

Liイオン二次電池の状況

飯島賢二

‘82 東工大 総合理工 博修了
現在 大阪大学 未来戦略機構

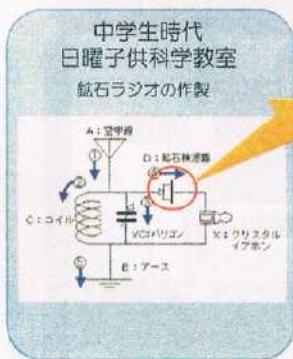
自己紹介

- | | | |
|-------|----|---|
| 1972年 | 3月 | 名古屋市立 向陽高等学校卒業 (益川敏英博士の後輩) |
| 1972年 | 4月 | 金沢大学 理学部 地学科入学 |
| 1976年 | 4月 | 金沢大学大学院 理学研究科地学専攻 入学 |
| 1978年 | 4月 | 東京工業大学大学院総合理工学研究科 材料科学専攻 入学 |
| 1982年 | 3月 | 東京工業大学大学院総合理工学研究科後期課程修了 理学博士
(工業材料研究所 現 フロンティア材料研究所) |
| 1982年 | 4月 | 松下電器産業(株) (現 パナソニック(株)) 入社 |
| 2004年 | 4月 | 電池研究所 所長 |
| 2005年 | 4月 | 先端技術研究所 ナノテクノロジー研究所 所長 |
| 2008年 | 4月 | パナソニック(株) 理事、本社R&D部門 技能 |
| 2013年 | 3月 | パナソニック(株) 退職 |
| 2013年 | 4月 | 大阪大学 未来戦略機構 特任教授 |

現在に至る

なぜ地学科だったのか

鉱石・結晶 => 地学科



なぜ東京工業大学だったのか

結晶構造と物性の関係をもう少し実感したい

進学先の候補

東京工業大学 工業材料研究所 丸茂教授

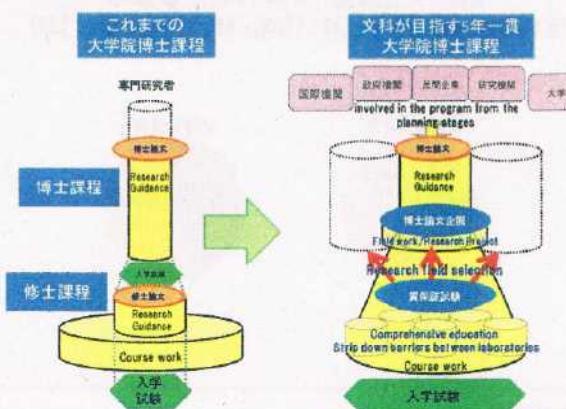
大阪大学 産業科学研究所 森本教授

東京大学 理学研究科 鉱物学専攻 竹内教授

文部科学省 博士課程教育リーディングプログラム

大阪大学
インタラクティブ物質科学・カデットプログラム

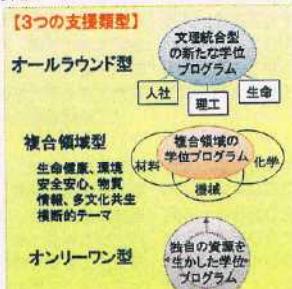
文科省の方針 -中教審大学分科会大学院部会-



博士課程教育リーディングプログラム

優秀な学生を備蓄力と独創力を備え広く産学官にわたり、グローバルに活躍するリーダーへと導くため、分野の枠を超えて博士課程前期・後期一貫した世界に通用する質の保証された学位プログラム

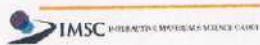
(H23~H25年度募集、計62のプログラムが採択：各プログラムに6.5年の助成)



物質科学系 リーディングプログラム

物質系では下記6プログラムが活動中

大阪大学	IMSC	「インテラクティブ物質科学・カデットプログラム」
東京大学	AIST	総合物質科学リーダー養成プログラム
九州大学	八九院	八九院大学院 物質科学リーダー養成プログラム 分子システムデバイスコース
北海道大学	IMSC	物質科学フロンティアを実現する Ambitiousリーダー養成プログラム
東北大学	IMSC	東北大学 材料・機械・化学会社連携イニシアチブ 物質工学リーダー養成プログラム
大阪府大 大阪市大	IMSC	システム思想型物質科学リーダー養成学位プログラム



