

# Techno Scope

モバイル機器を支える

## 電池の進化

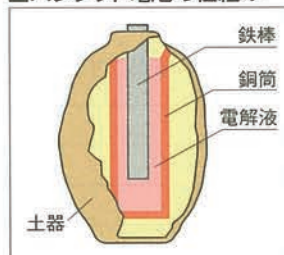
携帯電話機やノートパソコン、デジタルカメラなど、モバイル機器の小型化、軽量化はめざましい進展を見せている。これらの製品開発に大きく貢献しているのが電池である。高性能な電池が製品の形状を変え性能向上を実現させていると言っても過言ではない。しかし製品の高機能化はこれまで以上に加速しており、電池に対する要望は高度化している。高まるニーズに対し新たな電極材の開発も積極的に行われており、電池の進化もまた加速している。

### 長い年月を経て進化してきた電池

紀元前2世紀には、電池が出現していたと考えられている。イラクのバグダッド郊外の遺跡から発掘された壺の中には、鉄棒と電解液が入った銅製の円筒が入っていた。電解液に何が使用されていたか定かではないが、ブドウ酒や酢が使用されていたのではないかと推測されている。「バグダッド電池」と呼ばれるこの電池は、銅が正極、鉄が負極として働く仕組みで、現代の化学電池と同様の化学反応を利用している。この電池には未だ疑問点も多く残されているが、今から2000年以上も前、鉄を用いた電池が存在していたということになる。その後長い年月を経て、1800年に物理学者ボルタが電池の基本原則を解明し、亜鉛と銅、希硫酸を使った「ボルタ電池」を発明している。電池はその構成材料で性能が決まるため、長い歴史のなかで様々な材料の組み合わせが考えられ、電池は進化してきた。

現代において、身の回りを見わたせば時計やリモコン、懐中電灯、玩具、携帯電話機など、様々な機器に電池は使用され、欠くことのできない存在となっている。そして用途に合わせ多種多様な電池が開発されている。大きく分類すると化学電池、物理電池、生物電池の3種に分けられ、さらに分類すると約40種、最も細かい分類では約4,000種にもなる。太古より使用されてき

#### ■バグダッド電池の仕組み



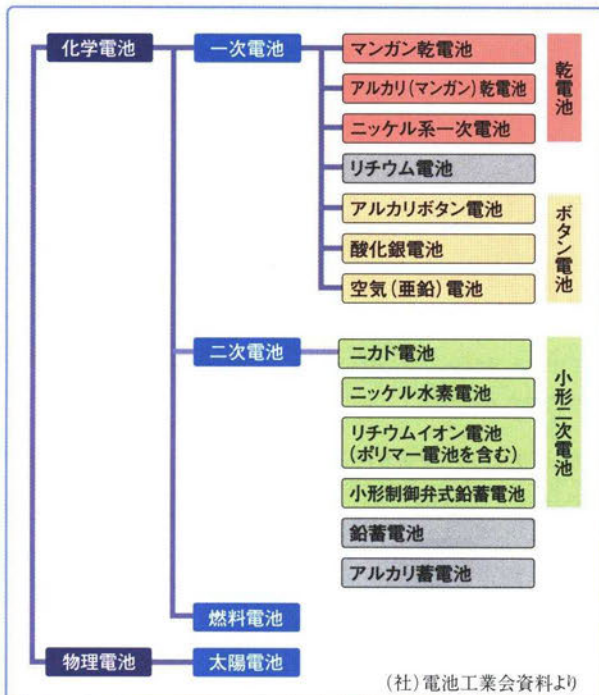
紀元前2世紀に使用されていたとされる「バグダッド電池」。アラビアの銀細工師が装飾品のめっき用電源として使っていたのではないかと推測されている。

た電池は、性能や形を変えながら我々の生活を便利で快適なものへと変えているのである。

### 用途に合わせ異なる性能を持つ電池

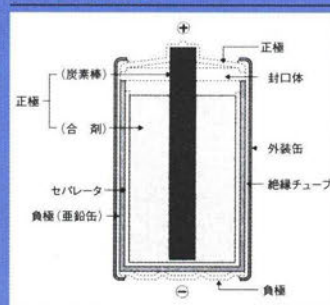
一般的に使用されている電池のほとんどが化学電池である。化学電池は、正極、負極、電解質から構成され、両極間で起こる化学反応により電子が移動し電流が発生する仕組みになっている。化学電池はさらに一次電池、二次電池、燃料電池に分類される。一次電池は放電のみの使いきり電池であり、マンガン乾電池やアルカリ乾電池、酸化銀電池、リチウム電池などがある。二次電池は充放電を繰り返すことができる電池で、ニカド(ニッ

