

多様なポータブル機器に対応する一次電池

Using Primary Batteries with Various Types of Portable Equipment

岡山 定司
OKAYAMA Teiji

平原 聡
HIRAHARA Satoshi

菊間 祐一
KIKUMA Yuichi

モバイル時代の到来は、ニッケル水素やリチウムイオンなどの二次電池市場に急速な成長をもたらしたが、同時に、“どこでも買え、安く、気楽にすぐ使え、長時間保存可能な”一次電池の世界にも成長と変化をもたらしている。

一次電池を使用するポータブル機器が多様化し、増加した結果、高容量化に加えて、大電流特性、低温特性などが求められている状況を踏まえ、特に厳しい大電流特性を要求するデジタルスチルカメラに適したアルカリ乾電池“アルカリ1”、-20℃を含む幅広い温度領域での大電流特性を改善した円筒形リチウム電池や重度難聴者用などにも適した補聴器用ボタン形空気亜鉛電池を新たに開発、商品化した。

The new mobility in electronic devices is bringing significant growth to both the Ni-MH and lithium-ion secondary battery market and also to that of primary batteries, which can be bought anywhere, are inexpensive, are easy to use, and can be stored long-term. With the more widespread use of primary batteries in portable equipment, requirements now include not only high capacity, but also high current discharge rates and low-temperature discharge performance.

In response to this trend, a new Version of the "Alkali 1" alkaline battery has been developed. It is suitable for use in digital still cameras, which require especially high current discharge rates. Other types developed include a cylindrical type lithium battery with improved high-current discharge performance over a wide temperature range, and button type zinc-air batteries.

1 まえがき

ノートブック型パソコン(PC)や携帯電話などの台頭とともに、ニッケル水素二次電池や、リチウムイオン二次電池が脚光を浴びているが、“どこでも買え、すぐ使え、安く、長時間保存可能な”一次電池も着実に需要を伸ばしてきた。

二次電池と同様に、一次電池も多様なポータブル機器に使われるようになった結果、高容量化に加えて、大電流特性、低温放電特性などへの期待も高まっている。古くから、一次電池の代名詞であったマンガン乾電池はそうした流れの結果、アルカリ乾電池に主役の座を譲っている(図1)。

当社では、世の中の要求に添ってアルカリ乾電池をはじめとして、キーレスエントリーやフラッシュバス用途に適したコイン形リチウム一次電池など、大電流特性に優れた種々の一次電池を商品化してきた。

ここでは、その中からデジタルスチルカメラ用LR6アルカリ乾電池、CR123A円筒形リチウム電池、高出力タイプ空気亜鉛電池について述べる。

2 アルカリ乾電池

アルカリ乾電池は、1999年度のがわ国における一次電池生産数量の32%、出荷金額の47%を占め、一次電池を代表する位置にある。当社では、96年9月に“アルカリ1”を商品

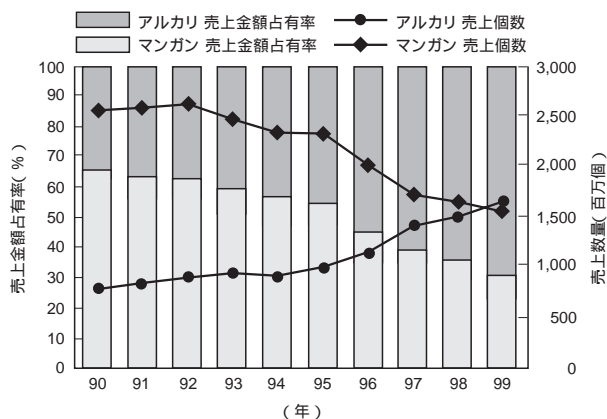


図1. アルカリ乾電池とマンガン乾電池の市場推移 従来からのマンガン乾電池に代わり、アルカリ乾電池が主役の座を占めている。 Market trend of manganese batteries and alkaline batteries in Japan

