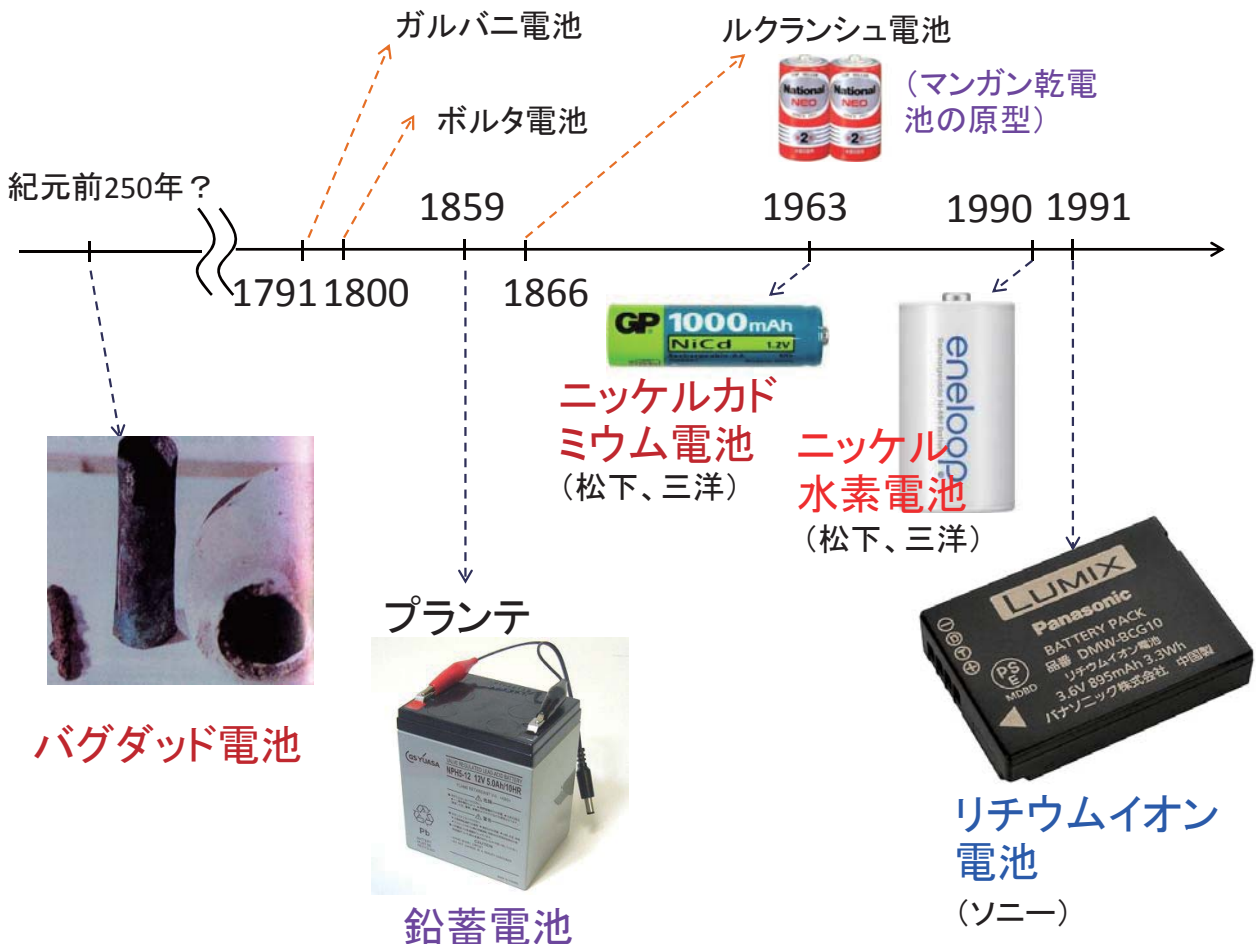
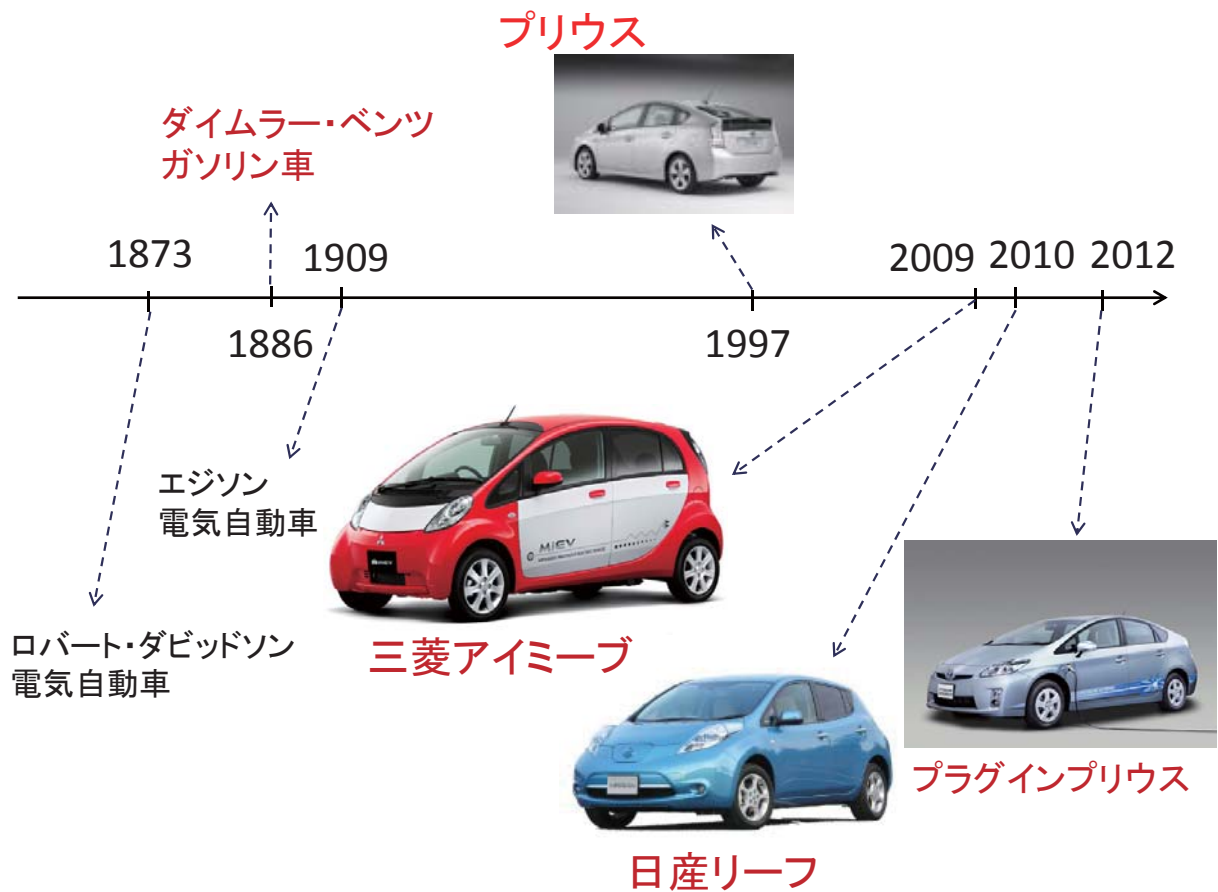
