

リチウムイオン電池の発展の歴史と将来展望

藪内直明

横浜国立大学 大学院工学研究院

History of Development of Lithium-ion Batteries and Its Future Prospects

Naoaki Yabuuchi

Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University

Abstract

リチウムイオン電池は現在、スマートフォンや電気自動車用の電源として利用されており、自然エネルギーの貯蔵などその用途は拡大の一途をたどっている。本稿ではリチウムイオン電池の開発と発展の歴史に加え、その発展に放射光が貢献してきた役割についても紹介する。また、次世代のリチウムイオン電池材料の開発状況と放射光施設における測定を行った例について紹介し、リチウムイオン蓄電池の将来展望について議論する。

1. はじめに

2019年のノーベル化学賞はリチウムイオン電池の実用化に関して Goodenough 氏, Whittingham 氏, 吉野彰氏の3名に授与されることが決定した。吉野氏が発明した基本特許を元に、リチウムイオン電池はソニーによって1991年に実用化された。その実用化以来、28年目で達成した快挙である。特に近年は電気自動車や定置型電源など、自然エネルギーを活用するためのリチウムイオン電池の市場が世界中で急速に成長していることも追い風になったといえる。本稿ではリチウムイオン電池誕生の歴史について、また、リチウムイオン電池用電極材料の将来展望と放射光がその進化にどのような役割を果たしてきたのかについて合わせて紹介する。

2. リチウムイオン電池誕生までの歴史

リチウムイオン電池の原型であるといえるのが、1970年に特許化された松下電器産業（現、パナソニック）が開発したリチウムフッ化黒鉛電池である [1]。負極として金属リチウム、正極としてフッ化黒鉛を利用した電池であり3Vという高い放電電圧が特徴である。非常に低い標準電極電位 ($E^\circ = -3.04$ V) を有する金属（還元能力が極めて高い金属であると言い換えることができる）であるリチウムを利用した初めての電池であった。しかし、放電時には



という反応が進行し、放電時にはフッ化リチウムと炭素が生成する。フッ化黒鉛中のCとFの結合は切断され、FはLiと結合を、CはC-C結合を形成する。このような固体材料において化学結合の切断と結合の再構築が進行する反応はコンバージョン反応と呼ばれている。フッ化黒鉛の場合、反応は不可逆的であるため、充電できない電池（一次電池）としての利用に限られていた。

このようなリチウム金属を用いる電池の正極材料として、層状化合物である TiS_2 を用いたのが Whittingham 氏であり、充電することで再び利用可能な二次電池（蓄電池）としての利用を立証している [2]。その蓄電池への実用化にあたり重要な概念がインサージョン反応である。層状化合物である TiS_2 は電気化学的に還元（この場合は放電に対応する）を行うと電解液中からLiイオンを TiS_2 の層間に取り込み LiTiS_2 を生成する。Liイオンの挿入により層間距離が若干は大きくなるが、Fig. 1に示すようにその結晶の基本骨格は変化することなく反応が進行する。

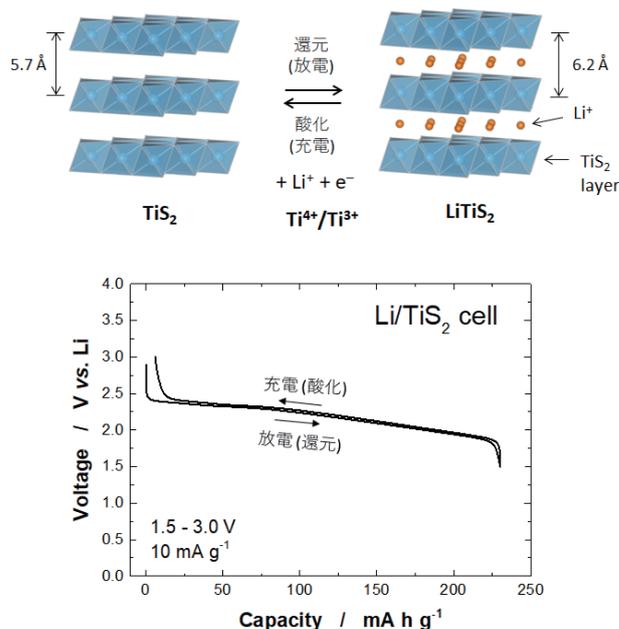


Figure 1 Reaction mechanisms of TiS_2 and charge/discharge curves of TiS_2 in a Li cell.

