

リチウムイオン二次電池の発明とその事業展開

正本順三*、米田晴幸**

Invention of Lithium Ion Secondary Battery and Its Business Development

Junzo MASAMOTO* and Haruyuki YONEDA**

Abstract: At present, mobile phones and laptop computers are essential items in our daily life. As a battery for such portable devices, the lithium ion secondary battery is used. The lithium ion secondary battery, which is used as a battery for such portable devices, was first invented by Dr. Yoshino at Asahi Kasei. In this paper, the authors describe how the lithium ion secondary battery was developed by the inventor. The authors also describe the battery separator, which is one of the key components for the safety of the lithium ion secondary battery. The author also describes the impact of the lithium ion secondary battery on the industry, where new business is born, and also predicts the future use of the lithium ion secondary battery as a battery for hybrid cars.

Keywords: リチウムイオン二次電池、携帯電話、ノートパソコン、セパレーター、ポリエチレン微多孔膜

1. はじめに

現在社会において世界で最も伸長の著しいものとして携帯電話があげられる。携帯電話は、小型・軽量で容量の高いリチウムイオン二次電池 (LIB: Lithium Ion Secondary Battery) があってはじめて普及したものである。同じく、ノートパソコンも、LIBがあって普及したものである。最近、自動車産業を環境面から取り上げ、ハイブリッドカー、電気自動車などの進展が期待されている。これらの自動車産業の発展のキーになるものとして、大容量のLIBが期待されている。

LIBは旭化成の吉野彰により世界で最初に発明された日本発の技術に基づく製品である¹⁾。本論文の著者の1人である正本はかつては旭化成に勤務し、技術開発に携わってきた。また、もう1人の著者の米田は旭化成においてリチウムイオン二次電池のセパレーター用ポリエチレン微多孔膜の技術開発・生産技術の開発に携わってきた^{1c)}。

本稿では、LIBの発明、技術開発、事業開発、事業展開について述べ、今後のインパクトについて論じることとする。

2. リチウムイオン二次電池 (LIB) について

電池の世界で1回限りの使い捨て電池のことを一次電池という。それに対して、充電して再使用可能な電池を二次電池という。現在では、省資源、省エネルギーの観点から二次電池の使用が大きい。2007年では、わが国の電池の生産高は約8,000億円であるが、そのうちの80%は二次電池であり、また、二次電池のうちでLIBの占める割合は50%である。

図1は、各種二次電池の世界生産量の推移を示す。

*経営情報学科 **旭化成株式会社

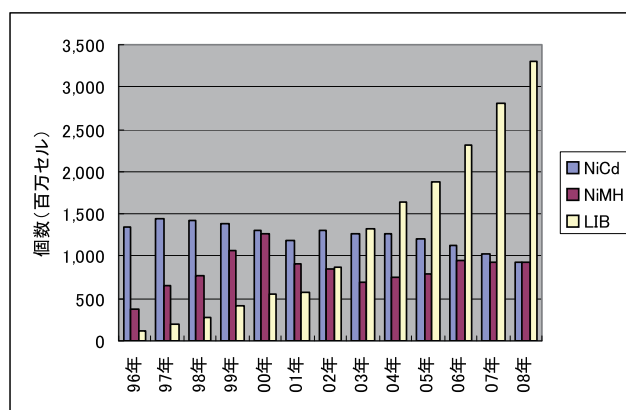


図1 各種二次電池の世界生産量の推移

NiCd: ニッケルカドミウム電池、NiMH: ニッケル水素電池、LIB: リチウムイオン二次電池。

LIBは、1991年に日本で商品化されて以来、パソコン、携帯電話、電動工具などの携帯機器の電源として全世界に普及した。2008年の生産数量は、世界で30億個を超え、金額では1兆円に達していると考えられている²⁾。また、近い将来は3兆円規模になるものと予想されている²⁾。

図2にLIBの構造と作動原理を示す。

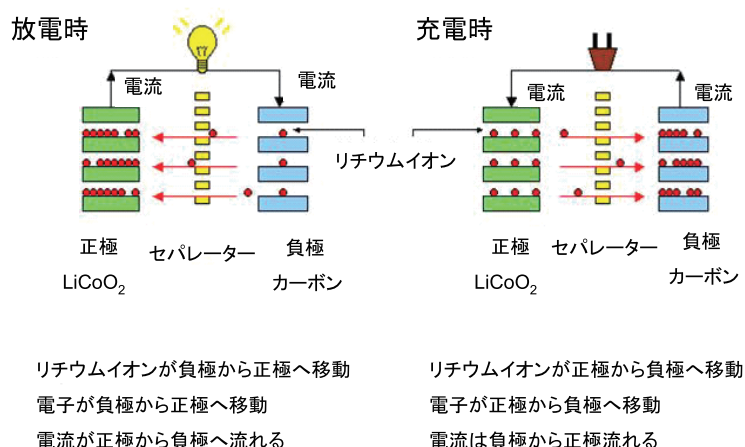
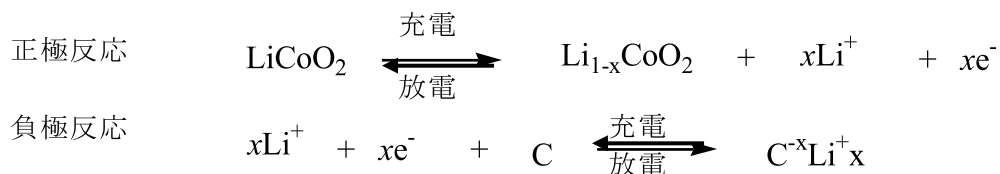


