



# リチウムイオン電池の基本構成とその特長

辰巳 国昭 (独立行政法人産業技術総合研究所)

## 1. はじめに

1800年にボルタ (Volta) によって発明された化学電池 (この時は厚紙・皮革に塩水若しくは灰汁を浸漬し、その両面を異種金属ではさんだ対) は、充電できない一次電池ではあったが、この発明によってさまざまな一次電池や蓄電池、燃料電池などに繋がる電池の歴史が始まった。そして、ボルタ電池から約半世紀を経た 1859年に、プランテ (Planté) は充電により再び放電できる蓄電池 (鉛蓄電池) を初めて発明した。ここに、私たちは連続的に放電しても電圧変動の小さい蓄電デバイスを手にする。しかし、石油燃料の持つ高い比エネルギー (ガソリンの燃焼エネルギーは約 44 MJ/kg, 約 12,000 Wh/kg) と比較すると、鉛蓄電池の比エネルギー (35 Wh/kg) は格段に低い。

もちろん、石油燃料の体積当たり若しくは質量当たりの燃焼エネルギーには、酸化剤である酸素の体積や質量を含まないことや、蓄電池の反応系が極めて可逆性の高い酸化還元反応系であることから、反応エネルギー的には自ずと違いがある。しかし、電気自動車の運動性能をガソリン自動車に近づけるためには蓄電池がボトルネックであり、エネルギー密度及び出力密度の点で格段に高い蓄電池が求められてきた。

本稿では、ハイブリッド自動車や電気自動車、プラグインハイブリッド車用電池として注目される、現在もっともエネルギー密度の高い蓄電池であるリチウムイオン電池の原理とその特徴などについて概説する。

## 2. 電池の発電原理

電池は図 1 に示すように、酸化剤と還元剤を電子とイオンを仲立ちとして反応させ、そのときに放出されるギブズ (Gibbs) の自由エネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムである。定温過程のエネルギー変換であるので熱機関のようなカルノー (Carnot) の制約を受けず変換効率は高くなる。電池には使い切ってしまうと再充電できない若しくは再充電の効率が低いため廃棄される一次電池と、放電した後充電して再放電が可能な二次電池 (蓄電池) がある。電池の放電では、正極で酸化剤  $Ox_1$  が電子を受け取ることで還元されて  $Red_2$  になり、負極で還元剤  $Red_1$  が電子を放出して酸化されて  $Ox_2$  になる。

## 3. リチウムイオン電池誕生までの黎明期

### 3.1. 金属リチウムの蓄電池負極として課題

金属リチウムは、元素中最も低い電位を示し ( $-3.03\text{ V vs. 標準水素極}$ ) かつ金属元素中で単位電気量当たりの質量が最も小さいといった、負極として潜在的にたいへん優れた特徴を持つ。1970年代に日本においてフッ化カーボン ( $(C_xF)_n$ ) を正極として、高電圧・高エネルギー密度のリチウム一次電池が世界で初めて民生用電池として実用化された。

金属リチウム負極の放電反応 (酸化) で溶解したリチウムイオン ( $Li^+$ ) は充電反応 (還元) によって金属リチウムに戻るため、金属リチウム極は潜在的に蓄電池負極となり得る。ところが、リチウムイオンの還元反応により析出する金属リチウムが樹枝状 (デンドライト; 図 2) に析出することは、蓄電池負極として、充放電効率、サイクル寿命、そして信頼性・安全性の点で致命的な問題であった。

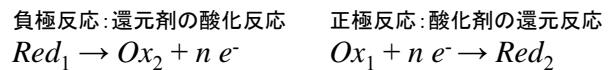
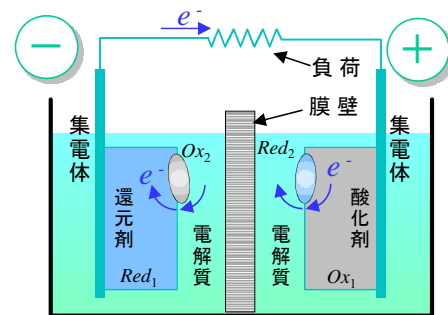