インタラクティブ物質科学・カデットプログラム概要

- 物質科学に関する博士前期・後期課程5年一貫のプログラム 基礎工学研究科・理学研究科・工学研究科が連携・推進
- プログラム履修生は物質科学研究・事業における幹部候補生 約40名のプログラム担当教員が協力し、日本の国際産業競争力の根幹である物質科学の将来を担う人材の育成を目指す

カデット(Cadet)とは？

リーダーとして育成されるエリート層の学生
米国では、士官候補生 陸軍士官学校(Cadet academy, Westpoint)
海軍兵学校(Annapolis)の生徒・訓練生



Materials Science Cadet = 物質科学の幹部候補生
将来的物質科学研究・事業におけるイノベーションを牽引する
リーダーとして産・官・学のいずれでも活躍できる博士人材



カデットプログラム カリキュラム

■ 課程を通じて修得すべき能力・知識

高度な専門性 深遠的思考、俯瞰的視点 対話力 企画力、自立性
セレンディピティ的な視点・思考力 柔軟性 國際突破力



履修生採用状況

一期生～五期生 合計77名が履修中
(D3:17名、D2:21名、D1:15名、M2:14名、M1:10)

研究科別分布



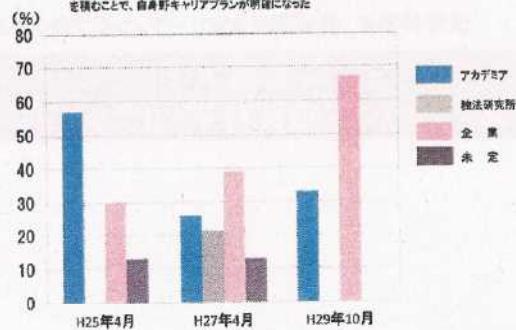
分野別分布



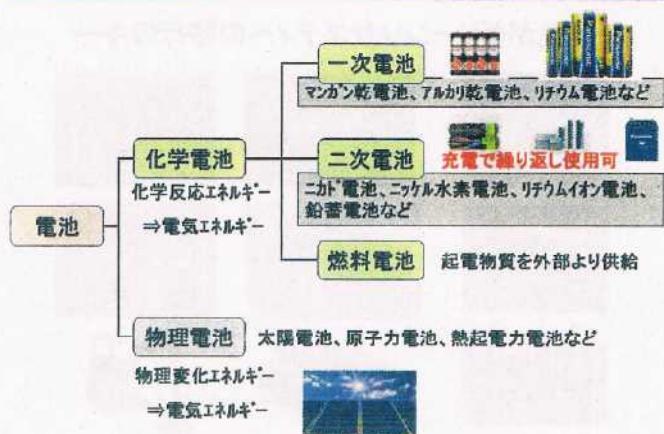
取組み成果としての履修生の意識変化

カデット1期生のキャリアプラン変化

プログラムを履修間に、異なる分野との交流、国内外の研究機関や企業での経験を積むことで、自身のキャリアプランが明確になった



電池の種類



Liイオン二次電池の状況

電池の概況

