

リチウムイオン 二次電池



ボタン型



円筒
18650型



角型
(BAYSUN)



MHIパワーパック



日立ビークルエネルギー

各種パッケージのリチウムイオン電池

二次電池

二次電池 (Secondary Battery) : 通称蓄電池 (Storage Battery)。 電気を繰り返し充電、放電して使う電池。
電子・機器業界では小型のものは**充電電池**ともいう

- 二次電池の種類**
1. アルカリ系(ニカド、ニッケル水素) - 安価で出力大
 2. **リチウム系** - 本資料で詳述
 3. 鉛蓄電池 - 自動車用などに常用
 4. 大形二次電池 - 電力貯蔵用 (NAS電池)

現在、自動車に搭載される鉛蓄電池を除いて、二次電池の9割以上は電子製品に組み込まれて販売され、二次電池単体売りは数%

一般に二次電池は電解液と電極の活物質が常時接触しているため「**自己放電**」が起こり、乾電池より自己放電率が高い ③

リチウムイオン二次電池 (以下LIB) - LIBでは放電時**リチウム (Li) イオン**は負極→正極に移動し、充電時にはその逆の流れとなる。アルカリ系の二次電池に比べ、外形サイズで約1/2、容積で約1/3。また、出力電圧は3倍以上の3.7V。④ 電池に蓄えられる電気量(エネルギー密度)、起電力が大きいため、可搬式、移動式に機器に多く使われる(軽量・小型で出力が大)。CO2排出の問題がなく電気自動車(**EV車**)に搭載され、その急激な普及が有望視される。LIBのエネルギー密度は鉛蓄電池の約4倍

表46-1 おもな二次電池の特徴

項目	リチウムイオン電池	鉛電池	ニッケルカドミウム電池	ニッケル水素電池
公称電圧	3.7V	2.0V	1.2V	1.2V
エネルギー密度	◎	×	△	○
サイクル寿命	○	△	○	○
大電流充放電	◎	△	○	○
メモリー効果	ない	ない	ある	ある

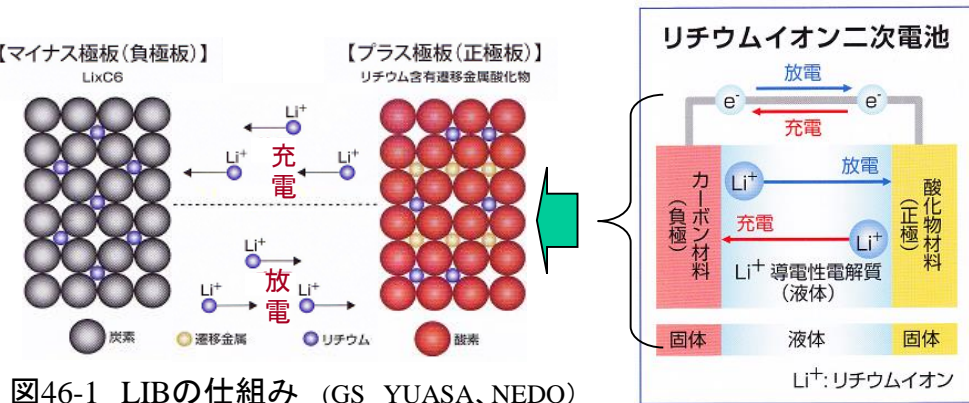


図46-1 LIBの仕組み (GS YUASA, NEDO)

関連団体:

電池工業会、蓄電池システム産業戦略研究会(経済産業省内)、リチウムイオン電池材料評価研究センター/LIBTEC(経済産業省内)、JBRC(小型充電式電池リサイクル)、NEDO、産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー部門蓄電デバイス研究グループ

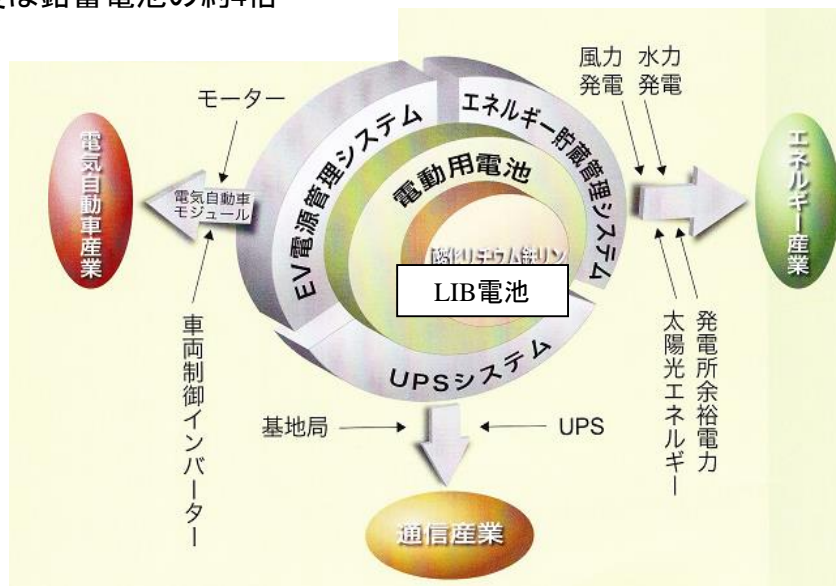


図46-2 エネルギー産業におけるLIBの位置づけ (台塑企業)

構造・材料

LIBの基本構成要素は「**負極**」「**正極**」「**電解質**」および「**セパレータ**」。代表的なものは負極に炭素、正極にLi金属酸化物(Co酸Li)、電解質はLi塩(有機溶媒+ヘキサフルオロリン酸リチウム/LiPF₆など)

