

リチウムイオン二次電池用正極材料の基礎調査*

佐々木 昭仁**

リチウムイオン二次電池用の正極材料についての基礎調査を行なった。その結果、岩手県内企業が排出する産業廃棄物を有効利用し、リチウムイオン二次電池用正極材料が作製出来ることが分かった。また、県内企業がバッテリー分野への新規参入が果たせるかどうかの調査も行なった。

キーワード：電池、リチウムイオン二次電池、正極材料、産業廃棄物

Basic Investigation of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries

SASAKI Teruhito

A baseline investigation on positive electrode materials for lithium ion secondary batteries was conducted. Results indicated that industrial waste materials discharged by enterprises in Iwate Prefecture can be effectively used to produce positive electrode materials for lithium ion secondary batteries. In addition, it was investigated whether enterprises in Iwate Prefecture can make a new entry in the field of batteries.

Keywords : Battery, Lithium ion secondary batteries, Cathode materials, Industrial waste

1 緒言

リチウムイオン二次電池は、二次電池（充電および放電が可能な電池）の中でも優れた容量（長持ち）、高電位（3～4V級）、良好なサイクル特性（充電・放電を繰り返しても劣化しにくい特性）を有し、様々な分野において数多く利用されている。特に、携帯電話、パソコンなどの小型携帯機器に多用され、我々の生活の中において欠かせないものとなっている。しかしながら、電気自動車や太陽光・風力発電などの大型電力貯蔵用大型バッテリーとしては研究段階にあり、実用化に向けて電池会社は凌ぎを削っている。世界のECO化に向けた取組みを成功させるためには、大型電力貯蔵用電池の早期の実用化が鍵を握っている。

また世界の電池産業においては、一次電池（放電のみ可能な電池）1兆円産業、二次電池2兆円産業とも言われ、数年後には倍に膨れ上がる可能性があるとも言われている。図1および図2に示す通り、年々二次電池の需要が増加している。このことから、電池産業の一部に地域企業が関わることが出来れば、地域の活性化に繋がる可能性がある。

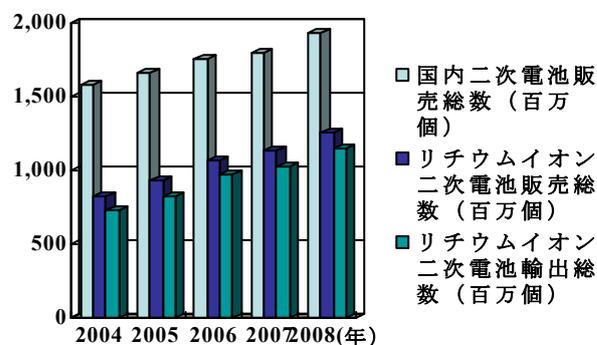


図1 日本国の二次電池生産実績

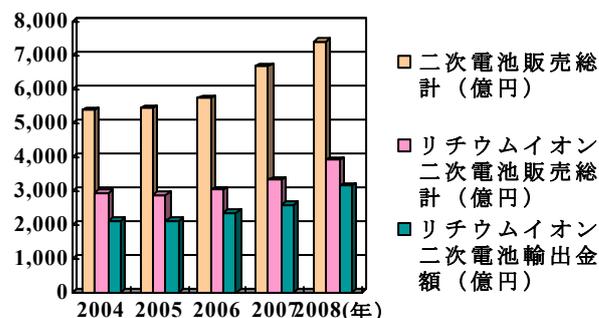


図2 日本国の二次電池販売実績

* 基盤的・先導的技術研究開発事業
** 環境技術部

そこで本調査において、電池材料として岩手県内企業が排出する産業廃棄物の一部が利用できるかどうかを検討し、大型電力貯蔵用電池材料として利用できるかどうか検討を行った。さらに岩手県内企業の電池に対する取組みについて一部調査を行なった。