図2 リチウムイオン二次電池 (LIB) の構造と作動原理

LIBは、主に、 LiCoO_2 を正極、カーボンを負極、カーボネート化合物を電解液、 LiPF_6 等を電解質として使用し、微多孔膜よりなるポリオレフィン(主にポリエチレン)のセパレーターを通して、リチウムイオン(Li^+ イオン)が電解液中を移動して充放電が行われるものである。



式中 e^- は電子を表す。充電の際に、正極では、リチウムイオンが生成し、これが電解液中を移動して、負極の炭素の層間に挿入される。放電の際は、負極の炭素の層間からリチウムイオンが抜け出し、正極の LiCoO_2 のリチウム欠損部分に戻る反応が起こっている。

図3に小型二次電池(円筒型電池)のエネルギー密度の比較を示す。

LIBは、他の二次電池(ニッケル/カドミウム、ニッケル/水素)と比べて、エネルギー密度が高いことが

分かる。このことがLIBの発展のキーポイントとなっている。

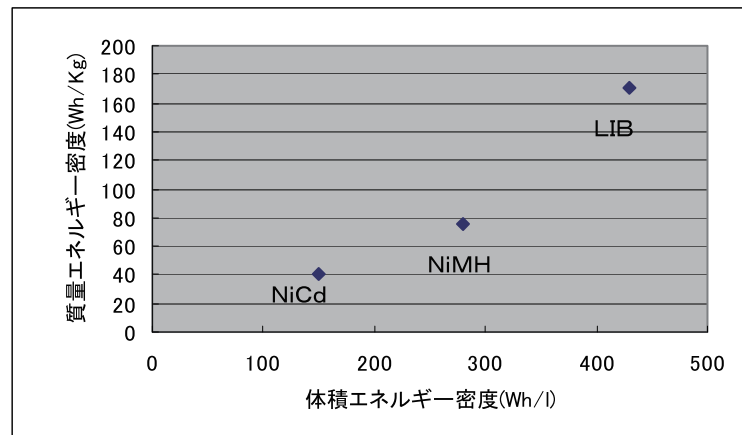


図3 小型二次電池のエネルギー密度の比較³⁾

LiB:リチウムイオン電池、NiMH:ニッケル水素電池、NiCd:ニッケルカドミウム電池。

3. リチウムイオン二次電池(LIB)開発の経緯

リチウムは、負極として標準電極電位が -3.05V と最も卑な電位であり、その結果、起電力が大きく取れる。すなわち、金属リチウムを負極とすると高いエネルギー(Wh)の電池を得ることが可能となる。また、電子1個を放出する重量が水素について軽いため理論的に軽量電池ができる。そのような特性を備えているから、リチウムを使用した電池(リチウム一次電池)が誕生した^{1h)}。リチウム一次電池の起源は1960年代にNASAを中心に宇宙開発用電源として研究開発が行われた。その後、民生用としては日本で松下電器((現)パナソニック)三洋電気などで1970年代のはじめに工業化された。フッ化黒鉛正極-Li金属負極、あるいは二酸化マンガン正極-Li金属負極などである⁴⁾

この電池は卓上計算器、メモリーバックアップ、カメラ、時計などの電池としてありとあらゆるところで使用されてきた。この電池では、リチウム金属を負極に使用するために、水系の電解液を用いることはできないので、非プロトン性有機溶媒に支持塩を溶解したものが用いられ、有機系の溶媒を用いた電池が登場した。この一次電池は、これまでに用いられてきた乾電池などに比較して、エネルギー密度が高く、新しい電池の市場を生み出すことになった。

このリチウム一次電池の特徴は以下のようにまとめられる。

- ①エネルギー密度が高い。②電圧が3V級で高い。③自己放電が少ない。④使用温度範囲が広い。

したがって、このリチウム一次電池の二次電池化の要望が高まることは自然の道理である。その後、このリチウム一次電池を二次電池化するための試みが1970年代、1980年代に集中的になされた。図4に金属リチウムを負極とする二次電池化の原理図を示す⁵⁾。

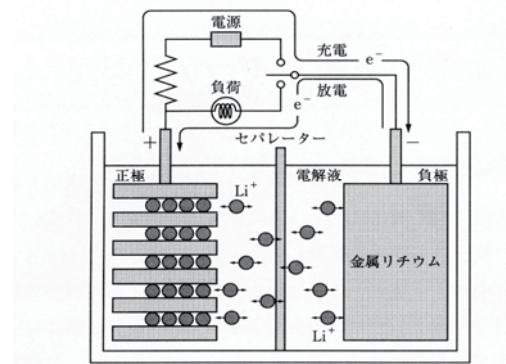
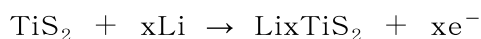


