最近の電池

東京芝浦電気株式会社 総合研究所 城 上 保

電池をよく理解していただくために、電池（化学電池）について簡単なモデルで原理を説明し、1次電池、2次電池の区別を述べた。現用の1次電池、2次電池の特徴、問題点を解説するとともに、現在開発途上の1次電池、2次電池の概況を説明した。

1. ま え が き

近年、携帯電子機器の大幅な増加、あるいは産業用や自動車始動用電池の需要増に加えて、電気自動車用電池や電力調整用電池の開発研究が遂行され、電池技術は大幅な変革、発展を遂げつつある。

しかし、電池の歴史は非常に古く、約 2000 年も前からすでに電池らしきもの²⁾がメッキの電源として使用されていたともいわれている。また、現在汎用されているマンガン乾電池や鉛蓄電池も発明以来 100 年を越える歴史を有する。しかし近年、これらの電池も素材や構造に大幅な技術革新が実施され、性能、信頼性ともに著しい向上がみられる。さらに、リチウム電池や薄型乾電池などの新しい電池の商品化も実現した。

なお、電池は、これを駆動源として使用してくれる応用機器があってはじめて存在価値がある製品なので、電池の技術革新は市場ニーズ（ユーザーニーズ）により促進される要素が大きい。例えば IC、LSI などの発達により、電卓、電子ウォッチなどの小型携帯電子機器が開発されたが、この駆動電池はより小型化、薄型化が強く要求され、電池のミニチュア化が急速に進められている。

また、小型携帯テレビや小型電動機器類の開発にともない、携帯電池のパワーアップが強く要望され、マンガン乾電池の急速放電性能の向上や、新しい小型密閉蓄電池開発の強い推進力となっている。

ここで化学電池の原理を簡単に説明しよう。還元剤（酸化され易い物質）A と酸化剤（他を酸化する能力のある物質で、別称減極剤ともいう）B とを反応させたときに放出される反応エネルギーを、直接電気エネルギー

図1 化学電池構成模型図

として利用する装置で、構成を模型化すると図1のように示すことができる。

還元剤A（例えば、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、鉛などの単金属類）を主成分とする負極と酸化剤B（例えば、二酸化マンガン、二酸化鉛、酸化銀などの酸化物類、ハロゲン化物類）を主成分とする正極とを、電解質C（水酸化カリウム溶液、硫酸水溶液などのイオン導電体）を間にはさんで対向させ、両極へ外部回路を接続すると、下記のように起電反応が進行し、外部回路に電気エネルギーが供給される。

このような電池系を A/C/B の形で表示するが、起電力 E_0 は、反応 (3) の Gibbs の自由エネルギーの減少分 $-\Delta G_0$ と次の Nernst の式、

$$E_0 = -\Delta G_0 / \beta F \quad (4)$$

で結びつけられる。ここで、 β は反応 (3) の電気化学プロセスによる進行にあずかった電子の数、 F はファラデー一定数であって、還元剤 A : 1 モルと酸化剤 B : α モルを反応させると 26.8 β Ah の電流量が得られる。

このようにして計算した数例の電池系につき、起電力、

"Battery Today and Recent Progress" by Tamotsu Shirogami (Research and Development Center, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

表1 代表的な電池系の起電力，理論エネルギー密度

電池システム		起電力 (V)	理論エネルギー密度 (Wh/kg)
マンガン乾電池	Zn/ZnCl ₂ , NH ₄ Cl/MnO ₂	1.7	234
銀電池	Zn/KOH/Ag ₂ O	1.6	273
鉛蓄電池	Pb/H ₂ SO ₄ /PbO ₂	2.0	246
ニッケル・カドミウム電池	Cd/KOH/NiOOH	1.3	235
ニッケル・亜鉛電池	Zn/KOH/NiOOH	1.7	293
空気電池	Zn/KOH/O ₂	1.6	756
リチウム電池	Li/org./MnO ₂	2.7	768
	Li/org./CF _x	3.2	2260

理論エネルギー密度 ($E \times \text{Ah/kg}$) を表1に示す。しかし、実際には電池容器，電解液(電解質)，集電体などの補助材料が必要なので，この表の値をはるかに下まわるエネルギー密度の電池が実用に供されているに過ぎない。

化学電池を大別すると，マンガン乾電池のように内蔵していたエネルギーを使い切ると取替え廃棄しなければならない1次電池と，ニッケル・カドミウム蓄電池のように，内蔵していたエネルギーを使い切ると充電して再度使用する2次電池(蓄電池とも称する)に分類できる。上記の分類に従いながら，最近の電池の話題について述べる。

