

経済産業大臣賞

革新的リチウムイオン二次電池による
蓄電ソリューションの開発

1. 日本電気株式会社 スマートエネルギー研究所
2. 日本電気株式会社 エネルギーシステム事業部

山崎 伊紀子¹ 川崎 大輔¹ 斎藤 英彰² 野口 雅行²

1. 緒言

我々は、蓄電デバイスの一つであるリチウムイオン二次電池 (Lithium ion battery、以下 LIB) において、圧倒的な低コスト安全性と、実用上十分な長寿命を達成し、LIB を電気自動車 (EV) や蓄電システムといった社会的な蓄電ソリューションのキーコンポーネントとすることに、実用・普及レベルで初めて成功した。

90年代に実用化された LIB の当初用途は、高価なノート PC やビデオ向けだった。ニッケル水素電池や鉛電池の2倍以上の高エネルギー密度を有する LIB は、瞬く間に小型モバイル向けの主要蓄電デバイスとなった。当初より EV 等の蓄電手段としても注目されていたが、当時の LIB は正極にコバルト酸リチウム (LiCoO₂、以下 LCO) を用いるため大型化には不向きであった。LCO は熱暴走の開始温度が低く、正極に用いたセル (LIB 構成上の最小単位) では大型化するほど過充電時や内部短絡発生時に熱暴走の発生率や危険性が増すため、実現は難しかった。加えて10~20年の寿命を保証できる使用上や保管上の特性も不十分だった。そして最大の問題は、エネルギー当たりのコストが高く、大型電池では産業として成立するための価値が実現できないことであった。

以上の諸課題に対し、我々は90年代より LIB の開発に取り組み、安全性と長寿命を両立するマンガン系 LIB を世界に先駆けて実用化した。その特徴は、正極に原料的に安価なマンガン酸リチウム (LiMn₂O₄、以下 LMO) を使用し、さらに独自の電解液添加剤やセル構造を開発して20年寿命を確保したことにある。そして EV や蓄電システムに求められる、安全、長寿命、低コスト、高エネルギー密度の全ての条件を満たした蓄電デバイスが初めて実現した。以上の実績が評価され、2014年初頭に累計10万台を突破した世界最量販である日産自動車の EV「リーフ」には、本技術を活用した LIB が搭載されている [1] [2]。そして現在我々は、培った量産技術や経験をもとに系統連携から需要家向けまで様々なニーズに応じた蓄電システムを実用化し、社会課題解決の蓄電ソリューションとして展開を進めている。

本論文では、開発した LIB の独自技術を示すと共に、同技術を用いた蓄電ソリューションと今後の展開を述べる。

2. 開発の背景

2.1 日本のエネルギー事情と取組み

日本はエネルギー消費大国でありながらその資源は乏しく、原子力を除くエネルギー自給率は僅か4.4%に留まる。図1にエネルギー自給率の年度推移を示す [3]。現状は主要先進国中最も低い水準にある上に、島国故に欧州のようにガスパイプラインや送電線などで隣国とエネルギーを融通し合える状況にない。東日本大震災と原発事故の発生を受けてエネルギー資源の輸入が増大し貿易赤字を生むなど、日本の

