

電池用材料の開発

古川 修弘*・野上 光造*²

Nobuhiro FURUKAWA and Mitsuzo NOGAMI

Development of Materials for Batteries

1 まえがき

電池を構成する材料としては、電極材料のほかにも、正負極を分離するセパレータ、電解液、電池罐等多種の材料があるが、本稿では電極材料を中心に述べる。

電極材料は、正極材料と負極材料に区分され、正極材料は、酸化剤、負極材料は還元剤と考えることができる。正極材料には主に酸化数の高い金属酸化物が用いられ、負極材料には、鉛、亜鉛、カドミウム、リチウム等の標準電極電位が卑な材料が用いられる。もちろん鉄も負極材料にすることは可能である。また最近では、水素吸蔵合金を用い水素を活物質とする電池(ニッケル-水素電池)も注目されている。

湿状態での鉄の腐食に局部電池反応が関与するという点では、電池との類似点があると言える。防食の技術は、アノード反応(鉄の溶解反応)、カソード反応(酸素の還元、水素の発生等)の少なくとも一方の反応を抑制する対策が講じられているが、電池技術はどちらの反応も大きく、しかもとぎれることなく進行させる工夫を行っている。この点鉄鋼材料の防食と電池材料はまさに正反対の発想である。また、視点を変えると電池材料はエネルギー貯蔵媒体であることから酸化力あるいは還元力とともに容量密度が重要視され、さらに二次電池(充電できる電池)の場合は可逆性という課題が加わってくる。

鉄は、工業製品、産業用のみならず非常に広範囲に用いられ、その多くは物の骨格としての働きをしていると思われる。電池は機器に用いられる場合の働きとしては、よく心臓にたとえられ、頭脳にたとえられる半導体、顔にたとえられる液晶とともに、コードレス機器を支える三大キーテクノロジーとみなされている。

以下、当社が開発している電池系を中心に、エネルギー

貯蔵媒体としての電池材料と、心臓としての電池について述べる。

2 電池の発明から現在に至るまで

電池は今から約2000年前のペルシャ時代に既に存在していた¹⁾とも言われているが、記録は定かではない。歴史に電池が登場するのは、近代に入った1800年頃イタリアのボルタが発明した「ボルタ電池¹⁾」が最初である。その後、1866年にはフランスのルクランシェが正極活物質に二酸化マンガ、負極活物質に亜鉛、電解液に塩化アンモニウム水溶液を用いた「ルクランシェ電池¹⁾」を発明した。この電池は現在のマンガン乾電池の母体となっている。

二次電池としては、1859年にフランスのプランテが正極板に二酸化鉛、負極板にスポンジ状鉛を用いた電池¹⁾を発明したのが最初であり、現在の鉛蓄電池の母体となっている。また、アルカリ性水溶液を電解液とする二次電池として、1901年にエジソンにより正極にオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)、負極に鉄粉を用いる「エジソン電池」(ニッケル-鉄電池¹⁾)が発明された。1902年にユングナーにより負極にカドミウムを用いた「ユングナー電池」(ニッケル-カドミウム電池¹⁾)が発明されている。

今から100年以上も前に発明され、その後、技術改良を重ねてきたマンガン乾電池や鉛蓄電池が長年にわたって一次電池、二次電池の主流として活躍してきたのであるが、近年に至って次々と新型電池が開発、実用化され、電池の世界も様変わりしようとしている。

新型の電池を出現させてきた原動力は、エレクトロニクスの進歩によってもたらされたコードレス機器の普及である。これらの電源の主役になっていくアルカリ二次電池とリチウム電池を中心に以下に詳しく述べる。

平成5年12月14日受付 平成6年3月4日受理 (Received on Dec. 14, 1993; Accepted on Mar. 4, 1994) (依頼展望)

* 三洋電機(株)ソフトエナジー事業本部トワイセル事業推進部長 (Soft Energy Business Headquarters, SANYO Electric Co., LTD., 139-32 Toyohisa Matsushige Itanogun Tokushima 771-02)

* 三洋電機(株)研究開発本部主管研究員 (R&D Headquarters, SANYO Electric CO., LTD., 1-18-13 Hashiridani Hirakata 573)

Key words: batteries; electrode material; alkaline secondary batteries; nickel-cadmium batteries; nickel-metal hydride batteries; lithium ion batteries.

