常温型電池における最近の発展と材料学的課題

高性能ニッケル・水素電池と金属材料

境 哲 男* 石 川 博**

1. はじめに

最近、20年来の機能材料の研究成果が結実し、理想的な電池活物質である水素やリチウムを、安全に、かつ、高密度に貯蔵する技術が確立されて、1990年末より水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素電池が、92年には層間化合物を利用したリチウムイオン電池が、従来のニッケル・カドミウム電池に比べて“環境に優しく、かつ、高容量な二次電池”としてわが国で初めて商品化された。これら新型二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなど情報・通信機器を駆動する心臓部として、頭脳である半導体や、顔である液晶とともに、先端技術のキーデバイスとなっている。また、最近、電気自動車(EV)用水素電池の商品化も開始され、環境・エネルギー技術の分野でも不可欠なコンポーネントとなっている。

本稿では、この10年間ににおける技術的ブレイクスルーや社会構造の変遷など、ニッケル・水素電池が実用化にいたるプロセスを中心に紹介したい。研究開発の詳細については、総説や論文集を参照して頂きたい⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。

2. 急拡大する二次電池市場

1980年初期には密閉型ニッケル・カドミウム電池を中心に約1億個程度でしかなかった小型二次電池の生産量は、95年には約12億個(生産額で約2600億円)に急増している(図1)。その内、ニッケル・水素電池が3億個、リチウムイオ

図1 わが国の小型二次電池の生産量の推移。

ン電池が3千万個と、これら新型電池が個数で約30%、金額で約50%を占めるに至っている。現在、わが国で世界の小型二次電池の約70%が、新型二次電池ではほぼ100%が生産され、世界を大きくリードしている産業分野の一つとなっている。最近、携帯電話やPHSが3千万台と国民の3人に

* 大阪工業技術研究所主任研究官(〒563 池田市緑丘1-8-31)

** 大阪工業技術研究所研究部長

Nickel-Metal Hydride Batteries and Metallic Materials; Tetsuo Sakai, Hiroshi Ishikawa (Osaka National Research Institute, Ikeda)

Keywords: hydrogen storage alloys, nickel-metal hydride battery, hydrogen battery, hydrogen, electrode materials

1996年10月23日受理

図2 市販された水素電池搭載トヨタ RAV4L(トヨタ自動車のパンフレットより引用)。

一台程度まで普及しており、小型二次電池の需要は益々増大すると予想されている。

1996年9月より、1充電200 km以上と従来の鉛電池に比べて2倍以上走行できる電気自動車(EV)用ニッケル・水素電池が商品化され、これを搭載したトヨタ自動車「RAV4L」の市販がガソリン車の2.5倍程度の価格で開始された(図2)。高性能二次電池は、次世代自動車(ゼロ・エミッション・ビークル)の性能を決めるキーコンポーネントであり、巨大な市場になることが予想されている⁽⁷⁾。

3. 水素電池の概要と電池材料

(1) 原理と特徴

図3に示すように、ニッケル・水素電池では、水素を高密度、かつ安全に貯蔵できる水素吸蔵合金を負極に、水素イオンを高密度に貯蔵できる水酸化ニッケルを正極に、電解液にアルカリ溶液を用いている。両電極の間に親水化処理不織布セパレーターを介してスパイラルに巻き円筒缶にいて密閉化した円筒タイプと電極を積層して角型缶にいた角型タイプがある。充電時には、水酸化ニッケルが水素イオンを放出してオキシ水酸化ニッケルとなり、水素吸蔵合金は水の電気分解で生成した原子状水素を吸蔵して金属水素化物となる。逆に放電時には、水素化物から水素が放出されて電気に変換される。このように水素が両電極の間を移動するだけの極めてシンプルな反応であるため、鉛やカドミウムなどの金属の溶解・析出に基づいた従来型電池(デンドライトの生成や電極形状の変化、電解液濃度の変化が起こる)に比べて、原理的に高容量化や長寿命化が可能となる。

