

— 総合論文 —

リチウムイオン二次電池の開発と最近の技術動向

(1999年11月26日受理)

吉野 彰^{*}・大塚健司[†]・中島孝之[†]・小山 章[†]・中條 聡[†]

携帯電話, ノートパソコン, カムコーダー等の電源として広く用いられているリチウムイオン二次電池の開発経緯と技術動向について述べる. 導電性高分子ポリアセチレンの研究がこのリチウムイオン二次電池の開発の原点であった. ポリアセチレンを二次電池の負極に用いようとの試みが炭素質材料負極へと展開し, はば同時期に見いだされた正極材料であるリチウムイオン含有金属酸化物 LiCoO_2 と組み合わせられ, 現在のリチウムイオン二次電池が完成した. 商品化されて以降の電池特性の改良, 特に容量の向上は著しく, 現在では商品化当初の約2倍になっている. この容量向上は主として負極炭素質材料の改良により達成されてきた. この背景には π 電子化学という新しい学問領域の進歩があり, 次々に新しい炭素質材料が開発されてきた.

今後, これらの改良開発によりリチウムイオン二次電池の特性はさらに改善されていくものと思われる.

1 緒 言

リチウムイオン二次電池はノートパソコン, 携帯電話, カムコーダー等のポータブル電子機器の電源として開発・商品化された新型二次電池であり, 世に出てはや7年が経った. その売上は Fig. 1 に示すように商品化以降急激に伸びてきており, 1998年度には2500億円近い規模に達し, 従来のニッカド電池(Ni-Cd), ニッケル水素電池(Ni-MH)に代わり文字通り小型民生用二次電池の中心的存在となってきた.

このリチウムイオン二次電池は日本で開発され, 商品化された純国産の技術であり, 現在もその生産のほぼすべては日本で行われている. このリチウムイオン二次電池の開発経緯と最近の技術動向について述べ, さらに負極炭素質材料の特性と電池容量との関係について考察したい.

2 リチウムイオン二次電池の基本構成と特徴

2.1 リチウムイオン二次電池の基本構成

リチウムイオン二次電池の定義としては「リチウムイオンを吸

本総合論文は日本化学会平成10年度(第47回)化学技術賞受賞業績内容に対し, まとめたものです. なお, 受賞業績および受賞者は下記のとおりです.

業 績: リチウムイオン二次電池の開発

受賞者: 吉野 彰・大塚健司・小山 章・中島孝之・中條 聡

旭化成工業株式会社リチウムイオン二次電池事業推進グループ, 130-6591 東京都墨田区錦糸 3-2-1 アルカイースト17F

[†] 現在 株式会社エイ・ティーバッテリー, 140-0002 東京都品川区東品川 4-10-27

蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い, リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いたトポ化学反応原理に基づく非水系二次電池」というのが一般的である. 広義には, 負極として炭素質材料以外のものを用いる場合も含めることがある. トポ化学反応とは化学的な反応を伴わず, ホスト分子等にゲスト分子, ゲストイオン等が出入りする現象である. リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いるため, 種々の構造の炭素質材料が開発されている. また, 正極活物質としての「リチウムイオン含有金属酸化物」としては, 大半の製品では LiCoO_2 が用いられている. その電池反応式は Fig. 2 に示す通りであり, 充電により LiCoO_2 に含有されているリチウムイオンが脱離し, 負極の炭素質材料に吸蔵される. 逆に放電では負極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離し, 正極に再び戻っていく. この反応の繰り返しにより充放電が行

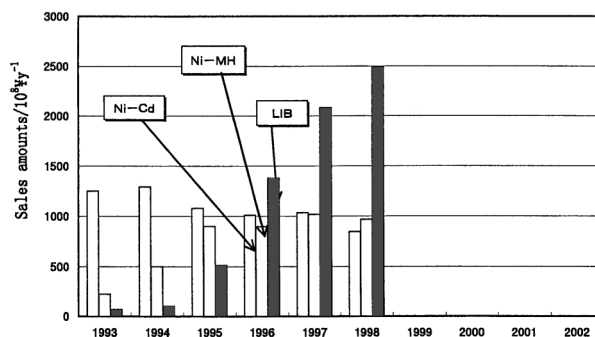


Fig. 1 Annual sales amounts of secondary batteries in Japan.

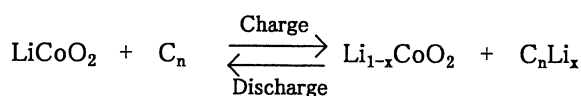
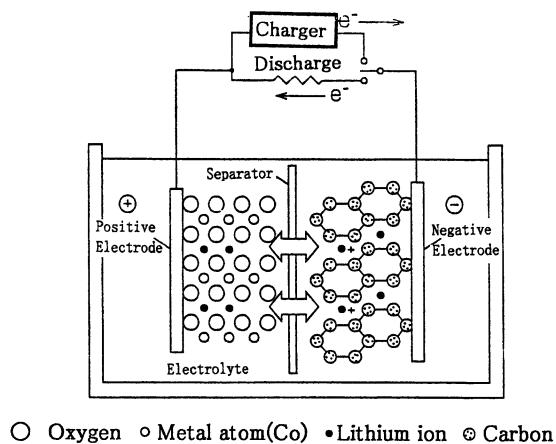


Fig. 2 Reaction scheme of lithium ion battery.

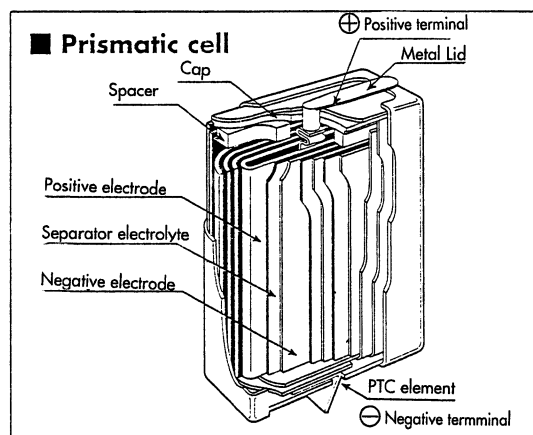
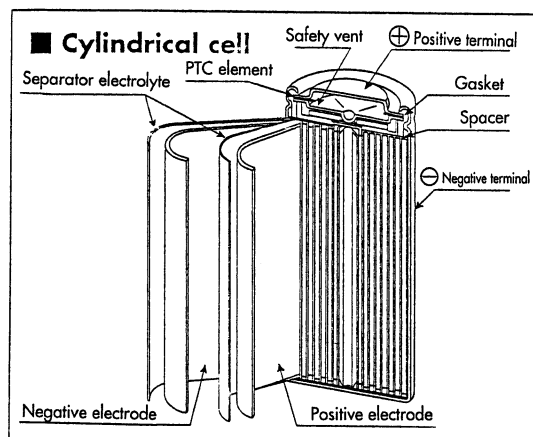


Fig. 3 Cell structure of lithium ion battery.