化し、お客さまに好評をいただいていた。

以来、正極缶側壁の薄肉化、封口部のスリム化などの手段などで内容積増を図り、高容量化を進めるとともに、様々な手段により大電流特性を改善し、例えば、ヘッドホンステレオからCDプレーヤー、更にはMDプレーヤーなどへの機器側の進化に対応してきた。

しかし、最近、急速に成長してきたデジタルスチルカメラでは、従来にも増して、大電流特性が要求される状況にある。デジタルスチルカメラでも、画素数の大きな機種には

チウムイオン二次電池が使われる傾向にあるが、画素数を抑え、使い勝手を重視した最近の中級機ではアルカリ乾電池が広く用いられている。

新たに開発したデジタルスチルカメラ用“アルカリ1”では、次の点に特に注目して大電流特性改善を行うとともに、電解液量と組成の適正化により作用物質の利用率向上を図っている。

- (1) 正極二酸化マンガン(MnO_2)と負極亜鉛(Zn)を中心とした材料と、電極仕様改善及び電解液適正化による反応性の向上
- (2) 正極缶内面と正極合剤間の接触抵抗及び正極と負極端子部の表面抵抗低減

2.1 反応性向上

正極材料の電解 MnO_2 の微粒子化、カーボン導電助材の混合比最適化により、高い反応性を持ち、かつ、高速生産が可能な合剤成形性に優れた正極を開発した。また、負極亜鉛の微粒子化も考慮し、ゲル化剤粒度分布の適正化により、負極の反応性改善も合わせ行うとともに電解液量、組成の適正化により作用物質の利用向上を図った。

2.2 接触抵抗の低減

缶内壁の表面粗さを安定に、かつ適度に粗すことにより、正極合剤と缶内面間抵抗を小さくすることを目的に、プレス工程の適正化を図った。加えて、ニッケルめっきの変更による低抵抗化とともに、洗浄脱脂工程の見直しを行い、端子部の表面抵抗を安定に低く抑えることを可能とした(図2)。

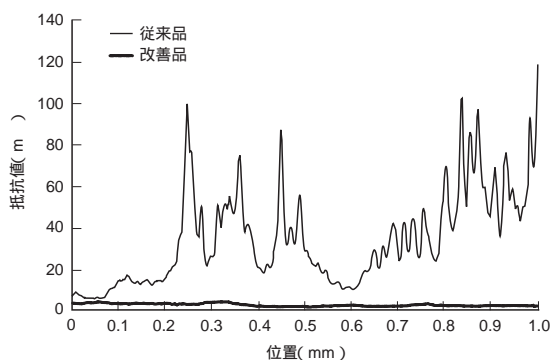


図2 . 正極缶端子部の接触抵抗(荷重 0.98N) 改善品では接触抵抗が小さく、かつ、安定な値を示している。

Contact resistance of a battery can's positive terminal

2.3 電池特性

デジタルスチルカメラを想定して、4本組 500 mA-29.5秒 / 2A-0.5秒放電試験を実施した結果、約60%の放電時間の増加が認められた。図3に、その結果を従来電池との比較で示す。

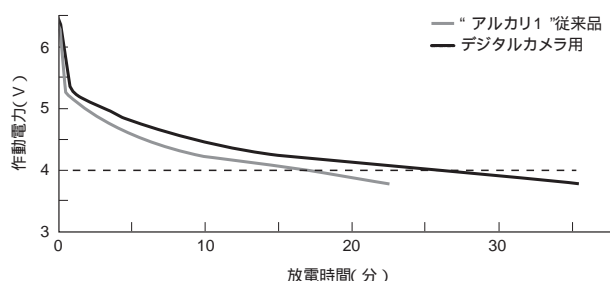


図3 . デジタルスチルカメラを想定した大電流パルス放電特性 LR6を4個使う条件で、500 mA-29.5秒 / 2A-0.5秒 終止電圧4Vで放電試験を行い、約60%の改善を確認した。