(2) 電極材料⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾

合金負極としては、 LaNi_5 のLaの代わりに安価なミッシュメタル(未分離の希土類混合物)を用い、ニッケルの一部を

図3 ニッケル・水素電池の原理。

MnやAlで置換して水素解離圧を333 Kで0.1 MPa以下に下げ、Coの置換添加で耐食性や耐微粉化性を改善した合金組成 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_x$ が広く用いられる。合金の急冷凝固や熱処理均質化、微細組織の最適化、めっき被覆や化学エッチングなどの表面処理によって性能の飛躍的向上が図られている。電極は、200メッシュ程度に粉碎した合金粉末を、結着材や増粘材、導電助材などとともにペーストとして、多孔度95%以上の発泡ニッケル基体に充填したり、ニッケルめっき穿孔鋼板に塗布・結着した後に、加圧成形して作製される。酸化イットリウムや酸化イッテルビウムなどの防食材の添加も報告されている。ラーベス型合金を主体とした多相合金 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn})_{2+\alpha}$ の粉末を直接ニッケルメッシュ上に焼結した電極は米国で開発され⁽⁸⁾、一部で利用されている。

高容量ニッケル正極としては、空隙を低減して高密度化した球状の水酸化ニッケル粉末において、寿命や高温充電特性を改善するためにニッケルの一部を二価の亜鉛やコバルトで固溶置換した組成 $\text{Ni}_{1-x}(\text{Zn}, \text{Co})_x(\text{OH})_2$ が広く用いられている⁽⁹⁾。この粉末表面に電子伝導性の水酸化コバルトを形成して、利用率の向上を図っている。この水酸化ニッケル粉末を、結着材や増粘材、導電助材、添加材などとともにペースト状として発泡ニッケル基体やニッケル繊維基体に充填して、加圧成形して電極としている。フッ化カルシウムや酸化イッテルビウムなどの添加材によって313~333 Kでの充電効率が大幅に改善されつつある。

(3) 高容量化の現状

図4に示すように小型密閉電池の高容量化技術が進み、体積当たりのエネルギー密度は当初の648 GJ/m³(180 Wh/L)から1080 GJ/m³(300 Wh/L)へと向上しており、リチウムイオン電池とはほぼ同じとなっている。今後、セパレーターのさらなる薄膜化や集電材料の低減、充填技術の向上などによって体積エネルギー密度を1440 GJ/m³(400 Wh/L)程度ま

図4 小型二次電池のエネルギー密度の比較。

で向上させることが可能とされている。一方、質量エネルギー密度は当初の 198 kJ/kg (55 Wh/kg) から 252 kJ/kg (70 Wh/kg) 程度にまで向上しているが、まだリチウムイオン電池に比べて1.5倍程度質量であり、希土類系合金に比べてより軽量な新合金の研究開発が活発に進められている⁽⁶⁾。

水素電池は、リチウムイオン電池に比べて、電池サイズはほぼ同じで、多少重いが価格は半分以下、安全性や出力、寿命特性にも優れる。ただ、電池のエネルギー密度(J/kg)は、電圧(V)と電気容量(Ah/kg)の積で表されるものであり、リチウムイオン電池では電圧が約 3.6 V と高く、一方、水素電池では電圧は約 1.2 V と低い、電気容量が大きいといった特徴がある。

(4) EV 用大型電池の現状⁽⁷⁾

EV 用大型電池(小型乗用車用)では、100 Ah (360 kC)、12 V の電池モジュールを24個程度積層して 288 V としている。放電深度80%でも 100 kW 以上の出力が得られ、これによって 40~50 kW のモーターを駆動している。1充電で 200 km 以上の走行距離、最高速度 34.7 m/s (125 km/h) が得られている。また、サイクル寿命も1000サイクル以上(走行距離で 2×10^9 m 以上)が達成されている。電池温度の上昇を避けるために、空冷が行われている。まだ高温での充電特性や合金劣化など改善すべき課題は多くあるが、実用的にはほぼ満足できる性能が得られている。今後、広く普及を図るためには一層の低コスト化が必要とされる。

