

特集

新型電池……開発の現状と展望

# リチウム電池の開発の現状

## Overview of Lithium Battery Technology

松田好晴\*・森田昌行\*\*

Yoshiharu Matsuda

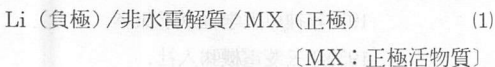
Masayuki Morita

### 1. はじめに

近年のエレクトロニクス機器の小形化・軽量化は、それら機器の電源として、小形電池の需要を急速に拡大させるに到っている。小形電池の中でもリチウム電池は他の電池、例えばアルカリ・マンガン電池や銀電池などと比べて、エネルギー密度が高いことや長期保存特性に優れていることなどの利点を有しているため、その生産量は飛躍的に増加している。実用のリチウム電池は世界に先駆けわが国で最初に開発されたが、それは腕時計や電卓用のボタン形、コイン形のもであった。現在はそれらに加えて、カメラ用、メモリ・バックアップ用などの大容量・円筒形のもまで、用途の拡大に応じて種々のタイプのもが市販されるようになってきた。これらのリチウム電池は放電のみを行う、いわゆる一次電池であるが、最近では充電可能な二次電池に対する要望が高まり、それに応える形で数多くのリチウム二次電池も提案されるようになった。しかしながら、リチウム一次電池がほぼ完成品として位置づけられるのに対し、リチウム二次電池は開発途上のデバイスであり、それゆえ、多方面からの研究アプローチがある。本稿では、これらリチウム電池の開発状況と今後の動向について概説する。

### 2. リチウム電池の特徴

リチウム電池は、一般に次式で示されるような、負極に金属リチウム (Li) を用いる電池の総称であり、正極物質や電解質の種類、出力電圧や電池の形状など、種々の基準で分類される。



一般には、電池を使用 (放電) したあと、再び充電が

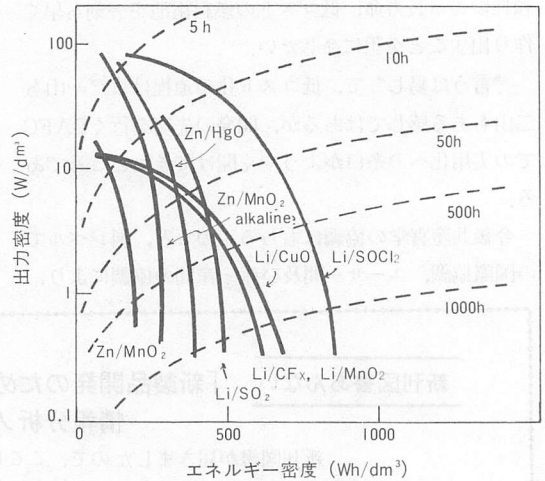


図-1 リチウム電池の出力密度—エネルギー密度関係 (単3型電池による、破線は放電時間)

可能であるかどうかという基準で、まず一次電池と二次電池に大別するのが適当であろう。いずれの場合も負極に軽量で還元力の強い Li を用いているので、電池の電圧が高く、エネルギー密度 (単位重量あるいは単位容積あたり取り出せる電気エネルギー) が高いというのが最大の特徴である。現在市販されているいくつかのリチウム電池についてエネルギー密度 (Wh/dm³) と出力密度 (W/dm²) との関係を図-1に示す<sup>1)</sup>。図では単3型円筒電池について、通常のマンガン乾電池等の性能と比較されているが、リチウム電池では電解質に水溶液を用いることができないため電池の内部抵抗が比較的高く、そのため高電流放電での特性 (短時間放電特性: 図の左上部) はアルカリ・マンガン電池のそれよりも若干劣る傾向にある。しかしながら、この欠点についても、現在では表面積の広い薄いシート状電極を用いるなど改良が加えられ、カメラストロボ用など急速放電に耐えるものも開発されている。

