

特 集

新型電池……開発の現状と展望

新しいアルカリ電池とその展開

Overview of Recent Developments on Alkaline Batteries

下 村 信 夫*

Nobuo Simomura

1. はじめに

電解液にアルカリ水溶液を用いた電池をアルカリ電池と総称している。表1に示すように正極板および負極板の種類と組合せにより、それぞれ特徴を有する多くの種類のアルカリ電池が開発され実用化されてきた。現在実用化されている代表的な電池はニッケル・カドミウム蓄電池、酸化銀・亜鉛電池およびアルカリ・マンガン乾電池の3種類である。

このうち一般に広く使われているものは一次電池であるアルカリ・マンガン乾電池と二次電池であるニッケル・カドミウム蓄電池ということになる。酸化銀・亜鉛電池は非常に優れた特性を有しているが、その反面非常に高価なために軍用や宇宙開発などの特殊用途に限られている。しかし最近では一部時計用のマイクロ電池としても使用されている。

ニッケル・鉄電池やニッケル・亜鉛電池は歴史的には古くからある電池であるが、そのエネルギー密度が鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池より高いので近年電気自動車用電池として見直され各国で研究開発が進められている。

アルカリ・マンガン乾電池は普通のマンガン乾電池に比較して放電特性が優れているので近年の電気機器の進歩普及による乾電池需要の増加とともに急速にその需要が伸びている。またニッケル・カドミウム蓄電池は過充電、過放電、長期放置などの厳しい使用条件にも耐えるほか、出力密度が大きく密閉化も可能な蓄電池である。現在数十mAhの小形ボタン電池から数百Ahの産業用大容量電池まで各分野で広く使われており、アルカリ電池を代表する電池である。

ここでは、ニッケル・カドミウム蓄電池を中心に、これらのアルカリ電池について報告されている最近の技術と新商品の概要を記述することにする。

2. アルカリ蓄電池の歴史と用途

アルカリ蓄電池の歴史は前世紀末にアメリカのT. Edisonが發明したチューブ式のニッケル・鉄蓄電池とスウェーデンのW. Jungnerが發明したポケット式のニッケル・カドミウム蓄電池にはじまる。その後第二次世界大戦中にドイツで焼結式極板が發明され、これによってニッケル・カドミウム蓄電池の高率放電特性や低温特性が著しく向上した。

表1 アルカリ電池の概要

電池機種	電極活物質		電解質	開放電圧(V)	理論エネルギー密度(wh/kg)	実用エネルギー密度(wh/kg)	**
	正極	負極					
ニッケル・カドミウム電池	NiOOH	Cd	KOH	1.29	209	30-50	○
ニッケル・鉄電池	NiOOH	Fe	"	1.37	267	* (目標値)60	○●
酸化銀・亜鉛電池	Ag ₂ O	Zn	"	1.60	273	100	○
	AgO	Zn	"	1.86	434		
ニッケル・亜鉛電池	NiOOH	Zn	"	1.73	326	* (目標値)70	●
ニッケル・水素電池	NiOOH	H ₂	"	1.36	393		●
マンガン・亜鉛電池	MnO ₂	Zn	"	1.52	317		○
鉛電池(参考)	PbO ₂	Pb	H ₂ SO ₄	2.10	175	20-40 * (目標値)50	○

* 日本電池(株) 取締役研究開発本部長

〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1

* ……アメリカエネルギー省目標値

** ……○：現用，●：開発中

わが国では1938年から抗内安全灯用として、まずニッケル・鉄蓄電池の生産が始まり戦後の炭坑産業の全盛期に安全灯用蓄電池のピークをむかえた。その後産業が復興するなかでより高性能のアルカリ蓄電池が要求されるようになり、それまでのニッケル・鉄蓄電池に変わり1955年頃より正極にニッケル、負極にカドミウムを用いたニッケル・カドミウム蓄電池が国産されるようになり、据置き予備電源用や車両用、船舶用など一般産業用にも使われるようになった。

また1950年代においてフランス人G. Neumanらにより過充電時に正極より発生する酸素ガスを負極表面で反応吸収する、いわゆる陰極吸収式の密閉化の技術が開発された。日本でも1960年代に入ってこの方式による小形密閉蓄電池が製造販売されるようになりアルカリ蓄電池の用途がさらに広がった。1960年代からの日本経済の高度成長期になると産業用分野のほか、家庭電気機器の分野、建築物の防災機器用予備電源などと多方面でこの蓄電池が使われるようになった。