正極—LIBのコストは正極材料に使われるレアメタルのCoがその7割を占める。その代替品としてMn、Ni、リン酸鉄などが開発されている(LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiFePO₄など)。構造の安定性、安価、資源の非枯渇性が要件

負極—黒鉛(LiC₆)、ハードカーボン(LiC₆)、チタナイト(Li₄Ti₅O₁₂)など。次世代材料としてスズ、珪素の実用化

電解質—非水溶液系を使用。イオンを含むイオン液体で、不燃性、耐熱性、導電性、電気化学安定性が重要。(水はLiにより電気分解するので使用不可)

セパレータ—正極と負極を仕切る隔膜で、イオンが行き来するための微細な穴が開けられた化学フィルム。電池が異常発熱したときはその穴が溶けて防火シャッターとなる ⑥

LIBはシート状の正極と負極の間にセパレータを挟みこんだ三層構造で、これらを楕円状に巻いて電解液を含浸させ、金属缶ケースに密閉

安全性の構造: LIBには内部に保護回路、機器側に制御回路が組み込まれている。従ってLIBは**機器別の専用電池**であり、機器の指定する充電器を使うことが必要 ④

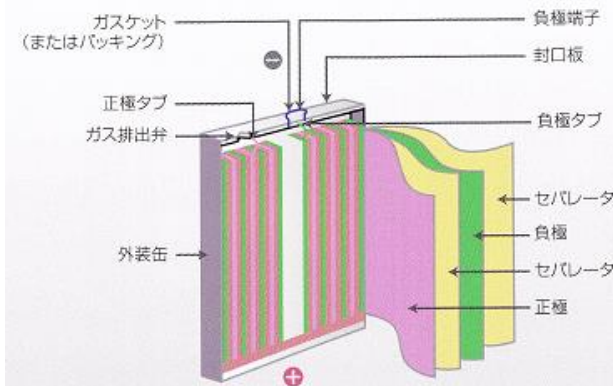


図46-3 LIBの基本構造 (島津製作所)

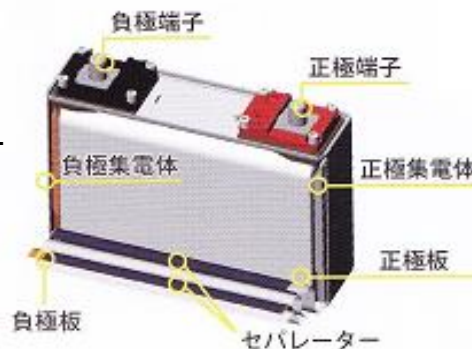


図46-4 LIBの構造 (GS YUASA)

表46-2 LIB取り扱いの注意点

1. 模倣品は使わない	LIBは危険防止のために内部に保護機構や制御回路を組み込み済み。模倣品は発火、破裂などの事故が生じやすい
2. 非純正電池パックは保証の範囲外	純正LIBはパソコンなど機器本体と合わせて安全性、信頼性を確保する設計、検査が行われる
3. 分解、改造は禁止	LIBは安全装置を含めてプラスチックカバーでパックされている。無理な分解は加熱、ショート危険がある

正極材

現状素材	次世代素材	競争項目
・コバルト酸リチウム ・3元系 ・マンガン酸リチウム ・ニッケル酸リチウム	・リン酸鉄リチウム	
参入企業 ・日亜化学工業*(25%) ・田中化学研究所(15%) ・日本化学工業(8%) ・三菱化学*(7%) ・AGCセイミケミカル*(2%) ・住友化学(1%)		関連メーカー ・戸田工業 ・住友金属鉱山 ・日本電工 ・新日鉱ホールディングス ・三井造船
		・住友大阪セメント ・Umicore Japan* ・本荘ケミカル* ・JFEミネラル* ・日揮酸燻化*

負極材

現状素材	次世代素材	競争項目
・グラファイトカーボン ・リチウム合金系 ・金属酸化物系	・ハードカーボン ・金属リチウム	
参入企業 ・日立化成工業(45%) ・JFEケミカル*(20%) ・三菱化学*(10%) ・東芝(2%)		関連メーカー ・東海カーボン ・日本カーボン ・クレハ ・昭和電工 ・東レ

電解質

現状素材	次世代素材	競争項目
・有機溶媒 ・ゲルポリマー	・固体電解質 ・イオン液体	
参入企業 ・宇部興産(25%) ・三菱化学*(20%) ・富士薬品工業*		関連メーカー ・ステラケミファ ・関東電化工業 ・森田化学工業* ・セントラル硝子
		・第一工業製薬 ・出光興産 ・東洋合成工業

セパレータ

現状素材	次世代素材	競争項目
・ポリオレフィン微多孔	・セルロース系 ・不織布系	
参入企業 ・旭化成イーマテリアルズ*(50%) ・東燃ゼネラル石油・東レ(20%) ・宇部興産(5%) ・三菱化学*(5%) ・住友化学(5%)		

図46-5 LIB部材の参入企業と市場 ⑪

特長

LIBの最大の特長は**高い起電力とエネルギー密度**。この特性の向上追求には、1.過充電熱暴走、2.外部短絡、3.バッテリーマネジメントユニットの発熱、4.電池内部短絡などのリスク急増対策が必要

利点	<ol style="list-style-type: none"> 1. 高エネルギー密度—非水系の電解液を使用するため、水の電気分解を超える高い電圧が得られる 2. 継ぎ足し充電に適合—電極にLiが析出し電極を短絡させるデンドライト現象がほぼ存在しない 3. 非自己放電特性がよい—アルカリ系電池に比較して格段によい 4. 氷点下でも使用可能
欠点	<ol style="list-style-type: none"> 1. 安全確保のため充放電を監視する保護回路が必要—保護なし過度の充電は発熱、破裂、発火の恐れ 2. 短絡時に急激に過熱する危険性—エネルギー密度が高いため 3. 衝撃に対する保護が必要—短絡防止 4. コストが高い—Coを使わない代替正極材の開発が必要 5. 保護状態での性能保持特性はニッケル水素電池に劣る—満充電状態で保存すると急激に劣化が進行

