においては、はるかの大量の活物質が使用されると同時に、電池の体積に対する表面積の割合が低下するため、放熱、蓄熱の競合という観点からの熱のマネージメントがより困難になる。以上のことから、正極材料についてもコスト、安全性の両面からの抜本的な施策が求められる。

そのためには、新たな機能性材料の適用と、その反応機構の正しい理解に基づく最適化が不可欠となる。インターカレーション反応における、結晶構造、相図、拡散現象を明らかにすることは、高機能化の出発点となる。本講演では、次世代正極材料の本命と目されている Li_xFePO_4 について¹、不完全な溶解度ギャップを有する相図とその粒子サイズ依存性を高強度X線回折により明らかにした研究^{2,3}、および、一次元リチウム拡散経路を真空中高温中性子回折実験と最大エントロピー法により視覚化した研究⁴を紹介する。さらには、クラーク数上位元素のみからなる高容量正極として近年注目されつつある $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の結晶構造を、高分解能X線回折により初めて決定した結果⁵についても言及する。

文献

- [1] A. Yamada*, S. C. Chung, and K. Hinokuma, "Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes", *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224 (2001)
- [2] A. Yamada*, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, and Y. Kobayashi, "Room-Temperature Miscibility Gap in Li_xFePO_4 " *Nature Materials*, 5, 357 (2006)
- [3] G. Kobayashi, S. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, and A. Yamada*, "Isolation of Solid-Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room-Temperature", *Advanced Functional Materials*, published online (2008)
- [4] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, and A. Yamada*, "Experimental Visualization of Lithium Diffusion in Li_xFePO_4 ", *Nature Materials*, 7, 707 (2008)
- [5] S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, and A. Yamada*, "Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ " *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13212 (2008)