図4 金属リチウム二次電池の原理

例えば、つぎのようなところみがなされた。

負極:金属リチウム、正極:二硫化チタン(TiS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)、五酸化バナジウム(V_2O_5)などの組み合わせが検討された。

金属リチウム負極、二硫化チタン(TiS_2)正極では以下に示すような反応となる。



カナダの Moli Energy 社で Li/MoS_2 でのくみあわせで二次電池を一時商品化したが、1989年に携帯電話の火災事故で生産を中止することとなった。最大の問題は金属リチウム負極上に発生する樹脂状のデンドライトによるショートが発生である。図5に金属リチウム負極の充電時に発生するデンドライト模式図を示す。この結果、金属リチウムを負極とする二次電池は多くのところみにもかかわらず成功しなかった。

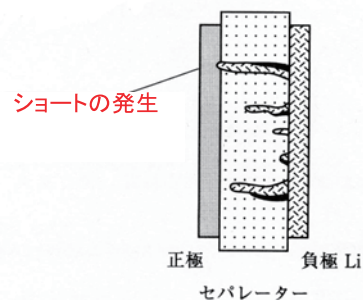


図5 金属リチウム負極の充電時に発生するデンドライト模式図^{5a)}

一方、サイエンスの面からも新しい展開がなされた。それは2000年にノーベル化学賞を受賞した白川英樹博士の導電性プラスチックの研究である。その研究を元に、旭化成の吉野らにより、LIBの原型の発明がなされた¹⁾。

白川らがこれまで黒色の粉末しか得られなかったポリアセチレンに銀色のフィルムが得られることを発表したのが1971年である⁶⁾。さらに MacDiarmid, Heeger らとの共同研究により、ポリアセチレンにドーピングの操作を行うとこれまで電気を通さないとされていたプラスチックに導電性を持たせることを発表したのが、1977年である⁷⁾。そのあと、ノーベル賞の共同受賞者である MacDiarmid, Heeger らにより、ポリアセチレンが二次電池の正極材料、負極材料になる論文発表がされたのが1981年である⁸⁾。吉野らは、その研究を受け継いで、導電性ポリアセチレンの基礎的研究を始めた。

ポリアセチレンは、図6に示されるように2つの電気化学的酸化還元電位を有している^{1g)}。第1の酸化還元電位は金属Li基準で約4Vという非常に貴な電位に存在し、ポリアセチレンから電子が引き抜かれ、ポリアセチレン自身が正電荷を有し、対アニオンと会合するp-ドーピングという酸化反応に基づくものである。第2の酸化還元電位は金属Li基準で約0Vという非常に卑な電位に存在し、ポリアセチレンに電子が導入されポリアセチレン自身が負電荷を有し、 Li^+ イオンのような対カチオンを会合するn-ドーピングという還元反応に基づくものである。上記2つの電気化学的反応はともに可逆的であることから充電放電可能な二次電池電極材料として用いることが可能である。また、電位的にp-ドーピングポリアセチレンは二次電池の正極材料として、n-ドーピングポリアセチレンは二次電池の負極材料としての応用が考えられる。

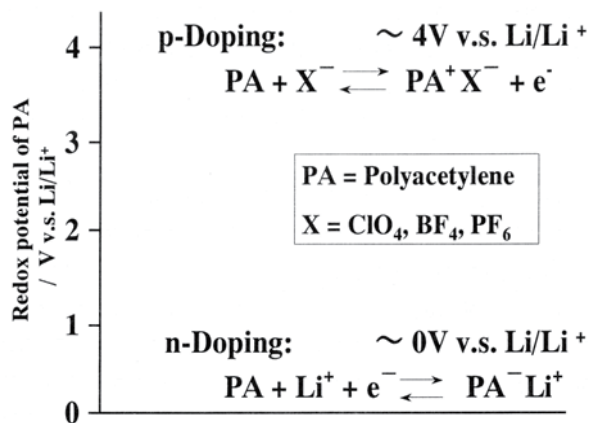


図6 ポリアセチレンの酸化還元電位

ほとんどの研究者は、ポリアセチレン正極ーリチウム金属負極の研究に取り組んだ。しかしながら、吉野は逆の方式を選択した。すなわち、リチウム金属負極が持っている問題点を踏まえて、ポリアセチレンを負極材料として使用する研究を始めた。その結果、ポリアセチレンが負極材料として優れていることを見いだした。しかしながら、適当な正極材料はすぐには見つからなかった。

吉野らは、Goodenough らの発表していたコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を正極とし、金属リチウムを負極とする論文⁹⁾を目にした。その時、吉野はポリアセチレン負極ー LiCoO_2 正極の組み合わせを直感としてとらえた。ここに、現在のリチウムイオン二次電池の原型ができあがった。それは、1983年のことであつた¹⁰⁾。まさに、幸運の女神は、準備したものにのみほほえんだ。

しかしながらポリアセチレンは、化学安定性に欠けること、密度が低い点などの理由で負極に用いる研究は成功しなかった。しかし、 π 電子化学という観点から種々の炭素材料が検討され、気相成長により得

