水素吸蔵合金を用いた二次電池の開発

解説

石川 博*・境 哲 男*²

Development of Secondary Batteries Using Hydrogen Storage Alloys

Hiroshi ISHIKAWA and Tetsuo SAKAI

1. はじめに

1969年オランダ・フィリップス社において LaNi_5 が多量の水素を可逆的に吸蔵・放出することが発見されて以来、これら水素吸蔵合金を新しい機能材料としてエネルギーの貯蔵や変換に利用しようという研究が活発に行われてきた。そして、水素の貯蔵・輸送やケミカルヒートポンプなどへの実用化がコスト的な面から足踏み状態にある中で、最近アルカリ二次電池とくに民生用密閉型電池への利用に実用化の兆しが見えてきた。これには、近年の各種ポータブル機器の急速な普及と、これに用いる二次電池をよりコンパクトかつ高容量にしたいという強い要望がある。また、従来から用いられているニカド電池向けのカドミウムが、ベースとなる亜鉛市況の低迷から供給量不足となり、ここ1~2年で4倍以上に高騰していることも背景のひとつとなっている。さらに、ヨーロッパ諸国では使用済ニカド電池の処理が社会問題化しつつあることも見逃せない。水素吸蔵合金を負極に用いるニッケル-水素化物電池は電圧が1.2Vとニカド電池と互換性があり、しかも、高エネルギー密度で、高性能かつクリーンな新しい電池である。上記のような背景に加え、ここ4~5年の間に長寿命化を中心とする技術開発が急速に進み、経済性、性能ともに実用化の目途がついてきたと言える。

さて、水素を活物質とする燃料電池や二次電池に水素吸蔵合金を使おうという試みは水素吸蔵合金の発見と時を移さずして始められた。その歴史及び概要については他の解説¹⁾を参照されたい。水素吸蔵合金を用いる二次電池は次の二種類に大別される。ひとつは、宇宙用に開発されている高圧ボンベ型ニッケル-水素電池において水素ガスの貯蔵体として使用し、電池を低い水素ガス圧力下で作動させるとともに、体積効率を高くしようとす

るものである。その構成はニッケル正極/セパレーター・電解液/水素ガス拡散電極/水素ガス・水素化物となる。もうひとつは、可逆水素極(水素吸蔵電極)として使用し、合金内部に水素を貯蔵するとともに、表面で電極反応を行わせるものである。ニッケル正極/セパレーター・電解液/水素化物負極とニカド電池のカドミウム負極を水素化物負極で置き替えた構成となる。前者の高圧ボンベ型と大きく異なる点は、水素化物が直接電解液と接触しており、ガス状水素は介在しないことである。海外においては前者についても民生用小型電池としての開発が進められているが、本稿で紹介するのは後者のニッケル-水素化物電池である。以下、円筒密閉型を中心とするニッケル-水素化物電池の原理・特徴、基本となる合金の開発現状と問題点などについて解説する。

2. 原理と特徴

円筒密閉型ニッケル-水素化物電池の構成はニカド電池と同様であり、図1のようにニッケル正極、セパレーター、水素吸蔵合金負極、及びアルカリ電解液からなる。正極板、セパレーター、負極板は渦巻状として容器中に収納されている。また、メモリーバックアップ用などには図2のようなボタン型のものもある。電解液には通常30 wt% 水酸化カリウム水溶液が用いられ、多孔性の正負極板及びセパレーター中に含浸されている(電池組立後に一定量注入)。そして、後述する密閉化を可能にするため、電解液量は電極が露出する程度に抑制し、セパレーターにはガス透過性の良いナイロンやポリプロピレン製の不織布などが用いられる。このようなニッケル-水素化物電池は次のような特徴を持つ。

(1) 電池電圧が1.2~1.3Vであり、ニカド電池と同じである。

(2) エネルギー密度がニカド電池の1.5倍以上と

平成元年3月27日受付 (Received Mar. 27, 1989) (依頼解説)

* 大阪工業技術試験所金属材料化学研究室長 (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31 Midorigaoka Ikeda 563)

*² 大阪工業技術試験所金属材料化学研究室 主任研究官 (Government Industrial Research Institute, Osaka)

Key words: secondary battery; nickel-metal hydride battery; hydrogen storage alloy; hydrogen storage electrode.

