

リチウムイオン二次電池における吉野彰博士の業績

1. 氏名など

- (1) 吉野 彰 (よしの あきら)
- (2) 生年月日 1948年(昭和23年)1月30日生(70才)
- (3) 現住所 神奈川県藤沢市



2. 役職

旭化成(株) 名誉フェロー

3. 連絡先

旭化成(株) 研究・開発本部 技術政策室 後藤 久寿
東京都千代田区有楽町 1-1-2
Eメール: gotoh.hc@om.asahi-kasei.co.jp
TEL: 03-6699-4432 FAX: 03-6699-3190

4. その他の所属

技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター 理事長
九州大学 エネルギー基盤技術国際教育研究センター 客員教授
名城大学大学院 理工学研究科 教授

5. 略歴

(1) 学歴

1970年3月 京都大学工学部 石油化学科卒
1972年3月 京都大学工学研究科 修士課程修了
2005年3月 大阪大学 大学院工学研究科 博士(工学)取得

(2) 職歴

1972年4月 旭化成工業(株) (現 旭化成) 入社
1982年10月 旭化成(株) 川崎技術研究所
1992年3月 旭化成(株) イオン二次電池事業推進部商品開発グループ長
1994年8月 (株) エイ・ティーバッテリー技術開発担当部長
1997年4月 旭化成(株) イオン二次電池事業グループ長
2001年5月 旭化成(株) 電池材料事業開発室長
2003年10月 旭化成グループフェロー
2005年8月 旭化成(株) 吉野研究室 室長
2010年4月 技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター 理事長(現在)
2015年10月 旭化成(株) 顧問
九州大学 エネルギー基盤技術国際教育研究センター 客員教授(現在)
2017年7月 名城大学大学院 理工学研究科 教授(現在)

2017年10月 旭化成（株）名誉フェロー（現在）

6. 主な受賞など

1999年3月	(社) 日本化学会より平成10年度「化学技術賞」 (リチウムイオン二次電池の開発の功績)
1999年10月	米国 Electrochemical Soc.より ”1999 Technical Award of Battery Division” (Pioneering work on lithium ion battery technology の功績)
2001年4月	(財) 新技術開発財団(市村財団)より「市村産業賞功績賞」 (リチウムイオン二次電池の開発と製品化の功績)
2001年10月	(社) 発明協会より「関東地方発明表彰文部科学大臣発明奨励賞」 (アルミ箔を正極集電体とするリチウムイオン電池の発明)
2002年6月	(社) 発明協会より「全国発明表彰文部科学大臣発明賞」 (アルミ箔を正極集電体とするリチウムイオン電池の発明)
2003年4月	文部科学省より「文部科学大臣賞科学技術功労者」 (リチウムイオン二次電池の開発の功績)
2004年4月	「紫綬褒章」 (リチウムイオン二次電池の開発の功績)
2011年11月	(財) 材料科学技術振興財団より「山崎貞一賞」 (リチウムイオン二次電池の開発とその実用化)
2011年11月	(公財) NEC C&C 財団より「C&C 賞」 (リチウムイオン二次電池の開発および実用化に関する先駆的・先導的貢献)
2012年3月	(社) 日本化学会より「第5回日本化学会フェロー」
2012年6月	米国 IEEE より「IEEE MEDAL FOR ENVIRONMENTAL AND SAFETY TECHNOLOGIES」 (For developing the lithium-ion battery, which enables significant fuel conservation and reduced emissions as power storage for electric vehicles and for smartgrids incorporating renewables.)
2013年6月	ロシアより「The Global Energy Prize」
2013年11月	(公財) 加藤科学振興会より「加藤記念賞」 (リチウムイオン電池の開発と実用化技術)
2014年2月	全米技術アカデミーより「The Charles Stark Draper Prize」
2016年9月	物質・材料機構より「NIMS アワード2016」
2018年4月	(公財) 国際科学技術財団より「Japan Prize (日本国際賞)」

7. 個人について

- さまざまな産業間にまたがる研究と先見性が高く評価され、尊敬されるリーダーである。
- 多数の国際的な産業界・学界との関係がある。
- 学術団体の積極的なリーダーであり、科学分野において幅広く信頼されている。

リチウムイオン二次電池 (LIB) の開発と実用化

序論

1980年代、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話などのポータブル電子機器の開発と本格的普及に先立ち、二次電池（充電可能な電池）の高容量化や小型・軽量化が叫ばれ続けてきたが、当時開発中だったニッケル水素電池や従来のニカド電池、鉛蓄電池などの二次電池では小型・軽量化には限界があった。こうした背景から、どうしても小型・軽量の新型二次電池の実用化が必要であるとの大きな社会的ニーズがあった。

