常温作動電池技術の現状と将来

小久見 善 八*

1. はじめに

電池は化学物質の持っているエネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスである。この化学エネルギーの電気エネルギーへの変換はカルノーのサイクルの制約を受けず、熱機関に比べて高いエネルギー変換効率が期待される。電池は起電反応に係わる化学物質をその系内に含むパワーデバイスである。すなわち、電池では取り出せるエネルギーはその中に包含している。この点で、燃料棒を装置内に保持して発電を行う原子力発電と類似している。

近年の半導体集積技術の進歩によってもたらされた電子機器の発展とその小型化の進展がコードレス化への要求を招き、機器の低消費電力化がこれに拍車をかけ、コードレス電子機器のための電源として電池に対するニーズが高まっている。このようなポータブル電源としてのニーズに応えることができるのは常温作動型の電池である。また、機器の電子化はメモリーバックアップ用として電池の需要を生み出した。

腕時計、電卓などの比較的消費電力の少ない電子機器に対しては一次電池が使用されてきた。通常のマンガン乾電池、水銀電池、銀電池、アルカリ乾電池などの改良が進められ、その高性能化がはかられてきた。さらに、負極に金属リチウム正極にフッ化黒鉛を用いるリチウム一次電池が1973年に民生用リチウム電池として初めて開発され、1975年には正極に二酸化マンガンを用いるリチウム電池が市販されるようになってリチウム一次電池が大量に生産されるようになった。リチウム電池のエネルギー密度が他の電池に比べると飛躍的に高いことがその理由である。

コードレス機器の利便性を経験した消費者は、消費電力の大きい機器に対してもコードレス化を要求するようになった。ビデオムービーのような大きな消費電力の機器に対して一次電池で対応することには無理があり、ニカド電池が用いられてきたが、さらに高性能の二次電池の開発が待たれるようになった。このような背景の下、先ず、負極に水素吸蔵合金、正極にニッケル酸化物を用いるニッケル/金属水素化物二次電池が開発され、さらに高容量のリチウムイオン二次電池が市販されるようになった。

表1に現在市販されている電池の主なものを、図1に一次電池、二次電池の我が国における生産の推移を示す。

一方、エネルギー・環境問題への対処という観点から、電気自動車用電源、電力負荷平準を目指した電力貯蔵などのための大型二次電池の開発が望まれている。この用途に対して表2に示すNa/S電池やレドックスフロー電池、亜鉛/臭素電池などの研究・開発が進められているが⁽¹⁾、ニッケル/金属水素化物電池やリチウム二次電池などの高性能化、大型化が世界の主流になっている。

新型電池の開発では我が国は世界をリードしている。鉛蓄電池を除く二次電池の世界の生産額における我が国のシェアは大きい。ニッケル/金属水素化物電池、リチウムイオン電池の新型電池では我が国が独占的なシェアを占めている。

ここでは個々の電池の性能の現状に力点を置くのではなく、常温作動電池の材料開発の流れを解説する。

2. 電池の構成と特性

電池の放電時には正極(プラス極)では還元反応が、負極

* 京都大学教授；大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻(〒606-01 京都市左京区吉田本町)
Development of Ambient Temperature Batteries; Zempachi Ogumi (Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: batteries, materials for batteries, advanced batteries, nickel-metal-hydride batteries, lithium ion batteries
1996年9月17日受理

図1 日本における各種電池の生産量推移。

表1 主な一次・二次電池とそのエネルギー密度。

電池系	構成			公称電圧 (V)	エネルギー密度 (GJ/m³)
	正極活物質	電解液	負極活物質		
マンガン乾電池	MnO ₂	ZnCl ₂ NH ₄ Cl	Zn	1.5	0.72
アルカリ乾電池	MnO ₂	KOH (ZnO)	Zn	1.5	1.15
酸化銀電池	Ag ₂ O	KOH NaOH	Zn	1.55	1.62
空気電池	O ₂	KOH	Zn	1.4	4.45
フッ化黒鉛 リチウム電池	(CF) _n	LiBF ₄ / γBL	Li	3	1.44
二酸化マンガン リチウム電池	MnO ₂	LiCF ₃ SO ₃ / PC+DME	Li	3	1.44
小型シール 鉛蓄電池	PbO ₂	H ₂ SO ₄	Pb	2	0.27
ニカド電池 標準 高容量	NiOOH	KOH	Cd	1.2	0.36 0.72
ニッケル・水 素蓄電池	NiOOH	KOH	MH(H)	1.2	0.86
バナジウムリチ ウム二次電池	V ₂ O ₅	LiBF ₄ / PC+DME	Li-Al	3	0.50
リチウムイオン 二次電池	LiCoO ₂	LiPF ₆ / EC+DEC	C	4	1.01