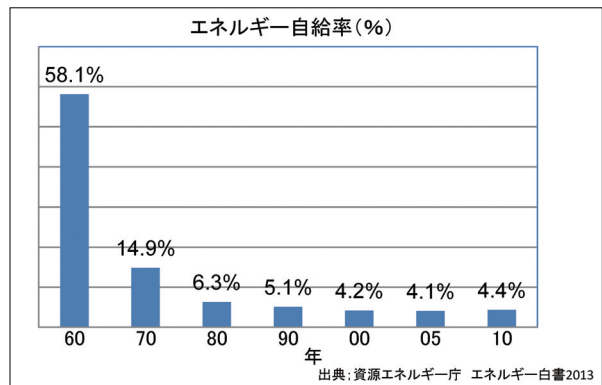


図1 国内エネルギー自給率の推移

エネルギー事情はより厳しさを増している。

そのため政府自治体や関連企業は次々と施策を打ち出した。それらは大きく3つに分類される。第一はエネルギー消費を減らす節電や省エネの強化であり、エコカー減税や家電エコポイントなどを通じて生活の省エネ化が進められた。第二は効率良くエネルギーを増やす、増発電や創電・新電力の利用である。震災後には高効率火力発電所の新規計画も生まれ、新電力会社(特定規模電気事業者)は現在124社にもなる[4]。再生可能エネルギー普及のための固定価格買取制度も始まり、2010年に973億KWhだった総発電量は2030年までに2,000億KWhとなる見込みである[5]。図2に各国の電源構成を示すが、エネルギーのベストミックスは今後の大きな課題となっている[5]。第三はエネルギーを蓄え、賢く使うことの促進である。需給逼迫の下で、大規模発電所の供給と、需要のピーク等を一致させることは難しい。そこに気候や時間帯で変動する再生可能エネルギーが加われば、その傾向は一層強まる。結果、再生可能エネルギーによる電力が無駄になることが懸念され、その解決を図るのが蓄電ソリューションである[6]。そこでは例えば電力利用の時間や場所をシフトすることでエネルギーを有効に賢く使うことができ、定置用蓄電池は蓄電システムにおけるキーコンポーネントとなる。

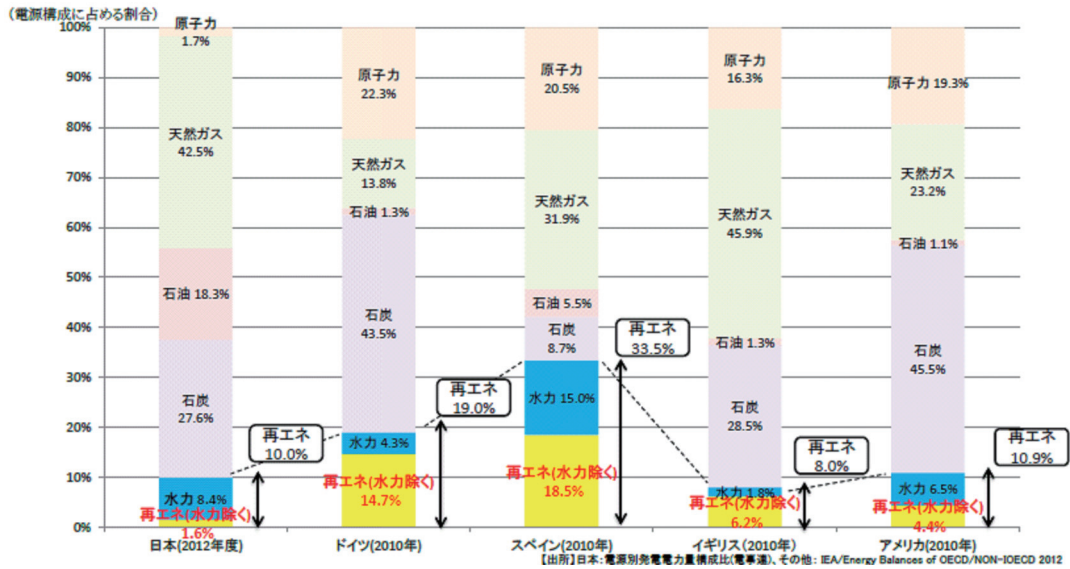


図2 各国の電源構成割合

2.2 蓄電システム

蓄電ソリューションには有用な蓄電デバイスが欠かせない。フライホイールやキャパシタなど物理的原理によるものもあるが、エネルギー密度やコスト的には蓄電池が最有力と言える。EV等の移動型蓄電ソリューションには、小型軽量大容量、常温駆動、長寿命などからLIBが多用される。内燃機関併用のハイブリッド車にはニッケル水素電池が多用されてきたが、近年はLIBも増加している。

一方、定置型蓄電システムは、その容量と用途で3分類される。第一は工場や地域単位でのMWh級以上の大規模蓄電システムである。第二は家庭、商店やビルなどの数kWh～数

百 kWh 級のものである。第三は瞬時電圧低下に弱い電子機器向けの、主に 1kWh 以下の非常用電源 (UPS : Uninterruptible Power Supply) である。MWh 級の蓄電システムではエネルギー密度が高く、比較的安価で長期耐久性に優れる NAS 電池[®]の使用が多い。しかし、駆動には 300℃ 程度の高温環境が必要で、単位モジュールも大型のため、数百 kWh 級以下の応用には不向きである。そこでは主に、鉛蓄電池と LIB が用いられ、エネルギー密度や長期耐久性では劣るものの安価である鉛蓄電池は UPS として多用されている。対して LIB は 3 倍の高エネルギー密度と長期耐久性をもち、省設置スペースやメンテナンスの容易性から、一般家庭や小規模店舗には有効な電池である。