Table 1 Materials used for lithium ion batteries

Positive active material	LiCoO ₂ (LiNiO ₂ , LiMn ₂ O ₄)
Negative active material	Carbonaceous material
Electrolyte solvent	Propylene carbonate, Ethylene carbonate
	Dimethyl carbonate, Diethyl carbonate
Electrolyte salt	LiBF ₄ , LiPF ₆
Separator	Microporous film of polyolefin
Current collector	Al foil, Cu foil
Binder	PVDF, PTFE, SBR

われる。

リチウムイオン二次電池の電池構造は Fig. 3 に示す通り、円筒型と角型とがありいずれも正負電極がセパレーターを介して巻かれたコイル状構造となっている。正負電極は集電体も兼ねた金属はくはく正負活物質が塗布されており、通常正極集電体として Al はくが、負極集電体として Cu はくが用いられている。

Table 1 はリチウムイオン二次電池を構成する主な材料を示したものである。正負極材料以外にセパレーター、電解液、集電体等の材料が使われており、各々が重要な役割を果たしている。

2.2 リチウムイオン二次電池の特徴

リチウムイオン二次電池は下記の特徴を有している。

- ①エネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能である。
- ②4 V 以上の高い起電力を有する。
- ③大電流放電が可能。
- ④自己放電が小さい。
- ⑤鉛、カドミウム等の有害物質を含まない。
- ⑥メモリー効果(電池を使いきらないで次の充電をすると放電容量が下がってくる現象)がない。

以上の多くの特徴を有しているが、何よりも従来の二次電池に比べエネルギー密度が高いことが、これほどまでに急速に普及してきた理由である。

Fig. 4 は現在のリチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度 (W h/L) と重量エネルギー密度 (W h/kg) を他の二次電池と比較したものである。また、Fig. 5 はリチウムイオン二次電池が初め

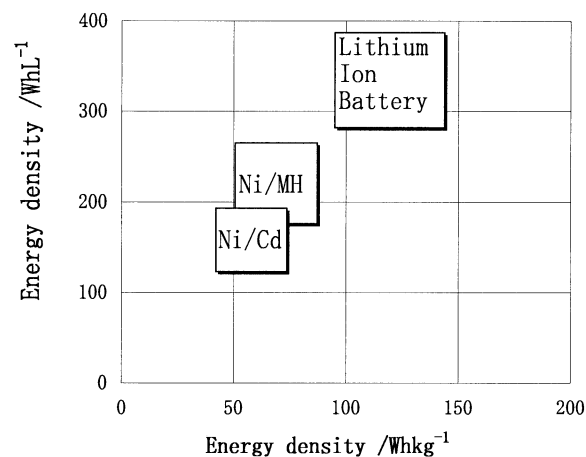


Fig. 4 Energy density of lithium ion battery.

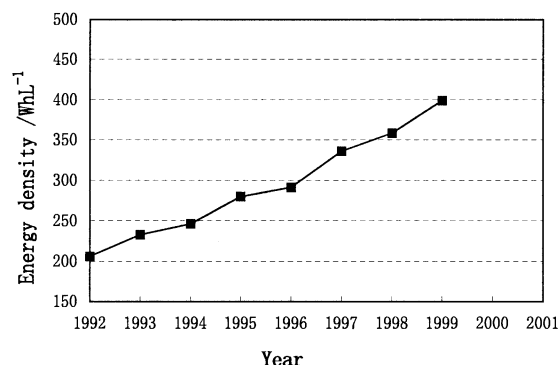
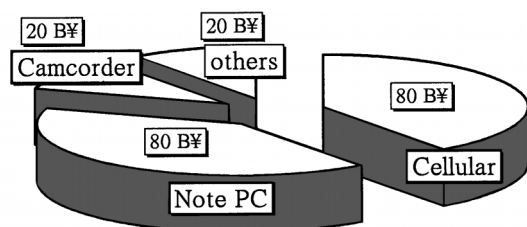


Fig. 5 Increase in energy density of lithium ion batteries.

Fig. 6 Uses of lithium ion battery in 1997 (BY=10⁹ yen).

て世の中に登場した1992年以降, 現在に至るまでのエネルギー密度向上の推移を示したものである。このエネルギー密度の向上には, 後述する負極炭素質材料の改良等が大きく貢献してきた。

Fig. 6はリチウムイオン二次電池の用途別売上高を示すものであり, 携帯電話, ノート型パソコン, カムコーダー等が主用途となっている。

3 リチウムイオン二次電池の開発経緯

3.1 新型二次電池開発のこれまでの流れ

通常の化学電池では起電力を発生させる正負極活性物質とこれらの電気化学的反応を進行させ, イオンのやりとりを行う電解液が必要である。Table 2はこれまで商品化された電池を電解液の観点から分類したものである。この表から明らかなように, これまでの電池の主流は一次電池ではマンガン乾電池, アルカリマンガン電池, 銀電池等の水系電解液を用いたものが大半であり, また, 二次電池でも鉛二次電池, ニッケルカドミウム二次電池, ニッケル水素二次電池等水系電解液を用いたものが大半であった。これらに対し電解液として水系を用いない電池が非水系電池と称される。これらの非水系電池の中には無機溶剤を用いたものもあるが, 有機溶媒に電解質を溶解した有機電解液を用いたものが一般に非水系電池と呼ばれている。プロピレンカーボネート等の非プロトン性極性溶剤は過塩素酸リチウムのような電解質を良く溶かし, その溶液は高いイオン伝導性を示す。

電池に蓄えられるエネルギー(W h)は電池が放電することができる電流量(A h)と電池が放電するときの電圧(V)の積により決まる。したがって電池が示す電圧(起電力)は正負極活性物質の選択により決まるが, 当然のことながら電解液の電気分解電圧によ

Table 2 Classification of batteries

	Aqueous electrolyte	Nonaqueous electrolyte
Primary	Zinc/Manganese Alkali Manganese Zinc/Silver oxide Zinc/Air	Lithium metal battery
Secondary	Lead Acid Nickel/Cadmium Nickel/Metal hydride	Lithium ion battery

り, その起電力の上限は規制される。したがって, 水系電池の場合は水の電気分解電圧(1–2 V)以上の起電力を得ることは原理的に不可能である。

これに対し, 有機電解液の電気分解電圧は水系電池に比べはるかに高く, 系を選べば4–5 Vの範囲でも使用可能である。有機電解液を用いることにより電圧が3倍近くなれば, 前記の通り電池のエネルギー密度は3倍となることから, 高エネルギー密度電池として注目され, 古くから研究がなされてきた。すなわち, 高電圧の電池を得ようとすれば水系の電解液ではなく, 非水系電解液の使用が不可避であった。非水系電解液は上記の通り高いイオン伝導性を示すものの, 水系電解液に比べれば低く, 実用化には電池の内部抵抗を小さくする電極構造, 電池構造等の改良も必要であった。最初にこうした有機電解液を用いた電池の提案がなされたのは1950年代の終わり頃であり, その後NASAをはじめ, 世界の機関で精力的に研究が進められた。こうした努力の成果が実り, 1970年代の初めに商品化された。これがTable 2に示す「リチウム一次電池」である。このリチウム一次電池の負極活性物質としては金属リチウムが用いられ, 正極活性物質としては二酸化マンガン, フッ化カーボン等が用いられている。このリチウム一次電池は従来の乾電池に比べ放電容量が数倍大きく, しかも3 V以上の起電力を有しており, 特に長い電池寿命が要求される用途や高い電圧が要求される用途に用いられるようになった。現在でもカメラ用の電源やメモリーバックアップ用の電源として広く使用されている。

金属リチウムは $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+$ の酸化反応と $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ の還元反応という可逆的な反応が可能である。すなわちリチウム一次電池の延長線上の技術として「リチウム二次電池」の研究もほぼ同時並行で進められた。前述のようにリチウム一次電池は比較的円滑に商品化されたのに対し, 同じ金属リチウムを用いた「リチウム二次電池」の開発は困難を極めた。