また、電気化学的に酸化（充電）することにより LiTiS_2 は Li イオンを電解液中へと放出し元の構造へと戻ることができる。この過程は層間が伸縮するだけであるので可逆性に優れ、同時に充放電におけるエネルギー損失が少ないという利点にもつながる。このような反応は、インサージョン反応、もしくはトポタクティック反応と呼ばれており、ホスト構造において化学結合の切断、それに伴う新たな化学結合の構築といった過程を生じないことを特徴としており、電池としての長寿命化に繋がっている。実際に TiS_2 は 1970 年代に 1000 サイクル以上の充放電サイクル (Li の脱挿入) が立証されていることは特筆すべきことである。このような Li を可逆的に吸蔵できる材料は Li インサージョン材料と呼ばれている。また、このような反応は広く化学の世界で知られているホスト-ゲスト反応の一つで、その駆動力として電気エネルギーを用いる反応であると解釈することができる。

一方、負極としてリチウム金属が用いられていたが、 TiS_2 の平均作動電圧は Fig. 1 に示すようにリチウム金属基準で 2.2 V 程度であったため、エネルギー密度はそこまで高いものではなく、 40 Wh kg^{-1} 程度であった。これは、当時の主流の二次電池であったニッケル・カドミウム電池、鉛蓄電池と同程度のエネルギー密度でしかなかった。また、負極に用いているリチウム金属は充放電サイクルを繰り返すと形状が変化し、最終的に短絡を引き起こすという安全性の問題が残っていた。

その後、Goodenough 氏らの研究グループから当時主に検討されていた硫化物ではなく、層状酸化物であるコバルト酸リチウム LiCoO_2 が正極材料として利用可能であるという発表が 1980 年に行われた [3]。Fig. 2 に示すように、 LiCoO_2 は $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の酸化還元反応を利用することで、リチウム金属基準で約 3.9 – 4.5 V の電圧を示し、硫化物系材料と比較してエネルギー密度の大幅な向上が可能であるこ

とを立証した。Fig. 2 に LiCoO_2 の結晶構造の模式図を示しているが、構造の基本となる酸化物イオンは立方最密充填構造を有し、そのうちの半分の六配位サイトを三価のコバルトが、残り半分の六配位サイトを Li が占有している。 Li イオンはこの面内で二次元の拡散経路を有することから、速やかに Li は固体中を動くことが可能となる。また、固体中に予め Li を含有していることから、負極に Li を含有していない材料と組み合わせることで、取り扱いが容易な放電状態の正極、負極材料を用いて電池を製造できるなどの利点も有していた。負極材料としてリチウム金属を用いる場合は空気中では水分と反応するため取り扱いが困難であるが、空気中でも安定な炭素材料を用いることで蓄電池ができることを立証し、現在のリチウムイオン電池のプロトタイプとして特許化を行ったのが吉野氏である [4]。本特許を元にリチウムイオン電池は 1991 年にソニーによって世界で初めて商品化され、負極に金属リチウムを使わないことから、リチウム“イオン”電池と命名された。

初期のリチウムイオン電池の負極材料は難黒鉛化性炭素に分類される炭素材料が用いられていたが、現在では黒鉛が一般的に用いられている。黒鉛は、炭素の六角網面を基本骨格としており、その網面が規則正しく積み重なった層状構造を有している。Fig. 2 に示すように黒鉛は最終的に全ての層間にリチウムを吸蔵した LiC_6 へと変化する。放電時はこれらの反対の方向に反応が進行する。その際の電圧はトポタクティックな反応が進行し、リチウム金属基準で 0.3 – 0.1 V 程度とリチウム金属とほぼ同じ電圧を示す。 LiCoO_2 を正極に黒鉛を負極に用いた電池は両電極の電位差に対応する 4 V 以上の電圧（エネルギー）を得ることができる。これは、従来の蓄電池に比べて大きなエネルギー密度であり、現在でもスマートフォン用途などで LiCoO_2 /黒鉛から構成されたリチウムイオン電池は利用されている。

