寄稿

リチウムイオン電池

蓄電池の基礎から今後の展望まで

熊谷　誠治

（秋田大学大学院　理工学研究科　教授）

1　はじめに

温室効果ガスの大部分を占める二酸化炭素の排出量の削減が世界的に喫緊の課題になっている。石油や石炭など化石燃料に由来する二酸化炭素の排出を実質ゼロにする脱炭素社会の実現に向けて、政策の面からも、技術開発の面からも様々な取り組みがなされている。脱炭素社会の実現には、化石燃料を代替する再生可能エネルギーを積極的に導入することと、燃料油を使用しない電気自動車の普及など、輸送機の電動化が強く求められる。

太陽光発電や風力発電を主力とする再生可能エネルギーの供給量は天候の影響を大きく受ける。現代社会で欠くことのできない電力系統においては、使用する電力と供給する電力を一致させる必要がある。現状、再生可能エネルギーの出力変動は、主に火力発電での出力調整により吸収されている。しかし、電気事業において二酸化炭素の排出量を減少させるには、火力発電による電力供給比率を今後さらに低下させる必要がある。化石燃料を使用しない原子力発電による電力供給比率を上げることも選択肢の一つである。しかし、原子力発電は基本的には一定で出力するものである。秋田県沖などで設置が進んでいる洋上風力発電は、発電規模がこれまでの風力発電の規模より非常に大きい。洋上風力発電が今後さらに導入されていくと、電力系統の安定性の確保が難しくなってくる。

再生可能エネルギーの供給変動性に対処するには、必要に応じて電力を貯蔵し、放出する技術が必要である。既存の電力貯蔵技術として、揚水式水力発電がある。しかし、揚水式水力発電所を新規に開設することは難しく、貯蔵されたエネルギーに対して放出するエネルギーの比率である総合効率は60～70%である。そのような状況において、蓄電池の技術革新と低価格化により、これまで難しかった蓄電池による大規模な電力貯蔵が可能になっている。蓄電池の中でもリチウムイオン電池は、貯蔵されたエネルギーに対して放出するエネルギーの比率が90%以上と、他の電力貯蔵技術と比較して高い。また、運転条件にもよるが、10年、20年単位の寿命も期待できるようになってきた。それゆえ、再生可能エネルギーのさらなる導入には、電力を貯蔵するためのリチウムイオン電池の役割が大きくなっている。

輸送機の電動化においても、蓄電池は重要な役割を果たす。電気自動車は、蓄電池に貯蔵された電力を動力にして、モーターを駆動させて走行する。それゆえ、蓄電池の性能は、電気自動車の航続距離、走行性能、さらには寿命までも左右する。単位質量および単位容積あたりの電力貯蔵量が多い、すなわちエネルギー密度が高い蓄電池はリチウムイオン電池である。それゆえ、リチウムイオン電池は再生可能エネルギーの利用度を高めるだけでなく、輸送部門での二酸化炭素排出量を直接的に軽減する。

以上の背景から、本稿では脱炭素社会での

キーデバイスとして期待されるリチウムイオン電池の原理、構成、特徴などについて基礎的な側面から説明していく。

2　蓄電池の基礎と構成

リチウムイオン電池は蓄電池の一種であり、厳密にいうと二次電池の範ちゅうに含まれる。二次電池は充電と放電を繰り返し行うことができる電池であり、リチウムイオン電池のほか、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、レドックスフロー電池などがある。一方で、一次電池は充電が不可能で放電のみが可能な電池であり、円筒状の乾電池やコイン・ボタン型のリチウム電池などがある。電池の基本的な構成要素として、正極、負極、電解液がある。それら構成要素の役割と機能を図表１に示す。実際の電池の多くの場合、正極と負極の間に電解液中のイオン（正の電荷を帯びたカチオンと負の電荷を帯びたアニオン）を通過させるが、正負極の直接の電気的接触を防ぐ膜であるセパレータも使用される。

