

リチウムイオン電池総論

吉野 彰

緒言

リチウムイオン電池は携帯電話, ノートパソコンなどの IT 機器の電源として広く用いられてきており, 更にこれからは電気自動車の電源, 蓄電システムなどへの用途展開が見込まれている。本稿ではリチウムイオン電池の概要, 開発経緯, 進化の歴史, 将来展望について述べ, このリチウムイオン電池技術を今後さらに発展させていくためには分析評価技術・解析力がいかに重要であるか, また今後の分析技術への期待について述べる。

1 リチウムイオン電池の概要

リチウムイオン電池とは“カーボン材料を負極活物質にし, リチウムイオン含有遷移金属酸化物 (LiCoO₂) を正極とする非水系二次電池”のことである。その作動原理は図 1 に示すように充電で正極材料 LiCoO₂ からリチウムイオンが脱離し, 負極材料カーボン (C) にリチウムイオンが吸蔵され, この電気化学的反応で電子が正極から負極に流れ込む。放電はこの逆反応となる。化学反応は一切伴わずイオンと電子のみが関与するという従来の電池とは異なる概念の二次電池である。

リチウムイオン電池の主な構成材料は表 1 に示すとおりである。これまでは主として LiCoO₂ や LiMn₂O₄ など Co 系, Mn 系の正極材料が用いられてきた。近年 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ などの三元系新規正極材料も用いられるようになってきている。何れもリチウムイオン含有遷移金属酸化物である。また, 近年オリビン系リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) のような非酸化物系の正極材料も開発され, 一部で実用化されている。負極材料は大半が黒鉛材料 (グラファイト) であるが一部では低結晶性のハードカーボンも用いられている。電解液は環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒に LiPF₆ や LiBF₄ などの電解質塩を溶解させたものが用いられている。リチウムイオン電池で高分子材料が用いられているのがセパレーターとバインダーである。また電解質の一部としても高分子材料が用いられている。

2 リチウムイオン電池の進化の歴史

2.1 リチウムイオン電池はこうして生まれた

二次電池は基本的に正極と負極の組み合わせにより決まる。1981 年に図 2 に示す導電性高分子ポリアセチレン

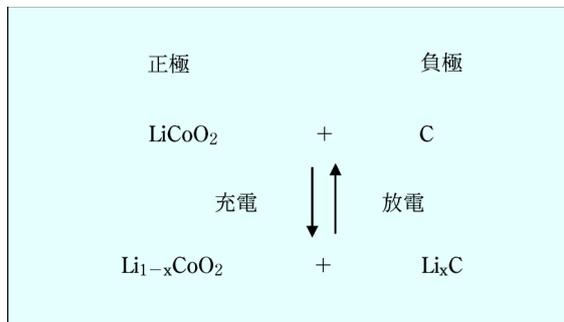


図 1 リチウムイオン電池の作動原理図

表 1 リチウムイオン電池の構成材料

	構成材料
正極材料	LiCoO ₂ , LiNiO ₂ , LiMn ₂ O ₄
負極材料	カーボン (グラファイト, ハードカーボン)
電解液溶媒	炭酸エチレン, 炭酸プロピレン, 炭酸ジメチル, 炭酸ジエチル
電解質塩	LiPF ₆ , LiBF ₄
セパレーター	ポリエチレン微多孔膜
バインダー	ポリビニリデンフルオライド, SB ラテックス
正極集電体	アルミ箔 (10-25 μ)
負極集電体	銅箔 (10-25 μ)

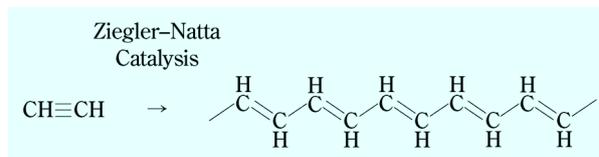


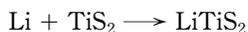
図 2 導電性高分子ポリアセチレンの構造

表 2 電池の分類とリチウムイオン電池の位置付け

	水系電解液	非水系有機電解液 (高エネルギー・高容量・高電圧)
一次電池 (再使用不可)	マンガン乾電池 アルカリ乾電池	金属リチウム一次電池
二次電池 (充電再使用可)	鉛電池 ニッケルカドミ電池 ニッケル水素電池	Li イオン電池

ンの研究に着手したのが研究の始まりであった¹⁾。このポリアセチレンは電気を通すプラスチックとして当時非常に注目されていた。私はこのポリアセチレンが有する機能の中で電気化学的ドーピングという現象、特にポリアセチレンの n 型ドーピングに着目し二次電池負極にしようと考えた。