3 コードレス時代とともに伸びる アルカリ二次電池

アルカリ水溶液を電解液とする電池を総称してアルカリ二次電池と呼ぶが、最近まではアルカリ二次電池はニッケル-カドミウム電池と言い換えても良いくらい、ニッケル-カドミウム電池しか普及していなかった。このニッケル-カドミウム電池は特に密閉型のものは、①完全密閉で取扱が容易、②充電により何百回も使用可能、③放電したまま放置しておいても充電すれば容易に元に戻って使用可能

になる、④大電流での充放電が可能等、鉛蓄電池を凌ぐ利点が数多くあり、エネルギー密度も鉛蓄電池より大きいことから、コードレス機器の発達とともに大変な勢いで伸びてきた。特に1980年代に入ってから、年率約10%の伸びで生産が拡大し、現在では日本国内だけでも年間8億個を生産するに至っている。

図1にニッケル-カドミウム電池の外観を、表1に用途分野を示す。実に多くの分野に使われていることがわかる。それとともに各種専用電池が開発されている。これはニッケル-カドミウム電池しか民生用電池の分野に使える電池

表1 ニッケル-カドミウム電池の用途

用途	タイプ						
	一般用 (標準タイプ)	高容量用 (Eタイプ)	急速充電用 (Rタイプ)	高温用 (Hタイプ)	耐熱用 (Kタイプ)	メモリーバックアップ用 (Sタイプ)	カドニカスリム (KFタイプ)
家電機器	缶切り・クリーナー・ミキサー	●					
	カミソリ・歯ブラシ	●	●	●			●
	電子レンジ・冷蔵庫					●	
映像機器	ポータブルTV	●					●
	ポータブルVTR		●	●			
	CDプレイヤー		●				●
	TV・VTR					●	
通信機器	ポケットベル コードレステレホン	●					●
	トランシーバー	●	●	●			●
	セルラーテレホン	●	●	●			●
	業務用トランシーバー	●	●	●		●	●
	電話交換機					●	
電動工具	半田ごて・芝刈機 ドリル・ドライバー・研磨器 丸のこ・ジグソー	●		●			
模型玩具	ミニカー	●					
	ラジコン	●		●			
OA関連機器	プリンター・ワープロ	●	●			●	●
	タイプライター	●	●			●	●
	ポータブルコンピュータ	●	●				●
	端末機	●				●	●
	コンピュータ・コピーマシン					●	
防災・照明用具	サーチライト・撮影用照明	●	●	●			
	フラッシュライト	●		●			
	非常照明・誘導灯				●		
	自動車警報機器					●	
その他	乾電池使用機器	●					●
	測定器・メタル検知器	●	●			●	
	電動ハサミ(業務用) ハンディングマシン			●			
	ロボット・無停電システム				●		●
医療機器・太陽電池の併用機器	●		●		●		
	電子制御回路 半導体メモリー保持電源					●	



図1 ニッケル—カドミウム電池(三洋電機(株))

がなかったことを反映していると考えられる。ところが現在この状況は変わりつつある。その要因は大きく分けて3つあると考えられる。

ひとつは、負極材料のカドミウムの資源的な問題³⁾である。前述のようにニッケル—カドミウム電池の生産が飛躍的に増えたため、世界のカドミウム生産量の半分以上が電池材料として使用されるに至っている。一方、カドミウムは亜鉛の副産物として産出し、その量も亜鉛の生産量に支配されているため、大きく増えることはなく、新たな材料が望まれている。

もうひとつは、電池の高エネルギー密度化指向が以前にも増して強くなったことである。これは各種電子機器が部品の小型化により、機器全体が小型化されているが、その割合に対して消費電力の低減はそれ程なされなかったことによる。そうすると機器に占める電源の割合は目立って大きくなり、コードレス機器をさらに軽量化するためには、電池の高エネルギー密度化が不可欠になってきた。もちろんニッケル—カドミウム電池の高エネルギー密度化は、電池メーカーが熱心に取り組んできた課題である。一例としてVTR用ニッケル—カドミウム電池のエネルギー密度の推移を図2⁴⁾に示す。電池のエネルギー密度は1985年からの5年間で約2倍に向上した。しかし、それでも満足されることなく、さらに高エネルギー密度の新型二次電池が望まれる状況が続いている。