リチウム電池のもう一つの特徴は、電解質が有機電解液であることと関連して、電池の耐漏液性や自己放

\* 山口大学工学部工業化学科教授

〒755 宇部市常盤台2557

\*\* 山口大学工学部工業化学科助手

表1 リチウム一次電池の特性

システム	開路電圧 (V)	平均動作電圧 (V)	エネルギー密度 (Wh/lb)	主な用途
Li/(CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub>	2.8	2.6	100	時計, 電卓, C-MOSメモリ
Li/MnO <sub>2</sub>	3.0	2.8	60-75	時計, 電卓, C-MOSメモリ カメラ
Li/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.4	2.8	120	軍用, 医療 (ペースメーカー) 用
Li/Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3.3	3.0	100	軍用, 医療 (ペースメーカー) 用
Li/SOCl <sub>2</sub>	3.6	3.5	150-200	軍用, C-MOSメモリ
Li/SO <sub>2</sub>	2.9	2.6	125	軍用
Li/CuS	2.1	1.8	90	医療用
Li/CuO	2.2	1.5	75	各種電子機器
Li/Bi <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3-2.4	1.5	45-75	各種電子機器
Li/FeS <sub>2</sub>	1.7	1.6	100	時計, 電子機器

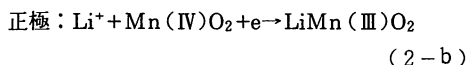
電特性に優れていることである。このことより、従来の電池に比べて保存寿命の長い電池が開発されている。以下では、一次電池と二次電池それぞれの開発状況を述べる。

### 3. 一次電池

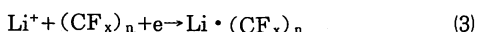
これまでに開発されたリチウム一次電池のうち、主要なものの性能を表1にまとめて示す<sup>2)</sup>。これらは放電電圧によって、3V級電池と1.5V級電池に大別される。

#### 3.1 3V級電池

a) Li/MnO<sub>2</sub>電池: もっとも初期に実用化されたリチウム電池の一つで、現在コイン形から円筒形まで種々の形状、性能のものが市販されている。電解液にはプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒にLiClO<sub>4</sub>を溶解したものが主として用いられている。電池放電反応は次式のように表される。



b) Li/(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>電池: Li/MnO<sub>2</sub>電池と同様、早くからわが国で民生用に実用化された電池である。電解液にはγ-ブチロラクトン(BL)やPCを主成分とする溶媒にLiBF<sub>4</sub>を溶解したものが使用されている。正極の放電反応は層状構造の(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>中にLi<sup>+</sup>が電気化学的に挿入される反応、(3)式、である。



この電池は放電初期に電圧が若干上昇するのが特徴である。Li/MnO<sub>2</sub>電池と同様、時計、電卓、C-MOS

メモリ・バックアップ用のコイン形、ボタン形から円筒形まで種々のタイプの電池が市販されている。

c) Li/SOCl<sub>2</sub>, Li/SO<sub>2</sub>電池: これらは正極物質が液体、または電解液に溶解しているため、出力電流を高くすることができる。反面、化学的に極めて活性な化合物を使用しているため、安全性に問題がある。そのため、最初、米国で軍用に開発された。現在は、電池シール技術の改善などにより、Li/SOCl<sub>2</sub>電池では民生用も開発され、その高い電圧を生かしてメモリ・バックアップ用などに用いられている。

3V級電池としては、これらのほかに、Li/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li/Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Li/I<sub>2</sub>電池などが実用化されている。それらは高信頼性という特徴を生かして、主としてペースメーカー用埋め込み電池として用いられている。特に、Li/I<sub>2</sub>電池では、電解質に固体電解質LiIを用い、正極にもポリマー(ポリ-2-ビニルピリジン)で保持したI<sub>2</sub>を用いることにより、信頼性の高い電池を実現している。