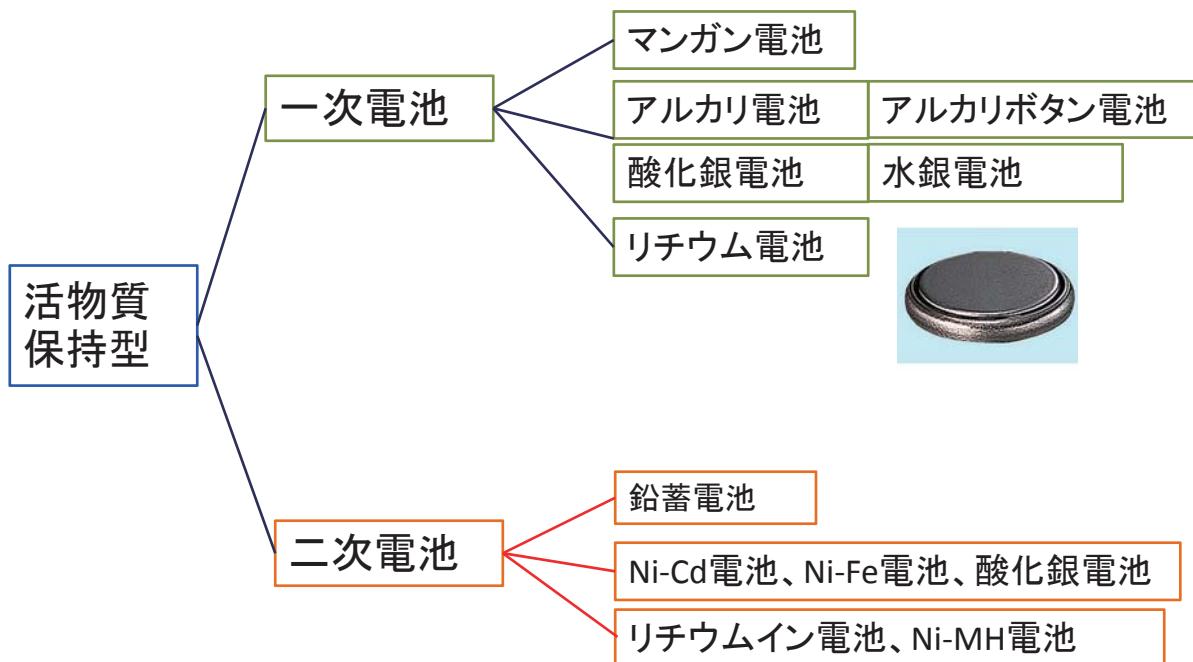