3. アルカリ蓄電池の種類と生産出荷額の推移

現在わが国で生産されているアルカリ蓄電池は、大きくわけて産業用蓄電池としてのポケット式または焼結式アルカリ蓄電池と小形密閉形アルカリ蓄電池とである。前者は日本蓄電池工業会規格(SBA規格)に、後者は日本工業規格(JIS)によって標準化されている。また、国際的にはそれぞれIEC規格が定められている。これらの規格と種類、形式との関係を表2および表3に示す。これらアルカリ蓄電池の生産出荷額は年々増えており1986年には700億円を越えた。過去20年間の

表2 産業用アルカリ蓄電池の適用規格と形式

適用規格	SBA 5005	SBA 5006	
種別	ベント形	シール形 一 種	シール形 二 種
ポケット式 アルカリ蓄電池	AM	—	AM-E
	AMH	—	AMH-E
	AH-P	—	AH-PE
焼結式 アルカリ蓄電池	AH-S	—	AH-SE
	AHH	AHHE	AHH-E

表3 小形密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池の適用規格と形式

種別	適用規格	形式
円筒形	JIS C8705	KR
ボタン形	—	—

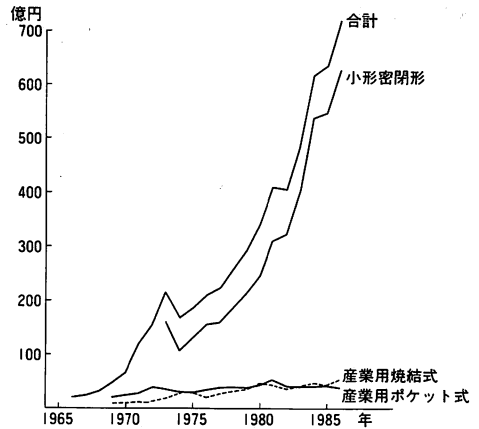


図-1 わが国におけるアルカリ蓄電池の生産出荷額の推移

生産出荷額の推移を図-1に示す。

4. 各種アルカリ電池の新しい展開

4.1 産業用アルカリ蓄電池

図-1で明らかのように、ここ数年間の産業用アルカリ蓄電池の生産出荷額はほとんど横這いで伸びていない。しかし特性の改良、保守の簡略化、使用条件の多様化への対応などユーザのこの種蓄電池に対する期待は大きい。最近の主な技術開発は次のとおりである。

(1) 短時間負荷に対応する超高率放電用蓄電池

高率放電特性のもっとも優れた電池は現在SBA規格においてAHH形であるが、さらに特別の集電構造により電池の内部抵抗を半減させ短時間放電では同一容量のAHH形電池の2倍の電流を取り出せる電池が開発された。図-2にこの電池の特性を、写1に電池の外観写真を示す。

(2) 無保守化を可能にする角形密閉蓄電池

従来の車両用蓄電池はポケット式ベント形蓄電池であるため定期的な補水点検の保守作業を必要とする。これに対して、特殊な専用充電器と陰極吸収式シール形蓄電池をセットにした新しい蓄電池システムが開発された。このシステムを採用した東北・上越新幹線の車両用蓄電池では補水作業は不要になっている。写2に新しい蓄電池システムの写真を示す。この方式はその後一部の私鉄でも採用されており、今後車両用アルカリ蓄電池は順次この密閉形蓄電池方式に変わっていくものと思われる。

(3) 繊維状ニッケル集電体極板の蓄電池

最近西ドイツのメーカーが商品化した新構造の極板

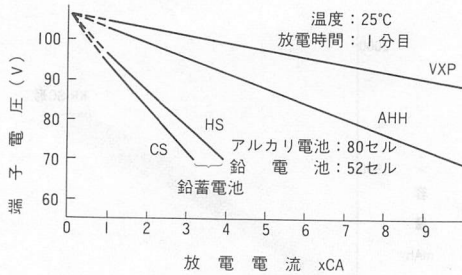
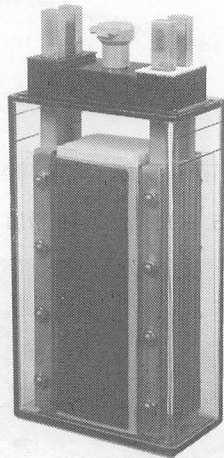
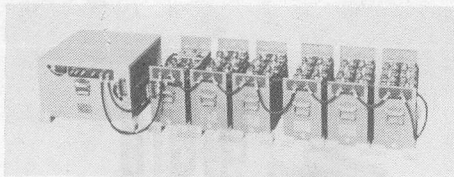