#### 3.2 1.5V級電池

従来の銀電池やアルカリ・マンガン電池と電圧互換性があり、かつ保存特性の優れた電池として、前記リチウム電池よりも端子電圧が低い、1.5V級のリチウム電池が開発された。その代表的なものはLi/CuO, Li/FeS<sub>2</sub>電池である。電解液としては、前者はPC+DMEにLiClO<sub>4</sub>を溶解したものを、後者ではテトラヒドロフラン(THF)+DME混合溶媒などが用いられている。Li/CuO電池では、放電初期に電圧が急速に低下する欠点があったが、正極活物質中に硫化物系の添加剤を加えることで放電電圧がなめらかな変化をする電池を実現している。いずれも従来のマンガン乾

表2 国内で生産あるいは開発中のおもなりチウム二次電池

負極	(電池構成) 電解質	正極	メーカー	備考
ウッド・メタル	LiClO <sub>4</sub> +PC	活性炭	松下電池工業	サンプル出荷 (1984年-) 実用(1985年-)
Li-Al合金	LiPF <sub>6</sub> +4-Me-Diox +DME+HMPA	TiS <sub>2</sub>	日立マクセル	サンプル出荷 (1985年-)
Li	LiAsF <sub>6</sub> +EC +2-Me-THF	a-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NTT	開発中
Li-Al合金	LiClO <sub>4</sub> +PC+DME	MnO <sub>2</sub>	三洋電機	開発中
LGH	LiClO <sub>4</sub> +PC	a-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	東芝電池	開発中

4-Me-Diox: 4-メチル-1, 3-ジオキソラン, HMPA: ヘキサメチルホスホリックトリアミド

電池と比較して、長寿命・高信頼性という特徴を有し、また低温での放電特性にも優れている。

#### 4. 二次電池

既に述べたように、リチウム二次電池は開発途上の製品であるが、実用化のための技術は最近急速に進展している。1982年頃までの開発状況については、総説類に詳しく紹介されている<sup>3,4)</sup>。現在開発中あるいは既に実用されつつあるリチウム二次電池の主なものを表2にまとめて示す<sup>5)</sup>。

##### 4.1 電池構成とその特徴

松下電池工業のカーボン-リチウム電池は、負極にLiとウッド・メタル(Bi-Pb-Sn-Cd系合金)の合金を用い、電気二重層型コンデンサーで既に実用されている活性炭電極を正極に用いるものである<sup>6)</sup>。エネルギー密度は5.7 Wh/kgと低いが、起電力(約3V)がコンデンサーの電圧よりも高いという長所を生かして、メモリ・バックアップ用電源などに実用されつつある。

日立マクセルのリチウム二次電池は、負極にLi-Al合金を使用し、正極には二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)を使用している。エネルギー密度は21 Wh/kgで、先のカーボン-リチウム電池よりはやや高いが、理論エネルギー密度(473 Wh/kg)と比較して著しく低い。しかしながら、充放電の深さが約8%の時では2,500サイクルの放電が可能であるといわれている<sup>7)</sup>。

日本電信電話(NTT)が発表した二次電池は、負極に金属Liを用い、正極には五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を混合することでアモルファス化した五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を用いるものである。試作されたもので、200 Ah/kgのサイクル容量で100サイクル以上の充放電が可能である<sup>8)</sup>。

これらに加えて現在注目を集めている二次電池とし

て、三洋電機のLi-Al/MnO<sub>2</sub>電池<sup>9)</sup>、東芝電池のLGH(リニ-ヤ-グラファイト・ハイブリッド; 黒鉛質を含む炭素電極)/アモルファスV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池<sup>10)</sup>などがある。さらに、正極に導電性ポリマーであるポリピロールやポリアニリンを用いた電池が、豊田中研<sup>11)</sup>、ブリジストン開発研究所<sup>12)</sup>などで開発中である。これらの電池は優れた充放電サイクル特性を示すが、電池容積当りのエネルギー密度が低いのが欠点である。