ハイブリッドカー、プラグインハイブリッドカー、 電気自動車と各種蓄電池の現状とこれからの動向



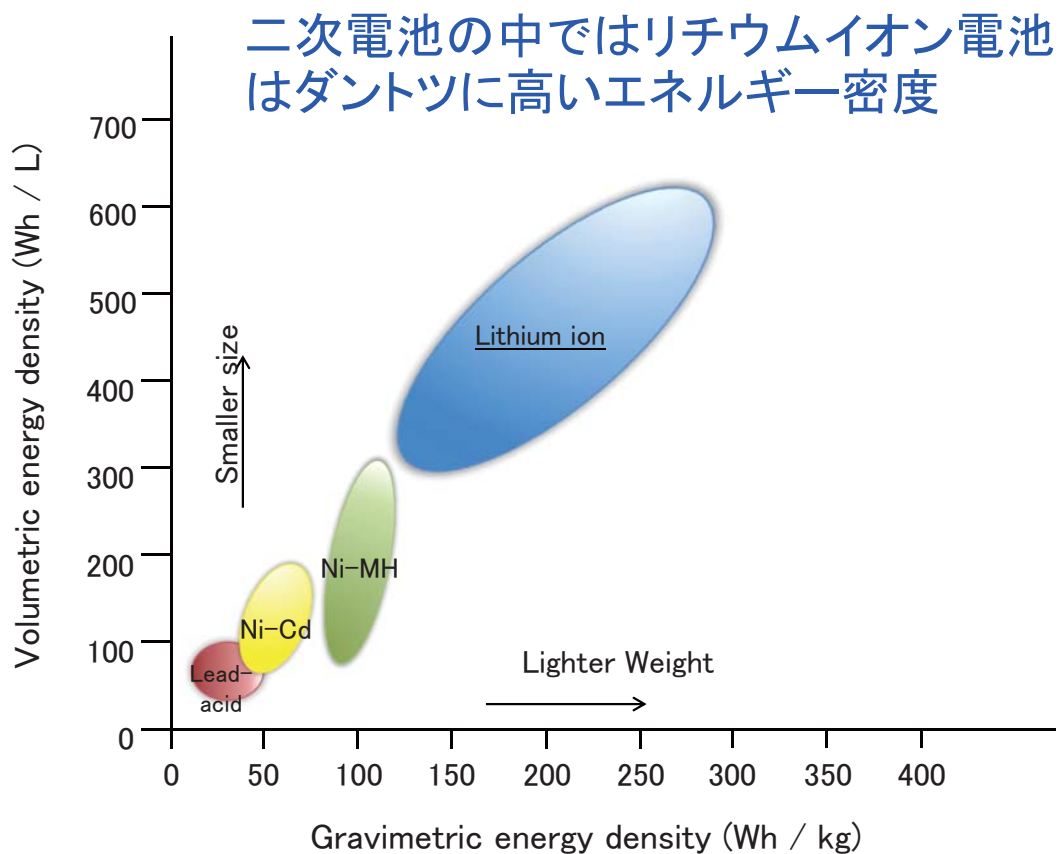


一回限り使用できるもの

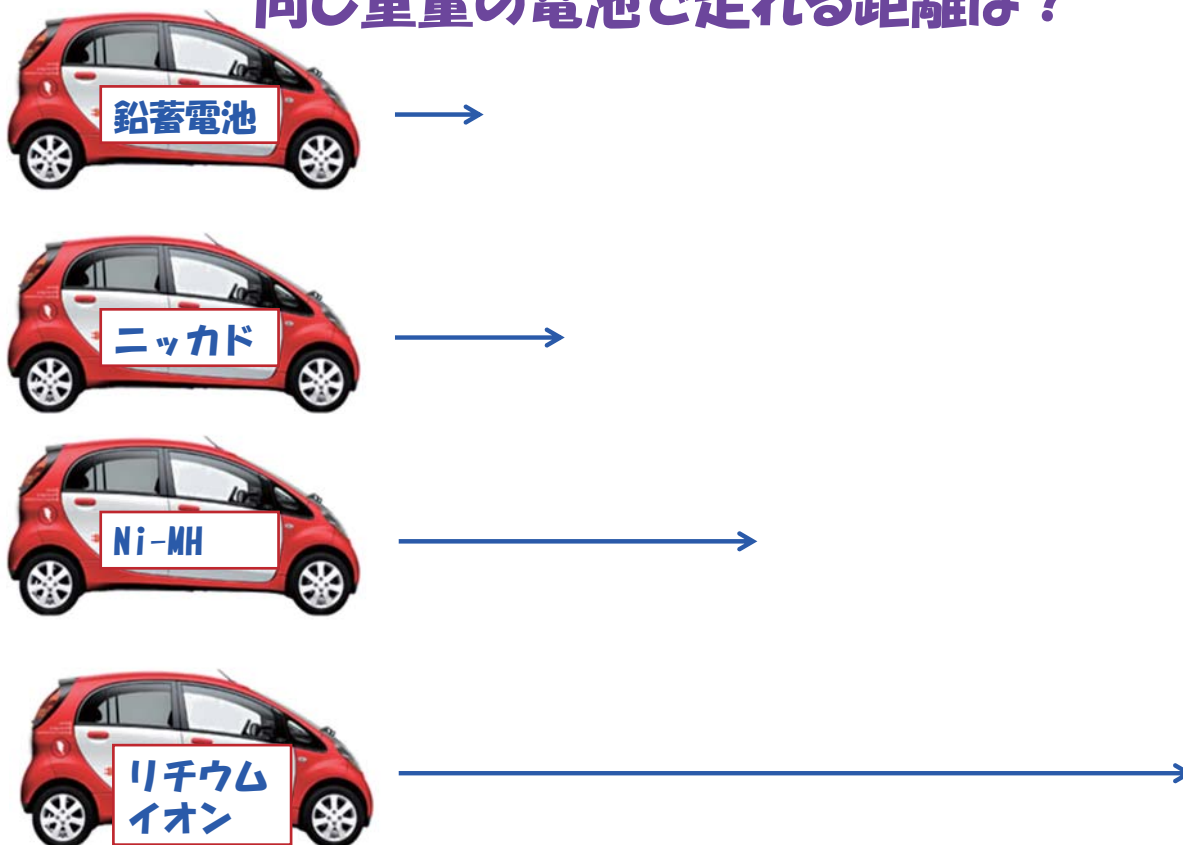


充電して再使用できるもの

○ 蓄電池 × 充電電池

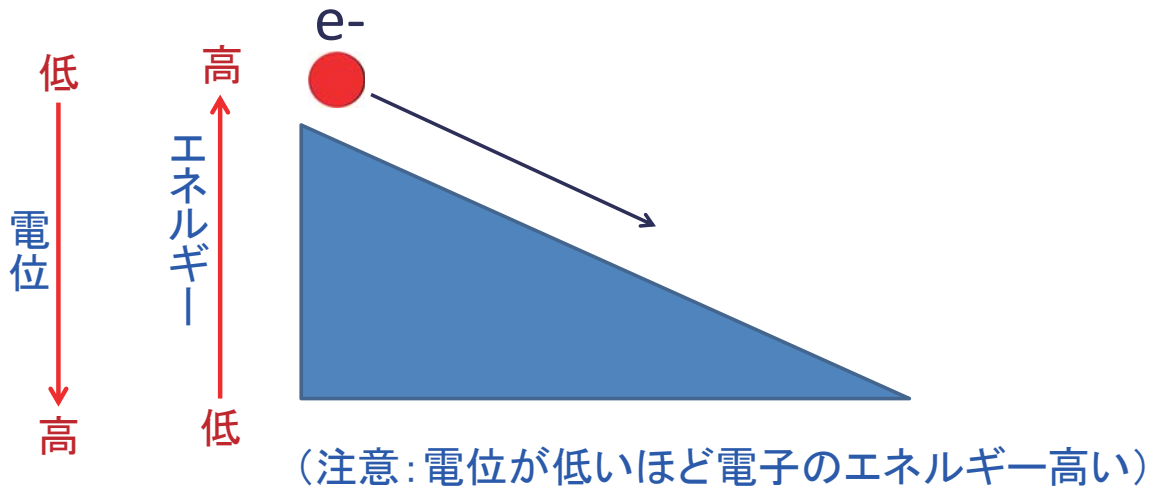


同じ重量の電池で走れる距離は？



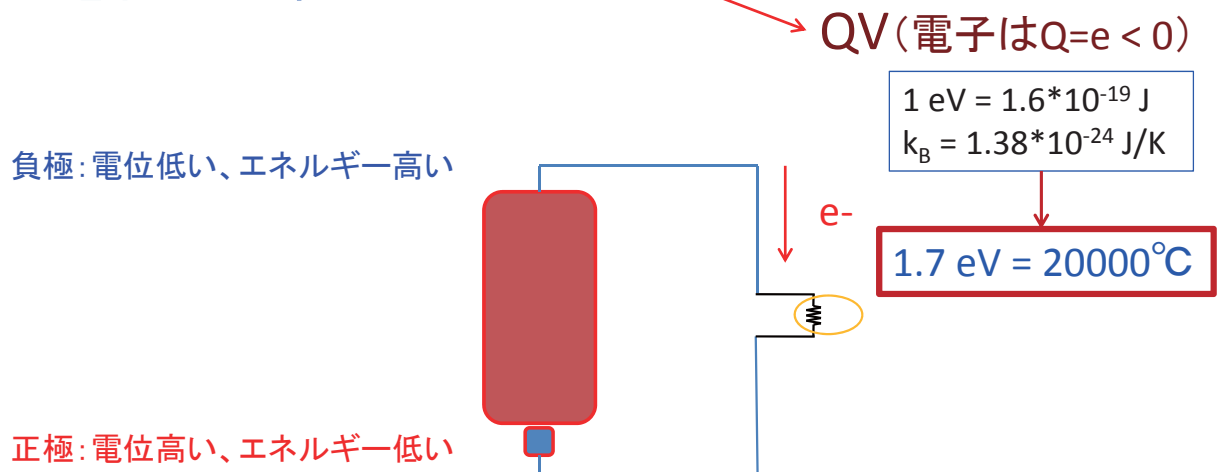
電位

電子の位置エネルギーのようなもの

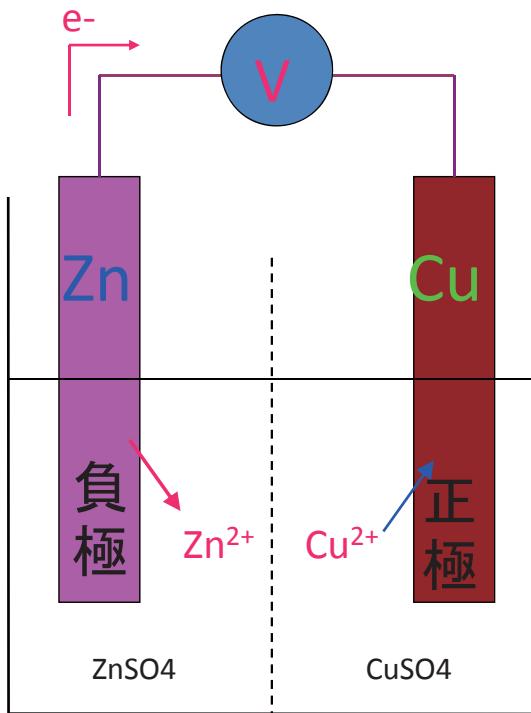


電池

電位の低い(エネルギーが高い)もの: 負極
電位の高い(エネルギーが低い)もの: 正極
を組み合わせたもの



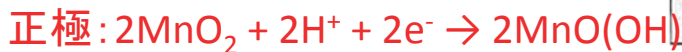
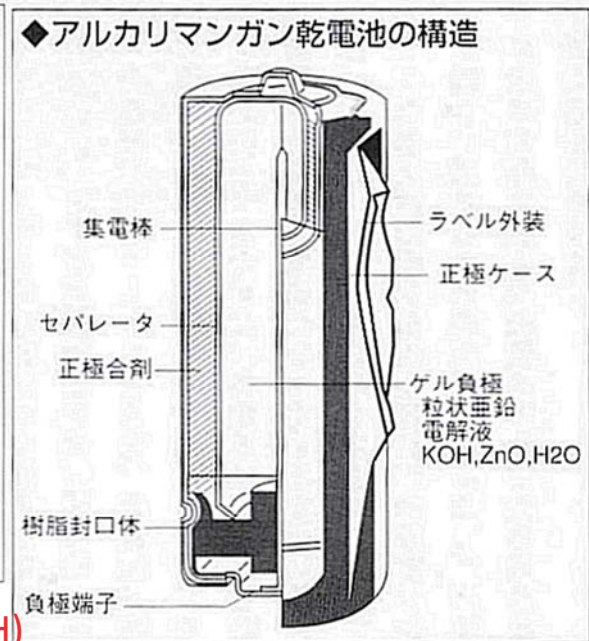
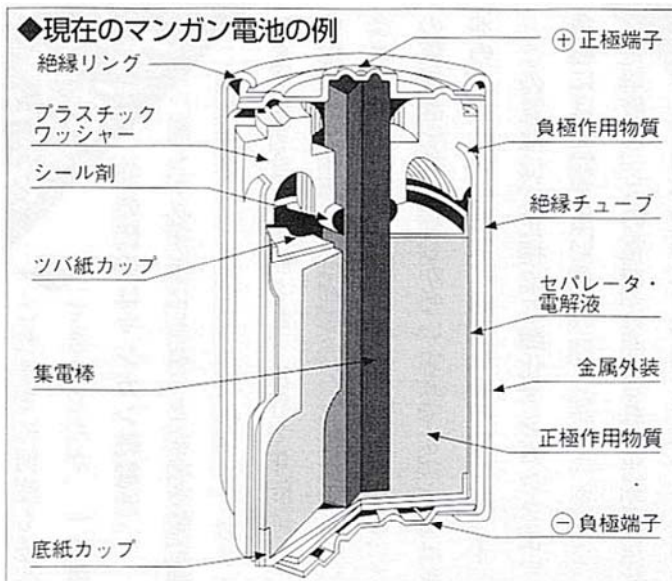
ダニエル電池



金属	電極反応	E ⁰ (V)
金	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.69
酸素/水	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.23