また、今後の重要なトレンドとして、再生可能エネルギーの導入や新電力の普及に伴い、エネルギーの自律分散化を進める動きがある [7]。今後は階層的に建物単位 (MWh ~ 数百 kWh 級) から個人単位 (数 kWh ~ 1kWh 以下級) まで広く蓄電システムを分散化することで効率的利用が進むものと思われる。

表 1 蓄電池別特徴の相対比較

	NAS 電池	鉛蓄電池	LIB
価格	○	◎	○
寿命	◎	○	◎
理論セルエネルギー密度	○	△	◎
システムエネルギー密度	△ (加熱システム含)	○	◎

2.3 リチウムイオン二次電池

LIB は旭化成の吉野彰氏により基本構成が提案され、1991 年ソニーが実用化に成功した。これは、正極、負極、電解液、セパレータと他の周辺部材より構成される。中でも安全性を決める重要要素は正極材料である。下表に現在量産されている主な正極材料を示す。

我々が開発を始めた 90 年代はエネルギー密度と寿命に優れる LCO が主流であった。しかし、LCO は層状岩塩構造のため充電時の構造が不安定であり、酸素脱離温度が低いため過充電時の安全性担保が難しかった。LiNiO₂ やそれらに Mn を加えた固溶体である Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂ も同様である。他には安全なオリビン構造を有する LiFePO₄ 正極なども提案されたが、実用上十分な性能の LIB は長らく開発されなかった。

そこで、我々は LMO に注目した。それはスピネル結晶構造をもち、少々の過充電でも構造は安定である。それ故充電安全性に加え、内部短絡等で温度が上昇した時にも熱暴走を起こしにくい。また LMO はイオンが 3 次元に拡散するため抵抗が小さく、高出力化し易い。さらに Mn は Ni や Co と比べ資源が豊富であり、低コスト化も期待できる。

以上の背景のもと、安全、長寿命、低コスト、高エネルギー密度の全てを満たす電池への期待に応えるため、我々は世界初となる LMO 正極による大型 LIB の開発に取り組んだ。

表2 LIBの正極比較

	LiCoO ₂ 、 LCO	LiNiO ₂	Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄ 、 LMO
結晶構造	層状	層状	層状	オリビン	スピネル
平均動作電圧(V)	3.6	3.5	3.7	3.2	3.8
容量(Ah/kg) [理論/実使用]	274/152	275/195	278/160	170/160	148/110
寿命	○	○	○	○	△ (独自技術により○に改善)
熱安定性	不安定	不安定	やや不安定	安定	安定
材料コスト[8]	\$31.2/kg Coとして	\$14.6/kg Niとして	LCO、LNOより安価	\$0.13/kg 鉄鉱石として	\$2.4/kg Mnとして
資源(千トン)[9]	6,600 Coとして	71,000 Niとして	Co、Niの使用量を抑制できる	160,000 鉄鉱石として	540,000 Mnとして

3. 開発の経緯

3.1 マンガン系リチウムイオン二次電池

3.1.1 マンガン系正極

当初 LMO 正極による LIB は高温保存に弱く、直ぐにセル容量が低下する問題があった。我々は原因について調査し、LMO からの Mn 溶出が原因であり、それは電解液中に含まれる LiPF₆が微量の水と反応し発生する HF(フッ酸)によるものと解明した。そして酸を捕捉するプロトン捕捉剤添加の検討を行った結果、LiNiO₂を捕捉剤として Mn 溶出を抑える技術開発に成功した[10]。

図3に LiNiO₂と LMO を混合し、電解液中に浸漬した場合の Mn 溶出量を示す。LiNiO₂を 15%以上混合すると LMO から電解液への Mn 溶出はほぼ抑制できる。図4はこの混合正極での電池の保存特性であり、課題だった容量維持率が向上している。本技術には寿命改善に