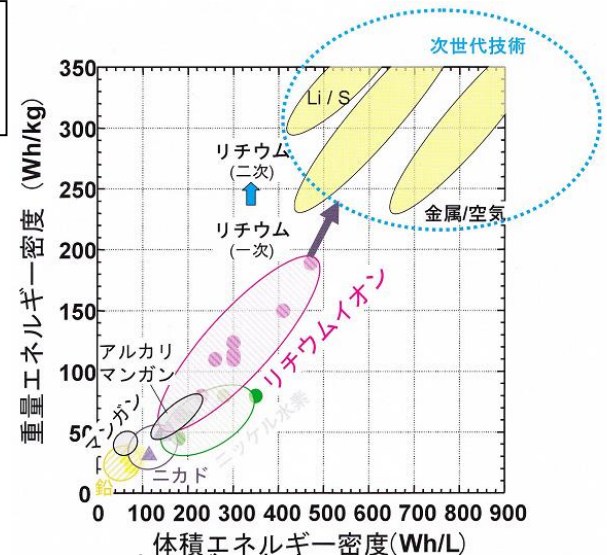


図46-6 LIBのエネルギー密度 (NEDO)

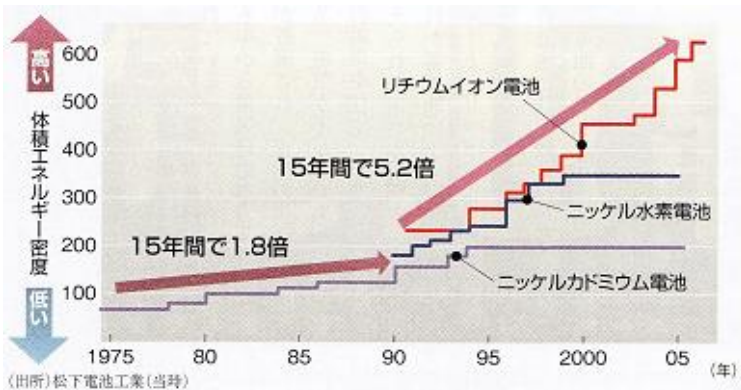


図46-7 LIBのイノベーション ①

リサイクル: 電池には「リサイクルマーク」が付いている。資源有効利用のため使用済みLIBは端子部をテープでカバーして、家電量販店、スーパー、ホームセンターなどに置かれている「**小型充電式リサイクルBOX**」に入れる



図46-9 LIBのリサイクルマーク

有限責任中間法人JBRCが運営

- ニカド電池
- ニッケル水素電池
- リチウムイオン電池
- 小形シール鉛蓄電池
- 自動車用バッテリー

※自動車用バッテリーの販売店へお持ちください。

すべての①種と②種をセロハンテープで絶縁するが、そなえつけのリサイクル用収集専用袋にいれてネ

充電式電池のリサイクルボックス

(二次電池) 充電式電池

図46-8 二次電池のリサイクル (GS YUASA)

EV車

EV車におけるLIBは自動車のエンジンに代わる動力発生の基幹要素。走行距離を確保するために電池容量はハイブリッド車電池の20倍、ケイタイの1万台分になる

EV・pHVタウン構想— EV・pHV車の国内市場投入推進の経済産業省モデル事業。初期需要の創出、インフラ整備、普及啓発などにより普及を目指す

2007年6月提案策定、2008年4月構想発表。同年10月まで実証実験のためのモデル事業公募(東京都など11都府県が提案応募)。2010年3月マスタープラン策定 ⑬ (pHV=プラグインハイブリッド(以下ではPHEVと記す))

次世代自動車・燃料イニシアティブ(2007年5月経済産業省ほか)—5つの戦略のうち「戦略1 次世代自動車バッテリープロジェクト」では、2010年コンパクトEV、2015年プラグイン、2030年EV車本格普及 を目指す

電池戦略(次世代自動車戦略2010)—世界最先端の電池研究開発・技術確保

LIB電池の性能向上
 ポストLIB開発
 EV車普及による量産効果創出
 電池二次利用のための環境整備

電池研究開発目標(2006年策定)
 1.先進型LIBの開発(2007-2011年度)
 2.ポストLIBの開発(2009-2015年度)