表2 電気自動車として可能性のある電池。

電池	エネルギー密度/kJ・kg ⁻¹ (Wh・kg ⁻¹)		出力密度/W・kg ⁻¹ 現状→将来	寿命(サイクル) 現状→将来
	理論値	現状→将来		
密閉鉛	612	126~162(35→ 45)	150→200	400→1000
Ni-Cd	864	180~216(50→ 60)	160→200	500→1000
Ni-Fe	936	180~216(50→ 60)	160→200	800→1000
Ni-Zn	1224	252~306(70→ 85)	160→220	200→ 500
Ni-H ₂	1008	252~288(70→ 80)	170→200	1500→2000
Zn-Br ₂	1548	252~324(70→ 90)	90→120	700→1000
常温 Li	1494	216~432(60→120)	100→120	100→ 500
Na-S	2808	360~432(100→120)	130→150	350→1000
エンジン	43200	1440 (400)	540	50万 km(20年)

[藤田雄耕, 化学工業, 1992(12), p. 69]

(マイナス極)では酸化反応が進行する。すなわち, 正極活物質は酸化剤であり, 負極活物質は還元剤である。

酸化銀電池を例にして電池反応を示す。

上の酸化銀電池の起電力は標準状態で $E = 1.605 \text{ V}$ となる。電気化学反応が Faraday の法則に従うことから, 電池の容量は, 電気化学当量によって決まる。以上の説明から, 電気化学当量が小さく, 酸化還元電位が高い(貴な, 酸化力が強い)正極と, 酸化還元電位が低い(卑な, 還元力が強い)負極を組合せると起電力が大きく, 容量の大きな電池を作製することができる。すなわち, エネルギー密度の大きな電池となる。

電池のエネルギー密度 = 電池の容量 × 電池の起電力

電池の特性を示すものに電池の出力密度がある。

出力 = 電流 × 電圧

電流は電池反応の速度に対応する。一般に, 反応を高速で進行させようとすると, 反応抵抗のためにエネルギーロスを招く。電池反応にもそれは当てはまる。これに相当するのが電池の内部抵抗である。これは, 電池内のオーム抵抗と電池反応自体の反応抵抗より成っている。

3. 電池の構成要素

電池には正極, 負極, イオン伝導体の他に隔膜(セパレーター)が必要である。また, 電池を入れる容器も必要である。このほか, 電池には安全性を確保するために安全弁などが必須となる。電池の構成要素と性能の関係を簡単に説明する。

(1) 電極材料

いくつかの化学物質の電気化学当量と標準単極電位を表3に示す。リチウムが負極として優れていることが分かる。また, 鉄と亜鉛も二次電池の優れた負極材料と成ることが期待

できる。リチウムや亜鉛が二次電池の負極材料として用いられていないのは、主に、充電反応時に金属が樹枝状に析出するためである。

これまで正極にはニッケル酸化物、酸化銀や二酸化マンガンのような酸化物が用いられてきた。これらの正極の電気化学当量は負極に比べると大きい。電池の高性能化のために今後優れた正極の開発が待たれる。

最近開発されたリチウムイオン二次電池の負極には炭素が、正極には層状構造を持つコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムが使用される。詳細は別稿に述べられるが、リチウムイオン二次電池の正極・負極ではともにリチウムイオンの挿入・脱離反応が進行する。このようなトポケミカル反応が可逆的に進行する、すなわち、反応の痕跡を残さないようにに元に戻るとサイクル寿命の長い二次電池ができることになる。実際には原子間距離が変化し、徐々に電極性能の劣化を招く。