その理由は当時の電池業界では非水系二次電池の新規な負極材料が求められていたからである。表 2 は電池の分類とリチウムイオン電池の位置付けを示したものである。これまで一次電池も二次電池も水系電解液が用いられていた。電池の小型軽量化を図る上で起電力を上げることが必須であったが水系電解液を用いる限り、水の電気分解電圧である 1.5 V 以上の起電力を得ることは原理的に不可能であった。この課題を解決するために非水系電解液が提案されていた。この非水系電解液を用いた一次電池の開発は比較的順調に進み、1970 年初めには商品化がなされ、一次電池については高起電力化と小型軽量化が実現されていた。当然、小型・軽量の非水系二次電池の商品化を目指した研究開発も盛んに行われていたが、その商品化はことごとく失敗していた。その理由は負極材料（金属リチウム）に問題があつて商品化を妨げていたのである。すなわち、非水系二次電池の商品化には金属リチウムに代わる新しい負極材料が求められていたという時代背景とポリアセチレンという新材料の有する機能を結び付けようとした。このあたりからポリアセチレンという材料研究から新型二次電池というデバイス研究に中身が変わっていった。研究を進めていくと期待どおり n 型ポリアセチレンは二次電池負極として面白そうな特性がわかってきて、正極と組み合わせて実際の二次電池としての特性を見ようということになった。しかし、ここで予想外の壁が待ち受けていた。ポリアセチレンと組み合わせべき正極材料が当時なかったのである。その理由は以下のとおりである。当時から多くの正極材料が提案されており、代表的な例は TiS_2 である。この TiS_2 を金属リチウム負極と組み合わせた場合は下式のように



充放電反応に必要なリチウムイオンは負極の金属リチウムから自動的に供給され、何の問題もなく二次電池として機能する。

しかしポリアセチレン (PA) と TiS_2 とを組み合わせると下式のように負極ポリアセチレンにはリチウムイオンが含まれていないので電池として機能しない。



当たり前の話である。大きな壁にぶちあたった。丁度その頃、Oxford 大学の J. B. Goodenough らが $LiCoO_2$ という新規な正極材料を見いだしたという論文を見つけ

た²⁾。当時の電池研究者は、この新規な正極材料の価値を評価しなかった。その理由は、金属リチウムを負極にするという常識があつたので、正極にリチウムイオンが入っていると逆にまずかつたのである。ポリアセチレンを負極にしようとしていた私にとって欲しかったのはリチウムイオンを含有した正極材であった。 $LiCoO_2$ はまさにそれに該当する正極材あつたのである。早速 $LiCoO_2$ を合成してポリアセチレン負極と組み合わせると下式のように見事に電池として機能した。



これが一つの発明の瞬間であつたと思う。1983 年のことである。その後負極はポリアセチレンから同じ π 電子化合物であるカーボンに変わって現在のリチウムイオン電池に発展していった。1985 年のことである。以上がリチウムイオン電池の開発経緯である。

2・2 リチウムイオン電池の進化の歴史

このような経緯で開発されたリチウムイオン電池は 1991 年にソニー、1992 年にエイ・ティーバッテリー（旭化成と東芝との合弁会社）により商品化された。1995 年から始まった IT 変革に伴うモバイル化という大きな社会ニーズに対し小型・軽量二次電池を提供するという使命を果たし、携帯電話、ノート PC 用などのモバイル機器の世界的普及に貢献してきた。その結果リチウムイオン電池市場も急成長し、図 3 に示すように、1 兆円を越す新規な世界市場を形成してきた。

このようにリチウムイオン電池は市場を広げつつ、多岐にわたる技術革新を実現してきた。例えば体積当たりのエネルギー密度は商品化当初は 200 Wh/L 程度であったが、現在では 600 Wh/L 近くまで向上し、約 3 倍に高まった。このエネルギー密度の向上はモバイル機器の電源の更なる小型・軽量化を実現してきた。図 4 はその軌跡を示したものである。このエネルギー密度向上の背景には種々の材料、特に負極カーボン材料の改良が大きな貢献をしてきた。