2. 1 次 電 池

1次電池の最近の動向は，在来乾電池の超高性能化とミニチュア高エネルギー密度電池の実用化に集約できる。

音響製品やラテカセのような複合製品，モーター駆動製品などのユーザー側の強い要望に沿って，マンガン乾電池のパワーアップ化が進められ，在来マンガン乾電池の他に，急速放電に適した超高性能マンガン乾電池が普及するところとなった。

また，小型携帯電子機器の発達にともない，電池の小型化，薄型化が強く要求されて1.5mm厚の薄形銀電池や，0.7~0.8mm厚の薄形乾電池が商品化される一方，高エネルギー密度としてボタン形，ピン形，コイル形リチウム電池が実用に供せられ，さらには改良型のボタン形亜鉛空気電池も商品化されることとなった。

一方，電池規格の国際化を推進するため徐々にJISの改正が進められることになっており，まずJIS C 8508(水銀電池)，C 8509(アルカリマンガン電池)，C 8510(酸化銀電池)が統合廃止されてC 8511(アルカリ1次電池)が53年11月より制定された。この内容については後述する。

(1) マンガン乾電池 (Zn/ZnCl₂, NH₄Cl/MnO₂)

さて，現在最も需要の多いマンガン乾電池は，1865年

ルクランシェの発明になる歴史のある電池であるが，これも近年大幅に改善され，正極活物質が天然二酸化マンガから高活性の電解二酸化マンガに替えられるとともに，構成も電解液を糊層として介在させた糊式から，電解質を塗布したセパレーター紙を巻いたペーパーライン方式が採用された高性能電池が普及した。さらに最近，急速放電性能を向上させるため，放電の進行にともなう反応生成物が電池の内部インピーダンスの増加をもたらさないよう塩化亜鉛濃度の高い電解液を使う超高性能マンガン乾電池(塩化亜鉛電池と呼称)の需要が急増している。

また，マンガン乾電池の薄型化が図られ，ポラロイド社のポケットカメラ電源に使われているP-70®(厚さ25mm，幅66mm，長さ88mm)という6Vで，短絡電流が30Aもとれる電池が商品化されている。さらにこの技術の展開によりペーパー電池®，シート電池®(構造断面を図2に示す)と称する薄型のマンガン乾電池も商品化が進められている。

(2) アルカリ1次電池

電解質に水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを主成分として用いる1次電池の総称で，(A)水銀電池，(B)アルカリマンガン電池，(C)酸化銀電池，(D)ニッケル電池，(E)空気電池，(F)水銀-カドミウム電池らが含まれる。

水銀電池，アルカリマンガン電池，酸化銀電池は前述のようにJIS規格が改訂された。新しいJIS C 8511の概要を表2に示す。表中Lはアルカリマンガン，Mは水銀電池，Nはマンガン入り水銀電池，前付のSは酸化銀電池を示し，Rは円形を示し，後付のSは水酸ナトリウム電解液電池を示す。数字は大きさを表わす。旧名称と二，三対比してみると，アルカリマンガン電池の単1型AM1が，LR20，単3型AM3がLR6となり，水銀電池HCがMR44，酸化銀電池G13がSR44，と呼称されることになった。

(a) アルカリマンガン乾電池 (Zn/KOH/MnO₂)

マンガン乾電池と正・負極活物質が同じであるが，電解液に水酸化カリウムなどのアルカリ溶液を用いた電池である。マンガン乾電池にくらべて急速放電特性が優

図2 シートバッテリーの構造 (例: 3V 製品)

