

ニッケル・水素電池の試作とソーラー自動車への応用

星野博司、木村英樹、高本慶二、森井清史、内田裕久

東海大学工学部

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117

Preparation of a Ni-MH (metal hydride) Secondary Battery and Its Application to a Solar Vehicle

Hiroshi HOSHINO, Hideki KIMURA, Keiji TAKAMOTO, Kiyosi MORII, Hirohisa UCHIDA

Tokai University, School of Engineering

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292

This study aimed to prepare a Ni-MH(hydride of hydrogen storage alloy) rechargeable battery with a large capacity for a solar vehicle. The energy density of the prepared battery was about 46 Wh/kg. After 170 charge-discharge cycles, the initial capacity was found to be decreased to 75%. Analyses of charge-discharge characteristics of this battery were made based on data obtained from actual running tests using a solar vehicle. Discussion is made on the effect of KOH pretreatment of a Mm-Ni alloy used for the negative electrode and the performance of the prepared Ni-MH battery.

Key words: Ni-MH battery, Secondary battery, Solar vehicle, Solar energy.

1. 緒言

水素貯蔵合金を負極とするニッケル・水素電池(Ni-MH)は、従来のニッケル-カドミウム(Ni-Cd)電池に比べ、約50%ほどの高容量を示す。近年、エレクトロニクス機器用の小型蓄電池として商品化されたものの、大型のNi-MH電池は商用の電気自動車に組み込まれて販売され始めたが、大型化されたNi-MH電池の特性に関する詳細な研究報告はない。

本論文の著者の一人は、水素吸蔵合金を前もってKOH, NaOH, LiOH等の強アルカリ溶液中で加熱処理を行うと、水素分子や水分子の合金表面での解離が促進され、初期活性が容易になることを報告している[1,2]。

本研究では、従来得られている水素吸蔵合金に関する基礎的知見に基づき、Ni-MHの大型化を試み、試作した電池をソーラー自動車に搭載し、走行試験により電池特性を測定した。その結果について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 合金基本特性測定方法

負極合金にはMm-Ni系水素吸蔵合金を使用した。合金はアーク溶解法で作製され、機械粉碎後、焼鈍し、さらに水素を吸放出させ水素化粉碎したもの(粒径38 μ m前後)を用いた。正極材には水酸化ニッケルを用いた。

負極用に使用する合金の基本特性を以下の方法で測定した。

- ① 試料合金0.25g、銅粉末0.75gを混合する。
- ② 混合体を電極成形金型に入れ、全圧5tで1分間プレスし成形する。
- ③ 成形したものにリード線(Ni線)を接続する。

上記の方法で2種類の電極を製作した。1つは、合金粉末を6N-KOH 80 $^{\circ}$ Cで3時間加熱処理したものと、他は処理をしないものである。これらの電極に対し繰り返し充放電試験を行った。試験方法は、図-1に示すように基準になるもう一つの参照電極を含めた三電極式で行った。対極の正極は、作用極に対して十分な電気容量を有する(3倍以上)水酸化ニッケルを使用した。電解液には、6N-KOH溶液500mlを使用した。

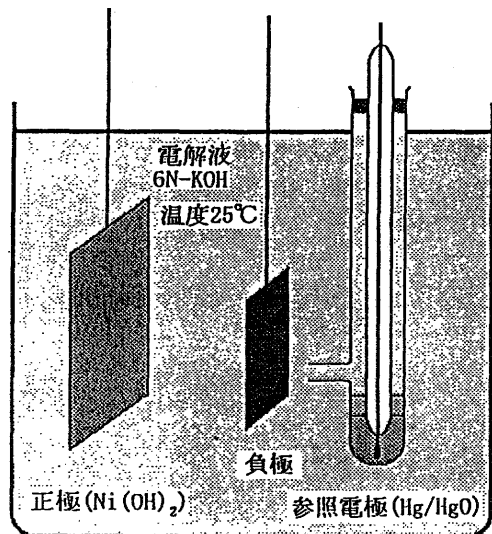


図1 三電極式開放型単槽セル

2.2 負極作製方法

大容量電極の製作を容易にするために、上記調査した合金 $Mm-Ni$ の粉末を KOH 処理したものを使用してペースト式電極を製作した。製作方法は次の通りである。