図 1. 電池の構成と放電時の電極反応

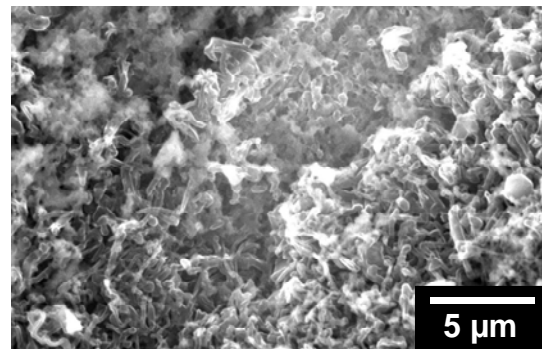


図 2. Li 極の充電時に生成するデンドライト状 Li

### 3.2. リチウムイオン挿入負極

金属リチウムのデンドライト析出を抑制する研究と平行して、リチウムイオンを自らの宿主構造中に取り込む（このような反応をトポ化学反応 (topochemical reaction) と呼ぶ）宿主化合物を代替負極に用いる研究が1980年頃より台頭してきた。例えば1978年にはマーフィー (Murphy) が、さまざまな酸化物へのリチウムイオンの電気化学的なトポ化学反応の起電力を報告した<sup>1)</sup>。その2年後の1980年にラツァリ (Lazzari) とスコロザティ (Scrosati) は、マーフィーの報告において、酸化タングステン (WO<sub>2</sub>) が比較的低い電位 (0.5 ~ 1.1 V vs. 金属Li極) を示すことに注目し、Li<sup>+</sup>を電気化学的なトポ化学反応で挿入したLi<sub>x</sub>WO<sub>2</sub>を負極として、同じく電気化学的なトポ化学反応によって自らの層状構造にLi<sup>+</sup>を可逆的なインターカレーション反応<sup>2)</sup>を示す正極として1976年に見出されていたTiS<sub>2</sub>を正極とした、すなわち両極がトポ化学反応である電池を発案した<sup>3)</sup>。この電池は、両極がLi<sup>+</sup>のトポ化学反応を利用する電池であり、後述するように現在のリチウムイオン電池の原型である。

### 3.3 炭素負極の発展

リチウム電池の研究でトポ化学反応型の電極材料の研究が盛んになり始めた1970年代後半に、時をほぼ同じくして、炭素材料とリチウムの反応に関しても重要な発見がなされている。1975年に黒鉛がリチウムを自らの層間内に取り込みインターカレーション化合物を形成することが報告され<sup>4)</sup>、この黒鉛層間へのリチウムのトポ化学的な挿入/放出をリチウム二次電池の負極として用いる発明は、世界に先駆けて1981年に三洋電機の池田らによって行われた<sup>5)</sup>。

また、1985~6年に旭化成工業の吉野らは炭素負極<sup>6)</sup>を、1988年にはソニーの原田は粒状コークス<sup>7)</sup>を負極に用いるリチウム二次電池の特許を出願している。特に、黒鉛以外の比較的結晶性の低い炭素材料もサイクル寿命の長い負極となることが報告されている<sup>8,9)</sup>。

## 4. リチウムイオン電池の基本原理解

金属リチウム極の蓄電池負極としての課題を解決するために、Li<sup>+</sup>をトポ化学反応で挿入・放出しうる宿主化合物を負極に用いるというアイデアのもと、炭素材料が金属リチウム極に近い電位を示し、かつ充放電にともなう結晶の可逆性がたいへん高いことから、負極用宿主化合物として炭素材料の可能性は高まった。しかし、炭素材料にリチウムが挿入された状態は充電状態であり、この状態で電池の製造を行うことは難度が高い。

そこで、電池製造時には、放電状態、すなわち正極側にリチウムを含有する化合物の探索が行われ、これもトポ化学反応系の化合物として1980年にグッドイナフ (Goodenough) らによってリチウム二次電池正極としての可能性が指摘<sup>10)</sup>されていたコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) を正極に採用するこ