電極材料は導電剤、電解液とともに混練されて合剤とされ、これが集電体上に塗布されて電極板となる。合剤中のイオン伝導性、電子伝導性がともに高くそのバランスがとれ、かつ、充放電時の合剤の脱落が起こらないようにされている。

(2) イオン伝導体

電気化学反応はイオン伝導相と電子伝導相の界面で起こる。したがって、電池にはイオン伝導相が不可欠である。一方、このイオン伝導体が電子伝導性を示すと、電池が内部で短絡されたことになり、放置中にも電池は徐々に放電する。すなわち、自己放電が大きくなる。電池に用いられるイオン伝導体には①イオン伝導度が高い、②電子伝導度が非常に低い、③電気化学的に安定、④熱的、化学的に安定、⑤毒性がない、⑥環境適合性、⑦安価、などの性質が要求される。

常温作動型の電池にはほとんど水溶液、それもアルカリ水溶液が用いられてきた。硫酸水溶液を用いる鉛電池は例外的である。水溶液を電解液にする場合には水の分解が起こるの

で強い酸化剤、還元剤を用いることができない。したがって、リチウム電池には現在炭酸エステル系の有機溶媒に溶解しやすい電解質を溶かした溶液が用いられる。また、ポリマー電解質や無機の固体電解質も実用を目指して研究開発が進められている。これらのイオン伝導体の導電率を図2に示す⁽²⁾。

水溶液を用いる電池では過充電の時に水の分解が起こって水素と酸素が発生する。これを活物質に吸収させたり、再結合によって水に戻すなどして耐過充電性を上げている。リチウム電池でもこのようなことができればよいが、反応が複雑であり、展望は開けていない。特に、過充電時の正極での反応を抑制するために、フェロセン化合物を溶存させるケミカルシャトルの考えが提案されているが、成功しているとは言えない⁽³⁾。リチウムに対して安定な有機溶媒は期待できないので、反応生成物が負極を覆ってそれ以上の反応を極めて遅くするように抑制している。リチウム一次電池の保存性能がよいのはこの保護被膜の高い安定性に依存している。

図2 種々の電解質の導電率と作動温度の範囲。

表3 電池活物質の電気化学当量と標準電極電位。

負極活物質	単位電気量 あたりの質量 (kg/MC)	単位電気量 あたりの体積 (L/MC)	電位* (V)	正極活物質	単位電気量 あたりの質量 (kg/MC)	単位電気量 あたりの体積 (L/MC)	電位* (V)
Li(固)	0.0719	0.1347	-3.040	(CF) _n (固)	0.3214	0.1086	
Al(固)	0.0933	0.0344	-1.68	CuO(固)	0.4122	0.0653	0.558
Mg(固)	0.1258	0.0722	-2.37	AgO(固)	0.6417	0.0858	0.607
Na(液)	0.2383	0.2564	-2.714	MnO ₂ (固)	0.9011	0.1792	1.23
Fe(固)	0.2894	0.0369	-0.44	NiOOH(固)	0.9506	0.1367	0.49
Zn(固)	0.3389	0.0475	-0.763	Ag ₂ O(固)	1.2006	0.1667	0.342
Cd(固)	0.5825	0.0675	-0.403	PbO ₂ (固)	1.2392	0.1322	1.685 (PbSO ₄)
Pb(固)	1.0739	0.0947	{ -0.126 (Pb ²⁺) -0.355 (PbSO ₄)	SOCl ₂ (液)	0.4622	0.2822	
H ₂ (気)	0.0106	128.0555	0.000	O ₂ (気)	0.0828	63.3333	1.23 (0.401)

注) 1 kg/10⁶ C=3.6 g/Ah, 1 L/10⁶ C=1×10⁻³ m³/10⁶ C=3.6 cm³/Ah
(気体は 298 K, 0.1 MPa の状態で示す) (a_{M+}=1 または a_{OH-}=1 とした値)

リチウム電池が開発され、安全性と加工性の両面から固体電解質が注目されている。しかし、ポリマー電解質、ガラスを含む無機固体電解質のいずれもイオン伝導度が0.1 S/mを越すことは難しい。ポリマー電解質では溶媒を添加したゲルを用いる方向に進んでいる。リン酸リチウムを含む硫化物ガラスで0.1 S/mを達成した例があり、その発展が期待される⁽⁴⁾。