4. ニッケル・水素電池実用化の背景

(1) 新エネルギーと水素吸蔵合金

LaNi₅ など自己の体積の1000倍もの水素を常温・常圧で

貯蔵できる水素吸蔵合金が“発見”されたのが、1969年頃とされる。その後、1973年の石油危機を契機に水素エネルギーの研究開発(我が国ではサンシャインプロジェクトなど)が世界的に活発化して、高圧ボンベや液体水素に比べて、安全、かつ、よりコンパクトに水素貯蔵できる水素吸蔵合金が注目され、膨大な基礎的データの蓄積や応用技術の開発が活発に進められてきた。ニッケル・水素電池に広く利用されている安価なミッシュメタルを用いた多元合金 $MmNi_{5-x}M_x$ (M=Mn, Al, Co, Cr, Si, Zr など)の基本組成や熱処理均質化など製造技術の基礎も当所の大角らによってこの当時に確立されたものである⁽¹⁰⁾。1980年代中頃までの利用技術は、水素貯蔵タンクや廃熱を有効利用する化学ヒートポンプなど気相用途が中心であったが、性能やコストの点で十分ではなく、まだ本格的な商品化に至ったものはない。

アルカリ電解液中で水の電気分解で生成した水素を直接合金中に吸蔵し、この水素を放出することで電気に変換する電気化学的利用については、1969年頃パッテル研究所の Beccu らが TiNi 系焼結電極に関して出願した特許が最初とされている⁽¹¹⁾。1970年には TiNi·Ti₂Ni 系多相合金電極に関する論文が Justi らによって発表され⁽¹²⁾、電池用合金の組織制御のコンセプトが初めて提示された。1973年には LaNi₅ 電極に関する論文もでている。これらの合金電極を用いたニッケル・水素電池は自動車スターター用や宇宙船用などとして試作・検討されたが、寿命や放電性、容量などに問題があり研究は中断された。

(2) 技術革新と小型二次電池

1980年代中頃、ビデオカメラやノート型パソコンなどの携帯用電子機器の普及が急激に進み、これらの駆動源に利用できる高容量・高出力の密閉型二次電池(ニッケル・カドミウム電池)の需要が急増した。この間、電子機器の小型化が進み、二次電池の軽量化・コンパクト化への要望が高まっていた。また、カドミウムによる環境汚染の懸念が高まり、欧米を中心に回収や使用に対する法的規制が強化され、さらに、カドミウムの生産量が電池需要の急激な増大に対応できず、価格が急騰した。このようにして、高価ではあっても、高容量・高性能で、環境調和性に優れ、資源的制約も少ない新型二次電池が要望されるようになった。

5. 水素電池におけるブレイクスルー

(1) コバルト添加による長寿命化

従来の気相用途に開発された合金では、合金電極として充放電を繰り返すと合金の微粉化と腐食が進行し、実用的には寿命が短いといった問題があった。フィリップス社の Willems らは、LaNi₅ の Ni の半分程度をコバルトで置換すると水素化時の体積膨張率が小さくなり、合金電極の長寿命化ができることを報告した(1984年)⁽¹³⁾。開発された電池用

合金 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ は、容量が低い、放電性能が悪いなどの問題があったが、Co の添加が長寿命化に有効であることを初めて明らかにしたものであった。

(2) 表面改質による電池の長寿命化

筆者らは、ちょうどこの頃、合金粉末表面を20%程度の銅めっきで被覆したマイクロカプセル化合金を開発し⁽¹⁴⁾、これを電池材料に利用する研究を進めていた。このマイクロカプセル化合金を用いた密閉電池を試作したところ、電池寿命が大幅に増大することを見いだした(1987年)⁽¹⁵⁾。このめっき処理は、合金表面の酸化や不動態化の抑制、充放電特性の向上、水素発生抑制(電池内圧の上昇の抑制)などに大きな効果があり、合金組成は同じであっても、表面改質によって電池性能が顕著に向上することを初めて明らかにしたものである。その後、化学エッチング処理など各種の表面改質技術が開発され、実用電池に不可欠な技術となっている。