られた炭素繊維が負極材料として優れていることが見いだされた。ここに炭素材料負極— LiCoO_2 正極なる現在のリチウムイオン二次電池の基本特許が誕生したこととなる¹¹⁾。

このLIB負極用炭素材の構造設計に際して、1981年に日本人で最初のノーベル化学賞を受賞した福井謙一博士のフロンティア電子論が役立っている。フロンティア電子論の理論的支持が重要な役割を果たすとともに、新しい炭素化学を生む引き金となり、その後の負極炭素材の改良に大いに貢献した。フロンティア電子論の商品第1号がLIBと呼ばれるゆえんである¹¹⁾。なお、付け加えれば、吉野は福井謙一博士の京都大学での孫弟子にあたる。

LIBは、白川英樹博士、福井謙一博士2人の日本人ノーベル化学賞受賞者の研究にその原点をおいている日本発の技術(旭化成発の技術)であり、現在では **National Industry** とも呼ぶべき技術である。

LIBの発明後、吉野らは8mmビデオカメラ用の小型二次電池を必要としていたソニーとユーザー評価を開始し、負極材料の変更、性能評価、安全性評価などを経てソニーの製品に初搭載された^{1e)}。この結果、ソニーは1991年に世界で最初にLIBの工業化を行うこととなった。

一方、旭化成もLIBの工業化の研究を積極的に進めた。電池の市場に詳しい東芝と組み、ATB(旭—東芝バッテリー)を発足させ、1992年にLIBの工業化を行った。

吉野は、LIBの世界で最初の原型を作ったことにより、1998年に日本化学会の化学技術賞を受賞した。さらに、1999年に米国電気化学会から **Battery Division Technology Award** を受賞し、2004年には紫綬褒章を受章している。また、近年はノーベル賞候補にもあげられている。LIBがもたらしたインパクトの大きさを考えるとノーベル賞候補にあげられてしかるべきと思われる。

なお、Goodenough はリチウムイオン電池の開発に貢献したことにより、2001年に日本国際賞を受賞している。日本国際賞では受賞者が単独名のために **Goodenough** が受賞したものと思われる。複数名の受賞が可能であれば、Goodenough と吉野が受賞したであろう。Goodenough と吉野との連名によるノーベル賞の受賞を望まれるところである。

4. LIBに見る旭化成の特許および旭化成の事業展開

吉野らの研究に基づく特許には、1986年出願された正極にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極に炭素を用いるLIBの基本発明がある¹¹⁾。基本特許以外に関所特許と呼ばれ^{1k)}、LIBの商品化に当たり、どうしても通らなければならない特許がある。例えば、「LIBの正極集電体にアルミ箔」を用いる特許第2128922号、セパレーターの特許第2642206号も関所特許に該当する。これらは、旭化成の知財戦略の一環を担っており、収益に貢献している。

旭化成は、LIBの事業を展開する上で、以下の3つの基本戦略を立てた。

- ①LIBそのものの事業については、電池市場に詳しい東芝と合弁会社の発足
- ②LIBの特許(基本特許および関所特許)を活かした特許ライセンス事業・・・旭化成単独での事業
- ③化学メーカーの強みを生かしたセパレーター事業・・・旭化成単独での事業

①のLIB事業そのものについては、電池事業の競争激化に伴い、収益が上げられなかった。旭化成は、電池事業そのものは、自社の得意領域でないとの経営判断に基づき合弁会社から撤退した。その後、東芝もLIB市場から撤退した。これもLIB市場での競争激化のために撤退したものである。しかしながら、最近、ハイブリッド自動車へのLIBの期待、電気自動車への期待などで、東芝はLIB市場への再参入を表明している。東芝の技術は、LIBの高速充電と繰り返し再充電しても性能が維持できることが特徴である。

②の特許ライセンス事業は旭化成の収益に大きく貢献している。

③のセパレーター事業については、以下次節で述べる。

5. 旭化成のセパレーター事業開発

5. 1 LIBの普及のキーポイント・・・安全性機能を持たしたセパレーターの開発

LIBは、Li化合物と可燃性の有機電解液を使用するために、いかにして安全性を確保するかが、LIB普及の最大の課題であった。LIBの安全性を確保する最大のキーポイントは、正極と負極との接触を防ぐために使用するセパレーターに安全機能を持たすことにあった。旭化成では、セパレーターの安全機能とLIBの性能向上の開発を実施した。安全機能について述べれば、LIBが何らかの異常で温度が上昇した場合(例えば、130℃以上)、セパレーターの孔が熔融して閉孔し、Liイオンの流れを止めるシャットダウン

機構を与え安全性を確保することを開発の目標とした。LIBの性能向上に関しては、セパレーターの孔径を小さいものから大きいものまで自由に製造することができる相分離法による技術を開発することを目標とした。

従来、リチウム一次電池((例)正極: MnO_2 、負極:金属Li)用セパレーターとしてポリプロピレン製の小孔径微多孔膜(延伸開孔法と呼ばれる技術によるもの)が存在していた。一次電池では繰り返し使用しないため、安全性機構は不要であった。

セパレーターの安全性機構とは、LIBの異常発熱時にポリマーが溶融し、微多孔が閉塞することで、Li イオンの透過を阻止し、電流をシャットダウンして、電池の更なる異常発熱を防止することであった。