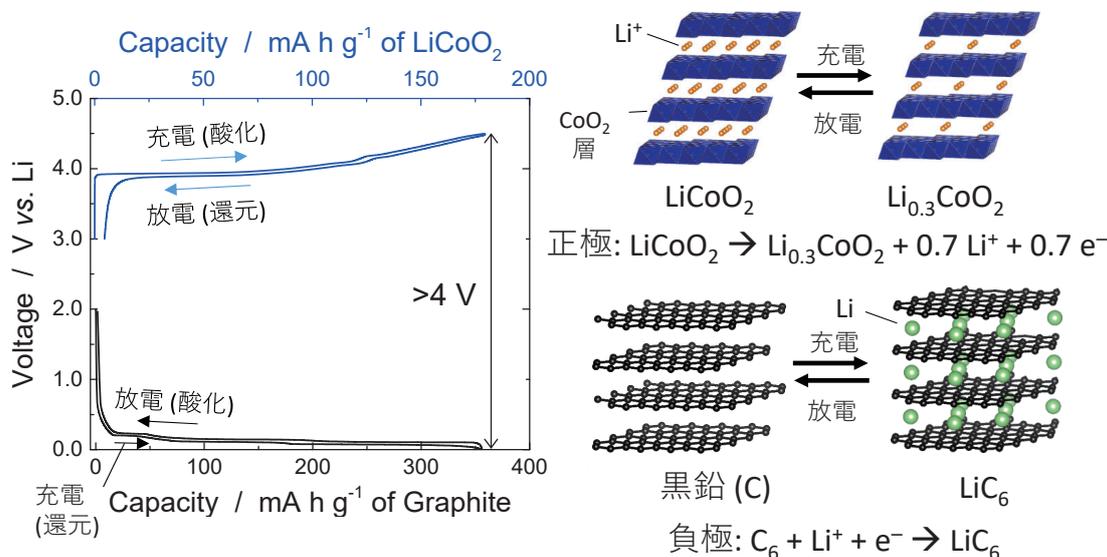


Figure 2 Charge/discharge curves of LiCoO_2 and graphite in Li cells. Reaction mechanisms of both electrodes are also shown.

このようなリチウム含有層状酸化物の充放電時の電荷補償機構は遷移金属イオンの電子状態が変化するため、X線吸収分光法を用いた測定が放射光施設で行われてきた。LiCoO₂と同様に層状構造に分類されるLiNiO₂はヤーン・テラーイオンであるNi³⁺ ($t_{2g}^6 e_g^1$)から構成されているが、結晶構造は歪んだ構造ではないことが知られていた。しかし、EXAFSスペクトルの解析を行うことで、実際のニッケル周辺の局所構造はnon-cooperativeなヤーン・テラー効果によって歪んでいることが確認されている[5]。また、このような局所的な歪みはCo³⁺ (t_{2g}^6)から構成された層状酸化物では存在しないことが、中井らによるPhoton Factoryでの測定によって明らかにされている[6]。さらに、LiCoO₂とLiNiO₂の固溶体材料を用いて、充放電時における遷移金属イオンの電荷補償過程について、in-situ測定による直接的な観測が中井らによってPhoton Factoryで世界に先駆けて行われた[7]。同様の手法は現在では世界中の放射光施設で一般的に行われるまでになっている。Photon Factoryにおける測定により、リチウムイオン電池用正極材料の充放電反応機構の全容解明が進み、その結果として新しい正極材料の開発にも繋がっている。LiCoO₂は優れた特性を示すが、コバルトが高価であるためその削減が求められていた。実際にコバルトをニッケルとマンガンで置換した新しい層状材料が小槻らによって開発された[8, 9]。現在、コバルトの使用量を削減したニッケルマンガン系層状材料は電気自動車用のリチウムイオン電池用正極材料として世界中で広く用いられるまでになっている。

