



二次電池の現状と開発動向

米 津 育 郎*

Progress of advanced secondary batteries

Key Words : battery, secondary battery, lithium battery, nickel-metal hydride battery, energy conversion

1. はじめに

電池には多くの種類があるが、携帯電話やノートパソコンの電源には、小型二次電池が使用されている。いまや携帯電話やノートパソコンは、生活のシーンの中で欠かせないものとなっていることはいうまでもない。高度情報化社会の到来とともに、いつでもどこでも誰とでも、通信網でつながれているユビキタス社会は夢ではなくなり、人々の生活をより快適な、豊かなものにしていくであろう。いたるところで通信できるためには、いたるところに高性能なエネルギー源が必要となる。

また、日常的な移動手段としての自動車については、世界全体の販売台数が現在年間5,500万台を超え、なお増加傾向にあり、その重要性はますます増大している。

一方、2004年初からの世界的な原油価格の高騰が、少しずつ我々の生活に影響を及ぼしてきている。原材料価格の上昇に起因する物価の上昇と同時に、将来のエネルギー問題が潜在的な不安材料となっていることを感じさせる。また、オゾン層の破壊や地球

温暖化に代表される地球環境問題については、地球の未来に向けてその取り組みへの関心が日々高くなってきている。

これらのエネルギー問題、環境問題に対応しつつ、快適で豊かな人間生活を将来にわたって実現していく鍵は、エネルギーを創り、エネルギーを蓄え、エネルギーを変換する技術にある。それらの具体的な技術として、電気エネルギーをコンパクトに蓄える二次電池は、太陽光から高効率で電気エネルギーを創る太陽電池、各種燃料を高効率で電気エネルギーに変換する燃料電池とならんで、極めて重要な技術である。

この二次電池の技術は、図1に示すように、将来、家庭を中心とするホームネットワーク環境、自動車を中心とする移動体環境、そして携帯通信機器を中心とするモバイル環境、といったような生活シーンに合わせたエネルギー源として活用されていくことが予想される。電気エネルギーの供給には、通常発電所からの送電に頼らねばならないが、電池の活用により送電を省くことができ、アプリケーションの



* Ikuro YONEZU

1955年10月生

1980年(昭和55年)大阪大学大学院・工学研究科・応用化学専攻・博士前期課程修了

現在、三洋電機株式会社、コンポネント企業グループ、モバイルエナジーカンパニー、R&Dビジネスユニット、ビジネスユニットリーダー兼 エナジー研究所長、工学博士(大阪大学)、無機工業化学、電気化学、エネルギー化学

TEL 078-993-1180

FAX 078-993-1094

E-Mail yonedul@sm.energy.

sanyo.co.jp

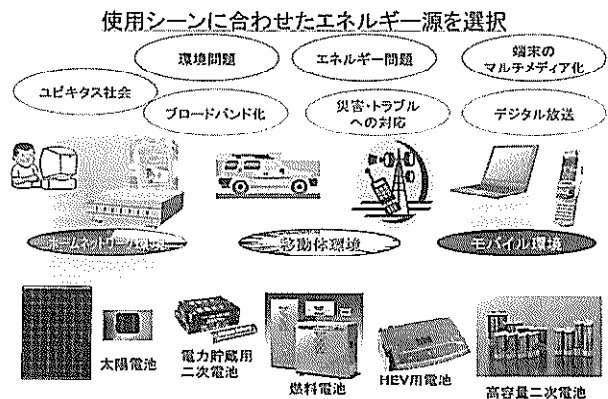


図1 用途に応じたエネルギー源としての種々電池

可能性を大きく拡げることができた。言うまでもないが、近年のモバイル電子機器の普及も二次電池なしでは語れない。ここでは、二次電池の現状と開発動向について、最近の開発事例を交えながら紹介する。

2. 各種二次電池の特徴と用途について

現在実用化されている主な小型二次電池には、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池がある。ニッケルカドミウム電池の生産は1964年に始まり、その後、1970年代から80年代にかけての小型コードレス機器の普及とともに、その利用が拡大した。携帯電話やノートパソコンなどの情報通信関連のモバイル機器は1980年代に登場し、その高性能化、高機能化、軽薄短小化は1990年代になって益々加速した。モバイル機器の出現に伴い、これらの携帯機器用電源として高エネルギー密度をもつ小型二次電池の開発が期待されてきたが、1990年に同じ体積のニッケルカドミウム電池の約2倍の容量をもつニッケル水素電池が商品化され、また、負極に炭素を用いた、軽量を特長とするリチウムイオン電池が1991年から商品化されている。