表1に示すように電池を分類すると、使い捨ての「一次電池」と充電で再使用できる「二次電池」に分類される。また用いられる電解液の種類により、水系電解液電池と非水系電解液電池とに分類される。

表1. 電池の種類とリチウムイオン二次電池の位置付け

\	水系電解液電池	非水系電解液電池 (高電圧・高容量)
一次電池 (使い捨て)	マンガン乾電池 アルカリ乾電池	金属リチウム 一次電池
二次電池 (充電可能)	鉛電池 ニカド電池 ニッケル水素電池	リチウムイオン 二次電池 (LIB)

水系電解液電池は電解液に水を用いることより原理的に 1.5V 前後という水の電気分解以下の起電力しか取り出せないという欠点があり、高容量化、即ち小型・軽量化という観点からは自ずと限界があった。それに対し非水系電解液電池は 3V 以上の起電力を得ることが可能であり、高容量化という点では大きな可能性を秘めるものであり、負極活物質に金属リチウムを用いるリチウム電池（金属リチウム一次電池）は既に商品化されていた。この金属リチウム一次電池の二次電池化という試みが行われてきたが、実用化に際し下記に示す電池性能と安全性の2つの大きな課題があり、精力的な研究がなされたにも拘わらず現在に至るも実用化されていない。

- 1) 充電時、負極に金属リチウムが針状・樹枝状の形態（デンドライト）で析出するために起こる問題。すなわちセパレータを突き破り正負極間を短絡させる致命的な問題や、表面積が増え反応性が増した金属リチウムの副反応により充放電を繰り返すと電池容量が低下してしまう問題
- 2) 金属リチウムの熱暴走的反応による発火爆発に代表される安全性の問題

開発の概要

本開発はそれまで世の中になかった非水系電解液二次電池を実用化することにより、小型・軽量の新型二次電池を提供し、ポータブル電子機器などへの新しい社会的ニーズを満たそうとするもの

であった。

1980年代の初めに LIB の原型が吉野博士により考案され、1986年に実用的なプロトタイプが完成した。基本特許 [1] の優先権主張出願は1985年で、プロトタイプセルは1986年に米国の会社で委託生産され、同1986年、米国 DOT（運輸省に相当）によって LIB は「金属リチウム電池とは異なる」と認められた。

氏によって開発された主な要素技術は以下の通りである。

- 1) 炭素を負極とし、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を正極とするリチウムイオン二次電池の基本構成の確立。特に、負極に適用可能である特定の結晶構造を持つ炭素材料の発見
- 2) 電極、電解液、セパレータなどの本質的な構成要素に関する技術発明
- 3) 安全素子技術、保護回路技術、充放電技術などの実用化技術

1. 基本技術の開発

負極に炭素、正極に LiCoO_2 という全く新規な正負極材料の組合せ [1] を見出したことにより本開発のリチウムイオン二次電池が誕生した。その電池反応式と作動原理を図1に示す。