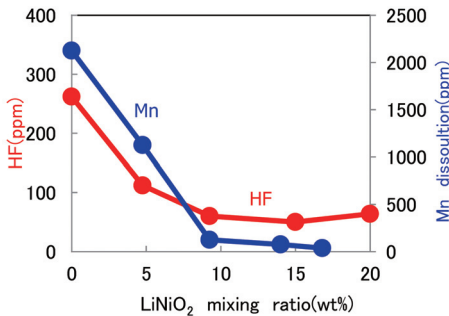


図3 80℃、10日間、電解液浸漬後の Mn 溶出量および HF 濃度

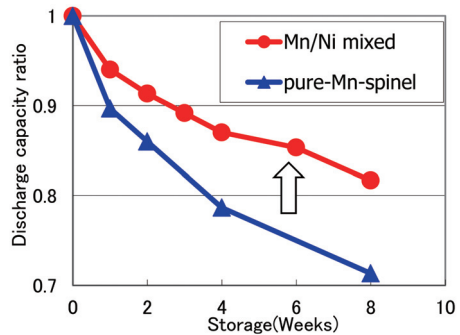


図4 電池の高温保存特性

加え、理論容量が大きい LiNiO_2 を混合することで容量が増加するという効果もあり、従来1年程度と言われていた LMO 正極 LIB の実用レベルの長寿命化に貢献した[11] [12]。

3.1.2 電解液添加剤による長寿命化

Mn 溶出問題は解決できたものの、20年寿命実現には炭素負極上での電解液分解が課題であった。一般に初回充放電時には炭素負極上で電解液が分解して被膜を生成し、電解液と負極の反応を抑えて長寿命化に有効に作用する。当時電解液溶媒に電極被膜を形成させる添加剤が長寿命化技術として知られており、VC(ビニレンカーボネート)や FEC(フルオロエチレンカーボネート)等が用いられたが、20年寿命保証には不十分だった。

我々は分子軌道計算により新規添加剤を探索し、LUMO(最低空軌道)値の小さい化合物ほど還元されやすいことに着目し、分子設計を行った。本手法により計算機上での材料スクリーニングを行い、開発期間を大幅に短縮した。設計指針として高いイオン伝導性や高い還元電位を選んで検討を重ね、ジスルホン酸エステル化合物に到達した。過去に医薬品として検討されたものだが、未解明だった高収率な製造方法検討に着手し、同物質の中間体新規合成法を確立してジスルホン酸エステルの安定的な合成に成功した[13] [14]。

図5は本添加剤の有無によるサイクリックボルタモグラムである。添加剤なしでは0.6Vに溶媒分解が見られるが、本添加剤適用で1.0V(Li/Li^+)付近に還元ピークが見られ、先の溶媒分解ピークが減少している。従来添加剤に比べても還元ピークは大きく、より多くの被膜形成が考えられる。この添加剤による電池の保存特性を図6に示す。セルの容量劣化率を無添加セルに比べて半減できた[15]。本添加剤は、炭素負極に作用するため正極材料種を問わない特徴をもち、広く LMO 以外の正極の電池でも有効な汎用性が確認されている。

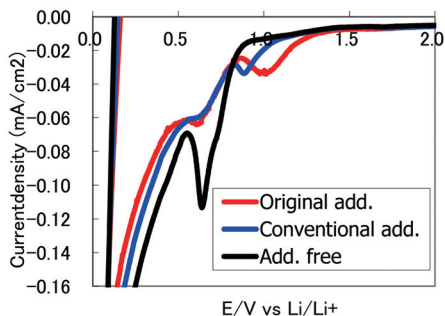


図5 サイクリックボルタモグラム

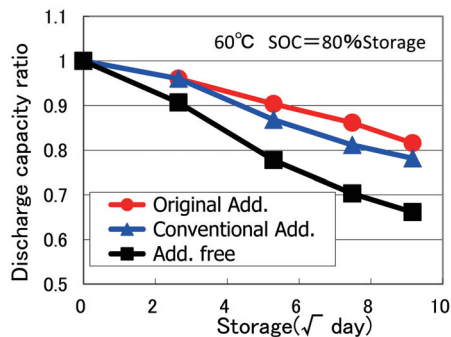


図6 電池の高温保存特性

3.1.3 積層型ラミネート構造

我々の LIB には電極を積層した発電素子をアルミラミネートで包む独自構造がある(図7)。2000年代初頭まで、多くの LIB は捲回構造の発電素子を金属缶で包んでいた。一方、アルミラミネートフィルムの LIB は既に実用化されていたが、小型用途に限られていた。その理由は、捲回構造のまま大容量化すると抵抗が高く急速充放電が困難だったり、缶構造は放熱性が低く大電流の充放電時に温度が上昇したり、缶自体の重量でエネルギー密度が低くなるためであった。

