

■ 展望・解説 ■

未来型二次電池の技術動向

Technical Trend of Advanced Secondary Batteries

竹原善一郎*

Zen-ichiro Takehara



1. はじめに

化学エネルギーと電気エネルギーとの相互変換を利用した二次電池は、電気を貯蔵する媒体として機能し、小型電子機器や電気自動車などの電源として、さらには季節や昼夜の電力需要差の平準化や、太陽光や風力による発電の必要に応じた利用のための電力貯蔵媒体としての応用が期待されている。

携帯用さらには移動機関に用いる電池は、電子機器に内蔵する小さいものから、電気自動車、宇宙衛星、さらには深海船などに用いるやや大きいものまで考えられるが、いずれもエネルギー、出力密度の大きい小型・軽量のものが要求される。電力貯蔵用では、発電所サイドの大規模なものから、電気自動車用電池の充電スタンド、さらには家庭サイドでの小規模なものまで種々様々であるが、単位敷地面積当りの電力貯蔵量の大きいものが要求される。

電力貯蔵を目的とする二次電池は、電子機器やメモリーバックアップ用の電源、さらには自動車始動用や電話局などの予備電源として、鉛蓄電池や密閉型のニッケル・カドミウム電池が古くから用いられてきた。いずれも、長い電池開発の歴史の中で改良工夫がなされ現在に至っている。電池は、正極活物質・電解質・負極活物質の組み合わせからなり、活物質には充放電の可逆性、自己放電の防止や安全性などの点から固体が、電解質にはイオン導電性や安定性などの点から酸またはアルカリの水溶液が用いられてきた。

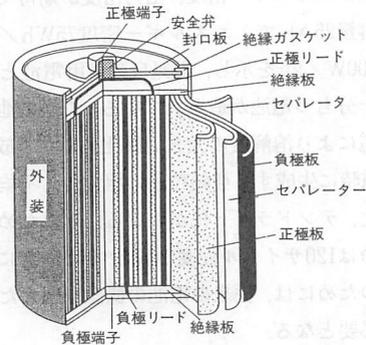
しかし、電池が期待されている新しい用途に沿って実用化されるためには、従来の電池の常識の枠を超えた、新しい技術の導入が必要である。すでにこのような観点からの開発研究が進められているが、十分な成

功を収めているとは言い難い。

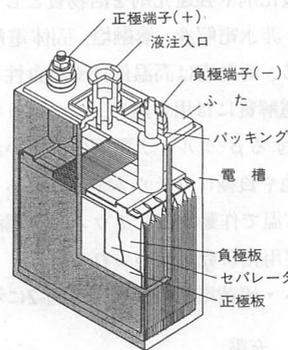
2. 高エネルギー・高出力密度二次電池の開発

携帯用の小型二次電池の分野では、ニッケル・カドミウム電池に代わって、それよりも1.2~1.5倍程度のエネルギー密度をもつニッケル・金属水素化物電池の開発研究が進められ、数年前より商品化された。

負極活物質に水素吸蔵合金が用いられるが、主としてMmNi₅(Mm:ランタンなどの希土類元素の混合物)系が用いられている。水素の拡散速度向上などから、Mn, Al, Coなどの金属が添加されている。



(a) 円筒型電池

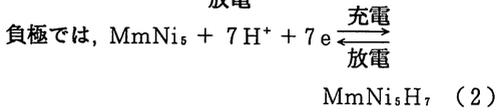


(b) 角型電池

図-1 ニッケル・金属水素化物電池の構造

* 京都大学環境保全センター長・工学部物質エネルギー化学教室教授

〒606-01 京都市左京区吉田本町



の反応が進む。正、負両極ともに活物質格子内のH⁺イオンの移動により反応が進み、充放電中電解質の濃度は変化しない。作動電圧1.0~1.2V、エネルギー密度205~215Wh/dm³、60~65Wh/kgで、500サイクル以上の充放電に耐える、コイン型電池の他に図-1に示すような各種の円筒、角型電池も造られている。ラーベス相合金（例えば、Ti₁₆Zr₂₁V₁₅Ni₂₈Cr₅Co₈Mn₈など）を用いると、MmNi₅に比べ単位重量当り約2倍の水素が吸蔵でき、エネルギー密度の大きい電池を造ることができる。しかし、この合金は活性が高く、酸化され易いので、その製造および電池への応用は難しい。

