ニッケル・水素蓄電池の現状と将来展望

生駒 宗久, 太田 璋

1 はじめに

水素吸蔵合金の電極への応用研究は、1970 年の E. W. Justi¹⁾や M. A. Gutjahr ら²⁾による TiNi 系合金の電極に始まった。1984 年に、J. J. G. Willems ら³⁾が LaNi₅ 合金を多元素化した La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1} 合金を用いることによってサイクル寿命を著しく改良した。しかし、これらの合金では具体的な密閉型電池においてサイクル寿命が短いため、わが国で種々の改良が行われた。1988 年には、松下電池のグループが MmNi₅ 系合金を多元化した Mm(NiCoMnAl)₅ 系合金を用いることによって、密閉型電池のサイクル寿命を著しく改良し、実用の可能性を明らかにした⁴⁾。その後、実用上の多くの課題が解決され、1990 年に民生用途で実用化された⁵⁾。これ以来、電極材料や電池設計に関する様々な検討が行われた結果、VTR、携帯電話、ノートパソコン等の機器に数多く用いられるようになり、1999 年度には数量で 9.67 億個、金額で 1111 億円に達している。今後さらに発展させるために、この電池の出力性能や優れた信頼性の利点を活かし電動工具、電気自動車 (EV) やハイブリッド自動車 (HEV) 用途への展開も始まっている。

ここでは、Ni/MH 蓄電池の技術進歩の一例と今後の展開を報告する。

2 電極材料の改善

2.1 ニッケル正極

正極は電気化学的な可逆反応をスムーズに行うために、 β -Ni(OH)₂ と β -NiOOH 間の酸化還元反応を用いている。しかし、充電条件等によっては高次の γ -NiOOH を生成するため、 β -Ni(OH)₂ 中に亜鉛を固溶体として形成させることや、正極中に亜鉛化合物を添加する方法によりこの γ -NiOOH の生成を抑制させ、サイクル寿命特性を大幅に改善している^{6, 7)}。

また、発泡ニッケル基板に活物質である Ni(OH)₂ 粉末を高密度に充填するために球状でメソポアの発達を抑制された粉末が開発され、高容量密度化に寄与している⁷⁾。さらに、高容量密度化のために β -Ni(OH)₂ 粉末の利用率が向上が図られている。添加剤として Co、Co(OH)₂ や CoO が添加されている。近年は、Ni(OH)₂ 粉末の表面に高導電性の Na を含有する Co 化合物をコーティングすることにより、利用率がさらに高められている⁸⁾。

2.2 水素吸蔵合金負極

負極の平衡電位 E_{eq} (vs. Hg/HgO/6 mol dm⁻³ KOH) は、次式で示される⁹⁾。

$$E_{eq} = -0.9324 - (RT/2F) \ln P_{H_2}$$

上式からプラトー領域の水素平衡圧力が高すぎると電位が卑に移行し、水素ガス発生電位に近接し、一方、平衡圧力が低すぎると回路電圧が低下する。密閉電池の場合、水素平衡圧力は経験的に 0.01~0.5 MPa (45℃) の範囲にあることが好ましい。

以上のことを基本に、AB₅ 型合金は高率放電やサイクル寿命の改善および低コスト化の開発が進められている。一方、より高エネルギー密度化を目的とした新合金の研究も活発に行われている。具体的には、Laves 構造を有する合金¹⁰⁾、V をベースとした bcc 構造を有する合金¹¹⁾、さらに Mg-Ni 系合金^{12, 13)}などが次世代の合金として期待されている。

3 基本性能の改善

密閉型 Ni/MH 蓄電池は、使用している電極材料、水溶液電解液や構造に起因して、二次電池として優れた特徴を有している。

3.1 放電特性

負極に用いている水素吸蔵合金は、活物質である水素を多量に高効率に吸蔵・放出できるため、Fig. 1 に示したように約 10 年で 2 倍の 350 Wh dm⁻³ まで向上させている¹⁴⁾。これは、水素吸蔵合金や正極活物質の高性能化に加え、有効反応体積の増加、活物質充填量の増加等、機構設計面の改良により達成されている。

3.2 充電特性

Ni/MH 蓄電池は、過充電や異なる充電状態において大電流が加えられて酸素ガスや水素ガスが発生しても、酸素ガスは水に戻り、水素ガスは水素吸蔵合金中に吸蔵されるため、電解液組成や活物質の変化がなく優れた電池系である。従って、ポータブル機器用途では急速充電が可能となっている¹⁵⁾。また、EV 用では充電制御と熱マネジメントを適切に行うことにより急速充電も実現できる可能性がある。HEV 用としては優れた回生の受け入れ性が要求されるが、Ni/MH 蓄電池はこの性能を十分備えたものである。

ニッケル正極は、45℃ 程度の高温になると充電反応の他に酸素発生反応が競争的に起こるため充電効率が低下する。これを防止するために正極への添加剤、電解液組成等が検討されている。Co、Y₂O₃ や CaF 等の添加は、高温下での充電効率を向上させる効果を示す¹⁶⁾。

3.3 寿命特性

多種類の水素吸蔵合金のなかで最もよく用いられているのは、MmNi₅ の Ni の一部を Co、Mn および Al で置換した AB₅ 型の多元系合金である。負極のサイクル寿命の向上を図るためには、MmNi₅ の Ni の一部を Co、Mn および Al で置換することが有効である⁴⁾。また、合金粉末の表面をアル

Fig. 1 Ni/MH 電池の体積エネルギー密度の年代推移

カリ水溶液中で処理することにより、Ni リッチな層を形成し耐久性を向上させる工夫もなされており、著しく寿命が向上すると報告されている^{4, 17)}。

以上の改善に加え正極、セパレータ、その他の設計条件や充放電制御の開発により、優れたサイクル寿命を有する Ni/MH 蓄電池が開発されている。

3. 4 保存特性

保存特性の代表的な特性として自己放電特性があげられる。合金組成の最適化とスルホン基などの化学的に安定な親水基を付与したセパレータを用いることにより、実用上問題のないレベルまで改良されている¹⁸⁾。