- ①結着剤となるポリビニールアルコール(PVA)を熱湯で溶かし、その中に合金粉末と電気伝導助剤(銅粉末)を入れ混練させる。
- ②①のものを電極支持体となる発砲ニッケルに塗り込む。
- ③乾燥させロールプレス機でプレスし電気導電性を高める。
- ④リード線(Ni線)をスポット溶接により接続する。

さらにこの電極に対して、いくつかのパラメータの違う電極を製作した。すなわち、合金と銅粉末の重量比が1:1でそれに対するPVA重量を1wt%, 3wt%, 5wt% (1wt%は合金と銅粉末重量に対するPAV重量1%の意味)のもの、また、PVA重量が1wt%に対して合金と銅粉末の重量比1:2, 1:1, 2:1としたもの6個である(電極をそれぞれ順番にPVA1wt%, PVA3wt%, PVA5wt%, Cu1/2, Cu1, Cu2,と呼ぶことにする)。

2.3 Ni-MH 電池の作製方法

正極は市販されているニッケル-亜鉛電池のものを利用した。負極は上記検討してきたペースト式電極で、電極試料PVA1wt%のものである。電極の大きさは6×7cm

で、セパレータは正負極間の短絡防止とアルカリ溶液に対する耐触と電解液の保持を考え、親水性のあるポリプロピレン布を使用し、電解液には6N-KOHを用いた。1セルには、負極が4枚、正極3枚積層した。それぞれ電極の容量は7.8Ah, 7.2Ahであり、それを8層直列に接続した。

3. 結果及び考察

3.1 電極用合金の基本特性

図-2は作製した負極の充電特性を、繰り返し充放電回数 N を $N=1$ から $N=4$ と増加させたときの初期活性化特性として示した。

図-2では、充電を定電圧-0.96Vで行い、電気容量を次式にしたがって水素吸蔵量として表示している。

$$\text{mAh/g} = \frac{x \cdot F}{3.6 \cdot M}$$

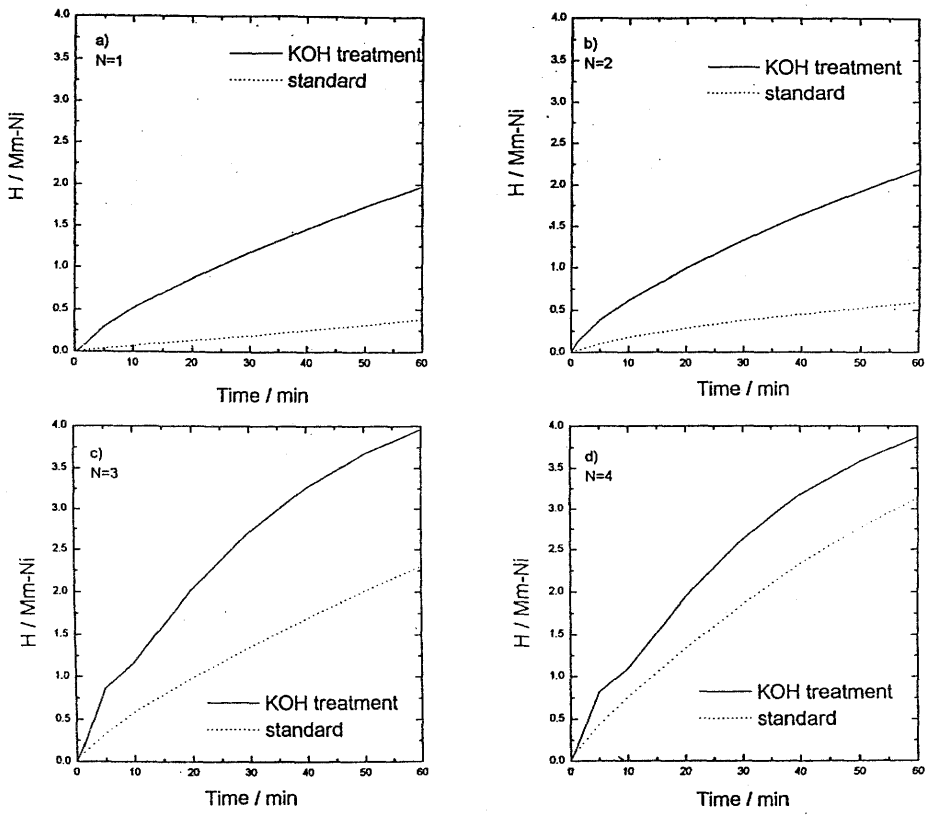
ただし、 $F=96484.5 \text{ C}$, M : 合金の式量, 水素濃度(原子比)