電気自動車を対象として、単セル10Ah程度のニッケル・金属水素化物電池も試作されており、エネルギー密度55Wh/kg、出力密度160W/kgで、1000サイクル以上の充放電に耐える電池が試作されている。

金属水素化物に代わって、負極に亜鉛を用いると、さらに高いエネルギー密度、出力密度が期待できる。単セル容量25Ahで、エネルギー密度75Wh/kg、出力密度200W/kgを示し、電気自動車用電池としての性能を十分もつ電池が造られている。この電池の負極では放電により溶解度の大きい酸化亜鉛が生成するため、充電時に生成する亜鉛粒子の粗大化、不均一化、形状変化、デンドライト化がおこる。そのため、充放電の寿命は120サイクル程度と現状では極端に短い。実用化のためには、従来の電池の概念を超えた新しい着想が必要となる。

さらに、高機能性をもたすには、水溶液電解質に代わって、強酸化剤や強還元剤を活物質として用いることができる。非水電解液、熔融塩、固体電解質の導入が必要となる。熔融塩は高温保持や腐食性などのため、二次電池の電解質には用い難い。このような観点から、350℃で作動するβ-アルミナ電解質を用いたナトリウム・硫黄電池や負極にリチウムやリチウム・黒鉛化合物を用い、常温で作動するリチウム二次電池の開発が期待され、実用化研究が進められている。

ナトリウム・硫黄電池の模式図を図-2に示す。

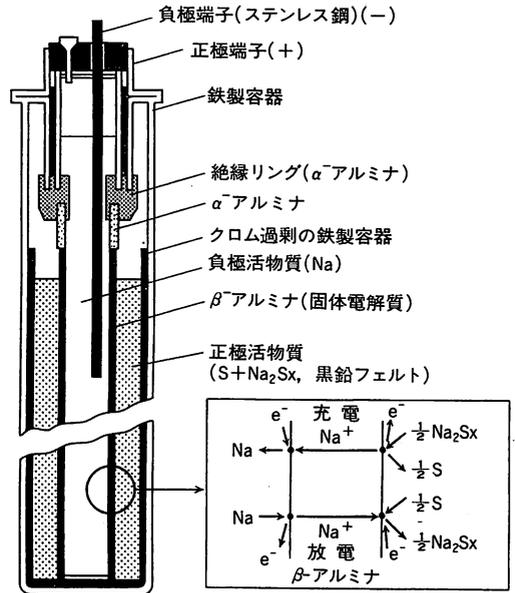
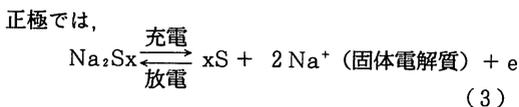
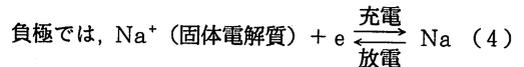


図-2 ナトリウム・硫黄電池の断面構造（単電池）



の反応が進み、充放電時にβ-アルミナ中をNa⁺イオンが移動する。電力貯蔵用として、300Ah/8時間率（DC1.86V, 21A）の単電池を26,880個接続した1MWの電池群の実証試験がすでに行なわれ、総合エネルギー効率76.0%で、211サイクル以上の充放電試験が継続された。また、電気自動車用電池への適用も検討されている。安全性や高温保持に難点があり、長寿命やコスト低減に対する今後の研究課題も多い。特に、安全性が重要な用途に対しては次節で述べるリチウム二次電池の利用が適当であろう。

次節で述べるリチウム二次電池も含め、現在までに開発が進められている二次電池のエネルギー密度、出力密度と充放電サイクル寿命との関係および未来の予想を図-3に示す。負極にリチウム・黒鉛化合物を用いるリチウムイオン電池は現在1.2Ah容量の小型二次電池しか開発されていないが、その将来性は有望である。負極にリチウム金属を用いると、さらに高性能が期待できるが、充放電のサイクル寿命が短く、その向上を計らねばならない。