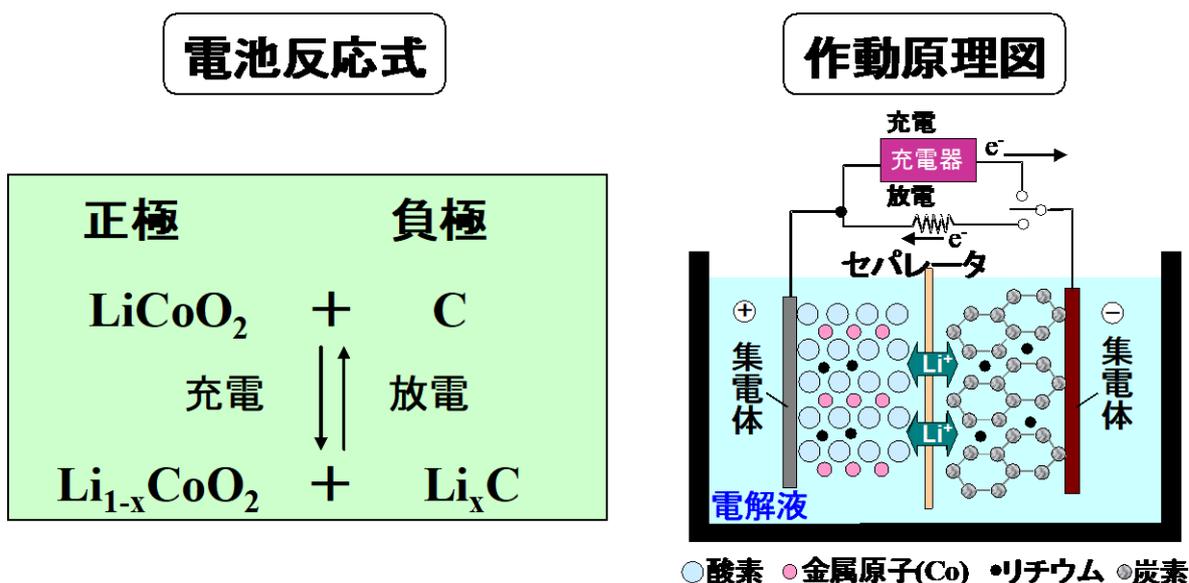


図1. リチウムイオン二次電池(LIB)のしくみ

放電状態で正極の LiCoO_2 に含有されていたリチウムイオンが充電により放出され、そのリチウムイオンが負極の炭素質材料に取り込まれる。また、放電ではその逆反応が起こり可逆的にこの反応を繰り返すことにより電気エネルギーが蓄えられたり、放出されたりする。即ち、正極のコバルト酸化物も、負極の炭素も単にリチウムイオンのホストとして作用しており化学的な反応は一切起こっていない。これがリチウムイオン二次電池の反応原理であり、リチウムイオンが正極と負極との間を往來することにより二次電池として作動するという全く新しい概念の二次電池である。これが本電池を「リチウムイオン二次電池」と称する由縁である。

1979年、Dr. J. B. Goodenough により正極材料にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いることが最初に発見された [2, 3]。これが LIB 正極の起源である。

また、1982年、Dr. Rachid Yazami により電気化学的な反応により、黒鉛にリチウムが挿入（インターカレート）・脱離できることが世界で始めて報告された [4, 5]。Dr. Yazami が固体電解質を用いて示したこの実験は、黒鉛が負極材料として使えることを証明し、現在の主流となっている黒鉛負極の出発点になっている。

一方、吉野博士により 1980 年代の初め頃に LiCoO_2 を正極材料に用いた新型二次電池のアイデアが吉野博士により考案された。実用的に使用できる充放電を行うためには固体電解質では電気抵抗が大き過ぎ、また電気抵抗を小さくするために当時一般的な有機電解質だったプロピレンカーボネートを用いると電解液の分解反応により充電ができないことから、当初吉野博士は負極材料として黒鉛の代わりに線状炭素系材料のポリアセチレンに注目した。そしてポリアセチレンを負極、 LiCoO_2 を正極に用いることで新型二次電池ができることを考え付き、ガラス製の試験管内に封入した試験管セルが原理的に二次電池として作動することを見出した。図 2 に示されたテストセルは、現在の LIB と同じ電池反応で、動作原理も同一である。



図2. 最初の試験管セル(1983年)

このセルは二次電池として機能したが、ポリアセチレン負極は密度が低いため容量密度が高くできないとの意外な盲点と化学的不安定性という欠点があり、新しい負極炭素材料の探索がはじまった。そして、黒鉛を負極材料にした場合に起こる電解液プロピレンカーボネートの分解反応を起こすことなく、より高い容量密度を持つ特定の結晶構造を持つ炭素材料（図 3）を見出した。この炭素材料を用いた二次電池は、長時間にわたる繰り返し充放電試験にて安定に動作することが実証された [1]。