リチウム電池の二次電池化を実現するに際しての最大の課題は金属リチウム負極にあった。前述の通り金属リチウムは可逆的な反応を起こすが, その充電反応時, すなわち電解液中のリチウムイオンが還元され, 金属リチウムに戻る時にデンドライト(樹枝状結晶)を形成するからであった。このデンドライト形成の典型的な例をFig. 7に示す。充電により析出した金属リチウムはFig. 7に見られるように, 極めて細い樹枝状となっている。この現象により二次電池として二つの点で致命的な問題点を引き起こす。第一は電池特性に対してであり, 樹枝状に析出した金属リチウムは必ずしも100%の効率では放電することができないことである。結果として充放電の繰り返しや, 充電状態で放置したときに容量が低下し, サイクル性の低下, 保存特性の低下等につながる。

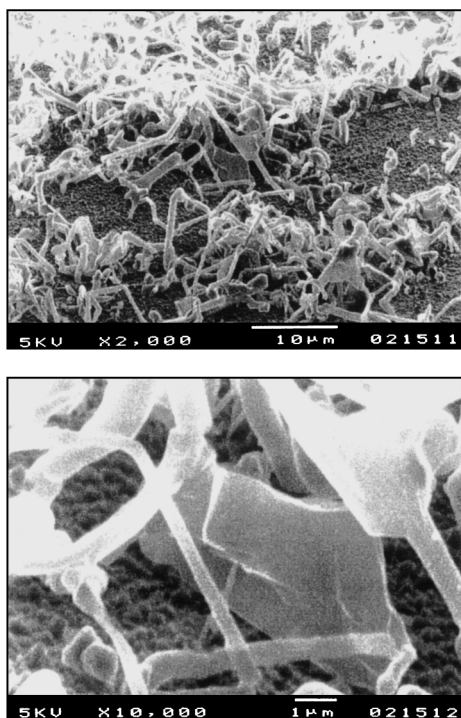


Fig. 7 Dendrite of deposited lithium metal.

り、実用レベルの二次電池として必要な電池特性を達成するのが困難であった。第二にデンドライト形成が充放電により繰り返されることにより、放電し切れなかった樹枝状金属リチウムが蓄積され、Fig. 7 から予測されるように表面積が非常に大きく、活性が高くなり激しい反応を起こすようになる。これは電池の安全性が低下するという問題点につながる。

これらの問題を解決すべく、金属リチウムの代わりにリチウム合金の採用や電解液の改良等の多大な努力がなされたが、結局商品化には至らなかった。

3.2 リチウムイオン二次電池の開発経緯

3.1 で述べたような背景のもとに登場したのが「リチウムイオン二次電池」であり、その開発経緯について述べてみたい。なお、詳細については総説¹⁾²⁾に述べられているので参考にしたい。

まず負極に炭素質材料が選定された経緯について振り返ってみたい。

著者らの開発したリチウムイオン二次電池の一つの原点は導電性高分子ポリアセチレンにある。1980年の初め、アセチレンの重合体であり、共役二重結合を主鎖とするポリアセチレンが注目を集めた。ポリマーでありながら電気を通し、またその外観も金属そのものを思わせる物質であった。「金属に代わる導電材料、超電導体、太陽電池」等を目指した研究が盛んに行われた。さらにこのポリアセチレンが二次電池の電極、しかも正極にも負極にもなるという事実が見いだされ、「プラスチック二次電池」の実現が期待された³⁾。その電気化学的反応機構は以下の通りである。

正極として働く場合：

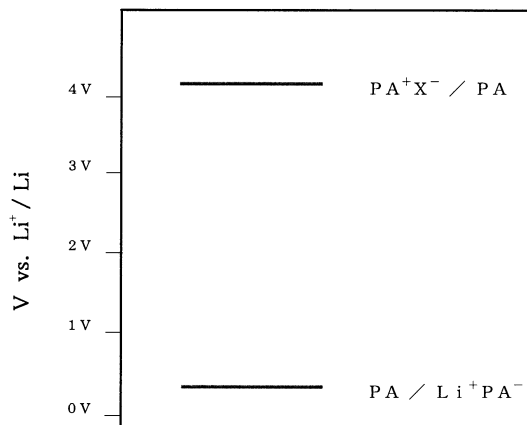
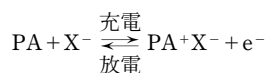
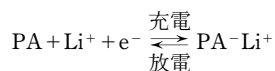


Fig. 8 Redox potentials of polyacetylene.



(PA=ポリアセチレン, X⁻=アニオン)

負極として働く場合：



すなわち、ポリアセチレンは電気化学的酸化還元電位を貴電位側および卑電位側に二つ有しており、電位図で示せば Fig. 8 の通りである。こうした機構に基づく現象はドーピングという言葉で表現され、正極の場合はp-ドーピング、負極の場合はn-ドーピングと称された。当時の研究の対象の大半がp-ドーピングポリアセチレンであったのに対し、著者らはあえてn-ドーピングポリアセチレンに焦点を合わせ研究に着手した。その理由はこのn-ドーピングポリアセチレンが、うまくすれば金属リチウムに代わる負極材になりうると期待したからである。その過程で意外な事実を見だした。p-ドーピングの場合、ポリアセチレンの炭素約15原子に1個のアニオンのドーピングが限界であったのに対し、n-ドーピングの場合、電解液を工夫すれば電気化学的な可逆反応として炭素約3個に1個のカチオンのドーピングが可能となった。ポリアセチレンの単位であるCHの化学当量13g×3で1F(26.8Ah)の容量を有することになる。すなわち「放電容量が687mAh/g」の負極材ということである。当然負極材として当時でも画期的な材料として期待し研究を続けたが、残念ながら途中で断念せざるを得なかった。その理由として大きく二つが挙げられる。①化学的な安定性に欠けること。②比重が1.2と小さいため、軽くなるが容量エネルギー密度が低く、小型化できないこと。これらの理由により実用化には至らず、最終的にはポリアセチレン全体の研究も当初ほど盛んではなくなった。

しかし一連のポリアセチレンの研究は、その後登場するリチウムイオン二次電池につながる大きな役割を果たした。その一つはポリアセチレンが、それまでの電池材料と異なり、炭素を骨格とする共役二重結合に基づく材料であったがゆえに、これらのドーピング現象を量子化学的にとらえるという発想が出てきたことである。言い換えれば二次電池の充電・放電反応を量子化学的に見

ようということであり, 電池の世界にはじめて量子化学が入り込む糸口を作った。

ポリアセチレンや炭素質材料が二次電池負極として働いている原理的機構を量子化学的にいうと「充電によりポリアセチレンや炭素質材料が有している π 電子軌道の内の最低非占有電子軌道 (以下 LUMO=Lowest Unoccupied Molecular Orbital と称す) に電子が入り, 放電により LUMO にいた電子が放出される。」という現象である。すなわち, ポリアセチレンや炭素質材料において, 実際に働いているのは π 電子と π 電子軌道ということである。

この LUMO とその下の準位の電子軌道である最高占有電子軌道 (以下 HOMO=Highest Occupied Molecular Orbital と称す) は, ノーベル化学賞の受賞対象となった福井の「フロンティア電子軌道」である。「フロンティア電子」そのものが基本機能として働く初めての商品が「リチウムイオン二次電池」であるといわれる理由がここにある。この考え方でイオン二次電池の充電・放電反応を模式的に示せば Fig. 9 のとおりである。

Fig. 9 はあくまで炭素材の電子軌道を模式的に示した図であるが, この電子軌道的な考え方において, 従来の考え方のようにリチウムイオンが炭素材のどの位置に存在するかを議論するのではなく, 炭素材の電子軌道に注入された電子がどの位置に存在するのがエネルギー的に最も安定であるかが議論される。そして, その電子に対しイオンとしてのリチウムイオンがどこに位置するのが合理的かが議論される。

このリチウムイオン二次電池負極用の炭素材の構造設計に際してはフロンティア電子論の理論的支持力が重要な役割を果たすとともに, 新しい炭素化学を生む引き金となり⁴⁾, その後の負極炭素材の改良に大いに貢献した。