High current pulse-discharge characteristics for digital still camera use

3 円筒形リチウム電池

正極を二酸化マンガン(MnO_2)、負極をリチウム(Li)とし、スパイラル構造を持つ円筒形リチウム電池は電池電圧が3Vと高く、長寿命、高エネルギー、かつ、比較的優れた大電流特性を示す非水電解液一次電池である。主な用途は、カメラ、電子機器用電源とメモリバックアップであり、数量ベースで前年比3~4%、金額で約2%の成長を続けている。

ところで、最近、約7W以上もの電力を要求するカメラが出現しており、また、使用環境も広がりを見せていることから、-20℃を含む広い温度領域での大電流特性を改善した円筒形リチウム電池CR123Aを商品化した。

3.1 大電流放電特性の改善

スパイラル電極を持つ円筒形CR123Aの放電特性は、電極デザイン、電解液組成などにも強く依存するが、今回の開発では、高比表面積の MnO_2 の採用と電解液組成の変更を基本とした。原料となる MnO_2 は結晶水を持っており、この結晶水は電池性能に悪影響を及ぼす。結晶形を γ - MnO_2 とし、しかも、十分な結晶水脱離が可能で、かつ、熱処理後の比表面積が大電流特性に必要な高い値となるような MnO_2 原料と熱処理プロセス開発が必要となる。

高比表面積の MnO_2 原料としては、第三元素添加したものがよく知られているが、第三元素添加なしに、結晶水脱離工程後も約 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後の大きな比表面積が得られるような原料 MnO_2 とその焼成プロセスを新たに開発した。

表1に、従来及び新開発のCR123Aで使用した原料

表1 . MnO_2 原料比較

Comparison between current MnO_2 and newly developed MnO_2

	MnO_2 量 (%)	水分量 (%)	平均粒子径 (μm)	BET比表面積* (m^2/g)
従来品	92.3	1.5	28	40
改善品	91.7	1.8	37	66

* Brunauer-Emmett-Tellerの吸着等温式による。

MnO₂の比較を、図4にMnO₂の焼成温度と比表面積の関係を、また、図5に焼成温度と結晶形の関係を示す。焼成温度の上昇に伴い、比表面積の減じる傾向は同じであるが、開発した高比表面積MnO₂原料では、結晶水脱離及び結晶形制御に適した350～450の熱処理後も大電流特性に適した23～28m²/gの高い比表面積に制御できた。

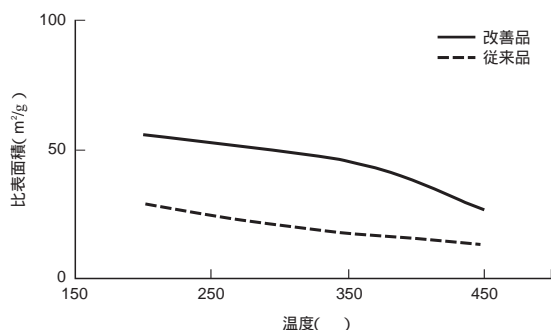


図4．焼成温度と比表面積の関係 温度増加とともに比表面積は減少するが、開発した原料は比較的高い値を維持している。
Relation between thermal treatment temperature and specific surface area of MnO₂

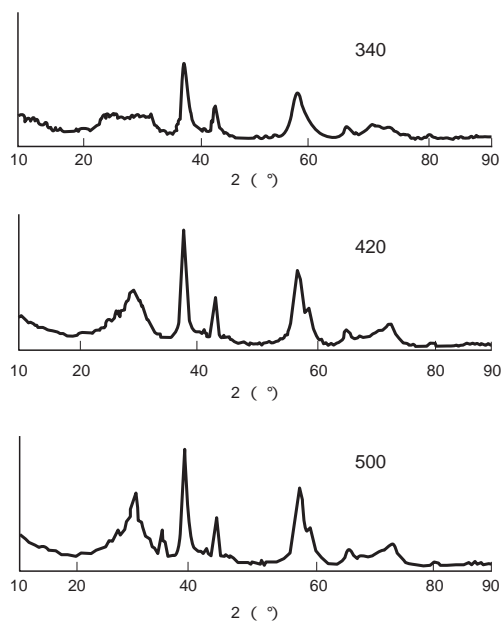


図5．焼成温度と結晶系の関係 420 付近で安定の -MnO₂が得られる(CuX線管球による測定)。
Relation between thermal treatment temperature and X-ray diffraction patterns

