リチウムイオン電池 —誕生と発展—

林 克也*

Lithium-ion Batteries, Birth to Adulthood, Then

Katsuya HAYASHI*

* 日本電信電話株式会社 NTT 環境エネルギー研究所 (〒180-8585 東京都武蔵野市緑町 3-9-11)

* NTT Energy and Environment Systems Laboratories, NTT Corporation (3-9-11, Midori-cho Musashino-shi, Tokyo 180-8585)

1. はじめに

図1に示す通り、電池といわれるものには多種あるが、蓄えている化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置を化学電池と言う¹⁾。この中には、乾電池のように一度使用したら寿命となるものや、充電することによって繰り返し使用できる電池がある。これらをそれぞれ一次電池、二次電池と呼ぶ。また、水素やメタンなどの燃料の持つエネルギーを電気エネルギーに換える燃料電池も化学電池であるが、蓄電ではなく、むしろ発電機といえることができる。太陽電

池も電池と呼ばれるが、太陽などの光エネルギーを電気エネルギーに換える物理電池である。

すでにその誕生から20年以上がたち、携帯電話・スマートフォン・タブレット、またノートパソコンなどの情報端末の電源から、電気自動車やハイブリット自動車などにも採用されているのが、小型・軽量で充電することにより繰り返し使用することができるリチウムイオン電池である。表1に各種二次電池の比較を示す²⁾。現行電池の中では、リチウムイオン電池は、高コストではあるが最もエネルギー密度に優れ、今後さらなる発展が期待されている。

図1. 電池の種類

表 1. 各種二次電池の比較

電池の種類	鉛	ニッケル 水素	リチウムイオン	NAS (ナトリウム硫黄)	レドックス フロー	溶融塩
コンパクト化 (エネルギー密度: Wh/kg)	×	△	◎	○	×	◎
	35	60	200	130	10	290
コスト (円/kWh)	5 万円	10 万円	20 万円	4 万円	評価中	評価中
大容量化	○	○	○	◎	◎	◎
	~Mw 級	~Mw 級	通常 1 Mw 級まで	Mw 級以上	Mw 級以上	評価中
充電状態の正確な 計測・監視	△	△	△	△	◎	△
安全性	○	○	△	△	◎	◎
資源	○	△	○	◎	△	◎
運転時における 加温の必要性	なし	なし	なし	有り ($\geq 300^{\circ}\text{C}$)	なし	有り ($\geq 50^{\circ}\text{C}$)
寿命 (サイクル数)	17 年 3,150 回	5~7 年 2,000 回	6~10 年 3,500 回	15 年 4,500 回	6~10 年 制限無し	評価中

本稿では、このリチウムイオン電池の誕生からその技術開発・応用などの概略を紹介する。さらに詳細な内容については、優れた書籍が数多くあるのでそれらを参照されたい^{3)~7)}。

2. リチウムイオン電池の誕生

1980 年代ごろから、携帯電子機器が多く開発され、それが一般市場にも普及していった。その駆動のための電源には、二次電池であるニッケル・カドミウム (Ni-Cd) 電池が主に使用されていたが、使用機器側からは、更なる長時間駆動を実現するために二次電池の高エネルギー密度化の要求が大きくなってきた。Ni-Cd でも高エネルギー密度化の開発が進んだが、それも限界に近づいていた。

二次電池開発側においても 1980 年代には、新しい小型・軽量で高エネルギー密度な二次電池を開発しようと、多くの研究機関が注力して開発を進めていた。その中で、1990 年に実用化されたのが、Ni-Cd の正極であるカドミウム極に代えて水素吸蔵合金を用いたニッケル水素化物 (Ni-MH) 電池であった。この Ni-MH は Ni-Cd と互換性があり、置き換えが進むこととなった。これとは別に、従来電池との互換性はないが、平均電池電圧が Ni-Cd や Ni-MH の 1.2 V の 3 倍の 3.6 V 程度を有し、軽量な二次電池が、ソニーによって同年 1990 年に発表、1991 年に実用化されたのである。これが、リチウムイオン電池 (Lithium-ion Battery, 以下 LIB と表記) であった。

