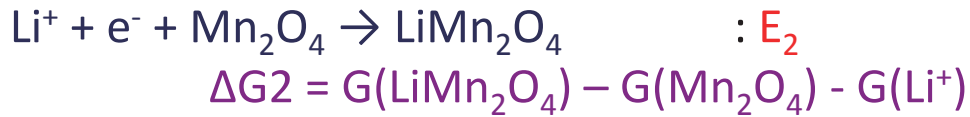
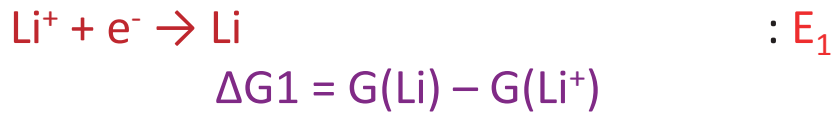


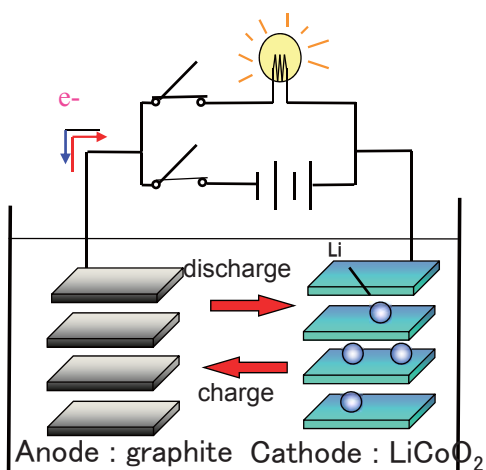
LIB 正極材料の理論起電力



起電力 V は $V = E_2 - E_1$ であらわせる。
 また、 $\Delta G = -nFE$ に注意すると

$$V = E_2 - E_1 = - \{ G(\text{LiMn}_2\text{O}_4) - G(\text{Mn}_2\text{O}_4) - G(\text{Li}) \} / F$$

リチウムイオン二次電池の問題点



安全性 有機電解液(可燃性)

コスト レアメタル(Co, Ni, Li)

出力 有機電解液(高抵抗)

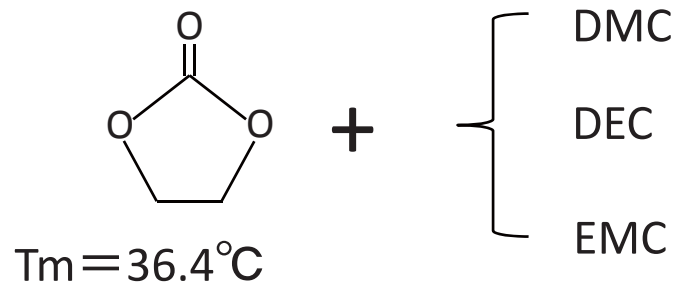
容量 二次電池では最強だが

安全性



有機電解液 (3.5V以上の電位窓)

エチレンカーボネート主体



固体電解質を利用した全固体電池

コスト

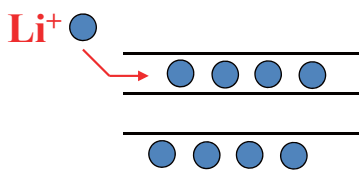
クラーク数

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|-------------|--------------|--------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | H 0.87 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Li 0.006 | Be 0.0006 | | | | | | | | | | | B 0.001 | C 0.08 |
| 3 | Na 2.83 | Mg 1.93 | | | | | | | | | | | Al 7.56 | Si 25.80 |
| 4 | K 2.40 | Ca 3.39 | Sc 0.0005 | Ti 0.46 | V 0.15 | Cr 0.02 | Mn 0.09 | Fe 4.7 | Co 0.004 | Ni 0.01 | Cu 0.01 | Zn 0.004 | Ga 0.001 | Ge 7E-05 |

ナトリウムを使えないか？

イオン貯蔵システムの転換

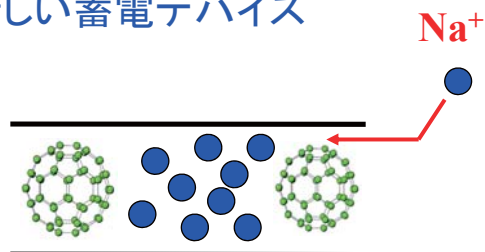
現在のリチウムイオン電池



黒鉛による
インターカレーション

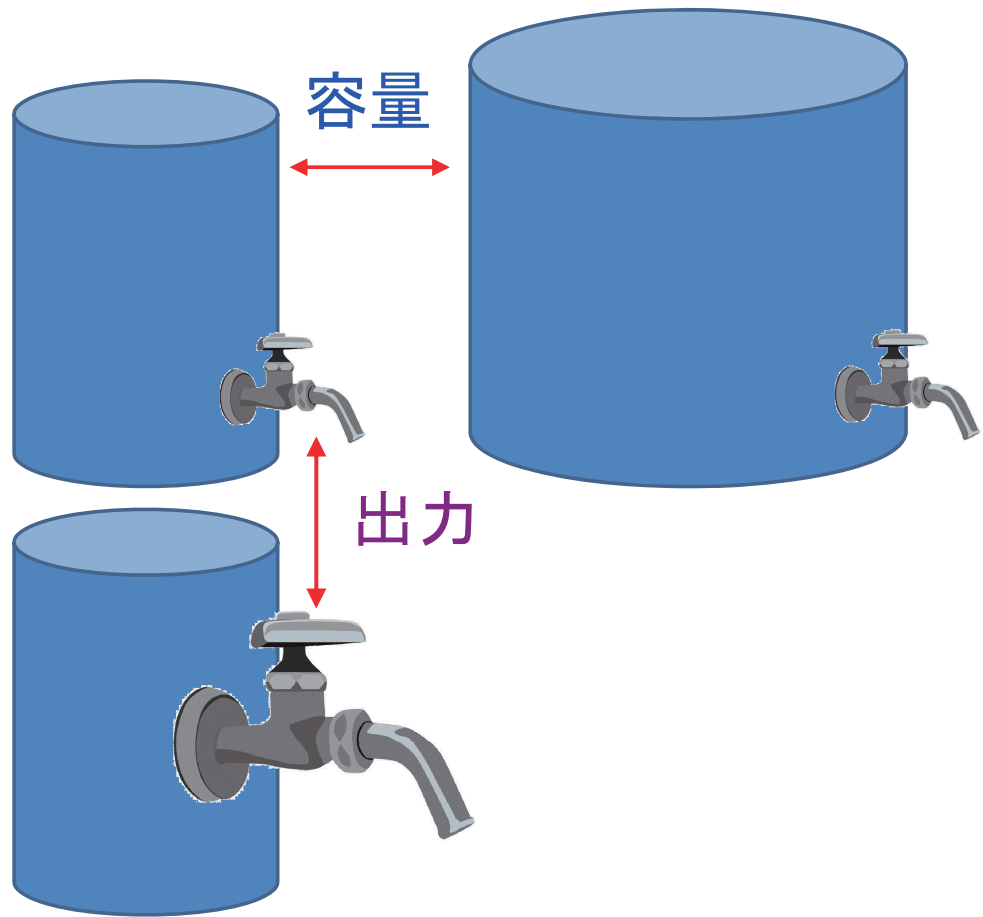
- ・LiC₆が飽和組成(容量換算で372 mAh/g)
- ・すでに商用電池で負極容量は上の限界値に近い