3.2 電池特性

開発したCR123Aの-20での放電特性を図6に示す。放電パターンは、3秒ON、7秒OFFの繰返しである。20軽負荷を含む3条件での放電容量特性を図7に示したが、

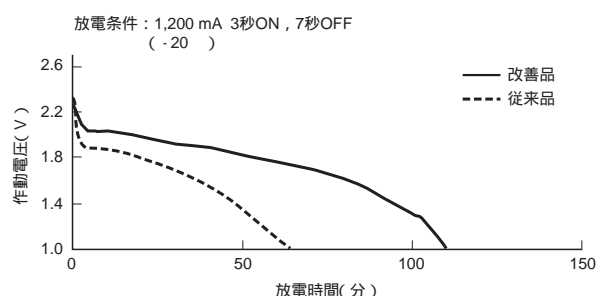


図6．円筒形リチウム電池CR123Aの大電流特性 -20での大電流特性は大幅に改善された。
High current discharge characteristics of CR123A at -20

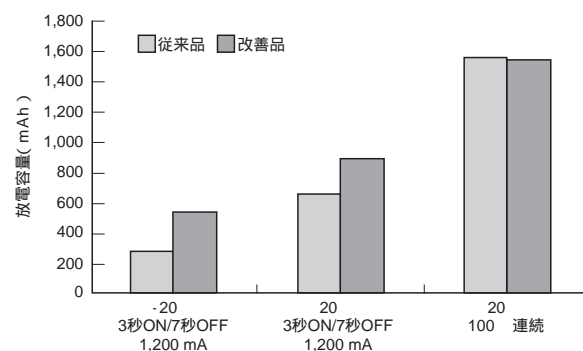


図7．各放電条件下でのCR123A円筒形リチウム電池の特性 -20を含め、大電流特性の改善が顕著。室温100放電時の容量低下は認められない。
Discharge performance of CR123A under various discharge conditions

100 定抵抗放電時の容量を犠牲にすることなく、-20を含む広い温度領域で大電流特性を大きく改善することができた。

4 高出力形空気亜鉛電池

空気亜鉛電池は、空気中の酸素を正極作用物質として用いることから高エネルギー密度特性に優れ、補聴器やページャ用電源としてボタン形ものが広く使われている。特に、補聴器用は高齢社会のなかで需要を伸ばしている。補聴器市場では、従来のアナログ補聴器に対して最新技術を用いたデジタル補聴器が伸びているが、デジタル化により音声処理が容易となる反面、電池側には電流値の大きなパルス放電特性が要求される結果となっている。アナログ補聴器でも、重度難聴者用に高出力タイプが開発されており、いずれにせよ、従来以上に大電流特性に優れた空気亜鉛電池の開発が要求されている。

4.1 大電流特性の実現

空気亜鉛電池の電流性能を決めているのは、主に酸素供給速度である。酸素供給速度の増加は空气中水分のアルカ

リ電解液への侵入や、逆に電解液水分の空気中への離散を増加させるため、長期間の、又は、湿度変化の大きな環境下での使用を前提とした空気亜鉛電池においては相反する両者のバランス設計が必要となる。

空気亜鉛電池の断面構造を図8に示す。酸素供給量を主に決めているのは、空気孔、拡散紙、及び拡散紙と空気極間の空間である。拡散紙、及び拡散紙と空気極間の空間は、放電が進むとともに金属亜鉛から酸化亜鉛へと体積膨張する亜鉛負極の影響を受ける。