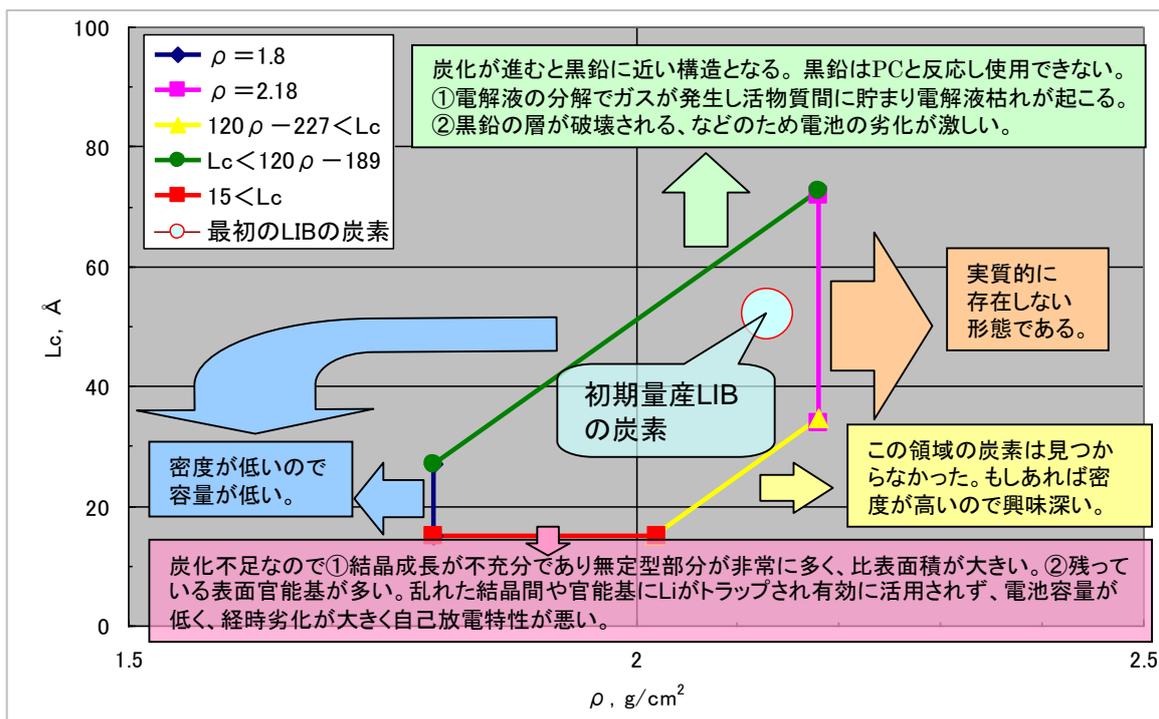


図3. 吉野博士により1985年に見出された、LIB負極に好適な炭素材料 [1]

これらの基本構成材料と電池反応原理によるリチウムイオン二次電池が発揮する特徴は次の通りである。

- 1) 特定の結晶構造を持つ炭素材料が金属リチウムの代わりに、その内部にリチウムイオンを吸蔵する。これにより、この新規な炭素系負極では、充電時に金属リチウムが生じず、炭素材料中に吸蔵された形態で存在するため、金属リチウムに由来する化学的反応性危険性などの様々な課題が一気に解決された。
- 2) この炭素系負極は、もともとリチウムを含んでいないため、正極として、リチウムを含む安定な化合物として知られていた LiCoO_2 を用いることで、リチウムイオンを正極から負極炭素に供給することが可能となり、正負極間でリチウムイオンが行き来する新しいタイプの二次電池の概念が生まれた。
- 3) 正極に LiCoO_2 を用いることにより4V以上の起電力を得られ、エネルギー密度が大幅に向上、即ち二次電池への強いニーズであった小型・軽量化が実現した。
- 4) 原理的に化学的変化を伴わない電池反応に基づくため、副反応による劣化が少なく優れたサイクル耐久性、保存特性などの長期安定な電池特性が実現した。
- 5) LiCoO_2 はリチウムイオンが含有されているにもかかわらず空気中で極めて安定であり、負極も同じく安定な炭素であることから電池の組立工程において金属リチウムを扱う時のような特別な雰囲気が必要でなく、生産工程が極めて容易となった。

2. 本質的な要素技術の開発

LIBの商品化の中で電極製造や電池組立の要素技術が吉野博士によって作り上げられた。

実的に使用する形態のLIBは実験において手作りにより試作を繰り返す中で、その構造に種々の工夫が加えられた。その中で最も重要な課題は発火などを防止するための安全対策であった。そのため1986年6月、米国の某社にてプロトタイプセル約100個の半工業的な作製が行われ、そのうち約30個のセルを用いた安全性試験の結果、十分な安全性を有することが実証された。こうして現在につながる実用的なLIBが誕生した。



図4. プロトタイプLIBの組み立ての様子(1986年6月)

※注：写真は吉野博士ではありません。

図5に現在市販されているLIB(オリジナルは吉野博士による)の電池構造と電極構造を示した。LIBの正極と負極のシートがセパレータを介して捲回積層された電極群(電極コイル)が電池缶に挿入され、電解液(非水系電解液)を注入した後、密閉封口されている。またこの正負極電極は集電体(電池活物質が発電した電気をタブ経由で正負極端子に集めるための電気導電体)の両面に塗布された電極構造になっており、正極集電体には 15μ 前後のアルミ箔が、負極集電体には 10μ 前後の銅箔が用いられている。

