

## リチウムイオン電池の性能を支える正極材料技術

秋本 順二<sup>\*,†</sup>

\* (国研) 産業技術総合研究所 茨城県つくば市東1-1-1 (〒305-8565)

† Corresponding Author, E-mail: j.akimoto@aist.go.jp

(2019年4月25日受付, 2019年5月13日受理)

## 要 旨

リチウムイオン電池は、携帯型電子機器用の電源として実用化されてから約30年が経過した。かつては新型電池として登場した蓄電池であるが、今日では、車載用途での普及・展開が期待され、低炭素社会実現においては必須の電源技術となっている。電池技術を支えてきた重要な部材が正極であり、最初に使用されていたリチウムコバルト酸化物は、今日でも重要な正極活性物質である。一方、コバルト代替、あるいは高容量化のために次々と新規正極材料が開発され、今日では、多くのバリエーションがラインアップされている。正極材料の基礎物性から、歴史的な材料開発の経緯について紹介する。

キーワード：リチウムイオン電池、正極、高電位、高容量、結晶構造、層状岩塩型酸化物

## 1. はじめに

リチウムイオン電池は、ノートパソコンやスマートフォン用の電源として広く使われており、今日のわれわれの生活に必須の携帯型の電源となっている。また、次世代のIoT社会においては、センサ・デバイス用の小型電源から、電気自動車用途や定置型用途、家庭用蓄電池など大型の電源まで、広く使われることが予測されており、今後ますます社会における重要性は高まるものと考えられる。

リチウムイオン電池は、正極材料と負極材料の間をリチウムイオンが出入りすることによって充放電が可能となる化学電池の一種である。一般的には、正極活性物質としてリチウムコバルト酸化物が、負極活性物質としては、グラファイトに代表される炭素材料が使われている。リチウムコバルト酸化物は、それぞれ図-1に示す層状構造を特徴としている。充電反応によって、リチウムコバルト酸化物の結晶構造から、層間のリチウムイオンの約半分が抜け出し、負極活性物質であるグラファイトの層間に入る。放電反応では、逆にグラファイトの層間にいたリチウムイオンが、元のリチウムコバルト酸化物の層間に戻る。このリチウムイオンが出入りする反応は、1,000回以上繰り返しても、結晶構造が崩れることなく可逆的に起こることが、長寿命の二次電池として使用できる重要な特徴である。

今回、リチウムイオン電池の性能を支えてきた正極材料技術について、最も代表的な正極活性物質であるリチウムコバルト酸

化物の材料としての基礎物性を概説するとともに、20年間にわたる電池の高容量化のための材料開発により進展してきた正極活性物質について、歴史的な経緯を含めて論述する。

## 2. リチウムコバルト酸化物

リチウムコバルト酸化物 $\text{LiCoO}_2$ は、Li-Co-O系の三元系化合物であるが、1980年代に、ボルドー大学のProf. Hagemullerらのグループによって、層状岩塩型構造を有する一連のアルカリ遷移金属酸化物の物性研究の中で、電気化学的手法により、リチウム脱離・挿入反応が起こることが見いだされた。また、その結晶構造の詳細は、1984年にドイツの研究者によって、粉末中性子回折実験で決定された構造モデルが明らかにされていたが、リチウムの脱離反応にともなう詳細な結晶構造について、リチウムイオン電池が実用化された1990年の時点では不明なままであった。 $\text{LiMO}_2$ なる化学組成式をもつリチウム遷移金属酸化物の中で、なぜ、可逆的なリチウム脱離・挿入反応が、コバルト酸化物の場合に良好なのか、電池材料としてのメリットがどこにあったのか、という観点から、その後、多くの研究者によって、リチウムコバルト酸化物の基礎物性に関する研究が行われた。

リチウムコバルト酸化物 $\text{LiCoO}_2$ の結晶構造は、図-1に示す層状岩塩型構造をとり、理想的な二次元三角格子の格子点に、リチウムイオンが整然と並んだ配列をとっている<sup>1)</sup>。このリチウムコバルト酸化物に含まれるリチウムイオンのすべてを充放電反応に活用することができれば、その酸化物重量当たりの容量は274 mAh/gという高容量が可能であるが、実際には、リチウム脱離反応にともなって、複雑に結晶構造が変化することから、可逆的に脱離・挿入反応が可能なのは、含有するリチウム量のおよそ半分程度までが限界であるとされている(図-2)。

リチウムコバルト酸化物は、絶縁体(半導体)であるが、リチウム脱離反応にともなって、良好な電子伝導性が発現する。図-3は、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電子伝導性(抵抗率)につい



〔氏名〕 あきもと じゅんじ  
 〔現職〕 (国研) 産業技術総合研究所先進コーティング技術研究センターエネルギー応用材料研究チーム 研究チーム長  
 〔趣味〕 音楽鑑賞、散策  
 〔経歴〕 1962年生。1990年東京大学大学院理学系研究科鉱物学専攻博士課程修了、同年通商産業省工業技術院化学技術研究所入所。理学博士。