3. リチウムイオン電池材料開発の新展開

このように、層状材料を用いることで、リチウムイオン電池のエネルギー密度は2014年度には250 Wh kg⁻¹と他の二次電池系を大きく越えるエネルギー密度を実現するまでになった。同時に電池のコストも大きく低下した結果、電気自動車の電源としても利用されている。しかし、電池材料の変遷に着目した場合、2005 - 2015年の10年間はその進化はほとんど無く、このエネルギー密度の向上は電池の各種部材を薄くするなどといった工夫によるものが大きい。現状では、電池のエネルギー密度は理論的な限界を迎えつつあり、エネルギー密度のさらなる向上には上述した層状酸化物材料を越えるリチウムインサージョン材料の革新が必要とされている。

正極材料の高性能化という観点から、インサージョン材料をベースとして高容量化を実現する方法論の一つは、固体中に含まれるリチウム含有量を増加させることである。実際に固体中のリチウム含有量を向上させた化合物としてLi_{1.33}Mn_{0.67}O₂ (Li₂MnO₃)がこれまでに研究されている。しかし、Li_{1.33}Mn_{0.67}O₂においてマンガンの酸化数は+4価であり、充電時にそれ以上の酸化数になることは考え難い。Li_{1.33}Mn_{0.67}O₂から全てのLiが脱離すると仮定した場合の理論容量は450 mA h g⁻¹を越えるが、実際にはFig. 3に示すように可逆容量は100 mA h g⁻¹程度に限られる。一方、同様の結晶構造を有するLi_{1.33}Ru_{0.67}O₂ではRuが可逆的に

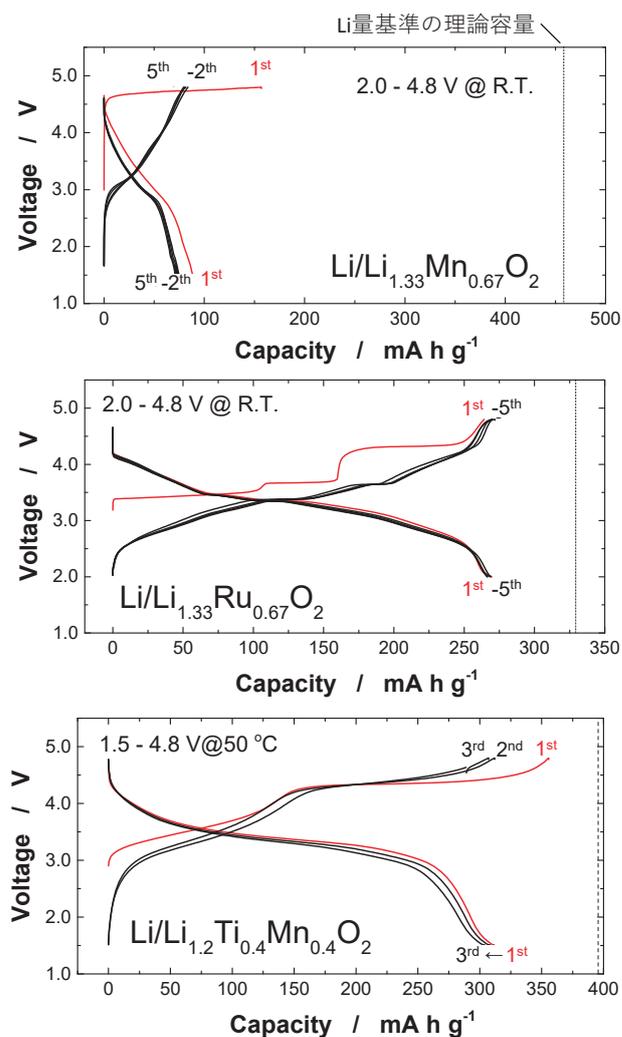


Figure 3 Charge/discharge curves of different lithium-excess compounds in Li cells.