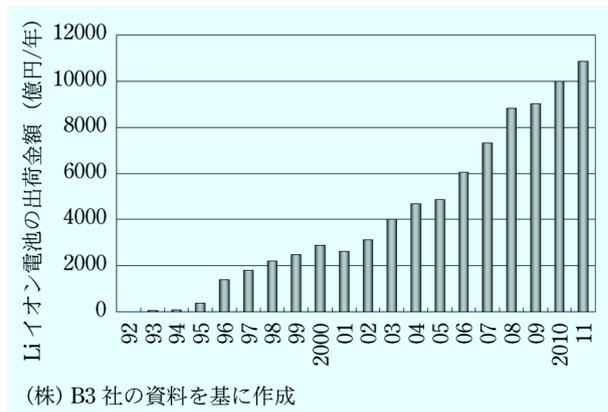
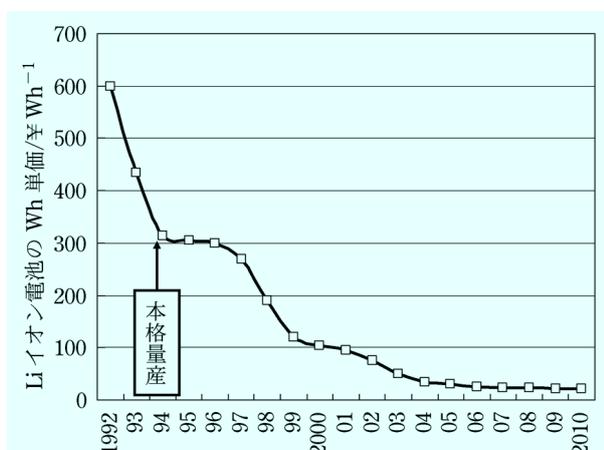


図 3 リチウムイオン電池の市場規模推移



図4 リチウムイオン電池の体積エネルギー密度向上推移



(株) B3 社の資料を基に作成

図5 リチウムイオン電池の Wh 単価の推移

リチウムイオン電池の低価格化を実現してきたことも進化の中で重要な点である。エネルギー密度が3倍になったことは同じ容量の電池であれば、コスト (Wh 単価) は自動的に約 1/3 になることを意味する。さらに、材料の特性改善やコスト低減を進めることで Wh 当たりの単価は劇的に低減している。コスト低減を成し遂げたのは、前記エネルギー密度の向上に加え材料単価のコストダウン、生産性の向上と歩留まり向上などの積み重ねである。図5に Wh 単価の推移を示す。図5に示されるように、1 Wh 当たり約 20 円という価格は電気自動車や蓄電システムといったこれからの用途分野において充分実用的な価格体系であると言える。

3 将来展望

図6はリチウムイオン電池関連特許の公開特許件数の推移を示す。公開件数を見ると1995年頃から急激に件数が増え、2002年頃に第一のピークを迎える。その後数年間、出願件数が減少するが、2006年頃からまた件数が急激に増え、その上昇は現在も続いている。図6は何を意味するのだろうか。2002年を頂点とする第一の波は明らかにIT変革の軌跡を示している。1995年から始まったIT変革の進行とともにリチウムイオン電池の市場が拡大し、それが研究開発活動を活発化につながり、その成果が特許出願に結びついたのである。今、このIT変革に続き次の大きな変革が始まっていることが図6から読み取れる。この第二の波が示唆する次の変革がどのような未来社会につながっていくのか今は誰にもわからない。ただ言えることはIT変革のアイテムが information であったのに対し、次の変革のアイテムが環境・エネルギーであることだけは間違いない。従って

