

二次電池の進化と将来

バッテリー技術部担当部長 暖水慶孝

Keyword：二次電池，ニッケルカドミウム電池（ニカド電池），ニッケル水素電池，リチウムイオン電池，使用用途，電池容量

1. はじめに

現代社会において、我々の身の回りには多くの電池が使用されている。図1に電池の種類を示す。電池を区分すると、化学電池と物理電池に分けることができる。化学電池は、さらに一次電池、二次電池と燃料電池に分類できる。一次電池の代表としては、乾電池やボタン電池といった電池で、機器に入れて使用しエネルギーを放出して使い切ってしまう電池である。二次電池はリチウムイオン電池や鉛蓄電池といった電池で、一度エネルギーを放出しても、充電することにより何度も繰り返し使用できる電池のことである。物理電池で代表的なものとして、昨今普及が目覚ましい太陽電池がある。

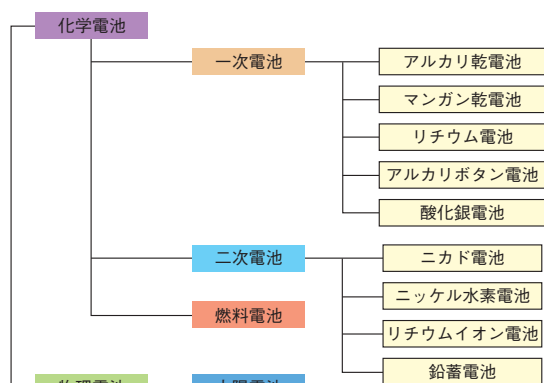


図1 電池の種類

化学電池は、電気化学的に酸化還元反応を起こす2つの物質を組み合わせた構成となっている。この物質は活物質と呼ばれ、一方が正極となり他方が負極となる。

近年、二次電池の進化は目覚ましいものがあり、用途の拡大と機器の利便性は格段に向上してきた。鉛蓄電池を除く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は電池の発祥が小型のものであったことから、小型二次電池と呼ばれていたが、最近では電気自動車や据置型の大型のものも現れてきた。これら二次電池はそれぞれの特徴から、機器により置き換えが行われてきたものもあるが、現在でも3つの電池系が使用されている。

二次電池の登場から現在までの進化と将来について述べる。

2. 二次電池の特徴

最初にそれぞれの電池について特徴を簡単に紹介する。

1) ニッケルカドミウム電池（NiCd 電池：以下ニカド電池）

ニカド電池は、1899年にスウェーデンのユングナーが発明し、正極にニッケル、負極にカドミウム、電解液にアルカリ水溶液が用いられた。

当時、二次電池は鉛蓄電池が主流で、材料が高価なニカド電池は商品化されるまでに時間がかかった。ニカド電池が大きく進化したのは、1932年のシュレヒト・アッカーマンの焼結式極の発明と、1947年のノイマンによる完全密閉化技術の確立からと言われている。その後、1960年に米国で商品化され、日本では1964年から三洋電機（現パナソニック）が量産を始めた。

ニカド電池は、密閉化技術が確立したことにより乾電池と同様に手軽に使用できるようになった。

2) ニッケル水素電池（Ni-MH 電池）

ニッケル水素電池は、ニカド電池のカドミウム負極を水素吸蔵合金に置き換えた電池である。

金属が水素ガスと反応して金属水素化物を生成することは古くから知られていた。この特徴を二次電池の負極として用いるためには、常温付近で電気化学的に水素を吸蔵・放出する能力を備えていなくてはならない。そこで実用的な常温域で利用可能な水素吸蔵合金の探索が行われた。

水素吸蔵合金は、1964年にアメリカのブルックヘブン国立研究所でマグネシウム系合金 Mg_2Ni が発見され、その後オランダのフィリップス研究所で希土類系ニッケル合金 $LaNi_5$ が発見された。これにより、水素吸蔵合金を負極としたニッケル水素電池の実用化に向けた開発が各社で行われた。