図-2 超高率放電用VXP焼結式アルカリ蓄電池の放電電流と放電初期電圧の関係



写1 超高率放電用焼結式アルカリ蓄電池の外観

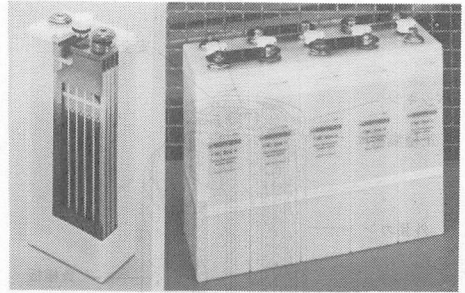


写2 車両用電源装置の外観

を使った電池であり、大電流の充放電の耐久性に優れ、無人搬送車用電源など特殊用途に適していると言われている。従来のポケット式や焼結式に代わる活物質の保持体として、合成繊維不織布の繊維表面をニッケルメッキした多孔性導電体を使っているのが特徴である。写3にこの新極板を使った蓄電池の写真を示す。

(4) 人工衛星用蓄電池

長期間宇宙空間を周回する人工衛星本体の電源となる蓄電池には、完全無保守で高エネルギー密度であるほか、より高い信頼性が要求される。この電池はアメリカのNASAを中心として長年にわたる膨大な試験研究によって開発改良されてきた電池である。電池の信頼性を向上させるために焼結基板の電解液浸など特殊な製造方法が用いられている。



写3 新極板使用のアルカリ蓄電池

4.2 小形密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池

1970年代に入ってから急成長した製品である。電子機器の急速な発展普及にともなって、この電池の特長がいろいろな用途の要求にマッチし大量に使用されるようになった。この傾向は将来もおお続いていくものと思われる。

次に最近の改良技術の実例についてそのいくつかを述べる。

(1) 急速充電形電池と高率放電形電池

当初この電池は乾電池との互換的な使い方から始まり、1970年代に入って建築物の防災設備の予備電源などとして大量に使われはじめた。これらの使い方は、常時微小電流でトリクル充電しておき非常時にそなえる方式のものと10数時間かけて充電して使用する交互充電サイクルで使う方式のものであった。その後電動工具やVTRなどのポータブル電源としてその新しい用途が開けるにつれて1時間程度の短い充電時間で充電を完了したいとの要求が生じ、酸素ガスの陰極吸収率の著しい向上と充電制御方式の開発とによって1時間の急速充電が可能となった。また電動工具の例にみられるモータ負荷の瞬時大出力特性の要求には電池の内部抵抗を減らす工夫がほどこされ、20~30CAの瞬時大電流放電が許容される高性能電池が開発された。図-3に円筒形KR電池の内部構造の略図を示し、図-4に小形密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池と他の電池との特性比較を示す。

(2) 電池の高容量化(体積エネルギー密度の向上)

近年普及のめざましいポータブル電気機器に使う電池はできるだけ小形軽量であることが望まれ、電池のエネルギー密度の向上は常に大きな技術課題である。

図-5は最近までの円筒密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池の容量の増加傾向を単3形サイズのKR-AA形およびKR-SC形を例に示したものである。これらは正極、負極それぞれの活物質利用率を向上させる

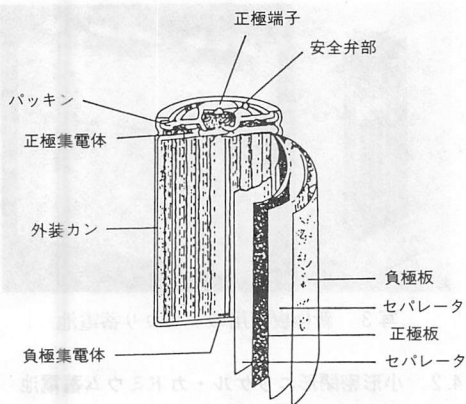


図-3 KR形電池の構造

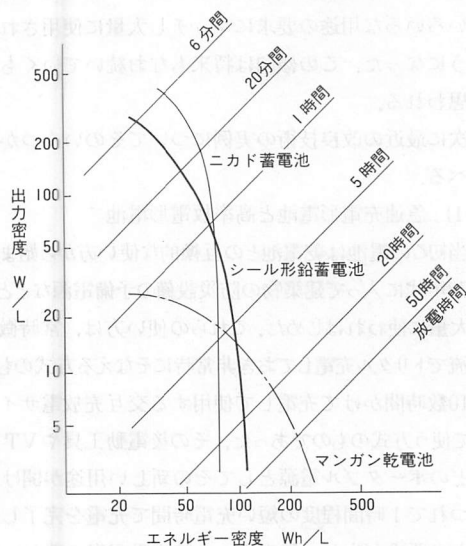


図-4 各種密閉電池の特性比較

ほか、活物質以外のスペースをできるだけ減らすなどいろいろな技術改良を総合した結果である。このような高容量化の実勢に合せて JIS 規格の公称容量も1969年の制定以来2度の改訂が行なわれた。