ポリアセチレンが果たしたもう一つの役割は, その当時の非水系電池で指摘されていた負極表面の保護膜 (Passivation Layer) の存在が IR スペクトルを通して観察されたことである⁵⁾。

プロピレンカーボネートのような有機溶媒を用いた非水電解液中で金属リチウムのような非常に還元力の強い物質が安定に存在できる理由として, 金属リチウム負極表面に形成される保護膜が重要な役割を果たしていることが知られていた。この保護膜は負極材と非水電解液との反応により生成された物質で, イオン透過性を有し, かつ負極材と非水電解液の反応を抑制する一種の「不

動態化膜 (Passivation Layer)」である。これらの皮膜は「保護膜」, 「Solid Electrolyte Insulator (SEI)」と称され, 非水系電池, 特に非水系二次電池の場合には極めて重要な役割を有している。しかしながらこの保護膜を形成している物質は水に対し極めて反応性が高くその解析は今でも非常に困難である。

しかし幸いなことにポリアセチレンのフィルムは微細なフィブリル構造を有しており, フィルム状のまま透過型 IR スペクトルを簡単に測定することができた²⁾⁵⁾。Fig. 10(a)は電解液として過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート (PC) 溶液を用いて, ポリアセチレンを負極として充電したときの負極表面の保護膜の IR スペクトルである。Fig. 10(a)の保護膜の IR スペクトルは次のようにして測定された。

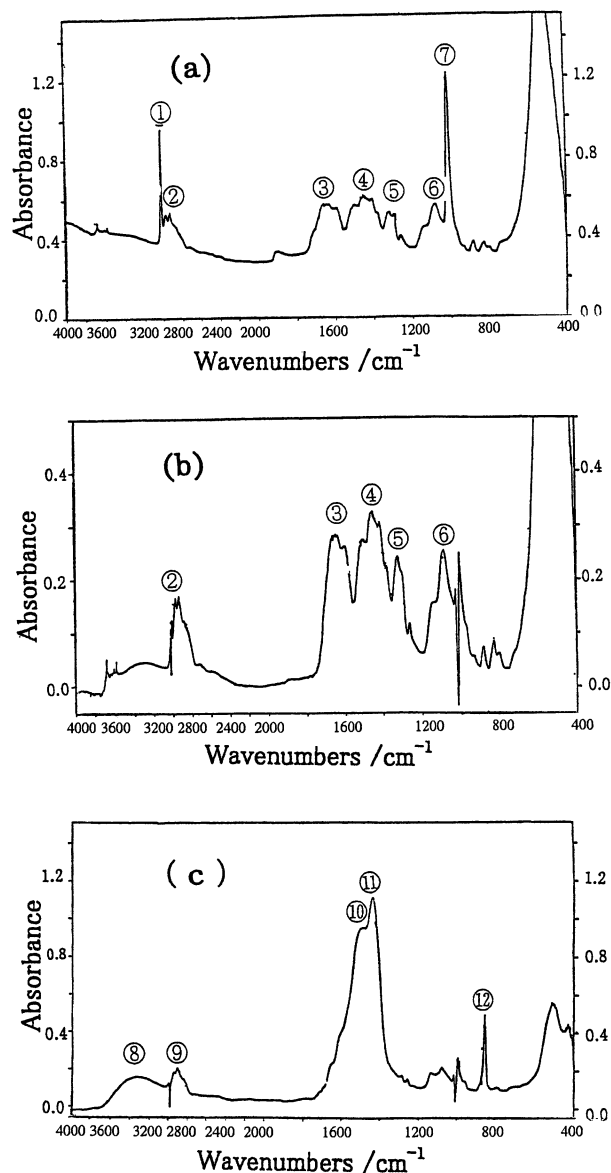


Fig. 10 IR spectra of SEI and decomposed compounds.

- (a) The IR spectra of SEI on polyacetylene.
- (b) The differential IR spectra of SEI.
- (c) The IR spectra of SEI after exposure to atmosphere.

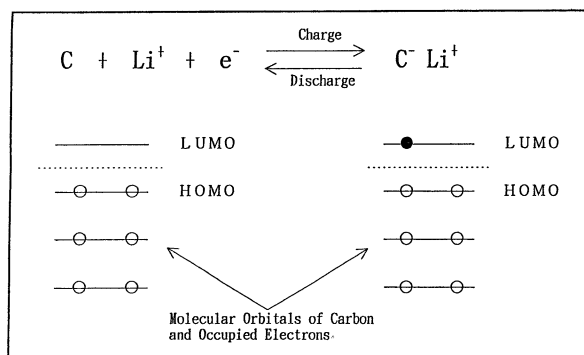


Fig. 9 Quantum chemistry of charge/discharge reaction of a carbon negative electrode.

ポリアセチレンをフィルム状のまま上記電解液中にてn-ドーピングを行った後、脱ドーピングし、ドライボックス内でポリアセチレンフィルムを取り出し、テトラヒドロフランで洗浄、乾燥を行った。このフィルムを乾燥状態に保ったまま透過型IRスペクトルを測定したものがFig. 10(a)である。3000 cm^{-1} 付近および1000 cm^{-1} 付近の強い吸収はポリアセチレンに基づくものであり、それ以外の吸収がポリアセチレンの表面に形成された保護膜に基づくものである。参考までにポリアセチレンの吸収を除いた差スペクトルをFig. 10(b)に示す。これが保護膜そのもののIRスペクトルである。このスペクトルよりこの保護膜には官能基 $-\text{R}-\text{O}-\text{Li}^+$, $\text{RO}-\text{CO}_2-\text{Li}^+$ を有していると推察された。この物質は水分に対して極めて敏感で、大気に出すと瞬時に反応し、Fig. 10(c)に示すようなスペクトルに変化した。このスペクトルはプロピレングリコールと炭酸リチウムの混合物のスペクトルと一致した。このことより保護膜が電解液の溶媒に用いたプロピレンカーボネートと電解質のLiイオンとの反応により形成された物質であることと、保護膜を形成している物質は水分と反応してプロピレングリコールと炭酸リチウムに分解していくものであることが明らかとなった。この物質の一連の変化過程を模式図で示すとFig. 11のとおりである。

リチウムイオン二次電池の特性は用いる電解液により大きく影響を受けるが、特に負極においてその影響が大きい。電解液の種類が異なれば、当然形成される保護膜の構造、性質、安定性等が異なることが予想される。事実この保護膜はポリアセチレンの表面にのみ形成されるものではなく、同じ電解液系で炭素質材料を負極に用いた場合にも同じ構造の保護膜が形成されていることが、その後明らかになっている。Fig. 12(a)が炭素質材料を負極に用いた場合の保護膜のATR赤外スペクトルであり、Fig. 12(b)は同じ試料を大気に出した後のATR赤外スペクトルである。Fig. 10とFig. 12に示される赤外スペクトルは基本的に一致しており、電解液系が同じであればポリアセチレンの表面にも炭素質材料の表面にも同じ保護膜が形成されていることが明らかになった。この保護膜がリチウムイオン二次電池の電池特性に極めて重要な役割を果たしていることは間違いない。

以上述べた幾つかの大きな成果を残しながらも、ポリアセチレンに関する研究が下火になる一方、一部の人は同じ π 電子化合物である炭素質材料に注目した。それまで炭素質材料の層間化合物生成が、電池の電極として働く原理として知られていたが、実用的観点からは余り注目されていなかった。事実、通常の炭素質材料を負極に用いても満足できるような性能は得られなかった。しかし π 電子化学という観点から種々の炭素質材料が検討され、その中から幾つか性能的に優れた炭素材が見いだされるようになった。これが炭素質材料がリチウムイオン二次電池の負極になる出発点であった。