(3) 電池の低コスト化と高容量化

松下電池のグループは、Mn や Al で水素解離圧を調整し、Co の添加で耐食性を改善した安価なミッシュメタル系合金 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}$ を開発し、これを発泡ニッケル基体に充填して加圧成形した電極を用いて、ニッケル・カドミウム電池より高容量な小型密閉電池(198 kJ/kg, 612 GJ/m³)の開発に初めて成功した(1988年)⁽¹⁶⁾。この場合、合金のアルカリエッチング処理が電池内圧の上昇を抑制するのに有効であり、500サイクル以上の電池寿命が達成された。このようにミッシュメタル系合金への Co 添加と表面処理の併用によって、実用的で高容量な密閉電池が実現し、電池商品化の基礎が確立された。また、従来のポリアミド系セパレーターに代えてスルホン化処理ポリプロピレンを採用することで自己放電が大幅に抑制された。この発表を契機として、実用化をめざした電池開発競争が一挙に活発化し、1990年末に世界で初めてニッケル・水素電池の商品化(松下電池、サンヨー電機)が実現した。その後の電池性能の向上にはめざましいものがあるが、基本的合金組成や電池のコンセプトはあまり変わっていない。

(4) 合金の長寿命化と高品質化

上記のミッシュメタル系合金組成では、Co 含有量が少ないため電極寿命は短い、しかし、Co 量を増やすと容量や放電特性が低下するといった問題があった。筆者らは、合金組成 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.8}$ において、合金鋳造時にマクロ組織が柱状晶となるように急冷凝固すると、水素圧プラトーがより平坦化(結晶や組成の均質化)し、Co 量を低減してもサイクル寿命が顕著に向上することを報告した(1990年)⁽¹⁷⁾。また、合金原料であるミッシュメタルのソースによっては、不純物酸素の管理が十分でなく、合金の化学量論組成がニッケルリッチ側にずれ、粒界に腐食性の Al-Ni 合金などが優先的

に析出し、サイクル寿命が顕著に損なわれることもわかった。すなわち、凝固組織や微細組織の制御が、電池用合金の高品質化と長寿化に大変重要であることを初めて明らかにしたものであり、その後、メルトスピニング法などの新しい合金製造技術の開発へと進んだ⁽¹⁸⁾。

(5) 電池の高性能化と大型化

筆者らが開発した合金 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.8}$ では、微粉化も結晶粒径程度までしか進行しないため、不動態化・絶縁化が起こりやすく、表面を銅やニッケルでめっき処理することが不可欠であったが、2000サイクルの完全充放電でも容量維持率90%以上と非常に長寿命の電極となった。この長寿命電極を用いて、密閉電池を試作したところ、高容量タイプ(発泡式ニッケル極)では 756 GJ/m³ と当時としては世界最高の容量が、長寿命タイプ(焼結式ニッケル極)では2000サイクル以上の寿命が確認され、同様のニッケル・カドミウム電池に比べて高容量、かつ、長寿命であることを初めて実証した(図5)⁽¹⁹⁾。

電池大型化のプロジェクトも策定し、1989年より太陽電池用蓄電池(100 Ah, 12 V)として、寿命6000サイクル、コスト約20円/kJ(70円/Wh)を最終目標として、NEDO 委託研究(松下電池、サンヨー電機)を開始した。また、電気自動車用電池としても最適であると考え、豊田自動織機と共同で大型電池(30-100 Ah)を開発し(1990)⁽²⁰⁾、世界に先駆け小型自動車に搭載してその性能を実証した。その後、カリフォルニア州のゼロ・エミッション・ビークル法案が可決され、日米で EV 用水素電池の開発競争が一挙に活発化した。1996年9月に松下電池が世界で初めて商品化に成功し、トヨタ自動車の RAV4L に搭載されて市販が開始された。このように、研究開発の当初には経済的に実用化が困難とされていた分野においても、環境汚染に対する法的規制が追い風となって商品化が実現し、大きな産業に育ちつつある。