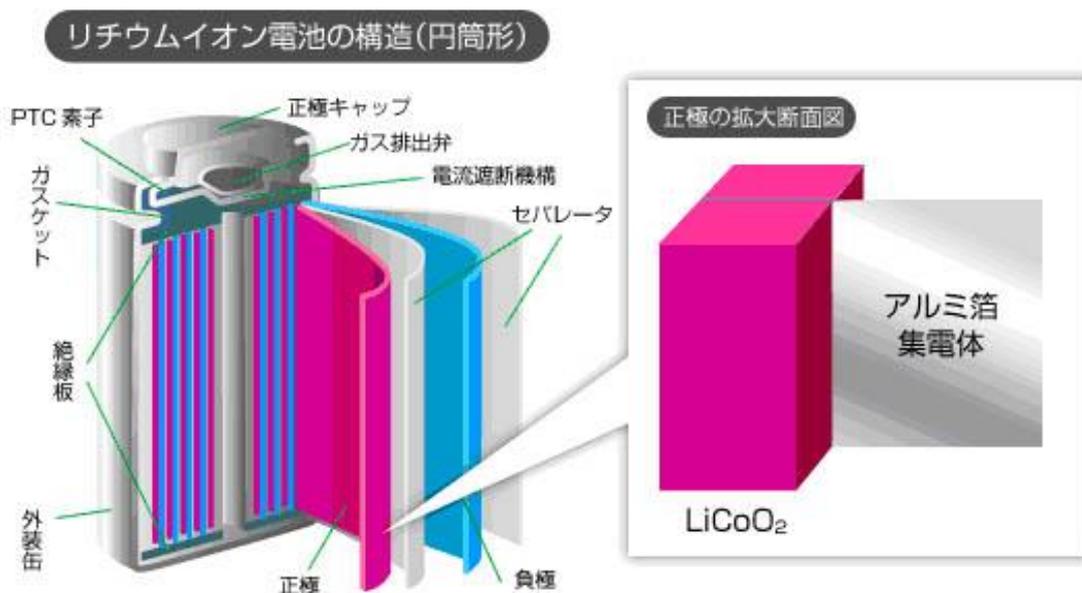


図5. リチウムイオン二次電池の電池構造と正極構造

水系電解系電池と比較して非水系電解液電池の欠点の一つは電極単位面積あたりに取り出せる電流（電流密度）が小さいことであった。非水系電解液の電気伝導度は水系電解液と比較すると小さいため、電極表面のジュール発熱による過熱を防止するために低い電流密度にする必要があった。これが非水系電解液を用いて十分な電流出力を得られる実用的な二次電池を開発する上での障害であった。しかし吉野博士によりシート状の電極をコイル状に捲く製法が考案され問題が克服された。つまり薄い金属箔を集電体とし、その両面に正極活物質または負極活物質を塗布するという従来の電池とは全く異なる薄膜電極化技術（ $100\sim 250\mu$ ）が開発された。特に正極集電体材料の選定は重要な要素技術の一つであった。その理由は4V以上の高い電圧に耐え得る金属材料は金、白金などの貴金属しかないと言われていたが、それ以外で唯一使用可能な材料として、LIBの電解液中で表面に不動態皮膜が形成されることにより安定に使用しうるアルミ箔が見出された [5]。

さらに吉野博士により、LIBの実用化を可能にするための重要な要素技術が考案された。高機能なセパレータ膜の発明は安全性を必須とするLIBの商業化を達成するために特に重要な要素技術の一つであった。これはセパレータとして厚さ $20\sim 30\mu$ のポリエチレン系の微多孔膜を用いて、電池が異常発熱した場合にセパレータが溶融し微細孔が塞がり電池機能を停止させる「ヒューズ機能」を発揮させるという電池の安全性を確保するための重要な発明であった [6]。

このような熱暴走は、正極と負極を隔離するセパレータの損傷や、電池の内部発熱や外部からの加熱により電池温度が上昇した条件下において充放電すると通電によるジュール発熱により電池がさらに過熱し起こる場合がある。このように「ヒューズ機能」を持つセパレータ膜が熱暴走反応を効果的に抑制している。