一方、国外で開発された電池の中では、Moli Energy社のLi/MoS<sub>2</sub>電池が注目されている。同社では数種の円筒形二次電池を試作しているが、例えば単3型電池では、140 mAの放電電流で0.6 Ahの容量を100サイクル以上にわたって得ている<sup>13)</sup>。また、Institut de recherche d'Hydro-Québec(IREQ)の固体電解質を用いたLi/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(or TiS<sub>2</sub>)電池<sup>14)</sup>やDuracell社のLi/SO<sub>2</sub>(C)電池<sup>15)</sup>などが実用化されつつある。

##### 4.2 二次電池開発上の問題

リチウム二次電池を開発するうえでの最大の課題は、充放電の可逆性を長期にわたって高く維持することに集約される。このことのために、電池の正極、負極および電解質それぞれについて、これまで種々の試みがなされている。

###### a) 正極

二次電池の正極においては、充電の際に酸化反応が、放電の際に還元反応がそれぞれ起こるが、それら電極反応を可逆的に行うには、反応によって正極活物質の相変化が起こらない系が有利であると考えられている。すなわち、これまで提案されてきたリチウム二次電池では、充放電反応がLi<sup>+</sup>イオンあるいはアニオンの正極活物質の結晶構造内への挿入(インターカレート)および結晶からの脱離(デイン

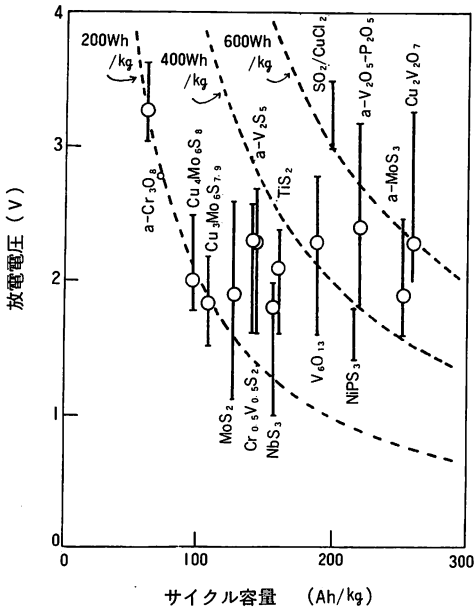
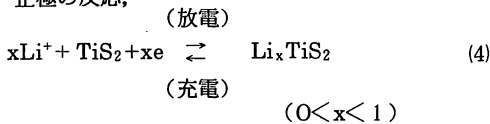


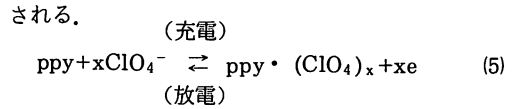
図-2 リチウム二次電池用正極活物質  
(破線はエネルギー密度)

ターカレート)を伴う、いわゆるトポケミカル反応を利用するものが多い。Li/TiS<sub>2</sub>電池を例にとると、正極の反応、



は、層状構造を持つTiS<sub>2</sub>結晶の層間へのLi<sup>+</sup>のインターカレート(放電)およびデインターカレート(充電)が可逆的に進むことを利用している。図-2は層状構造あるいは3次元トンネル構造を持つ各種正極材料のエネルギー密度、放電電圧および容量密度(Ah/kg)を比較したものである<sup>16)</sup>。いずれも高いエネルギー密度および容量密度を示し、二次電池として有望である。しかし、これらの物質も充放電によって若干の結晶構造変化を伴うものが多い。結晶構造と充放電の可逆性および固体中のLi<sup>+</sup>イオンの拡散速度などの相関が詳しく検討されるようになり、その結果、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などではP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の固溶によるアモルファス化が可逆性の向上に有効であり、MoS<sub>2</sub>などではα-形よりもβ-形の方が正極として適することなどが明らかにされている。

一方、最近注目を集めている導電性ポリマーを正極とする電池では、アニオンの挿入(ドーブ)、脱離(脱ドーブ)を利用するものが多い。ポリピロール(ppy)を例にとると、充放電反応は(5)式のように表



