発泡金属の技術進展と アルカリ二次電池の高性能化

本 多 正 明*

1. は じ め に

古くから金属多孔体は焼結技術を用いて製造されてきた。球状金属粉末を焼結したフィルターエレメントや消音部材、金属繊維を焼結したフィルターがその代表例である。しかし焼結法では、どうしても多孔率に限界が生じる。そこで、より高い多孔率を持つ新しい金属多孔体を製造する試みがなされ、その中から発泡金属が開発実用化された。

発泡金属は金属マトリックス中に無数の気泡を残した構造を持つ金属多孔体である。その多くは実際に金属を発泡させて製法されるわけではない。本稿では発泡金属という名称を発泡構造をもった金属多孔体という意味で用いる。

1980年代のニッケル・カドミウム電池の容量拡大競争、1990年からのニッケル水素電池の量産化の中で、発泡金属はこれらのアルカリ二次電池の正極芯材として実用化され、金属多孔体としての地位を確立してきた。

本稿では、アルカリ蓄電池の正極芯材としての発泡金属について歴史的な観点を含めて解説した後、電池以外の用途についても簡単に触れたい。

2. 発泡金属の製造法

発泡金属には気孔が独立したものと連通した物がある。独立気孔の発泡金属は、溶湯中に発泡剤などで気泡を発生させ、その状態で凝固させて製造されるもので、この方法で製造されたアルミニウム発泡体は軽量建材として一部実用化されている。一方、現在実用化されている発泡金属の大半は連

通気孔をもった骨格を持つもので、プラスチックフォームの骨格上に金属膜を形成し、芯材としたプラスチックフォームを焼却除去する方法で製造されている。骨格への金属膜形成方法によって粉末焼結法、気相蒸着法や電気めっき法が実用化されている。このうち最も広く用いられているのは図1に示す電気めっき法であり、材質的としては、量産されているもののほとんどがニッケルまたはニッケル-クロム等のニッケル系合金である。ニッケル-クロム合金発泡体は、ニッケル

図1 発泡金属の製造工程。

図2 発泡金属の骨格構造。

* 住友電気工業株式会社電子材料事業部部長補佐(〒664-0016 伊丹市昆陽北1-1-1)
Development of Metal Foam and Alkaline Storage Batteries; Masaaki Honda (Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami)
Keywords: metal foam, alkaline storage battery, nickel-cadmium battery, nickel-MH battery, positive electrode., porous metal
1999年2月15日受理

ル発泡体に塩化クロムガスを利用してクロムを拡散浸透させることにより製造される。以下、特記しない限り電気めっき法で製造された発泡金属について述べる。

図2は電気めっき法で製造された発泡金属の骨格構造を示す拡大写真で、骨格構造はプラスチックフォームのそれと全く同一形状をしている。

3. 発泡金属の特徴

① 多孔率が高い：多孔率はプラスチックフォーム骨格に析出させる金属量によってコントロールできる。析出させた金属がプラスチックフォームの焼却工程で形状を維持できる範囲内で多孔率を高くできるが、現在98%程度まで実用化されている。このような高い多孔率は他の金属多孔体では実現できないもので、これが発泡金属の最大の特徴である。

② セルサイズが幅広く選択できる：用いるプラスチックフォームのセルサイズを選択することで、発泡金属のセルサイズも幅広く選択できる。表1に現在、当社で量産している発泡金属の種類を示す。さらに小セルサイズのものも開発中である。

③ 空孔が全て連通している：三次元的に連通した網状の骨格に囲まれた空孔も全て三次元的に連通している。電池用芯材に用いた時、容易に全てのセル空間に活物質を均等に充填することができる。

④ 通気抵抗が小さい：セル空間を囲む骨格は細い網状に連なっており、流体の通過抵抗が極めて小さい。排気ガス浄

図3 発泡金属の加工例。

化触媒の担体やフィルターとして用いた時、極めて小さい圧損での運転が実現できる。

⑤ 比表面積が大きい：多孔率が高いため、重量当たりの表面積が極めて高い。この特徴も、触媒担体や放射電熱部材用途で活用されている。

⑥ 加工が容易である：多孔率が高い、すなわち金属割合が小さいため極めて小さい加工力で切断や曲げ加工ができる。図3に種々の加工例を示す。

4. 電池電極板への応用

(1) ニッケル・カドミウム電池正極芯材への応用

ニッケル・カドミウム電池の正極芯材として発泡金属が初めて採用されたのは1985年のことである⁽¹⁾。それまでのニッケル・カドミウム電池の正極は焼結法で製造されており、多孔率は最大でも80%程度であった。発泡金属の採用により活物質充填量を大幅に増加させることができ、容量の飛躍的拡大につながった。また、芯材として発泡金属を用いることで、活物質の充填方法も図4に示すように、焼結式芯材の場合のニッケル塩含浸分解法から、水酸化ニッケル活物質粒子を直接発泡金属孔空間にスラリーとして充填する簡単な方法に変わった。図5はニッケル・カドミウム電池のエネルギー密度の推移を示す⁽²⁾。