新しい蓄電デバイス



ナノカーボンによる
イオンクラスタリング

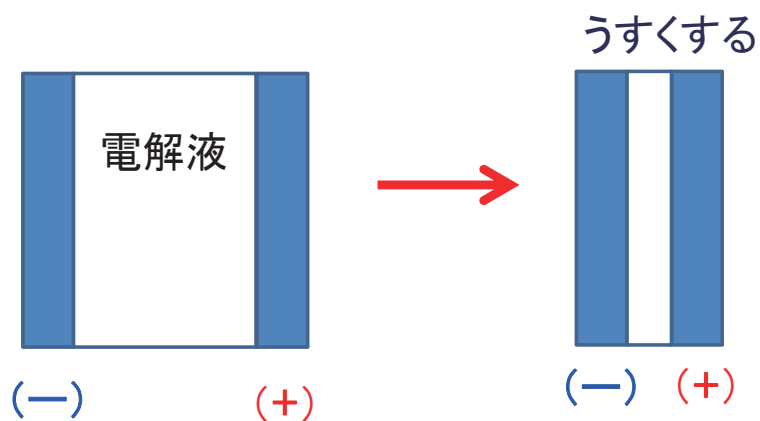
- ・チューブ内部での高密度貯蔵
- ・チューブ径、内包分子制御によるNa⁺取込電位の制御



出力を大きくするには

= 高速充放電

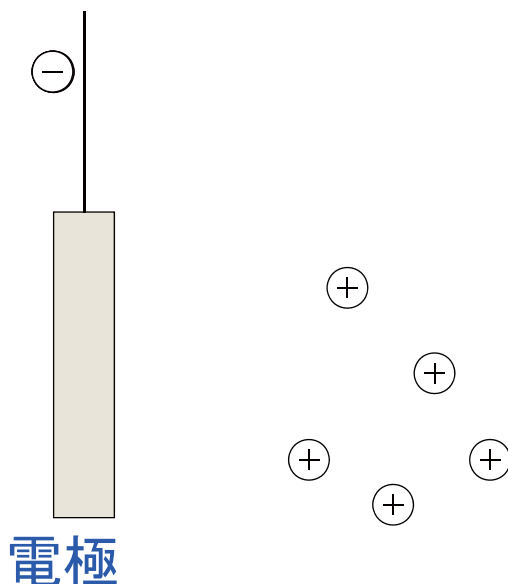
有機電解液が高抵抗 ($\sim 10^{-2}\text{S/cm}$)