2 調査方法

基礎調査として、電池関連学会における研究動向調査、最近の報告（論文）、その他学術刊行物等を参考に、電池に関わる情報を入手した。また近い将来、リチウムイオン二次電池用正極材料として実用化の可能性が高い材料を調査した。

さらに、岩手県内にある産業廃棄物や材料が電池材料として利用できる元素を含むかどうかを調査し、また経済産業省等の統計調査結果を基に、電池に関わる貿易収支等を調べ、電池産業の市場規模についても調査した。当センターへの技術相談などにより、岩手県内企業の電池産業への関心についても一部調査を行なった。

3 調査結果と考察

3-1 電池特性

電池はそもそもエネルギーを蓄える装置であり、エネルギーの貯蔵量に応じて危険性が増加する。また高電位、高容量になるほど、構造劣化あるいは物理的衝撃により、発熱あるいは発火などの危険性が増加する。こういった危険性を低減させるためには、充電および放電を繰り返すことによる電池材料の構造劣化の抑制が必要となる。

電池の発熱および発火等のリスク低減においては、電池材料の充填率、外装梱包、電池内部圧調整など様々な工夫がなされているが、充電および放電時の電気化学的反応の可逆性を保持することが、根本的な問題解決になりうる。

電池の特性は、正極材料の特性に依存する割合が高い。また、正極材料を構成する元素や構造により、3V級、4V級あるいは電位安定性、電池容量など、特徴が顕著に現れる。

3-2 正極材料ニーズ

電池関連企業に二次電池用正極材料のニーズ調査を行なったところ、電池材料として全てが高電位、高容量化を求められているわけでは無かった。用途にあった電池材料設計が必要であり、民生に用いられる電池材料は、むしろある程度電位が抑えられ、安全性に優れた電池が求められる傾向にある。また汎用品になればなる程、環境負荷の小さい電池が求められる。また電池材料の純度は、ある一定以上の電池性能を保持できれば、高純度を求める必要はない。ただし、高電位を有す

る電池材料の場合は、材料劣化に起因する発熱等の危険性が増加するため、純度が高い方が望ましい。

3-3 開発動向

最近の二次電池用正極材料の開発動向として、これまで主流を成してきたコバルト酸リチウム (LiCoO_2) に替わる新たな正極材料として、マンガン (Mn) 系および (Fe) 鉄系材料が注目されている。コバルトは希少元素により価格が安定しないため、資源量が豊富で安価なマンガン系および鉄材料が求められている。

マンガン系材料としては、スピネル型構造を有するリチウムマンガンスピネル正極材料 (LiMn_2O_4)、鉄系材料としては、オリビン型構造を有するオリビン型リン酸鉄リチウム正極材料 (LiFePO_4) が注目され、実用化へ向けた取組みがされている。ここ最近、一部実用化がされている。

3-4 企業取組み

現在、新規電池材料の実用化および製品化へ向けた企業取組みにおいて、高電位および高容量を示すスピネル型リチウムマンガン材料が一部実用化されている。しかしながら、充放電に伴う（正極材料中へリチウムイオンが脱挿入する際に生じる）ヤーンテラー歪みや不均化反応などにより、正極材料の構造劣化が生じ、ショートなどのリスクが発生しやすく、本格的な実用化を成し遂げていない状況にある。また、リスク回避のための安全対策を採ることで電池材料の高密度充填が難しく、単位体積あたりの電池容量を稼ぐことが出来ない。

一方、オリビン型リン酸鉄リチウム正極材料は、電位および体積あたりの電池容量はマンガンスピネルに比べ劣るが、発火等の危険性が非常に低く、大型電力貯蔵用電池材料として注目されている。昨年あたりに一部実用化がなされ、大手電池メーカーは量産体制構築に向けて莫大な資金を投資している。

また、オリビン型リン酸鉄リチウム正極材料は、リチウムの他、リンおよび鉄といった環境負荷の小さい元素で構成されており、ECOの観点より非常に魅力的な正極材料である。

