4. 研　究　論　文

水素吸蔵合金を用いた二次電池に関する研究

三洋電機株式会社
米津育郎　亀岡誠司　野上光造
井上健次　松本孝直　斎藤俊彦
古川修弘

1　はじめに

最近のエレクトロニクス技術の進歩は目覚ましく，VTRをはじめとする電子・電気機器の小型化，軽量化は増々加速されている傾向にある。そこで，それらの電源として用いられる二次電池についても小型，軽量で高エネルギー密度・高性能な二次電池の開発が望まれている。

一方，化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源である水素を可逆的に吸蔵・放出する性質を持つ新素材として，水素吸蔵合金が注目されており，その応用分野のひとつとして，水素吸蔵合金を電極材料として用いる研究が活発に行われている。水素吸蔵合金の電極材料への利用は主として，燃料電池とアルカリ二次電池への利用である。しかし，民生用電池としてはニッケル－水素電池が主である。

表1　各種電気化学対の理論エネルギー密度

	電気化学対	反応	電池電圧（V）	理論エネルギー密度（Wh／kg）
在来電池	Pb/PbO_2	$Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4+2H_2O$	2.10	161
	Ni／Cd	$2Ni(OH)_2+Cd(OH)_2 \rightleftarrows 2NiOOH+Cd+2H_2O$	1.29	209
新型電池	$Ni/LaNi_5H_6$	$6Ni(OH)_2+LaNi_5 \rightleftarrows 6NiOOH+LaNi_5H_6$	1.29	275
	Ni／Zn	$2Ni(OH)_2+ZnO \rightleftarrows 2NiOOH+Zn+H_2O$	1.73	326
	Ni／Fe	$2Ni(OH)_2+Fe(OH)_2 \rightleftarrows 2NiOOH+Fe+2H_2O$	1.37	267
	MnO_2/Li	$Li+Mn^{IV}O_2 \rightleftarrows Mn^{III}O_2(Li^+)$	3.5	908

在来電池と現在開発中の種々の新型二次電池の電池電圧および理論エネルギー密度を表1に示す。

負極に水素吸蔵合金を用いたアルカリ二次電池の理論エネルギー密度は水素吸蔵合金として$LaNi_5$を用いた場合275 Wh／kgであり在来電池の鉛電池やニッケルーカドミニウム電池よりも高い。

また，現在民生用電池として最も普及しているニッケルーカドミウム電池と電池電圧が同じで互換性がある等の特長を持っている。

2　水素吸蔵合金を用いた電池

現在，水素吸蔵合金を利用した電池としては主として燃料電池とニッケルー水素二次電池が考えられている。

Videm が提案した水素／水素化物ー空気燃料電池を図1に示す。[1] この燃料電池は，空気極と金属水素化物負極からなり，2種類の方法で充電することができることが特長である。

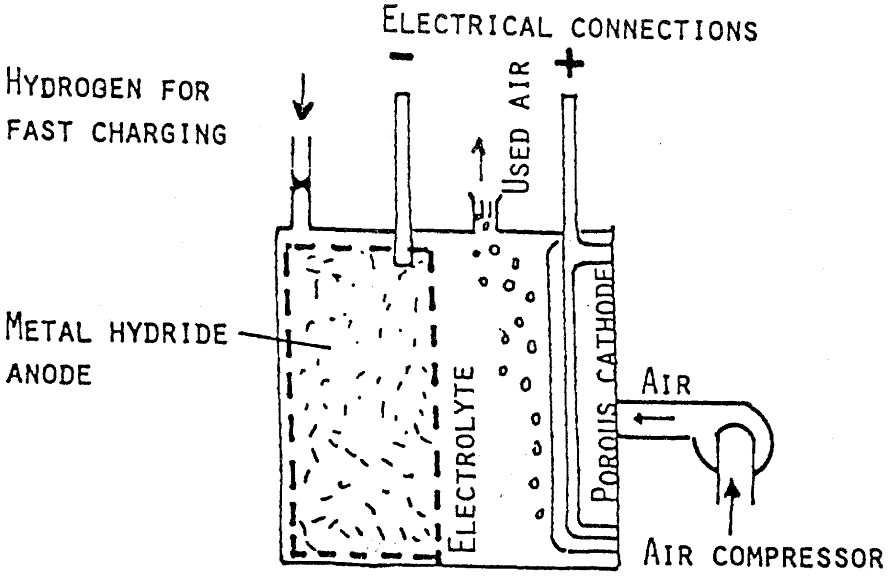


図1　水素／水素化物ー空気燃料電池

すなわち，通常の二次電池と同じような電気による充電と，水素ガスを導入して直接水素吸蔵合金と固体ー気体反応をさせる充電方法であり，この内後者は急速充電に適している。

