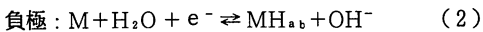
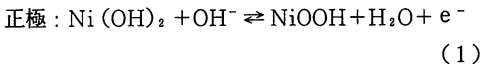


図-2 円筒形ニッケル水素電池の内部構成

れる。セパレータは親水性を付与したポリオレフィンの不織布が一般的である。電解液は7 mol 程度の高濃度KOHを主体にLiOHやNaOHを含有したアルカリ電解液が使用される。また電池缶は圧延鋼板の表面をニッケルメッキした材料で構成され、安全弁は電池内のガス圧力が異常に上昇する場合に、危険防止のため弾性弁体を通して逃すように設計されており、円筒形電池では約10~20atm程度、角形の場合は約5 atm程度に作動圧が設定されている。

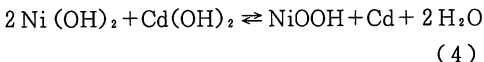
正極と負極のアルカリ電解液中での充放電反応はそれぞれ(1)、(2)式で示される。



ここでM: 水素吸蔵合金,  $\text{MH}_{\text{a,b}}$ : 吸蔵された水素(金属水素化合物)を意味する。したがって電池としては次の(3)式の反応にまとめられる。



Ni/Cd蓄電池は(4)式に充放電反応を示したが、水の増減を伴うのに対しこの電池では水の増減を伴わないことが特徴である。



次に電池の過充電制御について説明する。充電では電池容量のほぼ100%程度までは充電深度とともに電圧がゆるやかに上昇するが100%付近からの過充電領域では急激な電圧上昇を示す。ここでは正極の主反応は酸素ガス発生となり、その酸素ガスは負極の水素吸蔵合金と反応し水に戻される。この酸素ガス吸収反応は発熱反応であり、この発熱により電池内の温度が上昇する結果、理論的にも電池電圧が低下する。

通常、機器に組み込まれたこの電池の充電制御方式としては、温度(T)に関する制御と $-\Delta V$ 制御が併用されることが多い。温度(T)制御は、充電時に特定温度に到達するか温度上昇率が特定の値を越えれば、充電電流を減少させる制御方法であり、 $-\Delta V$ 制御は、ピーク電圧を検知しておき、温度上昇で電圧が一定量下降した時点で同様な充電操作を施す制御法である。本来、この電池は過充電しても先に説明した酸素ガス吸収反応により特に問題は無いように設計されているが、過度の過充電はエネルギーのロスを招くだけではなく多少正極や負極にも悪影響を及ぼすため好ましくはない。従って、このような過充電電流の制御を行うことにより、過度の過充電を未然に防止することができる。

また、放電の平均電圧は通常1.2Vを示すが、機器によっては放電の終止電圧(アラーム電圧あるいはカットオフ電圧とも呼ぶ)は1.1V/セル程度に設定される場合があり、完全放電に達する前に自動的に放電が停止するように設計されている。このような使用の際は、ニッケル極を用いるアルカリ蓄電池にはメモリ効果<sup>4)</sup>と呼ばれる現象が発生する。このメモリ効果は、電池を完全に放電することなく浅い放電での充放電サイクルを繰り返した後、完全放電(深い放電)を行うと2段階に電圧が低下する現象である。この放電電圧が低下する現象をメモリ効果と呼ぶ。また長時間の充電を続ける(連続過充電)場合にも放電で同様な現象が生じるのでこの場合も含めてメモリ効果と呼ぶ場合がある。しかし、この効果は完全(充)放電サイクルでは認められず、仮にこのような未放電の繰り返などが認められても、完全放電を行うとほぼ回復する。