図7はオープン中でLIBを加熱した際のオープン温度と電池缶表面温度の推移を示す。

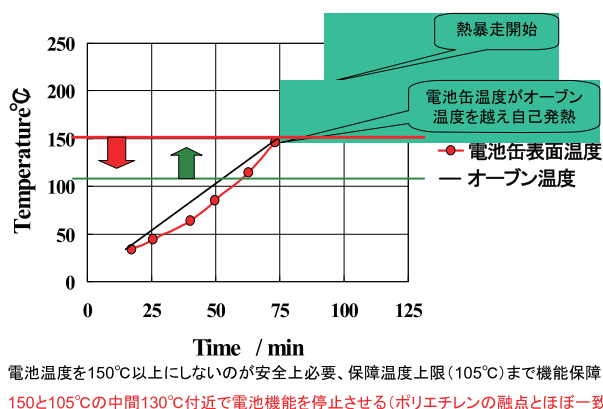


図7 オープン中でLIBを加熱した際のオープン温度と電池缶表面温度の推移

リチウム一次電池のセパレーターに使用されているポリプロピレン(融点約160°C)では融点が高すぎて、160°C以上に二次電池であるLIBが加熱されると自ら発熱現象を引き起し、異常発熱を防止することが出来なかった。すなわち、リチウム一次電池のセパレーター(ポリプロピレン製)では、二次電池であるLIB用に安全機能を付与することができないことがわかった。このように、LIB開発初期に、LIBに適した微多孔膜のセパレーターは存在しなかった。融点の値から(ポリエチレン:融点約135°C)、安全性機構の付与にポリエチレンが最適と予測された。しかしながら、ポリエチレン微多孔膜の工業的な製造技術は存在しなかった。

5.2 ポリエチレン製微多孔膜よりなるセパレーターの開発

LIBのセパレーターとして、ポリエチレンの微多孔膜が最適と考えられた。しかしながら、旭化成がLIBの研究を開始した当時にはポリエチレン微多孔膜の工業的な製造技術は存在していなかった。ポリプロピレンの膜を1軸延伸することにより、高分子結晶のラメラを開かせて孔をつくるアメリカ Celanese 社の延伸開孔法と呼ばれる乾式法の微多孔膜の製造技術が工業化されていた。しかし、この技術では、製品の孔径が大きくてできないなど、孔径制御に問題点があった。

一方、学術的な研究では、Loyd らにより、ポリプロピレンの熱誘起相分離法(Thermally Induced Phase Separation; 結晶性ポリマー、高沸点溶剤を高温で混合して均一相とした後、温度を下げて相分離させ微多孔膜を得る)の研究が行われていた¹²⁾。しかしながら、この研究は、学術的な領域にとどまっていた。

旭化成では、これまで工業的に利用されることのなかった熱誘起相分離法をポリエチレン微多孔膜の製造に適用して、その孔径制御を行い、高性能LIBセパレーターの開発に成功した。すなわち、旭化成のコアテクノロジーである①高分子製造技術・加工技術、②膜技術(イオン交換膜、サランラップ、水処理濾過膜、血液浄化膜(人口腎臓)など)、③相分離技術(レーヨン、ベンベルグ、カシミロン、ピューロンなどの湿式紡糸、湿式紡糸法による中空糸、フラッシュ紡糸による不織布)を基礎において技術開発を行い、ポリエチレン微多孔膜より構成される独自のセパレーターを作り上げた。この技術開発の結果、LIBの安全性・高性能化を保証するセパレーターが作り上げられた。これらの技術はLIBの普及に貢献することとなった。その結果、旭化成のセパレーターは上市以来、世界のトップシェアを確保し、世界のマーケットシェアの50%を占めている。

図8は、旭化成のセパレーターの電子顕微鏡写真を示す。

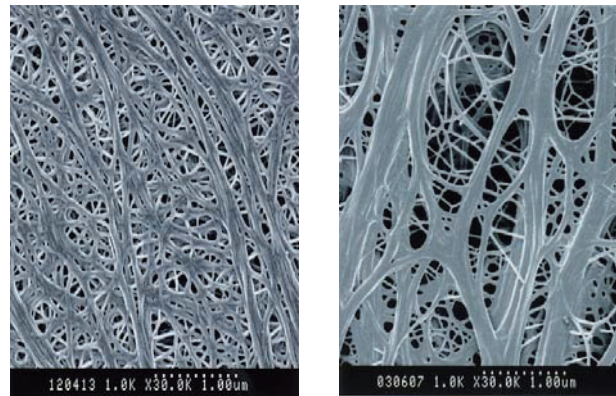


図8 旭化成の2つのタイプのセパレーターの電子顕微鏡写真

旭化成の技術では、セパレーターの孔径を小さいものから大きいものまで自由に制御でき、電池メーカーのニーズに対応できる^{1c)}。特に、大孔径の膜は世界で唯一の技術であり、LIBの高性能化に貢献している。

図9にポリエチレン微多孔膜をセパレーターとするLIBのフューズ特性結果を示した。135℃近辺で急激に抵抗値が増大していることがわかる。すなわち、ポリエチレンの融解により、セパレーターの微多孔が閉塞して、Liイオンが流れなくなったことを示している。