そこで我々は発電素子を正極、負極、セパレータを交互に積む積層型とし、外装体にアル

ミラミネートフィルムを用いて課題の解決に挑戦した[16] [17]。本構造は、上記課題の解決に加え軽量化や大型化設計の容易化ももたらした。

図8は巻回構造の円筒型電池と積層型電池の放熱性比較である。円筒型(右図)では、10C(8A)の充電でも温度が26℃上昇するが、本電池では26Cの大電流充電でも温度上昇は11℃であり、急速充放電による諸問題を解決している。

またラミネートフィルムには軽量で腐食しにくいアルミを樹脂コーティングし、外気の水分を遮断している。また、樹脂には耐薬品性の強いPETによって電解液の腐食を防ぎ、20年以上使用可能な長寿命化を達成した。

さらに、本構造はセルの形状変更が容易な特徴があり、同じ正極材料を用いながら高エネルギー密度や高出力といった異なる特徴のLIBを開発してきている。高エネルギー密度には厚電極でセル内部の電極比率を増加させたり、高出力向けには逆に薄くして正極負極のタブ面積を広くとって急速充放電を可能としている。以上の技術は富士重工の各種EVや日産自動車のHEVにも活用されている[18]。

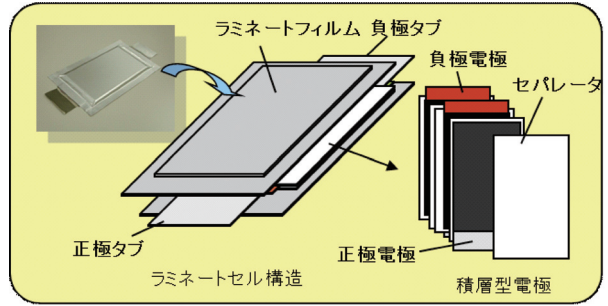


図7 積層型ラミネート構造

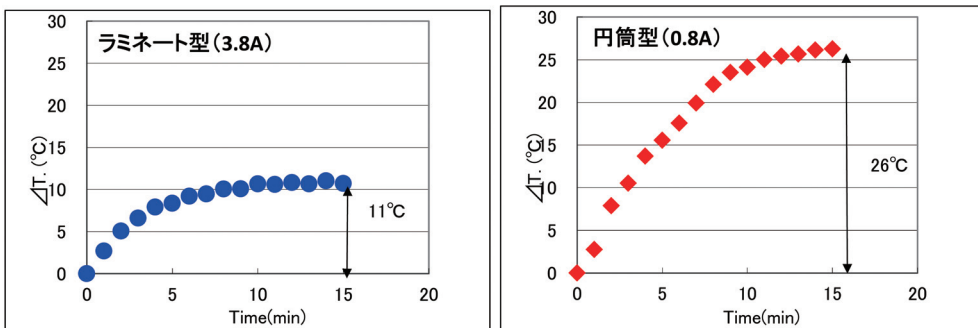
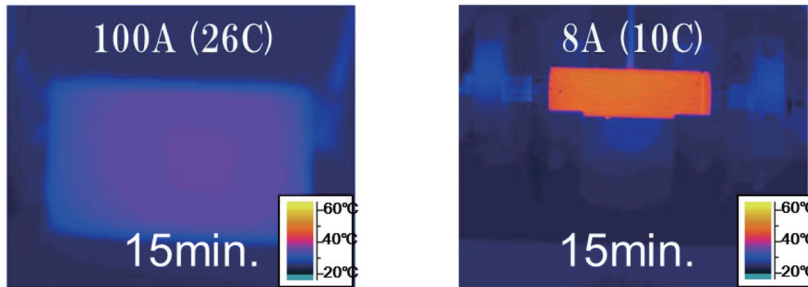