また、その背景には当時の炭素化学の革新という技術的バックグラウンドがあった。1980年当時は炭素繊維、特にピッチ系炭素繊維の開発商品化に伴い新炭素化学ともいべき技術的・学問的基盤ができてきた時期でもあった。すなわち、目的に応じた炭素質材料をデザイン、開発することが可能な時代になっていたことが炭素質材料負極に移行してきた大きな要因である。

一方、正極材料として現在用いられている LiCoO_2 , LiNiO_2 等のリチウムイオン含有金属酸化物は数十年以上前から知られて

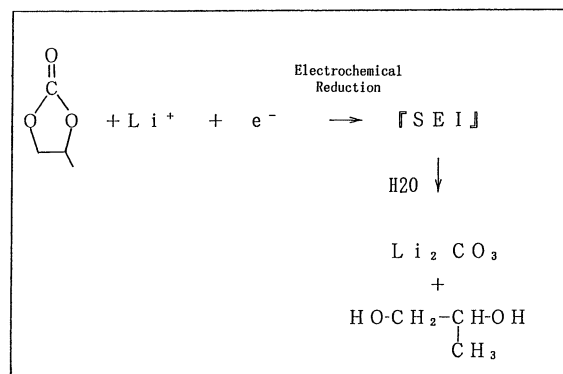


Fig. 11 Reaction scheme of SEI formation and decomposition.

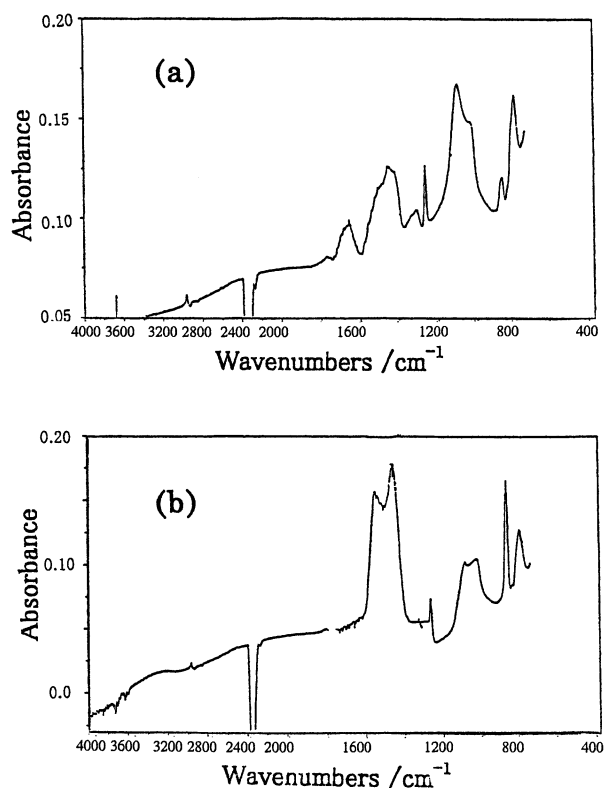


Fig. 12 IR spectra of SEI and the decomposed compounds.

(a) The IR spectra of SEI on carbon.

(b) The IR spectra of SEI after exposure to atmosphere.

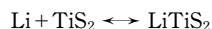
いた物質であったが、この物質が電池の活物質として機能することが初めて報告されたのは、やはり1980年の初めてであった⁶⁾。金属リチウムを負極とし、これらの物質を正極として用いると4 V以上の起電力を有する電池となる興味深いものであったが、あまりに起電力が高く電解液の分解等の問題により実用的な電池としては機能せず、しばらくは注目されずそのままになっていた。

また、炭素質材料を負極に用いようとしたときに大きな問題点があった。それは正極材料がないという点であった。その理由は

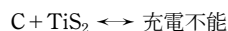
負極炭素質材料にはリチウム源が含まれていないために、当時知られていた正極材料と組み合わせたのでは下式のとおりの電池として機能しないからであった。

リチウムイオンを含有しない正極(例: TiS_2 の場合)

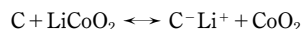
①金属 Li 負極



②炭素質材料負極



このように、炭素質材料を負極に用いる場合には正極にリチウムイオンが含まれていることが必須条件であったが、ほぼ同時期にこの条件に合う正極材料 LiCoO_2 が見いだされていたのである。この LiCoO_2 を正極として用いて初めて下式の通り、電池として機能できるようになった⁷⁾⁸⁾。



以上がリチウムイオン二次電池の起源と開発経緯である。

4 リチウムイオン二次電池の要素技術

4.1 電極構成材料

リチウムイオン二次電池の構成材料は Table 3, Table 4 に示すとおりである。主な構成材料について述べてみたい。

4.2 負極材料

前記の通り、リチウムイオン二次電池の負極材料には炭素質材料が用いられ、天然黒鉛等を除いて通常有機化合物の熱処理により製造される。基本的に炭素質材料の性質は、この有機前駆物質の選択と熱処理温度によって決定される。一般に熱処理温度が高ければ高いほど結晶化度の高い炭素質材料が得られるが、前駆物質の種類により、その結晶化の進行挙動は著しく異なる。熱処理により容易に結晶化が進行する材料を「易黒鉛化性炭素」、熱処理により結晶化が進行しにくい材料を「難黒鉛化性炭素」と称す。

Fig. 13は易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素の各種の熱処理温度における結晶化の進行度を示すものである。Fig. 13において PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維は難黒鉛化性炭素質材料であり、メソピッチ系炭素繊維は易黒鉛化性炭素質材料である。こ

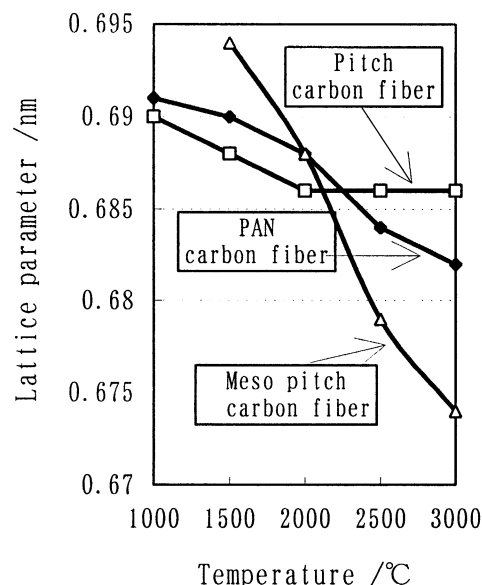


Fig. 13 Relationships between lattice parameter and heat treatment temperature.