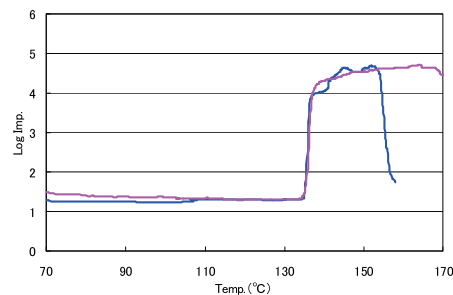


図9 ポリエチレン微多孔膜をセパレーターとするLIBのフューズ特性結果

6. LIBの用途・市場

図10にLIBの最大の用途である携帯電話の市場の推移を示した。

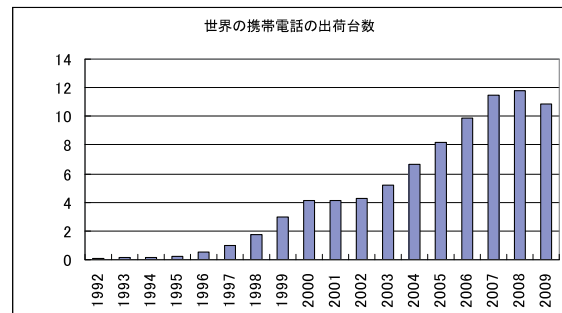


図10 携帯電話端末の出荷台数の推移¹³⁾

携帯電話の出荷台数は年々増加している。図11に携帯電話の加入者数の推移を示した。

2008年末で、世界の携帯電話加入者が40億人を超えたものと見なされている。携帯電話は現在社会の必需品であり、地球上で最もインパクトの大きいものと見られる。このことは、小型軽量のLIBがあってはじめて可能となったことである。

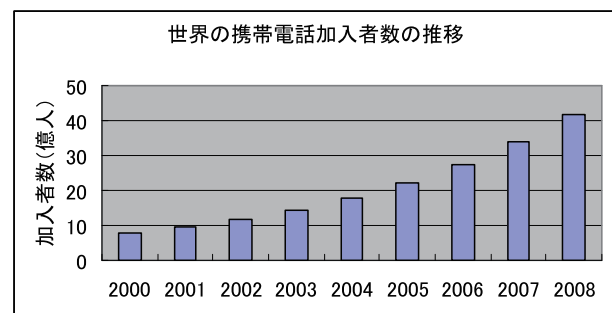


図11 世界の携帯電話加入者数の推移^{13), 14)}

ITU World Telecommunication/ICT Indicators (WTI) database.

また、パソコン市場の推移を図12に示した^{15a)}。2008年には、パソコンの出荷台数は約2億9980万台であった。3億台を超えるのも間近であると予想されている。

パソコン出荷台数のうち、ノートパソコンの占める比率は年々増加している。2009年には、ノートパソコンの比率がデスクトップパソコンを抜くものと報じられている^{15b)}。

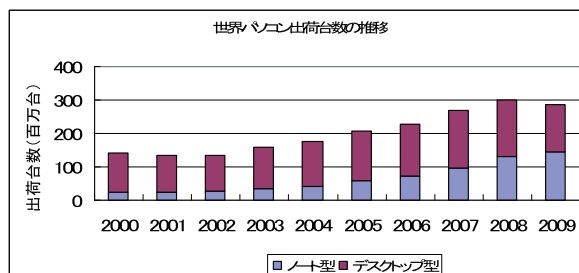


図12 世界のパソコンの出荷動向の推移^{15a)}

7. 自動車産業分野への展開

現在、世界の自動車の生産台数は年間約7,000万台である。地球環境保全、省エネルギーの観点からハイブリッド自動車および電気自動車が自動車産業において重要な位置づけを占めるものと思われる。また、電池もこれまでのニッケル水素電池から小型で軽量のLIBにシフトして行くことが確実視され、世界の自動車メーカー、電池メーカーが自動車用のLIBの開発にしのぎを削っている。

トヨタ自動車が1997年に、世界で初めてハイブリッド車「プリウス」を発売してから10年余りが経過した。プリウスの累計販売台数は2008年4月末時点で100万台を突破した。ミニバン「エスティマ」や高級車「レクサス」など一般車を含めると2008年5月末の時点で累計150万台を超えた。当初、燃料電池車や電気自動車への「つなぎ」と見られたハイブリッド車だが、技術の進化や量産化によるコストダウンで普及が加速し、本命の地位は揺るがないものとなっている¹⁶⁾。ハイブリッド車・電気自動車について、燃料電池が登場することは不可能と思われる。先行する技術開発が後から追いかける革新技術を不可能なものとする典型例であろう。