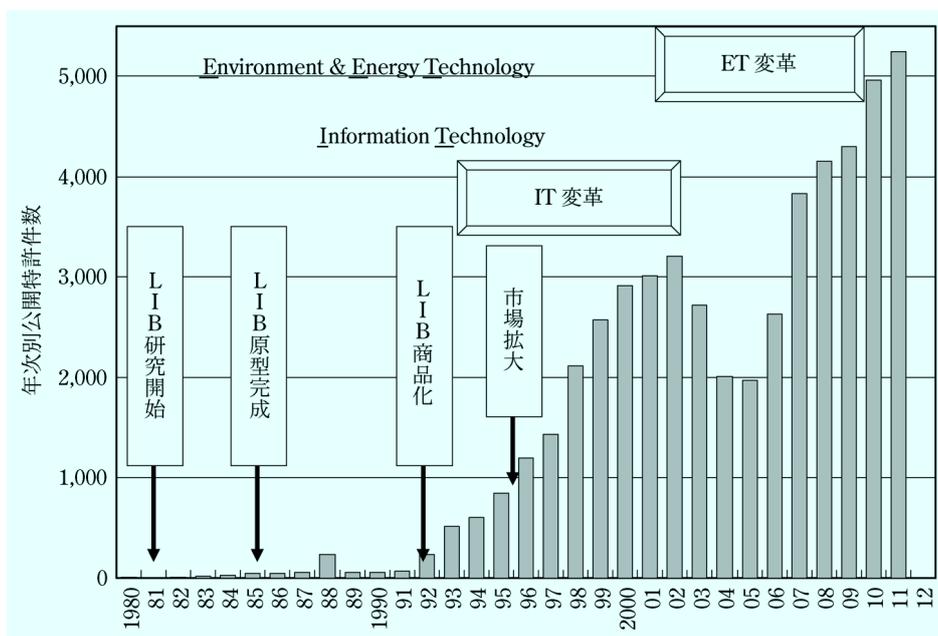


図6 リチウムイオン電池関連特許件数推移と第二の波

次の変革をET変革 (environment & energy technology innovation) と名づける。

従来のIT市場対象が小型リチウムイオン電池であったのに対し、このET市場の場合は中・大型リチウムイオン電池が対象となるであろう。その先陣を切る動きが電気自動車 (electric vehicle, EV) であり蓄電システム (energy storage system) といった市場分野で見られる。EVに関しては、これまで下記3種のEVが検討されてきている。

1) HEV (hybrid electric vehicle)

プリウスに代表されるようなエンジン主体で電池とモーターで発進時のアシストとブレーキング時のエネルギー回生を行うことにより燃費効率の改善を実現したハイブリッド車。搭載電池が小さいのでEV走行できる距離は数kmと短い。

2) PHEV (plug-in hybrid electric vehicle)

HEVよりも大きな電池を搭載し、EV走行距離を20~40kmにして、市街地はEV走行できるというコンセプトのハイブリッド車。電池は商用電力からも充電できるようになっていることからplug-inと呼ばれている。

3) BEV (battery electric vehicle)

エンジンは搭載しないで100%電池とモーターで走る電気自動車。これまでBEVは課題が多く実用化はずっと先のものと見られていたが、リチウムイオン電池のエネルギー密度向上と低コスト化により実用化がかなり前倒しの方向で進んできている。

これら3種類のEVが今後、どのように普及していくかについては種々の予測がなされているが図7にその一例を示す。

この予測によれば2018年には全自動車生産台数の約10%がいずれかの方式のEVということになる。HEV, PHEV, BEVという3種類のEVが同時並行で商品化が進められており、未来の社会の一角が垣間見える。但し、EVの動きはあくまでET社会のごく一部であり革新的発電技術、革新的電力伝送技術、革新的エネル

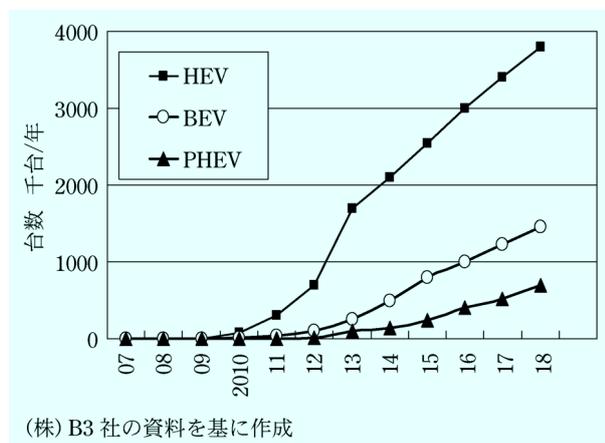


図7 HEV, PHEV, BEVの普及予測

ギー変換技術などが実用化されET社会を構築しているであろう。

4 分析評価技術・解析力の重要性と今後の分析技術への期待

これまでのリチウムイオン電池の進化の中で、分析評価技術・解析技術は大きな役割を果たしてきた。個々の解析技術の詳細については各章で述べられると思うので、ここではリチウムイオン電池の解析の特徴と難しい点、高性能化につながるエピソード、待ち望まれている解析技術について述べる。

4.1 リチウムイオン電池の解析の特徴と難しい点

リチウムイオン電池の解析の特徴と難しい点は以下のとおりである。

① 大気非暴露

リチウムイオン電池は電池缶内という大気から遮断された環境下で作動している。従って、実際の電池の中の物質を生きた状態で解析しようとする大気非暴露という手法が必須となる。

② in-situ 解析

リチウムイオン電池で最も知りたいことは充放電中で起こっている現象である。従って、充放電しながら解析するというin-situ技術が必要となる。

③ ナノオーダーの解析

リチウムイオン電池では正極または負極表面と電解液との界面が非常に重要である。この界面にはSEI (solid electrolyte insulator) というナノオーダーの層が形成されており、そのSEI構造が電池特性と密接に関連している。従って、ナノオーダーの解析が必要になることが多い。