れらの前駆物質の種類と熱処理条件によりイオン二次電池用の炭素質材料は一般に次の4種類に分類される。

①黒鉛質炭素質材料

天然に産する黒鉛、または易黒鉛化性炭素を2800℃以上の温度で熱処理した炭素質材料で結晶性の高い炭素質材料である。一般にX線回折での面間隔 d_{002} は0.335 nm 近くと小さく、真密度は2.2 g/cm³ 以上の大きい値を有する。

②易黒鉛化性炭素質材料

ソフトカーボンとも称される。主として石炭や石油から得られるピッチ等を原料とした炭素質材料であり、熱処理により結晶化度を自由に制御することができる。一般には1000–2000℃で熱処理されたものでX線回折での面間隔 d_{002} は0.340 nm 前後であり、真密度は1.8–2.2 g/cm³ である。

③難黒鉛化性炭素質材料

ハードカーボンとも称される。非晶質に近い構造の炭素質材料であり、熱処理温度を上げても黒鉛化しにくい。前駆物質としてフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等の酸素、窒素等のヘテロ原子を有する前駆物質を用いたものが多い。これらのヘテロ原子の存在が熱処理過程での結晶化の進行を妨げ、黒鉛化しにくい特徴を有する。一般に熱処理温度は1000–1400℃の範囲であり、X線回折での面間隔 d_{002} は0.36 nm 以上であり、真密度は1.5–1.8 g/cm³ である。

④低温焼成炭素質材料

易黒鉛化性前駆物質や難黒鉛化性前駆物質を500–1000℃の範囲で熱処理した炭素質材料である。熱処理温度が低いために炭素以外の元素が残ったものが多い。X線回折での面間隔 d_{002} は0.35 nm 以上であり、真密度は1.8 g/cm³ 未満である。

これらはそれぞれ負極として異なった充放電挙動を示す。初充放電での電位曲線を Fig. 14に示す。電池としての特性の序列は以下のとおりである。

Table 3 Composition of negative electrodes

Negative active material	Graphite Hard carbon Soft carbon
Binder	PVDF SBR Fluororubber
Electroconductive filler	Graphite Carbon black
Current collector	Copper foil

Table 4 Composition of positive electrodes

Positive active material	LiCoO_2 (LiNiO_2) (LiMn_2O_4)
Binder	PVDF PTFE Fluororubber
Electroconductive filler	Graphite Carbon black
Current collector	Aluminum foil

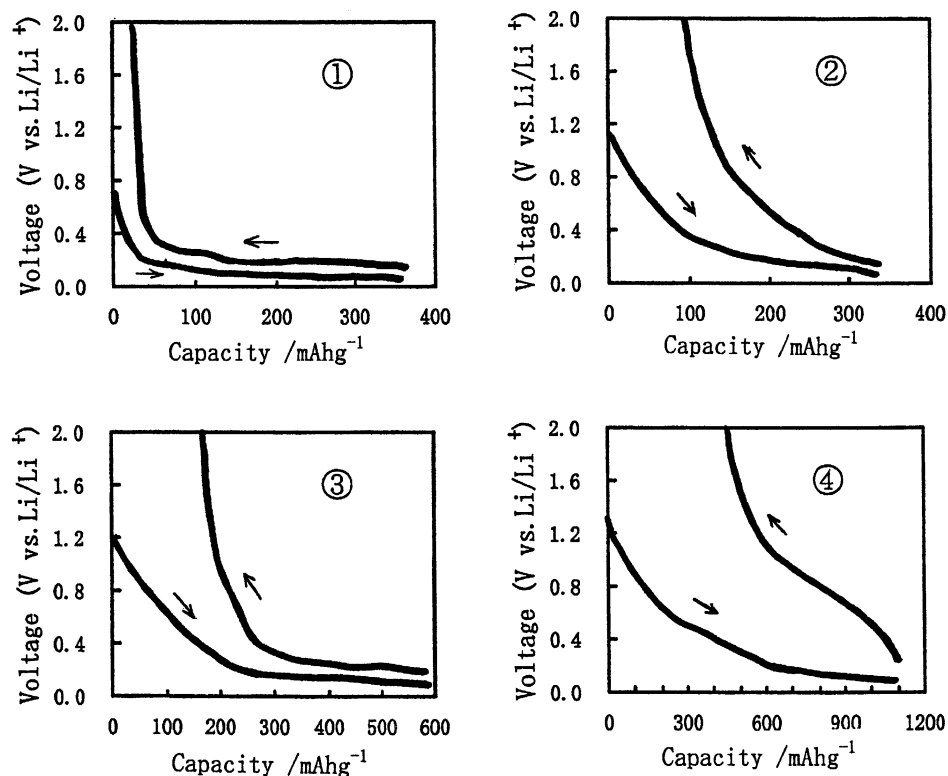


Fig. 14 Charge-discharge curves of various carbon materials.

①: Graphite, ②: soft carbon, ③: hard carbon, ④: low temperature treated carbon.

放電容量の大小:

④低温焼成 > ③難黒鉛化性 > ①黒鉛質 > ②易黒鉛化性

充放電効率の大小:

①黒鉛質 > ③難黒鉛化性 ≒ ②易黒鉛化性 > ④低温焼成

電位の平坦性:

①黒鉛質 > ③難黒鉛化性 > ②易黒鉛化性 > ④低温焼成

Fig. 15はこれらの各種カーボンの熱処理に伴う放電容量の変化を示すものである。このように多くの種類の炭素質材料が開発されており、多数の研究例が報告されている⁹⁾⁻¹⁸⁾。

現在市販されているリチウムイオン二次電池の負極材料には、主として①黒鉛質(グラファイト)と③難黒鉛化性(ハードカーボン)が用いられている。

4.3 正極材料

2.1および3.2で述べたようにリチウムイオン二次電池に用いられる正極材料はリチウムイオンを含有していることが必要である。リチウムイオンを含有した化合物で二次電池用正極材料として機能する物は極めて少なく、現在知られている化合物としてはコバルト系 LiCoO_2 、ニッケル系 LiNiO_2 、マンガン系 $\text{Li(Mn}_2\text{O}_4)$ の三つである。この中で現在の市販品で用いられているのは大半が LiCoO_2 であり、ごく一部で $\text{Li(Mn}_2\text{O}_4)$ が用いられている。 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li(Mn}_2\text{O}_4)$ は Table 5 に示すように、それぞれ一長一短があり総合的に均衡の良い LiCoO_2 が主として用いられている。またニッケル系、マンガン系については、これらの特徴を生かすべく改良開発が精力的に行われている。

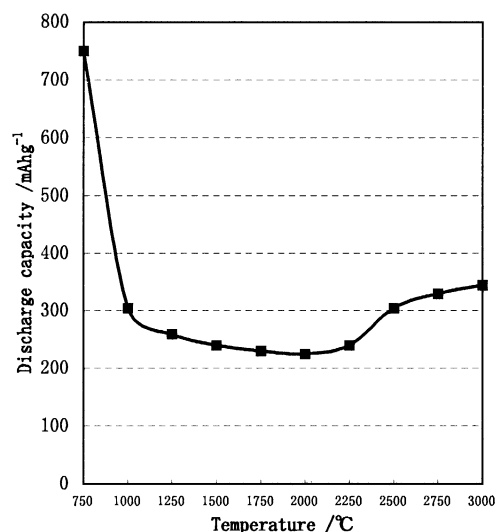


Fig. 15 Relationship between discharge capacity and heat treatment temperature.

Table 5 Comparison of positive active materials

	Discharge capacity / mA h g^{-1}	Stability
LiCoO_2	135	Fair
LiNiO_2	180–200	Poor
LiMn_2O_4	110	Excellent

4.4 電 解 液

リチウムイオン二次電池で電解液の選択は非常に重要である。その理由は前述の通り、負極表面で電解液との反応で形成される保護膜が電池特性に大きく影響を及ぼすためである。好ましい保護膜が形成されるかどうかは電解液の選択により決まるといってよい。このことに加え、以下の観点から電解液が選択される。

- (1) 低温、高温での十分なイオン伝導性。
- (2) 負極における電気化学的耐還元性。
- (3) 正極における電気化学的耐酸化性。
- (4) 電極、セパレーターに対する浸透性。

上記の条件を満たすものとして環状炭酸エステル(プロピレンカーボネート, エチレンカーボネート等)と鎖状炭酸エステル(炭酸ジメチル, 炭酸ジエチル, 炭酸エチルメチル等)の混合溶剤に LiPF_6 , LiBF_4 等の電解質を溶解させたものが、現在用いられている。