Liイオン二次電池への期待

Liイオン二次電池の構造と活物質

Liイオン二次電池の今後 革新電池について

電池の安全性について

まとめに代えて

2016電池国内総生産

生産個数は一次、二次ほぼ同数　金額は圧倒的に二次電池



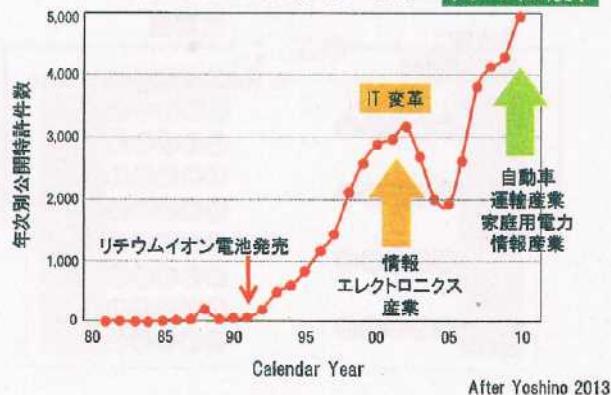
二次電池の世界市場動向

新たな二次電池の出現や二次電池の進化が新しい製品やサービスを創出



変革の新しい波

LIB関連特許公開件数の推移 グリーン(G1)変革



地球温暖化の危機

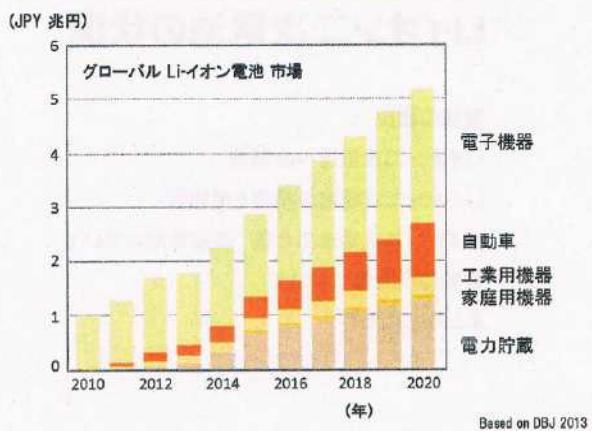


再生可能エネルギーの地産地消

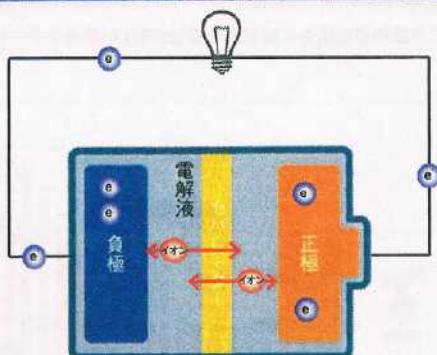
電池がグリーンソサエティへの移行のキー



2020に向けたLIB市場動向



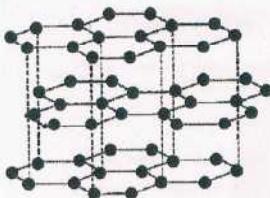
二次電池の構造



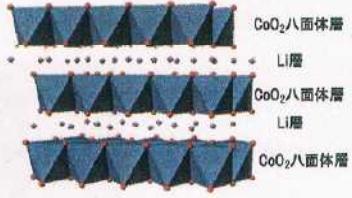
電池の中ではイオンのみが移動
電子は外部回路を通って移動

Liイオン二次電池の構造と活性物質

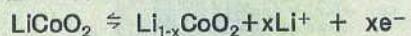
負極: Li-カーボン



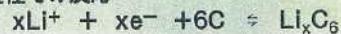
正極: LiCoO2



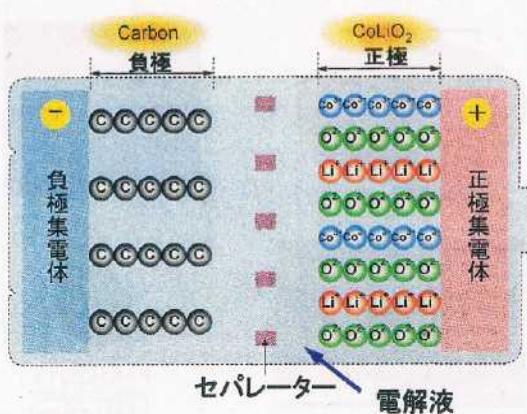
正極での反応



負極での反応



Liイオン電池の構成



充電時の動作

充電

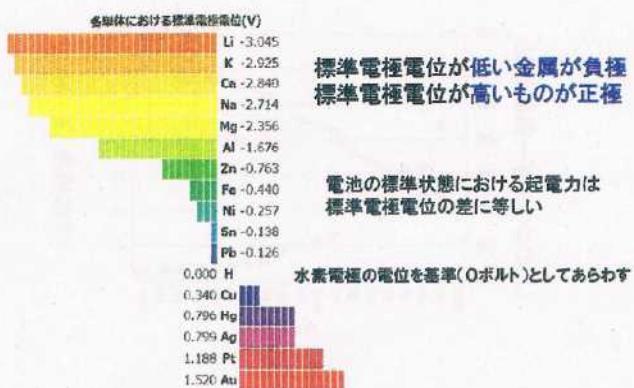