(3) 薄形ボタン電池とプレート形電池

ICやLSIに代表される半導体部品の高集積化と製造技術の飛躍的進歩はカードラジオやヘッドフォンステレオなどの小形ポータブル機器が大衆個人ユーザに普及するのを促した。これらの機器の電源として一次乾電池のほかに充電により繰返し使用できる二次電池も用いられるようになった。この場合電池の形状を機器に合やすことも重要なポイントになるため、薄形コイン状や薄形プレート状の従来になかった形状の電池が開発された。これらは密閉形蓄電池の原理を基本におきその長所を損なうことなく高精度の加工技術により

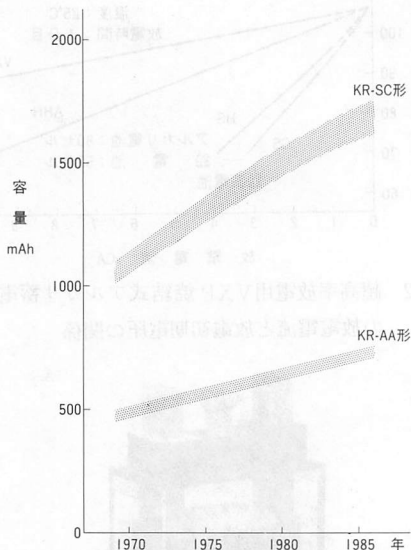
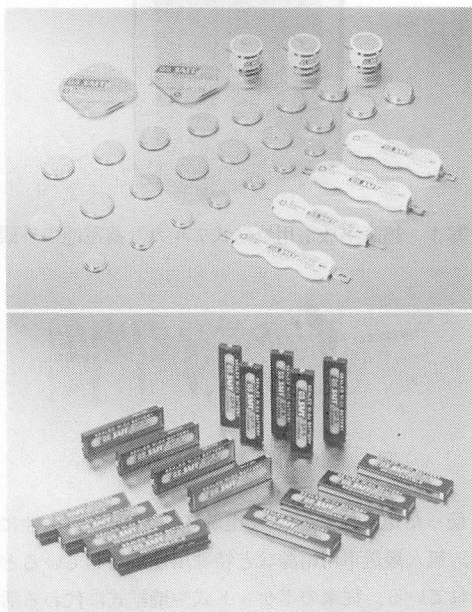


図-5 KR電池の容量増加



写4 薄形ボタン電池とプレート形電池

ユーザの要求に答えている。写4にこれらの電池の写真を示す。

4.3 ニッケル・亜鉛電池とニッケル・鉄電池

表1に示すように両電池ともその理論エネルギー密度がニッケル・カドミウム電池より高い。資源的にカドミウムより豊富に存在し安価であること、公害問題がさけられることなどから1970年代より電気自動車を目標にして各国で開発研究が行なわれている。

ニッケル・亜鉛電池の技術課題は充放電サイクルで

の短寿命の改善にある。負極活物質である亜鉛はアルカリ電解液への溶解度が大きく、亜鉛デンドライトの生成による内部短絡と充放電にともなう亜鉛活物質の形状変化による容量減退が短寿命の主原因である。

一方ニッケル・鉄電池については充電時に水素発生をとまなうための充電効率の悪さと自己放電が大きい欠点を改良することが技術研究課題である。

4.4 酸化銀・亜鉛電池

この電池はアルカリ電池の中で最も高性能で高エネルギー密度の電池である。大容量の角形の電池は大電流の高率放電やエネルギー密度のずばぬけた特性が活かされ、きわめて高価な電池ではあるが軍用や宇宙開発ロケット、深海船など特殊用途に使用されている。なお小さなボタン形の一次電池は腕時計やカメラなどに組み込んで使われている。