④ 電気化学的特性との接点

リチウムイオン電池は電気的現象と化学的現象が同時に起こることにより動いている。従って、電気的現象と化学的現象を同時に解析できる手法が要求される。

このようにリチウムイオン電池の解析には固有の手法が必要とされ、通常の解析技術以上の高度な技術が要求される。

4.2 高性能化につながるエピソード

リチウムイオン電池技術の中で最も重要な点の一つが初充電時に負極表面に形成されるSEIと称されるナノレベルの薄膜の役割である。このSEIはリチウムイオン電池が登場する以前から知られていた概念で1979年にE. Peledにより提唱されていた³⁾。当時は金属リチウムを負極とした一次電池の研究が盛んであり、電解液と金属リチウムが接触した瞬間に金属リチウム表面にSEIが形成され安定化するという考え方であり、そのSEIの形成成分は炭酸リチウム、フッ化リチウム、酸化

リチウムなどの無機物であるとされていた。当時の解析技術ではそれ以上の同定はできていなかった。解析が困難であった理由はナノレベルの解析ができなかったことと、SEIが大気中では非常に不安定で大気非暴露解析という当時にはない解析技術が必要だったという点にあった。

リチウムイオン電池においてもこのSEIが重要であることは開発の初期から認識されていた¹⁾。リチウムイオン電池の場合には初充電時に負極の電位が約0.5 V近辺に到達すると負極表面で電解液の還元分解が始まる。この還元分解生成物がSEIとして負極表面に形成される。解析技術の進歩とともに、このSEIの本当の姿が明らかにされてきた。AFMでの解析からSEI層は70~100 nmの厚みであり、XPSでの解析からSEI層が二重構造を有しており、最内部（カーボン表面に接している部分）は炭酸リチウム、フッ化リチウム、酸化リチウムなどからなる厚みが1.5~2.0 nmの無機物層で、その外層はリチウムイオンを含む有機物層であることが明らかにされてきた。こうした解析技術の進歩により機能性電解液という新しい技術が生まれてきた。機能性電解液技術とは電解液に0.1~5重量%の比率でSEIを形成する第三成分（添加剤）を加えることにより、SEIの有機物層を制御するものである。この機能性電解液技術によりリチウムイオン電池の性能は飛躍的に向上した。種々の添加剤が検討され、現在市販の電解液には各社各様の複数の添加剤が配合されている。その添加剤の一例としてビニレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,3-プロパンサルトルン、エチレンサルファイト、フマロニトリル、フルオロベンゼン、ピフェニル、シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

このようにリチウムイオン電池の技術向上の背景には解析技術の大きな貢献があった。

4.3 待ち望まれている解析技術

次に今後待ち望まれている解析技術について述べた

い。一つ期待したいのは高温下で瞬間的に起こる現象の解析技術である。最近リチウムイオン電池の安全性が話題になっているのはご存じのとおりである。リチウムイオン電池はなんらかの理由で220~230℃の温度領域にまで過熱を受けると熱暴走という一気に500℃以上の激しい発煙を伴う暴走反応を起こす。残念ながら220~230℃の温度領域で起こる現象を解明できる解析技術は現在はない。この熱暴走で起こっている現象が解明されると熱暴走抑制技術につながり、リチウムイオン電池の大きな技術革新が生まれるはずである。

おわりに

リチウムイオン電池はこれまでのIT機器の電源としての重要な役割を果たすと同時に、これからは電気自動車、エネルギー貯蔵システムなどの資源・環境・エネルギー問題の解決策の一つとしてより重要な使命を果たさなければならない。そのためにはリチウムイオン電池技術のさらなる進歩が必要である。この技術進歩には高度な解析技術が必須であり、解析技術が将来のリチウムイオン電池技術の進歩に大きな貢献をしていくことを期待したい。

文 献

- 1) 吉野 彰, 大塚健司, 中島孝之, 小山 章, 中條 聡: 日本化学会誌, **2000**, No. 8, 523.
- 2) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough: *Materials Research Bulletin*, **15**, 783 (1980).
- 3) E. Peled: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).



吉野 彰 (Akira YOSHINO)

旭化成(株)吉野研究室 (〒416-8501 静岡県富士市鮫島2-1)。京都大学大学院工学研究科石油化学専攻修士課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》リチウムイオン電池の将来技術開発。《主な著書》“リチウムイオン電池物語”(シーエムシー出版)。《趣味》テニス, ゴルフ。
E-mail: yoshino.ab@om.asahi-kasei.co.jp