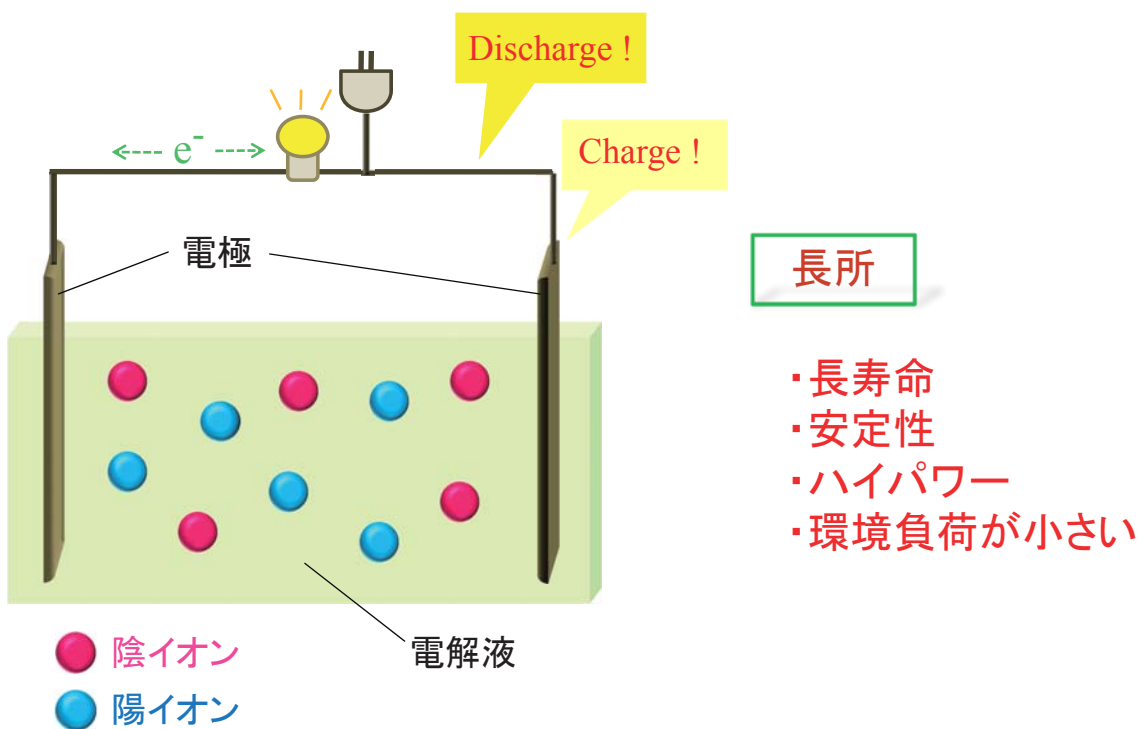
出力を大きくするには

キャパシタ:もうひとつの蓄電デバイス

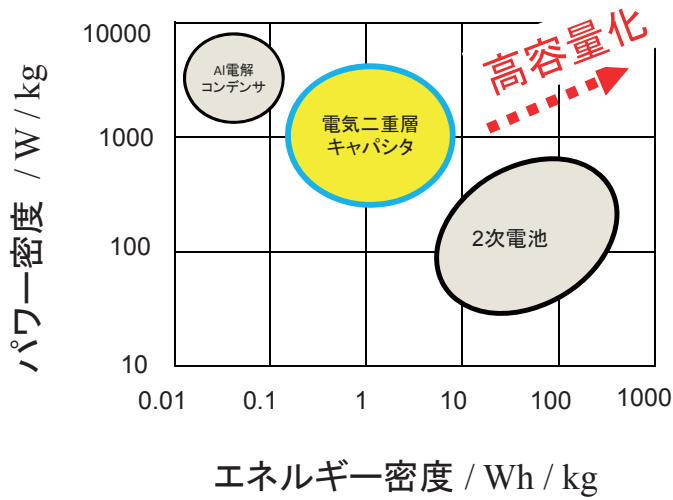
電極表面にイオンを吸着して電気エネルギーを貯蔵



電気二重層キャパシタ (原理、特徴)



電気二重層キャパシタ（課題）



課題

・低容量

キャパシタ容量を大きくするには？

(1) 表面積大きくする

$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi l} ds$$

(2) 二重層厚み薄くする

(3) 擬似容量でかせぐ

The diagram shows a vertical stack of alternating positive (+) and negative (-) charges. A red double-headed arrow indicates the thickness l of the double layer.

i-ELOOP (マツダ アテンザ)