表 2 (JIS C 8511) アルカリ 1 次電池の寸法および性能

電池系	型 式	旧名称 (参考)	公称電圧 (V)	外 形				外 装	性 能							
				寸 法 (mm)			開路電圧 (V)		持 続 時 間							
				直 径 (φ)	高 さ				持続時間 (h)	試 験 条 件					終止電圧 (V)	
					A	B				A/B	初度	12ヵ月後	温度湿度	負荷抵抗 (Ω)		放電方法
アルカリ・マンガン電池	LR 03	AM 4	1.5	10.5(−1.0)	44.5	42.5		あり	1.50 ^{+0.10} _{−0.05}	8	6		20	連続	0.9	
	LR 1	AM 5		12.0(−1.3)	30.2	28.0		〃		5	3.5		20	〃	〃	
	LR 6	AM 3		14.5(−1.0)	50.5	49.0		〃		2.5	2		3.9	30分/日	〃	
	LR 14	AM 2		26.2(−1.5)	50.5	48.5		〃		8	7		10	連続	〃	
	LR 20	AM 1		34.2(−2.0)	61.5	59.5		〃		8	7		3.9	〃	〃	
水銀電池	MR 9	H-D	1.35	16.0(−1.0)	6.2	5.6		なし	1.35 ^{+0.02} _{−0.05}	55	47	20±2℃	300	〃	〃	
	MR 41	H-A		7.9(−0.35)		3.6(−0.3)	〃	30		25	1300		〃	〃		
	MR 41S	HS-A		7.9(−0.35)		3.6(−0.3)	〃	345		310	15000		〃	10		
	MR 42S			11.6(−0.35)		3.6(−0.3)	〃	430		385	7500		〃	〃		
	MR 44	H-C		11.6(−0.35)		5.4(−0.4)	〃	70		60	65±20%		620	〃	0.9	
	MR 44S	HS-C	11.6(−0.35)		5.4(−0.4)	〃	450	400	3900	〃	1.0					
	NR 44	HM-C	11.6(−0.35)		5.4(−0.4)	〃	70	60	620	〃	0.9					
	NR 52	HM-N	1.4	16.4(−0.9) 16.4(−0.9)	11.4 11.4	10.6 10.6		あり*	1.40 ^{+0.20} _{−0.05}	50	42		130	〃	〃	
酸化銀電池	SR 41S	GS 3	1.55	7.9(−0.35)			3.6(−0.3)	なし	1.55 ^{+0.08} _{−0.05}	270	230		15000	〃	1.3	
	SR 42S	GS 11		11.6(−0.35)			3.6(−0.3)	〃		350	295		7500	〃	〃	
	SR 43	G 12		11.6(−0.35)			4.2(−0.4)	〃		56	45		1000	〃	1.2	
	SR 43S	GS 12		11.6(−0.35)			4.2(−0.4)	〃		350	295		6200	〃	1.3	
	SR 44	G 13		11.6(−0.35)			5.4(−0.4)	〃		40	32		510	〃	1.2	
	SR 44S	GS 13		11.6(−0.35)			5.4(−0.4)	〃		310	265		3900	〃	1.3	
	SR 48	G 5		7.9(−0.35)			5.4(−0.4)	〃		40	32		1500	〃	1.2	

(注) 寸法のカッコ内の数字は許容差を示す。

* 将来廃止の予定

れ、低温でも優れた性能を発揮する。コストがやや高い
ため、単 1 型、単 2 型よりも単 3 型 (LR 6) 以下の小型
電池に魅力がある。定格を表 3 に示す。なお、単 6 を 6
本積層化した 006 P 型 (9 V) の電池は、米国で煙探知
器の電源として大量に使用されている。

(b) 酸化銀電池 (Zn/KOH or NaOH/Ag₂O)

現在は電子ウォッチ、電卓電源の主流であり、放電特
性は図 4 に示すように非常に平坦である。しかし、応用
機器の小電力化、小型化にともなって、図 3 に示すよう
に電池が年々小型・小容量化の途をたどり、昨今は厚さ

1.5 mm~2.0 mm、容量 35 mAh~100 mAh の電池が主
流である。なお、回路電圧は 1.55 V である。

(c) 水銀電池 (Zn/KOH or NaOH/HgO)

電圧は 1.35 V と低いが、代表的な放電特性を図 4 に
示すように電圧安定性の優れた電池で、カメラ測光電源
や補聴器電源として使用されている。

(d) ニッケル電池 (Zn/KOH/NiOOH)

表 3 小型アルカリマンガン電池の規格例

型 式	JIS 記号	形 状		重 量 (g)	容 量 (mAh)
		径 (mm)	高さ (mm)		
単 3	LR 6	14.5	50.5	25	1500
単 4	LR 03	10.5	44.5	12	675
単 5	LR 1	12.0	30.2	10	475
単 6		7.4	40	6	300
ボタン	LR 44	11.6	5.4	2	80

図 3 ボタン型銀電池の高さと放電容量の推移

表 4 Activair ® と同型電池の容量比 (MR 44 と同型)

電 池	作動電圧 (V)	放電容量 (mAh)
Activair 675	1.4	400
水銀電池 MR 44	1.3	180
銀電池 SR 44	1.5	180
リチウム電池 LF-C	2.8	120