銅	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
水素	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
鉄	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
亜鉛	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
アルミニウム	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
ナトリウム	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
リチウム	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

1.2 V

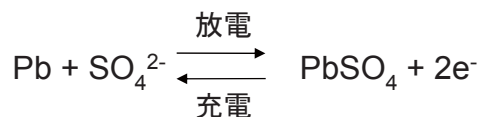
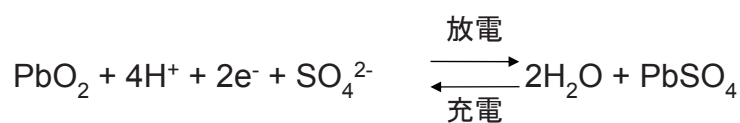
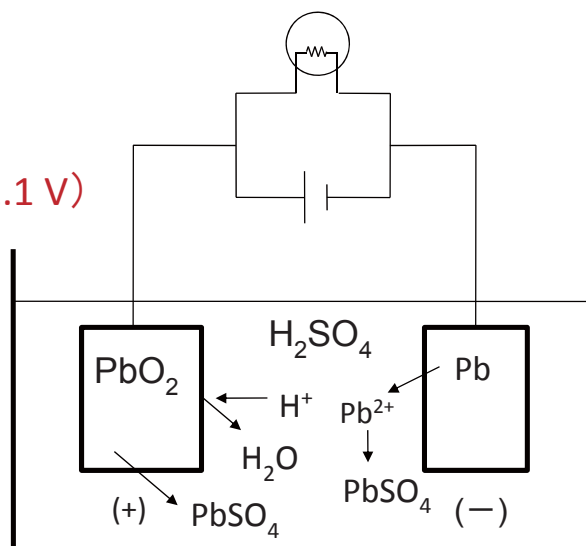
マンガン電池とアルカリ乾電池



赤 < 黒 < アルカリ
(1.5倍) (2倍)

鉛蓄電池

カーバッテリー
12.6V:6セル(2.1V)

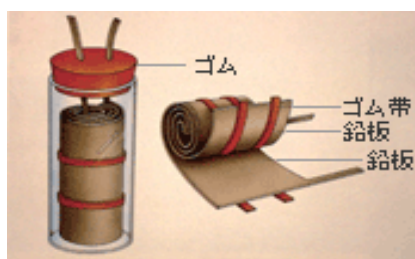


鉛蓄電池の現状とこれからの動向

鉛蓄電池の歴史 1859年

