

総論：開発が進む二次電池

Overview on the Development of Secondary Batteries

石 川 博*

Hiroshi Ishikawa

1. はじめに

1980年代に始まる携帯電話やノートパソコンなどの各種ポータブルエレクトロニクス機器の急速な普及に伴い、従来の密閉型ニッケル-カドミウム (Ni-Cd) 電池の高容量化が進む一方で、「より軽くてコンパクトな電池を」との強い要請から、1990年には水素吸蔵合金を負極に用いるニッケル-水素 (Ni-MH) 電池が、1992年にはリチウムイオン電池が世界に先駆け我が国で実用化され、急成長産業となっている。

加えて、自動車からの排気ガスが都市圏での大気汚染 (NO_x, 黒煙) というローカルな環境問題から地球温暖化 (CO₂) というグローバルな地球環境問題となるなかで、燃費の良いハイブリッド車 (HEV) や電気自動車 (EV) の実用化が進んでいる。ガソリン車なみの走行性能と使い勝手の良さを持つ電気自動車の開発は電池開発そのものと言っても過言ではない。ポータブル機器用の高性能新型電池の技術がいち早く活かされているのが我が国の特徴である。1990年に法案が成立し、1998年から実施される米国カリフォルニア州におけるゼロエミッション車 (ZEV) の導入義務付けも、このような我が国における新型電池の開発動向を十分意識したものと言える。

なお、我が国における石油消費量の約3分の1は自動車用であり、燃費の向上は炭酸ガス排出量の抑制に大きく寄与する¹⁾。また、電力化率 (一次エネルギーベース) が40%に達する一方で、発電設備の年負荷率が60%以下に低下している²⁾ 我が国においては、昼夜間電力負荷の平準化にも寄与する電気自動車の導入は必須の課題と言える。

電気自動車と電池とのかかわりをひもときながら、新型二次電池の開発動向を紹介してみたい。

2. 電気自動車と電池の歴史³⁾

電気自動車の歴史はガソリン車よりも古く、1873年にイギリスのロバート・ダビットソンが鉄-亜鉛一次電池を用いて実用試作したトラックが最初とされている。代表的な二次電池である鉛蓄電池の発明は1860年のガストン・ブランテ (仏) に遡り、1881年には二次電池を用いた三輪自動車が試作されている。

我が国においては、明治後期から昭和初期にかけての内燃機関未熟時代と第二次世界大戦前後のガソリン不足時代に電気自動車が活躍した (表1)。1950年代からのガソリン車大量普及時代に入り、電気自動車は姿を消したが、一方で、第二次大戦を契機とした電子工業の勃興期にあり、小型高性能電源としての電池の研究開発が活発となっていく。1951年には電気化学協会の中に一次電池技術委員会が設置されている。1960年代中頃になると自動車排ガスによる大気汚染や騒音などの公害問題が深刻となり、「マスク法」 (大気浄化法) などの排ガス規制が実施されるとともに、電気自動車を見直す気運が高まった。

このような社会情勢のなかで、1971年度からの6年間にわたり通産省工業技術院の大型プロジェクトによって産・官・学が一体となった「電気自動車の研究開発」が行われた⁴⁾。ガソリン車なみの性能を目指して、鉛蓄電池の改良に加え、鉄-空気、亜鉛-空気、鉄-ニッケル、ナトリウム-硫黄電池などの新型電池の開発と実験車の試作が行われた。開発の対象とされた新型電池は、表2からもわかるように鉛蓄電池に比べ非常に高い理論容量 (活物質のみからの計算値であり、容器や電解液などを含めた電池として実現可能な値はこれの1/3~1/5以下となる) を持ち、しかも、安価な材料を活物質としたものである。高い目標性能を掲げ、コストも意識した、極めて挑戦的なプロジェクトであったと言える。開放型の電池系であることに起因するメンテナンスの問題やオイルショック後の石油