蓄電池（二次電池）に対象を限ると、蓄電池に要求される性能には次のものがある。

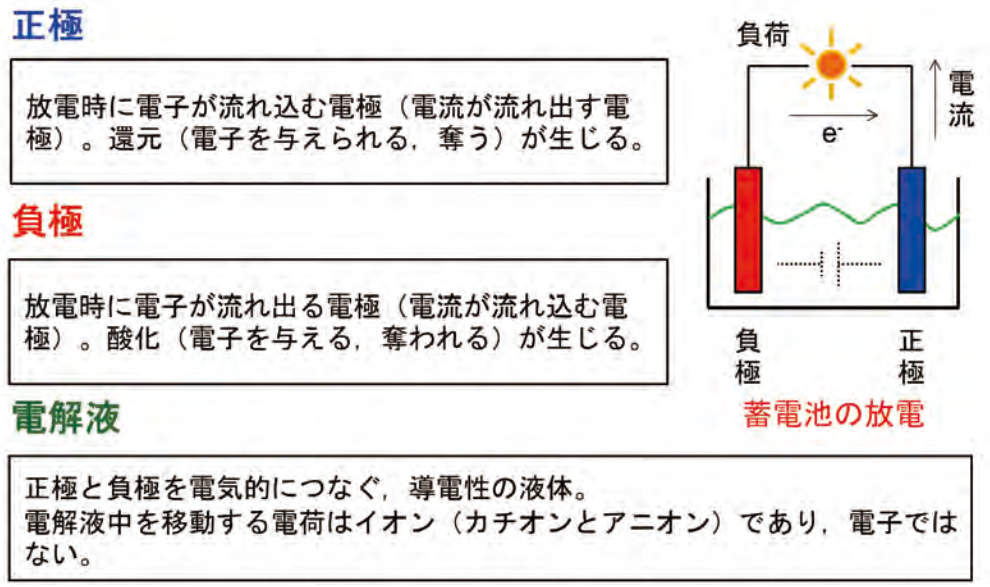
（1）起電力

蓄電池が保有するエネルギーを放出しようとする際、接続された負荷に電流が流れようとする。正負極材料の使用電解液におけるイオンになりやすい、なりにくいの差が、電流を流そうとする力（起電力、単位Ｖ）となる。イオンになりやすさの差が大きい材料を正極と負極に選択すれば大きな起電力が得られる。大きな起電力が得られれば、同じ電流値（動く電子数）であっても、より大きなエネルギーを短時間で放出（放電）できる。それと同じく、貯蔵（充電）も可能である。起電力は正負極材料の種類だけではなく、電解液の耐電圧の影響も受ける。水を溶媒に用いる水系電解液の耐電圧は１～２Ｖ程度であるが、有機溶剤にそれに溶解する電解質を添加する有機系電解液の場合、４～５Ｖ程度と高い耐電圧となる。

（2）エネルギー密度

充電された蓄電池から取り出せるエネルギー（電力量）を電池の質量もしくは体積で割ったものである。Wh/kgもしくはWh/Lの単位で表される。車載用電池の場合、エネルギー密度への

図表１　蓄電池の構成要素



要求度は高い。最新の車載用リチウムイオン電池の場合、200～300Wh/kgもしくは500～600Wh/L程度のエネルギー密度となる。

（3）入出力密度

負荷に対する入力（電力）もしくは出力（電力）を蓄電池の質量または体積で割ったものである。単位はW/kgもしくはW/Lである。電気自動車を急加速させる必要がある場合、搭載した蓄電池から大きな電流を出す必要があるため、十分な出力密度がないと、要求された走行性能が満たされない。蓄電池から大きな電流を取り出す場合、電池の内部抵抗のため、出力には限界が生じる。一方、蓄電池を充電する際、通常は短時間での完了が望まれ、特に、電気自動車を普及させるためには短時間（約10～30分）で充電を完了できる、すなわち入力密度の高い蓄電池が要求される。蓄電池の内部抵抗を小さくし、放電および充電時の電流を大きくすることで、入出力密度が高くなる。同時に、充放電時に発生するエネルギー損失（ジュール熱）も低減できる。一般に、蓄電池の内部抵抗を小さくしようとすると、電極を薄くして、その分、電極層数を多くする。しかし、充放電に寄与する電極材料以外の部材も多くなるため、エネルギー密度は低下する。すなわち、蓄電池の入出力密度とエネルギー密度は一般に相反する関係にある。

（4）寿命

蓄電池の充放電を繰り返すと、次第に取り出せるエネルギーが低下していく。蓄電池の寿命は、その定義や基準、さらには充放電条件で変わるため、所定の条件のもとで充放電できる回数で表される。リチウムイオン電池の寿命も、構成材料や内部構造、さらには使用条件の影響を受けるが、最新の車載用のもので、大まかに1000～3000回である。寿命を延ばそうとすると、蓄電池の構成材料に負担がかからない条件で使用する、または、それら使用量をやや過多にする必要があるため、電池の寿命とエネルギー密度は一般に相反する関係にある

（5）充放電効率

充電エネルギーに対する放電エネルギーの割合を示す。単位は%である。充電されたエネルギーはすべて取り出せるわけではなく、ある程度の損失がある。その原因として、充放電時に発生する内部抵抗に起因するジュール熱や電気化学反応の不完全性などによるものがある。蓄電池を使用する際、充放電効率を認識する機会は少ないが、エネルギーの有効利用の観点からは重要な性能である。リチウムイオン電池は他の種類の蓄電池と比較して充放電効率が非常に高く、90%を超える。