図13は、ハイブリッド車の市場規模の予測を示したものである。

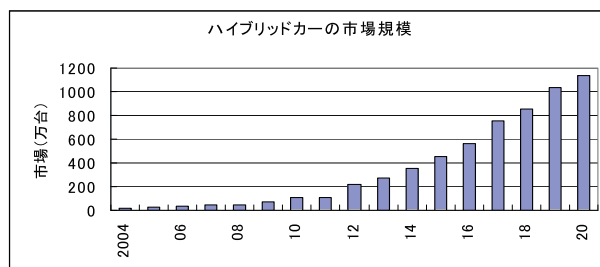


図13 ハイブリッド車の市場規模の予測¹⁷⁾
(出所)JPモルガン証券。

2019年には、世界でのハイブリッド自動車の市場規模は1,000万台を超えるものになると予想されている。また、LIBを搭載した電気自動車も2010年には登場することが伝えられている。富士キメラ総研の推定によれば、その市場規模はハイブリッド車よりはかなり小さいものの（約10分の1）2013年に30万台の予想がなされている¹⁸⁾。

しかし、最近日産自動車は電気自動車に対して、極めて積極的な事業展開構想を示した。2012年には20万～40万台の販売をするという事業構想である¹⁹⁾。その展開が注目されるところである。

8. 今後のLIBの市場、およびLIBの展開

図14は、LIBの用途別市場規模の予測を示したものである。2008年では、市場規模は1兆円を超えているものとみられている²⁾。2016年には自動車分野でLIBの市場は1兆円を超えることが予想されている。2017年には、LIBは3兆円近い市場になるものと見込まれている²⁾。

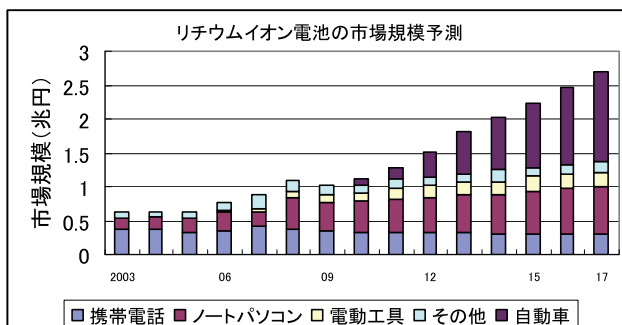


図14 LIBの用途別市場規模の予測²⁾

このようにLIBが自動車分野で伸びることを見込んで業界の動きも活発である。例えば、中国でのLIBのメーカーであり、かつ自動車メーカーであるBYDは2008年末にプラグイン・ハイブリッド車の商品化に成功したと発表している²⁰⁾。同じくBYDは電気自動車の開発にも力を入れている。自動車分野では、LIBをめぐる自動車メーカーと電池メーカーの提携関係も盛んである。

ハイブリッドカーや電気自動車の要であるLIBの量産が2009年から一斉に始まる。ガソリンエンジンを動力源としてきた自動車100年の歴史に新たな競争の1ページが加わる。車載用LIBの本命はまだ定まっていない。しかし、今後の低炭素社会で自動車メーカーが生き残るために投資へのためらいは許されない。現在の自動車業界の変化は、蓄電池の技術を持つ企業や技術者にとっては「100年に一度の好機」である²¹⁾。特に、自動車関連の動きが活発である。最近の統計資料では、電気自動車用の用途だけでLIBは2014年には2兆円を超え、全体では3兆円を超えるとの報道もある^{21c)}。また、これらの自動車用途の発展を見込んで世界全体でLIBの投資額がここ数年で1兆円を超えるとの報道もなされている^{21c)}。ニーズのあるところには、技術の発展がある。

また、発電システムにおいてもLIBを蓄電システムに取り込むことが検討されている。例えば、電気自動車に搭載される大容量電池の蓄電能力である。次世代送電システムとして期待される「スマートグリッド」網に組み込めば余剰電力を蓄える受け皿となる。スマートグリッド構想は日米政府ぐるみで実用化に動き始めている²²⁾。まさに電池を制するものは世界を制する。

9. まとめ

- LIBは、日本発(旭化成発)の技術であり、現代社会(mobile 社会)の必需品である。また、LIBは今後の自動車産業、電力産業などが低炭素社会に進む際のキーテクノロジーである。
- LIBの普及の鍵はセパレーターに安全機能を付与する(セパレーターにポリエチレン微多孔膜使用する)という日本発(旭化成発)の技術である。
- これまで工業的製造技術がなかったポリエチレン微多孔膜について、熱誘起相分離法という新しい方式でポリエチレン微多孔膜の生産技術が旭化成により確立された。
- LIB セパレーターの生産技術は、旭化成のコアテクノロジーである高分子製造技術・加工技術、膜技術、相分離技術から生まれた。
- 現在の世界の携帯電話の加入者数は40億人を超えた。その半数近い20億人の人々が本論文で記載したLIBセパレーター用ポリエチレン微多孔膜の恩恵にあずかっている。
- 今後、世界の技術はLIBを中心にして動く。ニーズのあるところには技術の発展がある。まさに、電池を制するものは世界を制する。

