

リチウムイオン二次電池

(1991年～現在)

リチウムイオン二次電池は1991年に商品化された新型二次電池で携帯電話や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おり、約1兆円の世界市場となっている。さらには電気自動車等への応用が既に始まっており資源・環境・エネルギー問題の解決手段の一つとして重要な使命を負っている。このリチウムイオン二次電池の正極材料にはリチウムイオン含有遷移金属酸化物(LiCoO₂など)という機能性セラミックスが使われている。この正極材料には結晶構造中のリチウムイオンが自由に拡散できるといった機能を有することが重要である。セラミックス材料技術により種々の拡散経路の設計がなされ新規な正極材料が次々に生まれつつある。

1. 製品応用分野

IT機器用電源、電気自動車用電源

2. 適用分野の背景

リチウムイオン二次電池(Lithium Ion Battery)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に示す通りで、充電で正極材料LiCoO₂からLiイオンが脱離し、負極材料カーボン(C)にLi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。従来の二次電池とは基本的に異なり化学反応は一切伴わず、イオンと電子のみが関与する新しい概念の二次電池である。このリチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートPCなどのIT機器の電源として用いられ約1兆円の市場規模となっている。さらに、これからは電気自動車(Electric Vehicle)や電力貯蔵(Energy Storage System)などへの用途展開が進みつつある。

3. 製品の特徴と構成材料

このリチウムイオン二次電池は以下の特徴を有する。

①高起電力(4.2V)、②小型・軽量、③大電流放電が可能、④低自己放電率、⑤100%に近い充放電効率、⑥有害物質を含まない

これらの特徴は何れも非水系有機電解液^{注1)}を用

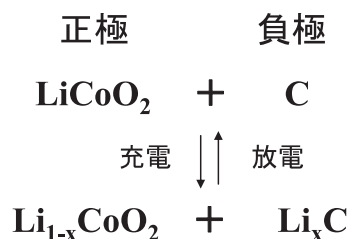


図1 リチウムイオン二次電池の電池反応式

いている点に基づくものであり、図2に示すように水系電解液を用いたニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池に比べると圧倒的に高いエネルギー密度^{注2)}を有している。

一般的に電池は正極材料、負極材料、電解液、セパレータが基本構成材料であり、それ以外に集電体、バインダーなどの副資材を用いて作られている。

表1に現在のリチウムイオン二次電池に用いら

Key-words: リチウムイオン二次電池, 正極材料, 負極材料, 電解液, エネルギー密度

注1 1.5Vで電気分解の起こる水系電解液と異なり有機溶媒を用いることで、4V以上の耐電圧を実現した電解液

注2 電池の単位体積または重量あたりに蓄えることができる電力量

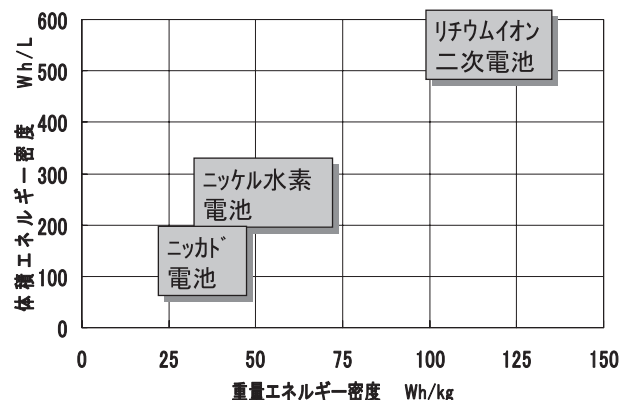


図2 二次電池のエネルギー密度の比較

表1 リチウムイオン二次電池の主な構成材料

	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	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(10-25μ)
負極集電体	銅箔(10-25μ)