（6）自己放電率

充電状態を保持すると内部の電気化学変化で充電エネルギーが減少する。充電状態直後の値に対して、どの程度減少したかを割合で示したものが自己放電率（単位：%）である。一般的に水系電解液を用いると自己放電率は高くなりやすく、有機系電解液を用いるリチウムイオン電池の自己放電率は、蓄電池の中でも低く、一月あたりおおよそ５%である。

蓄電池が長く使用されると、劣化が進行するため、上記の性能は徐々に悪化していく傾向にある。

（1）～（6）の他にも価格やリサイクル性など、蓄電池の求められる性能は多く存在する。優れた蓄電池の開発が世界的に行われており、構成材料や部材の改良、さらには蓄電池内部の構造の改良などを行うことで、すべての要求性能をバランス良く満たすものや、限られた性能に特化したものなど、多くの種類の蓄電池が製品化されている。

３　リチウムイオン電池の構成材料と充放電機構

リチウムイオン電池の主要構成材料には、正極材、負極材、電解液、セパレータがある。それら材料を使用して、リチウムイオン電池は繰り返し充放電を行うことができる。図表２にその充放電機構を示す。

正極材に含有されるリチウムは、電池充電時に負極材に移動し、放電時に正極材に戻ってくる。それゆえ、リチウムの繰り返しの放出と吸蔵に安定な材料が使用される。負極材は、充電時に正極材から放出されたリチウムイオンを吸蔵し、放電時にリチウムを放出する機能を有する。電解液には、３Ｖを超える起電力を実現するために、水溶液ではなく有機溶剤を溶媒にしたものが用いられる。電解液にはカチオンのリチウムイオンを存在させるために、電解液中で安定に存在するアニオンも必要となる。セパレータは微細な孔を有しつつ、可能な限り薄く、電解液の湿潤性も高く、さらに、電解液への長期暴露および繰り返しの充放電に対する電気化学的な安定性が要求される。