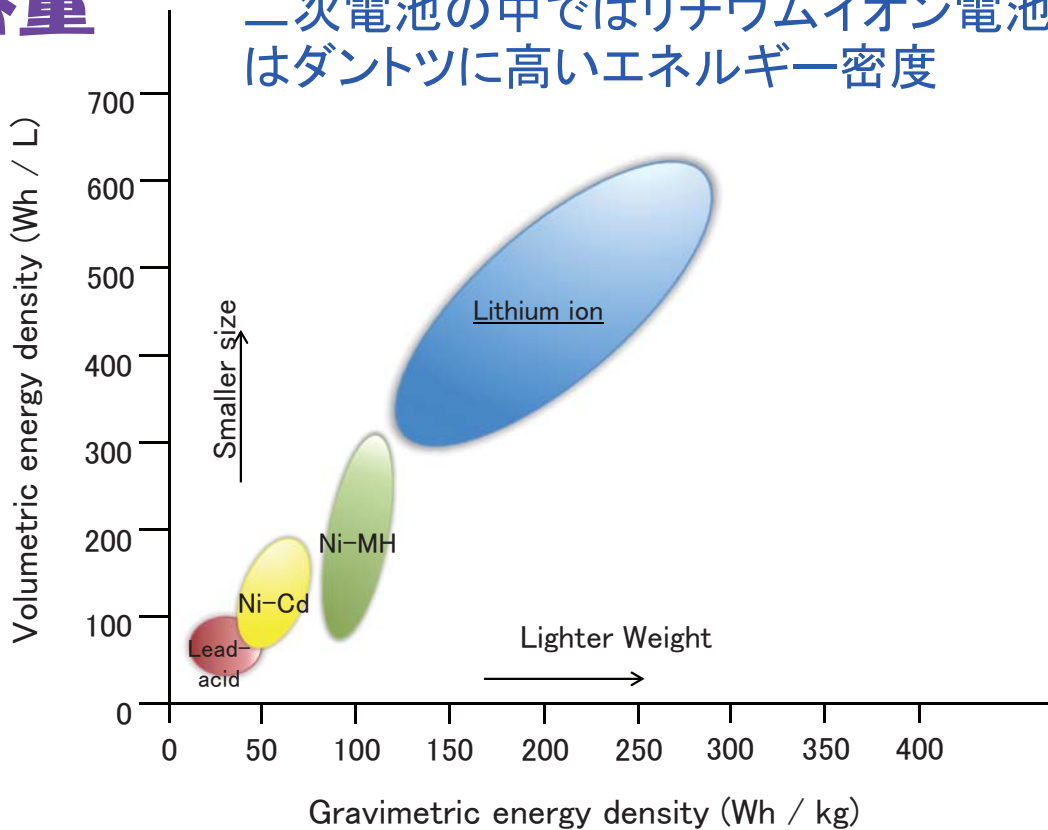


※ アテンザの例

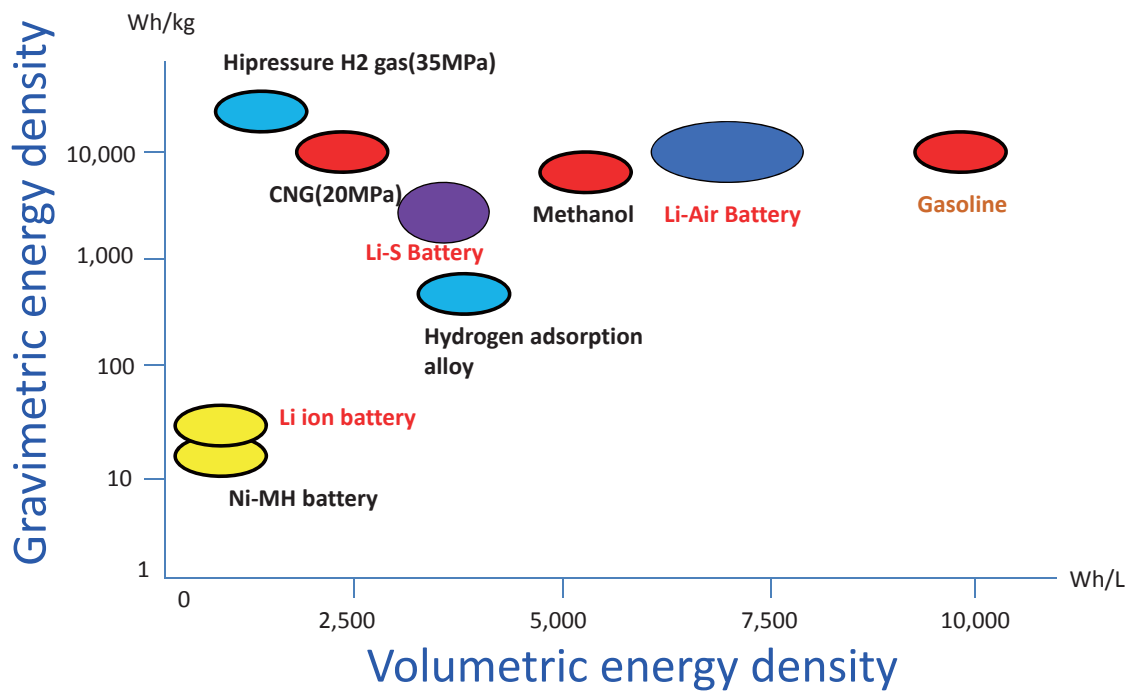
キャパシタ

容量

二次電池の中ではリチウムイオン電池
はダントツに高いエネルギー密度

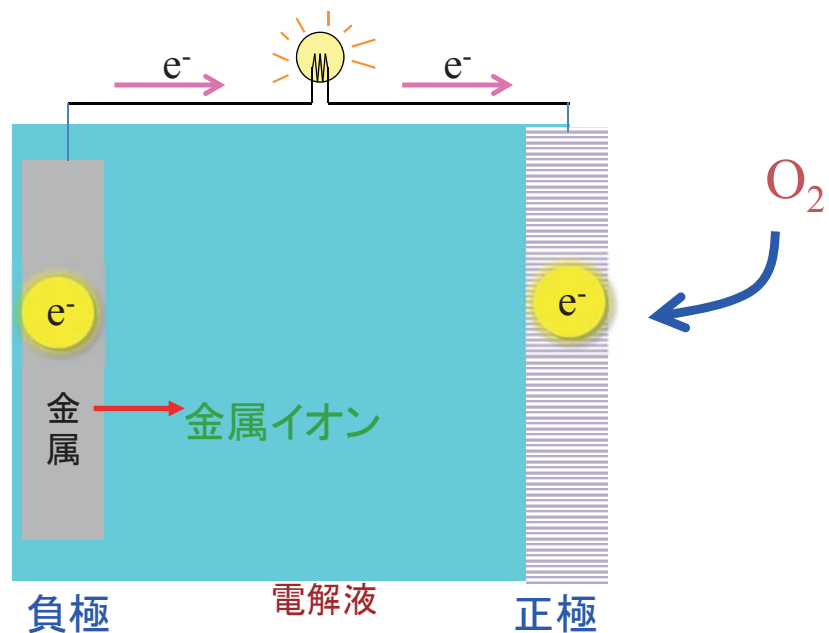


リチウム-空気電池はガソリンに匹敵するエネルギー密度



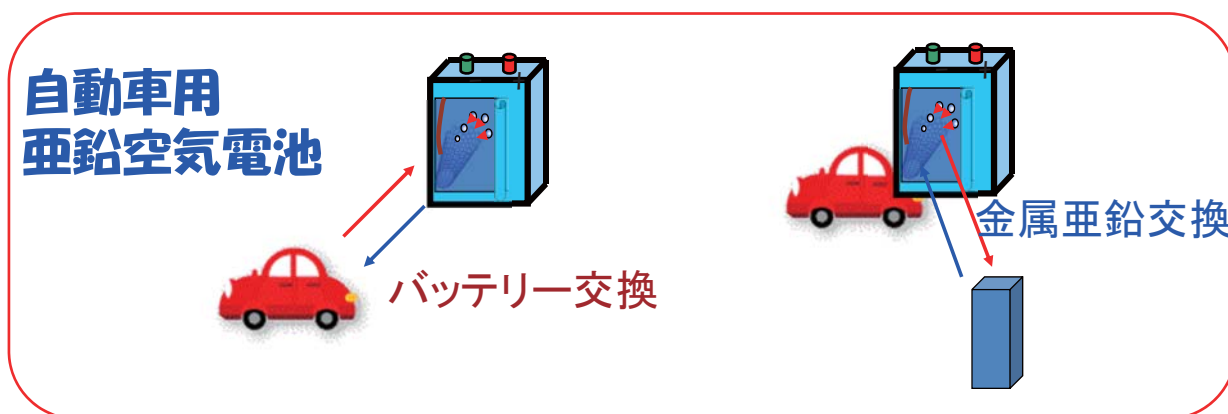
金属-空気電池

正極活物質として空気中の酸素を利用することで電池のエネルギー密度を高くできる

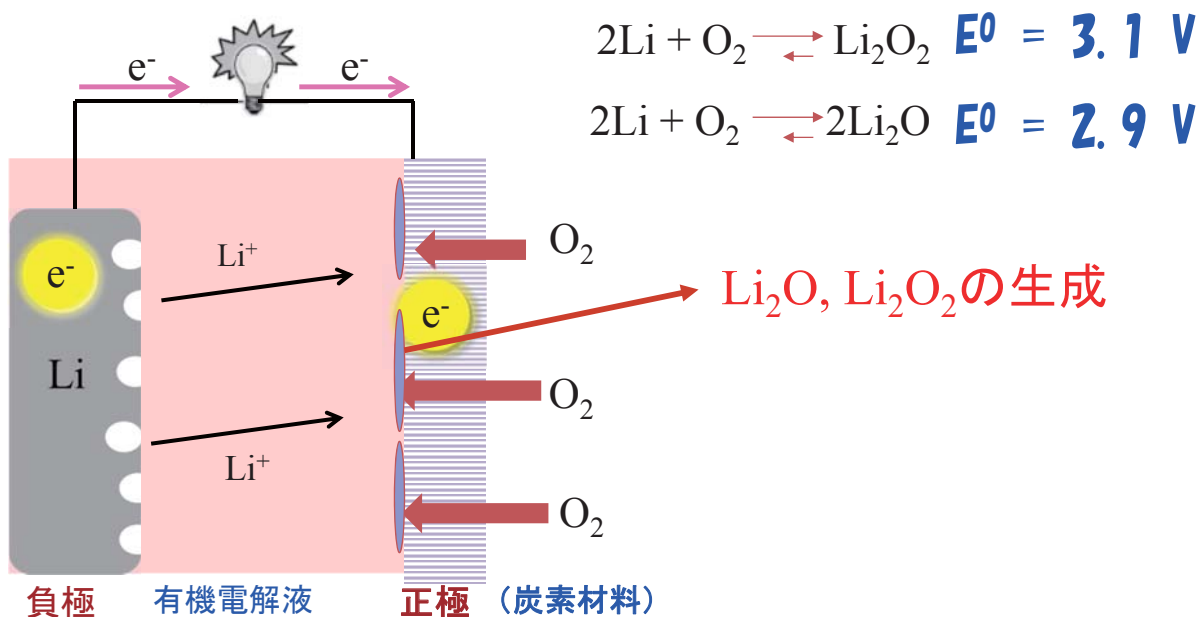


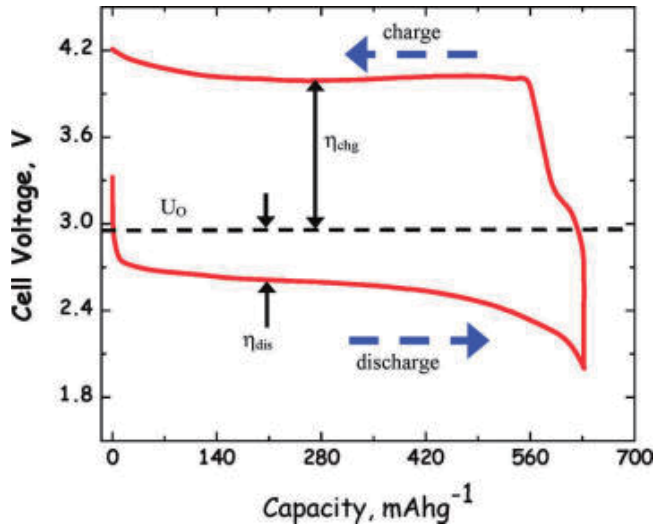
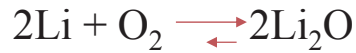
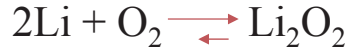
各種金属-空気電池の理論エネルギー密度