4.5 バインダー

リチウムイオン二次電池の電極は正負極活物質を金属はく集電体上に塗布乾燥することによって製造される。これは他の電池と異なるリチウムイオン二次電池独特の電極製造法である。この製法において、電極活物質を固着させるために用いられるのがバインダーである。

バインダーに要求される主な特性は

- (1) 集電体、活物質に対する接着性
- (2) 柔軟性
- (3) スラリー状態での粘性
- (4) 溶剤蒸発過程での均一造膜性
- (5) 電解液に対する耐性
- (6) 非吸湿性
- (7) 電気化学的耐酸化性(正極)または耐還元性(負極)

等である。以上の観点から現在 Table 6 に示されるような高分子化合物がバインダーとして用いられている。

4.6 セパレーター

電池には正負電極同士の短絡を防ぐために必ずセパレーターが用いられる。紙や不織布等が用いられる他の電池と異なり、リチウムイオン二次電池ではポリオレフィン系の微多孔膜という25 μm 前後の薄い多孔性フィルムが用いられている。

このセパレーターに要求される特性は以下のとおりである。

- (1) 使用する電解液に対しての完全なる化学的安定性。
 - (2) 非吸水性および水分非溶出性。
 - (3) 正極と負極との電気伝導的な完全絶縁性。
 - (4) 十分なるイオン伝導性。
 - (5) 少なくとも50 μm 以下の厚みで十分な機械的強度。
 - (6) 熱的可融性。
- (6)の熱的可融性とは電池が何らかの理由で異常発熱を起こした

Table 6 Polymers used for binder

Poly(vinyliden fluoride)
Poly(tetrafluoroethylene)
VDF-TFE-HFP copolymer
Styrene-butadiene copolymer
Polyimide

場合に、130 $^{\circ}\text{C}$ 前後の温度で微細孔が閉そくすることにより、イオンの透過性をなくし電池の放電機能を自動的に停止させる機能である。この機能はリチウムイオン二次電池の安全性を確保する点で非常に重要な役割を果たしている。上記の条件を満たすものとして、現在主としてポリエチレンの微孔性フィルムがリチウムイオン二次電池に用いられている。

以上がリチウムイオン二次電池を構成する主な材料であるが、個々の構成材料一つ一つにさまざまな工夫が凝らされている。

5 最近の技術動向

イオン二次電池が世に出てからすでに7年の歳月が経っているがその間に市場規模が驚異的なはやで大きくなってきた。その背景には電池容量の向上などのたゆまない改良技術開発努力があった。

Fig. 16はリチウムイオン二次電池が世に出て以降の円筒型18650サイズの容量の推移を示したものである。この7年間で容量は約2倍となっている。この容量増加を実現してきたのは主として負極炭素質材料の容量改善であった。前述のとおりリチウムイオン二次電池の登場により、炭素質材料が電池材料に使われることが明らかとなると同時に、電池負極用に最も適した炭素質材料の開発が始まった。その中心となって開発を進めたのは日本の炭素材料メーカーであった。その結果として新しい炭素質材料が続々と開発され、リチウムイオン二次電池の容量増加に大きく貢献した。その背景には炭素繊維技術等の技術基盤の蓄積があったことも前述のとおりである。

Fig. 16に示されるリチウムイオン二次電池の容量増加を実現してきた、これまでの負極炭素質材料の改良経緯と今後予想される動向は Table 7 に示すとおりである。

同じ正極材料を用いた場合、リチウムイオン二次電池の電池容量は次の三つの負極炭素質材料特性により決まる。

- ①負極炭素質材料の充放電容量(mA h g^{-1})。
- ②負極炭素質材料の初充電効率(η)。
- ③負極炭素質材料の真密度と許容空孔率($\rho \text{ g/cm}^3$)。

①の負極炭素質材料の充放電容量とは炭素質材料が吸蔵・脱離し得るリチウムイオン(または電子)の量を電気量に換算した値で

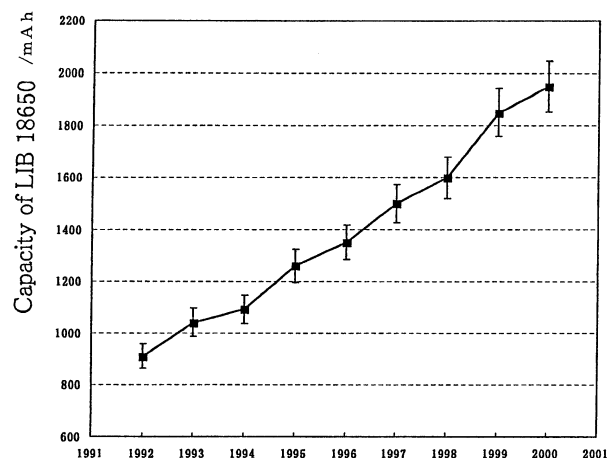


Fig. 16 Increase in capacity of lithium ion battery 18650.

Table 7 Improvement of carbonaceous materials

Hard carbon					
	1992 <	> 1995	> 1997	> 1999	2000 <
Capacity/mA h g ⁻¹	≒ 200	≒ 300	≒ 400	≒ 500	≒ 650
1st coulomb eff.	≒ 80%	≒ 80%	≒ 85%	≒ 85%	≒ 85%

Graphite					
	> 1995	> 1997	> 1999	2000 <	
Capacity/mA h g ⁻¹	≒ 250	≒ 310	≒ 350	≒ 450	
1st coulomb eff.	≒ 85%	≒ 90%	≒ 92%	≒ 92%	

あり、文字通り電池の容量に直接関係する重要な特性である。

②の負極炭素質材料の初充電効率とは、炭素質材料を最初に充電したときの充電電量に対する放電電量の比である。一般に非水系二次電池の初充電において、特に負極側で充電反応以外の副反応が起こり必ず初充電効率は100%を下回る(2サイクル目以降は100%になる)。この副反応の中身は不純物の反応、負極表面の官能基の反応など、種々の要因があるが、前述した「保護膜形成反応」もその一つである。正極側では一般にこれらの副反応が少なく、初充電効率は100%に近い。したがって、負極の初充電効率が低い場合、すなわち初充電量が大きい場合には、それに見合うように正極材料を余分に使わねばならず、結果として電池容量が下がることになる。負極炭素質材料の初充電効率が高いことはリチウムイオン二次電池用の負極炭素質材料として重要な特性である。

③の炭素質材料の真密度は大きい方が同じ重量であれば体積が小さくなり、電池容量上は有利である。炭素質材料はその結晶性の差異により真密度が変化することは4.2で述べたとおりであり、できるだけ真密度の大きい炭素質材料を選択するのが好ましい。もちろん実際の密度が問題になるのは、ある程度空孔を有する電極としたときのかさ密度であり、どの程度まで電極の空孔を減らせるかも付随して重要な特性である。

これら負極炭素質材料の三つの特性がわかれば、電池としての放電容量を推算することができる。著者らはこれらのパラメータと電池容量の関係を半経験的に求める計算式を用い、種々の特性

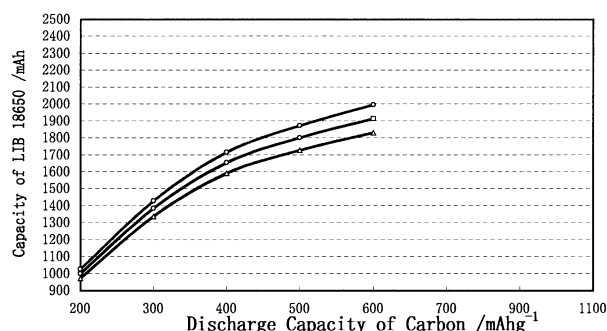


Fig. 17 Simulation of cell capacity for lithium ion battery 18650(I).