放電時の動作

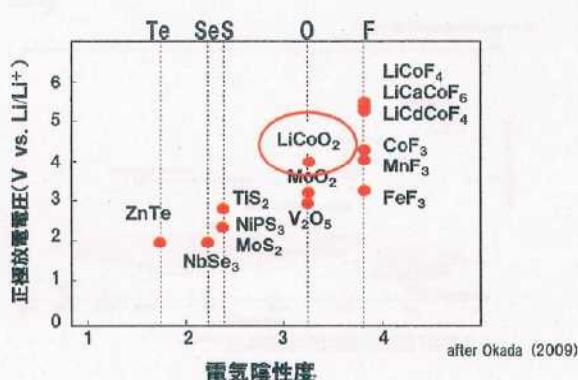
放電



金属元素の標準電極電位



正極活性物質放電電圧とアニオンの電気陰性度



正極活性物質

正極活性物質: 酸化剤 (相手を酸化) \Rightarrow 正極は正に帯電

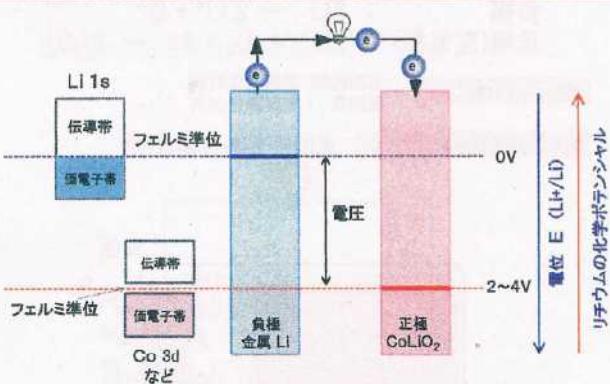
●正極活性物質開発の歴史

1970年代 インターカレーショントリニティ反応ベース
遷移金属カルコゲナイト: TiS_2 , NbSe_3

1980年代 層状岩塩型酸化物: LiCoO_2 , LiMn_2O_4
低分子量による高容量化
電気陰性度増加による高電圧化

現在のリチウムイオン二次電池
(酸化物正極 + 炭素系負極)

正極・負極(金属Li)のフェルミ準位と電位



フェルミ準位の熱力学的別名は、電子の化学ボテンシャル
電子1個当たりの電極内の居やすさと理解することが可能

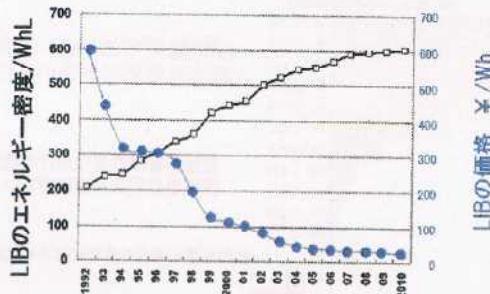
Liイオン電池の歴史

1960年代

Liの持つ高いボテンシャルを活用する金属リチウム電池
1976年 正極 硫化チタン 負極 金属リチウム
正極、負極ともに反応性に問題、安全性に課題

吉野 彰氏(旭化成)が次の点に着目、LIBが誕生した(1983年)

1. 正極にコバルト酸リチウムを用いると
 - 正極自体がリチウムを含有するため、負極に金属リチウムを用いる必要がなく安全である
 - 4Vの高い電位をもち、そのため高容量化が可能
2. 負極に炭素材料を用いると
 - 炭素材料がリチウムイオンを吸蔵、金属リチウムが電池内に存在しないので安全
 - リチウムの吸蔵量が多く、高容量化が可能