図1 円筒密閉型ニッケル-水素化物電池の構成図

図2 ボタン型電池の構成図

なる。

- (3) 急速充放電が可能で、低温特性も良い。
- (4) デンドライトの析出による短絡やメモリー効果の心配が無い。
- (5) 密閉化が可能で、過充電や過放電にも強い。
- (6) 固体電池とすることもできる。
- (7) 公害物質を含まない。

2.1 充放電特性、エネルギー密度

電池反応は LaNi_5 を例にとると下記(1)、(2)式のように進行する。負極反応においては、気体状水素分子 (H_2) は介在せず、活物質は水素化物すなわち原子状水素 (H) である。充電時に水の電気化学的還元反応で生成する水素原子は直ちに合金中に侵入し、水素化物を形成する。

充電-放電

$$E^\circ = +0.39 \text{ V (vs. Hg/HgO)} \cdots \cdots (1)$$

$$E^\circ = -0.93 \text{ V (vs. Hg/HgO)} \cdots \cdots (2)$$

$$E^\circ = 1.32 \text{ V} \cdots \cdots (3)$$

図3 円筒密閉型電池 (AA サイズ) における性能比較²⁾

表1 各種二次電池のエネルギー密度比較

	重量密度 (理論値) (Wh/kg)	体積密度 (理論値) (Wh/l)
鉛電池	30~40 (161)	50~100 (720)
Ni/Cd	35~45 (209)	70~120 (751)
Ni/H ₂	45~70 (378)	30~40 (273)
Ni/MH	45~60* (275)*2	140~200* (1134)*2

*: 試作レベル *2 MH: LaNi_5H_6 での値

実際の放電電圧は内部抵抗などのため 1.2 V 程度となる。典型的な充放電曲線の一例²⁾を図3に示す。放電初期に電圧が高いのは充電末期に高次の酸化ニッケルが生成することなどによる。そして、電池としてのエネルギー密度は表1にも示すようにニカド電池の1.5倍以上となり、2倍程度にできる可能性もある。これは理論エネルギー密度すなわち活物質（水素化物）自体のエネルギー密度が高いのと同時に、電極反応が固相反応であるため、水素化物をかなり高密度に充填しても円滑な電極反応が進行するためである。そして、カドミ負極や亜鉛負極のような溶解-析出反応ではないので、デンドライトの生成などの問題は生じない。また、水素化物中の水素の拡散が十分速く、かつ、表面の電気化学的触媒活性が高い合金を用いれば、急速充放電が可能で低温特性も良いことになる。

なお、ニッケル正極の代わりにマンガン正極を用いることも可能であり、実際ボタン型電池の試作例³⁾もある。正極反応は次の(4)式で示される。

$$E^\circ = +0.16 \text{ V (vs. Hg/HgO)} \cdots \cdots (4)$$

この場合、電池電圧は（ニッケル正極を用いる場合より 0.23 V 低くなり）約 1 V となる。そして、急速充放電などには向かないが、自己放電が非常に少なく、メモリー

バックアップ用などには期待できる。

2.2 密閉化

各種ポータブル機器への利用に際しては密閉化が不可欠であり、過充電及び過放電についても考慮しておかなければならない。いま、両極が完全に充電され、過充電状態になると、水の電気分解が起こり、正極で酸素、負極で水素が発生することになる。密閉化のためには、ニカド電池の場合と同様に、正極活物質質量よりも負極活物質質量すなわち水素吸蔵合金量を多く用いる手法がとられる。これを正極規制方式と呼び、正極でのみガス発生を起こさせる。この場合、反応式(5)、(6)で示されるように、正極で発生する酸素は負極上で逆の電気化学反応によって消費される。