3-5 オリビン型リン酸鉄リチウム正極材料

オリビン型リン酸鉄リチウム正極材料は、3.4V付近に一定の平坦な放電電位（プラトー）域を有し、さらに発熱等の危険性が非常に少ない特徴があり、世界中で注目された正極材料の一つである。また廃棄物は回収後、再び電池材料として利用できる他、本センターの要素技術である再資源化技術を駆使することで、リン肥料化が出来る可能性

を有する。世界中でリン鉱石の枯渇問題が騒がれている中、将来的に戦略物資と成りうるリンを民生用電池の中に蓄えることも可能であろう。

3-6 岩手県内企業と電池

近年、二次電池に関わるリコール問題等が発生し、それに係わる企業負担もはかり知れない。最近では100～200億円近い回収負担を強いられた企業もある。こういった実情を踏まえ、電池作製できる企業ポテンシャルは資本金数百億規模の大企業に限られており、岩手県内企業においてはなかなか参入が難しい。しかしながら、電池を構成する材料開発に注力すれば、電池市場に係わることが可能となり、大きな収益を上げることが期待される。さらに、近年のリコール問題は発熱および発火等の危険性に関係するものであり、発熱および発火等の危険性が抑えられた材料で市場に挑めば、持続的な発展および展開が期待される。

3-7 岩手の産業廃棄物

岩手県の風土として、第一次産業割合が全国に比べ高く、養豚業やブロイラー業といった企業も多数存在する。こういった鶏糞、豚糞中には大量のリンが含まれている。また工業系産業廃棄物として、塗装スラッジやめっきスラッジ中に、リン含有物が存在することが分かっている。その他、下水道汚泥中にも大量のリンが含まれており、農業系、工業系、商業系（民生）のリンを回収することで、リチウムイオン二次電池用正極材料（オリビン型リン酸鉄リチウム）への応用が期待される。

3-8 地域のゼロ・エミッション

現在、岩手県工業技術センターにおいて、下水道汚泥など産業廃棄物からリンを回収し、肥料化を行なう研究が行なわれている。これにより地域内でのゼロ・エミッションが可能である。さらに肥料の他、電池材料として産業廃棄物の有効利用を行なうことが考えられる。産業廃棄物の一部が、新たなエネルギー材料として生まれ変わることで、さらなるゼロ・エミッションの展開が加速的に行なわれ、自然エネルギーの有効活用も同時に果たすことができる。この研究により、いわ

てが全国に先駆け、クリーンな環境構築の展開を行なうことになる。

3-9 岩手県内企業の電池への関心

岩手県内企業において、電池に期待を寄せている企業が数社存在する。中でも、自社から排出された産業廃棄物をリチウムイオン二次電池用正極材料へ活かす研究を行なっている企業がある。その他、新規に一次電池の研究を行なっている企業も存在する。こういった企業への早期の技術支援展開は県内産業の振興において重要であり、設備導入も含め、当センターの技術支援強化が求められている。

4 結 言

本調査により得られた結果は次の通りである。

- 1) 二次電池の国内需要ならびに国外輸出量が年々増加している。
- 2) 本県で排出される産業廃棄物の中には、電池材料として有効活用できる材料が存在する。
- 3) 本センターが培ってきたこれまでの再資源化技術を用いて、県内産出材料（産業廃棄物を含む）によるオリビン型リン酸鉄リチウムイオン二次電池用正極材料作製の可能性がある。

電池は、今後益々需要が見込まれ、岩手県の産業振興に貢献する可能を秘めている。本センターにおいても、電池を含めた電気化学分野の技術支援強化が求められている。

文 献

- 1) 内海和明：電気化学会 2009 年電気化学秋季大会講演要旨集,p72 (2009)
- 2) 林 成和:第 50 回電池討論会講演要旨集 , p2 (2009)
- 3) 社団法人電池工業会 ホームページ, <http://www.bai.or.jp/>, 他