ニッケル—カドミウム電池に続く新型アルカリ二次電池としてニッケル—水素電池が出現するに至った3点めの要因は上記の背景に添えるように、新素材である水素吸蔵合金を電池用として使うための技術開発がなされた^{5)~7)}ことである。

水素吸蔵合金電極の反応は、図3に示すように電極表面での反応と水素の吸蔵放出から成り立っている。この時に吸蔵される水素は放電反応に使われるもので、その密度は図4に示すように高圧ポンペの水素はおろか液体水素より大きい、驚くべき吸蔵量である。これが高エネルギー密度電池の構成が可能なる理由である。この水素吸蔵合金は、1960年代に発見された新素材である⁸⁾。その外観を図5に示す。当初よりアルカリ蓄電池用負極材料としても期待が集まったが、アルカリ電解液中で、電気化学的に大量の水素が吸蔵放出でき、その反応速度が大きく、しかも充放電サイクル寿命の長い材料の開発が課題となっていた。

水素吸蔵合金は、その構成元素により、アルカリ土類系、

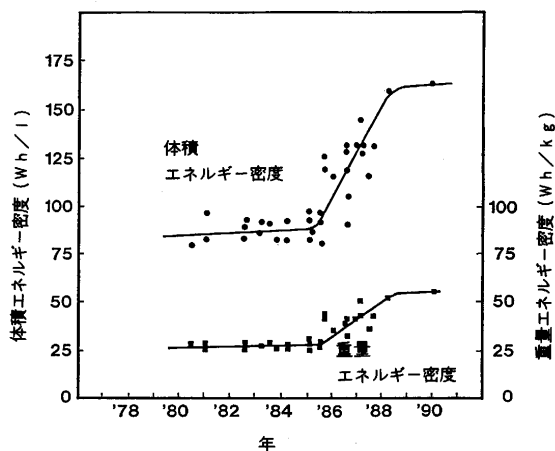


図2 VTR用ニッケル—カドミウム電池のエネルギー密度の変化

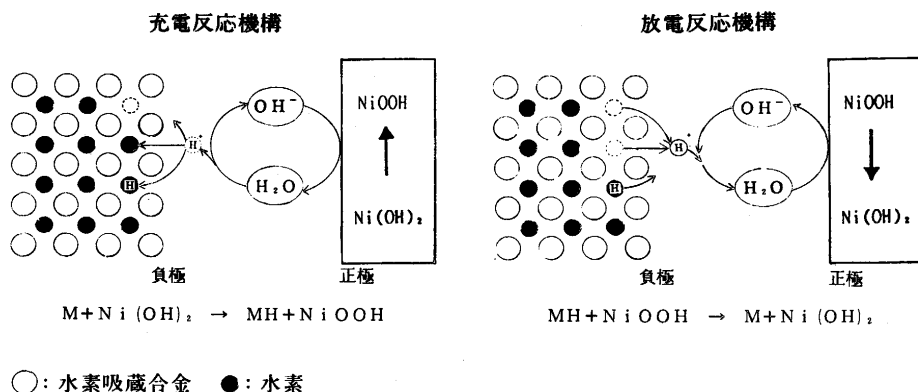


図3 ニッケル—水素電池(水素吸蔵合金電極)の反応機構

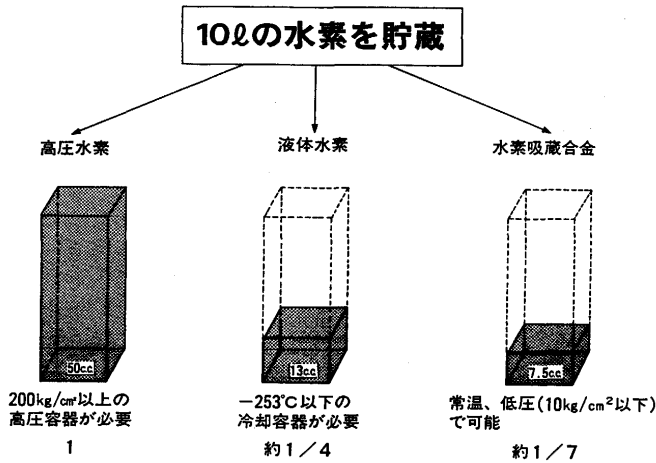


図4 水素吸蔵合金中の水素の密度(高压ボンベ, 液体水素との比較)