実際のこの電池はどのようなサイズでどのような容量を有しているかを示すために、当社で生産している電池の仕様を円筒形と角形に分けて表1に示す。

### 3. ニッケル水素蓄電池の現状

#### 3.1 市場動向

実用化後7~8年を経過したこの電池は、携帯電話やノートパソコン、ビデオカメラ、ヘッドホンステレオなどのポータブル電子機器用電源に多く用いられており、次第に市場で信頼を得てきた新形電池である。その結果最近では一部スーパーマーケット等でも市販品としても販売され始めた。1996年度の民生用に生産されたこの電池は、数量で3.56億個、金額で885億円(いずれも国内)に達する。図-3に過去3年間の半年

〈円筒形〉

表1 当社ニッケル水素蓄電池の仕様 (円筒形, 角形)

品番	サイズ	公称電圧 (V)	容量(0.2C放電)		容量(1.0C放電)	急速充電(注)		寸法		質量(約g)
			min(mAh)	typ(mAh)	typ(mAh)	電流(mA)	時間(h)	直径(mm)	高さ(mm)	
HHR55AAA	AAA	1.2	550	600	550	550	1.2	10.5 <sup>+0/-0.7</sup>	44.5 <sup>+0/-1.0</sup>	12
HHR60AAA	AAA	1.2	600	650	600	600	1.2	10.5 <sup>+0/-0.7</sup>	44.5 <sup>+0/-1.0</sup>	13
HHR65AAA	L-AAA	1.2	650	685	640	650	1.2	10.5 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.0</sup>	14
HHR70AAA	L-AAA	1.2	700	750	700	700	1.2	10.5 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.0</sup>	15
HHR95AAA	LL-AAA	1.2	950	1000	930	950	1.2	10.5 <sup>+0/-0.7</sup>	67.0 <sup>+0/-1.5</sup>	18
HHR120AA	4/5AA	1.2	1150	1230	1150	1150	1.2	14.5 <sup>+0/-0.7</sup>	43.0 <sup>+0/-1.0</sup>	23
HHR110AAO	AA	1.2	1100	1180	1100	1100	1.2	14.5 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.0</sup>	26
HHR130AA	AA	1.2	1300	1380	1280	1300	1.2	14.5 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.0</sup>	26
HHR150AA	AA	1.2	1500	1550	1430	1500	1.2	14.5 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.0</sup>	26
HHR180AA	L-AA	1.2	1800	1940	1800	1800	1.2	14.5 <sup>+0/-0.7</sup>	65.0 <sup>+0/-1.0</sup>	34
HHR160A	4/5A	1.2	1600	1720	1620	1600	1.2	17.0 <sup>+0/-0.7</sup>	43.0 <sup>+0/-1.5</sup>	31
HHR200A	4/5A	1.2	2000	2050	1900	2000	1.2	17.0 <sup>+0/-0.7</sup>	43.0 <sup>+0/-1.5</sup>	32
HHR210A	A	1.2	2100	2230	2080	2100	1.2	17.0 <sup>+0/-0.7</sup>	50.0 <sup>+0/-1.5</sup>	38
HHR330A	L-A	1.2	3300	3390	3180	2000	2.0	17.0 <sup>+0/-0.7</sup>	67.0 <sup>+0/-1.5</sup>	52
HHR380A	L-A	1.2	3700	3800	3500	2000	2.3	17.0 <sup>+0/-0.7</sup>	67.0 <sup>+0/-1.5</sup>	54
HHR450A	—	1.2	4400	4500	4150	2000	2.7	18.2 <sup>+0/-0.7</sup>	67.0 <sup>+0/-1.5</sup>	60

〈角形〉

品番	サイズ	公称電圧 (V)	容量(0.2C放電)		容量(1.0C放電)	急速充電(注)		寸法			質量(約g)
			min(mAh)	typ(mAh)	typ(mAh)	電流(mA)	時間(h)	幅(mm)	厚さ(mm)	高さ(mm)	
HHF60S	—	1.2	600	675	640	600	1.2	17.3 <sup>+0/-1.0</sup>	6.1 <sup>+0/-0.7</sup>	48.2 <sup>+0/-1.8</sup>	17
HHF85T	—	1.2	850	960	910	850	1.2	17.3 <sup>+0/-1.0</sup>	6.1 <sup>+0/-0.7</sup>	67.3 <sup>+0/-1.5</sup>	25
HHF110T	—	1.2	1100	1200	1100	1100	1.2	17.3 <sup>+0/-1.0</sup>	6.1 <sup>+0/-0.7</sup>	67.3 <sup>+0/-1.5</sup>	27