小型ガソリン乗用車並の寸法と性能を目標とし、最高速度120km/h、一充電走行距離150km、発進加速（0→40km/h）4秒を得るには、エネルギー密度75Wh/kg以上、出力密度160W/kg以上、充放電のサ

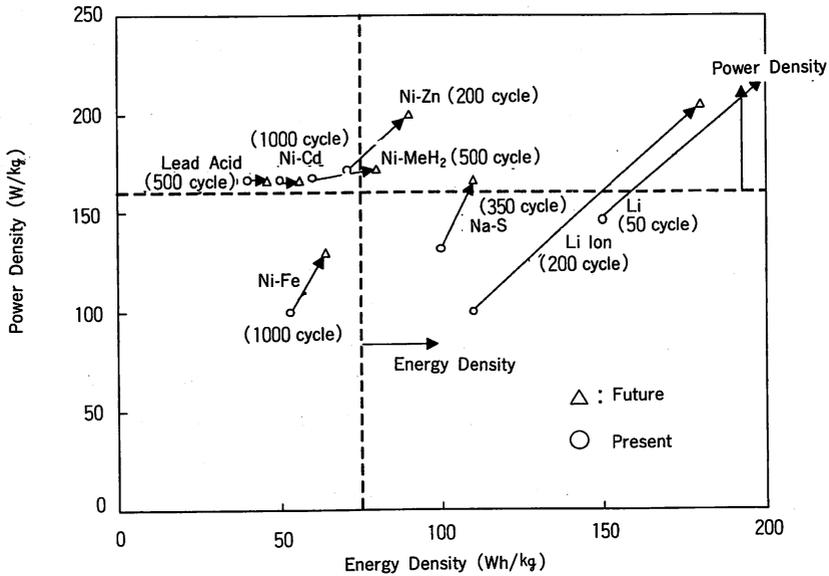


図-3 現在開発されている各種二次電池の性能と未来予想

イクル寿命1,000サイクル以上（一日一回の充放電を考慮し、3年間）が要求される。図-3にこの目標値も併せ示した。

3. リチウム二次電池の開発

3.1 負極活物質

リチウム金属を用いた場合、その充放電反応は、



の反応で進む。電解質中からリチウムが金属として析出するため、充電時にデントライト状リチウムが生成し、活物質の脱落や隔膜を通して正極と接触し、短絡を引き起こす。そのため、充放電のサイクル寿命は著しく短い。

そこで、Li・AlやLi・Pb・Cd・Inなどのリチウム合金が用いられ、サイクル寿命が改善された。しかし、これらの合金は硬く、曲げにくいので、小型のコイン型電池には用いることができるが、やや大きい円筒型や角型電池には用い難い。また、Li₂Nb₂O₅やLi[Li_{1/3}Ti_{2/3}O₄]など、低い電位（Li/Li⁺基準で約1.0V）でリチウムの挿入、脱離のおこる化合物の負極への適用も考えられている。このような対策により、電池の寿命は向上するが、エネルギー密度は著しく低下する。

そこで、リチウム・黒鉛化合物を用いる電池が考えられ、小型電池が商品化されている。この電池では、



の反応が進み、充電時黒鉛の層間にリチウムが挿入される。リチウムは理論的にC₆Liまで挿入され、最大理論容量は372Ah/kgとなる。リチウムの挿入、脱離はLi/Li⁺基準で約0.1Vと金属リチウムの電位に近く、高エネルギー密度電池が期待できる。黒鉛上で電解質溶媒が分解し易く、溶媒の選択と溶媒の分解に対して触媒性を示さないで、しかもリチウムの挿入、脱離が円滑に進む炭素材料の選択が重要となる。繊維状か、マイクロビーズ構造で部分的に黒鉛化された炭素材料がよいと言われ、エチレンカーボネート系の溶媒から造られる電解質はイオン導電性には劣るが、黒鉛上で分解し難いと言われている。高出力・高エネルギー密度と高サイクル寿命とを同時に示すための炭素材料と電解液の選択は非常に難しい。