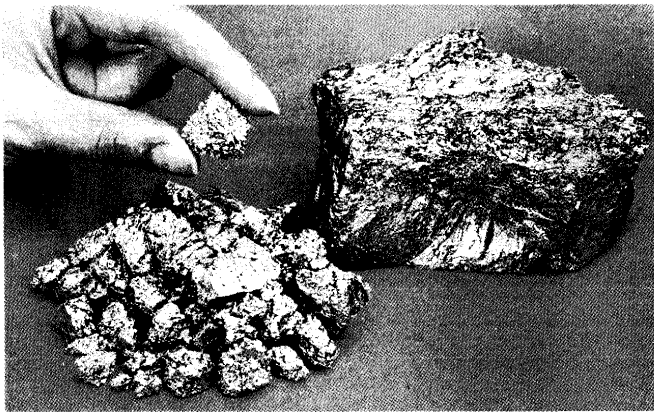


図5 電池用水素吸蔵合金

希土類系, チタン—ジルコニウム系等に大別できる。日本では二次電池用としては主に多成分化した希土類—ニッケル系合金が用いられている。

希土類—ニッケル系合金は, LaNi_5 に代表される。 LaNi_5 は電気化学反応の触媒として優れ, しかも水素の吸蔵量も多い。ところが充放電を繰り返すと図6に示すように微粉化して劣化するという問題点があった。この欠点を改善するために LaNi_5 を多成分化する検討が行われた。概ね希土類

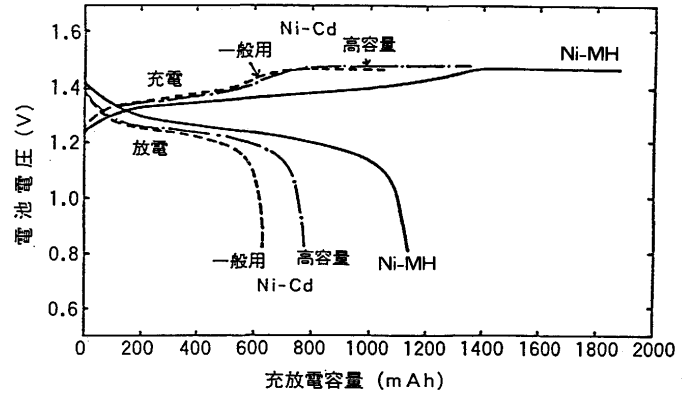


図7 ニッケル—水素電池とニッケル—カドミウム電池の充放電特性の比較(単三形)

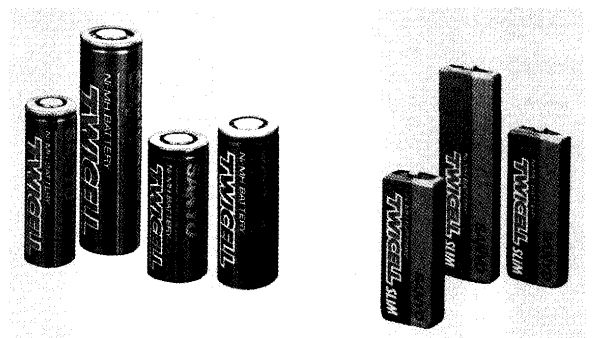


図8 ニッケル—水素電池(三洋電機(株))

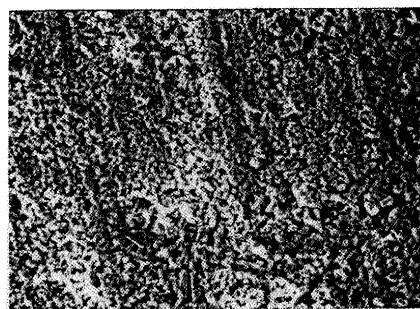
—ニッケル系合金は, 電極反応の触媒能に関しては LaNi_5 のLa, Niを同じ結晶構造を維持できる他の元素で一部置換しても類似の特性が得られる特徴をもつ。そこで高容量を維持しつつ高耐食性(微粉化しにくい)合金が検討された結果, $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_5$ が優れていることが見出された⁷⁹⁾。希土類—ニッケル系合金を採用している電池メーカーは各成分元素の構成比は若干異なるものの, 全てこの系の合金を用いているようである。

ニッケル—水素電池とニッケル—カドミウム電池の充放電特性の比較を図7⁷⁾に示す。ニッケル—水素電池は標準タイプのニッケル—カドミウム電池の約1.8倍, 高容量タイプ