過充電

この時のセル電圧は図3及び図4に示したように約1.5Vとなる。そして、図4に例示したように、実際に電池内圧の上昇は小さいことが確かめられている⁴⁾。

一方、過放電時には、反応式(7)、(8)で示されるように正極で発生する水素は負極上で消費される。

図4 円筒密閉型電池 (AA サイズ) の過充電特性⁴⁾

図5 円筒密閉型電池 (AA サイズ) の過放電特性⁴⁾

過放電

この時のセル電圧は図5に例示したように -0.2V程度となり、内圧上昇もわずかなことが確かめられている⁴⁾。合金負極がアノードイックに転極してしまうと、合金の酸化や溶解が起こることになるが、これが上記機構で防止される。このような、発生ガスの消費反応を円滑に進行させるために、先に述べた電解液量とセパレーターのガス透過性が重要である。

なお、自己放電については、負極水素化物から水素が離脱し正極へ移動して酸化ニッケルを還元する、正極酸化ニッケルから酸素が離脱し負極側へ移動して水素を酸化する、セパレーター等から亜硝酸イオンが生成し両極間を移動して正極活物質の還元と負極活物質の酸化をくり返す(シャトル効果)、などの要因で進行するものと考えられている。そして、一般にニカド電池よりも自己放電率が高いとされてきたが、セパレーターの改善等により最近ではニカド電池なみに改善されてきている。

2.3 固体電池

先の反応式(3)で示したように全反応ではみかけ上水は関与しない。従って、電極反応は(1)、(2)式の代わり次に次の(9)、(10)式で表すこともできる。

充電-放電

これから、適当なプロトン (H^+) 伝導性固体電解質を用いれば水溶液電解質を用いない固体型電池が構成できることになる。ただ、酸性の強い固体電解質では合金が溶解する心配がある。使用できる固体電解質としては室温でも比較的高いプロトン伝導性を有する五酸化アンチモン水和物 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ があり、これを用いたボタン型電池の試作例もある³⁾。このような固体電池は、水溶液電解質を用いる場合に比べて、内部抵抗が大きいため小電流でしか使用できないが、液漏れなどの心配がなくなる。最近では、水酸化テトラメチルアンモニウム水和物 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ など新規なものも見出されており、これを用いた電池では五酸化アンチモンを用いる場合よりも1桁以上大きな電流が流せることが確かめられている⁵⁾。

3. 電極用合金の開発状況と問題点

ニッケル-水素化物電池の基本である合金についてはまだ決定版は無く、熾烈な開発競争が続いていると言える。負極に用いる水素吸蔵合金には、アルカリ電解液と直接接することなどのため、次のような激しい条件が

要求される。

- 1) 有効水素吸蔵量すなわち電気容量が大きいこと。
- 2) 水素平衡解離圧が電池使用温度 ($-20 \sim 60^\circ\text{C}$) で 10^{-3} ~数気圧であること。
- 3) 濃アルカリ電解液中での耐食性に優れること。
- 4) 水素拡散速度が大きく、反応抵抗(過電圧)が小さいこと。

このような条件を満足させるために、従来水素吸蔵用として開発された合金、なかでも良好な電極反応触媒となる Ni を多量に含む合金に Co, Al, Zr, Mn, V, Cr, Nd, Ce などの元素を数種類添加した多元合金が開発されている。

最も開発が進んでいる LaNi_5 (図6) あるいは MmNi_5 系を例にとると、まず、水素化物からの水素ガスの放出すなわち自己放電と内圧上昇を防ぐために、水素解離圧の調整が必要である。これには、Ni の一部を金属結合半径がより大きな Al や Mn で置換する方法がとられる。合金の結晶格子体積と水素解離圧の間には良い相関関係があり、図7に示したように、置換量を多くして格子体積を大きくするほど、水素解離圧は低下する。この場合、負極平衡電位 (E) と水素平衡解離圧 (P_{H_2}) との間には次の(11)式の関係があり⁶⁾、水素解離圧が低くなると電池電圧も低くなる。

$$E = -0.93 - 0.03 \log P_{\text{H}_2} \text{ (vs. Hg/HgO)} \cdots (11)$$

ただ、水素解離圧が1桁変化しても、電圧の変化は 0.03 V であり、電池電圧 $1.2 \sim 1.3 \text{ V}$ からすればそう大きな値ではない。従って、ヒートポンプなどへの利用に際しては水素解離圧のプラトー部分の平坦性が極めて重要であるのに比べて、電池においてはプラトー圧が多少傾いた合金でも性能すなわち放電電圧の平坦性にはほとんど影響が無いことになる。なお、図8には固-気相系で測定した圧力-組成等温線と電気化学的測定値との関