図8 充電時間と温度上昇の関係

3.1.4 その他部材

他の電池性能を決める重要部材に負極がある。コストと寿命性能のバランスを重視して炭素材料を使用するが、用途毎に黒鉛とハードカーボンを用いている。セパレータでは、近年安全性向上のため多孔質フィルム上に無機粒子を塗工したものも用いられているが、LMO電池は安全性が高いため、コスト高となる塗工を不要とする利点がある。

これまで述べた技術を集積したLIBの特性サイクル試験および保存待機試験の結果をそれぞれ図9、図10に示す。25℃環境下でのサイクル試験では23,500の充放電で初期容量の83.3%を維持できた。また25℃環境下の保存待機試験では4.9年で90.2%の容量を維持でき、それぞれ所期の目標を達成した[19]。その結果、以上の技術を応用したLIBは、多数の電気自動車に採用されることとなった。

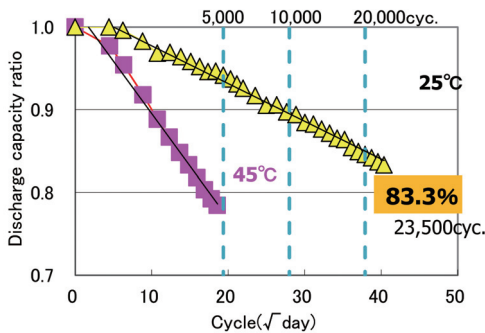


図9 サイクル試験評価結果

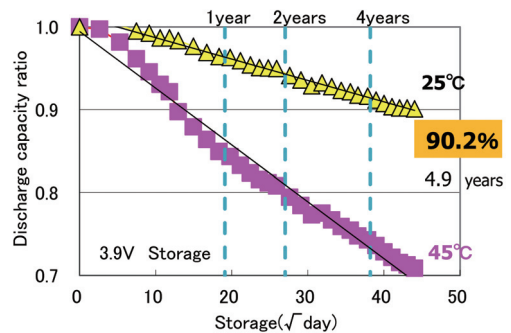


図10 保存待機試験評価結果

3.2 蓄電ソリューション

3.2.1 蓄電ソリューションとは何か

2.1に示したような社会的な蓄電ソリューションニーズの高まりを受け、NECでは上記LIBを用いた定置用蓄電システムを開発し、普及に努めている。図11に蓄電ソリューションの概念図を示す。そこで用いる定置用蓄電システムの基本的な機能はタイムシフトとロケーションシフトである。タイムシフトは、これまで十分に利用されているとは言えなかった夜間電力を蓄電システムに蓄電し日中利用することである。従来の電力使用で必須とされた「同時同量」の概念を打破する物である。一方のロケーションシフトとは、蓄電で電気を届けることである。太陽光発電などの再生可能エネルギーはさらなる普及が見込まれるが、場所、気候、時間によって発電量が大きく左右されるため、需要地と発電地の一致は難しい。そのため発電した電力を蓄電システムに蓄電し必要な場所で活用する。横浜市や豊田市などでは、次世代エネルギー・社会実証地域として、地域単位でのエネルギーの活用を実証中である。

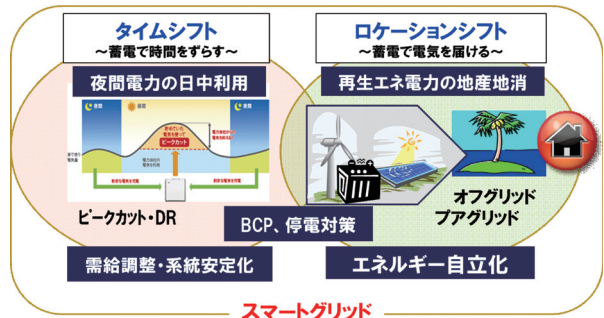


図11 蓄電ソリューションの概念

NECでは用途に合わせて、一般家庭用蓄電池としての5.5kW級システム、もう少し大きな建物やエリアを想定した20kWh級システム、および250kWhまでのカスタム品を蓄電システムとして持っている。さらに横浜スマートシティプロジェクトにおけるエネルギーマネジメント実証試験、米国電力中央研究所との共同実証試験、イタリア電力関連会社とのスマートグリッド実現に向けた技術開発なども行っている[20]。ここでは、それら定置向け蓄電池を軸にしたソリューションについて述べる。