とで、高電圧 (3.6 V) かつ従来の蓄電池よりも高いエネルギー密度を持つ蓄電池が1991年にソニーによって実用化された。この電池は、金属リチウムが電池系内に現れずに動作しうることから、リチウムイオン二次電池と名付けられて商品化されたが、ソニーはこの名称を一般化するために登録商標化することを控えたことから<sup>11)</sup>、リチウムイオン電池 (lithium-ion battery) の呼称は当該電池システムを現す一般的な技術用語ともなっている。式(1)および(2)、(3)にリチウムイオン電池正極 (LiCoO<sub>2</sub>) および負極 (炭素材料若しくは黒鉛)、全電池反応を示す。式(1)~(3)は、左から右に充電反応を示している。

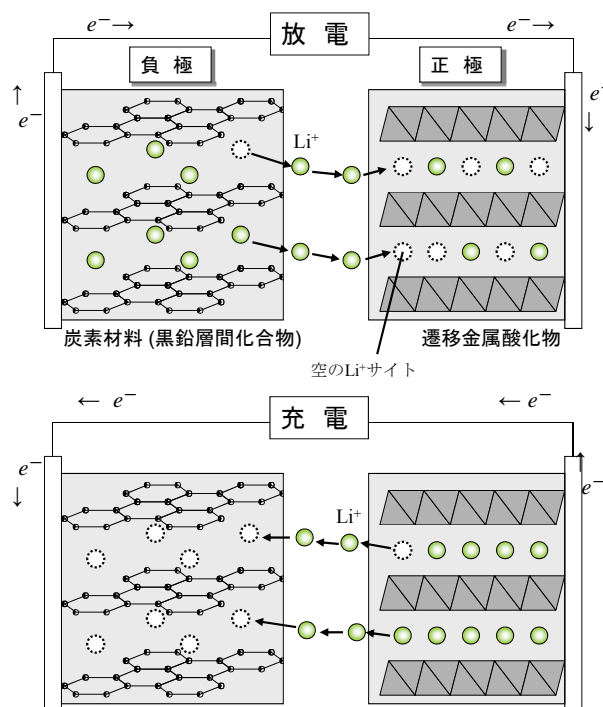
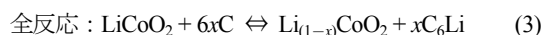
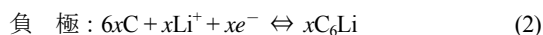


図3. リチウムイオン電池の原理模式図

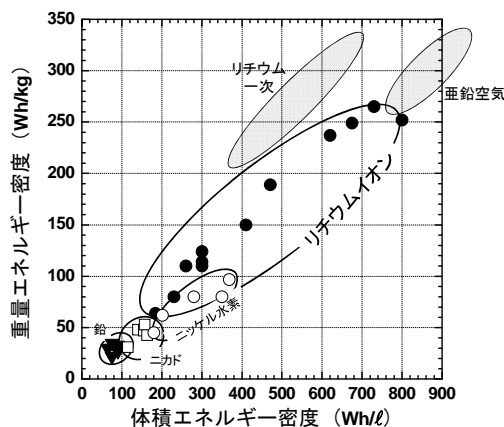


図4. 各種民生用小形単電池のエネルギー密度比較

全電池反応式(式(3))に示すように、可逆電池反応は負極・正極の間を $\text{Li}^+$ が往復するのみで、電解液は電極反応に必要なではない(図3)。このような電池系は活物質となるイオン種が両極間を往復するイメージが、前後に揺れるロッキングチェアに似ていることから、ロッキングチェア型電池とも呼ばれる(その他にもスイング型やシャトルコック型などの呼称もある)。

このロッキングチェア型電池としては、リチウムイオン電池だけでなく、ナトリウム-硫黄電池なども含まれるが、電解液(電解質)は $\text{Li}^+$ や $\text{Na}^+$ を伝導する機能さえ持てばよく、鉛蓄電池において硫酸水溶液電解液も電極反応を担う形式と大きく異なる。ロッキングチェア型電池では、電解質を信頼性の観点などで必要最小限に絞り、電池系内を極力電極活物質で充填する設計が可能であり、高容量化に適した形式である(図4)。