After Yoshino 2013

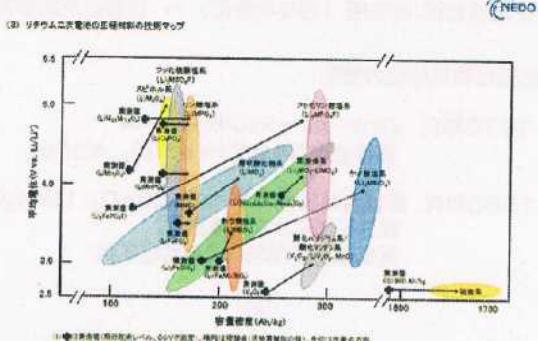
電気自動車(EV)用電池のロードマップ

今日	>	~2020	~2030	2030
航続距離	~200km	~350km	~500km	~700km
電池パック重量	~300kg	100~140kg	80kg	80kg
電池容量	15~24 kWh	35kWh	40kWh	55kWh
電池価格	1602円	60万円	40万円	28万円
車体本体価格	360万円	250万円	200万円	160万円

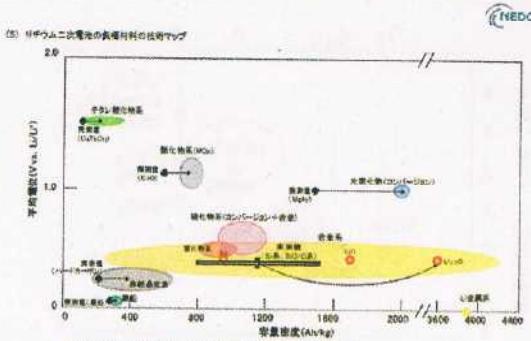


Technology Road Map of Battery by NEDO(2013)

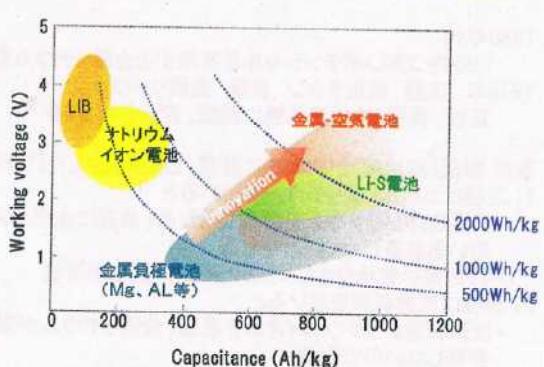
先端LIB開発に向けた正極材料



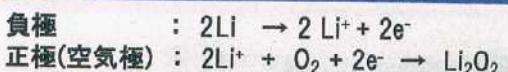
先端LIB開発に向けた負極材料



革新電池の技術マップ



金属-空气(Li-空气)

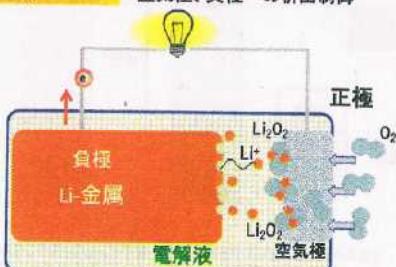


開発すべき材料

正極觸媒：高耐酸化材料
電解質：高耐酸化材料

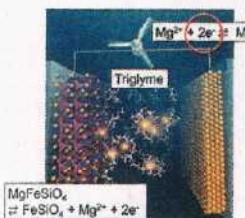
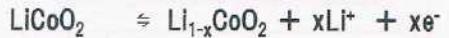
開発すべき制御技術

空気極、負極への析出制御



金属負極電池: 多価イオン電池

負極材料と電解質材料の開発



電解質: Mg(TFSI)₂+トリグライム

TFSI : トリフルオロメタンスルホニルイミド
(CF₃SO₂)₂N

トリグライム:
Triethylene glycol diethyl ether
1,1-Di(2-methoxy ethoxy)ethane
2,5,8,11-Tetraadecadecane