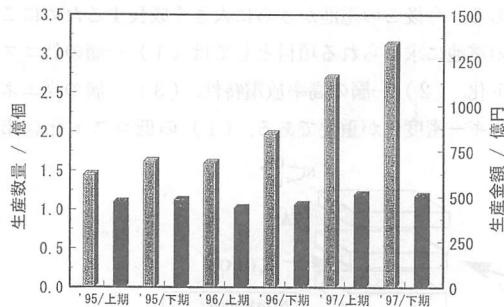


図-3 最近のニッケル水素蓄電池の生産数量と金額の変化 (国内)

単位でのこの電池の生産数量と金額の変化を示した。図-3から明らかな様に生産数量は確実に上昇しているが、生産金額はほぼ横ばいで推移しており、この電池の価格が低下している様子が読み取れる。また、この電池は生産された中の約10%は国内で消費されるが、残りの90%は輸出されており、この事実は意外に知られていない。

これに対し、近年これらのポータブル電子機器用電池として、軽さを特徴とするリチウムイオン電池の台頭がめざましい。そのため従来からのNi/Cd蓄電池

新形電池としてのニッケル水素蓄電池およびリチウムイオン蓄電池の三つの電池がそれぞれの生き残りをかけてポータブル電子機器電源の分野で激しい競争になった事も事実である。電池の高エネルギー密度化、次いで低価格化の競争が今後も予測されている。

しかし、現在の用途には次第にこれらの三つの電池の住みわけがされつつある。ニッケル水素蓄電池は、低コスト化が一層進み、用途的にはポータブル電子機器以外に、本来の電解液がアルカリ水溶液である特徴を活かしたハイパワー用途への展開が進められよう。ハイパワー用途の具体例の一つはEV用途であり、特に電池とエンジンを組み合わせて約2倍の燃費達成とCO<sub>2</sub>排出量が約1/2に半減するハイブリッド電気自動車(HEV)が注目される。

3.2 技術動向

ニッケル水素蓄電池は、性能の改善により年々電池の体積エネルギー密度が向上している。図-4は当社のニッケル水素蓄電池の年度別の体積エネルギー密度の変遷をL-Aサイズ(直径17mm, 高さ67mm)に換算して示した。L-Aサイズの電池では体積エネルギー密度が現在350Wh/l付近まで達しており、この値は同

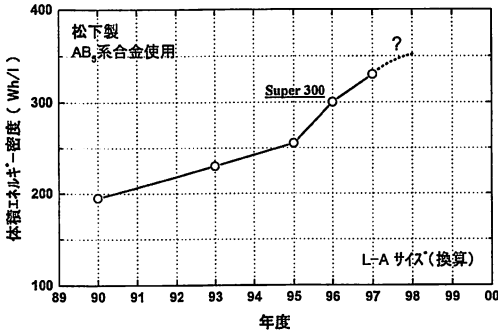


図4 当社ニッケル水素蓄電池の年度別の体積エネルギー密度の変遷

一サイズのNi/Cd蓄電池の1.5~2倍であり、リチウムイオン電池のそれをも凌いでいる。ニッケル水素蓄電池のエネルギー密度は、平均して年率約10%の向上が図られている。この電池の高エネルギー密度化は、電池としての充電、放電、保存、サイクル寿命、安全性などの必要な性能を低下させることなく達成している点が注目される。