この LIB の開発において大きなポイントとなったのは、負極であるといえる。リチウム (Li) は、標準酸化還元電位が最も低く、これをそのまま負極に用いることができれば、高電圧の電池が可能となる。また、Li は比容量として 3,860 mA/g と非常に大きな値を示すために従来よりも高エネルギー密度な電池ができるとの期待もあった。この時、負極に Li を用いた Li/MnO₂、Li/(CF)_n、Li/SOCl₂ など 3 V 級の高電圧を示す一次電池が既に存在していた。これらの高電圧・高エネルギー密度なリチウム一次電池を、充電して繰り返し使用可能な二次電池としたいとして開発が行われた

のは自然の流れであった。しかし、この実現を大きく阻んだのは、負極に用いる Li であった。Li をそのまま負極に使用するためには、電池の放電・充電において、Li の溶出・析出を良好に行わせる必要があった。しかし、Li の析出を平坦にさせることが非常に困難であり、デンドライトと呼ばれる樹枝状析出が起きることがわかってきた。この樹枝状の析出物は電極から脱落したり、電池の内部短絡の原因となったり、表面積が広くなるために反応性が高くなり、電池の安全性が損なわれるという問題もあった。これらの問題を解決するために、Li そのものでなく Li を吸蔵する物質がさまざま検討され、その結果、炭素 (C) が負極として選ばれた。

正極では、炭素負極と組み合わせるのに最適な Li を含有し、しかも高い電圧を示す LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ などが比較検討された。この中で、LiMn₂O₄ は、コスト、電圧、熱安定性の点で他の 2 つよりも優れるが、サイクル特性、容量の点では劣っていた。LiNiO₂ と LiCoO₂ では、容量の点では LiNiO₂ が優れるが、熱安定性および放電曲線の平坦さで LiCoO₂ が採用された。

このようにして、負極に炭素、正極に LiCoO₂ を用いた新型の高エネルギー密度二次電池であるリチウムイオン電池がソニーによって実用化された²⁾。

ここで、余談であるが、「リチウムイオン電池」という名は、この時ソニーが命名し、商標登録はしなかったとのことである。それまで電池の呼び名は、ニッケル・カドミウム電池のように、負極・正極の電極材料の主要元素を並べて表記することが多く一般的であるが、LIB に関しては、そのようにしなかった。これにより、後述するが、充放電において、負極と正極間をリチウムイオンが行き来する二次電池の総称としてリチウムイオン電池の名が使われることとなった。そのため、負極および正極の材料が変わってもこの名前が用いられている。

3. リチウムイオン電池の動作原理と構造

図 2 に、LIB の模式図を示す。正極、負極ともに、Li イ

オンを挿入・脱離可能な構造を有し、その電極間をリチウムイオンが行き来することによって、電池の外側に電子が流れる。それぞれの電極反応は、

であり、

図3に、PanasonicのLIBを例に、その構造を示す⁸⁾。正極板と負極板の間には、短絡防止のセパレータを挟んでそれを巻いたものが電池ケースに入れられている。また、異常により電池内部の圧力が上がった場合にそれを低減するための防爆弁（または安全弁）や、後述するがPTC (Positive Temperature Coefficient) 素子と呼ばれる電流を流しにくくす

図2. リチウムイオン電池の動作原理

図3. リチウムイオン電池の形状と内部構造

る素子などの安全対策が取られている。そして、絶縁すべきところを絶縁し、外部に正極および負極端子を取りだして電池として成立させている。

4. リチウムイオン電池の構成部材

負極に炭素(C)、正極にLiCoO₂を採用して誕生したLIBであるが、その後さまざまな電極が登場した。負極および正極に加えて、電解液に用いられている材料について以下に記す。これらの開発もあり、図4に示すようにLIBのエネルギー密度は年々上昇している⁹⁾。