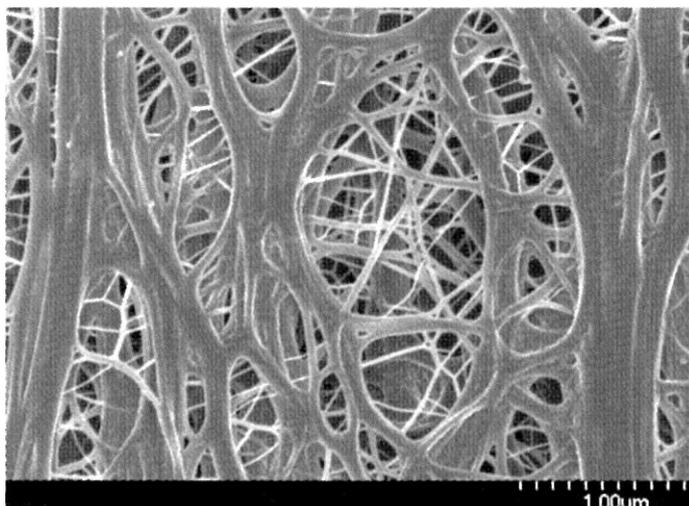


図6. 「ヒューズ効果」を持つLIB用セパレーターのSEM写真

これらの電極化技術開発により発揮される LIB の特徴は次の通りである。

- 1) アルミ箔を集電体とすることにより、4V 以上の高い起電力を有する LiCoO_2 を初めて正極に使えるようになった。
- 2) 金属箔を集電体とし両面塗布法による薄膜電極化技術の開発により、電極面積を大きくすることが可能となり大電流放電が可能となった。
- 3) 磁気テープの製造工程と類似の塗布法による電極製造技術の開発で高速での電極製造が可能となった。
- 4) 多層の薄膜電極とセパレータ膜をコイル状に捲回して電池缶に組み込む電池化技術の開発により高密度に電極を電池缶に充填できるようになった。
- 5) 特定の熱特性を有するポリエチレン系微多孔膜をセパレータとして用いることで電池の安全性を大幅に向上させることが可能となった。

3. 実用化技術の開発

LIB の実用化のため、前記の技術開発以外に更に安全素子技術、保護回路技術、充放電技術などの種々の周辺技術開発が吉野博士により行われた。その重要な例として、電流と温度の両方に感応するスイッチング素子である、PTC (positive temperature coefficient) 素子があげられる。この素子を LIB に装着することにより、電池の安全性向上、特に過充電が発生した場合の安全性を向上させることが可能となった [7]。

(1) 開発内容のまとめ

上記の吉野博士による業績により、1990 年代初めに図 7 に示されるような特徴を備えた LIB が実用化され、ノート型パソコンや携帯電話のようなポータブル電子機器および通信機に広く使用できるようになった。さらに、現在ハイブリッド自動車や電気自動車の電源として LIB は急激に成長している。また、人類が輸送用の動力源を化石燃料に依存している構造を変革するために、LIB が重要な役割を果たすことに幅広い期待が集まっている。



図7. リチウムイオン二次電池の特徴と外観

(2) 実用化が及ぼした影響

市販された LIB は図8に示す通り、従来のニカド電池、ニッケル水素二次電池に比べ2倍以上のエネルギー密度を有しており、携帯機器の電源の小型・軽量化を実現した。また起電力が4V以上あり、電池1本で携帯電話を駆動できることを実現した。

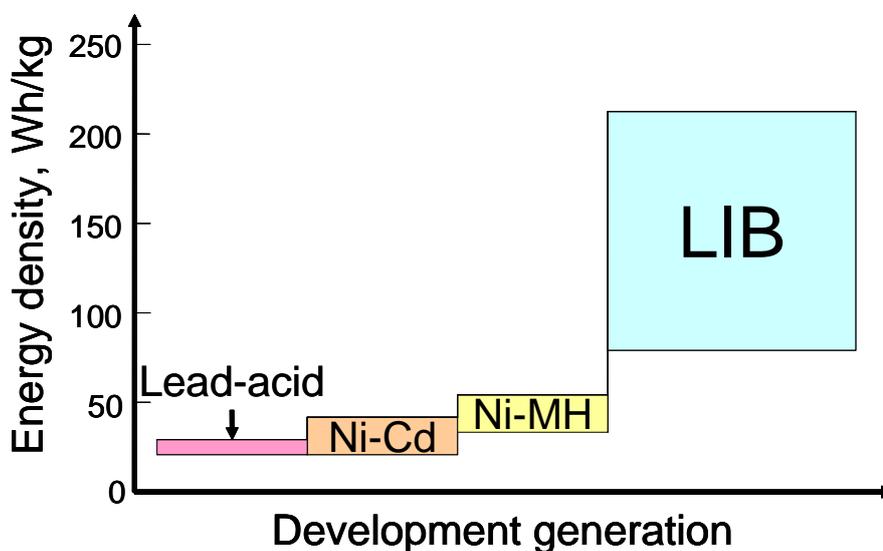


図8. 二次電池の進化

(3) 社会と産業に対する影響

LIB は1990年代初めに実用化され、現在では携帯電話やノートパソコン、デジタルカメラ・ビデオ、携帯用音楽プレイヤーを初め幅広い電子・電気機器に搭載され、LIB市場は1兆円規模に成長した。これらは図9の中で「小型民生用」と呼ばれるものである。LIBの誕生により、電気のないところでは使えなかったIT機器が使用できるようになり、どんな場所からも迅速で正確な情報伝達と通信が可能となりIT化社会の実現に大きく貢献している。また、未開の地における生活の質的改善などに多大な貢献をしている。