酸化されるため、Li_{1.33}Mn_{0.67}O₂とは異なり理論容量に近い270 mA h g⁻¹を越える容量で安定に充放電することが可能であり、コバルトやニッケル系層状材料を上回るリチウム基準で900 mW h g⁻¹程度のエネルギー密度を実現可能である[10]。しかし、Li_{1.33}Mn_{0.67}O₂においても、粒子のナノサイズ化、また、ニッケルとコバルトで置換することで、電極特性が向上することが知られている。このような高容量発現の要因として、これまでに多くの議論がされてきたが、現在ではアニオンである酸化物イオンによる電荷補償が進行することで高容量が得られるという理論が一般的に受け入れられている[11]。また、初回の充電時には一部の酸素は脱離し、結晶構造の再構築も進行する。酸素脱離の結果、放電時には一部のマンガンが+3価まで還元される結果、不可逆な相変化を生じるため充放電電圧の低下に繋がるなどの欠点を生じる[12]。そのため、Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O₂などのLi過剰型酸化物は250 mA h g⁻¹程度の高容量を示すが、実用電池の正極材料としてはいまだ利用されていない。

このような充電時における酸素脱離を抑制することが可

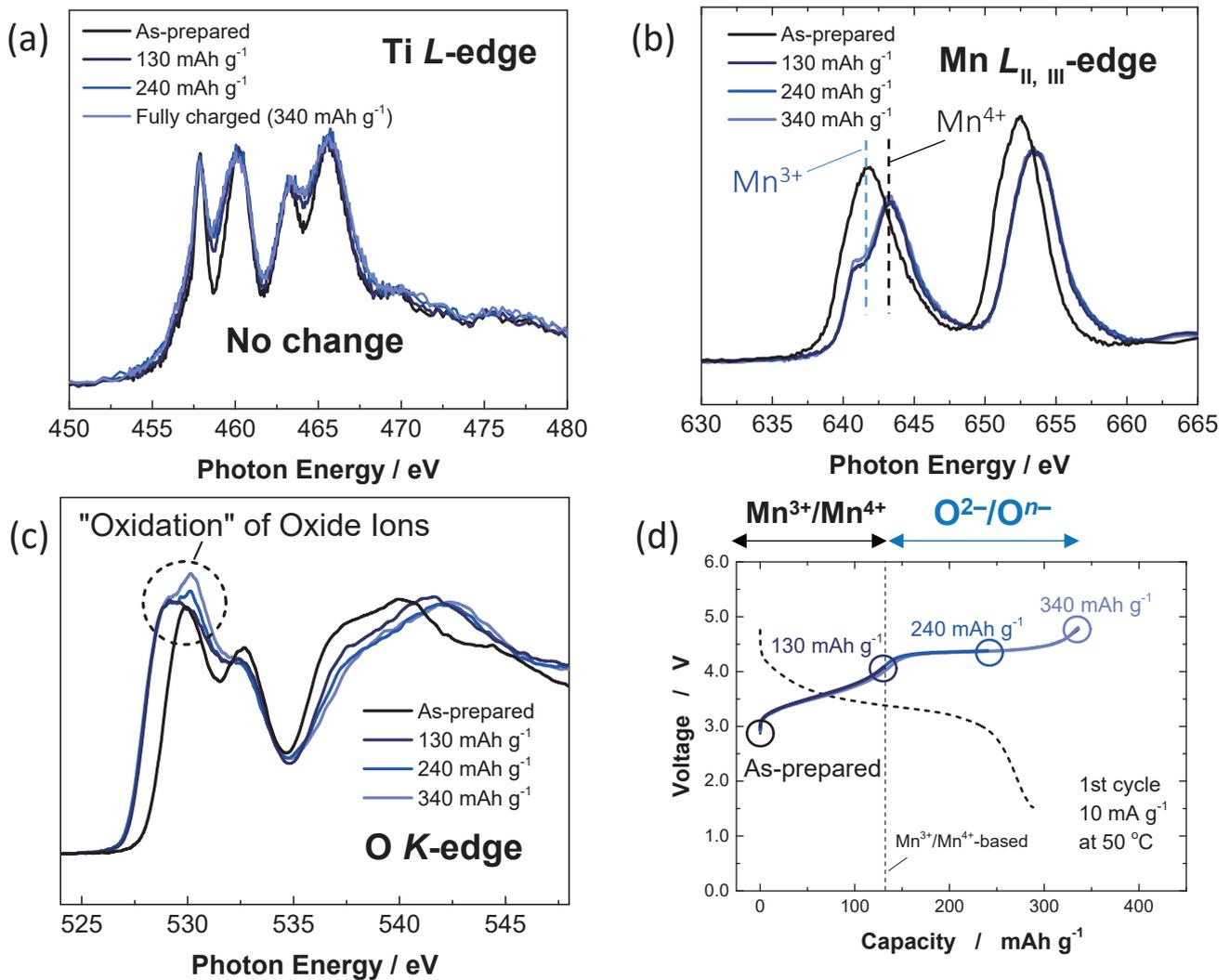


Figure 4 Changes in soft X-ray absorption (XAS) spectra of $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ on charge; (a) Ti *L*-edge, (b) Mn *L*-edge, (c) O *K*-edge, (d) the points where the spectra have been collected.