この空気亜鉛電池の開発にあたっての着目点は以下のとおりとした。

- (1) 空気孔の最適化による大電流特性の確保
- (2) 拡散紙、及び拡散紙と空気極間の空間デザインの最適化による放電深度の影響低減

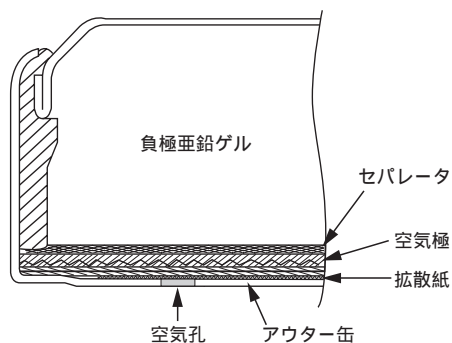


図8 . 空気亜鉛電池の構造 空気孔、拡散紙、及び拡散紙と空気極間の空間に着目した。

Cross-sectional view of zinc-air battery

4.2 電池特性

IEC(国際電気標準会議)規格のパルス放電条件((620 3秒放電 43 1秒放電)×12時間/日の繰返し)でのPR44空気亜鉛電池電圧の放電時間依存性を図9に示す。放電開始から放電末期にわたり安定した酸素供給を可能とした結果、放電末期まで高い作動電圧が得られた。異なる放電条件での容量値を図10に示したが、大電流側での容量増加が確認できた。

5 あとがき

情報機器が移動体として使われる機会がますます増えていくなかで、小型化、高容量化、大電流特性が重要度を増している。一次電池がこれにこたえた技術開発をしていけば、その簡便性を武器に期待はいつそう高まっていくと考えられ

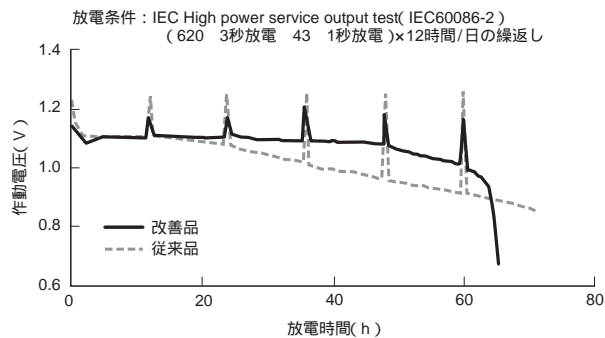


図9 . 空気亜鉛電池PR44の大電流特性 放電末期まで、電池電圧が維持されている。

High current discharge characteristics of zinc-air battery

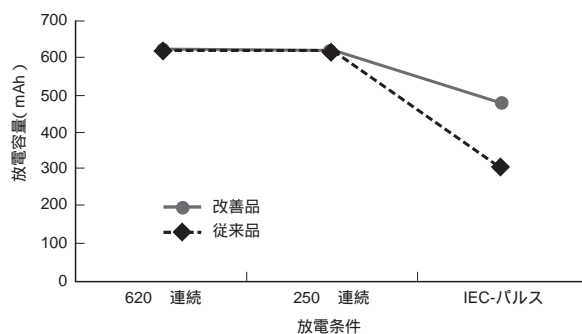


図10 . 空気亜鉛電池PR44の負荷別放電特性 IECパルス放電条件のような大電流放電条件では、容量が大幅に増加している。

Various discharge characteristics of zinc-air battery

る。

世界的に見ても、簡便で安価故に一次電池を必要とする多くの国があり、時代に合った高性能電池を今後とも開発、実用化していく。



岡山 定司 OKAYAMA Teji
東芝電池(株)一次電池事業部 技術部主務。
一次電池の技術開発に従事。
Toshiba Battery Co., Ltd.



平原 聡 HIRAHARA Satoshi
東芝電池(株)一次電池事業部 技術部。
一次電池の技術開発に従事。
Toshiba Battery Co., Ltd.



菊間 祐一 KIKUMA Yuichi
東芝電池(株)一次電池事業部 技術部主務。
一次電池の技術開発に従事。
Toshiba Battery Co., Ltd.