このような近年の電池の高エネルギー密度化は、電池を構成する材料が大幅に変更されたものではない。実用化が開始された1990年当時と、正極および負極に用いる材料は基本的に同様である。改良点は、正極・負極材料の高密度充填技術の導入、電極の導電性芯材やセパレータの薄型化技術、電極幅(高さ)の増大によるデッドスペースの減少、薄型封口板の導入、活物質の充填バラツキの改善による正極/負極の容量比の

改善などである。その他に正極の活物質利用率を向上するための水酸化ニッケル表面への高導電性コバルト酸化物のネットワーク技術<sup>5)6)7)</sup>などが電池の高容量化に寄与している。

しかし、負極に用いる水素吸蔵合金の改良は全く停滞しているわけではなく、合金の超急冷製法や表面処理などの研究から、電池での耐酸化性の向上が図られている。例えば従来から合金の表面処理としてアルカリ処理が知られている<sup>1)2)</sup>。アルカリ処理により合金表面は、アルカリ水溶液中で溶出しやすい金属の溶出と、表面の金属酸化物などの不導体層の除去が同時に進行し、新たに電気化学反応触媒として有効な金属ニッケル層が形成されている。これによりサイクル寿命特性など耐酸化性をかなり向上する事が出来ていた。最近はさらに合金表面の最適化のために、合金粉末を塩酸水溶液中で浸漬攪拌する表面処理方法<sup>8)</sup>、またコバルトイオンを含有した高温アルカリ処理による表面処理<sup>9)</sup>などが検討され一層の性能改善が期待されている。

4. ニッケル水素蓄電池の将来予測

ニッケル水素蓄電池は新形の高エネルギー密度電池として地位を確保し、今後ますます民生用小型電池として、あるいは移動用電池として重要視される電池である。今後この電池がさらに大きく成長するためにこの電池に求められる項目としては(1)一層の低コスト化、(2)一層の高率放電特性、(3)一層の高エネルギー密度化が重要である。(1)の低コスト化は市