3) リチウムイオン電池（Li-ion 電池）

ニッケル水素電池の登場により、ニカド電池の2倍を超える容量が達成されたが、さらなる機器の高性能化によりエネルギー密度の向上が必要とされるようになった。そこで登場したのがリチウムイオン電池で、1991年にソニー・エナジー・テックが世界で初めて量産化を開始した。

この電池の特徴は、ニカド電池やニッケル水素電池といったアルカリ水溶液電解液では水の電気分解が起るため電池電圧は1.2Vであるが、リチウムイオン電池は有機電解液を使用するため、電池電圧は約3.6Vとエネルギー密度が飛躍的に向上する点である。

当初、電極材料として正極はコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、負極は炭素材料 (C) が用いられたが、最近ではニッケルやマンガンを含んだ正極材料や、シリコンを含んだ負極材料なども実用化されている。

3. 数字から見た二次電池の普及と進化

次にこれら二次電池の普及・進化の様子を、統計数字から数量、価格、容量の観点で述べる。

まず、各電池の普及の過程を電池の販売数量と機器の販売数量から見てみる。図2に各二次電池の販売数量推移を、図3に二次電池が使用されている代表的な機器の販売数量推移を示す^{1, 2)}。

1986年は2億個のニカド電池が販売され、1994年にはピークとなる9億個の電池が販売された。ニカド電池は、小型シール鉛電池に置き換わり、ハンディ型のビデオカメラの普及とともに数量が増加していった。

その後、ニッケル水素電池の販売が始まり、ニカド電池の販売は減少していった。ニッケル水素電池の販売の伸びはニカドの販売減少をはるかに超えるスピードで増加し、2000年には10億個が販売された。1994年の携帯電話販売自由化と、エヌ・ティ・ティ移動通信網に続きデジタルホングループ、ツーカーグループが相次いでサー

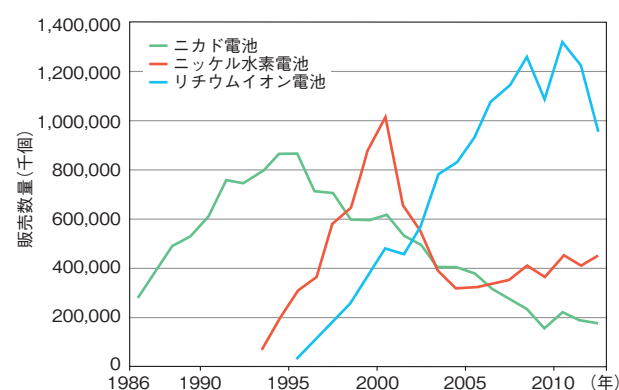


図2 二次電池の販売数量推移

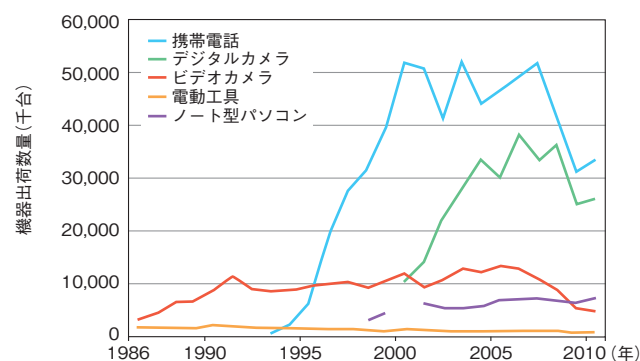


図3 二次電池使用機器の販売数量推移

ビスを開始したため、携帯電話の普及が急速に進み、ニッケル水素電池の販売数量が急増した。ニッケル水素電池の販売に遅れること2年、リチウムイオン電池が販売されるようになると、ニッケル水素電池の用途の主力であった携帯電話用電池は一気にリチウムイオン電池へと変わって、ニッケル水素電池の販売は急激に減少した。