図5 密閉型ニッケル・水素電池とニッケル・カドミウム電池の性能の比較⁽¹⁹⁾。

6. 最 後 に

20年にわたる新エネルギーの研究開発の成果が、環境に優しい高性能二次電池として実を結び、地球環境保全と先端技術の両立のために大きな貢献をしつつあることは大変喜ばしい。ニッケル-水素電池は、(1)高容量・長寿命、(2)環境調和性、(3)資源分散性、など三つの社会的要請をみたしており今後の発展の可能性は大きい。その電池の心臓部は合金である。従来、気相で用いた合金は“カチ割り材料”のイメージが強いが、より過酷な条件で用いる電池用途が“先端機能材料”へと飛躍する転機となった。水素電池は、材料設計によって電池特性が制御できる新しいタイプの二次電池であり、飛躍的な高容量化・高性能化の可能性を秘めている。

文 献

- (1) T. Sakai, M. Matsuoka and C. Iwakura: Rare Earth Intermetallics for Metal-Hydrogen Batteries, Chap. 142 in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 21 (1995).
- (2) *Hydrogen and Metal Hydride batteries*, Ed. by P. D. Bennett and T. Sakai, The Electrochem. Soc. Proc. Vol. 94-27(1994).
- (3) Ni 水素電池用水素吸蔵合金の将来展望, 日本金属学会シンポジウム要旨集, (1995).
- (4) 高性能二次電池と関連金属材料, 日本金属学会セミナーテキスト, (1996).
- (5) ニッケル・水素化物二次電池リサイクルシステム構築に関する調査報告書, ニューマテリアルセンター, (平成7年度, 8年度).
- (6) 境 哲男: 第30回境界領域における電気化学セミナー「電気化学エネルギー変換技術の現状と将来」, 電気化学協会関東支部, (1995), 43.
- (7) Proc. 13th Int. Electric Vehicle Symp., Osaka, (1996).
- (8) M. A. Fetcenko, S. Venkatesan, K. C. Hong and B. Reichman: Proc. 16th Int. Power Sources Symp., Bournemouth, (1988), 411.
- (9) M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji and Y. Matsumura: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 1593.
- (10) 大角泰章: 金属水素化物-その物性と応用, 化学工業社, (1983).
- (11) K. Beccu: US Pat. 3669745(1972).
- (12) E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis and M. H. Schefer: Energy Conv., **10**(1970), 183.
- (13) J. J. G. Willems: Philips J. Res., **39**(1984), 1; J. Less-Common Met., **129** (1987), 13.
- (14) H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii: J. Less-Common Met., **107**(1985), 105; **120**(1986), 123.
- (15) T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 558.
- (16) H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano and I. Matsumoto: Proc. 16th Int. Power Sources Symp., Bournemouth (1988); Power Sources, **12**(1989), 393.
- (17) T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa: Proc. Int. Symp. Metal-Hydrogen System, Banff (1990); J. Less-Common Met., **172/174**(1991), 1175.
- (18) R. Mishima, M. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama and H. Ishikawa: Proc. Int. Rare Earth Symp., Kyoto, (1992); J. Alloy Comp., **192**(1993), 176; Z. Phys. Chem., **183**(1994), 333.
- (19) T. Sakai, K. Muta, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa: Proc. Symp. Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry, Phoenix (1991); The Electrochem. Soc. Proc. Vol. 92-5(1992), 59-91; J. Alloy Comp., **180**(1992), 37.
- (20) 高木 淳, 木下恭一, 境 哲男, 栗山信宏, 宮村 弘, 石川 博: 電気化学第57回大会講演要旨集, (1990), 247; 希土類, **16**(1990), 98; 電気化学第59回大会講演要旨集, (1992), 229; 平成3年度電気自動車用電池の開発状況に関する調査報告書, NEDO 委託日本電動車両協会, (1992), 92.