20 μm

サイクル前



20 μm

サイクル後

図6 LaNi_5 電極のSEM写真(サイクル前とサイクル後)

表2 ニッケル—水素電池の定格

品番	TWICELL				TWICELL SLIM		
	HR-AA	HR-4/3A	HR-4/5A	HR-A	HF-B1	HF-B2	HF-A1
電圧 (V)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
容量 (mAh)*	1,200	2,500	1,650	1,900	600	850	850
急速充電	電流 (mA)	1,200	2,500	1,650	600	850	850
	時間 (h)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
外形寸法 (mm) (チューブを含む)							
直径 (D)	14.2	17.0	17.0	17.0	W17.0 H48.0	W17.0 H48.0	W17.0 H67.0
高さ (H)	50.0	67.0	43.0	50.0	T 6.1	T 8.3	T 6.1
重量 (約g)	26	51	30	35	17	24	24

*0.2C放電時の平均容量

のニッケル—カドミウム電池の約1.5倍の高容量である。充放電サイクル特性、保存特性等ニッケル—カドミウム電池と類似し、作動電圧も同等であるため、ニッケル—カドミウム電池と互換性があることも大きな利点のひとつとなっている。

図8に三洋電機製ニッケル—水素電池の外観を表2にその定格を示す。これらの電池は電源の高エネルギー密度化指向の強い機器を中心に用途が広がり、急激な需要増加に対応しているのが現状である。今後、さらに普及拡大を続けるためには、一層の高性能化に関する検討が必要と考える。

4 将来性の高いリチウム電池

リチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目され、研究開発が活発になされてきた。リチウム電池には放電のみが可能なリチウム一次電池と充電可能なリチウム二次電池がある。以下、それらの開発状況について述べる。

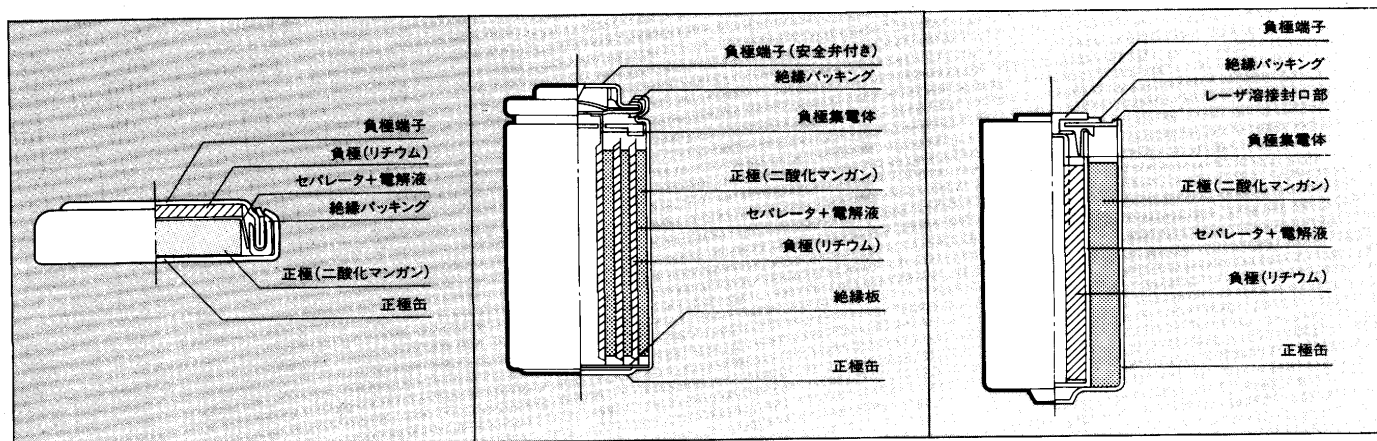
リチウム一次電池は、種々の一次電池の中で最も新しい電池系の一つである。多くの一次電池がいずれも負極活物質として亜鉛を用いているのに対してリチウムを用いる点

が特徴である。リチウムは水と激しく反応するため非水系の電解質を用いる必要があり、これと非水系電解液中で良好な電極特性を示す正極活物質と組み合わせて電池が構成されている。リチウムは金属の中で最も低い電極電位を示し、単位重量当りの放電容量が3.86Ah/gと大きいため、他の電池にない高電圧・高エネルギー密度の電池を構成することができる。このため1970年代半ばに相次いで開発された二酸化マンガン—リチウム電池²⁾やフッ化黒鉛—リチウム電池²⁾は、一次電池の世界に新たな展望をもたらすものであった。また、塩化チオニルなどの液体活物質を用いた電池も開発されている²⁾。