係を例示した。両者は測定誤差範囲内で良く一致している。

次に、最大の問題である合金負極の劣化については、主として合金の微粉化と表面酸化 ($\text{La} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$) の進行によるものと考えられている。耐久性の向上には、図9~11に例示(いずれも、130%以上の過充電とほぼ100%の深放電をくり返したもの)したように、Ni の Co 置換や Al 置換⁷⁾ あるいは希土類元素の微量 Zr 置換⁸⁾ などが著しい効果がある。これら置換元素が果たす役割についてはまだ不明な点が多いが、Al や Zr の場合は酸化物保護膜の形成によるものと考えられている。ただし、絶縁性の酸化物被膜の形成は、一方で過電圧の上昇を招き、低温や高率(ハイレート)での充放電特性

Mm: La 28%, Ce 40%, Nd 14%, その他

図7 水素解離圧の温度依存性

図6 LaNi_5 の水素圧力-組成等温線

図8 LaNi_4Cu 負極の電気化学的測定値と圧力-組成等温線との比較 (20°C)

LaNi₅H₆ の理論放電容量は約 350 mAh/g であるが、20°C では水素解離圧が 1 気圧以上であるため満充電できないこと、活性化されるまでに劣化が進行するため、低い初期容量を示している。

図 9 LaNi_{5-x}M_x 系合金負極の単極充放電サイクル試験結果 (20°C)

図 10 LaNi_{2.5}Co_{2.5} 系合金負極の単極サイクル試験結果 (20°C)

を低下させるとともに、先に述べた過充電時の発生ガス消費反応を妨害する。Co 添加はこの絶縁性被膜形成の防止に大きな効果がある。一方、Ti や Si の添加は絶縁性被膜形成などによる過電圧の上昇が著しく、図 12 のように低温ではほとんど放電できないといった事態が生じる。

上記のような過電圧の上昇という問題に加えて、合金の多元化は、図 9~11 から明らかなように、ほとんどの場合水素吸蔵量すなわち容量の低下を招く。従って、いかにして過電圧の上昇と容量低下を避けながら、耐久性のある組成とするかが合金開発のポイントである。最近では、希土類元素として安価なミッシュメタルを用い、かつ、高価なコバルトの使用量はなるべく少なくする方

図 11 La_{1-x}Zr_xNi_{4.5}Al_{0.5} 系合金負極の単極サイクル試験結果 (20°C)

図 12 LaNi_{2.5}Co_{2.5} 系多元合金の放電容量の温度変化

向で研究が進んでいる。例えば、Mm-Ni-Co-Al、Mm-Ni-Co-Mn-Al や Mm-Zr-Ni-Al-V 系合金が開発され、各種試作電池などに用いられている。しかし、これから開発段階の合金の放電容量はいずれも 220~240 mAh/g であり、LaNi₅H₆ の理論容量 350 mAh/g、LaNi₅ 系多元合金の 270~290 mAh/g に比べればまだまだ改良の余地がある。いずれにしても、実用的な合金は少なくとも 4 成分以上に多元化されたものとなろう。この場合、大量生産においては微妙な組成コントロールが課題となる。また、組成は合っていない性能とくに容量と寿命が出ないといった事例も見受けられ、製造条件の設定も重要である。

上記希土類系合金の他に、Ti-Ni 系や Zr-Ni 系合金の開発も行われている。Zr-Ni 系 AB₂ 型ラーベス相合金では 300 mAh/g という高容量が得られており、反応