鉛蓄電池は1859年にフランス人のガストン・プランテにより発明されました。

その電池は2枚の鉛板の間に2本のテープを挟んで円筒状に巻き、希硫酸中で充放電を繰り返して正極が二酸化鉛に負極が鉛の活物質を持つ鉛電池でした。



プランテ式電池の原理図

日本では1895年に島津製作所内にて二代目島津源蔵氏が初めて蓄電池の試作に成功したことに始まります。



初期の自動車用電池

(社団法人)電池工業会HP
<http://www.baj.or.jp/knowledge/history04.html>より

鉛蓄電池の特徴

鉛蓄電池は重量エネルギー密度は小さいが、1セル当たりの起電力は、現在実用化されているものではLi電池に次ぐ高さである。

また、クラーク数は小さいが、比較的採取しやすく、鉛蓄電池に使われている金属は、本質的に鉛のみでありマテリアルリサイクルしやすい。

鉛蓄電池研究の新たな動向として

- スーパー・キャパシタを正極と組合わせて使用したウルトラバッテリー：急速充放電受入れ性アップ、長寿命化他
- グリッド材料として、鉛以外の高導電性材料の使用：利用率の増大、エネルギー密度アップ、大電流放電、出力密度アップ
- 活物質利用率の増大：エネルギー密度アップ



Pb 1モル反応したとする。
回路に流れる電流は

$$\begin{aligned} 2 \times 96500 \text{ (クーロン)} &= 2 \times 96500 \text{ A}\cdot\text{s} \\ &= 53.6 \text{ Ah} \end{aligned}$$