いずれの場合も，水素は金属水素化物として蓄えられるので，通常の燃料電池とは異なり，高圧のボンベを必要としない利点がある。

ニッケルー水素二次電池は，正極としてニッケル極を用いた電池であるが，負極の種類により2つの

タイプに分かれる。

1つは，図2に示すような負極として水素ガス拡散電極を用い，水素ガスを反応物として用いる高圧ボンベタイプニッケル－水素電池である。[2)]この電池はNi極，セパレータ及び水素ガス拡散電極からなる単電池を積層したスタックを水素貯蔵部である耐圧容器内に保持した構造で，宇宙用として開発されている。

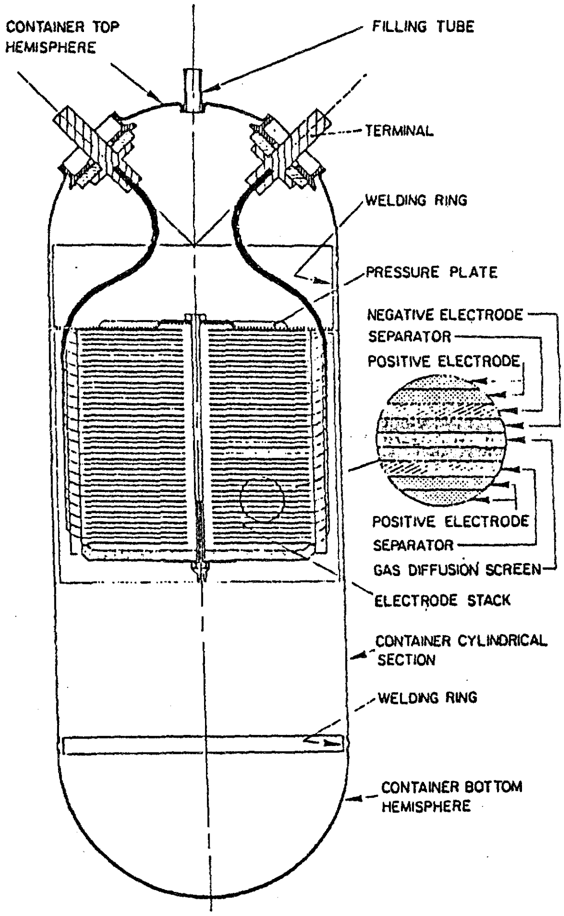


図2　高圧ボンベタイプニッケル－水素電池

電池の反応は式(1)～(3)に示したようになる。

$$\text{正極：}\ Ni(OH)_2 + OH^- \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftarrows}} NiOOH + H_2O + e^- \qquad (1)$$

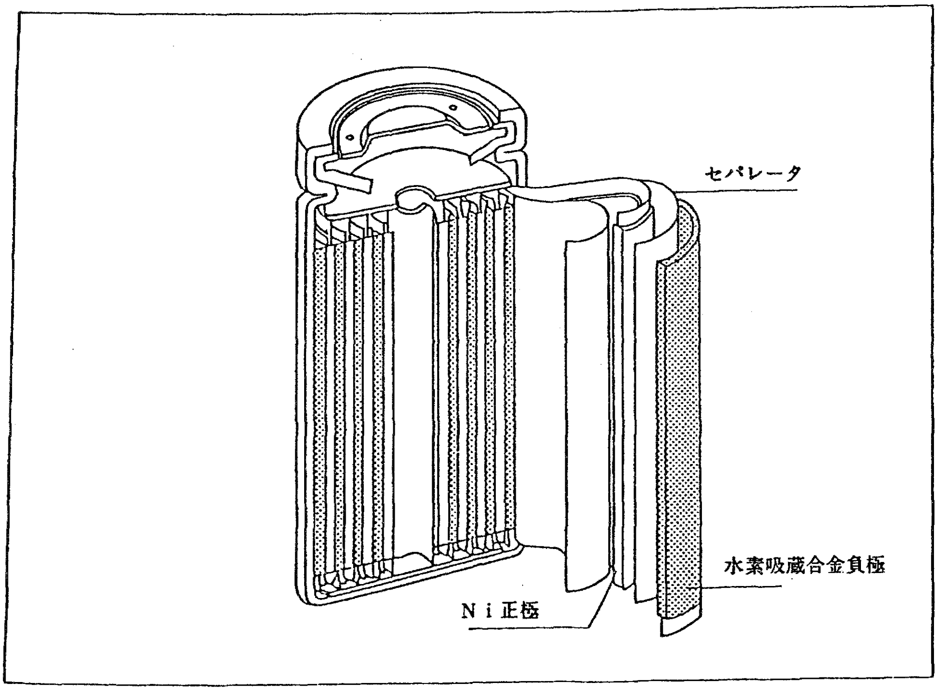
$$\text{負極：}\ H_2O + e^- \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftarrows}} \tfrac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad (2)$$

$$\text{全反応：}\ Ni(OH)_2 \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftarrows}} NiOOH + \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (3)$$