これらのリチウム一次電池は高電圧、高エネルギー密度であるだけでなく①作動温度範囲が広い、②保存特性に優れる、③耐漏液性が良い、などの優れた特徴を持つ。

なかでも二酸化マンガン—リチウム電池は高出力が得られ、信頼性にも優れることからリチウム一次電池の中で民生用として最も広く普及している。二酸化マンガンは放電特性、保存特性が劣るため実用化は困難と言われていたが、熱処理で二酸化マンガンの結晶構造を変化させることにより放電特性、保存特性が改良され、実用化された¹⁰⁾¹¹⁾。

二酸化マンガン—リチウム電池の形状、構造を図9に示

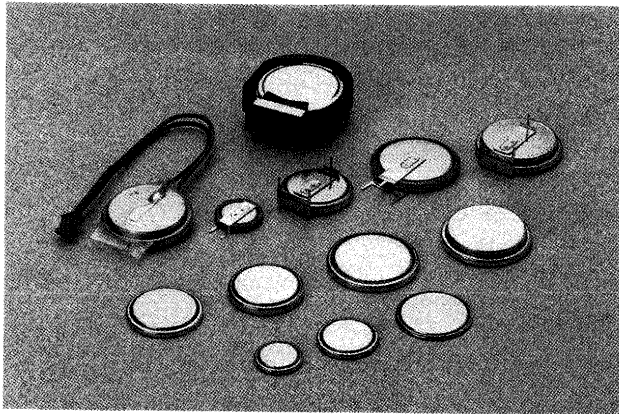


(扁平形)

(円筒形スパイラル構造)

(円筒形インサイドアウト構造)

図9 MnO₂-Li電池の形状、構造

図10 扁平形 MnO_2 -Li電池(三洋電機(株))

す。扁平形電池は時計、電卓、メモリーのバックアップなどに使用されている(図10)。円筒形電池には図9に示すように、薄型の正極とリチウム極をセパレータを介して巻き取ったスパイラル構造と、正極を外周、リチウム極を内部に分離したインサイドアウト構造がある。

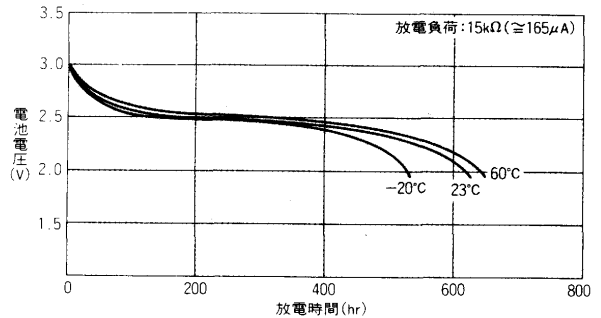
スパイラル構造の円筒形電池は電極面積が大きく、大電流を取り出すことが可能で、全自動カメラ、自動水栓、メータ用などに使用される。インサイドアウト構造の円筒形電池は活物質の充填量が多く、高容量である。さらに罐の口をレーザーで溶接して封口することにより密閉性を高め、10年という機器とほぼ同等の寿命を持つ。高容量で寿命が長い特徴を生かし、複写機、ファクシミリ、タイプライターなどのOA(オフィス・オートメーション)機器や通信機、計測機などのメモリーバックアップ用に広く用いられる。

高エネルギー密度が期待されるため、これまで夢の電池と言われてきたリチウム二次電池についても研究開発が活発に行われ、いよいよ本格的な実用化、商品化の段階に入ってきた。

リチウム二次電池は、①電池電圧が約3Vと高く、高エネルギー密度である、②使用温度範囲が広い、③保存特性に優れるなどの優れた特徴をもっている。近年、高容量の扁平形リチウム二次電池として、リチウム含有二酸化マンガン—リチウム・アルミニウム合金電池(三洋電機)、五酸化