作動電圧が 1.6V と酸化銀電池に近く、パルス放電に適する電池で、低温での特性が良い。

(e) 空気-亜鉛電池 (Zn/KOH or NaOH/(O₂) from Air)

新しい方式の電池ではなく、かつて箱形の電池が通信や信号灯電源として使用されていたが、近年ほとんど姿を消していた。最近、Gould 社 (米国) や VARTA 社 (西独) からボタン型電池が発売された。Gould 社の Activair ® らは、正極活物質に大気中の酸素を利用するので、酸素吸入孔と薄い空気極を備えればよく、電池容器内のほとんどを負極活物合剤の収納にさくことができる。したがって非常に大きな放電容量があり、LR 44 と同型と比較すると表 4 のようになる。2~3mA 程度の低率放電ならば 0.5Wh のエネルギー、すなわち酸化銀電池の約 2 倍、リチウム電池の約 1.5 倍のエネルギーを放出できる。この電池は材料コストが低いので、量産されれば廉価になると推定され、空気電池の最大の欠点、空気吸入孔を開封して酸素の導入を開始すると自己放電がかなりの速度* で進むが、これを問題としない用途、例えば、補聴器のように短い期間に使い切る用途に適している。

(3) リチウム電池 (Li/X/Y)⁴⁾

リチウムを負極活物に用いた電池 (特に有機電解質使用の電池) の総称である。アルカリ金属は亜鉛やマグネシウムよりも、より卑な金属であり、これを負極活物質に用いるとより高い電圧の電池を得ることができる。しかし、アルカリ金属中で最も取扱い易いリチウムでも、水と接触すると瞬時に水素ガスを発生し酸化されてしまう。このため電解質 X には水よりも還元され難い溶媒を使用する必要があり、プロピレンカーボネートや γ-ブチラクトンなどがよく用いられており、過塩素酸リチウムや塩化リチウムなどが溶質として用いられている。正極活物質 Y の異なるリチウム電池の理論エネルギー密度を表 5 に示す。

米国で開発が進められている Li-SO₂、Li-SOCl₂ 系電池はエネルギー密度が非常に高く、宇宙開発や軍用として有望視されていたが、放電中に温度が上昇して危険

表 5 リチウム電池の理論エネルギー密度例

電池作用物質 ⊕ ⊖	起 電 力 (V)	エネルギー密度 (Wh/kg)
(CF ₃)—Li	3.2	2,260
CuF ₂ —Li	3.54	1,745
NiF ₂ —Li	2.83	1,370
SO ₂ —Li	2.95	1,114
CuS—Li	2.27	1,110
CuCl ₂ —Li	3.07	1,108
MnO ₂ —Li	2.69	768
Ag ₂ CrO ₄ —Li	3.35	520

図 4 各種電池の放電特性比較

なため、まだ実用されるに至っていない。

一方、わが国で開発された Li-(CF₃)、Li-MnO₂ 電池は、1 個のセルで 2.5~3V の電圧が得られるので、液晶表示電卓や LED 発光の釣ウキ電源として賞用され、ピン型、ボタン型、コイン型などの小型電池の需要が急増している。ボタン型電池の代表的な放電特性を他の酸化銀電池などと対比して図 4 に示す。

他方、単 2 型 (Li-(CF₃)) のような中型電池の性能も報告³⁾ されており、アルカリマンガン電池の 3 倍近い容積能率 (Wh/l) のあることが示されている。しかし、高率放電は現在のところ発熱現象をとまなうので、重負荷放電の用途には不向きである。

(4) その他

以上に述べたほかに、電解質として固体電解を用いた電池の開発が進められている。固体電解質電池は、漏液の心配がないので小型化、薄型化に適した電池系と考えられるが、現在のところ充分な電流で放電できる電池はすべて Ag/AgI 化合物/I₂ 化合物系で、開路電圧が低く容積能率が非常に小さい。一方、電圧が高く大きな容積能率が期待できるリチウム系電池は、すべて電解質のイオン電導度が低く、取り出し得る電流が小さいので、用途が極度に限定されるようである。また、特殊電池として、起電反応開始時に水または海水を注入して発電を行

* Activair 675 (LR 44 相当サイズ) の実測では、常温 3 カ月での自己放電量は約 30% であった。

(2) ニッケル・カドミウム蓄電池 (Cd/KOH/NiOOH)

