

ニッケル・水素電池技術の現状

横浜国立大学工学部
エネルギー工学教室
太田 健一郎

1. はじめに

パソコン、ビデオ、ウォークマン、世の中はポータブル機器への要求が高まっている。IC、半導体等の急速な進歩に反し、電源である電池は、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池といった、百年以上前に開発されたものが基本であった。現在使用されている携帯用電子機器の性能は電池が支配していると言っても過言ではない。しかし、近年、ニッケル・水素電池、水素化物電池あるいは水素電池と呼ばれる新型電池が市場に出回るようになってきた。いずれも同じ電池であるが、パソコン、携帯電話、さらには携帯ビデオ、シェーバー等の電池として身の回りで見られるようになり、年産700万個の工場が稼働を始めるようになってきている。久しぶりに登場した新型二次電池は急速に世の中に出回りつつある。

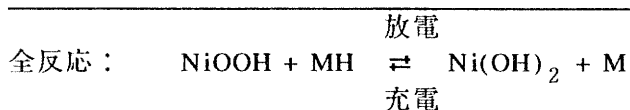
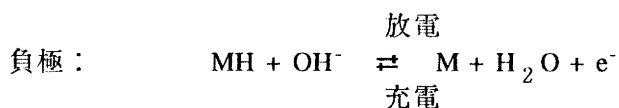
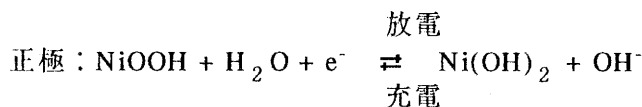
このニッケル・水素電池については本誌でもかつて岩倉の解説¹⁾があるが、本稿ではその後の発展、現在の技術の状況を中心にして解説することにする。

2. ニッケル・水素電池とは

この電池は正極活物質にオキシ水酸化ニッケル、負極活物質に水素を用いるアルカリ蓄電池で、ニッケル・カドミウム蓄電池のカドミウム極を水素極に置き換えたものである。エネルギー密度を高くとれることから、当初は宇宙開発用の二次電池として用いられていた。この際の水素は高圧ガスの形で利用されている。

この水素の貯蔵をガスではなく、水素吸蔵金属を利用して金属水素化物の形にしたものが民生用に出回ってきたニッケル・水素電池であり、水素化物電池あるいは単に水素電池、MH電池と呼ばれることもある。ここではこれからの発展性を考えて、ニッケル・水素電池の中でも水素吸蔵合金を水素貯蔵のために利用する型の水素化物電池についてのみ解説することにする。

電池の基本構造はNiOOH/KOH/MHと書ける。ここで起こる反応は次の通りである。



この電池は宇宙で利用されているニッケル・水素電池の水素ガスの代わりに金属水素化物を用いるところに特徴がある。水素ガスを用いるニッケル・水素電池は米国で開発が進められたが、水素化物を用いる民生用の電池はわが国の三洋電機、松下電池、東芝が中心になって実用化を進めてきたものである。

3. ニッケル・水素電池用の水素吸蔵合金

水素吸蔵合金は可逆的に水素の吸蔵、放出を行えるので水素の貯蔵媒体として注目されている。ニッケル・水素電池の開発において最も重点のおかれたのは、電池に適した水素吸蔵合金の開発であった。

図1には、オランダのPhillips社において磁性材料開発中に見つけだされた、代表的な水素吸蔵合金である LaNi_5 の水素吸蔵量と圧力の関係を示す¹⁾。通常の水素化物には、この図で示されるように、水素化物と金属が共存することによる、組成に対して圧力の一定なプラトー領域が存在する。水素化物の用途に適した圧力は合金の組成を工夫することにより比較的容易に達成できる。この圧力は合金の種類により大きく変化し、また温度が高くなると顕著に大きくなる。この温度依存は電池に用いる場合に注意しなければならない点であり、電池性能の温度依存性については、電極反応速度、電解質の電導性の他、この平衡圧が変化することを考慮する必要がある。