電池のイオン伝導相には原理的に厚さは要求されない。したがって、イオン伝導相は薄い方がよい。

(3) セパレーター

正極と負極が直接接触するのを避けるために電池には通常セパレーターが用いられる。セパレーターは内部抵抗の過度な増大を招かないように工夫がなされている。最近の新型二次電池の開発でも、セパレーターはキーマテリアルの一つである。ニカド電池では厚さ150 μm 程のポリアミド系やポリプロピレン(PP)の多孔性不織布などが使用されている。ニッケル/金属水素化物電池の場合にも同様に、厚さ120～150 μm のPP膜などが用いられる。リチウムイオン二次電池では厚さ25～50 μm のポリエチレン(PE)やPPの多孔性膜が用いられる。直径が18 mm程度の電池では、ニカド電池やニッケル/金属水素化物電池では長さ30 cm程度の長さのセパレーターが正極側と負極側に2枚用いられている。これに比べて、リチウムイオン電池の場合には、倍以上の長さのセパレータが用いられる。これは、リチウムイオン電池の電極合剤厚さが非常に薄いことによる。

リチウムイオン電池のセパレータには大変重要な役割が課されている。リチウムイオン二次電池の充放電時に温度が上がると383～403 KでPEの多孔膜が部分的に溶融してその孔をふさぎ、それ以上充放電できなくする。これによって電池の暴走による事故を防いでいる。

今後の開発が待たれるリチウム金属負極を用いる二次電池の開発においても、セパレーターは要素材料として重要な役割を果たすことになるであろう。

4. 一次電池の進歩

各種の機器に用いられる一次電池には円筒型、ボタン型など様々な形状、大きさのものがあがるが、世界的に規格化が進んでいる。一次電池は長時間保存されることも多いので使用まで電池の容量が低下しないように自己放電の低いことが要求される。

現在市販されている一次電池の代表はマンガン乾電池である。二酸化マンガンは正極に、亜鉛を負極に電解液には塩化アンモニウムを含む塩化亜鉛水溶液を用いる。このマンガン乾電池は世界で年間150億個程度生産されている。マンガン乾電池の電解液を水酸化カリウムにしたものがアルカリ乾電池である。アルカリ乾電池の方が高容量で大きな出力が得られるので乾電池の中で占める割合(アルカリ化率)が高くなる

方向にある。マンガン乾電池やアルカリ乾電池の近年の最も大きな進歩は無水銀化である。負極に使う亜鉛の特性を發揮・維持させるために少量の水銀が添加されてきた。環境への配慮から、この水銀をなくすための研究が我が国で1970年代よりなされ、1990年には先ずマンガン乾電池、1994年にはアルカリ乾電池が無水銀化された。

亜鉛を負極に用いる電池に空気亜鉛電池がある。これは、空気を正極活物質としているので大きな電池容量が得られる。しかし、使用開始後の保存が難しく、連続使用が前提となっている。この電池の保存性が改良されれば極めて優れた電池となる。

後述する二次電池の場合も含めて、電池の残存容量を知ることが望まれるが、それは容易ではない。電池の電圧から残存容量を推定することが行われるが、酸化銀電池のように電圧が平坦であると、それも難しい。電池の残存容量を知る簡便な方法の開発は多くの電池に共通の課題である。

負極にリチウムを用いるリチウム電池は高電圧、高エネルギー密度である。電解液には主としてカーボネート系などの非水電解液が用いられる。リチウム一次電池は自己放電が小さく、長期保存・使用ができるのでメモリーバックアップなどに用いられている。

5. 二次電池の進歩

二次電池に対するニーズが高まり、その生産量は近年大幅に増大している。図3にニカド電池、ニッケル/金属水素化物電池、リチウムイオン電池の市場予測を示すが、特にニッケル/金属水素化物電池、リチウムイオン電池の市場の拡大は急速である。