2000年以降、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコンといった主要な携帯機器はほとんどリチウムイオン電池に置き換わり、12億個のリチウムイオン電池が販売されるようになった。

現在では、国内の二次電池トータル販売数量は18億個が販売されるまでになった。これは日本人が一人当たり、年間に約15個の二次電池を使っていることに相当する。

次に、価格のトレンドを見てみる。価格は、その製品の進化の指標の一つとして適している。価格を決定しているコストは、材料、製造、品質の費用からなっており、それぞれの改善によりコストダウンされていく。改善、すなわち進化そのものである。たとえば、材料は要求される電池性能を達成することが前提であるが、製品の価格を決める最も重要な部分であるので、いかに安い原料を使用するかが要求される。

図4に電力量当たりの単価推移を示す。この数値は経済産業省機械統計の販売金額を販売容量 (Ah) にニカド電池、ニッケル水素電池は1.2Vを、リチウムイオン電池は3.6Vを掛けて電力量 (Wh) を計算した値で割ったものである。

リチウムイオン電池が販売され始めた1995年頃は、電力量当たりの単価はニカド電池の2倍以上であったが、販売数量の増加とともに単価は急激に低下し、2005年頃には各電池とも電力量当たりの単価はほぼ同水準になった。その後、リチウムイオン電池の電力量当たりの単価は最も安くなった。数量の増加とともに単価が低下するのは、材料の調達コスト低減や製品の生産性向上のためである。材料コストの低減は、材料を供給するサプライヤーの製造プロセス改善による生産性の向上や、歩留まり向上によって達成されてきた。また、電池メーカーでも同様の取り組みがなされ、生産性は格段に向上したこと

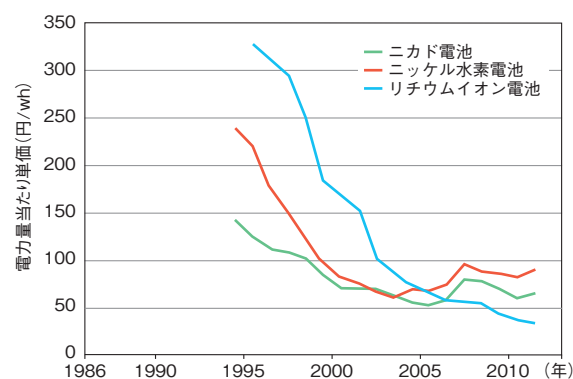


図4 二次電池の電力量当たりの単価の推移

が推察される。

しかしながら、最終的に材料コストは原材料が調達容易で地球上の存在量の多い元素で構成されているものが有利である。その意味において、リチウムイオン電池は今後の材料開発が期待されることであり、将来的に有利な点を備えている電池系と考えられる。

最後に統計数字から容量の推移を見してみる。多くの電気エネルギーを蓄えることができる唯一のデバイスが二次電池である。二次電池の進化は容量アップの歴史と言ってもよいくらいである。

図5に各電池の単セル当たりの容量推移を示す。この数値は経済産業省機械統計の容量（Ah）を販売数量で割った値である。

ニカド電池の高容量化の技術開発は1990年代前半に終了しているが、年度とともに単セル当たりの容量は大きくなっている。これはニカド電池の主要用途が電動工具であり、図3に示すように現在も一定の機器が販売されている。電動工具のニカド電池は1セル当たり1.5Ah～2.5Ahの電池が主力であるため、小容量の他の製品需要がなくなっていく中で販売比率が大きくなっていったためである。ニカド電池はラフな使われ方と大電流放電性能に優れるため、現在でも低価格の電動工具に使用されている。また、容量が3～4Ahと比較的大きなものが必要な非常灯や非常用設備のバックアップ電源としても使用されている。