反応式から明らかなように負極の放電反応は燃料電池の水素極の反応と同一である。

もう一方は負極として水素吸蔵合金を用いるニッケル－水素電池であり，その構造を図3に示す。

図３　ニッケル－水素電池構造図



このタイプのニッケル－水素電池は，基本的にはニッケル－カドミウム電池のカドミウム負極を水素吸蔵合金負極に替えた構造であり，民生用として開発が期待されている。

この電池の正極の反応は前者と同様であるので負極の反応と全反応を式(4)，(5)に示す。ここでＭとＭＨは水素吸蔵合金と金属水素化物を表している。

$$負極：M+H_2O+e^- \underset{放電}{\overset{充電}{\rightleftarrows}} MH+OH^- \quad (4)$$

$$全反応：Ni(OH)_2+M \underset{放電}{\overset{充電}{\rightleftarrows}} NiOOH+MH \quad (5)$$

前者の場合には水素ガスを耐圧容器内に３０～５０気圧の高圧で貯蔵する構造になっている。これに対して後者は水素吸蔵合金を用いており，適当な平衡圧を持つ水素吸蔵合金を用いて前者よりも低圧にすることができ，民生用として適している。

以下，民生用として適した後者のタイプのニッケル－水素電池について述べる。

3　水素吸蔵合金を用いたニッケル－水素電池

ニッケル－水素電池は，水素吸蔵合金と水素ガスとの固体－気体反応と同様，アルカリ電解液中で電気化学反応により可逆的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金の性質を利用したものである。すなわち，水素吸蔵合金を電極として，アルカリ電解液中で還元反応を起こすと，水の分解により合金表面で水素と水酸イオンが生成する。合金表面で生成した水素は合金内部に拡散し吸蔵され，金属水素化物を生成する。この反応が式(4)に示す充電反応である。

逆に酸化反応を起こすことにより，金属水素化物中の水素は，合金表面で水酸イオンと反応して水を生成する。この反応が式（4）に示す放電反応に相当する。

ニッケル－水素電池に用いられる水素吸蔵合金は，濃厚アルカリ電解液中で用いられるため固体－気体反応材料として用いる場合に比べて，異なった特性が要求される。

固体－気体反応材料として用いる場合と，電極材料として用いる場合の要求特性を表2に示す。電極材料として用いる場合，電気化学的水素吸蔵量が大きいことが，高エネルギー密度の電池とするために不可欠な条件であり，平衡水素圧力と耐食性の点では固体－気体反応材料の要求特性よりもさらに厳しい特性が要求される。

表2　水素吸蔵合金への要求特性

特性項目	固体－気体反応材料	電極材料
容量	水素吸蔵量大	電気化学的水素吸蔵量大
平衡水素圧力	1～10atm程度 （各種使用温度下）	約5atm以下（60℃）
平衡特性	プラトー部の傾き，ヒステリシス小	プラトー部の傾き ヒステリシス小
耐食性	微量の不純物ガスに対し大	アルカリ溶液及び酸素ガスに対し大

すなわちニッケル－水素電池は密閉構造であり，高温で使用した場合の電池内部圧力の上昇は大きな問題となる。このため要求特性としては，民生用電池の一般的使用温度（－20℃～60℃）で平衡水素圧は，約5 atm 以下であることが望ましい。

さらに，濃厚アルカリ電解液中で使用されるため，純水素中で使用される気体－固体反応材料に比べて耐アルカリ性が要求される。すなわち水素吸蔵合金の水酸化物生成やアルカリ電解液中への溶出は電気化学的水素吸蔵量の低下や反応速度の低下等をひき起こし，ニッケル－水素電池の性能劣化，をひき

起こす。

また，充電時，特に過充電時の場合にはニッケル正極上で水の電気分解による酸素ガスの発生がおこりり，水素吸蔵合金電極は，その発生した酸素ガスと反応するため合金成分の酸化物や水酸化物の生成はさらに加速される。

このようなことから，ニッケル－水素電池の開発では水素吸蔵合金材料の開発が最も重要である。

4　希土類－ニッケル系水素吸蔵合金電極の特性

(1)　$LaNi_5$ 合金電極

前項で述べたように，水素吸蔵合金をニッケル－水素電池の電極材料として用いる場合，適切な水素平衡圧力をもつこと，電気化学的水素吸蔵量が大きいこと等が重要な要求特性となる。

そこで，常温常圧付近で水素を吸蔵・放出し，水素吸蔵量が比較的大きい $LaNi_5$, $CaNi_5$ 及び Ti_2Ni からなる電極の充放電サイクル試験を行った。

Ti_2Ni, $CaNi_5$,及び $LaNi_5$ 合金の7NKOH溶液中での初期放電特性を図4に示す。放電容量は，$LaNi_5$ が３００mAh／g 以上で最も大きい。