導電性ポリマーとして現在多くのものが検討されているが、なかでもポリピロールとポリアニリンが二次電池正極に最も適しているといわれている<sup>17)</sup>。これらについては、本特集号の「ポリマー電池の開発の現状」を参照されたい。

松下電池工業のカーボン-リチウム電池の正極は、上記のイオン挿入反応を伴う系とは異なり、高表面積を有する活性炭と電解液の界面に生じる電気二重層の充放電を利用するものである。すなわち、電極表面へのアニオンの吸着に基づくコンデンサー容量を利用するため、放電時の電圧平坦性は劣るが、充放電が本質的な化学変化を伴わないので、サイクル寿命が極めて永いという特徴を有している。

b) 負極

リチウム二次電池用の正極については前述のように種々の材料が検討され、その結果有望な系が次々と提案されているのに対し、負極については、材料選択の幅が狭いことも関係して、解決すべき課題が多く残されている。

リチウム二次電池の性能は負極性能に支配されているともいわれるが、それは、負極に金属Liを使用すると、1)電極表面に不動態皮膜が形成される、2)充電により析出したLiが不活性(放電に利用されない)となる、および3)析出Liが電解液と反応する、などの理由により、サイクルを繰り返すにつれ充放電の効率が著しく低下するためである。こ

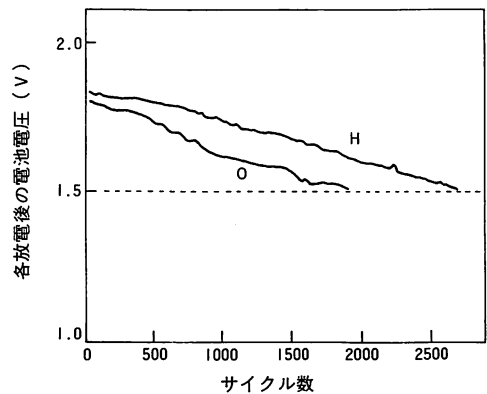


図-3 ボタン形リチウム二次電池の充放電特性  
0.5 mAh充放電、充電1 mA/2.5 Vcut、  
放電1 mA/1.5 Vcut、  
O:軟質アルミニウム、H:硬質アルミニウム  
(負極中アルミニウム含有量:36atom%)

表3 有機溶媒の物理化学的性質 (1 atm または 25°C)

溶 媒	融 点 (°C)	沸 点 (°C)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	誘 電 率	粘 度 (cp)	ドナー数	アクセプター数
アセトニトリル	-45.72	81.77	0.783	38	0.345	14.1	18.9
γ-ブチロラクトン	-42	206	1.125	39.1	1.751	-	-
1, 2-ジメトキシエタン	-58	84.7	0.86	7.20	0.455	20	-
ジメチルスルホキシド	18.42	189	1.0955	46.45	1.991	29.8	19.3
ジオキソラン	-95	78	1.0600*	6.79#	0.58	-	-
2-メチルテトラヒドロフラン	-	78-80	0.848	6.24	0.457	-	-
プロピレンカーボネート	-49.2	241.7	1.198	64.4	2.530	15.1	18.3
スルホラン	28.86	287.3	1.2619#	42.5#	9.87	14.8	19.3
テトラヒドロフラン	-108.5	66	0.888	7.25#	0.46	20.0	8.0

\* : 20°C, #: 30°C

の問題を解決する一つの方法として、負極に純Liを用いずにAlやウッド・メタルなどとの合金を用いることが提案されている。すなわち、化学的に活性なLiを合金化することで、その反応性を抑えようとするものである。負極にLi-Al合金を用いた電池のサイクル特性の例を図-3に示す<sup>7)</sup>。この方法は、サイクル寿命の向上には効果的であるが、電池のエネルギー密度を低くする欠点を持っている。また、サイクルを繰り返すことによる合金の膨潤など、電極の形状変化も無視できない問題である。