*大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部長
〒563-8577 池田市緑ヶ丘1-8-31

表1 電気自動車の歴史

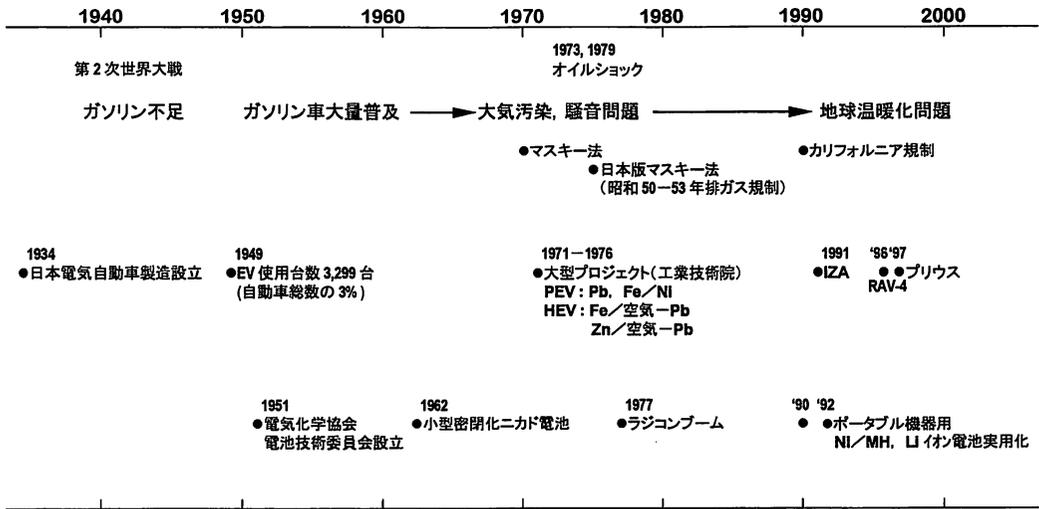


表2 各種電池系の理論エネルギー密度

| 電池系 | 作動温度 | 理論エネルギー密度 |
|---|------|-----------|
| Li/LiCoO ₂ | 常温 | 1000Wh/kg |
| Zn/O ₂ | 常温 | 890 |
| Fe/O ₂ | 常温 | 760 |
| Na/S | 350℃ | 760 |
| Li-Al/FeS ₂ | 450℃ | 650 |
| Li(C)/LiCoO ₂ | 常温 | 550 |
| Na/NiCl ₂ | 300℃ | 400 |
| Zn/NiOOH | 常温 | 330 |
| Fe/NiOOH | 常温 | 270 |
| Cd/NiOOH | 常温 | 220 |
| LaNi ₅ H ₆ /NiOOH | 常温 | 220 |
| Pb/PbO ₂ | 常温 | 170 |

価格の低位安定により実用化には至らなかったが、電池開発の面では多くの技術が培われた。高容量ニッケル正極は、ポータブル機器用の密閉型ニッケル-カドミウム電池の高容量化と、これに続くニッケル-水素電池の実用化に繋がり、高温作動型のナトリウム-硫黄電池は定置型の昼夜間電力平準化用蓄電池として変電所などでの実用化を迎えている。

1991年には、高性能ニカド電池を搭載し、ホイールインモータなど技術の粋を集めたIZA（東京電力）が試作され、最高速度（176km/h）、加速（0-400m, 18秒）、一充電走行距離（548km）など、性能面ではガソリン車に全く引けを取らない電気自動車の実現が可能であることが実証された⁵⁾。以後、ニッケル-水素電池を搭載したRAV-4（EV）やプリウス（HEV）が相次いで商品化されるなど、電気自動車やハイブリッド車、これらに用いられるニッケル-水素電池

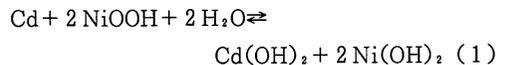
やリチウム二次電池などの高性能新型電池の開発が活発となっている。

3. 新型二次電池の特徴

表3には各種二次電池のエネルギー密度（鉛蓄電池以外は民生用小型電池での実用値）を示した。電池に蓄えられるエネルギーすなわち電力量（Wh）は取り出せる電流量（Ah）と電圧（V）の積である。従って、強酸化剤あるいは強還元剤を活物質として用いることによって作動電圧を高くしてやれば、高エネルギー密度の電池が構成できる。リチウム電池は、電気化学的にも分解されにくい有機系電解液を用いることによって、水の分解という規制を外し、高電圧での作動を可能にしたものである。

各電池系における反応は次のように表される。

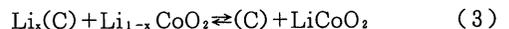
ニカド電池



ニッケル-水素電池



リチウムイオン電池



ここで、ニッケル-水素電池は、ニカド電池と同じアルカリ水溶液系二次電池に分類されるが、負極の反応が水素吸蔵合金中への水素の吸蔵-放出によって進行する点で、溶解-析出型のニカド電池とは大きく異なる。ニッケル正極の反応は、リチウムイオン電池と同じく層状化合物層間へのプロトンの挿入である。こ