## ■電池の種類

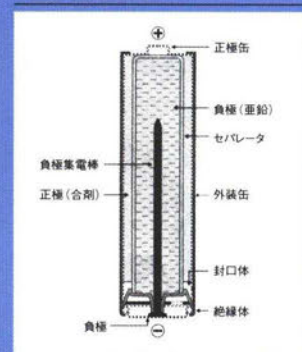


## ■主な電池の構造略図

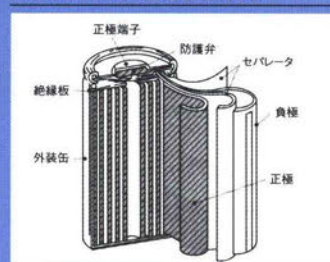
マンガン乾電池



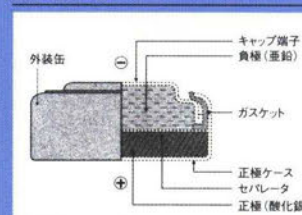
アルカリ乾電池



リチウムイオン電池 (円筒形)



酸化銀電池



ケルガドミウム)電池やニッケル水素電池、リチウムイオン電池などがある。

電池の性能は様々な項目で評価される。電圧や容量、放電特性、エネルギー密度\*など種々あり、一般的に使用時に重要となるのが放電特性である。これは時間の経過とともに変化していく電圧を表したもので、例えばマンガン乾電池は放電の進行とともに電圧が低下するが、反応速度が比較的に遅いため、しばらく使用しないと電圧が回復するという特性があり、短期間の使用を繰り返すもの、小電流で長期間にわたって使用する機器などに適している。一方リチウム電池は、高い電圧を維持するが電圧が下がり始めると一気に低下するという性質があり、大きな電流が必要となる機器に適している。モバイル機器等に使用されるリチウムイオン電池などには、小型で軽量であることが第一に求められるため、電池の質量当たりまたは体積当たりのエネルギー密度が重要な指標となる。機器によって求められる性能が異なるため、用途に応じて最適な特性を持つ電池が選ばれ使用されている。

## 高い生産技術から作られる高性能電池

2003年、国内で生産された電池総数は61.9億個にのぼる。マンガン乾電池を例にその製造方法を説明すると、まず亜鉛板を打ち抜き丸形または六角形の粒(ペレット)を作り、これをプレスして缶にする。この亜鉛缶が負極材となる。次に正極と負極を絶縁するセパレータと底紙を亜鉛缶に入れる。これに正極材

である二酸化マンガンと電解液を混ぜた合剤を入れる。そして集電棒である炭素棒を差し込み、封口板をはめて外装缶に入れ完成となる。

製造においては、合剤を缶に挿入する際に挿入をスムーズに行うために合剤外径を缶内径よりミクロン単位で小さく成形する必要がある。そのような微細な粉末成形技術や成分調整技術などには高度な技術が求められる。またリチウムイオン電池などは、各電極の表面積を大きくするために正極、負極、セパレータを渦巻き状にした構造となっている。これらの薄い材料を巻いていく捲回技術や箔に電極材を均一に塗布する技術等では我が国は高い生産技術を保有しており、このような理由から我が国のリチウムイオン電池は数多く輸出され、世界のトップシェアを誇っている。