充放電を繰り返す二次電池には高い可逆性が要求されるのでその製作は一次電池に比べて難しい。また、エネルギー密

図3 小型二次電池の応用市場と予測。

図4 各種二次電池のエネルギー密度。

度は一般に一次電池に比べて低くなる。図4に各種二次電池のエネルギー密度を示す。

(1) 鉛蓄電池

鉛蓄電池は自動車用バッテリーとして用いられるのでなじみが深い。100年を越す歴史を持つ鉛蓄電池であるが、サイクル寿命とエネルギー密度の向上を目指して高性能化が進められてきた。硫酸をゲル化させた密閉型鉛蓄電池が製造されるようになり、大きな進歩を遂げた。

(2) ニカド電池

正極にニッケル酸化物、負極にカドミウム、電解液にアルカリ水溶液を用いるニカド電池は鉛蓄電池に比べて軽量であり、また、高エネルギー密度、高出力の電池となる。ニカド電池のエネルギー密度は1980年前半では288 MJ/m³程度であったが、1995年には倍以上の720 MJ/m³(200 Wh/L), 234 kJ/kg(65 Wh/Kg)に達している。しかし、カドミウムの資源的な制約と環境に対する問題が指摘されているのは衆知の通りであり、今後の大きい伸びは期待できない。

(3) ニッケル/金属水素化物電池

ニカド電池のカドミウムの代わりに水素吸蔵合金を用いる電池が1990年に市販されるようになった。この電池はニカド電池と極めてよく似た特性を示すので、ニカド電池に対して増大するニーズを満たしている。ニカド電池に比べて、1.3~2倍程度の容量エネルギー密度が可能であり、更なる性能向上が図られている。高速充電受入性などの解決すべき問題が残されているが、ポータブル電子機器のための小型二次電池以外に、電気自動車用や電力貯蔵用の電源としての大型電池の研究開発が積極的に進められている。現在我が国が世界の大半を生産しているが、今後、大きな市場の拡大が期待されている。

(4) リチウム二次電池

リチウムを負極に用いる二次電池は理想の電池である。1985年にカナダの企業からリチウム金属を負極とする二次電池が発売されたが、トラブルを起こし、その後生産されなくなった。

その後、研究開発が進められ、負極にリチウム合金などを用いるいくつかの種類の小型のリチウム二次電池が市販され

図5 S社製リチウムイオン二次電池US18650の放電負荷特性。

るようになった。

正極、負極の反応にトポケミカル反応を利用するリチウムイオン二次電池が1990年に発表された。この電池は作動電圧が3.6~3.7 Vと高く、急速充電ができ、自己放電が少なく、エネルギー密度が288 kJ/kg以上と高く、充放電効率が高く、これまでの二次電池の特性をはるかに凌駕する理想に近い大きな可能性を秘めた電池である。リチウムイオン二次電池は正極、負極、イオン伝導性材料に極めて多様性があり、高性能化の余地が多く残されている。高性能リチウムイオン電池の開発を目指して世界中で研究開発が進められている。リチウムイオン電池には現在、負極に各種炭素材料、正極にコバルト酸リチウム、炭酸エステル系の電解液が使用されている。北米、欧州ではポリマー電解質を用いるリチウム二次電池の開発に資金が投入されている。また、無機の固体電解質の研究も盛んである。安全性などを含めた高性能の電池の開発は遠いことではない。

リチウムイオン二次電池の詳細については別稿に譲るが、その放電負荷特性を図5に示す。従来の高性能電池に比べて多くの点で優れている。

6. おわりに

電池技術の中心はこれまでアセンブリ技術であった、しかし、ハイテク電池の出現は、電池の高性能化には材料の研究開発から進むことを要求するようになった。

ハイテク電池といわれるニッケル/金属水素化物電池、リチウムイオン電池の製造は現在日本がほぼ独占状態にある。今後もこの優位を続けるためには、材料に関する基礎研究を含む幅広い技術の交流と集積が望まれている。

文 献

- (1) 藤田雄耕：化学工業，1992(12)，p. 69.
- (2) 竹原善一郎：電池—その化学と材料，大日本図書，(1988)，p. 165.
- (3) K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. B. Willstaedt: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 1856.
- (4) S. Kondo and K. Takeda: Solid State Ionics, **53/56**(1992), 1883.