（電気化学的水素吸蔵量）

次に，上記の合金の充放電サイクル数と放電容量比の変化を図5に示す。放電容量が初期値の５０％に達するまでのサイクル数は Ti_2Ni で約20回，$CaNi_5$ で約５０回，$LaNi_5$ で約２００回であり，$LaNi_5$ が充放電サイクル性能が最も良い。

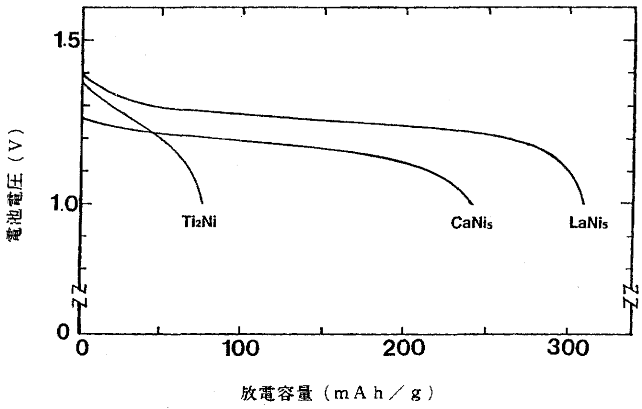


図4　各種合金電極の放電特性

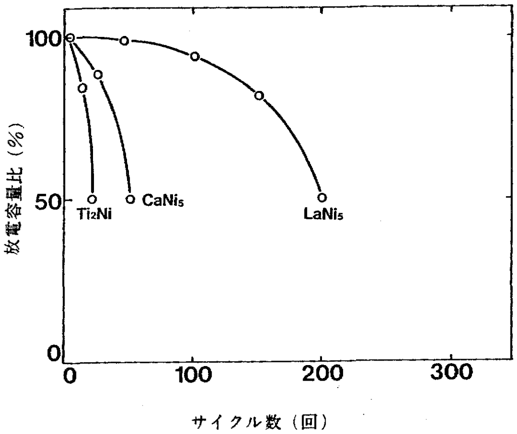


図5　各種合金電極のサイクル性能

(2)　多元系水素吸蔵合金

このように $LaNi_5$ は，適切な水素平衡圧をもち，電気化学的水素吸蔵量が大きく，さらにアルカリ溶液中の充放電サイクル性能も３種の合金の中では最も良いが，電極材料としては十分とは言えないの

で，次にLaNi$_5$を基本組成とした種々の水素吸蔵合金について検討を行った。[3)～5)]

まず，LaNi$_5$合金電極の充放電サイクルに伴う特性劣化原因を調べるため，X線回折と走査型電子顕微鏡（SEM）による分析を行った。

LaNi$_5$合金電極の100サイクル後のX線回折図を図6に示す。LaNi$_5$の回折ピーク以外に，La(OH)$_3$の回折ピークが認められ，Laの一部がLa(OH)$_3$へ組成変化していることが分かる。

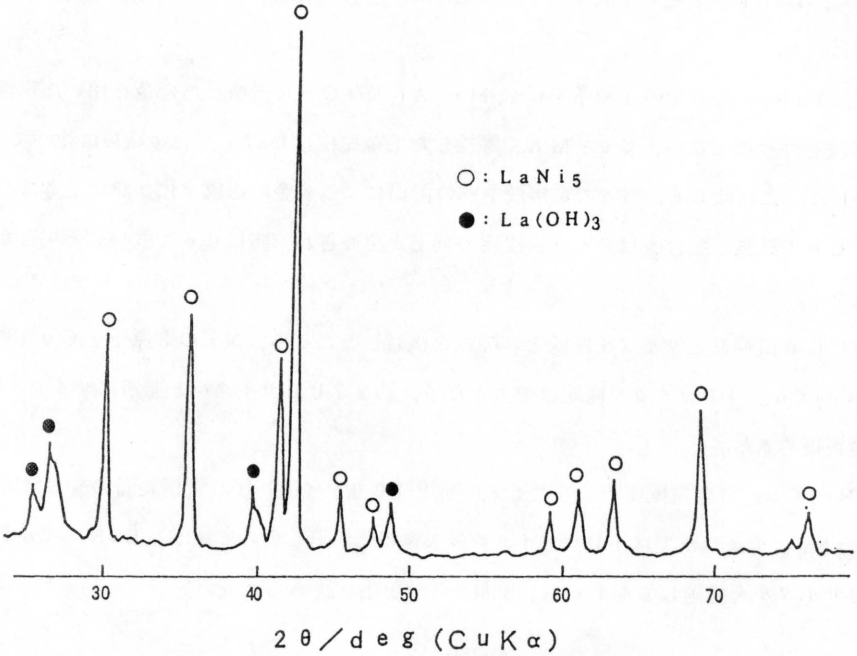
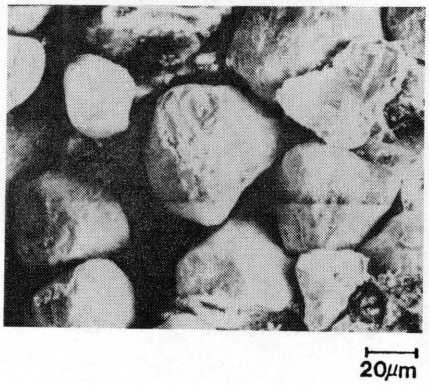
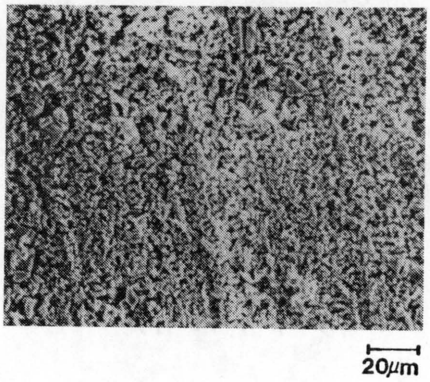