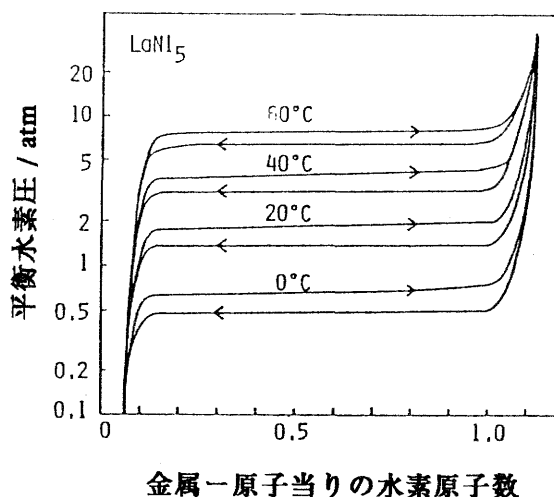


図1. LaNi_5 組成と平衡水素圧¹⁾

水素吸蔵合金を可逆水素電極として利用しようという考えは、1970年にJustiらがチタン-ニッケル系合金について報告した²⁾のが始まりで、具体的な二次電池への応用に関しては、1973年、1974年頃の、希土類系についてのEarlら³⁾あるいはEweら⁴⁾の報告、チタン系についてはGutjahrら⁵⁾の報告が初めの頃のものと言える。しかし、本格的なニッケル・水素電池に関する報告は1985年以降であり、それも技術的にはわが国のメーカーが主体となって研究が進められてきた電池である。

水素吸蔵合金には希土類系 (LaNi_5 など)、鉄-チタン系、マグネシウム-ニッケル系など多くの種類がある。これをアルカリ蓄電池に用いるには、電解質に濃厚アルカリを用いるので、耐アルカリ性があるとともに、使用温度範囲で平衡水素圧が1気圧より若干小さいことが望ましい。この平衡水素圧が1気圧より大きいと、水素化物の自己解離が起こり易く、自己放電につながり、充電の際には水素発生反応が起こり易くなり、充電効率が低下する。また、1気圧よりかなり小さいと、水素の供給が不十分となり、電池反応がスムーズに進行せず、電池出力が充分に採れないことになる。

もう一つ、水素吸蔵合金の利用に当たって注意しなければならない点に、水素

の吸蔵、脱離の繰り返しによる合金の微粉化がある。特に二次電池で繰り返し使用し、サイクル寿命を伸ばすには、この問題を克服する必要があった。当初は、銅を利用した水素吸蔵合金のマイクロカプセル化などが考えられたが、現在では、合金の組成を制御して、水素の吸蔵、脱離の過程で合金の体積変化を最小にすることにより微粉化を防ぐ工夫がなされている。

このため多くの水素吸蔵合金の中でこれまでは希土類系 (AB_5 型、ここでAは水素化物生成反応が発熱反応になる金属、Bは吸熱反応になる金属を示す。)、チタン合金系 (AB 型)、ラーベス相系 (AB_2 型) が水素電池用に主に検討されてきた。表1には電池用の水素吸蔵合金をこれらに分けて示す。

表1 ニッケル-水素電池に用いられている水素吸蔵合金

合金	電池用合金
AB/A_2B 型 (チタン系) TiNi	$Ti_2Ni-TiNi$ (V,Cr,Zr,Mn,Co,Cu,Fe などでNiを部分置換) $Ti_{1-y}Zr_yNi_x$ ($x=0.5\sim 1.45, y=0\sim 1$)
AB_2 型 (ラーベス相) TiV ₂ ZrNi ₂	$Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y, Ti_{1-x}Cr_xV_{2-y}Ni_y$ $ZrV_{0.4}Ni_{1.6}, ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$ $ZrV_{0.4}Ni_{1.6}, Ti_{16}Zr_{16}V_{22}Ni_{39}Cr_7$
AB_5 型 (希土類系) LaNi ₅ MmNi ₅ (Mm: ミッシュメタル)	$La_{0.9}Zr_{0.1}Ni_{4.5}Al_{0.5}$ $La_{0.8}Nd_{0.15}Zr_{0.03}Ni_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.5}$ $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ $MmNi_{3.65}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ $MmNi_{2.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ $Mm_{0.85}Zr_{0.15}Ni_{1.0}Al_{0.8}V_{0.2}$