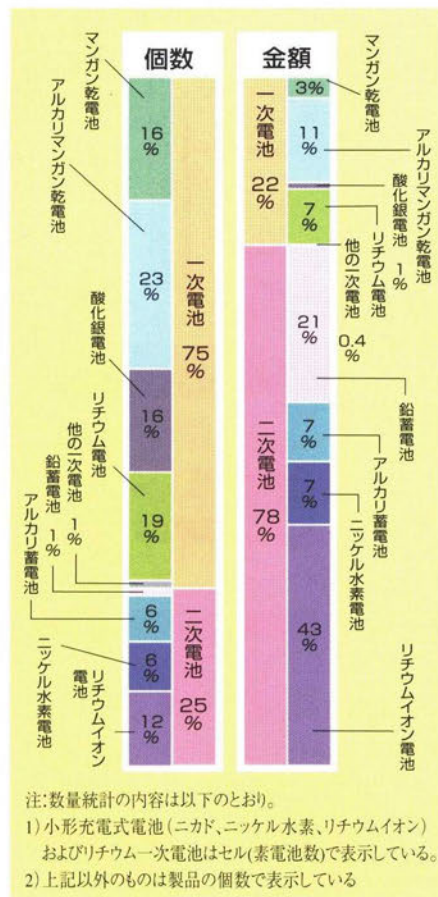
## 腐食環境で活躍するニッケルめっき鋼板

我が国の電池の優秀性は、外装缶にも見られる。電池の多くは電解質が液体のために金属缶で堅牢に覆わなければ、液漏れを起こす。特にアルカリ乾電池などは強アルカリ性の電解液を使用しているため、液が付着すると衣服や皮膚が損傷したり、また機器の故障にもつながる。我が国では精度の高い製缶技術により、耐漏洩性に優れた缶が成形されている。また二次電池では外装缶の軽量化が重要な課題となるため、メーカーによってはコーナー部分に厚みを持たせ強度を確保し、側壁部分は薄肉化するなどの工夫を行っている。

\*エネルギー密度:電池の単位質量あるいは単位体積当たりに取り出せるエネルギーで、それぞれWh/kg、Wh/Lで表す。

## ■2003年(暦年)電池の総生産

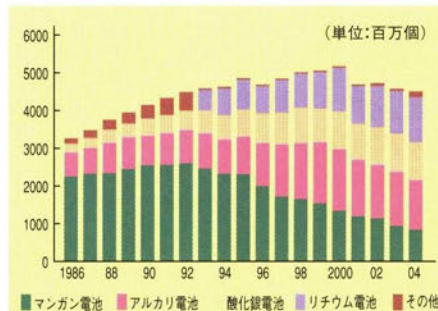
個数で見ると一次電池が全体の75%を占め、金額で見ると二次電池が78%を占めている。



(社)電池工業会資料より

## ■一次電池販売数量の推移

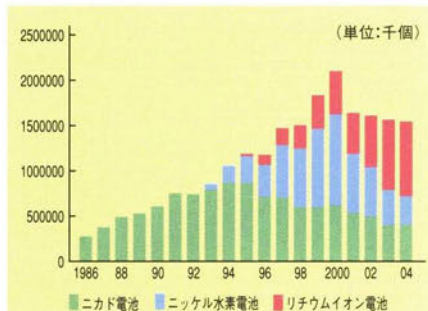
1999年にアルカリ乾電池がマンガン乾電池を抜き、最も多い販売量となっている。



(社)電池工業会資料より

## ■二次電池3種の販売数量の推移

1990年代にリチウムイオン電池が登場してから需要を伸ばし、現在最も多い販売量となっている。



(社)電池工業会資料より作成

## ■一般的なニッケルめっきと特殊表面処理(鉄ニッケル合金層)を施したニッケルめっきの引張試験による比較

| 伸び                | 0% | 10% | 20% | 25% |
|-------------------|----|-----|-----|-----|
| ニッケルめっき           |    |     |     |     |
| 特殊表面処理を施したニッケルめっき |    |     |     |     |

(引張試験による歪付加(JIS5号試験片)めっき厚3μm JIS Z 2371 5%食塩水35℃2時間)

資料提供:東洋銅板

外装缶の材料は、ニッケルめっき鋼板やステンレス鋼板が多く使用されている。特にアルカリ乾電池やニカド電池、ニッケル水素電池などの電解液には、アルミニウムに穴を開けてしまうほどの強アルカリ性の水酸化カリウムを使用しており、外装缶は腐食環境にさらされている。そのため外装缶には耐アルカリ性に優れたニッケルめっき鋼板が採用されている。また、ボタン形電池やコイン形電池は、強度が要求されるため主にステンレス鋼板が使用されている。最近増加しているリチウムイオン電池は、汎用性の高い円筒形外装缶にはニッケルめっき鋼板が使用され、角形外装缶には軽量化のためアルミニウムが使用されている。