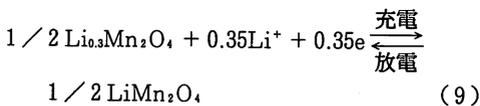
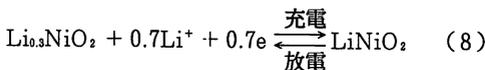
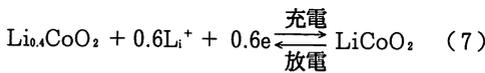
高エネルギー密度を得る点からはリチウム金属を用いるのが本筋で、そのためには充電時リチウムを均一に析出させるための電解質が探索されねばならない。筆者らは、電解質中にフッ化水素を微量添加し、リチウム表面にリチウムイオン導電性のフッ化リチウム薄膜を生成させると、その膜を通して、充電時リチウムが均一に析出することを見出し、リチウム金属の二次電池負極への適用の可能性を示した。

3.2 正極活物質

正極活物質には、遷移金属酸化物やカルコゲン化物

が用いられる。これら化合物は一般にその中のリチウムの挿入、脱離の可逆性が高く、その速度も大きいためである。特に、 α - NaFeO_2 構造の LiCoO_2 や LiNiO_2 は Li/Li^+ 基準で約4.0Vの高い放電電圧が得られ、高エネルギー密度電池の正極活物質として期待できる。 LiCoO_2 は Co_2O_3 と LiOH あるいは Li_2CO_3 の混合物を熱処理して合成する。 LiNiO_2 も同様の方法で合成できるが、充放電に対して不安定な点に問題がある。同様の方法で MnO_2 から、スピネル型の LiMn_2O_4 が合成できる。 LiMn_2O_4 と、 Mn_2O_4 との間で充放電が進み、 Li/Li^+ 基準で約4.0Vの放電電圧を示す。しかし、Mn 1個に対して、0.5個の Li^+ の挿入、脱離がおこるのみで、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に比べ、その容量は理論的に約1/2と小さい。 LiMn_2O_4 と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ との間の充放電では、 Li/Li^+ 基準で約3.0Vの放電電圧しか得られない。

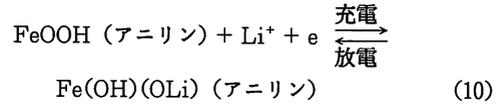
現在、開発されている電解質は Li/Li^+ 基準で、約4.2~5.0V程度の電位で酸化分解する。従って、充電電位を Li/Li^+ 基準で4.2~4.3V程度より高くすることは不可能である。そのため、(7)、(8)および(9)式に示すように、 $\text{Li}_{1.4}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 程度よりも高酸化状態まで充電することは難しく、容量は理論容量の1/2程度となる。



しかも低い電流密度でゆっくり充電することが要求される。4.0V級の活物質は現段階では小型電池には適用できるが、高充電速度が要求される用途や、高電圧を得るため積層構造をとる大容量電池への適用は難しい。

高リチウムイオン導電性を示し、しかも高酸化状態で安定な電解質が開発されない限り、電気自動車などを対象とした用途には、 Li/Li^+ 基準で約3.0V付近で充放電が進む活物質の選択が望ましい。 MnO_2 、 V_2O_5 、 FeOOH などが考えられる。電解二酸化マンガンと LiOH の混合物を熱処理すると、 γ - β - MnO_2 と Li_2MnO_3 の混合物が得られ、267mAh/g (829mAh/cm³)の理論容量が得られる。 V_2O_5 に P_2O_5 を混合し、熱処理して得られるアモルファス状 V_2O_5 も、二次電

池としてのサイクル寿命にすぐれ、0.5mA/cm²の放電で、250mAh/gの容量が得られる。筆者の研究室で開発した、 FeOCl とアニリンとのイオン交換反応で得られるアモルファス状のアニリン含有 FeOOH は、



の反応が進み、二次電池のサイクル寿命にすぐれ、0.6mA/cm²の放電で300mAh/gの容量が得られる。

MoS_2 や TiS_2 などの層状化合物は、大きい速度で、層間へのリチウムの挿入、脱離が可能で、高出力電池の活物質として期待できるが、 Li/Li^+ 基準で約2.5V付近で充放電が進むため、大きいエネルギー密度は期待し難い。

ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセンなどの電子導電性高分子化合物は重量当りのエネルギー密度が大きく、また有機系電解質との接触が円滑にいくため期待される活物質である。例えば、ポリアニリンでは、



の反応が進み、電解質中の ClO_4^- などのアニオンの挿入、脱離により充放電が進むため、負極にリチウムやリチウム合金を用いた場合、充電により電解質濃度が減少する。これは電解質も活物質として作用することを示し、電池容量が電解質の量によって制限され、大きいエネルギー密度は期待できない。リチウムイオンの挿入、脱離を行なわせると、黒鉛に代わる負極活物質としての応用も考えることができる。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなどの有機ジスルフィド化合物は重合、解重合により充放電が進む。これに電子導電性のポリアニリンを触媒として複合させた活物質も、高エネルギー密度を示す活物質として注目されている。

3.3 電解質

従来の二次電池では高いイオン導電性を示す酸またはアルカリの水溶液が電解質に用いられた。高酸化剤、高還元剤を電池の活物質として導入するためには水溶液を用いることはできない。常温付近で高いリチウムイオン導電性を示し、高酸化剤である正極活物質、高還元剤であるリチウムあるいはリチウム合金に対して安定な電解質が選択されねばならない。高い誘電率、

表1 日本で開発されたコイン型リチウム二次電池

活物質		エネルギー密度		寿命	備考
負極活物質	正極活物質	Wh/dm ³	Wh/kg	サイクル	
Li-黒鉛	アモルファスV ₂ O ₅	48	16	>500	'89東芝
Li ₂ Nb ₂ O ₅	結晶V ₂ O ₅	35	9	>500	'91松下
Li-Pb・Cd・In	活性炭	5	2	3,000	'85松下
Li-Al	V ₂ O ₅	103	31	60	'89松下
Li-Al・Mn	MnO ₂ (Li ₂ O)	125	45	40	'89三洋
Li-Al	MoO ₃	51	15	30	'88富士電化
Li-Al	TiS ₂	35	10	100	'89日立マクセル
Li-Al	ポリアニリン	18	6	200	ブリジストン
ポリアセレン	ポリアセレン	7	3	>1,000	鐘紡-セイコウ

表2 分散型電池電力技術開発目標

	長寿命型	高エネルギー密度型
重量エネルギー密度(Wh/kg)	120	180
体積エネルギー密度(Wh/dm ³)	240	360
寿命(サイクル)	3,500	500
エネルギー変換効率(%)	90以上	85以上
その他	環境・安全の確保, メインテナンスフリー 組電池の容量は10kWh	

大きいドナー数と低粘度をもつ液状有機化合物あるいは高い誘電率と低ガラス転移温度の固体高分子化合物にLiClO₄, LiBH₄, LiPF₆, LiAsF₆などの大きいアニオンからなるリチウム塩を溶解させた電解質が用いられる。高い誘電率や大きいドナー数は分子中にカルボニル基などの極性基を導入することにより達成され、リチウム塩の解離溶解による溶媒中でのイオン量の増大に寄与する。分子中にエーテル基を導入すると低粘度となる。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどが高誘電率溶媒として、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテルなどが低粘度溶媒として用いられるが、一般にはこれらの混合溶媒が用いられている。固体高分子化合物にはポリエチレンオキシド、ポリスチレンオキシドなどが用いられている。1 M LiClO₄ / (プロピレンカーボネート・1,2-ジメトキシエタン) は20°Cで 1.4×10^{-2} S/cm, CF₃SO₃Li / ポリエチレンオキシドは25°Cで 3×10^{-4} S/cmのイオン導電率を示すが、35重量%硫酸の0.7 S/cm (18°C) のイオン導電率には及ばない。高出力密度電池を得るには、高イオン導電率を示す電解質の開発が重要となる。電解質抵抗の低減には電解質層の厚さの低減も重要で、筆者らは、低温プラズマ中でトリス(2-メトキシ-エトキシ)ビニルシランをプラズマ重合し、1 μ m厚さの緻密な薄膜を合成し、これにLiClO₄を複合化して、