合金の組成はたいへん複雑になっているが、理想的な平衡水素圧、耐久性を確保するためには、この厳密な組成を維持することが大切である。これらの中で、どの合金が今後の中心になるか明らかではないが、当初に、また現在市販されているものは希土類金属の混合物であるミッシュメタルMm (これはライターの発火石) の合金MmNi₅を基本にしたものである。これに適当量のMnを添加することは平衡水素圧の低下に効果があり、Coの添加は微粉化を防止して耐久性の向上に効果があるとされている⁶⁾。今後は、より大容量化をねらって、ラーベス相系も注目されている。

4. ニッケル・水素電池の構造

a. 構造

現在市販されているニッケル・水素電池としては、小型のボタン型のもの、単3型を中心にした円筒型のもの、より大型の角型のものと多岐にわたっている。

図2には円筒型の水素電池の構造を示す⁷⁾。アノード活物質を除いてはニッケル・カドミウム電池と替わるところはない。ニッケル正極、ナイロンあるいはポリプロピレンの不織布を用いたセパレーター、水素吸蔵合金負極が渦巻状に電池の中に取り込まれている。セパレーターとしては、後で示すとおり、過充電、過放電で生成するガスの透過性の良いものを用いる。電解質は5~8Mの水酸化カリウムであり、正極活物質の利用効率を上げるために水酸化リチウムが添加されている。すなわち、ニッケル・カドミウム電池と異なるのは構造上もアノード活物質である水素化物

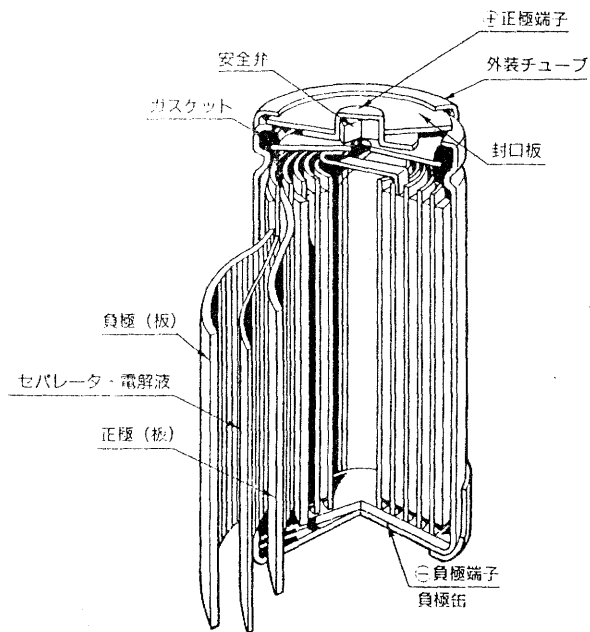
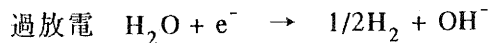
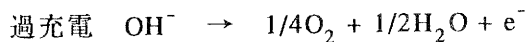


図2. ニッケル・水素電池の構造⁷⁾

の点だけである。水素電池が研究開発に続いて急速に生産が大きくなったのは、従来のニッケル・カドミウム電池の生産ラインがそのまま流用できた、あるいはそのノウハウが十分に生かされたからであろう。

b. 電池の密閉化

小型移動用電源としては電池の密閉化は欠かせない技術である。そのために、過充電、過放電に対する対策は重要である。ニッケル・水素電池においてもこのためにニッケル・カドミウム電池と同様に負極活物質を正極活物質より多量に用いる方法がとられている。すなわち、負極活物質が多量に存在すれば、過充電時、過放電時にはガス発生は正極でのみ起る。



この充電時に正極で発生する酸素ガスを負極活物質の水素と反応させて消費して水に戻し、電池の内圧の上昇を抑える。このようにして電池の内圧の上昇を抑えることができる。ただし、水素吸蔵合金の充電効率が低い場合には水素発生が起り、この水素ガスの吸収効率が悪いため電池内圧の上昇の原因となることがある。過放電時には正極で水素が発生する。これは通常は負極上で酸化されて水に戻るが急速な放電を行ったときには酸化反応が追いつかず、水素による内圧の上昇が起ることになる。これら発生ガスの消費反応を円滑に進めるためにはセパレーターのガス透過性を良くするとともに、負極表面に撥水性を持たせる⁶⁾等の処理をして生成ガスのスムーズな吸収を促す工夫がなされている。