| 金属 | 起電力 (V) | 重量エネルギー密度(Wh/kg) | 体積エネルギー密度(Wh/L) |
|-------------------|---------|------------------|-----------------|
| Li/O ₂ | 2.9 | 11140 | 5949 |
| Na/O ₂ | 1.94 | 2260 | 2192 |
| Ca/O ₂ | 3.12 | 4180 | 6479 |
| Mg/O ₂ | 2.93 | 6462 | 11244 |
| Al/O ₂ | 2.71 | 8100 | 21870 |
| Zn/O ₂ | 1.65 | 1350 | 9626 |



(1)リチウム空気電池 (有機電解液)





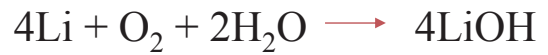
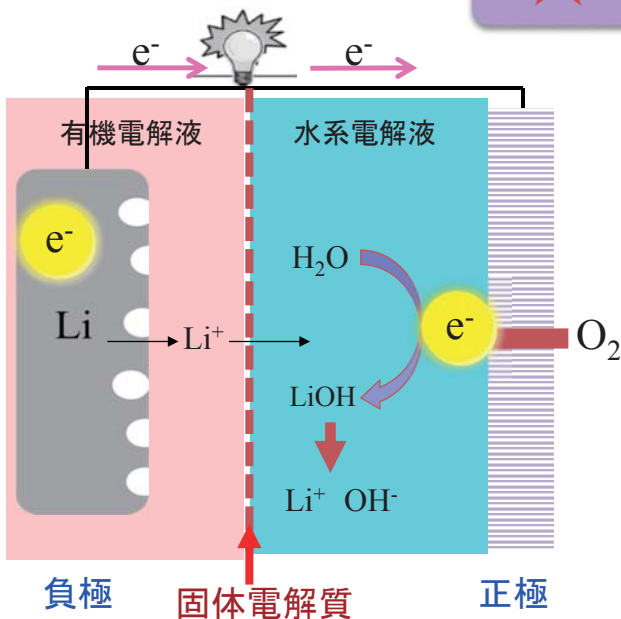
大きな過電圧!

↓
マンガン酸化物などの触媒

J. Phys. Chem. Lett., 1, 2193

(3)リチウム空気電池 (水系+有機電解液)