速度も大きい。そして、これを用いた 190 Wh/l という高エネルギー密度の電池も試作されている⁹⁾が、コスト面での問題がある。Ti-Ni 系合金においては、 Ti_2Ni は吸蔵水素量は多いが不動態被膜形成のため劣化が著しく、一方、 $TiNi$ は比較的円滑な充放電反応が進行するものの吸蔵水素量が少ないという問題があった。そこで、組成を $TiNi_x$ として Ti_2Ni - $TiNi$ 混合相としたり、Zr や V を添加する方法がとられている。これにより、 Ti_2Ni 相の水素は他の相たとえば $TiNi$ 相を通して移動し、円滑な充放電反応が進むとされている。ただ、 $TiNi$ や $ZrNi$ 水素化物中の水素拡散速度は希土類系やラーベス相合金に比べて 2 桁以上遅いため¹⁰⁾、急速充放電特性や低温特性が劣ることになる。また、不動態化の回避も完全とは言えない。次項で述べる合金表面の銅あるいはニッケル被覆処理により、不動態化が抑制され、著しいサイクル寿命の向上が見られたという報告もある¹¹⁾。

合金コストからすれば $TiMn_{1.5}$ ラーベス相系や $TiFe$ 系も候補に上がる。しかし、 $TiMn_{1.5}$ 系では充放電特性や耐久性を改善していくと、上記の Zr 系とあまり変わらない組成となってしまう。また、 $TiFe$ 系では、水素の拡散速度が遅いことや、不動態被膜の形成に加えて、Fe の水素ガス発生過電圧が小さいため、充電時に水素ガスが発生しやすくなり、円滑な充放電が行えないといった問題がある。

合金の微粉化を防いで耐久性を向上させるという観点から、非晶質合金も興味深い。実際、非晶質 $LaNi_2H_x$ などでは劣化がほとんど進行しないことが確認されている¹²⁾。しかし、放電の進行すなわち水素濃度の減少とともに水素解離圧と水素拡散速度が急激に低下するため、放電容量が取れないといった問題がある。

以上、いろいろな面から実用化される合金種としては希土類系が主流になるものと思われる。高温での耐久性や低自己放電率が重視される場合や、急速放電を必要としない場合には他の合金系も使われることになろう。

4. 電極及びニッケル-水素化物電池の開発状況

前項で述べた合金を電極に成型する方法としては、希土類系については数十ミクロンに微粉砕した合金粉末と導電材(ニッケル、銅、カーボンなどを 10~20 重量%)、結着剤(FEP, PTFE, ポリエチレンなどを 5~10 重量%)と混合し、集電体である多孔質ニッケル板などに圧着する方法や、ポリビニルアルコールなどでペースト状とし、集電体中に充填してプレスする方法などが一般的である。チタン系については、合金の粉砕が困難であることなどのため、原料金属粉末や水素化物粉末 TiH_2 、 ZrH_2 の混合物を集電体上に反応焼結させる方法がよく用いられる。

円筒密閉型電池においては図 1 にも示したように電極

図 13 マイクロカプセル合金を用いた円筒密閉型電池(サブ C サイズ, 2 Ah)の放電容量および放電電圧の電流依存性

板が渦巻状でタイトに収納された構造となるため、合金の微粉化に伴う電極からの脱落などは起こりにくい。しかし、合金粉末に無電解めっき法などにより多孔性の銅やニッケル被覆を施したマイクロカプセル合金¹³⁾を用いると耐久性はいっそう向上する¹⁴⁾。そして、この銅被膜は合金表面での電気化学反応を円滑に行わせるマイクロ集電体としての働きもするため、合金の利用率を高くするとともに、とくに急速充放電特性及び低温特性を向上させる。図 13 はその一例であり、サブ C サイズ、容量 2 Ah の実験結果である。-20°C で 10 A (5C 率) 放電を行っても 90% 近い放電容量が得られている¹⁵⁾。図中には記載していないが、単に同重量の銅粉末を混合しただけの場合は -20°C, 4 A (2C 率) 放電でも放電容量は 75% に低下した。さらに、マイクロカプセル化は過充電時に正極で発生する酸素による合金の酸化を防ぐバリアーとしても働くものと考えられている。若干コストアップにはなるが、高性能化と長寿命化に有効な手段である。

密閉型電池とした場合のサイクル寿命は、先の図 9~11 のような単極試験の結果とは条件が異なり、また、合金量を正極容量よりも多く用いるため、直接には比較できない。また、過充電条件や放電深度によってもかなり異なってくる。図 14 は図 3 と同じ電池のサイクル試験結果の一例であり²⁾、500 回でもほとんど容量低下していない。この他、各種試作されている密閉型ニッケル-水素化物電池はいずれも 500 サイクルをクリアしており、1000 サイクル以上の試験結果も公表されている。海外を含めた各研究機関及びメーカーにおける開発状況は筆者らの他の解説¹⁶⁾を参照されたい。