東芝電池のLGHなどのように、炭素系材料を負極に用いてサイクル特性を向上させる試みも注目されている。Liは黒鉛構造を有する炭素材には最大Li:C=1:6の量までインターカレートするといわれ、このことより、適切な構造を持つ炭素負極を用いると、先のLi-Al合金やLi-ウッド・メタル合金負極を用いる電池よりも理論エネルギー密度は高くなると期待される。

### c) 電解質

電解質は電池を構成する重要な要素であるにもかかわらず、リチウム電池においてはその重要性は最近まで過小評価されてきた。電解質はその電気伝導度が電池の内部抵抗を決定する主因であるばかりでなく、電極の充放電特性にも少なからず影響を与えることが指摘されている。特に、Li負極の充放電特性は、Liと電解質の反応およびLi表面上に形成される皮膜の組成などと密接に関連している。これらの観点から、リチウム二次電池用の電解質設計のための指針が次第に明らかにされてきている。一次電池で用いられているPCやBLなどのカルボニル結合を含む有機溶媒を用いる電解液はLiとの反応性が高く、二次電池には適さないと結論されている。しかしな

がら、Moli Energy社の電池のように、電解質塩にLiAsF<sub>6</sub>を用いるとLi表面にLi<sup>+</sup>イオン伝導性の皮膜が形成されるなどの理由により、サイクル寿命に優れた二次電池を構成できることも実証されている。わが国では環境上の問題を内包しているLiAsF<sub>6</sub>を使用することを避けて、LiBF<sub>4</sub>やLiPF<sub>6</sub>を用いた電解液を開発する努力がなされている。この場合、溶媒の選択が重要で、現在までに多くの系が提案されている。表3<sup>18)</sup>に主な有機溶媒とその物理化学的性質をまとめて示す。誘導率や粘度は電解液の伝導度に決定的な影響を与え、またドナー数やアクセプター数は溶媒とイオンとの相互作用の目安となる因子である。これまでのところ、Liとの反応性が低い溶媒として2-メチルテトラヒドロフランや4-メチル-1,3-ジオキソランなどの他に、スルホランやジメチルスルホキシド、エチレンカーボネートなど化学的に安定な溶媒が二次電池に適していることが明らかとなっている。また、二種類の溶媒を混合することで電気伝導度や電極のサイクル特性の向上がはかられている。さらに、電解液の劣化防止のためや、電極/電解液界面構造の改善などを目的として、電解液へ少量の有機化合物を添加することが試みられている。

固体電解質としては、リチウム塩を溶解(ドーブ)したポリエチレンオキシド(PEO)系ポリマーおよびLi<sup>+</sup>イオン導電性無機ガラスなどが有望である。しかしながら、いずれも電解質のイオン伝導度が実用電池用としては低く、この点を解決する必要がある。電解質層の厚さを薄くするなど工学上の技術でこの問題を克服することも可能であるが、その際は液体電解質の場合とは異なり、電極/電解質界面の電氣的接触を十分確保する必要がある。

## 5. 今後の展望

既に述べたように、リチウム一次電池はどちらかといえばほぼ完成された技術領域に属しているといつてよく、これまでに多くの分野で実用されてきている。今後は、急速放電に耐える高性能電池やICカード用の超薄形電池など、新しいニーズを開拓しつつ、それらの用途に適した性能を持つ電池を開発する方向にある。最近相次いで発表された1.5V級リチウム電池は、従来のマイクロ電池と電圧互換性を有しているため、それらが使用されてきた分野にも進出しつつある。

一方、リチウム二次電池については、その性能が当初の開発目標に達しているものは少なく、そのため、現在発表されている製品の用途も限られている。すなわち、従来の鉛蓄電池やNi-Cd二次電池が用いられている分野で、リチウム二次電池がそれらに変わって使用されるにはなお一層の性能向上が不可欠である。解決すべき課題として、1) エネルギー密度、2) 放電容量、3) 充放電サイクル寿命、4) 信頼性(自己放電)および5) 安全性などが挙げられる。特に、1)と2)については、原理的にはリチウム二次電池は鉛蓄電池やNi-Cd電池よりも優れているので、今後の技術進展により克服できる可能性が高い。安全性の確立は、民生用電池として普及するためには最も重要な課題である。その他、従来電池と競合するためには電池の製造コストも重要な要素となり得る。