★ リチウム水酸化物が生成

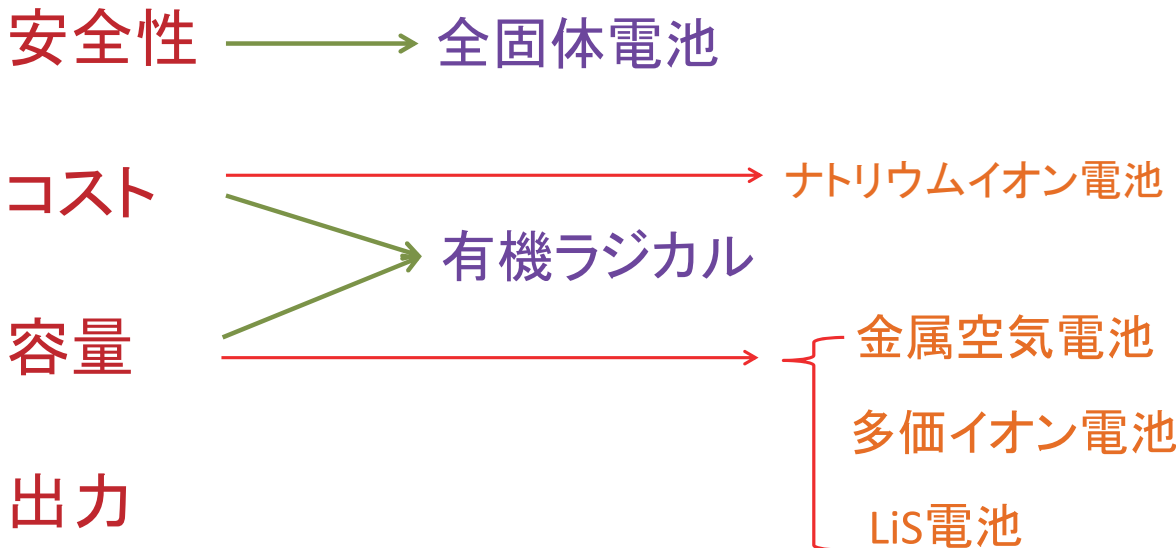


~ 3.5 V

現状のLIBの課題

次世代LIB

ポストLIB

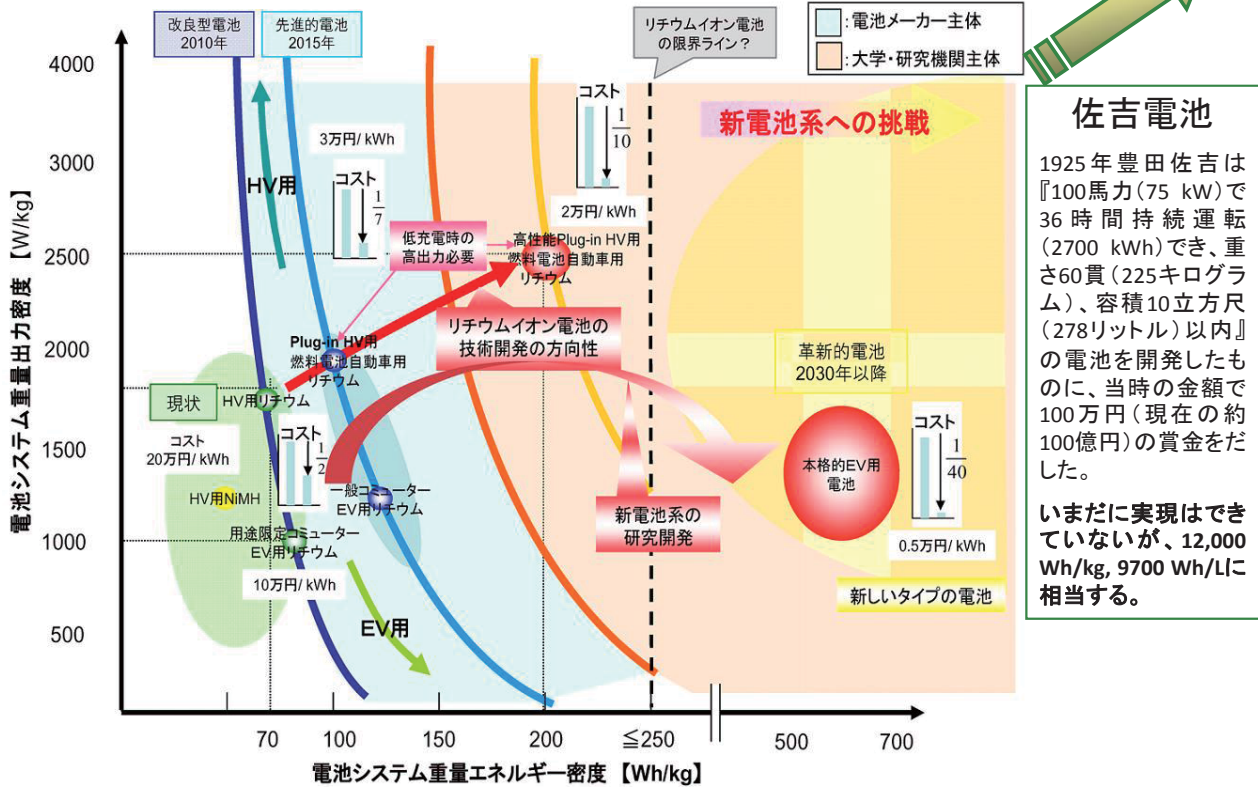


次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008
～プラグインハイブリッド自動車(PHEV)、電気自動車(EV)の普及へ貢献～