出資し囲い込む日本メーカー



供給だけを受ける外資

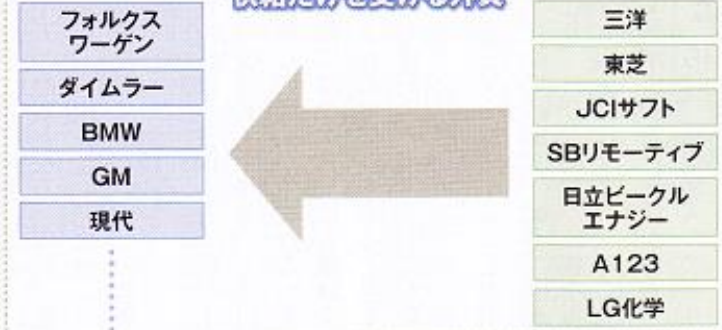


図46-10 EV車と電池メーカーの提携関係 ⑭

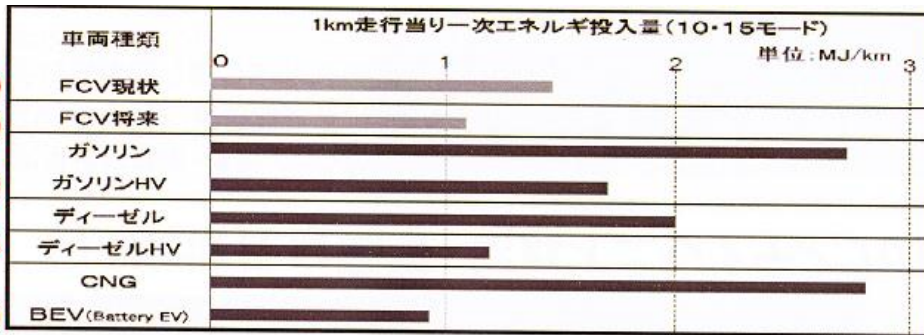


図46-12 各種自動車の走行燃費 ⑮



図46-13 市販中のEVモデル

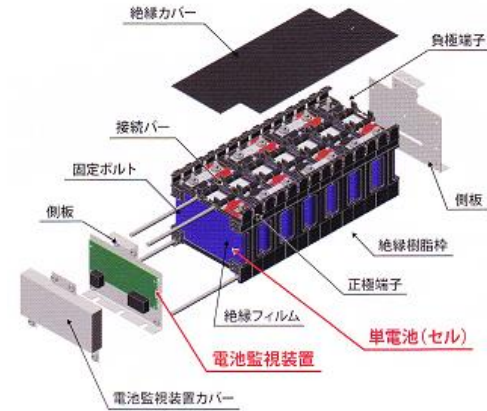


図46-11 LIBモジュール構造 (GS YUASA)

EV車充電

EV車普及のためには充電スタンドのネットワーク的な普及が不可欠。家庭で100V電源を使う車載型普通充電器、市街地、高速道路SSなどでの急速充電器がある

2020年までの充電器設置目標：200万基（普通充電器）+5000基（急速充電器）
（次世代自動車戦略2010-ロードマップより）。

充電量の計量、料金徴収システムなどの普及が不可欠。単に給電のみならず過充電防止など種々の制御が必要

立体駐車場での充電システム-IHI運搬機械、三菱重工パーキングが開発済み



図46-14 充電スタンドからの給電（GS YUASA）

日産自動車は全国2,200の日産ディーラ全店舗に200Vの普通充電器、うち200店舗には急速充電器を設置する。

三菱自動車アイミーブでは200Vで8Hr、急速充電器で30分で80%の充電が可能

各自治体での急速充電器設置の動き(例)：

栃木県小山市(3ヶ所)

神奈川県(100ヶ所)

埼玉県(群馬県等と共同計画)

横浜市(650ヶ所)

(ENECO 2011年3月)



日本製

図46-15 高速充電器(東亜無線)

非接触充電—ケーブルでつながずに充電可能。将来的には走りながら道路から給電も可能になる ⑫

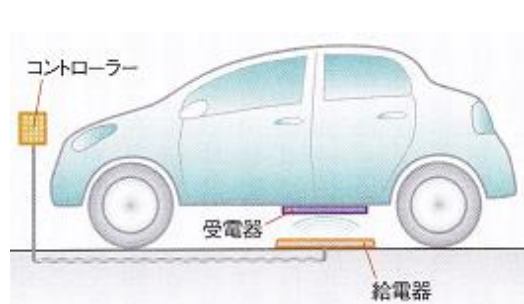


図46-16 非接触充電方式 (⑫、ENECO2011年3月)

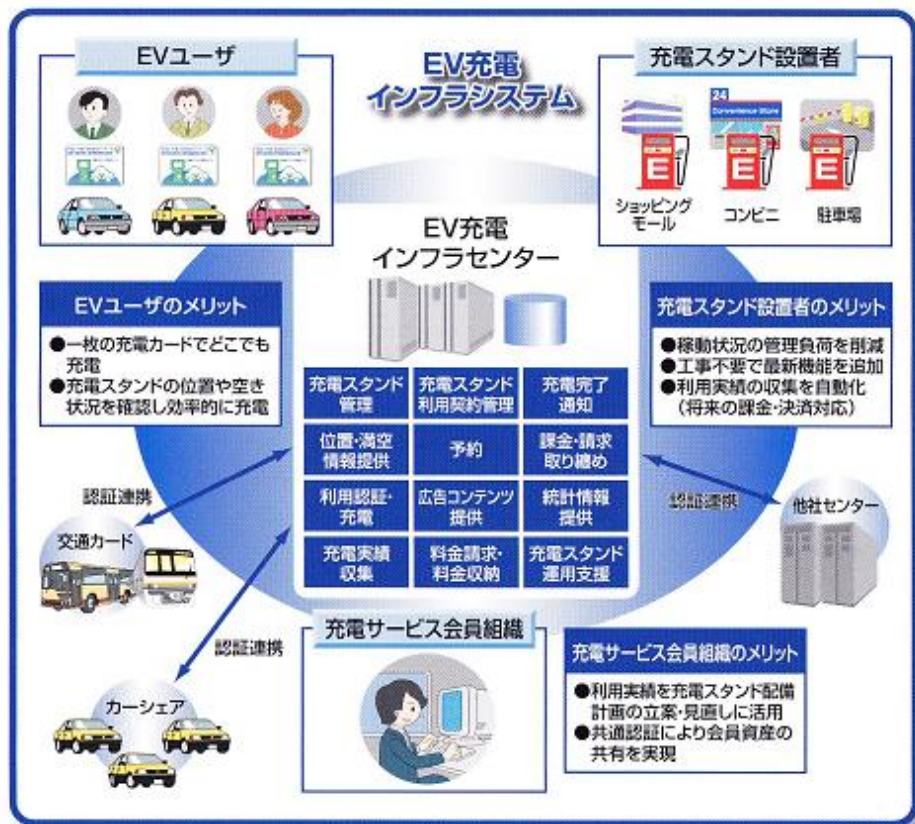


図46-17 EV充電インフラシステム (NTT)