能であれば、アニオンの電荷補償を用いた新規高容量の実現が可能となることが期待できる。このような背景のもと、著者らによって2015年にニオブを用いた新規正極材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が報告された [13]。結晶構造は層状構造ではなく、カチオンが不規則配列した岩塩型構造であるため、層状材料とは異なりリチウムはパーコレーション拡散により固体中を移動する。ここで、パーコレーション拡散とは、一見では水を通さないように見えるコーヒーフィルターの中を水が簡単に通り抜けるのと同様に、固体中のイオンの移動経路が三次元的に繋がることで実現する拡散現象を意味する。300 mA h g^{-1} を越える可逆容量を実現しており、これは、ニッケル系層状酸化物の1.5倍程度の容量である。エネルギー密度でも25%程度向上することが期待できる。また、充放電時に酸化物イオンが電荷補償に寄与するということが放射光施設における軟X線吸収分光法により立証されている。しかし、ニオブはコバルトと同様に高価な金属であり、電気自動車への適用は困難であると

考えられていたが、2016年にはニオブを安価なチタンに置き換えた $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が報告され、Fig. 3に示すようにニオブ系材料と同等以上の性能となることが確認された。現状ではサイクル特性に課題は残るものの、将来的な電気自動車における利用と、高性能化に繋がることが期待できる [14]。

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ で観測された特異的な高容量発現機構の解明を目的として、軟X線吸収分光法を用いて充放電時におけるマンガン、チタン、酸素それぞれの電子状態変化を測定した。測定試料は電気化学セルを組み立て、Fig. 4に示すように異なる充電深度までリチウムを脱離後、グローブボックス内でセルを解体して電極を取り出した後に洗浄と乾燥を行うことで調製した。マンガンの*L*吸収端では充電初期 ($\sim 130 \text{ mA h g}^{-1}$) に吸収スペクトルが高エネルギー側にシフトすることが確認され、これは Mn^{3+} の Mn^{4+} への酸化に対応した変化である。しかし、充電容量を240 mA h g^{-1} 以上とした場合はマンガンの*L*吸収端でそ