| 蓄電池の用途 | 現在 (2008年度末時点) | 2010年頃 | 2015年頃 | 2020年頃 | 2030年頃 | 2030年以降 |
|---|--|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 出力密度重視型蓄電池 | エネルギー密度: 70 Wh/kg 出力密度: 1800 W/kg コスト: 約20万円/kWh | 70 Wh/kg 2000 W/kg 約10万円/kWh | 100 Wh/kg 2000 W/kg 約3万円/kWh | 200 Wh/kg 2500 W/kg 約2万円/kWh | | |
| 次世代HEV用蓄電池 | 技術実証 | | 普及初期 | | 普及期 | |
| PHEV用電池搭載例* (走行距離を2015年頃まで15km、2020年頃まで30km、電池利用率60%とした場合) | | 15km 36kg 容量、コスト: 2.5kWh, 25万円 | | 30km 25kg 2.5kWh, 7.5万円 | | |
| エネルギー密度重視型蓄電池 | エネルギー密度: 100 Wh/kg 出力密度: 400W/kg コスト: 約20万円/kWh | 100 Wh/kg 1000 W/kg 約10万円/kWh | 150 Wh/kg 1200 W/kg 約3万円/kWh | 250 Wh/kg 1500W/kg 約2万円/kWh | 500 Wh/kg 1000 W/kg 約1万円/kWh | 700 Wh/kg 1000 W/kg 約5000円/kWh |
| 一般コンピューター型EV用蓄電池 | 技術実証 | 社会実証 | 普及初期 | 普及初期 | 普及期 | |
| EVの走行距離例* (電池搭載重量を80kg, 電池利用率100%とした場合) | | 80km 80kg 容量、コスト: 8kWh, 160万円 | 120km 80kg 12kWh, 36万円 | 200km 80kg 20kWh, 40万円 | 480km 80kg 40kWh, 40万円 | 670km 80kg 56kWh, 28万円 |
| * ~2020年頃までは電費を10km/kWh、2030年頃～は電費を12km/kWhとして走行距離を算出 | | | | | | |
| 蓄電池の概要 | リチウムイオン二次電池(LIB) | 先進LIB | 革新LIB | 革新的蓄電池 | | |
| 課題となる要素技術 | 正極 | 現行(スピネルMn系 他) | 高容量化(酸化物固溶体系 他) | 高電位化(フッ化オリビン系 他) | 金属-空気電池 全固体電池 多価カチオン電池 等 | |
| | 電解液 | 現行(LIPFe/EC混合溶媒系 他) | 耐電圧性・難燃性(有機系) | 高耐電圧性(イオン液体系 他) | | |
| | 負極 | 現行(炭素系) | 高容量化(炭素系) | 高容量化(Li合金系 他) | | |
| 電池化技術 | 新電池材料組合せの最適化/寿命予測の高精度化/急速充電対応/界面抵抗低減/低温などの耐環境性向上/安全性の確保/低コスト化 等 | | | | 電極/電解質界面の高度な制御 等 | |
| 長期的基礎・基盤技術の強化 | 電気化学的アプローチによる界面の反応メカニズム・物質移動現象、熱的安定性の解明、劣化メカニズムの解明、量子ビーム等を用いた「その場観察」技術・電極表面分析技術の開発、等 | | | | | |

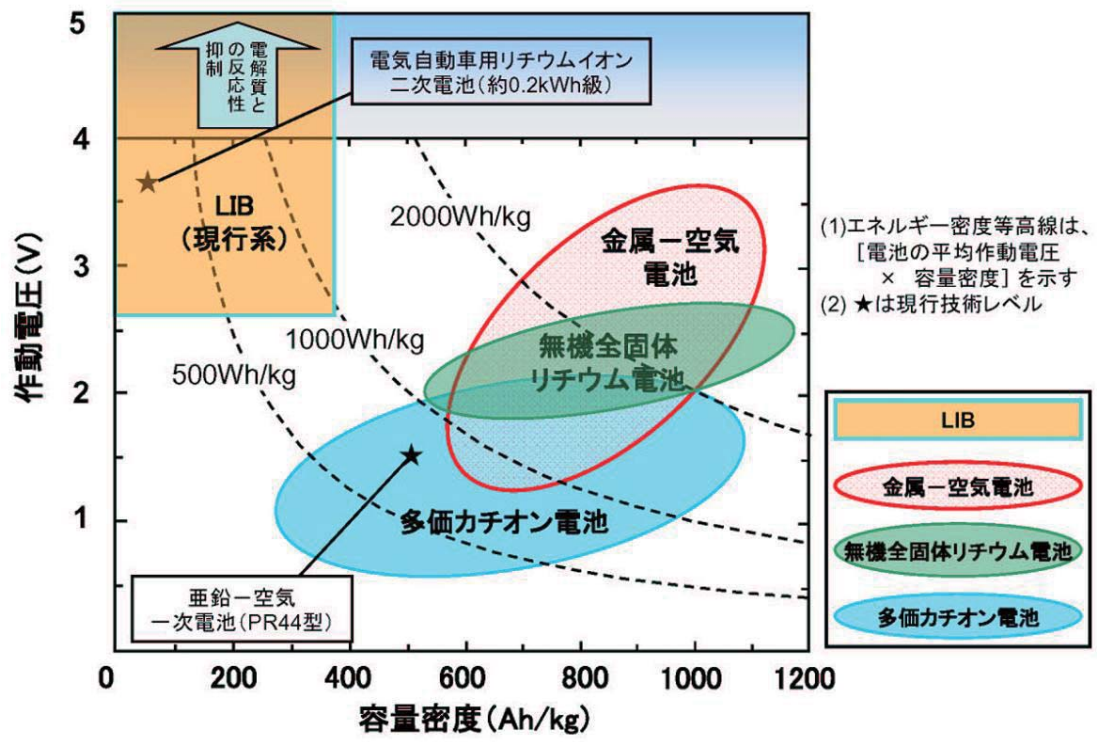
「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」より