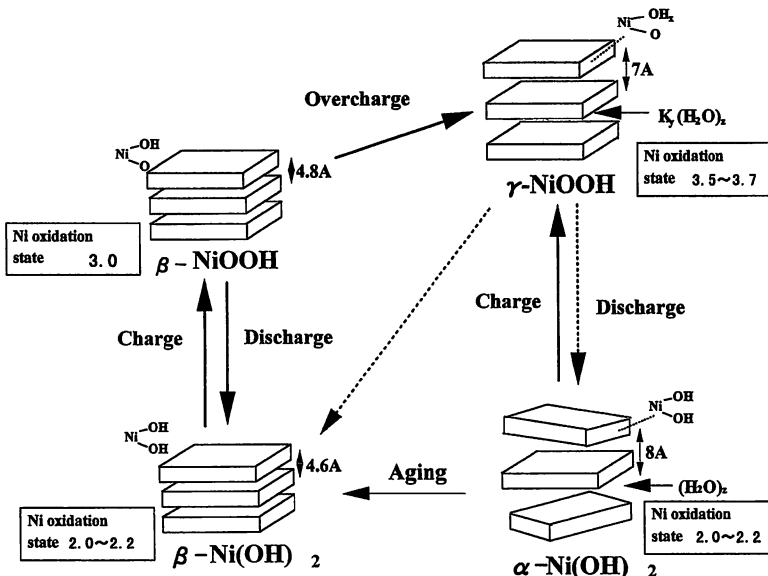


図5 水酸化ニッケルの充放電挙動説明図

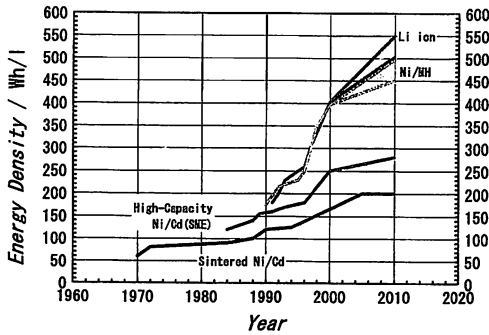


図-6 小型二次電池のエネルギー密度の予測

場で生き残るためには不可欠の要素であり、低価格化の観点からの使用材料の見直しや合理化が進められて行くものと予想される。例えば水素吸蔵合金として現在Mm-Ni-Mn-Al-Co系のAB<sub>5</sub>形合金が主に使用されているが、この合金中のCoは高価な金属であり原材料価格の約40%程度を占めているのが現状である。このCoを半減、好ましくは全く用いないで電池用の合金として性能が確保できれば極めて大きな効果になるので、合金中のCoの低減化などが図られている。

(2)の高率放電特性は、この電池がますますパワー用途など高電流使用用途で展開する傾向にあり、その改善が求められている。そのために、集電性を向上した電極接続方法、電極内の電子伝導性の向上などが検討されるだろう。また水素吸蔵合金の問題として、電池を構成してサイクル初期に放電能力が不足する問題があった。つまり電池を組み立てた直後は、その電池を低温で高率放電すると十分な放電電圧や放電容量が得られにくいという課題であり、この原因は、水素吸蔵合金の表面における水素の吸蔵・放出(電気化学的)速度、すなわち活性化が遅いことに起因している。しかし、その後充放電サイクルを経ることにより負極の活性化が向上することも事実である。従って、サイクル初期から十分な放電能力を有する負極の性能改善が必要であり、水素吸蔵合金および合金の表面処理、電池活性化処理などが重要項目である。

(3)の電池の一層の高エネルギー密度化は基本的に最も重要である。製造工法や電池構成法による改善策も技術的にほぼ飽和に達した感があり、いよいよ電池を構成する主要材料の改良が高エネルギー密度化のキーテクノロジーになると予測される。この構成材料による高エネルギー密度化について、負極と正極での今後の狙う方向とその材料開発状況を説明する。

まず、負極はより水素吸蔵能力の高い水素吸蔵合金の研究が盛んに進められている。例えば希土類-ニッケルをベースとするAB<sub>5</sub>系合金より約30%容量密度の向上が可能なZr<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.6</sub>V<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.1</sub>などのAB<sub>2</sub>、C15型Laves相構造を有する合金などが有望である<sup>10)</sup>。また、V<sub>3</sub>Ti<sub>1</sub>Ni<sub>0.56</sub>などのBCC構造を有する合金<sup>11)</sup>や非常に軽い金属であるMgをベースとするMg-Ni系合金<sup>12)</sup>なども次世代水素吸蔵合金として期待されている。

これらの新合金は合金の放電容量は既存のAB<sub>5</sub>系合金より高いために有望であるが、これらの新合金は現在までの研究では、既存のAB<sub>5</sub>系合金よりアルカリ電解液中での耐食性や充放電サイクル寿命特性が劣ることも解っている。従って新合金は、高容量とともにこれらの耐食性や寿命特性を満足するための改良も極めて重要である。

次に正極として、最近の話題を紹介する。先に紹介したコバルトの表面コートおよび酸化処理により、正極の利用度を約5%程度向上して利用率が97~98%程度にまで改善されている。従来の放電でNi(OH)<sub>2</sub>(Niの価数:2)、充電でNiOOH(Niの価数:3)の1電子反応での利用率もほぼ限界まで向上しており、今後はより高い電子輸送ができる活物質材料を用いて高エネルギー密度化を図る研究が注目される場所である。従来は、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$ の反応を効率的に行ない、図-5に示した $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制する事が重要視されてきた。しかし、高エネルギー密度化のためにはNiの価数が3.5付近になる $\gamma\text{-NiOOH}$ を積極的に利用することも重要であると思われる。そのためNi(OH)<sub>2</sub>のNiの一部を他の金属で置換したNi複合酸化物の研究が注目されつつある。ただし、 $\gamma\text{-NiOOH}$ を利用する反応において放電状態で $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ を生成する系は、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ のタップ密度が $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ に比べて小さいために高エネルギー密度化の期待は低い。放電と充電で活物質の膨張・収縮が大きいが $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH}$ の反応を行う系がうまく使いこなせれば、正極として現在の約1.5倍のエネルギー密度が期待出来るので、今後の研究が興味深い。これらの改善がうまく進めば将来のエネルギー密度として450~500Wh/lも可能な値と予想する。