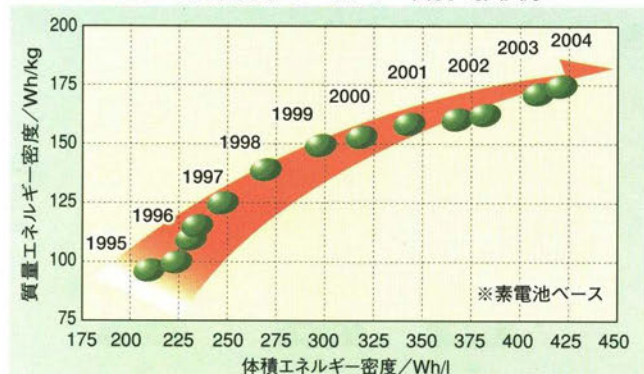
鋼板には成形加工性も求められる。外装缶は板厚0.25～0.6mmの鋼板を用いて、深絞り加工で限界までプレスし、破断させることなく徐々に薄い缶に仕上げられる。加工性および溶接性向上のため、鉄ニッケル合金層の特殊表面処理が施されたニッケルめっき鋼板等が開発されている。2003年、電池用に使用された鋼板(ニッケルめっき鋼板および冷延鋼板)は、国内でおよそ3,000トン/月、世界でおよそ2万3,000トン/月におよぶ。

## リチウムイオン電池のさらなる高性能化

モバイル機器の小型化、軽量化の波に乗り飛躍的に需要を伸ばしているのがリチウムイオン電池である。他の二次電池に比べ、エネルギー密度が高いため小型・軽量化に大きく貢献し、1990年代初期に登場してからおよそ10年でモバイル機器用電源の主役となっている。リチウムイオン電池の最大用途である携帯電話機は、最近では電子メールやウェブサイトへのアクセス、カメラやテレビなど多機能化しており、これらに対応するため電池の高容量化が強く求められている。これまでリチウムイオン電池のエネルギー密度は飛躍的に向上してきたが、これ以上の大幅な向上は現在の構成材料では難しいと言われている。そのため、新しい電極材を用いた電池の開発が積極的に進められている。

リチウムイオン電池の正極材は、電池性能を決定づける重要な材料の一つである。負極にはリチウムイオンを含まない炭素材料を用いるため、正極材からリチウムイオンをどれだけ収容、供給(挿入、脱離)できるかで放電容量が決まる。また使われる材質とその結晶構造によって得られる電圧が異なってくる。正

# ■リチウムイオン電池(角形)のエネルギー密度の推移例



資料提供:三洋電機(株)



$\text{Li}_{0.44}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$   
開発されたリチウムマンガン酸化物チタン置換体の黒色粉末

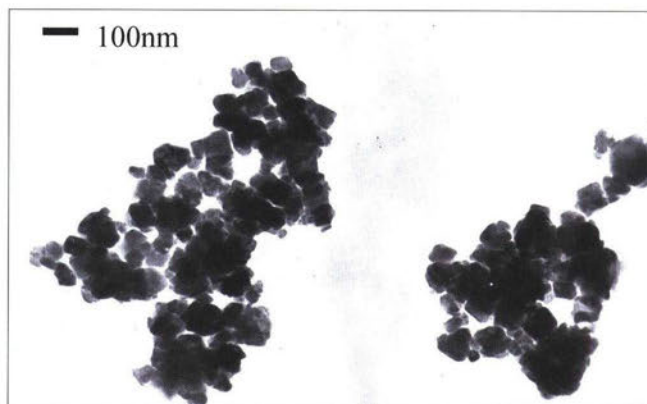
試作された  
コイン形電池



マンガン系正極材を使用したリチウムイオン電池。写真は、マンガン系材料とコバルト系材料を混合することによりコバルトの使用量を半減させた電池の例。  
写真提供:三洋電機(株)

極材には、コバルト酸リチウム(以降コバルト系材料という)やニッケル酸リチウム(ニッケル系材料)、リチウムマンガンスピネル(マンガン系材料)等があるが、現在は比較的合成が容易なコバルト系材料が主流である。しかしコバルトは資源量が少なく高価であるために、資源量が豊富な正極材が求められている。