自動車用蓄電池の開発の方向性



経済産業省2006年「次世代自動車用電池の将来に向けた提言」より

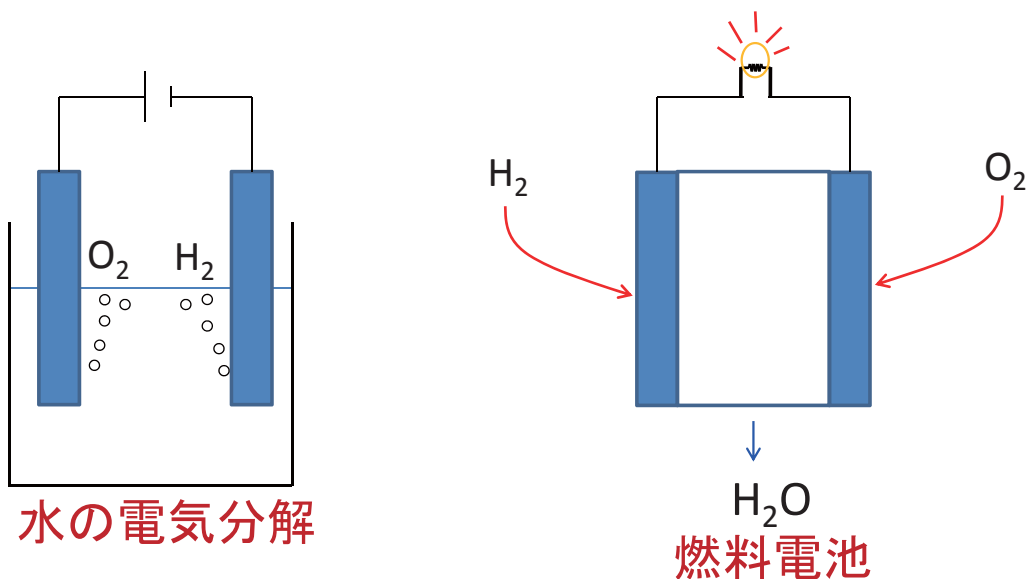
革新的蓄電池の技術マップ



「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」より

燃料電池：簡単な原理の説明

基本的には水の電気分解の逆



電解質(動くイオン種)によりいくつかのタイプがある

燃料電池の種類

| 種類 | <u>固体高分子形</u> (PEFC) | <u>リン酸形</u> (PAFC) | <u>熔融炭酸塩形</u> (MCFC) | <u>固体酸化物形</u> (SOFC) |
|------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 電解質 | 固体高分子膜 | リン酸 | 容酸炭酸塩 | 安定化 ジルコニア |
| 作動温度 | 常温～100℃ | 150～200℃ | 650～700℃ | 700～1000℃ |
| 発電効率 | 40～60% | 40～45% | 40～60% | 50～60% |
| 発電規模 | 50 kW以下 | 50～200 kW | 250 kW～数10万 kW | 100 kW～数10万 kW |
| 開発状況 | 実証／実用化段階 | 実用化段階 | 実証／実用化段階 | 研究／実証段階 |
| 用途 | 家庭・小型店舗、 自動車、 モバイル機器など | 中型規模の オフィスビルなど | 工場や 大規模電力事業用 | 小規模から 大規模まで 幅広い発電用 |

H⁺

H⁺

CO₃²⁻

O²⁻

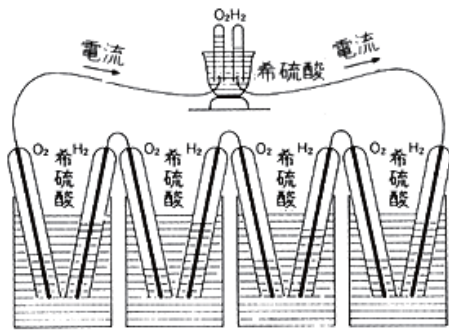
<http://www.raku-eco.jp/fuelcell/kind.html>
http://www.gas.or.jp/fuelcell/contents/01_6.html
<http://www.nedo.go.jp/nenryo/denchi/index.html#nenryo> など

燃料電池(Fuel Cell) 1839年

原理は19世紀になった年、1801年、にイギリスのデービー卿が発見。一説ではイギリスのニコルソン(William Nicholson)とカーライル(Anthony Carlisle)が発見とも。

燃料電池がよく話題にのぼるようになったのは最近のことだが、その歴史は実はエンジン(内燃機関)よりも古かった！

1839年、イギリスのグローブ卿が世界ではじめて燃料電池の実験に成功したそうだ。そのときの実験はこんな様子。



グローブによる燃料電池発電の実験

注: 下の試験管の中の水素と酸素は最初同じ量入れてあります。減る量(消費量)の比は2:1となっています。

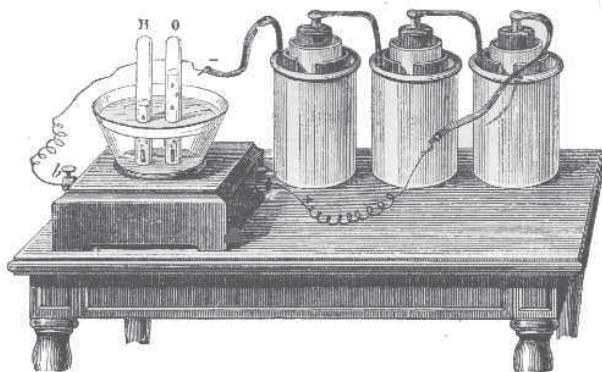
4つのビーカーにたまっているのが「電解質」(希硫酸)。そこに燃料極と空気極がささっており、燃料電池が4つ直列につながっている状態。上の小さいビーカーは、4つの燃料電池で起きた電気、水の電気分解を行っている。

*この図から燃料電池による電力貯蔵の困難さ(効率の悪さ)がうかがえる。

すなわち、発電時の分極と電気分解時の過電圧により、電圧効率が低下。ともに効率80%とすると、往復で64%となる。

<http://www.denenshakai.jp/bio/c2.html>

燃料電池の歴史2



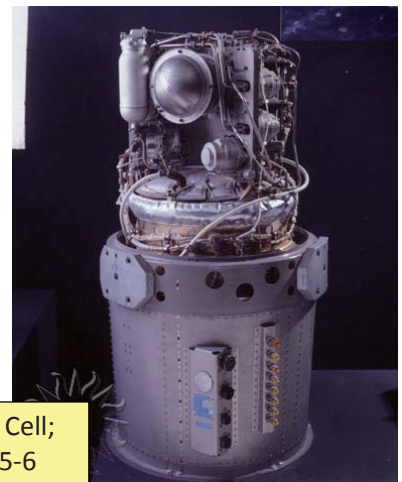
デービー卿による水の電気分解の再現図(1802年頃)。電気分解用の電池はブンゼン電池。

1960年代、プラット&ホイットニー社は米国の宇宙計画に於いて宇宙船の電力と水を供給する為にベーコンの米国での特許の使用許諾を得た。アポロ計画からスペースシャトルに至るまで燃料電池は電源、飲料水源として使用された。その際は材料の信頼性による検討の結果、アルカリ電解質形燃料電池が採用された。

1930年代にイギリスのF・ベーコンが研究を再開、約20年後の1952年に燃料電池の特許を取得。

この後、実際に実用化が進んだのは、宇宙船用として。1950年代から1960年代にかけて、アメリカで宇宙船で利用するものとして開発・利用が進みます。

KOHを電解液に使用した、アルカリ電解質形燃料電池(ジェミニ、アポロ、スペースシャトルに使用された)



Apollo Fuel Cell;
SI#99-15155-6

<http://www.nasm.si.edu/exhibitions/attm/a11.jo.fc.1.html>