Pb 蓄電池の電圧:2.01 V なので、エネルギー換算で
 $53.6 \text{ Ah} \times 2.01 \text{ V} = 107.75 \text{ Wh}$

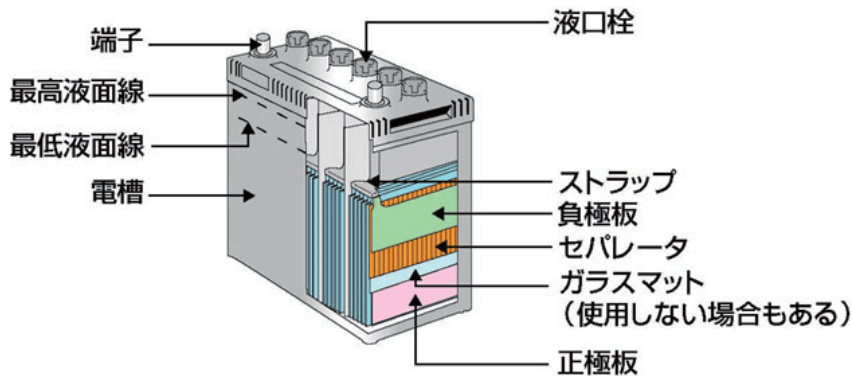
一番上の化学反応式(片側)1モル分の質量は 642.4 g

したがって、

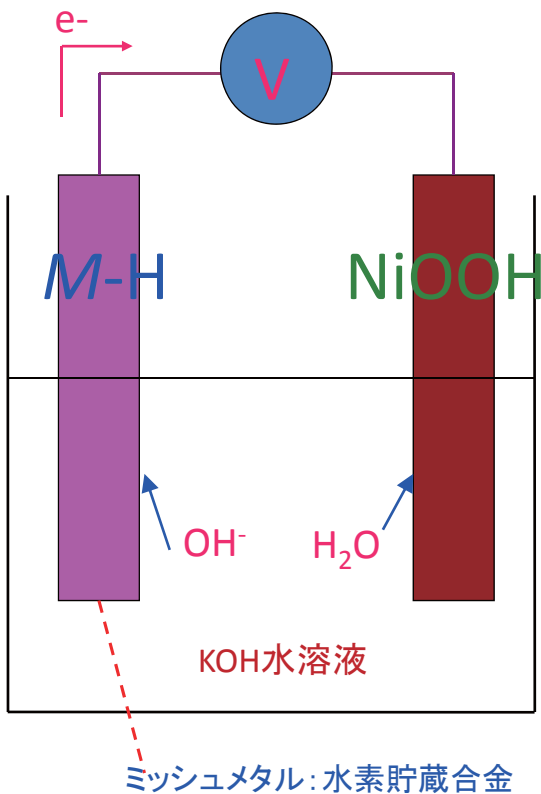
$$\begin{aligned} 107.75 \text{ Wh} / 642.4 \text{ g} &= 0.167 \text{ Wh/g} \\ &= 167 \text{ Wh/kg} \text{ (鉛蓄電池のエネルギー密度)} \end{aligned}$$

鉛蓄電池のカットモデル

- 正極・負極が交互にセパレーターを介して積層されています。
- 1セル当たり 2 V で、Li電池に次ぐ起電力
- 通常は、1セル、3セルまたは6セル直列



ニッケル-水素電池



正極



負極



負極では電子が放出される反応が起こり、この電子を利用した反応が正極で起こる。

Ni-MH二次電池の長所

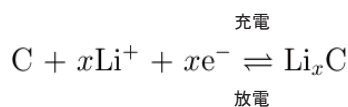
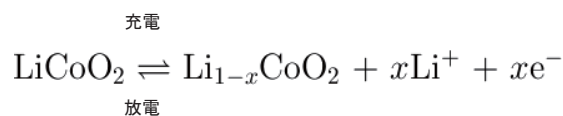
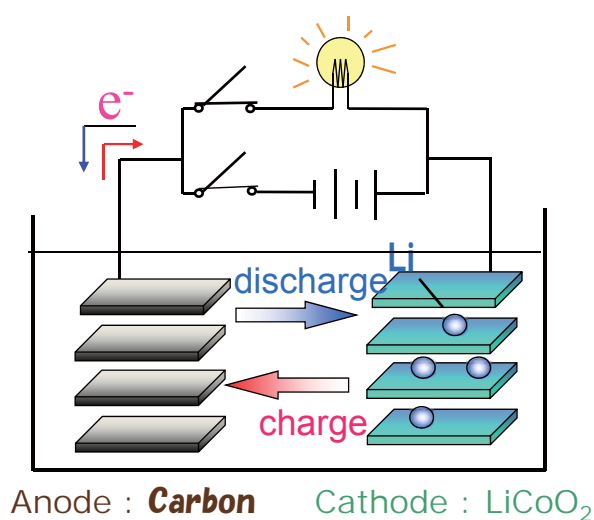
- Ni-Cd 電池より環境負荷が少ない(Cdを含まない)
- Liイオン電池に比べ、安全性が高い
- 水溶液系電解質なので、大電流放電に強い

Ni-MH二次電池の問題点

- 起電力が低い => 数多くの直列接続が必要
- メモリー効果 => 充放電サイクル特性の悪化
- 自己放電性大 => 頻繁な充電 => **寿命が早く終わる**
- 低温での放電性能劣化 => 寒冷地での制限
- 水素吸蔵合金にレアメタルを使用 => 高価格
- 過放電に弱い =>