4.1 負極材料

負極材料として実用化されたもの、また研究開発中のものを図5に示す¹⁰⁾。炭素を負極としてLIBは実用化されたが、その時の炭素はコークス系の易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）であった。更なる性能向上に向けて、LIBの充電電圧を4.1Vから4.2Vに高められる難黒鉛化炭素（ハードカーボン）に変更された。また、比重が大きな黒鉛を採用することによっていっそうのエネルギー密度の向上を果たした。

さらに、Snと炭素と混合した負極は、ソニーによりNexelionの名称で実用化がなされ、また、Siを混合した負極もLIBのエネルギー密度の向上へとつながった。

また、逆に負極としては電位が高い、つまりLIBとした時の電池電圧が低くなるにもかかわらず、実用化した負極がLi₄Ti₅O₁₂であり、東芝からSCiBの名称で実用化した。このLIBは、充放電サイクル寿命が長く、急速充電や入出力密度などに優れる。

4.2 正極材料

正極材料として実用化されたもの、また研究開発中のものを図6に示す¹⁰⁾。正極としては、前述の通りLiCoO₂が最初に実用化されたが、高価なCoを代替、または使用量の低減の検討が行われた。現在までに、Li(Ni,Co,Al)O₂、Li(Ni,Mn,Co)O₂などが実用化している。また、LiCoO₂よりも比容量は小さいが、資源性・熱安定性に優れたLiMn₂O₄、電子伝導性を改善し粒子形状などを最適化し非常に熱安定性に優れたLiFePO₄なども実用化されている。さらに、より大きな比容量、高い電圧を目指して、さまざまなものが研究開発されている。

4.3 電解液材料

リチウムイオン電池は、高い電池電圧を示すため、水溶液系の電解液は耐電圧が低く分解するため使用することができない。そのため、LIBでは、有機溶媒を混合し、それにLi塩を溶解した電解液を用いている。有機溶媒としては、耐電圧が高い炭酸エステル系で、溶解しているLi塩を解離させLiイオン濃度を高める高誘電率溶媒と、そのLiイオンが動きやすくする低粘度溶媒を混合している。具体的には、表2に示すような高誘電率溶媒と低粘度溶媒の組み合わせが主となる。

図 4. Li イオン 2 次電池の高エネルギー密度化の歴史
外形寸法が直径 18 mm×長さ 65 mm の「18650 セル」の
体積当たりのエネルギー密度をプロット

図 5. 各種負極材料の比容量と電位

図 6. 各種正極材料の比容量と電位

表 2. リチウムイオン電池の電解液に用いられる主な溶媒

	溶媒名	構造式	誘電率	粘度 (cP)
高誘電率溶媒	プロピレンカーボネート (PC)		65	2.5
	エチレンカーボネート (EC)		90	1.9 (40°C)
低粘度溶媒	ジメチルカーボネート (DMC)		3.1	0.59
	エチルメチルカーボネート (EMC)		2.9	0.65
	ジエチルカーボネート (DEC)		2.8	0.75

この混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 などの Li 塩を溶解させ、解離した Li イオンがこの電解液中を移動することで電池反応が可能となる。さらに、LIB の充放電特性やサイクル寿命を延ばす添加剤となる溶媒などが多種開発され使用されている。

5. リチウムイオン電池の安全性

LIB 用の各部材はだいたい大気中で取り扱うことができ、LIB も製造直後は安全である。しかし、それが有機溶液内という非水環境で充電を行うことにより、大気中では得られない強い酸化力を持つ正極と、強い還元力を持つ負極が同時に生成されることとなる。これが LIB を高エネルギー密度二次電池となしているのである。しかし、使用機器側からの LIB の更なる高エネルギー密度化の要求はとどまることを知らない。エネルギーの缶詰である電池が、その内部のエネルギーを、何らかの原因で一気に放出されると、発火や爆発が起こる可能性が高まる。そのような中、LIB ではさまざまな安全対策がとられているが、エネルギー密度の向上は、単純には電池の安全性を確保することが困難になると考えられる。