ニッケル水素電池は、1994年頃はニカド電池に置き換わりビデオカメラに多く使用されていたため、ニカド電池を超える容量のものが多かったが、前述したように携帯電話の普及とともに単4型で容量が600mAh～1,000mAhのものが多く販売されるようになった。当時はニカド電池が単3型で1,000mAhであったのに対し、単4型で1,000mAhという高容量のための技術開発が最も活発に行われた期間である。その後2000年を過ぎた頃から特徴的な変化を見せ、単セル容量が3倍になっている。これは、1997年からハイブリッド自動車に採用された電池の単セル容量が6Ah程度であったため、ハイブ

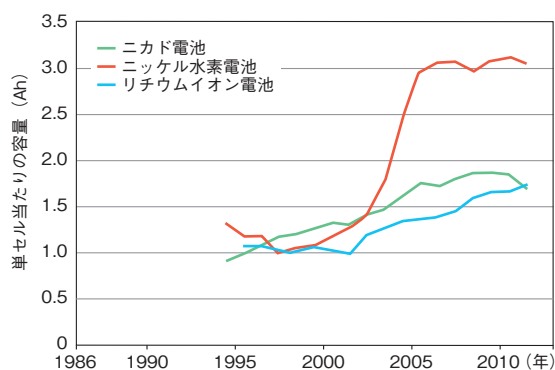


図5 二次電池の単セル当たりの容量推移

リッド自動車の普及が進んできた2000年あたりから平均の容量増加に表れ始めたためである。

リチウムイオン電池は、発売当初は携帯電話やノート型パソコンが中心で500～1,500mAhの電池であったが、長時間駆動のノート型パソコンやスマートフォンといった機器の要求から着実に高容量化が進んでいる。

このように、二次電池の数量の増加は牽引する機器の普及と大きなかわりを持っており、電池が全く置き換わってしまう機器もあれば、各電池の特長により継続的に使用されているものもある。置き換わりが起こるのは、利便性の向上のために、より高エネルギー密度が要求される機器が多い。

4. 要求特性と使用用途から見た進化

図6に要求性能と用途から見た電池の変遷を示す。各電池の用途について分類をした。縦のゾーンは、下からニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池である。横のゾーンは、機器に要求されるメインの電池特性を示した。左からエネルギー密度、出力密度、寿命である。要求される特性が似ている機器をさらに枠で囲ってある。枠内の機器の名称が書かれている縦位置は、その機器が市場に出てきたときに使用されていた電池種を示している。

たとえば、ビデオカメラは小型の二次電池が登場したことにより最初に普及したコードレス機器であるが、発売当初は、ニカド電池が使用されていた。現在では、リチウムイオン電池が使用されているが、年代とともにニカド電池からニッケル水素電池、リチウムイオン電池と置き換わってきた機器で、機器の小型化に電池の進化すなわち高容量化が非常に寄与した製品のひとつと言える。

エネルギー密度が要求される機器は、ほとんどすべての機器においてリチウムイオン電池に置き換わっており、現在も高容量化の技術開発が進められている。近年の新しい分野では、電気自動車や定置用電力貯蔵の用途が拡大しつつあるところである。地球規模での環境問題や省エネルギー対策のカギとなる二次電池としてリチウムイオン電池の役割は今後も大きくなると考えられる。

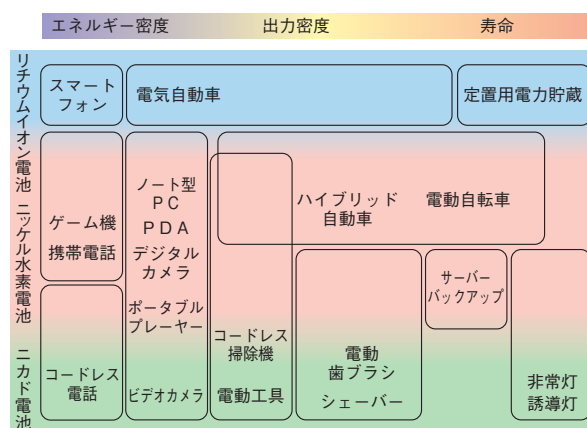


図6 各電池への要求特性と使用機器

5. 技術の進化

二次電池を設計する段階で、理論的に2つの特性が決まる。それは、容量と電圧である。逆に言うとそれ以外の特性は理論的に求めることができない、もしくは困難であるため、実験に基づき決定されることになる。