Y. Orikasa et al., Scientific Reports (2014)

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

Fig. 17

Fig. 18

Fig. 19

Fig. 20

Fig. 21

Fig. 22

Fig. 23

Fig. 24

Fig. 25

Fig. 26

Fig. 27

Fig. 28

Fig. 29

Fig. 30

Fig. 31

Fig. 32

Fig. 33

Fig. 34

Fig. 35

Fig. 36

Fig. 37

Fig. 38

Fig. 39

Fig. 40

Fig. 41

Fig. 42

Fig. 43

Fig. 44

Fig. 45

Fig. 46

Fig. 47

Fig. 48

Fig. 49

Fig. 50

Fig. 51

Fig. 52

Fig. 53

Fig. 54

Fig. 55

Fig. 56

Fig. 57

Fig. 58

Fig. 59

Fig. 60

Fig. 61

Fig. 62

Fig. 63

Fig. 64

Fig. 65

Fig. 66

Fig. 67

Fig. 68

Fig. 69

Fig. 70

Fig. 71

Fig. 72

Fig. 73

Fig. 74

Fig. 75

Fig. 76

Fig. 77

Fig. 78

Fig. 79

Fig. 80

Fig. 81

Fig. 82

Fig. 83

Fig. 84

Fig. 85

Fig. 86

Fig. 87

Fig. 88

Fig. 89

Fig. 90

Fig. 91

Fig. 92

Fig. 93

Fig. 94

Fig. 95

Fig. 96

Fig. 97

Fig. 98

Fig. 99

Fig. 100

Fig. 101

Fig. 102

Fig. 103

Fig. 104

Fig. 105

Fig. 106

Fig. 107

Fig. 108

Fig. 109

Fig. 110

Fig. 111

Fig. 112

Fig. 113

Fig. 114

Fig. 115

Fig. 116

Fig. 117

Fig. 118

Fig. 119

Fig. 120

Fig. 121

Fig. 122

Fig. 123

Fig. 124

Fig. 125

Fig. 126

Fig. 127

Fig. 128

Fig. 129

Fig. 130

Fig. 131

Fig. 132

Fig. 133

Fig. 134

Fig. 135

Fig. 136

Fig. 137

Fig. 138

Fig. 139

Fig. 140

Fig. 141

Fig. 142

Fig. 143

Fig. 144

Fig. 145

Fig. 146

Fig. 147

Fig. 148

Fig. 149

Fig. 150

Fig. 151

Fig. 152

Fig. 153

Fig. 154

Fig. 155

Fig. 156

Fig. 157

Fig. 158

Fig. 159

Fig. 160

Fig. 161

Fig. 162

Fig. 163

Fig. 164

Fig. 165

Fig. 166

Fig. 167

Fig. 168

Fig. 169

Fig. 170

Fig. 171

Fig. 172

Fig. 173

Fig. 174

Fig. 175

Fig. 176

Fig. 177

Fig. 178

Fig. 179

Fig. 180

Fig. 181

Fig. 182

Fig. 183

Fig. 184

Fig. 185

Fig. 186

Fig. 187

Fig. 188

Fig. 189

Fig. 190

Fig. 191

Fig. 192

Fig. 193

Fig. 194

Fig. 195

Fig. 196

Fig. 197

Fig. 198

Fig. 199

Fig. 200

Fig. 201

Fig. 202

Fig. 203

Fig. 204

Fig. 205

Fig. 206

Fig. 207

Fig. 208

Fig. 209

Fig. 210

Fig. 211

Fig. 212

Fig. 213

Fig. 214

Fig. 215

Fig. 216

Fig. 217

Fig. 218

Fig. 219

Fig. 220

Fig. 221

Fig. 222

Fig. 223

Fig. 224

Fig. 225

Fig. 226

Fig. 227

Fig. 228

Fig. 229

Fig. 230

Fig. 231

Fig. 232

Fig. 233

Fig. 234

Fig. 235

Fig. 236

Fig. 237

Fig. 238

Fig. 239

Fig. 240

Fig. 241

Fig. 242

Fig. 243

Fig. 244

Fig. 245

Fig. 246

Fig. 247

Fig. 248

Fig. 249

Fig. 250

Fig. 251

Fig. 252

Fig. 253

Fig. 254

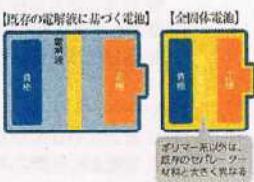
Fig. 255

固体化による性能向上

1. より高容量密度、高電位の材料が使える
電解質の固体化で、電極材料が溶け出しおにくく、電解液に比べ電気化学的安定性が高い材料が多く、電解液では使えなかった、電圧が高く、電流容量密度が高い正極材料や負極材料が利用可能に