発泡金属を用いたニッケル・カドミウム電池は、カメラ一体型VTR、携帯電話やノート型パソコン等のコードレス危機の普及を加速し、小型二次電池の需要も急速に拡大した。

(2) ニッケル水素電池への適用と容量拡大

1990年にニッケル水素電池が実用化された。ニッケル水素電池はニッケル・カドミウム電池に比べて容量が大きいことをセールスポイントとする電池であり、当初から正極芯材として発泡金属が採用されてきた。その後、活物質として用いる水酸化ニッケル粒子形状の改良や充填方法の改良で、ニ

表1 発泡金属の孔径(住友電工セルメット)。

品番	セル数 (個/インチ)	孔径 (mm)	孔径写真 (実寸)	比表面積 (m ² /m ³)
#1	6~10	3.2		500
#2	11~16	1.9		1000
#3	17~23	1.3		1700
#4	27~33	0.8		2500
#5	37~43	0.6		3700
#6	47~53	0.5		5600
#7	48~52	0.5		7500

図4 アルカリ蓄電池正極板製造工程。

図5 ニッケル・カドミウム電池のエネルギー密度推移。

ニッケル水素電池は図6に示すように年々容量が拡大され、1998年には 126 GJ/m^3 (350 Wh/L) とリチウムイオン電池と同等以上の容量密度を持つ物も実用化されるに至っている⁽³⁾。発泡金属も容量増大に応えられるよう改良されてきた。正極側から見た容量拡大の手段は空間容積の拡大と、同じ空間への活物質充填密度の拡大である。空間容積の拡大のためには当然高多孔率が必要である。また、充填密度を上げるためには充填後のロール圧延で機械的ダメージを受けず、電気抵抗が増大しない骨格強度を持たせることが重要である。これらの互いに矛盾する要求を満たすために、一本毎の骨格の強度・靱性向上などの地道な改善が行われ、現在では

図7 高出力ニッケル水素電池の放電特性。

多孔率が98%と骨格形状を保てる極限に近い物まで使われるようになっている。

(3) 高出力電池への適用

電動工具用をはじめとした高出力二次電池としては、大電流放電特性に優れたニッケルカドミウム電池が使われてきた。しかしながら近年の世界的な環境問題への対応と、危機の小型化に伴う高容量化要求から、この分野でも発泡金属を正極芯材としたニッケル水素電池が実用化されるに至っている。

高出力電池では電池の内部抵抗を小さくし大電流放電時の電圧降下を抑える必要がある。焼結式正極芯材では、焼結体を支える穴あき鋼板支持体があるため、支持体端部全面にディスク状集電板を溶接接合できる⁽⁴⁾。このため集電バスが集電部にはほぼ垂直にとれ、面方向の集電抵抗が小さい構造が容易にとれる。発泡金属を正極芯材とした場合も、高容量電池のように発泡金属端部1個所に溶接した集電端子によって集電するのではなく、発泡金属の長辺片端を高密度に圧縮して、この部分に集電板を溶接することで、焼結式芯材の場合と同様の集電構造を実現している。

また、各活物質部分から発泡金属に到達するまでの電圧降下も低減できるよう、発泡金属のセルサイズも高容量タイプのニッケル水素電池の場合より小さいものが開発されている。図7は発泡金属を正極に用いた高出力ニッケル水素電池の放電特性を示す⁽⁴⁾。

(4) 電池電極板としての発泡金属の今後

発泡金属は、アルカリ二次電池において直接電気化学反応に寄与するわけではなく、単にセル空間に活物質を保持し、電気化学反応で発生した電子を伝達する役割を果たす物である。したがって同様の機能が発揮できれば発泡金属を使わなければならない必然性はない。しかし活物質の保持という面で考えると、その骨格構造は図2に示した写真から想像さ

れるように極めて理想的な構造をもっている。また、集電機能で見ても、各々のセルがほぼ均一サイズの球形をしており、この球形空間に充填された活物質の回りを網状のNi骨格がカバーする形は、まさに全ての活物質部分からの均等な集電を実現するのに最適な形態をしている。さらに、Ni骨格の面方向への均等な連なりは、端子まで最適なパスで集電するのにも適している。

従来から、同様の機能を発泡金属を使わないで実現させようという試みが行われてきているが、同等の空間容積で、したがって同等の電池容量を持ちながら同等の集電性能を発揮する正極芯材として実用化された物はない。今後も発泡金属に変わる材料の追求は続けられるであろうが、アルカリ二次電池が存在する限り発泡金属も使われていくものと考えている。我々発泡金属メーカーとしても、電池の動向を先取りした技術開発を継続していきたい。

5. 発泡金属の電池以外の用途

本小特集の趣旨から外れるかもしれないが、発泡金属の電池以外の用途についても簡単に触れておきたい。表2は発泡金属の電池以外の主な用途を、利用している機能との関連で整理したものである。以下いくつかについて概説する。

(1) 気化促進材

灯油ファンヒーターの気化部品として、発泡金属の灯油保持機能と高表面積が生かされた使い方がされている。適用形態を図8に示すが、発泡金属からなる気化部に保持された灯油はバーナーの火炎による放射と発泡金属骨格による熱伝導で瞬時に加熱気化されバーナーに安定した灯油蒸気として供給される。