正極、負極の材料を選択すると、その材料が持っているエネルギー密度から設計上の電池容量、標準電極電位から電池の電圧が決まる。

その他、二次電池の特性として重要な充放電性能、寿命特性、安全性に関しては、実際の電池で確認しなければならない。

図7に各電池の体積エネルギー密度の推移を示す。小型二次電池が世の中で使用され始めた当初の体積エネルギー密度は50Wh/ℓ程度であったが、現在最も高容量なリチウムイオン電池においては、約600Wh/ℓと12倍にもなっている。リチウムイオン電池はその進化が著しく、開発された当初から20年で3倍になっている。

ニカド電池は、焼結式極板と密閉化技術が小型化の端緒となった。焼結式基板を用いた極板では、活物質を多く詰めるための工夫と詰めた活物質が理論容量通り充放電するようにするための添加剤の改善が行われ、高容量化が進められていった。焼結式極板は充放電性能に優れ、過放電に対してのタフネスが高く、現在でもニカド電池やニッケル水素電池に用いられている技術である。次に登場したのが、発泡式ニッケル基板である。焼結式に比較して活物質を充填する空間が15～20%程度増加することにより、約30%の高容量化が実現した³⁾。その後、正極の活物質である水酸化ニッケルを球状化⁴⁾することによりさらに充填性が向上し、容量が約60%向上した⁵⁾。

電池の高容量化は、正負極の材料とそれを電池内の限られた空間にいかにつめ込むかで決まってしまう。ニカド電池では、正極活物質は水酸化ニッケル、負極活物質は水酸化カドミウムであり、正極の重量容量密度は約290mAh/gで負極は366mAh/gである。また、水酸化ニッケルと水酸化カドミウムの密度は4.15g/cm³と4.79g/cm³であるので、体積容量密度はそれぞれ1,204mAh/cm³、1,753mAh/cm³となる。

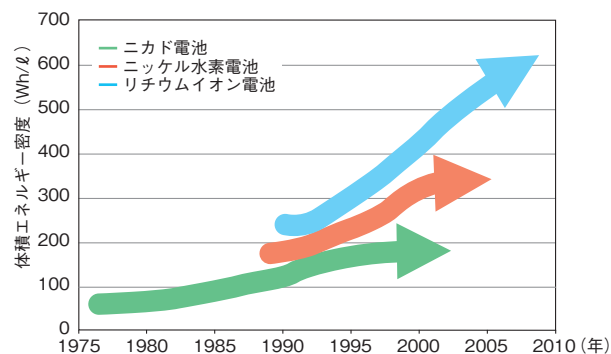


図7 体積エネルギー密度の推移

高エネルギー密度が要求される用途の電池では、体積容量密度が大きい材料を選択する必要がある。そこでニカド電池の次に登場したのがニッケル水素電池である。

ニッケル水素電池は、ニカド電池の負極材料をAB5型水素吸蔵合金にしたものである。LaNi₅水素吸蔵合金の理論重量容量密度は約372mAh/gで、合金密度は8.27g/cm³であるから、体積容量密度は3,060mAh/cm³となる。実用化されているAB5型水素吸蔵合金は、LaをMm（ミッシュメタル：複数の希土類元素が含まれた合金）にNiの一部をCo、Al、Mn、Fe、Cu等で置換した組成のものである。その重量エネルギー密度は約300mAh/gであるが、体積容量密度は水酸化カドミウムの1.4倍あり、この水素吸蔵合金を負極に用いることにより電池の容量はニカド電池の2倍に達した⁶⁾。