4.5 ニッケル・水素電池

歴史的に最も新しいアルカリ電池と言える。正極に水酸化ニッケル、負極に水素、電解液に水酸化カリウムの水溶液を用いた二次電池である。負極に水素ガスをイオン化させるための触媒付ガス電極を用い、水素ガスを貯蔵する高圧容器内に電池要素を組み込んだ新しい形の二次電池は宇宙衛星用に開発されており、外国ではすでに実用化されている。実用のエネルギー密度が40~50wh/kgと比較的高く、充放電サイクル特性の信頼性も1,000サイクル以上と高いので今後宇宙衛星の分野で用いられて行くものとみなされている。

一方新しい機能材料である水素吸蔵合金を使って小形密閉のニッケル・水素二次電池を実用化しようとする研究開発が活発におこなわれている。これは充電によって負極で発生する水素をLaNi₅をベースにした多元系合金などの水素吸蔵合金に貯蔵しておき、放電時に負極に必要な水素を吸蔵合金からの放出で供給するものである。最近の発表で同一形状の円筒密閉形電池でニッケル・カドミウム蓄電池を大きく越える容量の体積エネルギー密度の高い電池の開発報告がなされ注目されている。

4.6 アルカリ・マンガン電池

従来より電解液に塩化アンモン、塩化亜鉛を用いた普通のマンガン乾電池は広く一般に使用されてきた。しかし近年乾電池の用途が多様化するのにもない、より高性能の電池が求められ電解液に水酸化カリウムを使ったアルカリ・マンガン乾電池の需要が急速にのびてきている。表4に1981年と1986年のわが国におけるマンガン乾電池とアルカリ・マンガン乾電池の生産

表4 我が国の乾電池生産出荷数量および金額

種類	1981年度		1986年度	
	数量(億個)	金額(億円)	数量(億個)	金額(億円)
マンガン乾電池	18.3	656	22.2	769
アルカリマンガン乾電池	3.0	189	6.5	361

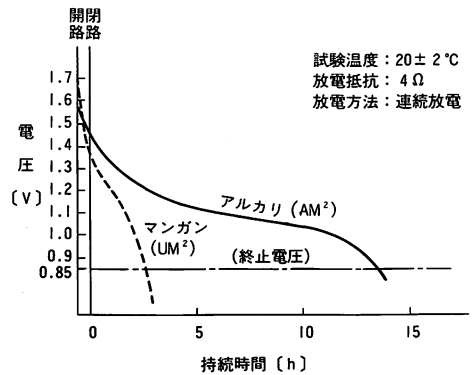


図-6 乾電池の放電特性の比較

出荷数量と金額を示す。

アルカリ・マンガン電池は電解液pHが安定していることから電圧特性がよく、高率放電や連続放電の特性が普通のマンガン乾電池より優れており使用条件により異なるが同一サイズの電池で2倍から5倍の電気量を取り出すことができる。図-6に乾電池の放電特性の1例を示す。これからも乾電池の用途がますます多様化するのにもない電池特性の優れたアルカリ・マンガン電池の需要の伸びも大きくなるものと思われる。

5. おわりに

アルカリ電池は長い歴史と近年の多様化する用途のもとでいろいろの種類のもが研究され開発されてきた。しかし現在量産され多量に使用されている電池はニッケル・カドミウム蓄電池やアルカリ・マンガン乾電池などに限られている。

エネルギー・資源の有効利用という社会ニーズと高度に発達し続ける電子機器の市場ニーズから、これらのアルカリ電池に寄せられる高性能と高信頼性の要請は今後ますます強くなるものと思われる。

ここに述べたニッケル・カドミウム蓄電池は鉛蓄電池とともに一世紀の歴史に耐え生き残った二次電池である。このニッケル・カドミウム蓄電池の最近の技術進歩もまためざましいものがある。新しい材料や技術の開発とともにこの蓄電池がこれからもそのすぐれた特性を活しつつ、時代の要請に応じてたゆみない進歩

を続け電池市場での確かな地位を維持してゆくものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 吉澤四郎ほか；電池技術(1982)，電気化学協会電池技術委員会
- 2) C.A. Vincent et al. ; Modern Batteries(1982), Edward Arnold.
- 3) S.Vnofalk, A.J.Salkind ; Alkaline Batteries(1969), JHON WILEY&SONS, INC.