25°Cで、抵抗10 Ω cm²の電解質を合成した。

電解質は強還元剤、強酸化剤中で化学的に安定でなければならない。高イオン導電性と高安定性を兼ね備えた電解質の開発は非常に難しい。リチウム電極表面をリチウムイオン導電性フッ素化合物の超薄膜で覆うことにより、リチウム金属上での化学的安定性は達成できる。リチウム・黒鉛化合物を用いるときは、黒鉛のエッジが電解質の分解触媒とも言われている。強酸化剤中でも電解質は分解し易く、現段階では、正極はLi/Li⁺基準で4.2~4.3Vよりも高電位にならないような対策がとられている。

3.4 リチウム二次電池開発の現状

わが国は、リチウム二次電池開発の先進国で、すでに表1に示すようなコイン型の電池が商品化されている。

コイン型よりも少し容量の大きい先に図-1に示したニッケル・金属水素化合物電池と同じ構造の角型や円筒型の電池も造られ、とくに、1.2Ah容量で、エネルギー密度の大きい円筒型の携帯電話機用電池が、ソニー・ET, AT電池、松下電池、三洋電機、シャープ、富士電気化学の各社で商品化されている。LiCoO₂を正極に、炭素または黒鉛材料を負極に用い、非水系液状電解質を電解質に用いた、大きさ18mm ϕ x 65mmの電池で、放電電圧3.6V、充電電圧4.2Vで作動する。エネルギー密度は230~283Wh/dm³, 99~123Wh/kgで充放電のサイクル寿命は400サイクル以上(充電1C, 放電1C)の性能をもっている。

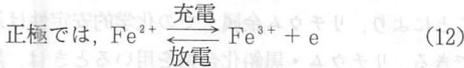
平成4年度より、通産省のニューサンシャイン計画の一環として、10年計画で分散型電池電力貯蔵技術の開発を目標に、リチウム二次電池の大型化研究が、表2の開発目標の下に進められている。

長寿命型は電力需要家サイドでの夜間電力の貯蔵と昼間の放出を目的とする定置型で、毎日使用して10年

の寿命を期待し、高エネルギー密度型は電気自動車などの移動体用で高エネルギー密度を期待して計画されている。いずれも、すでに開発されている1.2Ah容量の電池とは異なった着想の下での開発研究が必要となる。

4. 電力貯蔵型大容量電池

大量の電力を貯蔵するには、電池は活物質を充・放電するのみの機能を持ち、充電状態の活物質を大量に外部に貯蔵し、実用に応じて電池の中に供給して放電する型の電池が適するであろう。そのためには、従来から用いられてきた固体の活物質に代わって、液体や気体の活物質を用いねばならない。液体の活物質を用いるレドックス・フロー型二次電池の模式図を図-4に示す。正極電解液にはFe³⁺/Fe²⁺系、負極電解液にはCr²⁺/Cr³⁺系が一般には用いられ、



の反応により、電力の放出、貯蔵を進めることができ、約1Vの起電力が得られる。正極にV⁵⁺/V⁴⁺系、負極にV²⁺/V³⁺系を用いた電池も研究されており、約1.4Vの起電力が得られ、正・負両極活物質が混合してもエネルギー損のみで、分離する必要がない。活物質が高価につくのが欠点である。電池性能を犠牲にせず正・負両極活物質の接触、混合を防ぐことは非常に難しいが、それを克服する技術の開発が重要となる。レドックス・フロー型二次電池ではH⁺イオンの輸率が1の膜を用いるのが理想で、正、負両極液が混合すると電流効率が低下する。