図6　LaNi$_5$合金電極のX線回折図



サイクル前



100サイクル後

図7　水素吸蔵合金電極のSEM写真（LaNi$_5$）

充放電サイクル試験前後の電極表面のＳＥＭ写真を図７に示す。充放電サイクル前には数十μm であった合金粒子がサイクル後には数μmにまで微粉化している。

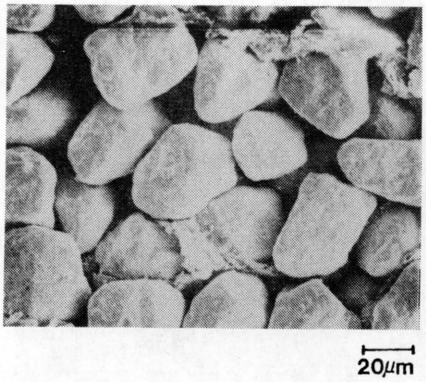
これらのことから，$LaNi_5$ 合金電極の特性劣化はLaの一部が$La(OH)_3$へ組成変化し，水素吸蔵量が小さくなくなること， さらに表面の$La(OH)_3$の生成と微粉化により電気伝導度が低下し，充放電効率が低下すること等が原因として考えられる。

そこで，$LaNi_5$ 合金の組成変化や微粉化による特性劣化を抑制するため，合金組成の多元化による改良を行った。

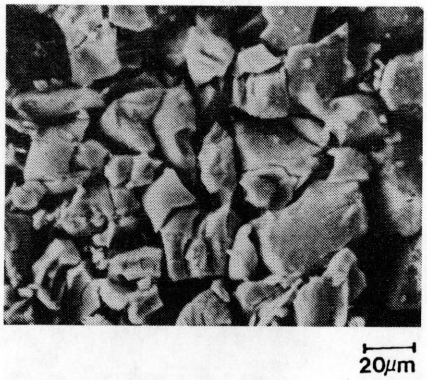
まず，$LaNi_5$ のＮｉの１原子をCu, Mn, Al 及びＣｏで置換した合金を用いた電極の充放電サイクル試験を行ったところ，ＣｕとＭｎで置換した合金電極は$LaNi_5$ 合金電極に比べてサイクル性能が低下した。これはＣｕ，Ｍｎの電解液中への溶出による合金の組成変化が原因と考えられる。一方，ＡｌとＣｏで置換した合金はサイクル性能の向上が認められ，特にＣｏで置換した場合が最も効果が認められた。

さらにＣｏ置換量とサイクル性能との関係を検討したところ，Ｎｉの３原子をＣｏで置換した組成（$LaNi_2Co_3$）でサイクル性能は最大となり，約２７００サイクルと非常にサイクル性能の長い合金電極が得られた。

$LaNi_2Co_3$ 合金電極の充放電サイクル前と４００サイクル後の電極表面のＳＥＭ写真を図８に示す。$LaNi_5$ 合金電極では１００サイクル後で微粉化が著しいのに比べ，$LaNi_2Co_3$ 合金電極では４００サイクルを経過しても$LaNi_5$程顕著な微粉化は認められない。



サイクル前



４００サイクル後

図８　水素吸蔵合金電極のＳＥＭ写真（$LaNi_2Co_3$）

つぎに，$LaNi_2Co_3$ をベース合金にし，さらにLaの一部をNdやCe等の希土類元素で置換した合金や，Laの替わりに希土類元素の混合物であるミッシュメタルを用いた合金のサイクル性能を図9に示す。