このようにニッケル・水素電池には過充電や過放電に対してユニークな保護機

能が備わっている。特に、過放電時のガス吸収反応は水素電池特有なものであり、多数の電池を直列に積層して使用する電気自動車などの用途には有利な電池と言える。

c. 急速充電

二次電池として、容易に充電が出来ることは大切なことである。従来は8~10時間かけて穏やかに充電していたのであるが、より短時間の充電が要望されるようになり、最近では10~15分で充電が終了するような急速充電が出来るようになってきた。このような急速充電を、過充電の影響を少なくして行うには、充電終期の確実な確認方法が重要となる。図3には充電の際の電圧、温度の変化を示す⁷⁾。

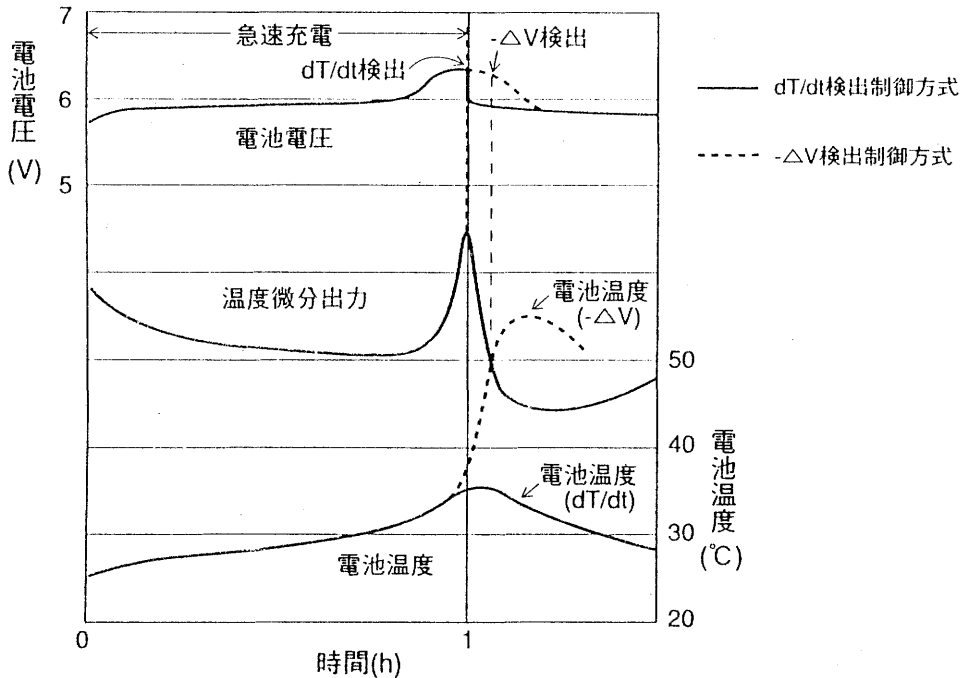


図3. ニッケル・水素電池の急速充電における電圧、温度の変化⁷⁾

定電流での充電終期になると酸素発生が起り易くなり、電極過電圧が上昇、充電電圧も高くなる。しかし、酸素が発生し、負極で消費されるようになると、この発熱反応により温度が上がり、電池の内部抵抗が減少して、電圧が減少する。これが充電終期に電圧のピークが現われる理由であり、ニッケル・カドミウム電池の急速充電の際には充電終期を決めるのにこの性質が利用されている。ニッケル・水素電池でも同様な挙動が現われるが、ニッケル・カドミウム電池ほど顕著ではない。特に、充電温度が高いと電圧のピークの確認は困難になる。従って、ニッケル・水素電池では急速充電の終期を確認するのに、電圧変動と温度変化の両方を捉える方法が併用されている。