大型のユングナー電池や焼結式電池などが産業向けに実用化されているが、コスト高の鉛電池を凌駕するに至らなかった。密閉型の携帯型電池がもっぱら使用されている。この電池は価格が高く、作動電圧が1.2Vと低い、10Cの急速放電可能、放電電圧が安定している、100%の放電深度(DOD)の使用においても300~500サイクルと寿命が長いなどの特長を持ち、低率充電ならば長期の過充電に対しても安全対策が講ぜられており、また、完全放電後も充電により電池再生ができ信頼性が高い。

民生用として、小型の密閉電池が多用されている電池である。注意すべき点として、①メモリー効果、②熱暴走の可能性、をあげることができる。メモリー効果とは一定パターンの浅いDODで充・放電を繰返していると、電池がそのパターンを記憶していて、深い放電にかけようとしたとき、そのDOD相当のところで電圧が1V近くまで急低下する現象である。ときどき深い放電を行えばこのような現象は生じない。熱暴走は、電池の充電制御を電圧検出法で行っている場合、電池収納容器内の温度は外気温度よりも10~20°C高くなることを見落とし、末期電圧を読み違えて大きな電流による過充電を継続する場合に起こる現象で、電池内圧の上昇、漏液を引きおこし、機器の損傷をまねくことがある。

(3) ニッケル・亜鉛蓄電池 (Zn/KOH/NiOOH)

一方、最近開発が盛んに行われているこの電池は作動電圧が1.55Vと高く放電曲線も平坦で、低温特性も良く、低コストである。この電池は、かつてDrum電池と称されて電気機関車や船舶駆動電力として実用化が検討されたが、サイクル寿命が短いため研究が中断されていた。近年、電気自動車用電池として各方面で開発研究が再開され、エネルギー密度40~60 Wh/kgの試作電池が200~300サイクルの試験に耐えた例が報告されている。一方、この電池の小型密閉化電池の開発も進められている。

(4) その他

また、電気自動車用電池として研究開発が進められている、鉄・ニッケル電池(Fe/KOH/NiOOH)は、低コスト材料で構成され、サイクル寿命も長いので、低コスト電池としての魅力があるが、充電に際し効率が悪く水素・酸素ガスの発生量が多いため、小型密閉化は困難

であり、小型民生用電池として、使用されるのは困難と考えられる。

一方、宇宙開発やテレビカメラなどの特殊な機器に使用されている電池に、銀・亜鉛電池(Zn/KOH/Ag₂O、電圧1.55V)と銀・カドミウム電池(Cd/KOH/Ag₂O、電圧1.1V)がある。いずれも非常に価格が高いが、放電曲線が平坦であり、エネルギー密度が高いという特長がある。しかし、いずれもサイクル寿命は長くはないといわれている。

また、高エネルギー密度電池として水素を負極活性物質とする電池が研究されているが、人工衛星電源として使用され始めたニッケル・水素電池(H₂/KOH/NiOOH、電圧1.3V)以外には大きな進展はみられないようである。

その他、米国では電力の有効利用を目的とする、電池による電力貯蔵の研究が活発に推進され、低温作動の亜鉛・塩素電池(Zn/ZnCl₂/Cl₂)や、高温作動のリチウム・金属硫黄(Li/LiCl/FeS)電池や、ナトリウム・硫黄電池(Na/β-Al₂O₃/Na₂S)の研究が進められているが、民生用としての実用性は不明である。

4. む す び

以上、話題になっている電池の状況や新しく開発途上にある電池につき概要を紹介したが、やはり当分の間はマンガン乾電池と鉛蓄電池の王座はゆらがないと考えられる。しかし、電池には全能なものはないので、応用機器との組合せによっては新電池が実用に供されるようになるものと思われる。

(昭和54年2月13日受付)

(参 考 文 献)

- 1) 電池全般
 - (a) 高村勉、荻原宏康、城上保：電池と未来発電，電子通信学会(昭和51年)
 - (b) 吉沢四郎監修：新しい電池，東京電機大学出版局(昭和53年11月)
 - (c) Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 1, JEC Press Inc., Cleveland, Ohio (1978)
- 2) 高橋樟彦：一次電池の発展に想う，乾電池，664号，9，日本乾電池工業会(昭和52.6.15)
- 3) 福田雅太郎：最近の一次電池の発達と今後の展望，電気評論，10(1976)22
- 4) 篠原正男：リチウム電池について，新金属工業，No. 273，(1978.10)1