マンガン系材料は、充電時の安全性が高いなどの特性から、最も研究開発が盛んな材料の一つと言える。最近ではマンガン系正極材を使用した製品も登場している。しかしマンガン系材料はコバルト系材料(放電容量約160mAh/g、放電電力量:約630mWh/g)に比べ放電容量が小さいという問題点がある。(独)産業技術総合研究所では、コバルト系材料に匹敵する初期放電容量168mAh/gおよび放電電力量606mWh/gを持つマンガン系材料を開発した。同研究所では、不完全なイオン交換処理により出発原料であるナトリウムマンガン酸化物のナトリウムが残存し、これが充電・放電反応の阻害要因となることに着目、イオン交換処理条件を最適化することにより、ナトリウム量を大幅に低減することに成功した。また、さらにマンガンの一部をチタンに置換することにより高容量化を図ることが可能となった。この正極材の充放電はマンガンの3価、4価の酸化還元反応により可能となるが、マンガンの結晶構造は、マンガンを囲む酸素の配位が一部5配位ピラミッド型となっており、これに3価のマンガンが入り込むとそのマンガンは酸化還元反応に寄与しなくなる性質が



開発された鉄系正極材粉末( $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2})_{0.8}\text{O}_2$ )のTEM写真  
鉄イオンを最大限に生かす化学組成設計と共沈法\*と水熱法\*を組合せたナノ粒子製造法を用いて作製された。

\*共沈法:2種類以上の溶液内の金属イオンを同時に沈殿させて両者の比率の保たれた均質な沈殿(共沈物)を作製する方法。

\*水熱法:2種類以上の原料を含む溶液を密閉容器内に入れ、水の沸点を超える温度で加熱後冷却することにより両者を液相中で溶解・反応析出させて均一な生成物を得る方法。

ある。そこでここに4価のチタンを入れることにより酸化還元反応に寄与する3価のマンガンが増加し、その結果、高容量化が図れる。このチタンに置換した新しいマンガン系正極材を使用してコイン形電池を試作したところ、初期放電容量は177mAh/gという高い特性を発揮することが明らかにされている。

また、電池の低コスト化に貢献すると期待されているのが、鉄系酸化物材料である。特に車載用に開発されている大容量リチウムイオン電池などは正極材の使用量が多く、低コスト化が求められている。しかしこれまで開発されてきた鉄系酸化物材料は平均放電電圧が2V以下と低く、既存正極の代替材料として採用されるには至っていない。このたび、(独)産業技術総合研究所では、3V以上の放電電圧を持ち、高容量で高温サイクル特性\*に優れたリチウム・鉄・マンガン系材料の開発に成功している。同研究所では、リチウム・鉄系材料単独では鉄イオンの充放電が行われなため、マンガン化合物との固溶体を作製した。作製においては、同研究所で長年研究してきた独自のナノ粒子製造法を用いて、鉄とマンガン均一に混合し、また一次粒子径を100nm前後に低減させ、充放電特性を向上させている。そしてこの方法を用いることで異種元素の添加が容易となり、コバルトやニッケルを添加した材料を作製することが可能となった。このように作製された材料 $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{M}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ (MはCoまたはNi)はコバルト系材料並の放電容量150mAh/gを持つことが明らかになっている。またマンガン系材料で課題とされていた高温サイクル特性で優れた性質を示す。今回の開発は資源が豊富な鉄を使用しているため、リチウムイオン電池に求められている低コスト化や今後の大容量化に貢献するものと注目されている。