各種用途

電子機器その他の汎用製品では充電器とセットになっており、専用充電器電子機器の付属品として販売④

スマートコミュニティ: 太陽光発電など再生可能エネルギー発電変動の緩衝用に蓄電器が使われる。**V2G (Vehicle to Grid)**はEVをこの電池の一部に活用しようとするもの。移動体であるEVが本当に電力需要の安定に利用できるかは疑問

電動アシスト自転車: 自転車のペダルを踏む力や回転数などをセンサーで検出し、モーターにより人力を軽減させる。ニッケル水素電池、LIB二次電池などが採用される

携帯電子機器(携帯電話器、ノートパソコン、デジカメ、CDプレーヤーなど): LIBはエネルギー密度が高いため、携帯機器用の電源として適性があり、適用が広がっている。また、充放電寿命は500回程度で、週2回充電で5年程度使える

人工衛星: 小惑星探査機「はやぶさ」に古河電池がはじめて衛星専用として開発したLIBが搭載された。衛星打ち上げ、「イトカワ」の観測・タッチダウンなどのバックアップ電源

航空機: GS YUASAは次世代中型旅客機「ボーイング787」にLIBを供給する(民間航空機初)。主動力電源バックアップ、APUの始動用。将来はビジネスジェットへの採用を目指す(日刊工業新聞2011.3.24)

注) APU=auxiliary power unit/補助動力装置。
ガスタービン発電セットが一般的

鉄道、船舶: 日立製作所はディーゼルのハイブリッド化、HEV車電源パックを2並列化、2セット搭載した気動車をJR東日本で実用化。潜水調査船「しんかい6500」にも搭載

産業用大形電池: IT機器バックアップ電源、建設機械、風力発電・太陽光発電の電力貯蔵用として大形LIBを開発中(日立製作所)

このほか、**電動工具**、**人間型ロボット**(本田技研)、**フォークリフト**などにも適用

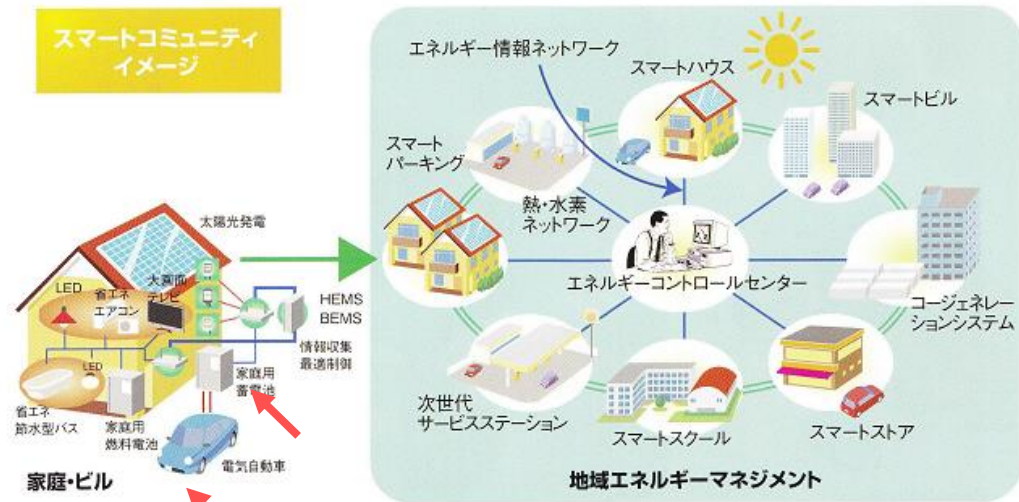


図46-18 スマートコミュニティとLIB (NEDO)



図46-19 電動アシスト自転車とLIB (ブリジストン)



図46-20 ノートパソコンとLIB



図46-21 小惑星探査機「はやぶさ」のLIB (古河電池)

生産方式

正極電極はAl箔の両面にCo酸Li等の活物質溶液を、また負極電極は銅箔に炭素材料等の溶液を塗布乾燥後、プレスして密度を高める

企業名	投資内訳	投資金額
AESC	座間、米、欧の工場設備	約1,000億円
ソニー	栃木、モバイル機器、EV	約1,000億円
パナソニック	住之江工場、ノートPCなど	約1,000億円
三洋電機	徳島・加西工場、HV、PHEV用	約800億円
東芝	柏崎工場、EV用	約250億円
リチウムエナジー ジャパン	栗東工場、EV用	375億円

図46-23 主要LIBメーカーの設備投資計画 ⑥

企業名	材料	投資内訳	投資金額
NEC	電極	AESC向け、EV用電極	約200億円
クレハ・伊藤忠商事	負極材	米国工場、エナデル社向け	約20億円
戸田工業	正極材	小野田事業所、米国	44億円
日立化成	負極材	国内	約100億円
三菱ケミカル	負極材、電解液	徳島工場、HV、PHEV用	約300億円
〃	正極材	水島事業所、EV、定置用	約10億円
田中化学研究所	正極材	福井本社工場、EV用	約50億円
東レ東燃機能膜	セパレーター	那須塩原、亀尾（韓国）	約300億円
ステラケミファ	電解質	泉工場	約50億円
旭化成	セパレーター	日向工場	約60億円