参考文献

- a) 正本順三, イノベーションと経営・・・リチウムイオン二次電池に見る, 福井工業大学研究紀要, **38(1)**, 269-276 (2008); b) 正本順三, リチウムイオン電池に見る研究開発と市場展開, 日本生産管理学会誌「生産管理」, 印刷中; c) H. Yoneda, Y. Nishimura, Y. Doi, M. Fukuda and M. Kono, Development of Microporous PE Film Which Contributed to Innovation of Lithium Ion Battery, *Polymer J.*, in press; d) 吉野 彰, 新分野拡大により超巨大マーケットへの期待を集めるリチウムイオン電池, ULVAC, No. 54, pp. 14-18 (2008); e) 山田久美, 低炭素社会実現の鍵を握る「二次電池」開発最前線, 化学と工業, **62(11)**, 1163-1167 (2009); f) 吉野彰, 特集 日本イノベーション物語 イノベーションの瞬間 IT社会を支える「リチウムイオン二次電池」ー 完成までに訪れた三つの発明の瞬間, 化学, **65(1)**, 26-28 (2009); g) 吉野 彰, 大塚健司, 中島孝之, 小山 章, 中條 聡, リチウムイオン二次電池の開発と最近の技術動向, 日本化学会誌, **2000(8)**, 523-534; h) 正本順三, 米田晴幸, リチウムイオン二次電池用セパレーターの開発とその展開, 福井工業大学研究紀要, **37(1)**, 265-272 (2007); i) 正本順三, リチウムイオン二次電池に見られる技術開発と事業経営, 標準化研究学会誌「標準化研究」, **7(1)**, 33-46 (2009); j) 吉野 彰, 炭素材料が電池負極になるまで, 炭素 *TANSO*, **1999**, 45-49; k) 吉野 彰, リチウムイオン電池物語, シーエムシー出版 (2004)..
- 日経産業新聞 2009年1月6日記事。
- 米津郁郎, 携帯機器用リチウムイオン電池の現状と将来, OHM, 2006年1月号, pp. 52-56.
- 川内晶介, 飯島孝志, 川瀬哲成 監修, 新しい電池の話し, 工業調査会 (1993).
- a) 西 美緒, リチウムイオン二次電池の話, 裳華房 (1997); b) 逢坂哲彌, 西 美緒, 川瀬哲成, キーテクノロジー電

池, 丸善株式会社 (1996).

6. a) H. Shirakawa and S. Ikeda, Infrared Spectra of Poly(acetylene), *Polym. J.*, **2**(2), 231-244 (1971); b) H. Shirakawa and S. Ikeda, Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-type Catalyst Solution, *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Ed.*, **12**(1), 11-20 (1974).
7. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Polymers: Halogen Derivative of Polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**(16), 578-580 (1977).
8. a) P. J. Nigrey, M. David, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)_x, as the Cathode Active Material, *J. Electrochem. Soc.*, **128**(8), 1651-1654 (1981); b) P. J. Nigrey, M. David, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, Organic Batteries: Reversible n- and p-Type Electrochemical Doping of Polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**(7), 317-319 (1981).
9. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wieserman and J. B. Goodenough, Lithium Cobalt Oxide (Li_xCoO₂) (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density, *Mat. Res. Bull.*, **15**(6), 783-789 (1980).
10. 吉野 彰, 実近健一, 2次電池, 特願昭58-233649 (1983); 特開昭60-127669 (1985).
11. 吉野 彰, 四方雅彦, 軽量二次電池, 特願昭61-265840 (1986); 特開昭63-121260 (1988); 特許第2668678号 (1997).
12. D. R. Loyd and K. E. Kinzer, "Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation" in "AIChE Symposium Series", **84**, pp. 28 (1988).
13. a) 正本順三, 携帯電話端末産業とビジネスの変遷と今後, 日本生産管理学会 第29回全国大会講演論文集, pp. 181-184 (2009); b) 日経産業新聞 2009年7月17日記事.
14. a) IT media Anchordesk, 世界の携帯電話サービス加入者数、年内に 40 億人へ・ITU 調べ, <http://www.itmedia.co.jp/news/articles/0809/30/news025.html> (2009. 1.28 参照); b) 総務省編, 平成19年版情報通信白書, ぎょうせい (2007).
15. a) 正本順三, コンピュータ産業とビジネスの変遷と今後, 日本生産管理学会 第29回全国大会講演論文集, pp. 177-180 (2009); b) 日経産業新聞 2009年7月16日記事.
16. 日経産業新聞 2008年8月6日記事.
17. a) 日経産業新聞 2009年1月13日記事; b) 西澤佑介, 二階堂遼馬, 山田雄大, 中村陽子, リチウムイオン電池が勝負を決める! バッテリーカー新世紀, 週刊東洋経済, 2008年11月22日号, pp. 74-85; c) 細田孝宏, 山崎良平, 江村英哲, ハイブリッドカー 自動車産業の救世主なのか, 日経ビジネス 2009年6月22日号, pp. 22-37.
18. 日経産業新聞 2008年12月10日記事.
19. 読売新聞記事 2009年8月3日記事.
20. 日経産業新聞 2008年12月18日記事.
21. a) 日経産業新聞 2009年1月5日記事; b) 日経産業新聞 2008年11月26日記事; c) 狩集浩志, 久米秀尚, 逢田宏樹, P. Keys, Liイオン電池新時代へ, 日経エレクトロニクス, 2010年1月11日号, pp. 31-55.
22. 日経産業新聞 2009年6月26日記事.

(平成 22 年 3 月 31 日受理)