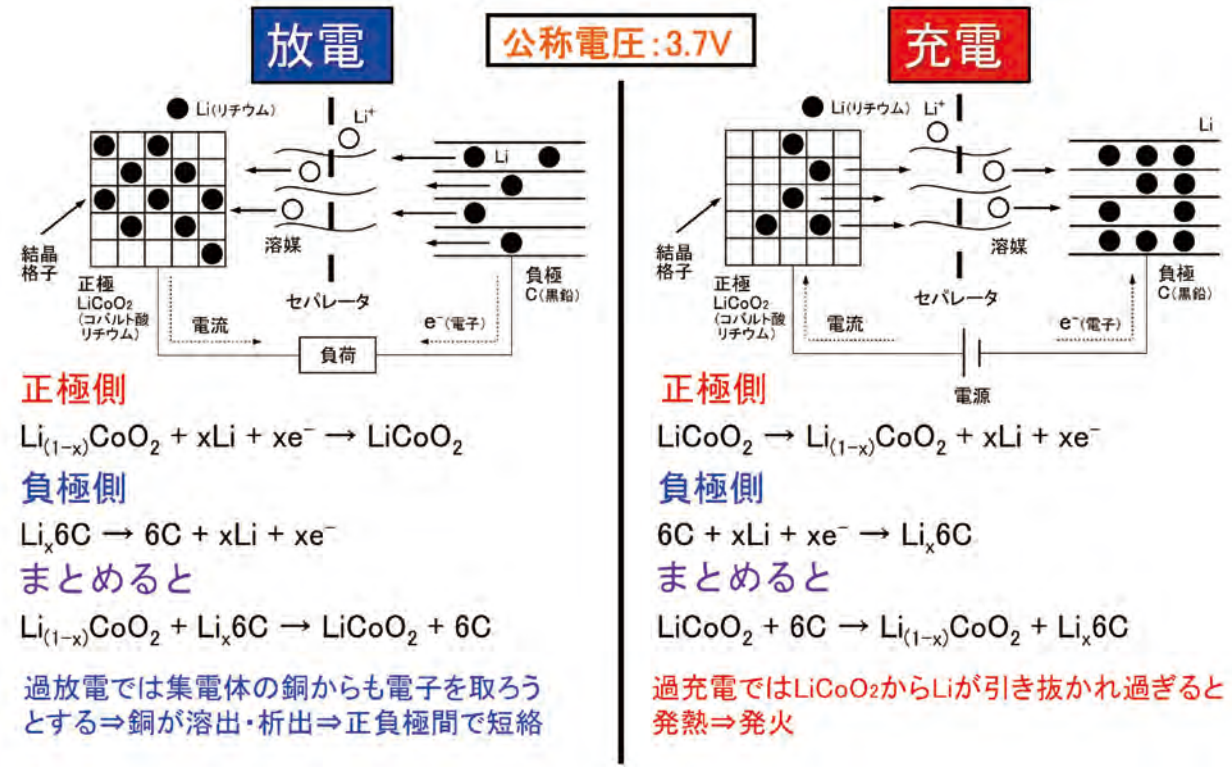
（１）正極材

リチウム含有遷移金属酸化物が正極材として一般的に用いられる。正極材は約10μm程度の粒状のものが多く、結着剤と炭素系導電助剤とともに、10～20μm厚の集電極のアルミはく上に塗工されて、正極として使用される。

コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$、LCO）は、リチウムイオン電池が商品化されて以来中心的に使用されている正極材である。コバルトは正極材の導電性増加、構造安定化、長寿命化に寄与する上、材料合成も比較的容易である。ただし、高価であると同時に産出国が限られることで、今後の供給安定性に不安がある。スマートフォンやノートＰＣなど、高価であっても高性能が望まれる携帯端末に使用されることが多い。

三元系正極材（$LiNi_XCo_YMn_ZO_2$、NCMもしくは

図表２　リチウムイオン電池の充放電機構



NMC)は、コバルト酸リチウムより価格を低下させ、さらに、より多くのリチウムの放出と吸蔵を可能にするために開発された正極材である。コバルトの一部をニッケルとマンガンで置換する。正極材のリチウム放出吸蔵可能量を質量あたりで表した性能は比容量と呼ばれる（単位はmAh/gで、リチウムイオン一つあたりの電荷は決まっているので、リチウムイオンの移動にともなう電流の時間総和、すなわち電気量mAhがリチウムイオンの数を表す)。ニッケルは正極材の比容量を高めることができるが、リチウムの放出と吸蔵を不安定にさせる。一方、マンガンは寿命と安定性を改善するが、比容量を低下させる。これまではニッケル、コバルト、マンガンが等量配合された$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NCM111)が使用されてきたが、より比容量を高めるためにニッケルの割合を増加させた$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)や$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)が用いられるようになってきた。コバルト酸リチウムの比容量が約150mAh/gであるのに対して、NCM523の比容量が約170mAh/g、NCM811の比容量が約190mAh/gである。三元系正極材は主に車載用途で使用される。

NCA系正極材は、三元系正極材中のマンガンをアルミに置き換えたものである。アルミ自体はリチウムの放出吸蔵に寄与せず、正極材の構造安定化に寄与する。そのため、アルミ添加量が多くない$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$が代表的な組成であり、その比容量はおよそ180mAh/gである。NCA系も車載用途が主である。

リン酸鉄リチウム(LiFePO$_4$、LFP)は、レアメタルのコバルト、ニッケル、マンガンを使用しない正極材で、比容量は160mAh/g程度である。上述の正極材と比較して、安価で、構造安定性が高く、さらに寿命が長いといった特徴がある。材料自体の導電性が高くないため、通常、粒子表面に炭素がコーティングされる。一方、リン酸鉄リチウムを用いたリチウムイオン電池の起電力は、上述の正極材を用いた電池より、約0.5Ｖ低くなる。それゆえ、電池としてのエネルギー密度は低くなる。リン酸鉄リチウムの主用途は定置式の蓄電装置や電動工具などが主であったが、電池内部の構造の工夫や材料の改質と、その低価格と長寿命の利点により、最近は車載用途でも多く使用される。

リチウムイオン電池は充電電圧と放電電圧をある範囲に定めて使用する。特に正極材にとって、過充電は必要以上に正極材からリチウムを引き抜く。必要以上にリチウムを引き抜くと、発熱する正極材が多く、発熱による電池の膨張や発火などの事故にいたる場合がある。それゆえ、過充電が発生しないように上限電圧を定めた制御回路が必要になる。

（2）負極材

負極材も数～10μmの粒径を有する粉末であり、結着材と炭素系導電助剤とともに集電極である銅はく上に塗工されて、負極として使用される。初回充電時に正極材から放出されたリチウムイオンが、負極材に挿入される際、負極材表面に電解液の分解残さで構成される皮膜が形成される。その皮膜は固体電解質界面(SEI)皮膜と呼ばれ、その形成で一部のリチウムイオンが損失するが、次回以降の充放電でのさらなるリチウムイオンの損失を防ぐ。その皮膜の性状が悪い場合、充放電が安定化しない。また、リチウムイオンの損失は、SEI膜の形成の他にも、負極材内部でのリチウムの不活化により生じる。