表3 各種二次電池のエネルギー密度

| 電池系 | 正極 | 電解液 | | 負極 | 電圧V | 理論値 | | 実用値 | |
|--------|--------------------|------------------|--------------------------------|-------|-----|-------|------|--------|---------|
| | | | | | | Wh/kg | Wh/l | Wh/kg | Wh/l |
| Lead | PbO ₂ | H ₂ O | H ₂ SO ₄ | Pb | 2.0 | 170 | 720 | 30~40 | 70~100 |
| Ni-Cd | NiOOH | H ₂ O | KOH | Cd | 1.2 | 214 | 751 | 45~65 | 100~200 |
| Ni-MH | NiOOH | H ₂ O | KOH | H(MH) | 1.2 | 225 | 1134 | 50~80 | 200~350 |
| Li ion | LiCoO ₂ | PC/DEC | LiPF ₆ | Li(C) | 3.6 | 546 | 1766 | 90~120 | 200~320 |

HM=LaNi₅H₆

のようなインタカレーション型に類似した反応であることが、ニカド電池とほぼ同じ理論エネルギー密度であるにも拘わらず、理論値の1/3を越える実用値が達成できる理由のひとつである。

そして、電解質溶媒である水は、他の水溶液系電池と同じく、過充電時におけるガス吸収反応を可能にし、密閉型電池での安全性の確保という点で極めて重要な役割を担っている。すなわち、水の電気分解という電圧規制を逆に利用した水溶液系ならではの自己保護機能を備えた電池と言える。多数個の電池の直列接続が必要なEVなどへの利用に際しては非常に有利な特徴である。

一方、リチウムイオン電池は、リチウム金属負極に代えて炭素材料中へのリチウムイオンの挿入を利用したことにより安全性やサイクル寿命が大きく向上した。しかし、現状では可燃性の有機溶媒を用いざるを得ず、水溶液系のようなガス吸収機能を備えていないため、充電電圧の厳密な制御や、電流のシャットダウンが行えるセパレータ、PTC素子の使用など二重三重にガードされたハイテク電池である。また、安全性確保のため、コバルト正極の理論容量の半分すなわち式(3)において $x=0.5$ 程度までしか使われておらず、同サイズのニッケル-水素電池と比べて、重量は2/3程度と軽いものの、体積当たりではほぼ同じ容量に留まっている。

このように、リチウムイオン電池はまだ発展途上の電池であると言えるが、理論値の1/3すなわち小型の単セルベースで180Wh/kgあるいは500Wh/lの可能性を持つ。リチウム金属負極が使いこなせれば、さらに高いエネルギー密度が期待でき、究極の二次電池となる(表2)。また、コバルト系に代わる安価なマンガン系や鉄系の正極材料などの開発も進んでおり、原材料の面からは、将来大幅な低コスト化が期待できる電池系である。ただ、電気自動車などへの適用に際しては、システムとしての安全性の確保とコスト低減をどう両立させるかが重要な課題である。ポリマー電

解質系など、より安全性の高い電池系の研究も行われているが、高率放電特性など性能面での課題が大きい。

4. おわりに

はじめに述べたように、我が国における高性能新型電池の開発では、ポータブル機器用の小型電池の開発とEV用などの大型電池の開発が効果的に繋がっているのが大きな特徴である。ただ、多少高価であっても便利さを買ってもらえるポータブル機器用の小型電池と異なり、コストも重視される大型電池についてはまだ多くの課題が残されている。また、電子だけを動かせばよいICの高密度集積化を引合に出し、電池に対して過度の要望を寄せられることも多い。電池は電子よりも何桁も大きく重い物質を密閉容器内で安全かつ可逆的に反応させなければならないエネルギー貯蔵装置である。元素周期表から考えられる電池系は限られており、実現可能な性能やコストにはおのずと限界がある。非現実的な要望ではなく、技術開発の可能性および規格化や量産化によるコストダウンの可能性を見極めつつ、着実に進展させることが重要である。電気自動車などへの実用化に際してはとくに、システム面および政策面からの強力な支援が不可欠である。

引用文献

- 1) 佐川直人; 運輸におけるエネルギーフロー, エネルギー・資源, 17巻, 5号(1996), 379~383.
- 2) 浅野浩志; 電力供給のエネルギーフロー, エネルギー・資源, 17巻, 4号(1996), 345~350.
- 3) 蓄電池50年のあゆみ, 20周年記念誌(1992), 日本蓄電池工業会
- 4) 電気自動車の研究開発(大型プロジェクト制度による6ヶ年間の研究成果)(1977), 日本産業技術振興協会
- 5) 森下眞夫; 電気自動車の現状と将来, エネルギー・資源, 15巻, 5号(1994), 468~476.