図12 蓄電システム外観

3.2.2 開発したLIBの家庭用蓄電池への応用

図12に、3.1で述べたLIBを用いた5.5kWh級家庭用蓄電池製品の外観図を示す。一般家庭の一日の平均電力使用量は10kWhと言われ、実現した大容量性は半日規模以上の非常用電源としても有効である。本システムは安全性を意識した設計に基づいており、それらは、マンガン系正極の利用によって高

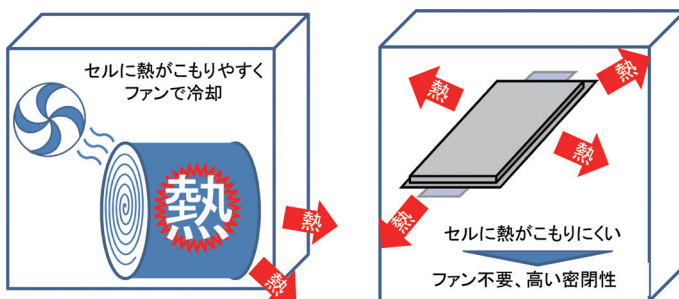


図13 電池による蓄電システム構造の違い

い安全性を実現した電池セル、電池保護を行っているバッテリーマネジメントユニット、屋外の設置環境にも耐える筐体といった3重の装置安全対策とネットワーククラウドに常時接続した監視システムからなる。系統連系型であることも大きな特徴であり、UPSのような単なるバックアップ電源用途に留まらず、ピークカットやピークシフト、太陽光発電の出力変動にも対応できる。以上から、エネルギーマネジメントをユーザーの負担意識なく実施出来るようになった。

さらに独自の特徴として冷却ファンレス構造による静寂性がある。この実現には前述の積層型ラミネート構造が大きく寄与した。図13に示すように、左の巻回型セルでは電極内部に熱がこもりやすい。LIBの正極、負極、電解液は、より高温な環境下では劣化が進みやすく、電池内に熱がこもることは好ましくない。一方右の積層型ラミネート構造の場合、放熱性が良いためファンレス設計でも劣化が進みにくく、その結果優れた静寂性を実現できた。併せてファンレス構造による高い密閉性は、耐水・防塵・防錆・塩害・防虫の対策も低コストで実施可能とした。以上のように開発したLIBを搭載した家庭用蓄電池は上記の様々な特徴に加え、長寿命やEV等の市場実績に基づく安全性や信頼性といった、分散電源として家庭に普及可能とするための諸課題を解決している。

3.2.3 蓄電ソリューションの描く未来

現在、定置用蓄電システムの基本的な機能はタイムシフトとロケーションシフトである。それらに加え、我々も以下のようなエネルギー社会の将来像を描きつつ、さらなる蓄電池の

低コスト化や高性能化を進めながら定置用蓄電システムの普及拡大に挑戦している。

多数の蓄電池が情報通信技術で管理され、同時にビッグデータ技術の進展によって天候や気温、人や車の移動と言った因子や、個人の情報や嗜好が予測・把握できるようになれば中小規模(数～数十 kWh)のエネルギーの需給関係や移動が、エリア毎に予測し制御できるようになることだろう。以上の情報により、系統連系を軸とした電力網の一部がEVや大型移動蓄電池(コンテナ型電池など)として物理的輸送可能となり、ロケーションシフトの進化を起こす。ここに再生可能エネルギーによる発電が加われば電力のユビキタス化(いつでも、どこでも、誰でも利用可能に)を加速し、停電の無い生活、EVの充電場所を意識しない生活、不安なく各家庭が電力の自給自足を推進できる生活が到来することだろう。さらにその先を見れば、再生可能エネルギーの徹底した導入と蓄電池の大幅な普及により、CO₂排出量を増やさずに、電力が無尽蔵に極めて安価に使用できるエリアの確立も夢ではない。その結果、電力利用量の大きな産業や自動操業化が可能な産業、さらに運輸や物流業などは強い競争力を確保できる。より現実的には、エネルギー自給率の低い日本が、エネルギー不足への不安が少ない国に変わることは非常に意味がある。