LIB の安全機構として主なものは下記の通りである。

- ・セパレータのシャットダウン機構：電池内の温度が上昇すると、セパレータが溶融し、電解液、つまり、Li イオンの通り道をふさぎ、電流を遮断することができる。
- ・PTC 素子（ポリスイッチ）：温度上昇と共に抵抗値が大きくなる素子であり、電池内に配置されている。電池の温度が上昇すると PTC 素子の抵抗が大きくなり、電流を遮断する。
- ・保護回路：過充電保護および過放電保護をするための回路を設置。
- ・防爆弁／安全弁：電池内部がある一定圧力以上になった時に、開き内部の圧力を下げる。同時に正極リードを切断し電流遮断の効果を有する。過電圧時に、正極にあえて混合した炭酸リチウムから炭酸ガスを発生させ、内圧上昇・電流遮断の対策も用いられた。

さまざまな安全対策が取られているが、その安全度の余裕は決して大きいとは言えない。電池の製造不良や極端な

図 7. リチウムイオン電池の熱暴走イメージ

使用方法の誤りによって、発火や破裂する可能性があり、これまでもいくつかのトラブルがあった。リチウムイオン電池の安全が損なわれるのは、何らかの原因で電池の温度が上昇し、熱暴走に至ることである。その原因としては、電池の外部または内部での短絡（ショート）、外力により潰される、高温環境に放置、充電器故障などによる過充電などさまざまな原因がある。これらにより、電池の温度が上昇すると、図 7 に示すようにいくつかの発熱反応が電池の内部で起こり、さらに電池温度が上昇する。この温度上昇が止まらずに次々と起こると最終的に熱暴走に至ることになる。

6. リチウムイオン電池適用の拡大

1991 年にソニーが実用化したリチウムイオン電池は、円筒型であり、携帯電話に搭載された。また、1992 年には、65 mm で直径が 18 mm の 18650 タイプが開発され、8 mm カムコーダに採用された。このタイプは、ノートパソコン用のリチウムイオン電池のスタンダードとなり、大量に生産され、コストが最も下がったタイプである。さらに、角型のリチウムイオン電池が各社から開発され、使用機器への適用のしやすさから、携帯電話向けに爆発的に広まった。しかし、使用機器が変わるたびに電池の大きさも異なるものが求められるようになり、特に特定の大きさが角型リチウムイオン電池のスタンダードになることはなかったようである。続いて、ラミネートタイプまたはパウチタイプと呼ばれる外装をアルミ箔ベースのものとしたものが広まった。製造における大きさの自由度が高く、電池の軽量化にも貢献、特に薄く広いタイプの電池が製造可能になったために、いまやスマートフォン、タブレットなどの薄型携帯機器に多く採用されている。

当初出力密度が低いとされていたリチウムイオン電池であったが、電極材料やその作製方法の技術の進歩により、大きく改善されてきた。これにより、電動工具など、いわゆるパワーツールにおいても広く採用されている。

表 3 に示したように、軽量・高エネルギー密度のリチウムイオン電池は、モータで駆動する電動自動車にも採用されている²⁾。20 世紀末に発売されたトヨタの初代プリウスで

表 3. 車載用蓄電池の比較

製品の種類		メーカ・製品名	容量	(18650 換算※)	価 格	電池メーカ
自 動 車	電気自動車 (EV)	テスラロードスター (US)	53 kWh	約 6,800 個分	1,277 万円～	パナソニック
		日産・リーフ	24 kWh	約 3,000 個分	376 万円～	オートモーティブ エナジーサプライ (AESC)
		三菱・アイミーブ	16 kWh	約 2,000 個分	380 万円～	リチウムエナジー ジャパン (LEJ)
			10.5 kWh	約 1,300 個分	260 万円～	東芝
	プラグイン ハイブリッド自動車 (PHEV)	トヨタ・プリウス プラグインハイブリッド	4.4 kWh	約 570 個分	320 万円～	三洋
ハイブリッド自動車 (HEV)	トヨタ・プリウスα	1.0 kWh	約 135 個分	300 万円	三洋／ プライムアース EV エナジー (PEVE)	