電池の国内生産金額は、2000年に8,495億円に達し、中でも携帯機器用の主流であるニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池及びリチウムイオン電池の合計金額は4,800億円を超えた。特に、小型・軽量で、3.6Vという高い放電電圧を特長とするリチウムイオン電池は、図2に示すように、1991年の上市以来、1996年には早くも1,000億円、翌年の1997年には2,000億円を越える国内生産金額に達し、2003年は3,000億円を超える急成長を遂げている¹⁾。

民生用小型二次電池の重要な性能として、エネルギー密度、出力、充放電サイクル寿命や信頼性(電解液が漏液しない密閉性など)がある。この中で、機器の利便性を大きく左右する駆動時間、言い換えれば電池のエネルギー密度は最も重要な性能であり、二次電池の開発の歴史は高エネルギー密度化の歴史であるといえる。図3に小型二次電池の単位質量当たりと単位体積当たりのエネルギー密度を示す。リチウムイオン電池の単位質量当たりのエネルギー密度が他の二次電池に比べて、特に大きいことが分かる。また、図4に、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池及びリチウムイオン電池の単位質量当

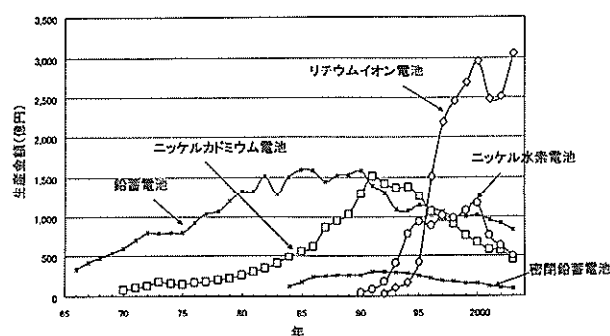


図2 各種二次電池の国内の生産金額の推移

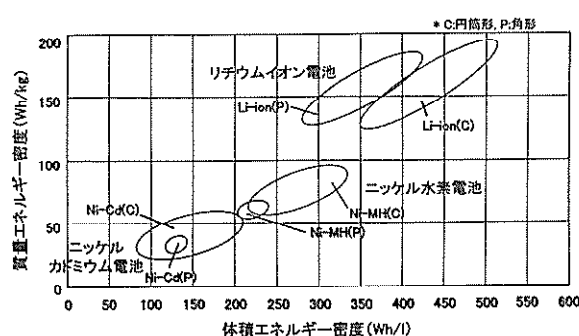


図3 小型二次電池のエネルギー密度の比較

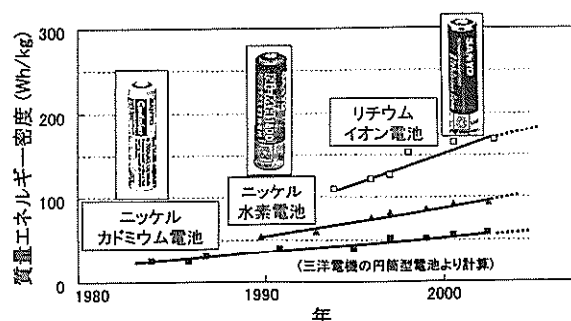


図4 小型二次電池のエネルギー密度の推移

りのエネルギー密度の推移を示す。新しい電極材料を用いた新しい電池系が、エネルギー密度の大きな増大をもたらしている。つまり、エネルギー密度を大きく飛躍させるには、新しい電極材料と電池系の開発が重要であるといえる。

3. 高エネルギー密度化への取り組み

3.1 ニッケル水素電池

ニッケル水素電池は、電圧が約1.2Vと乾電池と互換性があるため、デジタルスチルカメラなどに多

く用いられている。ニッケル水素電池の正極及び電解液には、ニッケルカドミウム電池と同様に、各々水酸化ニッケル及びアルカリ水溶液が使用されているが、負極には、ニッケルカドミウム電池の水酸化カドミウムの代わりに、水素吸蔵合金という新しい材料が用いられている。図5に、市販のニッケル水素電池(単3形及び単4形)と急速充電器の外観を示す。このニッケル水素電池では、高性能化を目指して新しい電池材料の開発が活発に進められている²⁾。負極材料の水素吸蔵合金は水素を多量に吸収する新しい材料で、1990年の商品化以降、 CaCu_5 型構造を有する AB_5 型希土類-ニッケル系を基本組成とする合金が用いられてきたが、最近では従来の水素吸蔵合金とは異なる結晶構造をもつ超格子合金が開発されている^{3,4)}。