図8 灯油ファンヒーター。

(2) 触媒担体

発泡金属骨格に高比表面積を持つアルミナ等の被覆をし、貴金属触媒を担持させた触媒が印刷機等に使われる排気用脱臭触媒として使われている。従来、排気ガス浄化用触媒担体としては、粒状あるいはペレット状のアルミナを用いたものやハニカム構造のセラミックス担体が用いられてきた。発泡金属担体は、これらに比べてガス流通時の圧損が小さく、しかも接触面積が大きいので触媒を小さくできる。また耐衝撃性も優れており、メンテナンス性がよい。セルサイズを選ぶことにより、使用条件に適した圧損と表面積の組み合わせを選択でき、システム設計の自由度も高い。図9は排気ガス浄化システムのフローを示す一例である。

(3) 他材料との複合体での利用

発泡金属の連通気孔性を生かして、セル空間に発泡金属を構成する金属と異なる金属を加圧鋳造し、発泡金属と鋳造した金属の界面に金属間化合物を形成した複合体が実用化されている。金属の組み合わせとして最も一般的なのは、ニッケルまたはニッケル-クロム発泡体にアルミニウムを鋳込んだものである。図10に断面組織を示すように、アルミニウムマトリックス中に網状に形成されたニッケル-アルミニウムの金属間化合物が分散された構造を持つ。鋳造後適切な熱処理を施すことで、通常のアリミニウム合金では実現できない優れた耐磨耗性が得られる。図11に示すピストンの製品例のように必要な部分のみ複合化させることができ経済的にも優れている。

(4) ディーゼル排気ガスフィルターへの適用

ディーゼル車からの排気ガスの規制強化に対応する技術として、排気ガス中のススを低減するためのフィルター（DPF＝Diesel Particulate Filter）の開発は、セラミックフィルターを中心に20年以上前から行われてきたが、未だ量販車に搭載可能なシステムは実用化されていない。セラミックフィルターの欠点である耐熱衝撃性を克服できる材料として発泡

表2 発泡金属の代表的用途例。

応用分野	用途	材質	利用されている機能
触媒担体	脱臭触媒、センサー感知器	Ni-Cr	高比表面積、通気性
暖房機器	灯油気化部品、炎口板	Ni, Ni-Cr	高比表面積、熱伝導性
サイレンサー	エンジン・空気機器の消音	Ni, Ni-Cr	消音性、通気性
ミスト分離	オイルミストコレクタ、グリッドフィルタ	Ni, Ni-Cr	高比表面積、通気性
微粒子捕集	ディーゼルエンジン・スス捕集	Ni-Cr-Al	高比表面積、通気性
電磁波遮蔽	シールドルーム壁材・窓材	Ni	電波吸収性、通気性
アルミとの複合	エンジンピストン、油圧機器摺動材	Ni, Ni-Cr	連通孔

図9 排気ガス浄化システム。

図10 Ni 発泡体/Al 複合体の断面組織。

図11 Ni 発泡体部分複合 Al ピストン。

金属の適用が検討され、一部実用化されている。図12に示すように、発泡金属は筒状に成形され、成形時に圧縮加工により孔サイズと多孔率を制御することによって、捕集効率とエンジンにかかる背圧のバランスを考慮した設計がとられている。また、用いられる材料はエンジン排気での耐食性を考慮した専用の材料が開発適用されている。図13はバスに取り付けた場合のス（PM=Particulate matter：粒子状物質）捕集性能の一例である。

石油エネルギーの有効活用およびCO₂排出削減の観点から今後ディーゼル車の伸びが予想され、発泡金属を用いたDPFはディーゼル車の排気ガス浄化の切り札として期待されている。

図12 発泡金属フィルターを用いたDPF。

図13 バス用DPFの捕集性能。

6. おわりに

発泡金属は30年の歴史を持つ工業材料であるが、現在のように量産され一般に知れ渡るようになったのは、ニッケル水素電池が市場に浸透してからであり10年に満たない。今後、我々は発泡金属メーカーとして、電池用材料としては電池の進歩とともに末永く重用され続けるよう、また電池以外の用途では幅広い用途で活用されていくよう、製品の品質改善や新製品の開発を継続していきたい。

当社では、開発段階から現在に至るまで電池メーカーに発泡金属の提供をしてきているが、電池として公開できるレベルのデータは殆どもっていない。本稿は電池メーカーからの貴重な情報に基づいた部分が多い。特に多くのデータを引用させていただいた松下電池工業㈱には末筆ではあるが感謝の意を表したい。

文 献

- (1) 海谷英男他：National Tech. Rept., **32**(1986), No. 5, 631.
- (2) 竹島宏樹他：National Tech. Rept., **40**(1994), No. 4, 470.
- (3) 谷川太志他：Matsusita Tech. Jnl., **44**(1998), No. 4, 419.
- (4) 竹島宏樹他：Matsusita Tech. Jnl., **44**(1998), No. 4, 413.