5. ニッケル・水素電池の特徴

このようにして商用化の始まったニッケル・水素電池の特徴は、既にいくつかの点については示しているが、次の通りとなろう。

- (1) エネルギー密度が高い（高容量である）。
- (2) 環境適合性が良く、資源量も問題はない。
- (3) 水溶液電解質を用いるが電池反応に直接水が関与しない。
- (4) 密閉化が容易である。
- (5) 高率放電特性が良い。
- (6) 低温放電特性が良い。
- (7) サイクル特性が良い。
- (8) ニッケル・カドミウム蓄電池と互換性がある。

a. ニッケル・水素電池の容量

水素電池の最も注目されている特徴は、その容量の大きいことにある。表2にはいくつかの二次電池について、重量効率、容積効率、出力密度を示す。

表2 二次電池の重量効率、容積効率、出力密度

電池系	重量効率 (Wh/kg)		容積効率 (Wh/dm ³)		エネルギー出力 (W/kg)
	現状	理論	現状	理論	現状
Pb/PbO ₂	30~40	161	50~100	720	150
Cd/NiOOH	35~45	209	70~120	751	160
MmNi ₃ /NiOOH	50~60	275	150~200	1134	170
Na/S	86	780	97	2000	130
Li/MoS ₂	58	415	130	3000	60

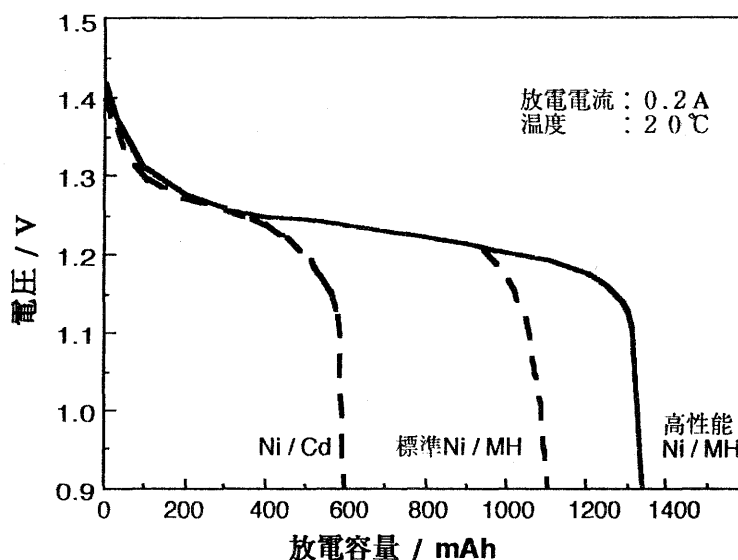


図4. ニッケル・水素電池とニッケル・カドミウム電池の放電特性

この中で、ニッケル・水素電池までは市販されているものであるが、ナトリウム・硫黄電池、リチウム電池は開発中のものである。ニッケル・カドミウム電池と比較すると重量効率、体積効率ともに優れており、小型軽量の二次電池として目的にかなったものと言える。

図4には単3サイズの電池の放電特性をニッケル・カドミウム電池と比較して示す⁸⁾。ニッケル・カドミウム電池のJIS規格品(容量500mAh)と比較すると通常のニッケル・水素電池でも2倍以上の容量を持つが、最近開発されたラベス相合金を用いるものは1300mAh以上の容量を持つようになってきた。ニッケル・カドミウム電池の容量も最近の技術では1000mAh程度までのびてきているが、ニッケル・水素電池の容量の伸びの方が大きい。今後開発が進めば、さらに高い容量のものが出てくると思われる。

b. 資源、環境問題

資源的にみると、世界中の埋蔵量で比較して、チタンは2億t、ニッケルあるいは希土類金属は5000万t程度であるが、カドミウムは50万tしかない。ニッケル・水素電池材料の資源問題はニッケル・カドミウム電池に比べて少ないと言える。特に、電力貯蔵、電気自動車と大型で大量の利用が期待されている方面には資源量の差が決定的となる。

鉛、カドミウムは危険物質に指定されており、その廃棄には現状よりもっと注意すべきである。この環境問題に関連して、欧州ではカドミウムに関する規制が実施されようとしており、ニッケル・カドミウム電池は使用できなくなりつつある。このような情勢の中で実現したニッケル・水素電池の意義は大きい。

c. 出力密度

水素は電気化学的に最も活性な物質であり、水素吸蔵合金への水素の吸蔵、脱離反応は可逆的に容易に進行する。また、母材は金属であるので、炭素等に比較しても電導性が良い。電解質としても電導性の優れているアルカリを用いている。これらの要因により、大きな電流を用いる高率放電、低温特性がニッケル・カドミウム電池に比べて優れたものになっている。リチウムを用いる二次電池は、重量効率、容積効率ともに格段に大きいが、電解質に水溶液が利用できず、電導性の悪い有機電解質、あるいは高分子固体電解質に頼らざるを得ない。低負荷の放電にはこれでよいが、高率放電ではこの内部抵抗の大きさが大きく影響を与えることになる。