#### 5. リチウムイオン電池の特徴

前項で述べた基本構成からなるリチウムイオン電池は、①高いエネルギー密度・出力密度、②高い電池電圧、③高い充放電エネルギー効率、④低い自己放電率、⑤残容量があっても充電が可能(メモリー効果がない)といったたいへん優れた特長を持ち、特に①～③については現存する二次電池の中でリチウムイオン電池は最も高い特性を示す。

また、電気自動車用途に向けた実証電池として、ニューサンシャイン計画-分散型電池電力貯蔵技術開発(LIBESプロジェクト、1992～2001年度)で3kWh級リチウムイオン電池モジュール(100Ah級単電池を8～10本組み合わせた電池モジュール)が開発された<sup>12)</sup>。これらの電池では、負極に黒鉛、正極にスピネル構造のマンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )若しくはニッケルコバルト酸リチウム( $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ )を用いており、これらの組み合わせによるリチウムイオン電池で3kWh級クラスでの実証電池としては、このプロジェクトで開発された比エネルギー値150Wh/kgが今なおチャンピオン値であり、一つのベンチマークであると言える。

他方、出力を重視したリチウムイオン電池モジュールとしては、LIBESプロジェクトの後に5年間のNEDOプロジェクトとして実施された燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発<sup>13)</sup>において、負極にハードカーボン、正極にはスピネル構造のマンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )若しくはニッケルコバルト酸リチウム( $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ )、マンガンニッケルコバルト酸リチウム( $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ )を用いた3kWh級モデルモジュールの実証が行われた。比エネルギーとしてはLIBESプロジェクトの約半分の70Wh/kgであるものの、比出力はハイブリッド自動車用ニッケル水素電池の1.3kW/kgを遙かに超える2kW/kgを実証し、リチウムイオン電池に於いても電池設計によって十分高出力型電池を実現することが明らかにされた。

#### 6. おわりに

本稿では、リチウムイオン電池の原理および特徴について紹介した。リチウムイオン電池は、鉛蓄電池やナトリウム-硫黄電池が電極活物質の化合物が決まっている電池系とは大きく異なり、正極・負極とも多様な材料系の可能性が存在する。特に、負極については、リチウムを取り込むホスト化合物を用いることから、炭素負極の他、リチウムと金属間化合物を形成する系などが検討されており、今後、ますますの発展が期待される電池系である。

#### 参考文献

- (1) D. W. Murphy et al.: Topochemical reactions of rutile related structures with lithium, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 13, pp. 1395-1402 (1978).
- (2) トポ化学反応のうち、特に、層状構造を持つ化合物をホストとしてゲストである挿入化学種を層間に取り込む反応をインターカレーション反応と呼ぶ。
- (3) M. Lazzari et al.: A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, pp. 773-4 (1980).
- (4) D. Guerard et al.: Intercalation of Lithium into Graphite and Other Carbons, *Carbon*, Vol. 13, pp. 337-345 (1975).
- (5) 池田 宏之助ほか: 再充電可能なリチウム電池, 日本国特許 1769661 (出願 1981).
- (6) 吉野 彰ほか: 二次電池, 日本国特許 2668678 (出願 1986).
- (7) 原田 普: 二次電池, 日本国特許 2621294 (出願 1988).
- (8) R. Kanno et al.: Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells, *J. Power Sources*, 26, 535 (1989)
- (9) M. Mohri et al.: Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode, *J. Power Sources*, 26, 545 (1989).
- (10) K. Mizushima et al.: A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 783-9 (1980).
- (11) 電気化学会電池技術委員会: 電池ハンドブック, pp. 370-4, オーム社 (2010).
- (12) 「『分散型電池電力貯蔵技術開発』事後評価報告書(平成15年2月)」, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) (2003).
- (13) 「『燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発』事後評価報告書(平成20年3月)」, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) (2007).