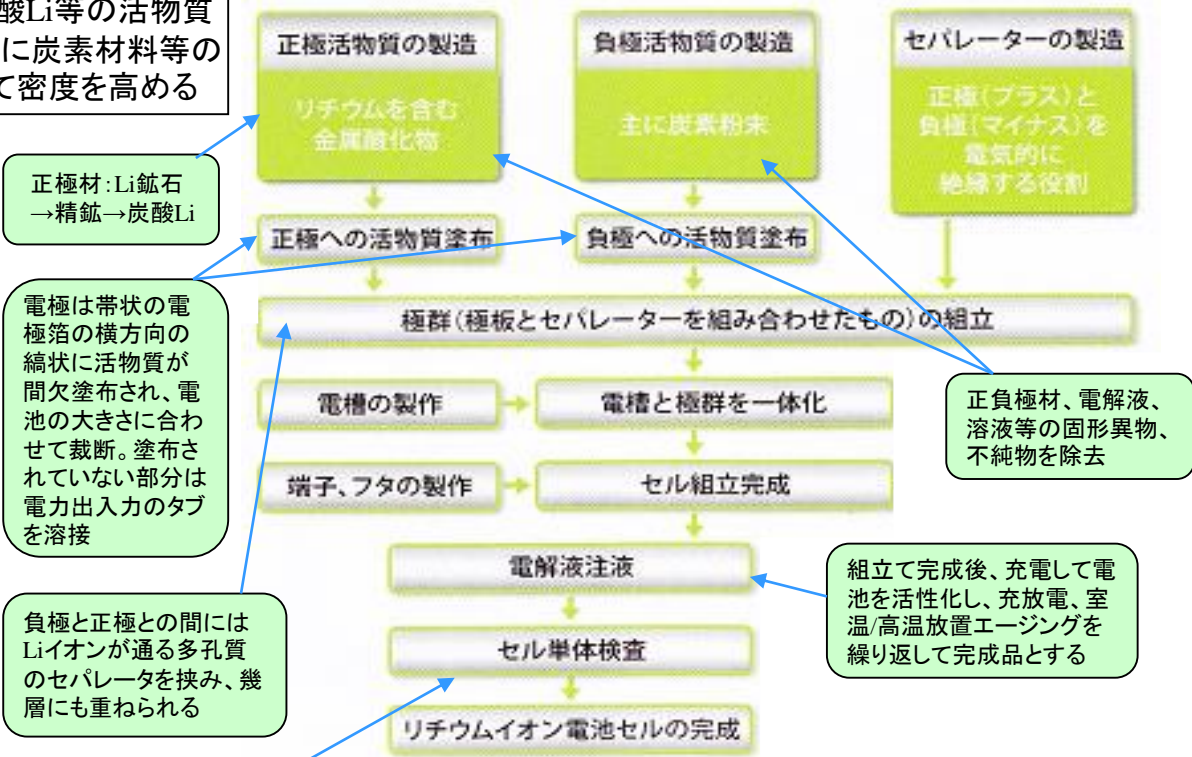
(出典) 各社発表資料から筆者作成。

図46-24 主要LIB部材メーカーの設備投資計画 ⑥



図46-25 耐電圧試験器 (IMV社)

正極
負極
セパレーター
電解質
セル・モジュール



正極材:Li鉱石
→精鉱→炭酸Li

電極は帯状の電極箔の横方向の縞状に活物質が間欠塗布され、電池の大きさに合わせて裁断。塗布されていない部分は電力出入力のタブを溶接

負極と正極の間にはLiイオンが通る多孔質のセパレータを挟み、幾層にも重ねられる

全体と各構造材は組成、形態、劣化などの評価を実施

正負極材、電解液、溶液等の固形異物、不純物を除去

組立て完成後、充電して電池を活性化し、充放電、室温/高温放置エージングを繰り返して完成品とする

図46-22 LIBの製造工程 (GS YUASA)

表46-3 各種評価機器 (島津製作所)

活物質の組成、結晶、形状評価	ICP、蛍光X線分析装置、X線回折装置、ラマン分光、SEM、SPM、X線光電子分析装置、熱分析装置
活物質の結晶、粒径	X線回折装置、ラマン分光、粉粒体測定機器、ナノサーチ顕微鏡
細孔評価、熱特性	熱分析装置、FTIR、細孔分布測定装置、SPM
組成、添加不純物	HPLC、GC、GCMS、ICP
強度・貫通試験 内部観察	オートグラフ、サーボバルサ、X線CT装置



充放電サイクル

電池の**サイクル寿命**:容量が半分になるまでの充放電の回数。過充電、過放電の状態では長時間放置すると、寿命は劣化する (“電池の知識”)

サイクル特性—二次電池は充放電サイクルを重ねても劣化が少ないことが望ましい。一般に過充電、高温の充放電は電解質が減少する「ドライアウト」を招き、充放電の繰り返しは電解液中に金属が析出し、セパレータを突き破って正・負極にショートを起こす ③

ノートパソコン、ケイタイ等のサイクル寿命は一般に約500回 ④

サイクル劣化の原因: ②

1. Liの脱挿入に伴う**体積の変化**—正極などの体積変化により変形、活物質の一部脱落、剥離して電子チャンネルから孤立することなどにより容量が低下
2. **充放電の深度**(カットオフ電位)—充放電の電位範囲を狭くすれば容量は小さくなるが、体積変化も小さくなり、サイクル特性上は有利
3. **作動温度**—高温の方が電極反応速度、活物質中のLi拡散速度の上昇、電解質抵抗の低下など、電池の諸特性は向上するが、極と電解質の副反応も上がり、高温のサイクル特性には不利
4. **活物質のサイズ**—変質、溶解などを伴うことがあり、サイズを小さくし過ぎるとサイクル特性が損なわれる

日産自動車のEVではSOC80%で充電を止める機能を付けて寿命低下を防止
(SOC/State of Charge=満充電に対する充電状態)

東芝のSCiB型LIBは充放電6000回以上。5分での急速充電、-30℃低温作動が可能

(SCiB=Super Charge ion Battery)



図46-26 デジカメのLIBと充電器 (カシオ)