その後、AB5型水素吸蔵合金よりさらに容量密度の高い種々の希土類-Mg-Ni系合金⁷⁾の実用化がされた。これらの合金はAB3.0～AB3.5の組成比で表わされるもので、重量エネルギー密度は350～370mAh/gである。ニッケル水素電池の高容量化の技術は、この合金の実用化ではほぼ終了した。

リチウムイオン電池は、1991年に量産化されたが、いまだに進化し続けている電池である。

図8にリチウムイオン電池の代表的な正極材料の重量容量密度と電位の関係を示す（開発中も含む）。

ニカド電池とニッケル水素電池では、正極の活物質は水酸化ニッケル、負極が水酸化カドミウムと水素吸蔵合金で多少の組成の違い等はあっても、この組み合わせでは電圧は1.2Vで電池容量も水酸化ニッケルの理論容量である290mAh/gで決まっている。しかしながら、リチウムイオン電池の正極材料はリチウムを含む酸化物であるが、重量容量密度も電位も大きく違っている。本報告では詳しく述べないが、高容量の負極材料や電解液もさまざまな材料や組成、添加物が検討されている。

このように、リチウムイオン電池の材料開発は活発に行われている。

これは、リチウムイオン電池の用途が多岐にわたり要求特性が個々に異なるためである。

図9に、各機器に使用されている二次電池の容量と個

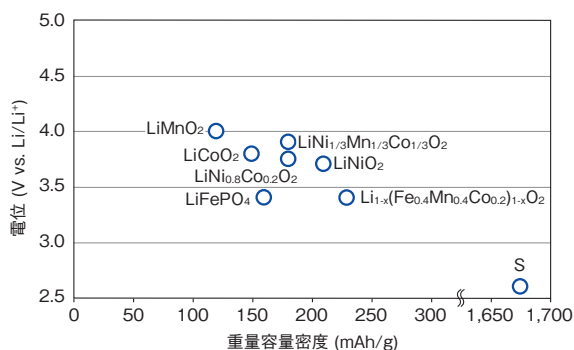


図8 正極材料の重量容量密度と電位

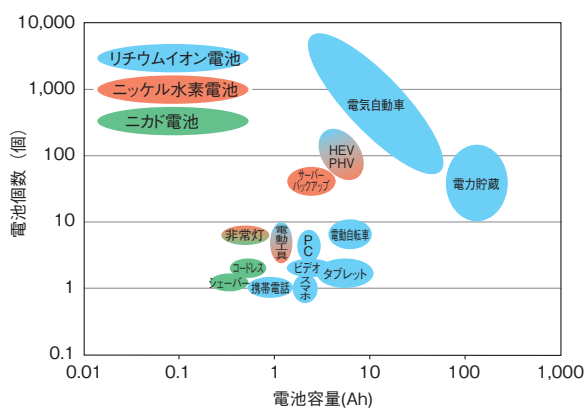


図9 機器の電池容量と使用個数

数の領域を示す。縦軸は機器のシステムで使用される電池の個数で、横軸は電池の容量を示す。電池の容量は0.2Ah～200Ahで、個数も1個～7,000個と二次電池の使われ方は多様であることがわかる。特にリチウムイオン電池を見ると、個々の電池の容量、使用個数は広範囲にわたる。

スマートフォン、ノート型パソコン、ビデオカメラといった機器では、2Ah程度の容量の電池を1～8個使用する。携帯する機器なので、人間の生活環境に適応する使用環境を想定すればよい。また、機器の新製品開発スピードも速いため、エネルギー密度が高くなる材料や設計が最も重要視される。