メモリー効果および自己放電性の改善が2005年11月 三洋電機により電極材料および電解液の改良によりなされ、「eneloop」として商品化された

リチウムイオン二次電池

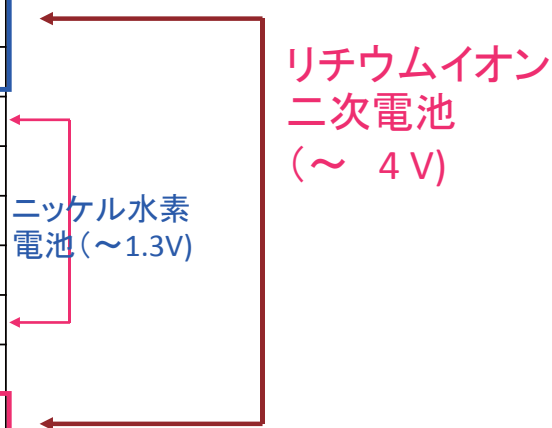


電圧: ~3.5 V

↓
有機電解液(溶液抵抗大)

酸化還元電位

電極反応	E^0 (V)
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.69
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.23
$Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiMn_2O_4$	1.00
$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$	0.90
$Li_{1-x}NiO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiNiO_2$	0.80
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	0.48
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	-0.83
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$6C + xLi^+ + xe^- \rightarrow C_6Li_x$	-2.90
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05



プリウス(1997~)

ハイブリッド

ニッケル水素電池

電気だけでは2km走れない！

電気自動車

リチウムイオン電池

日産:リーフ (2010)



三菱:iMiev (2009)

航続距離: ~150km



1km走行あたり電気代=1円

(ガソリンの1/10)

トヨタ:2012

トヨタ:プラグインプリウス

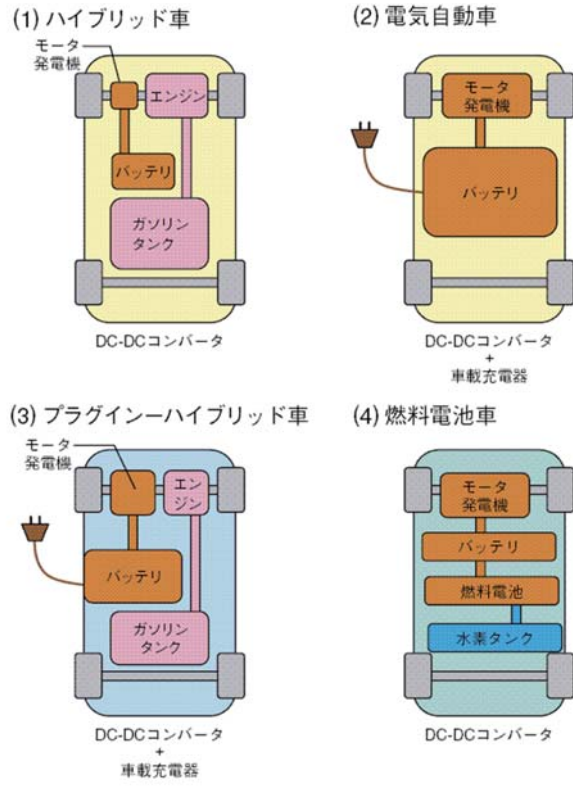
リチウムイオン電池



外部電源で充電できるハイブリッド車

近距離は電気自動車
長距離はガソリン車

各種エコ自動車の概念図



<http://www.tdk.co.jp/techreport/bcg00079.pdf#search='TDK HEV'> より

電気自動車

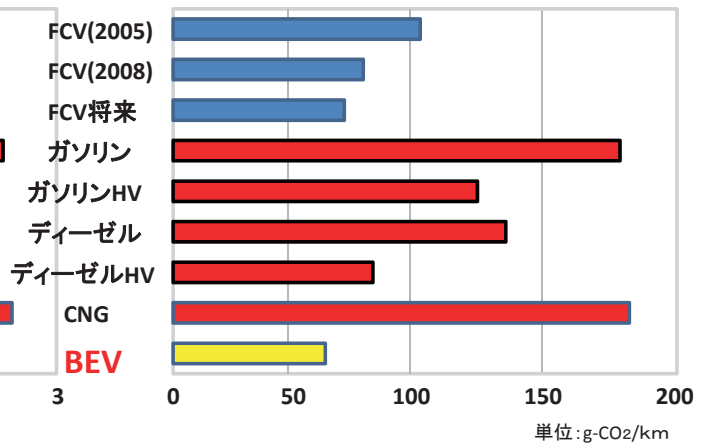
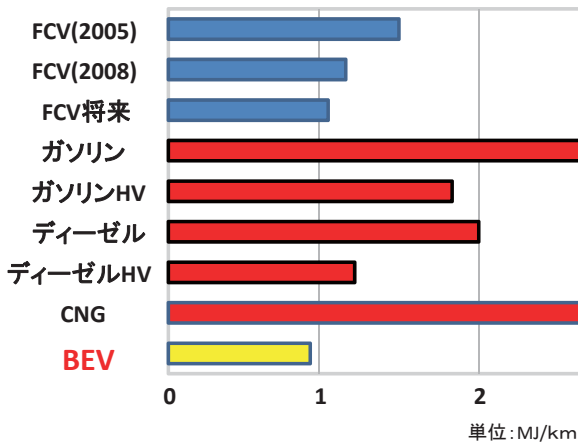