また、人類にはエネルギー問題や環境問題の大きな課題がある。エコカーが普及しつつある現在、LIB の利用が急速に進んでいる。例えば電気自動車においては、ニッケル水素電池などでは走行距離を確保するには電池重量の問題があるが、i-MiEV やリーフなどはLIB を搭載し、実用可能な走行距離を実現しつつあるものが市販されてきており、省エネと環境保全への大きな貢献が期待されている。

さらに、電気エネルギー分野では、再生可能エネルギーを効率的に利用するために、蓄電装置を組み込んだスマートグリッドシステムを活用する試みがなされている。発電量が不安定な太陽光・風力発電など再生可能エネルギーの利用には蓄電装置が不可欠であり、LIB にも大きな期待が寄せられており、オフピーク時間に充電してピーク消費には電力を提供するための蓄電装置としての活用も広く行なわれるものと思われる。

この蓄電装置への LIB の利用に加えて、エコカーへの採用が急激に成長すると予想されており、2020 年前後には3兆円規模の市場となり、近い将来にはさらにその数倍の経済面の影響と社会的貢献が期待される。

また、市場の拡大による LIB の大量生産化と性能向上のための改良研究により、電気化学、界面化学、高分子化学、カーボン化学、セラミック化学などの分野の科学的進歩を推進し、炭素材料、ポリマー、セラミックなどの分野に多くの技術的進歩をもたらした。

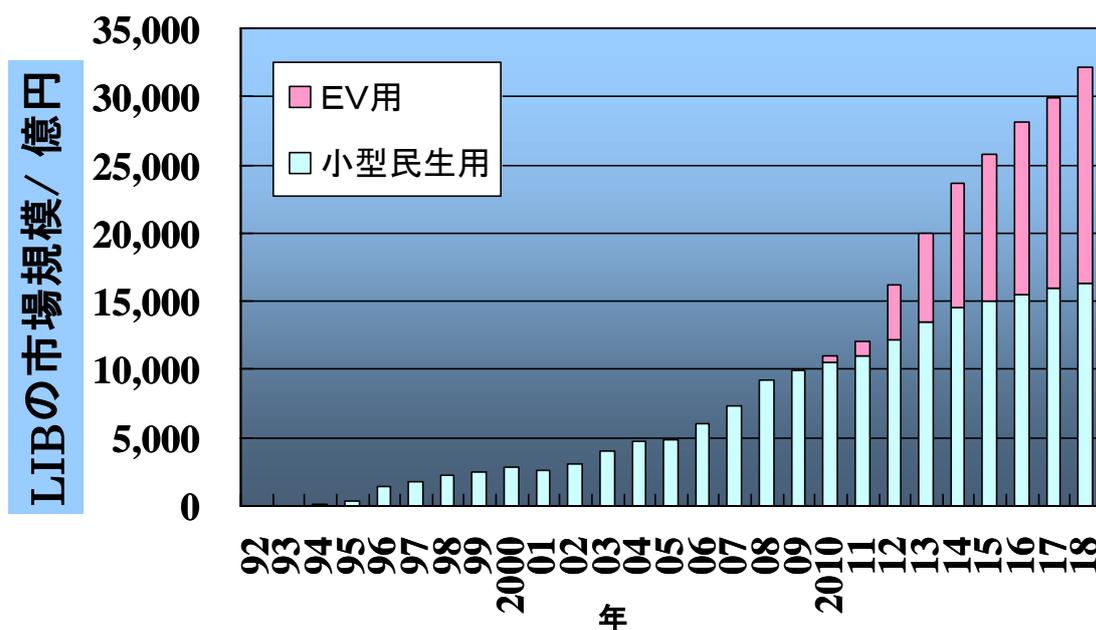


図9. LIB 市場の推移と将来予想(全世界) ※ 転載禁止

インフォメーションテクノロジー総合研究所によるデータを、グラフに加工した。

【引用文献】

1. 特許第 1989293 号(特公平 4-24831 号)二次電池 優先日 1985/05/10(USP 4,668,595 号ほか)(基本特許)
2. J.B. Goodenough et al., EP17400B1, application date (priority) April 5, 1979
3. K. Mizushima, J.B. Goodenough et al., Materials Research Bulletin, 1980, 15, 783
4. R. Yazami et al., International Meeting on Lithium Batteries, Rome, April 27–29, 1982, C.L.U.P. Ed. Milan, Abstract #23
5. 特許第 2128922 号(特公平 4-52592 号)非水系二次電池 出願日 1984/05/28(アルミ箔集電体)
6. 特許第 2642206 号 防爆型二次電池 出願日 1989/12/28(安全機構 セパレータ)
7. 特許第 3035677 号 安全素子付き二次電池 出願日 1991/09/13(安全機構 PTC 素子)