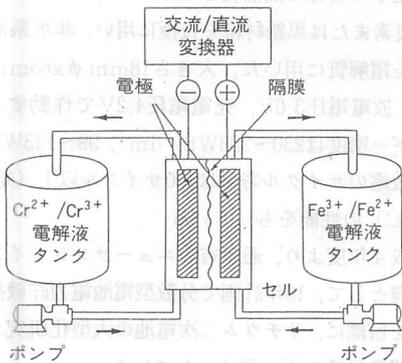


図-4 レドックス・フロー型二次電池の模式図

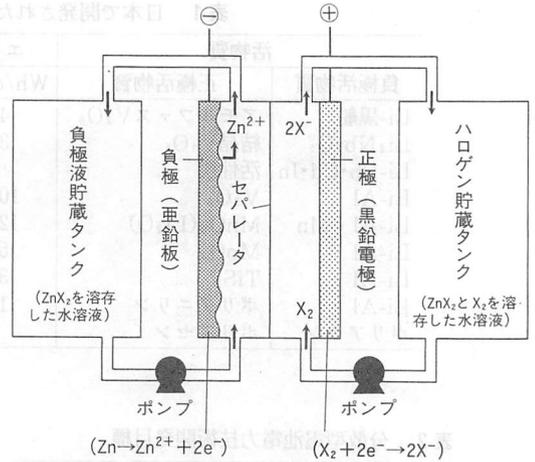
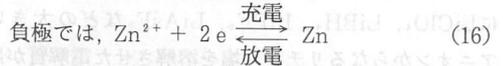
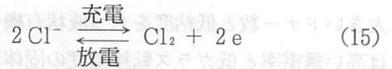
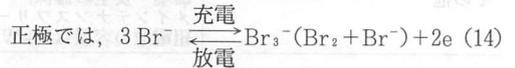


図-5 亜鉛・ハロゲン電池の放電（充電は逆の過程）

このような目的に沿った電池として、レドックス・フロー型二次電池の他に、図-5に示す亜鉛・臭素電池、亜鉛・塩素電池がある。これら電池では、



の反応により、充・放電が進む。さらに、固体高分子電解質を用いた燃料電池と水電解との組み合わせなどがある。レドックス・フロー型電池、亜鉛・臭素電池、亜鉛・塩素電池については、通産省のムーンライト計画の一環として、昭和62年度に60kW級モジュールの性能試験が行なわれ、充電8時間、放電8時間の仕様で、レドックス・フロー型電池では総合エネルギー効率70.1%、エネルギー密度5.1kWh/m²で84回の充放電サイクル試験が、亜鉛・塩素電池では総合エネルギー効率63.4%、エネルギー密度35.0kWh/m²で357回の充放電サイクル試験が行なわれている。亜鉛・臭素電池では、総合エネルギー効率73.2%、エネルギー密度63.1kWh/m²とすぐれた性能が得られ、2節で記したナトリウム・硫黄電池とともに1MW級パイロットプラントの運転試験が平成4年から行なわれ、1日8時間充電、4時間放電で、建て屋延べ床面積735m²、総合エネルギー効率65.9%で、158回の充放電サイクル試験が継続された。臭素の溶解度が大きく、充電時にデントライト状亜鉛を析出しない、アミン系化合物を添加した電解液が開発され好結果が得られた。実用化には、さらに黒鉛正極の破損による電解液漏れ対策

など信頼性の向上に向けての研究が必要となる。大規模クラスの電力貯蔵は揚水発電に待つとして、これら電池は中規模クラスの電力貯蔵用二次電池として期待でき、今後の開発研究の進展が待たれる。

5. おわりに

電池は電気エネルギーの貯蔵媒体として、携帯用の小型電子機器の電源、電気自動車の動力源、さらには大型の電力貯蔵装置として多方面での応用が期待され

ており、新しい着想の下での新型電池の開発が進められている。しかし、これら新しい用途に対応した電池の開発は現在緒についたばかりで、乗り越えねばならない課題が多い。目的に適した規模で、高エネルギー・高出力をもち、充放電のエネルギー変換効率が高く、安全性、寿命などにすぐれ、しかも経済的な電池の開発は非常に難しい。電池に関心をもつ方々の英知と努力により、新しい電池の開発研究が進展し、多方面で新しい未来型二次電池が活躍することを期待したい。

後援行事ごあんない

「2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal」ごあんない

〔主催〕 助地球環境産業技術研究機構，新エネルギー・産業技術総合開発機構

〔後援〕 IEA，通商産業省，日本学会会議 他

〔日時〕 1994年10月24日(月)～27日(休)

〔会場〕 関西文化学術研究都市内けいはんなプラザ，RITE

〔会議公用語〕 英語

〔参加申込・問合せ先〕

第2回CO₂国際シンポジウム登録事務局

〒531 大阪市北区中津3-7-3ビルコビル

㈱インターグループ内

TEL 06-376-2963, Fax 06-372-6127