$\rho_2 = 1.10 \text{ g/cm}^3$ (ρ_2 : bulk density of negative electrode), $\circ$: $\eta = 85\%$, $\square$: $\eta = 80\%$, $\triangle$: $\eta = 75\%$ (η : the first coulomb efficiency).

を有する炭素質材料について推算を行った。その一例として示す Fig. 17は4.2で述べた真密度は小さいが、放電容量の大きいハードカーボン系の炭素質材料を用いた場合の容量を推算したものである。同様に Fig. 18は真密度は大きいが、放電容量の小さな黒鉛質系の炭素質材料を用いた場合の容量を推算したものであ

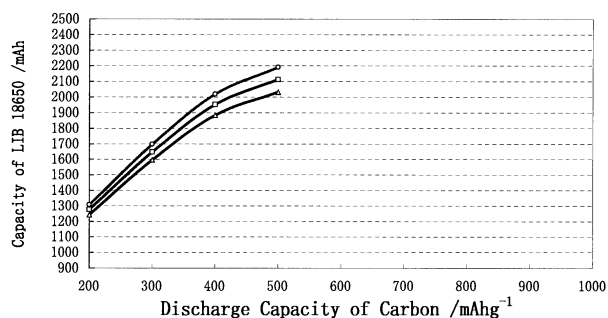


Fig. 18 Simulation of cell capacity for lithium ion battery 18650(II).

$\rho_2 = 1.40 \text{ g/cm}^3$ (ρ_2 : bulk density of negative electrode), $\circ$: $\eta = 95\%$, $\square$: $\eta = 90\%$, $\triangle$: $\eta = 85\%$ (η : the first coulomb efficiency).

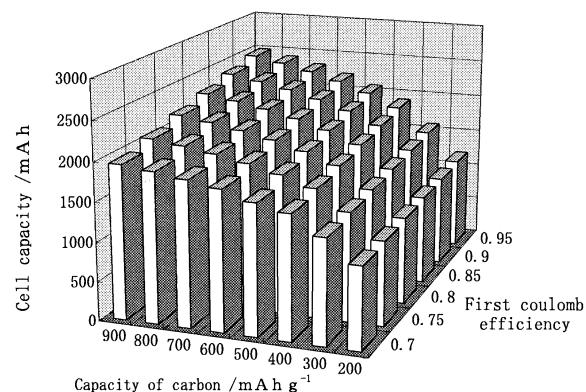


Fig. 19 Simulation of cell capacity for lithium ion battery 18650(III).

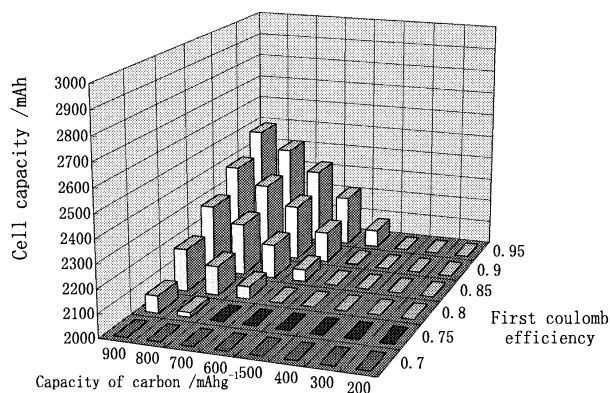


Fig. 20 Simulation of cell capacity for lithium ion battery 18650(IV).

る。また、Fig. 19は同じ真密度を有する場合の充放電容量と初充電効率と電池容量との関係を総合的に示したものである。

2000年以降の容量目標であるセルサイズ18650での放電容量2000 mA h以上を達成できる炭素質材料はFig. 20に示す特性を有することが必要であり、今後の負極炭素質材料の開発目標となっている。

以上、負極材料を中心に今後の技術動向を述べたが、その他の正極材料については4.3で述べたように LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等の新規な正極材料の商品化に向けての開発が進むと思われる。

その他にも電解液、セパレーター、バインダー等の部材についても新しい技術が次々に開発されてきており、今後のリチウムイオン二次電池の発展に大いに貢献していくものと思われる。

6 終わりに

Fig. 1に示した二次電池市場のこの数年間の推移からわかるとおり、リチウムイオン二次電池は急速に伸びてきており、すでにニッカド電池、ニッケル水素電池に代わり文字通り小型民生用二次電池の中心的存在になっており、今後もさらに伸びていくものと思われる。

リチウムイオン二次電池は単に市場的に大きな商品として育ったという観点だけでなく、学問的な観点からも大きな意義がある。炭素質材料の分野では前記のごとく“ π 電子化学製品”という観点からの新炭素化学ともいえるべき新しい学問分野を生み出しつつある。また、機能性セラミックスともいえるべき正極材料の LiCoO_2 のようなリチウムイオン含有金属酸化物がリチウムイオン二次電池に大量に用いられるようになり、それに刺激を受けてニューセラミックスの分野でも注目を集め学問領域での発展が期待される。

その他にも電解液、セパレーター、バインダー等の素材がリチウムイオン二次電池で重要な役割を担っていることは本稿で述べたとおりである。これらの素材に関連する学問領域の進歩と技術

開発により今後さらにリチウムイオン二次電池の改良が進んでいくことを期待したい。

- 1) 吉野 彰, 化学工業, **146**, 870(1995).
- 2) 吉野 彰, 炭素, **186**, 45(1999).
- 3) C. K. Chiang, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5098(1978).
- 4) 山邊時男, 炭素材料学会, 1994年度炭素材料セミナー要旨集, 9.
- 5) 吉野 彰, 日本化学会第65春季年会講演要旨集, **1993**, 547.
- 6) K. Mizushima, J. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783(1980).
- 7) 吉野 彰, 実近健一, 中島孝之 特開昭62-90863.
- 8) 吉野 彰, 四方雅彦 特開昭63-121260.
- 9) J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, J. N. Reimers, B. M. Way, *Electrochim. Acta*, **38**, 1179(1993).
- 10) S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, Harada, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synth. Met.*, **62**, 153(1994).
- 11) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science*, **264**, 556(1994).
- 12) R. Yazami, M. Deschamps, Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries, Proc. Symp., 1994 183, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ.
- 13) A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, K. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041(1995).
- 14) M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 20(1995).
- 15) K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Shinoyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, H. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 716(1995).
- 16) A. Nagai, M. Ishikawa, J. Masuko, N. Sonobe, H. Chuman, T. Iwasaki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **393**, 339(1995).
- 17) M. Hara, A. Satoh, N. Takami, T. Osaki, *J. Phys. Chem.*, **143**, 16338(1995).
- 18) T. Zheng, W. R. McKinnon, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2137(1996).

Development of Lithium Ion Battery and Recent Technology Trends

Akira YOSHINO*, Kenji OTSUKA†, Takayuki NAKAJIMA†, Akira KOYAMA† and Satoshi NAKAJYO†

*Rechargeable Ion Battery Division, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.; The Arcaeast 17F, 3-2-1, Kinshi,
Sumida-ku, Tokyo 130-6591 Japan*

†A & T Battery Corporation; 4-10-27, Higashishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0002 Japan

Lithium ion battery has been widely used for cellular phones, notebook personal computers and camcorders.

Development and technology trend of lithium ion battery are reviewed. The origin of lithium ion battery was the research on secondary battery using an electroconductive polymer, polyacetylene, as the negative electrode. Then the focus was shifted from polyacetylene to carbonaceous materials which also have π electrons. They were combined with a lithium ion-containing metal oxide, LiCoO_2 as the positive electrode.

Capacity of the lithium ion battery has been increased every year and present capacity is twice as much as the initial value.

This improvement of capacity has been achieved by improvement of carbonaceous materials.

~~~~~