二次電池の用途は、1) メモリ・バックアップなど電池の容量及び放電電流値が比較的低くてよい分野、2) 自動車用など大容量・大電流を必要とする分野、3) モーター駆動を伴う携帯機器用など比較的高い容量と放電電流値を必要とし、かつ小形で信頼性も高い電池を必要とする分野、に大別されよう。リチウム二次電池はいずれの分野においても原理的には適用可能であるが、当面は主として1)の分野を対象とした小形電池の完成が急がれている。その一方で、将来の電力需給バランス調整(ロードレベリング、ロードコンディショナー)用の大型二次電池(10kW~100kW級)としての可能性も検討され始めている。そのため、電池開発のための構成原材料の検討に加えて、スケールアップのための工学的研究やシミュレーション解析の必要性も指摘されている。

## 文献

- 1) J. P. Gabano, "Lithium batteries (J. P. Gabano ed.)", Chap. 1, p. 1, Academic Press, New York (1983).
- 2) H. V. Venkatesetty, "Lithium Battery Technology (H. V. Venkatesetty ed.)", Chap. 3, p. 61, John Wiley & Sons, New York (1984).
- 3) K. M. Abraham and S. B. Brummer, "Lithium Batteries (J. P. Gabano ed.)", Chap. 14, p. 371, Academic Press, New York (1983).
- 4) S. B. Brummer, "Lithium Battery Technology (H. V. Venkatesetty ed.)", Chap. 7, p. 159, John Wiley & Sons, New York (1984).
- 5) 日経ニューマテリアル, 1986年8月11日号, p. 33 (1986).
- 6) 小柴信晴, 早川林, 百瀬敬吾; 第26回電池討論会講演要旨集(2A05), p. 145 (1985).
- 7) 由光一三, 北川聡, 梶田耕三, 真辺俊勝; 第26回電池討論会講演要旨集(1A13), p. 49 (1985).
- 8) 岡田重人, 大塚秀昭, 櫻井庸司, 山木準一; 第27回電池討論会講演要旨集(2A18L), p. 123 (1986).
- 9) N. Furukawa, T. Saito, K. Teraji, I. Narukawa and T. Nohma, Extended Abstracts of the 3rd International Meeting on Lithium Batteries (3rd IMLB) (ST-27), p. 287 (1986).
- 10) 稲田罔昭, 池田克治, 佐藤祐一, 伊坪明, 宮林光孝, 由井浩; 第27回電池討論会講演要旨集(2A08S), p. 97 (1986).
- 11) F. Goto, K. Okabayashi, K. Abe, T. Yoshida, Extended Abstracts of 3rd IMLB (ST-20), p. 270 (1986).
- 12) 小川雅男, 布施正, 喜多敏夫, 川越隆博, 松永孜; 第27回電池討論会講演要旨集(3A06L), p. 197 (1986).
- 13) J. A. Stiles, Extended Abstracts of 3rd IMLB (K-9), p. 189 (1986).
- 14) M. Gauthier, A. Belanger, D. Fauteux, M. Duval, B. Kapfer, M. Robitaille, R. Bellemare and Y. Giguere, *ibid.* (ST-11) p. 238 (1986).
- 15) A. N. Dey, H. C. Kuo, D. Foster, C. Schlaikjer and M. Kallianidis, *ibid.* (K-7), p. 173 (1986).
- 16) J. Yamaki, *ibid.* (P-2), p. 165 (1986).
- 17) 逢坂哲弥; 電気化学協会第54回大会講演要旨集(C3S2), p. 85 (1987).
- 18) Y. Matsuda, Extended Abstracts of 3rd IMLB (P-3), p. 319 (1986).