1km当たりの一時エネルギー投入量

1km走行当たりのCO₂排出量

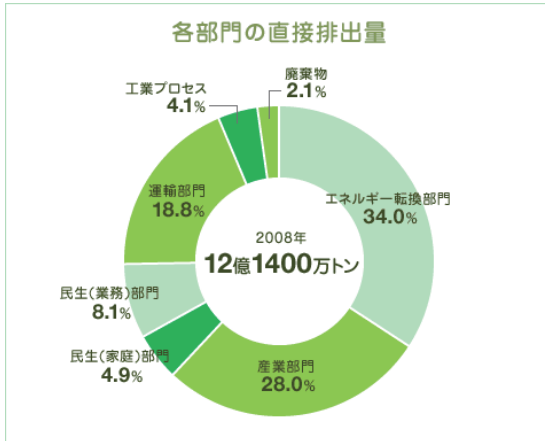
Well to Wheel 効率

Well to Wheel CO₂ 排出



温室効果ガス排出量削減の考え方

電気自動車



JCCCA:全国地球温暖化防止活動推進センター より

運輸部門(自動車9割)だけで2.3億トン

車両種類	1km走行当りCO ₂ 総排出量(10・15モード) 単位: g-CO ₂ /km
FCV現状	~100
FCV将来	~50
ガソリン	~150
ガソリンHEV	~100
ディーゼル	~150
ディーゼルHEV	~100
CNG	~100
PHEV	~100
EV	~0

電力構成: 日本の平均電源構成

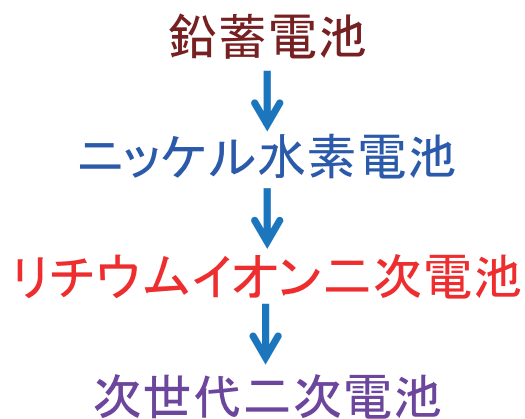
図1-6 車両種類による1km走行当りCO₂総排出量 (出典: JPRC資料に一部加算)

CO₂排出量:

電気自動車はガソリン車の約1/4

$$2.3 \times 0.9 \times 0.75 = 1.55 \text{ 億トン(13.5\%)を削減可能}$$

電気自動車に必要な電池とは？



燃料電池自動車は？

今まで登場した電池の小まとめ

鉛蓄電池： 自動車用バッテリーと言えばこれ。抜群の安定性（150年の歴史）。

ニッカド電池： 充電できる民生用電池では古株。

ニッケル水素： 最近充電できる乾電池（エネループ）としても普及（1990年～）

リチウムイオン電池： 携帯電話用の電池パックはこれ。1991年上市。電気自動車用にも開発が進む。ボーイング787もこれ。

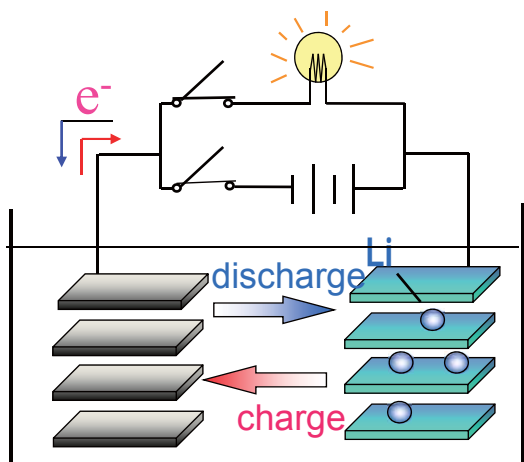
次世代二次電池： 金属空気電池、Li-硫黄電池、全固体電池
多価イオン電池

燃料電池： 究極のエコ？

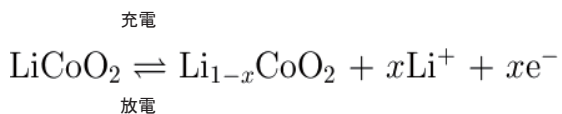
リチウムイオン二次電池の特徴

- (1) 高い作動電圧： 3.6 V
有機系電解液必須
- (2) 高いエネルギー密度： 理論エネルギー密度 ~380 Wh/kg
- (3) 低い自己放電： 5%/月程度
- (4) 継ぎ足し充電可能： メモリー効果なし

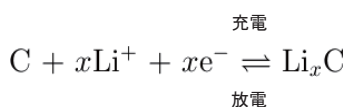
高いエネルギー密度



Anode : **Carbon** Cathode : **LiCoO₂**



$x = 0.6$ として 150 mAh/g



$x = 1$ として 372 mAh/g



電極の物質だけで考えると

$$150 \times 372 / (150 + 372) = 107 \text{ mAh/g}$$

$$107 \times 3.6 \text{ (V)} = 384.8 \text{ Wh/kg}$$

ニッカド

ニッケル水素

	NiCd	NiMH	鉛蓄電池	Liイオン電池
	N-700AAC	Ni-MH2700	SNS-3000	NCR18650A
容量	0.7Ah	2.7 Ah	3000 Ah	3.1 Ah
質量	23 g	30 g	212 kg	44.5 g
電圧	1.2 V	1.2 V	2 V	3.6 V
エネルギー	0.84 Wh	3.24 Wh	6000Wh	11.2 Wh
重量エネルギー密度	36.6 Wh/kg	108 Wh/kg	28.3 Wh/kg	250 Wh/kg
体積エネルギー密度	104 Wh/L	398 Wh/L	74.6 Wh/L	675 Wh/L

Liイオン電池はエネルギー密度が高い

しかし、自動車用になると



$$(88 \text{セル}) \quad 3.6 \times 88 = 316.8 \text{ V}$$

$$50 \text{ Ah} \times 320 \text{ V} = 16 \text{ kWh}$$

$$16 \text{ kWh} / 160 \text{ kg} = 100 \text{ Wh/kg}$$

ずいぶんエネルギー密度小さくなる

ネルンストの式



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R}$$

$$\Delta G = -nFE$$