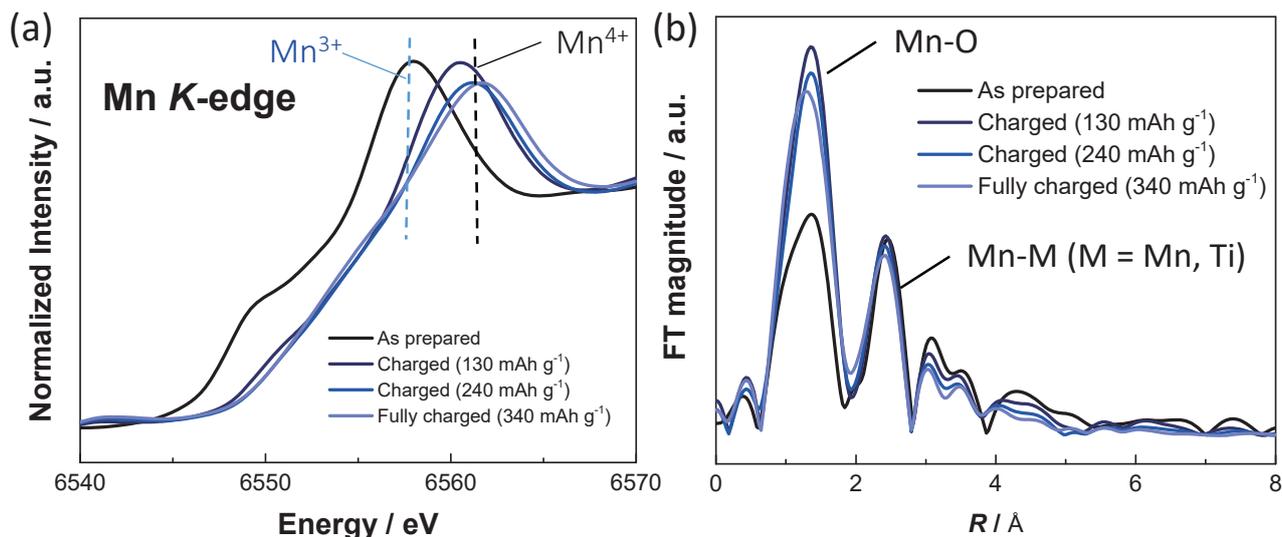


Figure 5 Changes in hard X-ray absorption (XAS) spectra of $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ on charge for Mn K-edge (a), and EXAFS radial distribution functions obtained from (a) is also shown in (b).

れ以上の変化は確認されなかった。また、放電時には吸収スペクトルのエネルギーが再び低エネルギー側へとシフトし、 Mn^{3+} まで可逆的に還元されることが確認された。また、チタンの L 吸収端では充放電時に大きな変化は観察されず、 Ti^{4+} は電荷補償には寄与しないことが確認された。一方、酸素の K 吸収端では充電容量に対応する系統的な変化が 527 – 533 eV 付近の領域で観測された。充電初期 ($\sim 130 \text{ mA h g}^{-1}$) において 530 eV の pre-edge ピークが低エネルギー側へとシフトすることが確認され、これはマンガンの酸化に伴う変化であると推察される。さらに充電深度を上げていくと、530 eV 付近のピーク強度が系統的に増加することが観測された。このような変化は Li_2MnO_3 系の材料の測定結果を元に、酸素 $2p$ 軌道における正孔の形成に起因すると考えられている [15, 16]。このような酸素の K 吸収端の変化は可逆的に進行することも確認されている。

さらに、Mn による電荷補償については、硬 X 線を用いた K 吸収端の測定によっても検討を行った。Fig. 5 に $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充電時における硬 X 線吸収スペクトルの変化と EXAFS スペクトルの解析によりマンガンの局所構造変化を調べた結果を示す。EXAFS 動径分布関数に着目すると、充電前の第一近接 (Mn-O) のピークの強度が充電後と比べて低くなっていることがわかる。これは、充電前の試料において、マンガンはヤーン・テラー効果の影響を受ける Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) の状態として存在しているためであり、 Ni^{3+} と同様に岩塩型構造における non-cooperative な局所的構造の歪みを反映した結果である。130 mA h g^{-1} まで充電すると、 Mn^{4+} (t_{2g}^3) になるため、ヤーン・テラー歪みが解消され、動径分布関数における第一近接のピーク強度が上昇し、また、吸収スペクトルのエネルギーも 4 – 5 eV 程度高エネルギー側へとシフトすることが確認された。電位平坦部 (130 – 340 mA h g^{-1}) においては、マンガンの L