代表的な負極材として黒鉛があげられる。黒鉛は、正六角形の炭素構造が繰り返される平面層が積層された結晶性の高い物質で、そのリチウムイオン吸蔵放出に関する比容量は、実用で340～360mAh/g程度である。黒鉛は比較的安価

である上、リチウムイオン電池を吸蔵した際の電位がかなり低く、電池としての起電力を高く保ちやすい。黒鉛の場合、炭素の正六角形平面層間にリチウムイオンが挿入され、脱離するため、材料内部でのリチウムの不活化が非常に少ない。それゆえ、初回充放電でのリチウムイオンの損失が、SEI被膜形成にほぼ起因する10～15%程度と低い。リチウムイオンの損失は、起電力やエネルギー密度など電池としての性能を低下させる。それゆえ、黒鉛がリチウムイオン電池の負極材として長い期間使用されている。しかし、繰り返しのリチウムイオンの挿入脱離により、その表面にリチウム金属を析出させやすく、正負極間での短絡が生じうること、低温での比容量低下が大きいことが欠点としてあげられる。また、繰り返し充放電に対する安定性向上（寿命）に対するニーズも高い。

黒鉛の他の炭素系負極材としてハードカーボンがある。ハードカーボンは黒鉛と異なり結晶構造が発達しておらず、正六角形の炭素構造がランダムに配置されている。ハードカーボンの比容量はその炭化温度で大きく変化し、200～600mAh/g程度と幅が広い。ハードカーボンの利点として、高速充放電が可能である点、さらに、結晶性が元来低いため、構造安定性が高く、寿命が長いという点があげられる。しかし、結晶性が低いがゆえ、物質中の空隙が多く存在し、その空隙でのトラップによるリチウムイオンの損失が多いという欠点がある（初回充放電でのリチウムイオンの損失が30～50%程度と高い）。ソニーによりリチウムイオン電池が製品化された際には、ハードカーボンが負極材に使用されたが、最近のリチウムイオン電池には、特殊な用途を除いて、使用されることが少ない。

炭素系以外の材料としてシリコン（Si）が注目されている。シリコンが炭素系材料と異なり、リチウムとの合金化により、リチウムを吸蔵放出する。その比容量は室温において約3600mAh/gと、黒鉛の約10倍と非常に高い。それゆえ、黒鉛に取り替わる高性能負極材として期待されている。しかしながら、その比容量が高いがゆえに、リチウムイオン吸蔵時にシリコン粒子自体が大きく膨張し、また、放出時に収縮する。大きな膨張収縮が繰り返されると、シリコン粒子が破砕し、負極から脱落し、負極材としての機能が失われる。粒子の破砕に至らなくても、亀裂が生じると、電解液に接触した面で新たにSEI被膜を形成する。その結果、リチウムイオンの損失が継続的に生じる。負極材にシリコンを用いた場合、電池の初期性能は高いが、充放電を繰り返すことによる性能低下が著しい。そのため、シリコン単体を負極材に使用するリチウムイオン電池はほとんどない。現在は、比容量をあえて低下させた一酸化シリコン(SiO)の使用や、黒鉛にシリコンを少量添加して使用するなど、シリコンの欠点を最小化して、車載用などのリチウムイオン電池にシリコンが適用されている。

リチウムイオン電池は、通常セル電圧が2.5～3.0Vより低下しないように運転される。過放電の場合、負極から必要以上に電子を負荷に供給することになるため、負極材中のリチウムが放出されつくすと、集電極である銅から電子を供給しようとする。その結果、銅が溶出し、正負極間に析出することになり、正負極間での短絡が生じることがある。それゆえ、リチウムイオン電池は過放電も生じないように制御される。

（3）電解液

電解質であるリチウム塩を溶解した有機系の混合溶媒が使用されている。電解質として、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）が主流である。

溶媒には幾つか種類があるが、炭酸エチレンはほとんどの電解液で用いられる。炭酸エチレンの分子構造は立体的な非対称性が強く、極性が高いため、電解質をイオンとして存在しやすくする（溶解性を高める）。炭酸エチレン自体は室温で固体であり、それを溶解するための炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルといった有機溶剤とともに用いられる。それら有機溶剤の混合比は、リチウムイオン電池の使用条件や要求特性によって変化する。また、溶媒に対するフッ化リン酸リチウムの添加量はおおむね１mol/L程度である。電解質と溶媒の他に添加剤も使用される。SEI被膜の安定性向上や高温での劣化抑制のために効果的である。