- 4) 吉澤四郎ほか；新訂版 新しい電池(1978)，東京電機大学出版局
- 5) GS NEWS, Vol. 36, No 2 (1977)
- 6) GS NEWS, Vol. 37, No 2 (1978)
- 7) GS NEWS, Vol. 45, No 2 (1986)
- 8) YUASA-JIHO, Vol. 59 (1985)
- 9) YUASA-JIHO, Vol. 60 (1986)
- 10) National Technical Report, Vol. 32, No 5 (1986)
- 11) SANYO TECHNICAL REVIEW, Vol. 9 , No 1 (1977)
- 12) Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 5(1984)
- 13) Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 6(1984)

話の泉

超電導材料の常温への挑戦

水銀(Hg)を -269°C (4K)に冷やせば電気抵抗は0となる現象は1911年に発見された。電気工学における電圧(E),電流(I),抵抗(R)の間には基本となるオームの法則($E=RI$)が存在するが $R=0$ となればこの法則は成立しなくなり、別の新しい法則が生まれるかも知れない。

電気抵抗は電気工学においては大きい障害(損失をもたらす)となっており、若し抵抗のない導線が生まれれば大革命とも言われている。

しかし、問題として残るのは4Kという極低温で、現状では液体ヘリウム(He)による冷却以外に方法はなく、抵抗0によって節約される電気エネルギーの数百倍とも言われるエネルギーが冷却のために必要となる。

そこでより高い温度における超電導材料の研究が行われており、金属、合金、金属間化合物(例えば Nb_3Sn)などによって20~30Kに到れば液体水素(H_2)の使用が可能となり、それだけ現実に近づいたとはいえ工業的にはまだ不十分で、実際問題としては液体窒素(N_2)による77Kが一つの目標となるだろう。

1986年4月これまでの常識を超越した新しいタイプのセラミック超電導材料の発表を契機として、世界各国(主として米、日、中)から続々と情報が流れ30K, 40K, ……98Kさらに200K近くまでの温度上昇となり、遂に常温への可能性を予言するかの情報もあり、その後ソ連、米国では室温での超電導体が確認された。

1987年に入って我が国においても「高温超電導材料に関するシンポジウム」が各地で開かれており、各会場共予定を越えた多数の参加者のため、会場の臨時増加、予定時間の大幅の延長など熱気の溢れる盛況であった。

このセラミックタイプの超電導材料は、ペロブスカイト型と呼ばれる La-Ba-Cu-O で代表されるレアーアースと銅の酸化物の焼結体で、超電導がどの分子構造によって発揮されているかについては今のところ不明で、他の Y-Ba-Cu-O にもみられるように Cu-O の共通成分が入っているところに何等かのヒントがあるかも知れない。

超電導の理論はBarden, Cooper, Schrieffer

の3人の頭文字をとったBCS理論が提出されていたが、その後生まれたセラミック系超電導材料には適用されず、今のところ理論のない実験データのみで世界的に関心が持たれている状態である。

セラミック系超電導材料の研究は、必ずしも大型の設備、高度の機能をもった精密機器は必要とせず、極言すれば製剤用メノウの乳鉢、簡単な油圧錠剤器、小型の電気炉と普通の測定器具程度で、必要なデータの作製にはことたり。また理論に追われることもなく、古い経験よりも新しい構想と覇気によって国際的意義をもち得られることから、比較的若い技術者の徹夜、泊込みの実験によって1日を争う優先権主張の枠を確保できれば、やり甲斐のある仕事といえるだろう。

このような状況下において、工業技術院ではすでに超電導電機の実用化を目指して「超電導電力応用機器材料開発研究組合(仮称)」設立のため東京・関西・中部の各電力会社、さらに重電機、冷凍機器、線材、ファイバーセラミック材料の各メーカーの参加を予定している。通産省では「超電導産業技術懇談会」を編成した。

科学技術庁では「新超電導材料研究会」を組織し、産・学・官の共同研究機関として「超電導材料研究センター(仮称)」を発足させ、100億円近い予算を計上し、来るべきベルサイユサミットにおける「超電導・極低温材料」の課題に応えるべく準備している。

アメリカでは超電導研究の国家プロジェクトを、また中国では「超電導技術センター」を設置し、ソ連もこれらに続いているらしい。

新しい技術に対しては必然的に特許に連動し、国際的にも技術・方法・構造特許以外の物質特許に対する取扱いが問題となり一すでに特許に出願しているとは思われるが一定個人への権利が与えられた場合の世界的混乱は避けられないことから、「超電導材料」は特に特許扱いは止めて、南極大陸に倣って世界人類共有の財産としての話しはできないだろうか。

なお超電導、超伝導の使分けは、前者は工学系、後者は理学系における慣用で、Super Conductorからは後者がより近い。(藤本 枝太)