2. パッケージ簡素化
漏れが無く、安全性が高まることで、パッケージや安全確保のための装置を簡素化出来るため、同容量の電池をよりコンパクトにできる

3. 新規なセル設計が可能
電極と固体電解質を薄くして多層に積層する等の設計が可能になり活物質の利用効率を大幅に高められる可能性がある



もっと詳しく知りたい方は

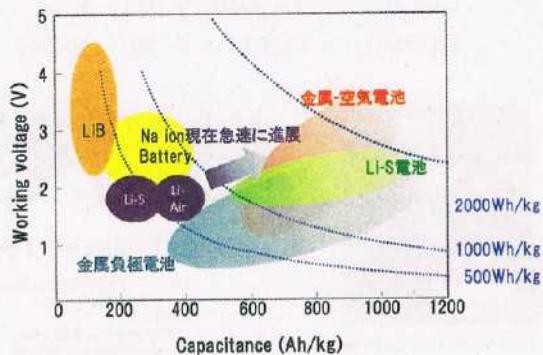


歳前ジャーナルに 菅野先生の講演記事があります



高容量化に向けた研究開発が進展中

いずれの電池も固体化の流れ



電池の安全性

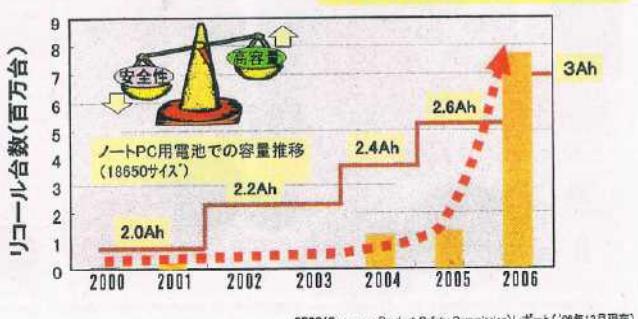


NTSB:米国 国家運輸安全委員会

リチウムイオン電池の規制強化

高エネルギー化に伴って
リコールが大幅に増加

- 様々な規制強化の動きが加速
 - 法規制(電安法・中国・韓国・タイ…)
 - 標準化(JIS/IEC、UL規格、IEEE規格…)
 - 輸送規制(UN、ICAO、IATA…)