コスト課題は残るが、既に再生可能エネルギーの利用は現実のものとなった。あとは、蓄電ソリューションの進化がより効率的なエネルギー利用社会実現の成否を決める。蓄電ソリューションの描く未来とその使命は、CO₂排出量を増やすことなく、エネルギー不安のない社会の実現にある。

4. 結 言

我々は、安価で、安全で、長寿命なLIBを開発した。その実用化によって、圧倒的な低コスト安全性と、実用上問題ない長寿命を有する高エネルギー密度のデバイスを実現した。その結果、それまで小型モバイル端末などに限られたLIBを、EVや蓄電システムといった社会的な蓄電ソリューションのキーデバイスとすることに実用・普及レベルで初めて成功した。人口増大等によるエネルギー需要の拡大の中、今後益々蓄電ソリューションの用途や重要性は拡大することだろう。我々は今後も技術開発を進め、スマートなエネルギー利用を通じて人と地球にやさしい社会の実現に貢献したい。

- [1] 吉岡伸晃“Mn系正極とラミネートで安全な電池を造る”Automotive technology 2012.5, pp.110-113, 2012/5
- [2] 日産自動車ニュースリリース“「日産リーフ」、グローバル累計販売台数10万台を達成”
http://www.nissan-global.com/JP/NEWS/2014/_STORY/140120-03-j.html, 2014/1/20
- [3] 資源エネルギー庁“エネルギー白書2013”, 2013
- [4] 資源エネルギー庁“電力小売り自由化について”,
<http://www.enecho.meti.go.jp/denkihp/genjo/seido1206.pdf>, 2013/10
- [5] 資源エネルギー庁“エネルギーミックスの選択肢の策定に向けた再生可能エネルギー関係の基礎資料”
<http://www.enecho.meti.go.jp/info/committee/kihonmondai/13th/13-3-1.pdf>, 2012/2/22
- [6] 山崎俊太郎“第3回日経スマートシティシンポジウム NECのスマートハウスへの取り組み”, 2013/12/16

- [7] 伊藤義康“分散型エネルギー入門”講談社(ブルーバックス), 2012
- [8] London Metal Exchange, ” London Metal Exchange”, <http://www.lme.com/>(参照日 2014/2/28)
- [9] 環境省“平成23年度版環境・循環型社会・生物多様性白書”, 2011
- [10] 沼田達治, 神部千夏, 小林明, 白方正人, 米澤正智, 非水電解液二次電池, 日本国特許 特開2000-77097, 2000/03/14
- [11] T.Numata, et al. “Cation Vacancy and Discharge Capacity of $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x]\text{O}_4$ Spinel for Lithium Ion Secondary Batteries” NEC Research& Development Vol.38 No.3, pp.294-300, 1997
- [12] T.Numata, et al. “Advantages of Blended Electrode for Lithium-Ion Rechargeable Batteries” NEC Research & Development Vol.41 No.1, pp.8-12, 2000
- [13] 宇津木功二, 長谷川悦雄, 富岡広樹, メチレンジスルホニルクロライド及びその誘導体の製造方法, 日本国特許第4577499号, 2010/09/03
- [14] 宇津木功二, 草地雄樹, 山崎伊紀子, 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池, 日本国特許 第4033074号, 2007/11/02
- [15] H. Ishikawa, A. Nakamura, K. Utsugi., IMLB2012 Abs. #P1-269(2012)
- [16] 屋ヶ田弘志, 乙幡牧宏, 電池および電池の製造方法, 日本国特許 特開2004-111303, 2004/4/8
- [17] 乙幡牧宏, 吉岡伸晃, フィルム外装電池及びその製造方法, 日本国特許 特開2004-055290, 2004/2/19
- [18] 内海和明“次世代自動車用リチウムイオン電池”Motor Ring, No.28, 2009/4/7
- [19] 川崎大輔, 石川仁志, 須藤信也, 宇津木功二“リチウムイオン二次電池の長寿命化技術” NEC 技報, Vol.65, No.1, pp.57-60, 2012/2
- [20] 齊藤和正, 辻憲一郎, 向山晃治, 金丸裕二, 若尾逸平“大規模蓄電システムの開発とグローバル展開の戦略”NEC 技報, Vol.65, No.1, pp.48-52, 2012/2