表3 種々扁平形Li二次電池

メーカー	品番	正極	負極	電解液
三洋電機	ML	含Li- MnO_2	Li-Al	有機系
	CL	カーボン	Li-Wood	有機系
松下電池工業	VL	V_2O_5	Li-Al	有機系
	VN	V_2O_5	Nb化合物	有機系
ブリヂストン, セイコー電子部品	AL	ポリアニリン	Li-Al	有機系
富士電気化学	ML	MnO_2	Li-Al	有機系
東芝電池, (三菱油化)	VG	a- V_2O_5	Li-(LGH)	有機系
日立マクセル	ML	MnO_2	Li-Al	有機系
鐘紡, セイコー電子部品	SC	ポリアセン	ポリアセン	有機系

図11 扁平形Li含有 MnO_2 -Li・Al電池(ML2430)の放電特性

バナジウム—リチウム・アルミニウム合金電池(松下電池工業)が開発されたほか、各社が種々の電池系を開発中である。表3に実用化、あるいは開発中の種々扁平形リチウム二次電池を示す。

リチウム一次電池の負極材料としてはリチウム金属が用いられているが、リチウム二次電池ではリチウム合金、炭素材料等も用いられている。

図11¹²⁾に三洋電機が開発した扁平形リチウム含有二酸化マンガン—リチウム・アルミニウム電池(ML2430)の放電特性を示す。二酸化マンガんにリチウムを含有させ、結晶構造を変化させることによって優れた充放電特性を可能にし、扁平形電池としては最大の160Wh/lの高エネルギー密度が得られている。扁平形のリチウム二次電池は現在主としてメモリーバックアップ用電源として用いられており、今後電子機器の小型化、メンテナンスフリー化を可能にしているものと思われる。

また最近では、扁平形電池の開発に続いて円筒形のリチウム二次電池の開発が活発化している。これはアルカリ二次電池よりさらに高エネルギー密度が望めるリチウム二次電池の円筒化が切望され、注目されているためである。

負極材料として金属リチウムを用いると充電時に電解液中のリチウムイオンがリチウム金属として負極の金属リチウムに析出する。この析出反応が均一には起こらず活性な樹枝状結晶(デンドライト)が生成するため、電解液との反応が生じたり、内部短絡を引き起こす等の問題があった。この対策としてリチウムイオンの吸蔵放出が可能な炭素材料を用いた電池が発表されている¹³⁾。正極材料としては高電圧が得られるコバルト酸化物、ニッケル酸化物等が検討されている^{14)~16)}。現在既に重量エネルギー密度ではニッケル—水素電池を凌ぐ円筒形電池が開発されている。さらに各社が負極に炭素材料を用いたリチウム二次電池の開発を活発に行っており、今後高エネルギー密度化が図られ、体積エネルギー密度もニッケル—水素電池を上回るものが出現すると思われる。

この種の電池の開発に関しては、炭素材料の開発が特に重要なポイントとなっている。炭素材料には多くの種類があるが、種々炭素材料の中で高結晶性の天然黒鉛が特に大

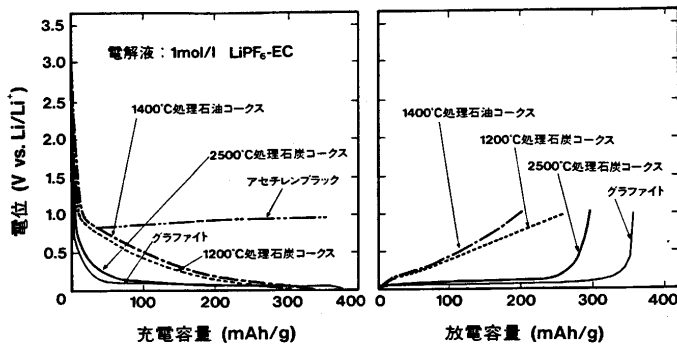


図12 種々炭素材料の充放電特性

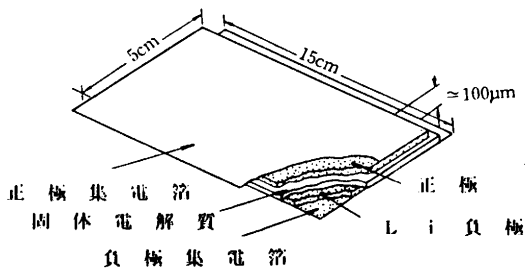


図13 薄型固体電解質電池の構成図

きな放電容量を示すことが見出された¹⁷⁾。図12¹⁸⁾に種々炭素材料の充放電特性を示す。炭素材料の改良による高エネルギー密度化や高信頼性化が進めばリチウム二次電池にはさらに新たな用途が開拓され、今後需要は大きく伸びてゆくと予想される。