ハイブリッド自動車の電源としては高出力特性に優れるニッケル水素電池が主流であるが、電気自動車の電源としてはリチウムイオン電池が用いられている。電気自動車では、ハイブリッド自動車で求められている高出力特性はもとより、ガソリン自動車に匹敵する走行距離が必要のため、電池システムとして大きな電気容量が必要である。自動車に要求される特性としては、野外での環境に適応する温度特性や、10年を超える寿命、そして安全性である。

ICTやエレクトロニクス技術の急激な発展により、電力需要は世界的に急増している。その解決手段の一つとして、スマートグリッドの検討が2000年頃から始まっている。その中核を占めるのは、蓄電システムである。

発電システムとしては、自然エネルギーを利用した太陽光発電、風力発電、地熱発電等々あるが、電気を蓄積するにはやはり電池が必要である。蓄電システムでは100～200Ahクラスのリチウムイオン電池が開発されて

いる。このようにこれらの電池には、インフラを支える長期の信頼性が求められている。

リチウムイオン電池は、それぞれの要求特性にあった材料の開発、選択と組み合わせにより進化の最中である。

ニカド電池やニッケル水素電池にはなかった用途に応じて、特化した進化と発展の可能性を多く秘めていると考えられる。

6. まとめ

20世紀後半から我々の生活環境は大きく変わり、携帯機器の利便性は格段に向上してきた。その一つの技術分野である二次電池の進化の様子を述べてきた。近年では電気自動車やインフラの設備といった、今までにない機器にも使用されるようになり、二次電池は人々の生活にさらに不可欠になっていくであろう。今後の進展が期待されるリチウムイオン電池においては、高容量化、高出力化、長寿命化とともに安全性が進化することが望まれるところである。

【参考文献】

- 1) 経済産業省機械統計年報：http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html#menu5, 2013.4.10
- 2) 電子情報技術産業協会：http://www.jeita.or.jp/japanese/stat/cellular/2012/index.htm, 2013.4.17
- 3) 海谷英男ほか：新形高容量パナニカ電池 (SM30) National Technical Report, 32, No.5, pp.631～638, 1986
- 4) 松本 功ほか：電池用ニッケル正極，特許2141002
- 5) 青木 護ほか：新型高容量ニカド電池 SM60 National Technical Report, 37 No.1, pp.52～58, 1991.2
- 6) 湯浅浩次ほか：円筒密閉形ニッケル・水素蓄電池 National Technical Report, 37 No.1, pp.44～51, 1991.2
- 7) T.Kohno, et al.: J. Alloys .Comps.,311,L5, 2000



だんすい よしたか
暖水 慶孝

バッテリー技術部担当部長
ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池の研究開発に従事
リチウムイオン電池の安全性評価に従事
電気化学会会員

Synopsis

Advances in a Rechargeable Batteries and Future Outlook

Yoshitaka DANSUI

Major changes have taken place in our lives since the late 20th Century. Society is changing from one of physical sufficiency to one that seeks to provide comfort in the lives each of its constituent individuals. Moreover, energy-related and environmental problems represent major issues for the future.

The rechargeable battery has evolved in keeping with these changes in social environment.

Mobile devices that use rechargeable batteries including smart phones and tablet PCs have brought about some remarkable improvements in convenience and devices that previously did not even exist such as electric vehicles and home electricity storage equipment are now available as a solution for the problems related to the energy and the environment, making the rechargeable battery an indispensable part of our daily lives.

This paper summarizes the status of evolution in three stages marked by the appearance of nickel-cadmium batteries, nickel-metal hydride batteries and lithium ion batteries to the present.

Regarding the first of these stages, consideration is given to the nature of changes in battery types associated with the changes in sales volumes, prices and capacities of batteries sold and the changes in sales volumes of devices using rechargeable batteries. Moving on to the second stage, required characteristics and applications of batteries are classified and the main required characteristics are mainly summarized in relation to the transition from batteries in use when the first type became commercially available to batteries currently in use. Finally, some of the characteristic technologies that demonstrate the evolution of each of the types of battery and the required characteristics and usage on the market of newly-emergent applications are described.