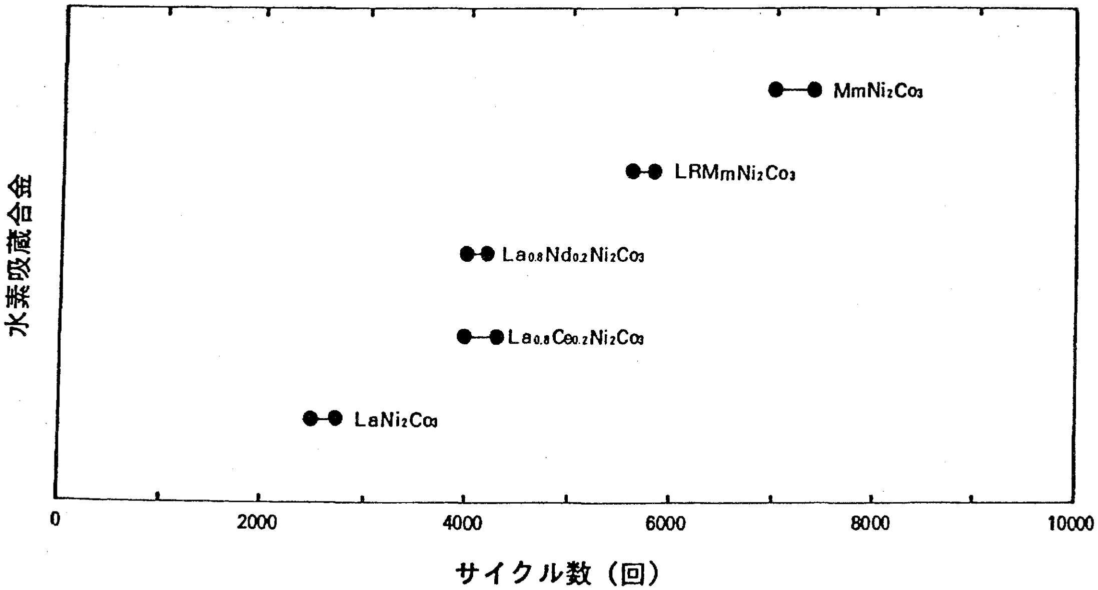


図9　希土類－Ni系合金電極サイクル性能

Laの一部を他の希土類元素で置換し多元化することにより，サイクル性能はさらに向上した。ミッシュメタルを用いた合金の場合，Laを豊富に含むLRMm（La含有量約50wt％）よりもLa含有量が約30wt％のMmの方がサイクル性能は良く，$MmNi_2Co_3$ 合金電極では7000サイクル以上の寿命が得られた。

このようにLaの一部を他の希土類元素で置換し多元化した合金の場合，ミッシュメタルに含まれるPrやNdなどLaよりも酸化速度の遅い希土類元素の含有率が増加することにより，特性劣化原因のひとつである合金の組成変化が抑制されたと考えられる。

このような長寿命のMm－Ni－Co系水素吸蔵合金を負極材料として用いたニッケル－水素電池の諸特性について次に述べる。

5　高容量ニッケル－水素電池

ニッケル－水素電池は，前出の図3に示したようにニッケル正極，水素吸蔵合金負極及びセパレータから構成されており，ニッケル－カドミウム電池と基本的に同一構造である。

電池サイズは単三形（AAサイズ）とし，その容量は高容量ニッケル－カドミウム電池と同じ700mAhである。

７００mA の充放電電流で1.25時間充電，１時間放電の条件で急速充放電試験を行った場合の放電終止電圧とサイクル数の関係を図１０に，５０サイクル後と１０００サイクル後の充放電特性を図11に示す。