図6に従来の AB_5 型(AはLa等希土類元素を主体とする元素、BはNi等遷移金属元素を主体とする元

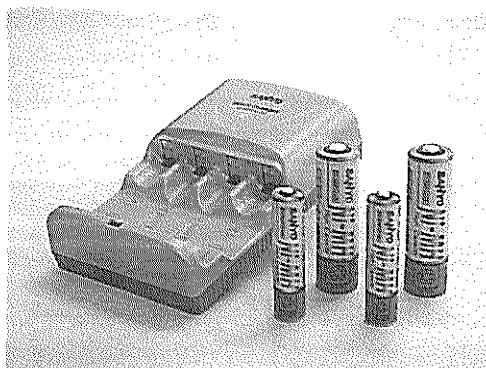


図5 市販のニッケル水素電池(単3形及び単4形)と急速充電器の外観図

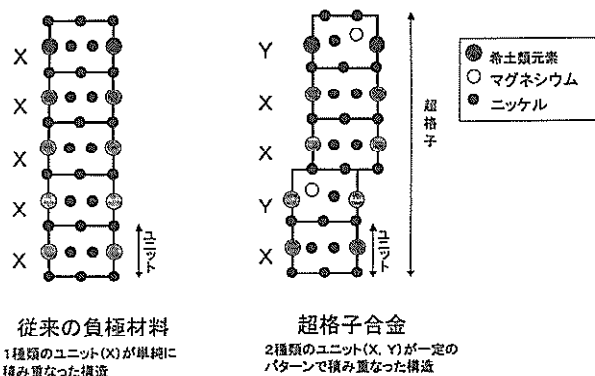


図6 従来の AB_5 型水素吸蔵合金と、新たに開発された超格子水素吸蔵合金の構造の比較

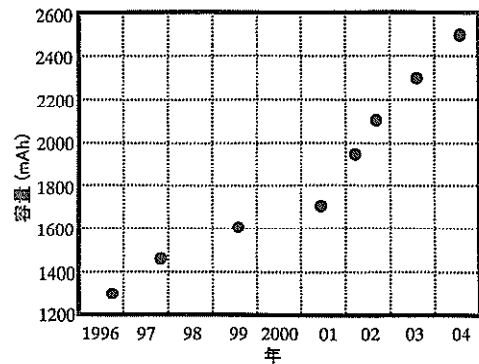


図7 市販の単3形ニッケル水素電池の容量の推移(三洋電機)

素)の組成を有する水素吸蔵合金の構造と、超格子水素吸蔵合金($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$)の構造の比較を示す。この新合金は、希土類-マグネシウム-ニッケルを主な構成元素とし、組成比B/Aは3.3近傍の値をとる。従来合金は、 AB_5 で表されるセルXが単純に積層した構造であるのに対し、新合金は AB_5 で表されるサブセルXと、 A_2B_4 で表されるサブセルYが、一定の規則性をもって積層する「超格子構造」をとることが報告されており、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金の場合、XYXXYの積層でユニットセルを構成している。

超格子合金の電気化学容量は、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金の実測値で375mAh/gを示し、更にNiの一部をCoで置換した $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金では410mAh/gを示し、従来の水素吸蔵合金に比べて容量が約25%大きく、電池の高容量化へ寄与する可能性をもつことが示された⁵⁾。この超格子合金は、2004年に三洋電機から発売された市販の高容量ニッケル水素電池(単3形2500mAh, 単4形900mAh)に世界で初めて採用された⁶⁾。これにより、図7に示すように、種々の改良により年々増加してきたニッケル水素電池のエネルギー密度が更に増大し、ニッケル水素電池の新たな進化の可能性が示された。

3.2 リチウムイオン電池

現在実用化されているリチウムイオン電池の正極材料には主にコバルト酸リチウム、負極材料には黒鉛を中心とする炭素が用いられている。図8にリチウムイオン電池の外観を示す。角型は主に携帯電話に、円筒型は主にノートパソコンに用いられている。携帯用情報通信機器は、年々多機能化し、これに伴う消費電力の増加により、電池に対する高容量化と高信頼性への要求は止まることなく続いてきた。図9