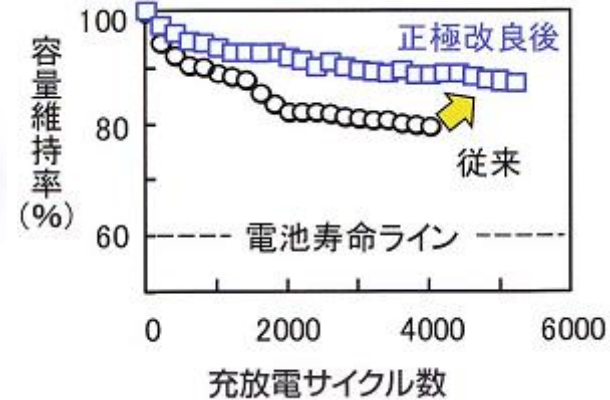


図46-27 長寿命LIBの開発 (NEDO/日立)

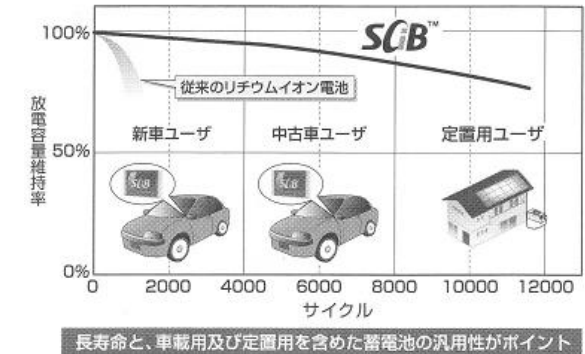


図-3 インフラバッテリーによるEVの普及モデル

図46-28 SCiB-LIBのサイクル性能 (東芝)

充電: 1C to 4.2V, 0.05C cut off
放電: 1C to 2.75V cut off

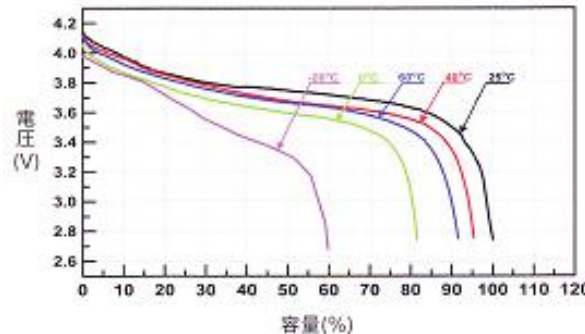


図46-29 放電特性 (BMO JAPAN)



図46-30 充放電繰り返しによる膨潤 (島津製作所)

市場

エネルギー密度の高いLIBは2010/20年代の地球環境保護重視の産業構造を変えるカギを握る。EV車、スマートグリッドの市場は大きく伸びる

表46-4 日本のEV車、PEV車の乗用車普及目標
(次世代自動車戦略2010)

		民間努力	政府目標
2020年	EV・PEV	5～10%	15～20%
	従来車	80%以上	50～80%
2030年	EV・PEV	10～20%	20～30%
	従来車	60～70%	30～50%

残りはハイブリッド車、燃料電池車、グリーンディーゼル車等

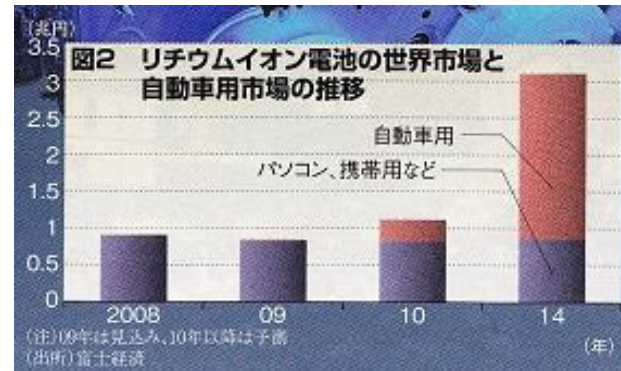
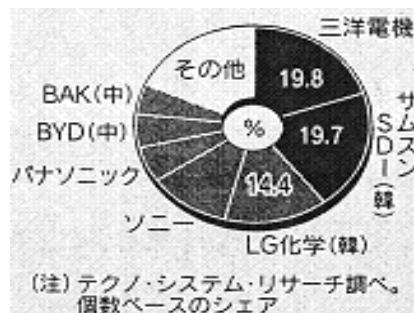
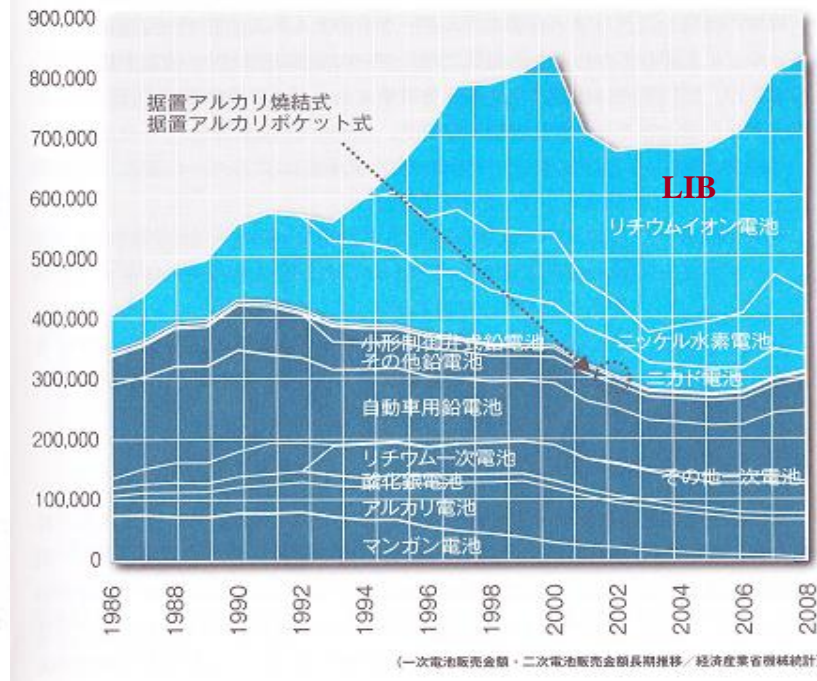