\*高温サイクル特性:室温よりやや高い温度域(約60℃)で繰返し充放電した際の充放電特性のサイクル数の変化を意味する。

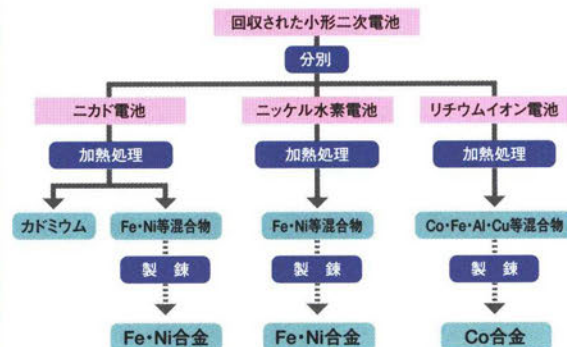
## 金属資源を有効に 求められる電池の再資源化

資源の有効活用が求められるなか、電池に使用されている主要材料の再資源化が望まれている。一次電池（主にマンガン乾電池、アルカリ乾電池、リチウム電池）のリサイクルは、主要材料の資源経済的影響度が小さいなどの理由から確立されていないのが現状である。我が国においては、使用済乾電池の一部はメーカーでリサイクルされているが、主として自治体で不燃ゴミとして、あるいは焼却後に処分されている。現在、様々なリサイクル技術が検討されているが、エネルギー消費量や経済効果等に関連して課題が残っている。

一方、二次電池は希少金属や有害物質が含まれているために、リサイクルが進められている。特に小形二次電池（主にニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池）は販売数量が増加しており、2001年に施行された「資源の有効な利用の促進に関する法律」では指定再資源化製品に定められている。同年には（独）小形二次電池再資源化推進センターが設立され、国内すべての電池メーカーと機器メーカー等により共同で回収、資源化が行われている。同センターによる2003年度の小形二次電池の総回収量は1,052トンで、回収された電池の再資源化例を右図に示す。

例えばニカド電池は、加熱処理による揮発分離法でカドミウムを取り出し、取り出されたカドミウムは再びニカド電池の原料として使用される。そして加熱処理後の鉄、ニッケルなどの混合物は製錬されフェロニッケルインゴットとなりステンレス鋼の原料として有

■小形二次電池の再資源化工程の例



効利用されている。ニッケル水素電池は、鉄、ニッケルなどの混合物が製錬され、フェロニッケルインゴットとなりステンレス鋼の原料となっている。リチウムイオン電池は、コバルト・鉄・アルミニウム・銅等の混合物が製錬され、コバルト合金インゴットとして生まれ変わっている。

電池の構成材料が変わることにより、その後の再資源化処理が変化するため、今後の排出量の増加が予想されるリチウムイオン電池などは、製品開発においての材料選択が重要になってくる。また、小形二次電池は製品に内蔵されている場合が多く、市場に出回った電池をどの程度回収できるか、回収体制の強化等が求められている。

## モバイル機器用次世代電源の開発

電極材をはじめとしてリチウムイオン電池の開発は活発に行われているが、最近では電解質にポリマーを用いたリチウムイオンポリマー電池の開発も進んでいる。この電池は液漏れの心配がなく、精密な製缶が不要で軽量化が図れることから実用化も進んでいる。またエネルギー密度がリチウムイオン電池をはるかに凌ぐと言われる燃料電池は、次のモバイル機器向けの電池として注目が集まっている。開発が進んでいる燃料電池は、主にメタノールを燃料極に供給して発電するダイレクトメタノール方式の燃料電池（DMFC）と、水素を燃料極に供給して発電する高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）がある。DMFCでは、質量エネルギー密度でリチウムイオン電池の約2倍を達成したものが発表され、PEFCでは体積エネルギー密度でリチウムイオン電池の約3倍に高めたものが発表されている。しかしながら出力密度の向上や小型化等では課題がまだ多く残っている。そのような中で、リチウムイオン電池も材料転換などによりエネルギー密度が1.6～2倍に向上する可能性も出てきており、今後の開発動向が注目されている。

テレビやゲーム機能など、多機能化が進む携帯電話機では、アプリケーション機能を使いながら、いざ通話したい時に電池切れが起こらないようにするため、現状リチウムイオン電池の2倍の容量が必要と言われている。このような高度な要求に対し、新たな構成材料の開発が活発に行われている。今後、さらに多機能なモバイル機器が登場する時、そこには高度な材料技術が詰め込まれた新しい高性能電池が内蔵されていることであろう。

携帯電話機向け水素補充型（PEFC）燃料電池の試作品。水素吸蔵合金を使用している。実験では9時間の通話が可能だった。  
写真提供：NTT情報流通基盤総合研究所



- 取材協力 （社）電池工業会、（独）産業技術総合研究所、三洋電機（株）、東洋鋼鈑（株）
- 取材・文 杉山 香里