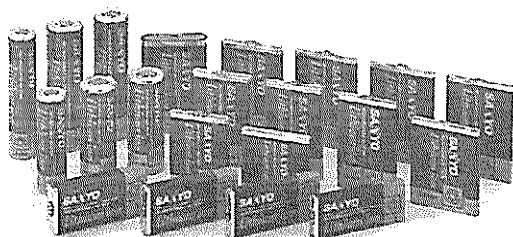


図8 リチウムイオン電池の外観図

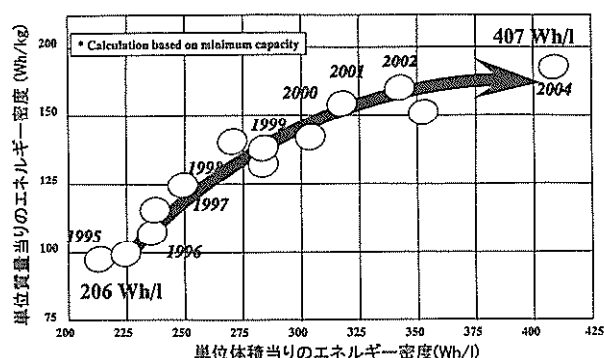
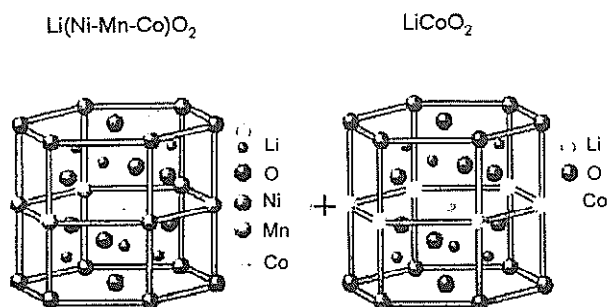


図9 角型リチウムイオン電池のエネルギー密度の推移 (三洋電機)

図10 ネオハイブリッド正極を構成する
Li-Ni-Mn-Co複合酸化物とコバルト酸リチウム

に示すように、これまでに電池構成等の改良によりエネルギー密度が年々向上している。

更なるエネルギー密度の向上に向けて、種々の新しい電池材料の検討がなされている。最近、三洋電機では、Li-Ni-Mn-Co複合酸化物とコバルト酸リチウムを混合した「ネオハイブリッド正極」とよばれる新しい正極材料を使用した角形リチウムイオン電池を開発し、2004年末より生産を開始している⁷⁾。

図10に「ネオハイブリッド正極」を構成している

Li-Ni-Mn-Co複合酸化物とコバルト酸リチウムの構造を示す。このリチウムイオン電池では、充電電圧を従来の4.2Vから4.4Vに高くすることにより、単位体積当たりのエネルギー密度を467Wh/lとし、当社従来比約10%の容量向上を可能としている。また、高充電電圧化による容量向上効果が大きく、電極材料の質量増加を最小限に留めることができたため、単位質量当たりのエネルギー密度は203Wh/kgとなり、当社従来比約15%と大幅に向上している。

高電圧で充電が可能な二次電池は、通常の電池に比べ、より多くのエネルギーを取り出すことが期待されている。そのような背景のもと、Li-Ni-Mn-Co複合酸化物は充電電圧を高くしても熱的な安定性が高いため、従来より高充電電圧対応のリチウムイオン電池の正極材料として注目されていた。しかし、充填性に課題があり、Li-Ni-Mn-Co複合酸化物単体では、高エネルギー密度化が困難であるため、実用化には至っていなかった。しかし、三洋電機では充填性の優れるコバルト酸リチウムと混合した「ネオハイブリッド正極」を新たに開発することにより、高充電電圧化(4.2V→4.4V)による高容量化を可能とした。

4. ハイブリッド電気自動車(HEV)への応用

二次電池は、携帯機器の電源だけでなく、動力用の電源としても期待されている。そのひとつがガソリンエンジンと二次電池を電源としたモータを複合して動力源として使用するHEV(Hybrid Electric Vehicle)への応用である。HEVは、ガソリンエンジンのみの自動車と比較して、排気ガスや燃料消費が少なく、環境問題とエネルギー問題の両方を解決する手段である。また、エンジン走行時のモーターアシストによる加速性能の向上といった機能面の魅力も加わり、今後ますます台数を伸ばすと予測されている。また、電池のみで駆動するPEV(Pure Electric Vehicle)に比べ電池搭載量を少なくでき、低コストが可能である。