また将来はエネルギー有効利用、環境保護の観点から電気自動車用や電力使用量のピークカット用などの大容量電源として二次電池の必要性が高まると予想される。このような用途へも高エネルギー密度のリチウム二次電池の応用が期待され、国家プロジェクトでも大型のリチウム二次電池の開発が進められている¹⁹⁾。

5 電池の概念を変えるポリマー電池、固体電池

ポリマー電池は電極材料として導電性高分子材料を用いる点でユニークであり、従来の二次電池では不可能な薄型あるいは柔軟性のある、しかも高電圧で環境適合性のある二次電池が可能であることから注目されている。

また、固体電解質を用いた二次電池も将来の二次電池として期待されている。一般の電池は電解液をセパレータに含浸させて用いられるが、固体電解質はそれ自体が電解質

の機能とセパレータの機能を兼ね、コンパクト化、超薄型化が可能である。また漏液の問題もないため信頼性が高い。現状では、固体電解質は液体の電解質と比べて導電率が著しく低いことが実用化への大きな問題点となっているが、高導電性で安定性の高い材料が開発されれば、図13のように従来の電池の概念を変えるような薄型二次電池の構成が可能であり、実用化が期待されている。今後は導電性ポリマーや固体電解質といった新材料の開発もますます活発化することが予想される。

6 むすび

以上、当社が関係している新型二次電池の分野を中心に電池材料の開発の動向について述べた。機器の心臓である電池の需要拡大は近未来的には利便性の追求に不可欠であり、さらに将来的にはクリーンエネルギーシステムを構築するための重要技術のひとつに挙げられている。それとともに、高性能化と多様化に対応していかなければならないのは言うまでもない。そういう意味で、新規な電池材料の開発は永遠に継承されていくテーマなのかもしれない。

文 献

- 1) 電池ハンドブック (吉沢四郎監修), (1980) [電気書院]
- 2) 古川修弘: 電池便覧 (松田好晴, 竹沢善一郎編修), (1990) [丸善]
- 3) 鋳業便覧 (資源エネルギー庁長官官房鋳業課監修), (1992), p.88
- 4) 古川修弘: 新素材 No.4 (1993), p.64
- 5) 古川修弘, 野上光造: 第30回電池討論会要旨集, (1989), p.179
- 6) 岩倉千秋, 境 哲男, 石川 博: 化学と工業, 48 (1989), p.248
- 7) 古川修弘, 盛岡勇次, 石倉良和, 野上光造: 電気化学, 61 (1993), p.977
- 8) J.H.N.van Vucht, F.A.Kuijpers and H.C.A.M.Bruning: Philips Res. Repts, 25 (1970), p.133
- 9) 古川修弘, 野上光造, 田所幹朗, 木本 衛, 近野義人, 伊勢忠司: 電気化学, 61 (1993), p.1088
- 10) 池田宏之助, 斎藤俊彦, 田村英雄: 電気化学, 45 (1977), p.314
- 11) 池田宏之助, 上野修一, 斎藤俊彦, 中井戸繁博, 田村英雄: 電気化学, 45 (1977), p.391
- 12) 三洋電機リチウム電池カタログ
- 13) 永浦 亨: 電池技術委員会資料2-7, (1990)
- 14) 塚本 寿, 吉田浩明, 水谷 実, 山地正矩: 第57回電気化学協会大会講演要旨集 (電気化学協会編), (1990), p.251
- 15) J.R.Dahn, U.von Sacken and R.Fong: 178th Electrochemical Society Meeting, Extended Abstracts, Vol. 90-2, (1990), p.66
- 16) 黒河宏史, 能間俊之, 高橋昌利, 西尾晃治, 斎藤俊彦: 第60回電気化学協会大会講演要旨集 (電気化学協会編), (1993), p.175
- 17) 藤本正久, 能間俊之, 高橋昌利, 西尾晃治, 斎藤俊彦: 電池技術, 5 (1993), p.109
- 18) 斎藤俊彦: 新素材No.4 (1993), p.54
- 19) 石川力雄, 安藤 壽, 狭間徳一, 古田重信: 第34回電池討論会講演要旨集, (1993), p.201