※比較の便宜上、18650 型リチウムイオン電池 1 個 = 7.75 Wh として機械的に換算した値を記載している。

出所：報道資料。画像は各社ウェブサイトより。

図 8. i-MiEV に使用されているリチウムイオン電池とモジュール

は、Ni-MH が採用されたが、最近のプリウス α 7 シータ、プリウス PHV では LIB が採用された。ホンダのハイブリッド車でも LIB が採用されてきている。量産型の LIB を採用した電気自動車 (Electric vehicle, EV) では、2009 年に三菱自動車が i-MiEV を、2010 年に日産がリーフを発売した。一例として、i-MiEV の搭載する LIB を図 8 に示す¹⁾。1 つの LIB が 3.7 V - 50 Ah で 4 個または 8 個の電池セルを直列接続したモジュールをつなぎ、合計 88 セル直列で総電力量 16 kWh となっているようである。これら多くの LIB の電圧や温度をモニタしながら最適に制御することによって動力源としている。EV に関しては、残念ながら充電スタンドのインフラがまだまだ未整備であったり、一充電での走行可能距離も必ずしも十分ではないこともあり、まだ販売台数は多くはないものの、走行中に CO₂ 排出がないことやその加速感、低騒音など優位な点は多くあるので今後の展開、普及に期待したい。

7. おわりに

電気エネルギーを多く蓄えることができるリチウムイオン電池、これを使用するにあたっては、その特徴を十二分に把握し、性能を発揮させることはもちろん重要である。しかしそれ以上に、LIB を異常な状態にならないようにすること、そうなった場合でも安全性の確保を最優先に行うことがさらに重要である。

図 9 にリチウムイオン電池の世界シェアの推移を示す²⁾。全体のセル数は増加しているものの日本のシェアは下がり続けている。この状況を打開するためにもさまざまな国家プロジェクトが進められている。それらのより良い結果を得て、真に高性能な二次電池、そしてそれを活用した蓄電システムの実現が日本から発することを期待する。

(2013.7.30- 受理)

図9. リチウムイオン電池の世界シェアの推移

文 献

- 1) 一般社団法人 電池工業会「電池の種類」(2013.07.29 閲覧)
<http://www.bai.or.jp/knowledge/type.html>
- 2) 経済産業省 蓄電池戦略 平成 24 年 7 月 参考資料 2-2
(2013.07.29 閲覧) <http://www.enecho.meti.go.jp/info/committee/kihonmondai/28th/28sankou2-2.pdf>
- 3) 電気化学会 電池技術委員会編: 電池ハンドブック, リチウムイオン電池概論, オーム社, 2010
- 4) 芳尾真幸, 小沢昭弥 編: リチウムイオン電池 第二版, 日刊工業新聞社, 2000
- 5) 吉野 彰 著: リチウムイオン電池物語 ―日本の技術が世界でブレイク―, シーエムシー出版, 2004
- 6) 金村聖志 編著: 自動車用リチウムイオン電池, 日刊工業新聞社, 2010
- 7) 鳶島真一 著: 次世代自動車用リチウムイオン電池の設計法, 科学技術出版, 2013
- 8) Panasonic 技術資料 リチウムイオン電池 2007/06 (2013.07.29 閲覧) <http://industrial.panasonic.com/www-data/pdf/ACA4000/ACA4000PJ3.pdf>
- 9) 日経エレクトロニクス 創刊 1000 号記念 特別編集版, 2009/3/30 号, pp. 122-125
- 10) 日経エレクトロニクス, 新材料から空気電池まで 大型電池の研究が本格化「第 51 回 電池討論会」から, 2010/12/13 号, pp. 73-82
- 11) 杉田貴久, 寺尾公伸: EV/HEV 部品解剖 第 17 回 電池パックの安全性 日経 Automotive Technology, 2012.3, pp. 112-115

著者紹介

林 克也 (はやし かつや)
日本電信電話株式会社 NTT 環境エネルギー研究所 主幹研究員
リチウムイオン電池, 固体酸化物形燃料電池の開発を経て, 現在, 次世代型二次電池として, リチウムイオン電池, リチウム空気電池, ナトリウムイオン電池の開発に従事。
電気化学会会員, 同会電池技術委員会幹事, 日本化学会会員。