HEV用の電源については、これまでの民生用のモバイル機器の電源と比べ、はるかに高出力であることが要求されるとともに、自動車の寿命に匹敵するような極めて長寿命であることが必要となる。三洋電機では、民生用電池分野で培ってきた材料技術や要素技術をもとに、HEV用電池に求められる高

出力化, 長寿命化に取り組んでいる⁸⁾。

このような厳しい要求に合致させるため, 具体的には, 従来のニッケル水素電池の集電構造及び電極構造を改良することにより高出力化を実現するとともに, 正極材料及び負極材料の組成を適正化することにより優れた高温特性が実現されている。また, 正極材料の組成の最適化とセパレータの最適化により, 自己放電を抑制し, 長期保存後の残存容量が改善されている。この電池をベースに, バッテリー制御技術(ECU), システムをダウンサイジングするための冷却技術が盛り込まれた新しいHEV用バッテリーシステムが開発された。このバッテリーシステムは, 米フォード社のハイブリッド電気自動車「エスケープ HEV」に独占供給されることが決定している。バッテリーシステムの外観を図11に, 単電池とバッテリーパックの外観を図12に示す⁹⁾。今後, さらなる高出力化, 長寿命化, 低価格化, 高信頼性化のための材料技術や, 製造プロセスを含めたシステム技術の開発が期待される。

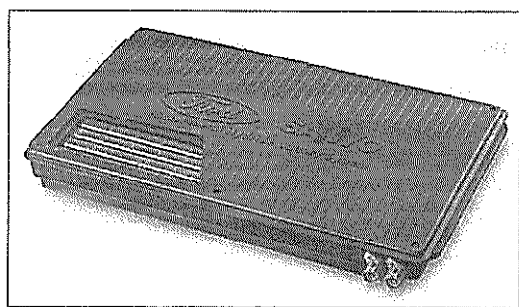


図11 HEV用バッテリーシステムの外観図

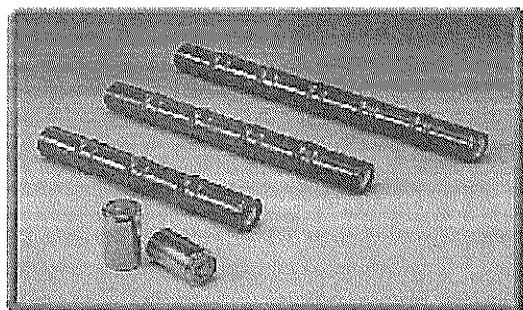


図12 HEV用の単電池とバッテリーパックの外観

5. 化学電池の今後の展開

このように, 二次電池の技術開発では, 高エネルギー密度化や高出力化などの高性能化をめざして, 新しい正負極材料や電解質材料の地道な開発をベースに, 電池構成技術, 電池システム技術の開発が精力的に進められている。このことから, ユビキタス時代の実現に向けて, モバイルユースを支える携帯型情報通信機器をより使いやすくするための電源として, 今後の大きな寄与が期待されている。

また, この高性能化をベースにその応用分野を, ハイブリッド電気自動車やロボットなど, 小型でクリーンな駆動源への応用などに広範囲に展開を図り, エネルギー問題と環境問題を解決する将来のキーデバイスとして, その進化が図られている。

参考文献

- 1) (社)電池工業会ホームページ;
<http://www.baj.or.jp/total/9/index.html>
- 2) M. Yano, T. Ogasawara, Y. Baba, M. Tadokoro and S. Nakahori, *Electrochemistry*, 69, 858 (2001)
- 3) T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda, *J. Alloys Comp.*, 311, L5 (2000)
- 4) 三洋電機(株)ホームページ;
<http://www.sanyo.co.jp/koho/hypertext4/0311news-j/1127-1.html>
- 5) I. Yonezu, *Electrochemistry*, 72, 647 (2004)
- 6) 三洋電機(株)ホームページ;
<http://www.sanyo.co.jp/koho/hypertext4/0407news-j/0706-1.html>
- 7) 三洋電機(株)ホームページ;
<http://www.sanyo.co.jp/koho/doc/j/news/2004/11.html>
- 8) K. Shinyama, Y. Magari, A. Funahashi, T. Nohma and I. Yonezu, *Electrochemistry*, 71, 686 (2003)
- 9) 三洋電機(株)ホームページ;
<http://www.sanyo.co.jp/koho/hypertext4/0101news-j/0105-1.html>