主要特許

発明者氏名	発明考案の名称	登録番号	出願日または優先日 ※ (登録日)
吉野 彰 実近 健一 中島 孝之	二次電池	特許第 1989293 号 (特公平 4-24831 号)	昭和 60 年 5 月 10 日 (平成 7 年 11 月 8 日)
<u>Akira Yoshino</u> <u>Kenichi Sanechika</u> <u>Takayuki Nakajima</u>	Secondary Battery	USP 4,668,595 号	昭和 60 年 5 月 10 日 (昭和 62 年 5 月 26 日)
吉野 彰 四方 雅彦	二次電池	特許第 2668678 号	昭和 61 年 11 月 8 日 (平成 9 年 7 月 4 日)
吉野 彰 実近 健一	非水系二次電池	特許第 2128922 号 (特公平 4-52592 号)	昭和 59 年 5 月 28 日 (平成 9 年 5 月 2 日)
吉野 彰 中西 和彦 小野 晃	防爆型二次電池	特許第 2642206 号	平成 1 年 12 月 28 日 (平成 9 年 5 月 2 日)
吉野 彰 井上 克彦	安全素子付き 二次電池	特許第 3035677 号	平成 3 年 9 月 13 日 (平成 12 年 2 月 25 日)

※ 注：優先日または、出願日のいずれか早いほうを記載した。

主要研究論文

執筆者氏名	論文名	発表先	発表時期
吉野 彰	炭素材料が電池負極になるまで	炭素 TANSO 1999, No.186 45-49	1999 年
吉野 彰 大塚 健司 中島 孝之 小山 章 中條 聡	リチウムイオン二次電池の開発 と最近の技術動向 (日本化学会の受賞)	日本化学会誌 2000, No.8 523-534	2000 年
<u>Akira Yoshino</u>	Development of lithium ion battery	Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, Vol.340, 425-429	2000 年
<u>Akira Yoshino</u>	Development process and the latest trend for lithium ion battery technology in Japan	Chinese Journal of Power Sources, 2001 Vol. 25, No.6, 416-422	2001 年
<u>Akira Yoshino</u>	The birth of the lithium-ion battery	Angew. Chem. Int. Ed. 2012; 51(24):5798-800	2012 年

要約

二次電池（充電可能な電池）に対する市場要求は高度化しつつあり、従来技術では実現できなかった。

- 小型軽量の二次電池が切望されていた。
- 鉛蓄電池やニカド電池やニッケル水素電池などの水系電解液を用いた二次電池では、高い起電力が得られないため電池容量が大きくできなかった。つまり、小型軽量化には限界があった。
- 非水系電解液を使用すると、単位面積当たりの電極の電流密度が低くなるので、十分な放電電流を持つ二次電池の開発が困難だった。
- 非水系電解液を用い、金属リチウムを負極に用いれば高い起電力が得られ、大きい電池容量が得られるが、この構成の二次電池は未だ開発できていない。
- 二次電池の負極に金属リチウムを用いると、負極に樹枝状（デンドライト）の金属リチウムが析出するため、安全性や劣化などの大きな課題がある。

いくつかの重要な開発が小型軽量なリチウムイオン二次電池（LIB）を実用化可能にした。

- 負極に炭素系材料を用い、正極材料に、リチウムを含む安定な化合物として知られたコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を用いることで、リチウムの供給源とする全く新しい二次電池である LIB の基本概念を創出した。
- LiCoO_2 を正極に用いることで 4V 級の電池電圧を達成した。
- 負極に特定の構造の結晶性炭素を用いることで、充電時にリチウムイオンをその内部に吸蔵させることで、金属リチウムに由来する危険や繰り返し充放電による劣化などの様々な課題を解決した。（これは、金属リチウムを用いた二次電池の実用化開発を阻んでいる重大な課題である。）
- 電極作成技術の確立。すなわち、4V 級の起電力に耐えうるアルミ箔の集電体の発見や、十分な放電電流を可能にするための薄膜電極のコーティング法による製造技術など。
- 電池の熱暴走時を止めるために、溶けて孔がふさがるセパレータを使用し、優れた安全性を確保した。
- PCT 素子などの安全機構、保護回路、充放電技術などの実用化技術の開発

小型軽量の二次電池である LIB の開発は、社会と産業に非常に大きな影響を与えた。

- 小型軽量であることにより、LIB は新しい特徴や機能を持つ多くの携帯用電子機器・通信機器の開発と幅広い普及を促進し、IT 社会の実現に貢献した。
- 現在、エコカーの動力源としての利用が急速に進んでおり、さらに大幅に伸びると予測されている。省エネと環境保全への大きな貢献が期待されている。
- LIB の商業化・量産化は様々な分野の科学的・技術的な進歩を促進した。