## 5. おわりに

ニッケル水素蓄電池の現状および将来の技術開発に

ついて述べた。この電池が着実に成長するためには、既存のポータブル機器用電源の他に、新規に比較的大きな市場規模が予想されるハイブリッド電気自動車などの移動用電源への展開が不可欠であろう。将来に向けての技術開発としては、(1)一層の低コスト化、(2)一層の高率放電特性改善、(3)一層の高エネルギー密度化が重要であろう。

ニッケル水素蓄電池は、小型ポータブル電子機器用の電源として、また新規に比較的大きな市場規模が予想されるハイブリッド電気自動車などの移動用電源として、今後も大いにその発展が期待される電池である。これらの市場に於いては、競合する他のNi/Cd電池、リチウムイオン電池などとの棲み分けが進むであろう。楽観的かもしれないが、ニッケル水素蓄電池は2000~2010年には400~500Wh/lという高いエネルギー密度が可能ではないかと期待しつつ、その研究を進めている。

また、今後は環境・資源の有効利用の観点で一層電池のリサイクル技術の確立も極めて重要な課題となろう。

#### 参考文献

- 1) H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano, I. Matsumoto, Power Sources, 12, 393 (1989).
- 2) 生駒宗久, 高橋 収, 坪井良二, 松本 功, 電気化学, 61, No. 8, 972 (1993)
- 3) 太田璋, 松本功, 生駒宗久, 森脇良夫, 電気化学 60, No. 8, 688 (1992)
- 4) 森脇良夫, クリニカルエンジニアリング Vol. 8, No. 9, 749 (1997)
- 5) 坂東直美, 菅野憲一, 宮本邦彦, 山根哲哉, 若林誠, 石井彩子, 第37回電池討論会要旨集, 371 (1996)
- 6) 矢野睦, 新山克彦, 野上光造, 田所幹朗, 中堀真介, 米津育郎, 西尾晃治, 第37回電池討論会要旨集, 373 (1996)
- 7) 今泉純一, 牧野哲司, 飯田得代志, 1996年電気化学秋季大会 講演要旨集 2 A11, 17 (1996)
- 8) 井本輝彦, 加藤菊子, 東山信幸, 木本衛, 藤谷伸, 西尾晃治, 第38回電池討論会要旨集, 307 (1997)
- 9) 前田明宏, 和泉陽一, 山下勝巳, 山村康治, 森脇良夫, 第38回電池討論会要旨集, 309 (1997)
- 10) Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri, T. Iwaki, : J. Less-Common Met., 172-174, 1211 (1991)
- 11) 塚原 誠 : までりあ 36, 2, 109 (1997)
- 12) C. Iwakura, S. Hazui, H. Inoue, : Electrochim. Acta, 41, 471 (1996)

#### 共催行事ごあんない

### 「第36回燃焼シンポジウム」について

＜主催＞日本燃焼学会

＜共催＞日本化学会, 日本機械学会 他

＜開催日＞平成10年11月18日(水)~20日(金)

＜会場＞グリーンホテル札幌(札幌市南区)

＜講演申込締切＞平成10年7月24日(金)(必着)

＜申込先＞

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学工学研究科機械科学専攻

第36回燃焼シンポジウム事務局

TEL : 011-706-6385(伊藤), 6784(早坂),  
6386(藤田)

FAX : 011-706-7889

E-mail : combsymp@eng.hokudai.ac.jp