市場障害のリスク要因と安全システム設計

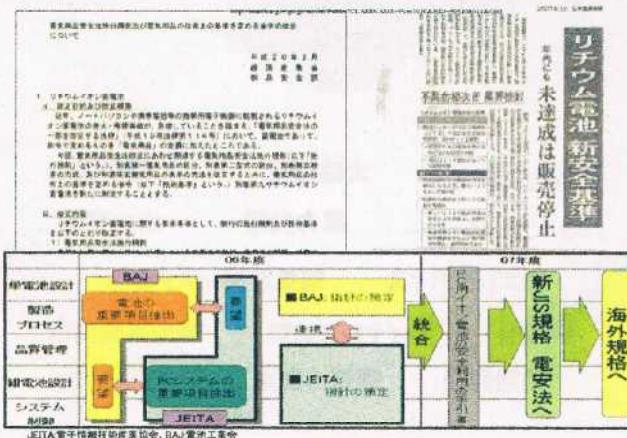
電池の内部短絡はそのまま市場障害に直結



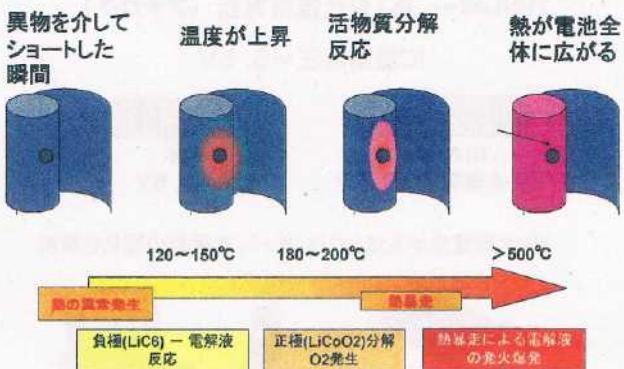
内部短絡の発生モデルと従来の対策



新安全基準～電安法.JIS～

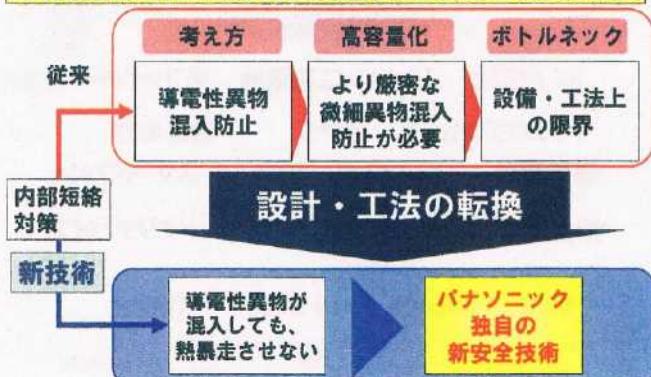


内部短絡による熱暴走のメカニズム



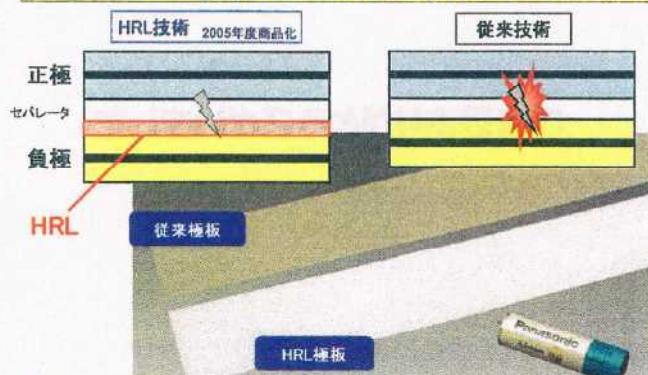
リチウムイオン電池の安全技術の考え方

「異物混入防止」から「混入しても熱暴走させない」に考え方を変更



リチウムイオン電池の新たな安全技術

HRL※形成により、異物混入しても内部短絡現象が短時間で終了



※HRL:Heat Resistance Layerの略。絶縁性金属酸化物からなる耐熱層

なぜリチウムイオン二次電池が主流になったのか

小型・軽量化の実現

コストダウンの実現

信賴性

供給安定性

市場実績

三十九

いいえ
これらは
結果です

何か外的要因が有った？

その通り 外的要因とは…

電池の電圧とプロセッサの駆動電圧

1990年～ 第1世代携帯電話（アナログ）

IC駆動電圧=5.5V



Ni-MH5本
Ni-水素電池=1.2V



LIB2本
LIB=3.6V

Ni-水素電池が主流となり、モバイル機器の進化を牽引



電池の主役を決めた外的要因

1995年～ 第2世代携帯電話（デジタル）

IC駆動電圧=3V

Ni-水素電池=1.2V Ni-MH 3本 LIB 1本 LIB=3.6V

3V駆動化がLIBの1本使いを実現
これが決定打



2000年～ IT市場の爆発

IT変革を起した要素技術群

IT社会

3V 駆動IC Liイオン二次電池 光ファイバー

マイクロプロセッサ GPS 携帯電話
通信衛星 インターネット スマートフォン
液晶ディスプレイ 通信デバイス メモリデバイス

WWW Google Face Book Twitter

.....

GT変革を起す要素技術群は？

Green Society

???

革新的二次電池 太陽電池 燃料電池
パワーコンバーター 風力発電 水力発電
パワエレデバイス 電気貯蔵システム
熱制御 ワイヤレス給電 電力系統制御
地熱発電 電気自動車 スマートシティ

エネルギー貯蔵には多くの選択肢



Liイオン電池？

ご清聴ありがとうございました

水素燃料電池？