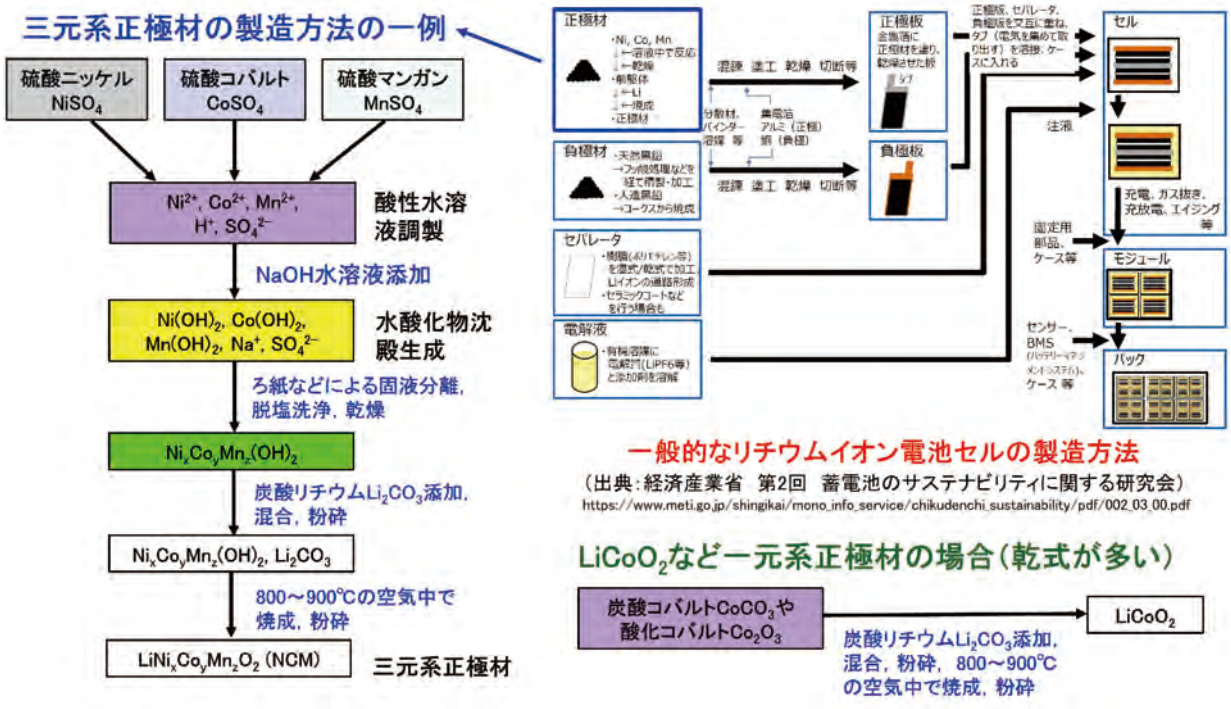
（4）セパレータ

リチウムイオン電池のセパレータには、1 μmより小さな孔を有する、数十μmの厚さのポリエチレンやポリプロピレンフィルムが用いられる。正負極間で短絡が生じた時、その熱での融解により、孔がふさがれることで、電解液中のリチウムイオンの移動を抑制し、発火を防ぐシャットダウン機能のあるセパレータもある。

４　リチウムイオン電池の製造方法

リチウムイオン電池の構成材料の製造およびリチウムイオン電池のセルの製造には、多くのノウハウと経験が必要である。図表３に正極材とリチウムイオン電池セルの製造方法を示す。現在主流の正極材であるコバルト酸リチウムおよび三元系正極材は、コバルト、ニッケル、マンガンを含む酸化物や水酸化物に対して炭酸リチウムを添加し、800～900℃で焼成する方法が一般的である。セルの製造は、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積み重ね、もしくは、巻き込んで、セルの容器（ラミネートもしくはアルミ合金などの金属製）に入れた後に電解液を注入する。正極および負極には接続端子（タブ）をあらかじめ取り付けておき、それをまとめて、セルのプラスおよびマイナス端子とする。なお、セル製造は湿気が制限されたドラ

図表３　リチウムイオン電池の正極材とセルの製造方法



イルームやグローブボックス内で行われる。セルのパッケージングの際は、脱気処理を施すことで、不要ガスの排出と正負極への電解液浸透が図られる。セル組み立て後、充電もしくは充放電を何度か繰り返すと、電極からガスが放出され、セルの内圧が上昇するか、セルが膨張する。発生したガスを排出して、再度、セルを封止する。その後、安定した特性が得られるまで、充放電を繰り返して行い、一つのセルの製造が完了する。