5. おわりに

以上、高容量でクリーンなニッケル-水素化物電池の

図 14 円筒密閉型電池 (図 3 と同一品) のサイクル試験結果²⁾

開発状況と問題点を概観した。はじめに述べたように、この電池は新しい二次電池として実用期を迎えつつある。しかし、合金組成ひとつをとっても、試行錯誤的な実験結果から生まれてきたものであり、多元化の効果は極めて複雑である。機構解明を進め、合金設計を可能にするため、電気化学、金属学、構造解析、表面分析の専門家の一致協力が望まれるところである。低温や高温での特性、内圧の上昇や自己放電に関しても不明確な点が多々ある。いっそうの技術開発の進展により、現在のニカド電池以上にタフな、信頼性の高い電池となることを期待したい。なお、最近では自動車用や産業用電源などとしての大型積層電池の開発にも関心が高まっている。地球的規模での環境汚染が問題となっている昨今、クリーンな水素エネルギーシステムの研究開発に携わっている研究者の一人として、水素吸蔵合金がどのような形にせよ実用化に一步踏み出したことは喜ばしいかぎりであり、今後ますますの発展を期待したい。

文 献

- 1) 岩倉千秋: 燃料電池の技術と経済性 (吉澤四郎監修) (1985), p. 178 [シーエムシー]
岩倉千秋, 境 哲男: 水素エネルギーシステム, **11** (1986), p. 13
- 2) H. OGAWA, M. IKOMA, H. KAWANO and I. MATSUMOTO: Uncorrected Preprint from the 16th International Power Sources Symposium (1988)
- 3) 毛利元男, 田島義光, 田中英明, 米田哲也, 笠原三千也: シャープ技報, **34** (1986), p. 97
米田哲也, 佐藤 伸, 毛利元男: シャープ技報, **38** (1987), p. 55
- 4) 神田 基, 佐藤優治, 佐々木邦彦, 鶴田慎司, 光安清志, 矢ヶ崎えり子, 栗原賢次: 第 27 回電池討論会講演要旨集 (1986), p. 91
佐藤優治, 神田 基, 矢ヶ崎えり子, 菅野憲一: 第 28 回電池討論会講演要旨集 (1987), p. 109
- 5) 栗山信宏, 境 哲男, 宮村 弘, 加藤明彦, 石川 博: 電気化学協会第 56 回大会講演要旨集 (1989), p. 200
- 6) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, 境 哲男, 石川 博, 小黒啓介: 日本化学会誌, **1988** (1988), p. 1482
- 7) 境 哲男: サンシャインジャーナル, **9** (1988), p. 1
- 8) 境 哲男, 小黒啓介, 宮村 弘, 加藤明彦, 石川 博: 第 29 回電池討論会講演要旨集 (1988), p. 107
- 9) 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城 勉: 第 28 回電池討論会講演要旨集 (1987), p. 111, 第 29 回電池討論会講演要旨集 (1988), p. 117
- 10) 深井 有: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 707
- 11) S. WAKAO, H. SAWA, H. NAKANO, S. CHUBACHI and M. ABE: J. Less-common Met., **131** (1987), p. 311
- 12) H. MIYAMURA, T. SAKAI, K. OGURO, A. KATO and H. ISHIKAWA: Proceeding of Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo (1988) 印刷中
- 13) H. ISHIKAWA, K. OGURO, A. KATO, H. SUZUKI and E. ISHII: J. Less-common Met., **107** (1985), p. 105, **120** (1986), p. 123
- 14) T. SAKAI, H. ISHIKAWA, K. OGURO, C. IWAKURA and H. YONEYAMA: J. Electrochem. Soc., **134** (1987), p. 558
- 15) T. SAKAI, H. MIYAMURA and H. ISHIKAWA: Progress in Batteries and Solar Cells, **8** (1989), p. 210
- 16) 岩倉千秋, 境 哲男, 石川 博: 化学工業, **40** (1989), p. 248 [化学工業社]