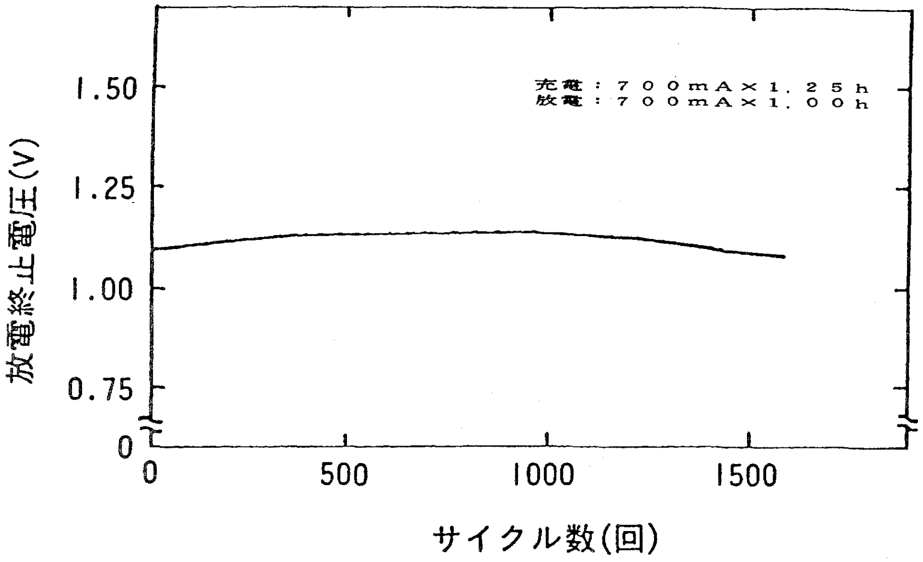


図１０　７００ＡＡ電池のサイクル性能

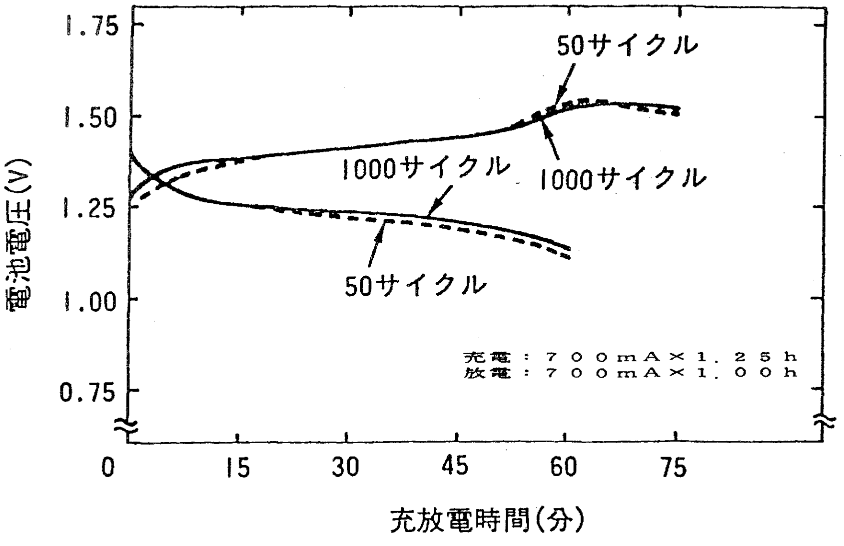


図１１　７００ＡＡ電池の充放電特性

1500サイクルを経過しても放電終止電圧の低下は認められず，1000サイクル後の充放電特性は，50サイクル後の充放電特性と比較してほとんど変化が認められない。

このことは，Mm－Ni－Co系合金がアルカリ電解液や過充電時にニッケル正極で発生する酸素ガスに対して極めて安定であることを示している。

140mAの電流で6時間充電後，140mAと3500mAの電流で放電を行ったときの放電特性を図12に示す。

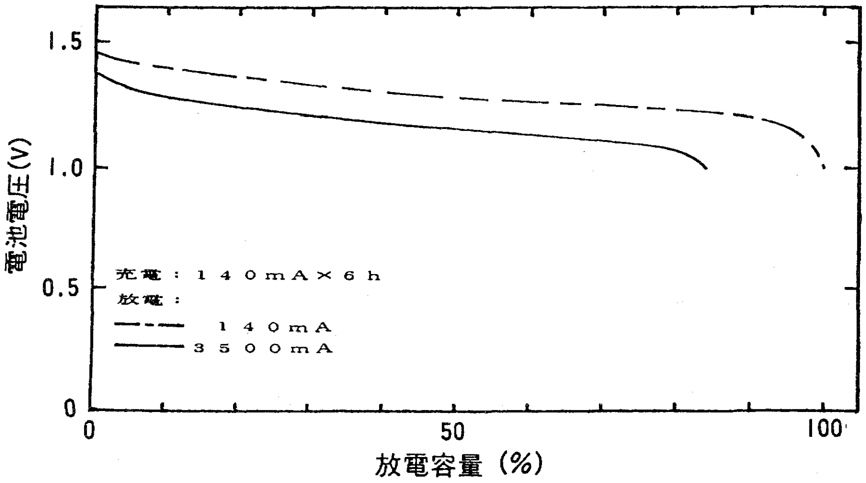


図12　700AA電池の種々の放電率における放電特性

3500mAの高率放電においても140mA放電時の80%の高容量を維持している。また，電圧の低下も小さい。

これは合金内の水素拡散が極めて速いこと，水素吸蔵合金負極の電気導電性が良いこと，等の理由によると考えられる。

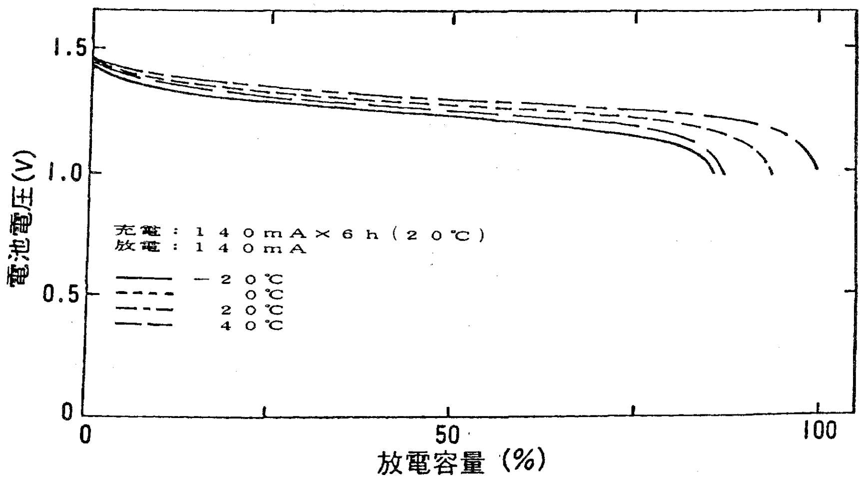


図13　700AA電池の種々の温度における放電特性

充電電流１４０mAで6時間(環境温度２０℃)充電後，環境温度－２０℃，０℃，２０℃及び40℃で１４０mAで放電を行ったときの放電特性を図１３に示す。環境温度による放電電圧の差は小さく，また，－２０℃においても２０℃の８５％の高容量を維持している。このように，ニッケルー水素電池が特に低温領域において優れた放電特性を示す理由としては，前述の高率放電の場合と同様，合金内の水素拡散が十分速いことが考えられる。

先に述べたように，水素吸蔵合金電極を用いたニッケルー水素電池は，カドミウム電極を用いたニッケルーカドミウム電池等の在来電池よりもエネルギー密度が高く，より高容量の電池が可能である。