実用では、容量や電圧が要求する値となるように、複数個のセルを並列および直列に接続して、それをパッケージングしたモジュール（組電池）として用いられる場合が多い。単一もしくは複数のモジュールに対して、過充電や過放電を防止するための保護回路、充放電時のモジュールの温度、電圧、電流をモニタリング・制御するBMS（バッテリーマネジメントシステム）、さらに冷却および加熱機能などを組み入れたものを一つにケースにまとめたものをパックと言う。車載用や電力系統用など大型蓄電池の場合、多くはパックの状態で出荷される。

リチウムイオン電池の発火事故が時折報道される。外的衝撃や制御回路故障などによる正負極間や接続端子間で短絡が生じることや、夏場の車内放置などの高温暴露や構成材料劣化による電解液分解によって電池内部にガスが発生し、電池が膨張、破裂することなど、また、上記の要因が複合的に作用することが原因である。使用者側の問題である場合もあれば、原料品質や製造工程の不具合など製造者側の問題である場合もある。いずれにせよ、リチウムイオン電池の蓄電池としての優れた性能は、有機系電解液と高いエネルギー密度に起因したものである。得られる利便性と事故のリスクは表裏一体であり、事故のリスクを減らす製造技術の開発を進める必要がある。

5　リチウムイオン電池の今後

スマートフォンなどの携帯端末、家電、電気自動車やハイブリッド自動車、家庭用および電力系統用蓄電システムなど、多くの用途でリチウムイオン電池が使用されている。従来、蓄電池の種類によって、適用分野の住み分けができていたが、近年、リチウムイオン電池が多くの分野で主流になってきている。リチウムイオン電池の適用分野の拡大は世界的流れである。2030年度のリチウムイオン電池の世界市場は約17兆円と予測され、2020年度から４倍以上の成長が見込まれている［1］。ここでは、リチウムイオン電池の技術開発に関する今後の方向性を示す。

（1）全固体電池

リチウムイオン電池の発火事故の主要因は、可燃性のある有機系電解液である。また、セパレータは電解液を保持しつつ、正負極間の電気的接触を防ぐ機能を有するが、内部構造の緻密化の観点からは取り除きたい部材である。リチウムイオンの移動媒体である電解液を、可燃性のない固体に置き換えれば、発火のリスクや電解液の漏れがなく、かつ、正負極の間に固体が存在することから、セパレータを取り除くことができる。

固体であるがその内部でイオン移動が可能であるものを固体電解質、固体電解質を用いた電池を全固体電池と言う。電解液を不燃性の固体電解質に置き換えることで、発火リスクを低減し、内部構造を緻密化してエネルギー密度を高めるなど、電池としての性能を向上させることができる。特に車載用途の場合、発火リスクを大きく低減して、エネルギー密度を向上させる必要があるため、全固体電池が望まれる。現在、固体電解質として主に硫化物系と酸化物系があ

る。硫化物系固体電解質で良く知られているのが、$Li_{10}GeP_2S_{12}$（LGPS）である。硫化物系固体電解質においては、リチウムイオンの移動度が高く、リチウムイオン電池の電解液の導電率である10^{-2}S/cmオーダーに近い値が得られている。電解質の粒子と粒子の間の電気的な接触も、室温での加圧で十分に保つことができる。現在、トヨタ自動車が開発を進めている車載用全固体電池の電解質は硫化物系である [2]。ただ、硫化物系固体電解質は、空気中の水分との反応により、有毒な硫化水素を発生させるため、それらおよび全固体電池の製造はドライルームなど管理された環境で行う必要がある。また、電池のパッケージングもかなり堅牢なものとなる。

硫化物系で全固体電池が実現できれば、車載用リチウムイオン電池の開発が終わるわけではない。正負極材の性能が飛躍的に向上しない限りは、電池そのものの性能も大きくは向上しない。それゆえ、固体電解質の性能向上の他に、正負極材の性能向上も引き続き重要になる。

一方、酸化物系固体電解質として代表的なものの一つが、ガーネット型と言われる$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZO）である。酸化物系の導電率は、硫化物系と比較して、一桁から二桁低い。酸化物系の粒子は、硫化物系のものと比較して硬く、粒子同士の接触を確保しにくい。高温熱処理で粒子同士を接合する必要があり、それによりセル組み立て工程が複雑化する。一方、空気中でも安定であるという利点がある。ＴＤＫが製品化した小型の全固体電池（商品名：セラチャージ）では、酸化物系固体電解質が使用されている [3]。酸化物系にとって、その導電率を増加させるとともに、粒子同士の十分な接触をより簡易な方法で実現することが、技術課題となる。製造性および実用性の高い電池を実現する上では、酸化物系が有利であり、今後、10年のスパンでのその技術開発が進むと予測される。