d. サイクル寿命

さらに、二次電池として見た場合、サイクル寿命も重要な因子である。ニッケル・水素電池では、さきに示した電池反応において、放電時には正極でオキシ水酸化ニッケル(III)が水酸化ニッケル(II)に還元され、負極では水素化物中の水素原子が酸化されて水になる。充電時ではこの逆反応が起る。これらの電池反応の特徴は、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池のように溶解-析出反応を伴っておらず、水素原子、あるいはプロトンの固相内侵入反応で進行することにある。このため電池のサイクル寿命に大きな影響を及ぼすデンドライトの生成がなく、電池内に水素化物をかなりの密度で充填することが可能となっている。

e. 用途と問題点

ニッケル・水素電池はニッケル・カドミウム電池と公称電圧は1.2Vで同じであり、サイズさえ合わせれば、現在二次電池として最大の生産個数を生み出しているニッケル・カドミウム電池と容易に置き換えることができる。

欠点としては、水素吸蔵合金の微粉化の問題が解決した今日、あまり大きなものは見当らない。しいて挙げるならば、水素化物の解離による自己放電の点がある。特に、水素化物の平衡水素圧の温度依存性に関連して、この水素圧が温度の上昇によって指数関数的に増大することが問題となる。従って、高温になると自己放電が大きくなり、充電効率も低下し、サイクル寿命も小さくなる。ニッケル・カドミウム電池に較べて高温に弱い電池と言える。携帯用、あるいは移動用の電源として考えるとその用途は常温付近が多いはずである。高温用には、合金の設計を改めれば済むはずで、現状では常温に使用を限定したものの開発がより進められるべきと考える。

6. おわりに

ニッケル・カドミウム電池に較べて高い容量、大きいサイクル寿命を実現したニッケル・水素電池は開発当初の目的は達成したと言える。現在の最も大きい問題点は価格である。同じサイズのニッケル・カドミウム電池と比較して、電池容量が20%増大するが、価格は2倍となっている。この価格については、今後の生産量の推移、生産方式の検討により、大幅に低下する可能性もある。

ニッケル・水素電池はその開発の歴史が新しい。他の二次電池に比較して、高いエネルギー密度を持つこと、サイクル寿命を含めて長期信頼性の高いことを利用して今後利用がますます進められそうである。特に、高いエネルギー出力密度は電気自動車用等の大型二次電池に魅力的である。

水素吸蔵合金、金属水素化物は比較的新しい材料である。水素貯蔵用に、ヒートポンプ用にと研究が進められてきたが、民生用に実用化したものは、このニッケル・水素電池が初めてである。水素吸蔵合金はかなりの種類が報告されており、その性質も幅が広い。この幅広い性質を生かして、種々の用途に向けた水素電池の開発も望まれる。例えば、常温に限らず、高温でも同様な傾向を示す水素吸蔵合金もある。電解質も熔融塩を用いればかなりの高温電気化学システムが構成可能であり、1000℃で動く水素電池が実現できるかもしれない。今後の展開が大いに期待されるところである。

参 考 文 献

- 1) 岩倉千秋、境哲男;水素エネルギーシステム、11, 13 (1986).
- 2) E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, M. H. Schaefer; Energy Convers., 13, 109 (1970).
- 3) M. W. Earl, J. D. Dunlop; "Proc. 26th Power Sources Symp." Atlantic City, N.J., April 29-May 2, The Electrochem. Soc., Inc., p.24 (1974).
- 4) H. Ewe, E. W. Justi, K. Stephan; Energy Conv., 13, 109 (1973).
- 5) M. A. Gutjahr, H. Buchner, K. D. Beccu, H. Saufferer; "Power Sources" vol. 4, D. H. Collins Ed., p.79, Oriel Press, Newcastle Upon Tyne, England(1973).
- 6) 湯浅浩次ほか; National Technical Report; 37, 44 (1991).
- 7) 東芝電池; 「ニッケル・水素蓄電池技術資料」(1992).
- 8) 梶田耕三、植谷慶雄; 電池技術, 5, 84 (1993).