図46-31 LIB世界市場とEV車用市場の推移⑧

アメリカのEV車・PHEV車の目標 (2011年1月オバマ大統領一般教書演説)

ー2015年までに100万台

ー2020年に年間100万台(新車販売台数の10～15%)



先端技術

放電電流の拡大、長寿命のための本体構造・部材の開発、LIB特性に合わせた用途開発が進められている



図46-35 AI電池ケース (木屋製作所)

電池本体の改良技術: 正極材 (Li化合物、Co化合物)、負極材 (カーボン、グラファイト)、電解質 (炭酸エチレン) などの高容量化開発が進む。負極板グラファイトを厚くして電気容量を増やす (JX日鉱日石金属)。軽量化ケースステンレスケースの代わりに深絞りAI電池ケース (木屋製作所)

Battery RM2010: NEDOは今後の低炭素社会構築、エネルギーセキュリティの面から、LIBの更なるエネルギー密度向上と出力密度向上、さらには革新的な二次電池の目標値を設定し、2030年までのロードマップを策定。その1つ「UPS用途」では、長寿命、コスト削減を狙ったロードマップが策定されている



図46-36 NEDO Battery RM2010(部分)

新型電池の開発

ナノワイヤーバッテリー: 負極の黒鉛を珪素のナノワイヤによって覆われたステンレスで置き換え。黒鉛の10倍のLiを貯蔵するので、エネルギー密度が向上し、LIBの体積削減が可能。表面積が広く充放電が速くなる。耐久性向上が課題

りん酸鉄リチウムイオン電池: 正極材料に資源的な制約のあるCoを使用せず、北米ではシェアを拡大。放電電流が大きくできるが蓄電容量は下がる

次世代二次電池: EV用等にLIBよりエネルギー密度を4倍またはそれ以上に高めたLi硫黄、Li空気、Li銅などの開発が進められている



図46-37 リチウムポリマー電池 (三洋電機)

リチウムポリマー電池: 電解質に有機ポリマー (ポリエチレンオキシドなど) を主体としたものを使う。高エネルギー密度化、電解質がセパレータを兼務して高い安全性を期待。携帯電子機器向け①

EV車用中古LIB再利用: 伊藤忠商事は米国電力大手と提携し、EV車用LIBを家庭用、地域、商業用の定地用に二次利用する事業を展開

課題

EV車LIBコスト低減	EV車ではコストの約半分を電池が占め、そのコスト低減はEV車普及のための大きな課題。電池コストの大半を占める部材でも日本メーカーが世界シェアの8割以上を占めるものも多い。国際競争力のある分野で、シェア確保のための新技術開発・導入に継続的な努力が求められる ⑩
EV車電池実用性能向上	EV車航続距離の拡大は現時点でのエンジン車に比べて緊急の課題。より容量の大きな電池セルの採用と、搭載電池セルを増やして電池の総容量を増加させる必要がある。「電費」の向上を図るため小型化、軽量化、電子部品の効率化などが課題 ⑩
電池のエネルギー密度向上	電池の高容量化はEV開発の中でもっとも重要なもののひとつ。正負極材、セパレータなどの各構造材について開発努力が続けられている。負極ではたとえば電極板を薄くし、グラファイトを厚くして容量アップを図る
EV・pHVタウン構想	経済産業省がEV車・PEHV車の早期実現を目指して2008年4月に構想を発表、産・学界を含めて同推進検討会を設置。次世代バッテリープロジェクト、水素・燃料電池など5つの戦略を設定。そのうちの「電池戦略」ではLIBの性能向上、ポストLIB開発など世界最先端の電池研究開発・技術確保を目指す。モデル事業公募により、東京都、神奈川県、新潟県(柏崎・刈羽地域、佐渡地域)、愛知県など11都府県を選定。2009年度から実施

キーワード

リチウム / Li	アルカリ金属元素で原子番号3は水素(1)、He(2)に次ぐ。もっとも軽い金属元素。埋蔵量は塩湖かん水として1866万t、鉱石として1050万tと見積もられ、EVなどで需要急増しても可採年数は400年以上。Liメタルではチリ、オーストラリアなどが主生産地
メモリー効果	ニカド電池、ニッケル水素電池など使っているうちに放電時間が短くなること。たとえば電池容量のうち60%を使った段階で充電することを繰り返すと、満充電しても60%使ったときに放電電圧が急降下して電池が使えなくなる。活物質を塗り込んで作るペースト式電極では効果は小さくなる。メモリー効果を防ぐには完全放電させてから充電するとよい
急速充電	EV車の充電方法には、急速充電と普通充電がある。急速充電は「急速充電スタンド」を使い、電池に合ったDC、50kWの高い出力で、30分で満充電の80%(I-MiEV/リーフの場合)程度の充電が可能。普通充電では家庭用コンセントまたは「普通充電スタンド」で充電 (Automotive Technology 特別編集版)
過充電・過放電	過充電は満充電した後にさらに充電すること。過充電を続けると電池電圧が上昇し、電解液中の溶媒や電解質が分解されてガスが発生したり、活物質が破壊されることが多い。過放電は定められた終止電圧を下回る電圧まで放電すること。いずれも電池特性や寿命、信頼性、安全性の点で好ましくない ⑦