ＡＡサイズにおいて高容量ニッケルーカドミウム電池(７００ＡＡ)に対して約1.5倍の容量(１０００ＡＡ)を持つニッケルー水素電池の充放電特性を図１４に示す。

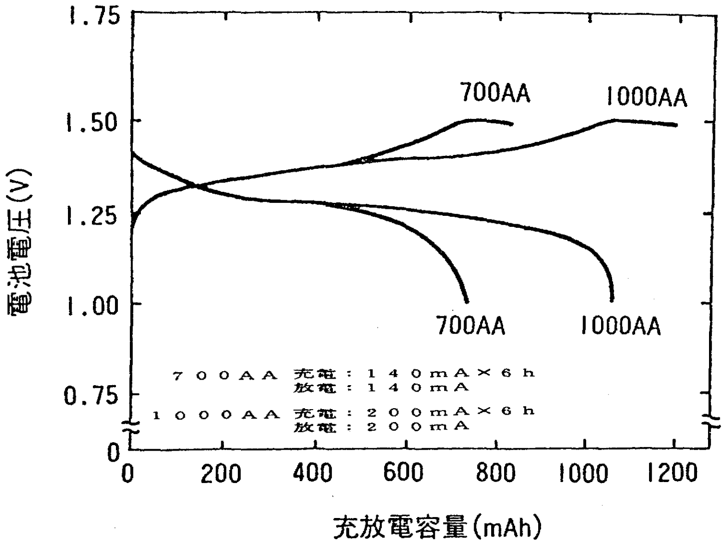


図１４　７００ＡＡ及び１０００ＡＡ電池の充放電特性

ニッケルー水素電池は，このような高容量タイプの電池においても優れた充放電特性を示す。ニッケルー水素電池は以下のような優れた特性を兼ね備えた高性能電池である。

① 高容量（エネルギー密度大）

② 充放電サイクル性能が良好

③ 低温特性が良好

④ 大電流放電が可能

⑤ 急速充電が可能

⑥ 過放電に強い

6 結　論

水素吸蔵合金は燃料電池やアルカリ二次電池の電極材料として優れた特性をもつ。

特にＬａＮｌ$_{5}$ を基本組成とした多元系の水素吸蔵合金電極は電気化学的水素吸蔵量が大きく，しかもサイクル性能にも優れており高容量のニッケル－水素電池用電極材料として極めて有効である。

この多元系水素吸蔵合金であるＭｍ－Ｎｉ－Ｃｏ系水素吸蔵合金を用いたニッケル－水素電池は，サイクル性能，高率放電特性及び低温特性に優れているほか，ニッケル－カドミウム電池の1.5倍以上の高容量化を図ることも可能である。

近い将来，ニッケル－水素電池をはじめとする水素吸蔵合金を利用した電池が実用化されることを期待したい。

（参考文献）

1）Ketil Videm, Hydrides for Energy Storage, P. 463, Pergamon Press,（1978）

2）S. FONT and J. GOUALARD, Power Source, 5（1974）331

3）古川他，第28回電池討論会要旨集，P. 107（1987）

4）古川他，第29回電池討論会要旨集，P. 119（1988）

5）古川他，三洋電機技報，Vol. 20, №3（1988）86