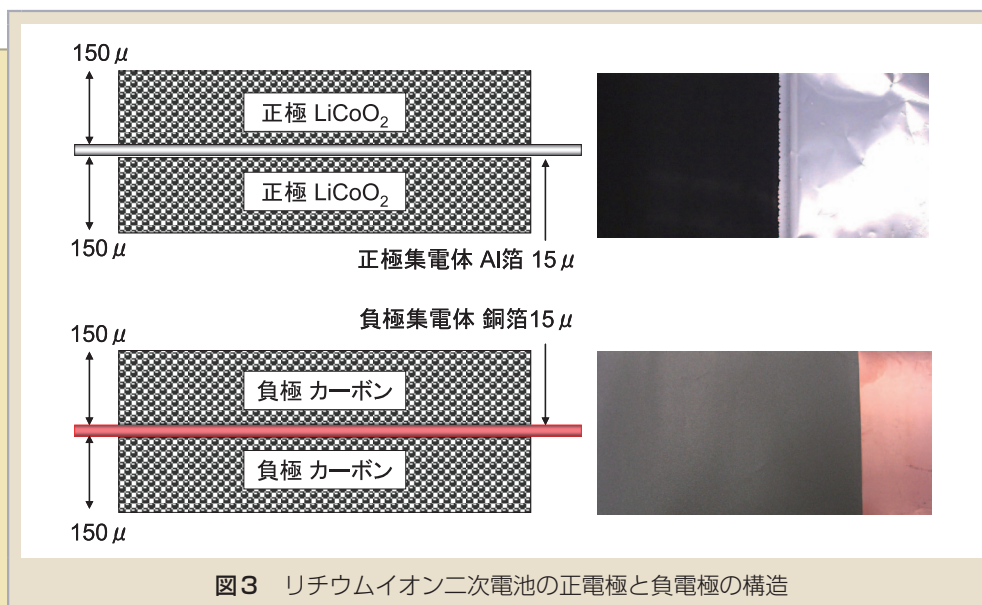


図3 リチウムイオン二次電池の正電極と負電極の構造

れている主な構成材料を示す。これらの構成材料を用いて円筒型構造、角型構造のリチウムイオン二次電池が製造されており、円筒型は主としてノートパソコン用に、また角型は主として携帯電話用に用いられている。

また、図3で示されているように正極は厚み15μm前後のアルミ箔の両面に正極材料であるLiCoO₂が塗布されており、そのLiCoO₂粉末粒子同士をつなぎ、集電体に接着させる役割をしているのがバインダーである。負極も同様に15μm前後の銅箔の両面に負極材料であるカーボンが塗布されている。

4. リチウムイオン二次電池とセラミックス材料

リチウムイオン二次電池の正極材料として用いられているリチウムイオン含有遷移金属酸化物は典型的な機能性セラミックスである。二次電池の正極材料として機能するためには結晶中のリチウムイオンが自由に拡散できることが必要である。この結晶内の拡散経路として一次元、二次元、三次元の3通りが考えられる。この分類に従って、現在知られている代表的な正極材料について述べる。

(1) 層状岩塩型正極材料

リチウムイオンの拡散経路が二次元的である化合物群である。その代表例がLiCoO₂であり、現在のリチウムイオン二次電池の正極材料として主流となっている。この結晶構造に属する他の化合物としてLiNiO₂、LiMnO₂などが知られているが電池特性上単独で用いることができないために、Li(Ni_xAl_{1-x})O₂やLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂などの複合酸化物とすることによる改良が行われ、一部では実用化が始まっている。

(2) スピネル型正極材料

リチウムイオンの拡散経路が三次元的である化合物群であり、その代表例がスピネル型LiMn₂O₄である。層状岩塩型正極材料に比べて放電容量は少し低いですが、コスト的な有利性と高い安全性という利点を生かし、今後拡大していく中・大型リチウムイオン二次電池の正極材料として期待されている。

(3) オリビン型正極材料

リチウムイオンの拡散経路が一次元的である化合物群であり、その代表例がオリビン型LiFePO₄である。リチウムイオンの拡散経路が一方のみに制限されることは正極材料として不利であるが、ナノ粒子化などの方法で欠点を克服し実用域に近づいた。起電力が約3.5Vと低く、エネルギー密度を高めることはできないが、安定した電池特性が得られることから一部で実用化が始まった。

5. 今後の展望

資源・環境・エネルギー問題という大きな社会的課題の解決手段の一つとして二次電池技術に対する期待は大きい。中でもセラミックス材料技術は二次電池の正極材料の将来技術という観点において重要な役割を果たすであろう。特にリチウムイオンの拡散経路の設計は無数の可能性があり、今後新しい正極材料が次々に開発されていくことを期待したい。

文献

吉野 彰, 大塚健司, 中島孝之, 小山 章, 中條 聡, 日本化学会誌, 8, 523-534 (2000).

[連絡先] 吉野 彰 (Akira YOSHINO)
旭化成(株) フェロー 吉野研究室長
〒416-8501 静岡県富士市鮫島 2-1