4 新用途展開

4. 1 電動工具用電池

電動工具用としては、その優れた大電流放電特性のため Ni/Cd 蓄電池が主に使用されてきたが、近年この分野においても機器の小型化および Cd を使用しない高容量で高出力の Ni/MH 蓄電池が要望されている。そのために、発泡メタル式正極の集電構造や水素吸蔵合金の表面処理技術の改善等により、Ni/Cd 蓄電池の約 1.5 倍の容量の高出力 Ni/MH 蓄電池¹⁹⁾が開発されている。

4. 2 HEV 用電池

自動車の燃費と排気ガスを著しく改善可能な HEV は、高出力・高回生受け入れ性・長寿命等の性能を有する電池システムが要望される。1997 年 12 月に世界初の量産 HEV として発売が開始されたトヨタ・プリウスは、D サイズの 550 W kg⁻¹ の高出力を有するセルが 240 個直列に搭載されている²⁰⁾。最近、Fig. 2 に示すような角型の新規な構造を有するモジュールが開発、量産されている。このモジュールは出力密度 1000 W kg⁻¹ であり従来の約 1.8 倍の高出力化を達成しており、著しい進歩がなされている。

5 おわりに

21 世紀は「高度情報化」、「環境共生」や「高齢化」がキーワードとなる社会に貢献するための技術課題を解決していく必要がある。高度情報化を支えるモバイル機器、環境との共生を実現していくための EV、HEV やコードレス機器および高齢化社会を支える電動車椅子などの移動体機器等がますます発達してくる。Ni/MH 蓄電池はこれらの機器のパワー源やエネルギー源に適した電池系と考えられるが、今後さらにコンパクト化、軽量化、長寿命化、低コスト化およびリサイクル性の向上が必要である。このためには、電極材料はもちろん電池を構成する各部品の改善を進める必要がある。実用化されて約 11 年が経過したが、電池としての歴史はま

Fig. 2 ハイブリッド車用の新しい Ni/MH 電池モジュール (7.2 V, 6.5 Ah)

だまだ短く、改善余地は多く残されている。さまざまな研究開発の進展により、21 世紀の社会に貢献できる Ni/MH 蓄電池が実現できるものと確信している。

文 献

- 1) E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, and M. H. Schaefer, *Energy Conversion*, **10**, 183 (1970).
- 2) M. A. Gutjahr, M. H. Buchner, K. D. Beccu, and H. Sauferer, *Power Sources*, **4**, 79 (1973).
- 3) J. J. G. Willems, *Philips J. Res.*, **39**, No.1 (1984).
- 4) H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano, and I. Matsumoto, Proc. of the 16th International Power Sources Symp., p. 393 (Bournemouth, England, 1989).
- 5) M. Ikoma, O. Takahashi, R. Tusboi, and I. Matsumoto, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **61**, 972 (1993) (in Japanese).
- 6) M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, and S. Tuji, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 403 (1986).
- 7) M. Oshitani, M. Watada, H. Yufu, and Y. Matsumura, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **57**, 480 (1989) (in Japanese).
- 8) M. Yano and K. Nishio, The 37th Battery Symposium in Japan, Abstr., p.373 (1996) (in Japanese).
- 9) C. Iwakura, T. Asaoka, H. Yoneyama, T. Sakai, H. Ishikawa, and K. Oguro, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1988**, 1482.
- 10) Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri, and T. Iwaki, *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 1211 (1991).
- 11) Y. Tusji, O. Yamamoto, H. Matsuda, and Y. Toyoguchi, 65th Annual Meeting of the Electrochem. Soc. of Japan, Abstr., p.202 (1998) (in Japanese).
- 12) C. Iwakura, S. Hazui, and H. Inoue, *Electrochim. Acta*, **41**, 471 (1996).
- 13) C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue, and Y. Fukumoto, *Chem. Commun.*, 1831 (1996).
- 14) T. Tanigawa, K. Gomikawa, N. Suzuki, M. Masui, H. Mikuriya, and H. Kaiya, *Matsushita Technicall Journal*, **44**, 419 (1998) (in Japanese).
- 15) M. Ikoma, S. Yuasa, K. Yuasa, S. Kaida, I. Matsumoto, and C. Iwakura, *J. Alloys. Comp.*, **267**, 252 (1998).
- 16) K. Ohta, K. Hayashi, H. Matsuda, Y. Toyoguchi, and M. Ikoma, Proc. of the Symp. on Hydrogen and Metal Hydride Batteries, p.296 (Miami, USA, 1994).
- 17) M. Ikoma, K. Komori, S. Kaida, and C. Iwakura, *J. Alloys Comp.*, **284**, 92 (1999).
- 18) M. Ikoma, Y. Hoshina, I. Matsumoto, and C. Iwakura, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1904 (1996).
- 19) H. Takeshima, M. Hirota, T. Okawa, K. Yamashita, S. Yokoo, S. Ito, and H. Kaiya, *Matsushita Technical Journal*, **44**, 413 (1998) (in Japanese).
- 20) N. Morishita, T. Kimura, M. Takaki, N. Fujioka, M. Ikoma, F. Yoshii, and Y. Hattori, *Matsushita Technical Journal*, **44**, 426 (1998) (in Japanese).

●著者プロフィール

氏名：太田 璋 Akira OHTA

所属：パナソニック EV エナジー株式会社
(〒431-0452 湖西市境宿 555)

役職：取締役社長

趣味：天体観測