吸収端での変化は確認されなかったものの、マンガンの K 吸収端では充電容量が増えるにつれ、吸収端のピークトップのエネルギーがシフトすることが観測された。このような K 吸収端における酸化数の変化を伴わないスペクトルの形状の変化は、リチウム脱離に伴う格子の歪みに由来することが理論計算により確認されている [17]。

これらの結果をまとめると、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ では充電初期の電圧が 3 – 4 V と上昇する領域で $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の反応が進行し、電位平坦部では酸化物イオンが電荷補償に寄与することで高容量が得られていると結論付けることができる。チタンやマンガンといった資源が比較的豊富な元素から構成された材料は、低コスト・高性能な電池材料となり得る可能性があり、将来的には電気自動車用の大型リチウムイオン電池での利用も期待できる。

4. おわりに

本稿では、ノーベル化学賞を受賞したリチウムイオン電池の基本的な原理とその開発の歴史、また、今後のリチウムイオン電池のさらなる高性能化の可能性について紹介した。これまで、数多くのポストリチウムイオン電池の研究がされてきたが、実用性やエネルギー密度といった観点からも、リチウムイオン電池を凌駕するような新しい電池は存在していない。現状のリチウムイオン電池を越える、次世代のリチウムイオン電池への期待も益々高まっている。今後、リチウムインサージョン材料の研究のさらなる進展、また、現在、研究開発が進んでいるリチウム金属負極、硫黄正極、固体電解質などと融合した、これまで誰も想像しなかったような次世代のリチウムイオン電池の誕生を期待してやまない。

5. 謝辞

硬 X 線を用いた放射光測定は高エネルギー加速器研究機

構放射光共同利用実験課題 2015G529 と 2017G005 のもとに行われました。また、軟X線を用いた放射光測定は立命館大学の太田俊明教授の協力のもと行いました。

参考文献

- [1] N. Watanabe and M. Fukuda, U.S.Patent 3536532 (1970).
- [2] M. S. Whittingham, *Science*, **192**, 1126 (1976).
- [3] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- [4] A. Yoshino, A. Sanechika and T. Nakajima, U.S.Patent 4668595 (1987).
- [5] A. Rougier, C. Delmas and A. V. Chadwick, *Solid State Communications*, **94**, 123 (1995).
- [6] I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi, *J. Power Sources*, **68**, 536 (1997).
- [7] I. Nakai and T. Nakagome, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 259 (1998).
- [8] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001).
- [9] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003).
- [10] N. Yabuuchi, *The Chemical Record*, **19**, 690 (2019).
- [11] N. Yabuuchi, *Chem. Lett.*, **46**, 412 (2017).
- [12] N. Yabuuchi, K. Kubota, Y. Aoki and S. Komaba, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 875 (2016).
- [13] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato and S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **112**, 7650 (2015).
- [14] N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi and T. Ohta, *Nat. Commun.*, **7**, 13814 (2016).
- [15] M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and T. Ohta, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 9293 (2016).
- [16] K. Luo, M. R. Roberts, R. Hao, N. Guerrini, D. M. Pickup, Y.-S. Liu, K. Edström, J. Guo, A. V. Chadwick, L. C. Duda and P. G. Bruce, *Nature Chemistry*, **8**, 684 (2016).
- [17] K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, T. Baba, C. Yogi, C. Sato, T. Yamamoto, T. Mizoguchi and H. Imai, *Journal of Applied Physics*, **120**, 142125 (2016).

(原稿受付日：2019年11月29日)

著者紹介

藪内直明 Naoaki YABUUCHI

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

TEL：045-339-4198

e-mail：yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp

略歴：2006年大阪市立大学工学研究科後期博士課程修了，2006年マサチューセッツ工科大学博士研究員，2010年東京理科大学総合研究機構助教，2014年東京電機大学工学部准教授，2018年より現職 博士（工学）。

最近の研究：リチウム・ナトリウムイオン電池用インサレーション材料の研究

趣味：ワインと料理，NBA 観戦