（2）リサイクル

リチウムイオン電池の世界的な製造拡大が予測されている状況では、その構成材料をいかに確保するかが課題になる。特に、今後確保が難しいと言われているものが、正極材に使用されるリチウム、コバルト、ニッケルである。そのような状況において、使用済みのリチウムイオン電池から電極材料をリサイクルする取り組みが世界的に進んでいる。特に、電気自動車の導入が進んでいる北米、欧州、中国では、自動車メーカー、電池メーカー、材料・資源メーカーが一体となって、リチウムイオン電池の大規模なリサイクル工場を設置している。

使用済みリチウムイオン電池からの電極材料を回収する方法として、ダイレクトリサイクル法、乾式製錬法、湿式製錬法などがある。

ダイレクトリサイクル法は、電池を十分に放電して失活させてから、解体し、正極、負極、電解液を取り出し、材料をリサイクルする方法である。物質回収率が高い上、エネルギー消費が少なく、薬品の使用量が少ないという利点がある。しかし、電池の解体工程での感電や発火などのリスクがあること、電池の種類によって分解方法が違ってくることから手作業が多くなり、処理効率が低いといった点や、状態の良い電池が必要といった点が短所である。

乾式製錬法と湿式製錬法は、使用済みリチウムイオン電池を十分に失活させてから、粉砕、熱処理、粗選別して得られるブラックマスを出発原料とすることが多い。乾式製錬はブラックマスに対して還元剤とスラグ形成剤を添加して溶融するまで加熱し、スラグと溶融合金に分離する。スラグにはリチウムが含まれ、溶融合金にはコバルトとニッケルが含まれる。それらを再度精製して、正極材として再利用する。乾式

製錬は、簡単な前処理で、電池の種類の影響が小さいこと、湿式製錬より薬品の量が少ないことが利点である。一方、熱処理のため高エネルギープロセスとなる上、設備が大規模で、費用も高い。熱処理にともなって発生する有害物質の処理が必要といった短所もある。

湿式製錬はブラックマスを酸で溶解してから、その溶解液中で不純物除去や正極材成分の選択分離を行う方法である。酸溶解後に溶媒抽出法などで、コバルト、ニッケル、マンガンを分離して回収することが可能である。また、酸溶液中でコバルト、ニッケル、マンガンに残留させて、そのまま、水酸化物沈殿させ、正極材に直接転換可能な状態にすることもできる。乾式製錬と比較して、湿式製錬は低温で実行でき、低エネルギープロセスとなる。また、設備も小規模で良いといった利点がある。しかし、大量の水と薬品（酸、アルカリ、溶媒、抽出剤など）も必要であることから、廃水や薬品処理が必要であり、その分コストもかかる。複数種の前処理のため、作業者の技術に依存するといった短所もある。

使用済みリチウムイオン電池のリサイクルは、上述の三手法を単独で行うわけでなく、乾式製錬のあとで湿式製錬を実施する場合や、ブラックマスを経由せず、電池をそのまま溶融させた乾式製錬を行うなど、多くのバリエーションがある。

以上が正極材のリサイクルについてであるが、近年、負極材として使用される黒鉛のリサイクルについても関心が寄せられている。中国は世界最大の黒鉛の生産および輸出国であるが、最近､黒鉛の輸出規制をはじめている。それゆえ、これまでの比較的安価であり、供給に不安が少なかった黒鉛の改修ニーズが高まっている。ダイレクトリサイクル法以外では黒鉛の回収率が低く、その回収率の向上が今後の技術課題となる。

6　まとめ

本稿において、脱炭素社会で必須のデバイスとなるリチウムイオン電池の特性、構成材料や動作機構などについて説明した。構成材料や内部構造の改善や全固体電池の実現、持続的生産を目指したリサイクル技術の開発など、今後ともリチウムイオン電池は、蓄電池として中心的な製品となると予測される。電気自動車、家庭用から産業用の蓄電池など、より大型化したリチウムイオン電池が社会に受け入れられていく。蓄電装置導入や利用の際、本稿で述べたリチウムイオン電池に関する基礎知識と技術展望が、有益であることを願う次第である。

参考文献

[1] 2022年度版リチウムイオン電池市場の実態と将来展望 日本エコノミックセンター 2022
[2] トヨタ自動車株式会社HP
https://global.toyota/jp/newsroom/corporate/39898897.html
[3] TDK株式会社HP
https://www.tdk.com/ja/tech-mag/front_line/002