放電は毎回、電流密度 50mA/g で行った。この結果より、未処理の合金で作製した電極に比べ、KOHで前処理した合金で作製した電極の方が優れた初期活性化特性を示すことがわかる。同様に作製した電極の放電特性を図-3(充電電流密度 50mA/g , 放電電流 50mA/g)および図-4(充電電流密度 50mA/g , 放電電流 300mA/g)に示す。いずれの場合も、KOHによる前処理が、放電反応も促進していることがわかる。

以上の結果より、強アルカリによる水素吸蔵合金の前処理は、初期の充電反応のみならず放電速度も高めることがわかった。充電速度の向上は、走行中に常に太陽エネルギーを充電するソーラー自動車にとって、きわめて重要な効果である。

3.2 負極特性

図-5は、2.2項に従って作製した負極電極の充放電サイクル数に対する放電容量特性である。実験装置は図-1に示したものをを使用した。PVAの影響がCu1/2を除くCu1, Cu2, PVA1wt%電極に高い放電容量が得られている。Cu1とPVA1wt%の比較では、飽和放電容量は同じであるが、それまでに達する放電容量に差があることがわかる。



Charge : -0.96V(vs.Hg/HgO), 10hour
 Discharge : 50mA/g,-0.6V(vs.Hg/HgO) cut off
 Temperature : 25°C
 Alloy : Mm-Ni type
 Pellet type

図2 MmNi 系合金の KOH 処理および未処理の水素吸増量の変化

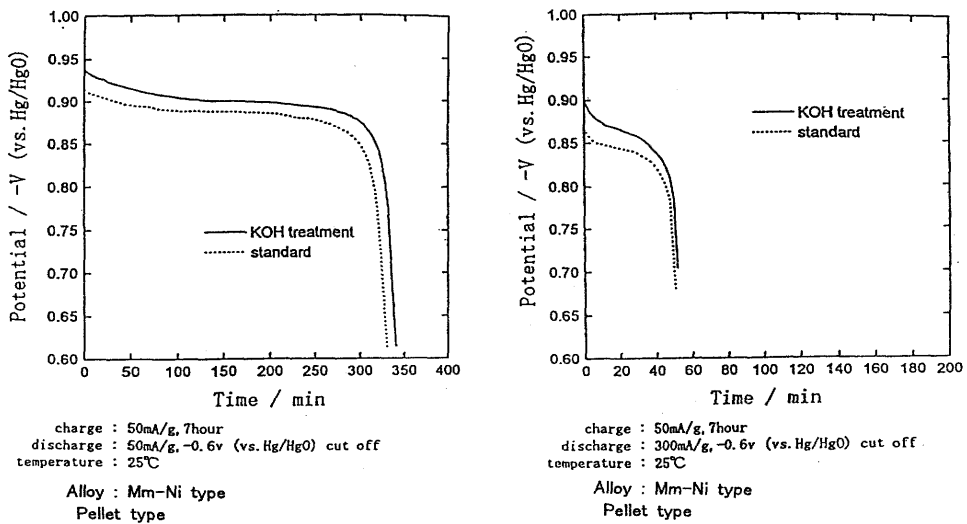
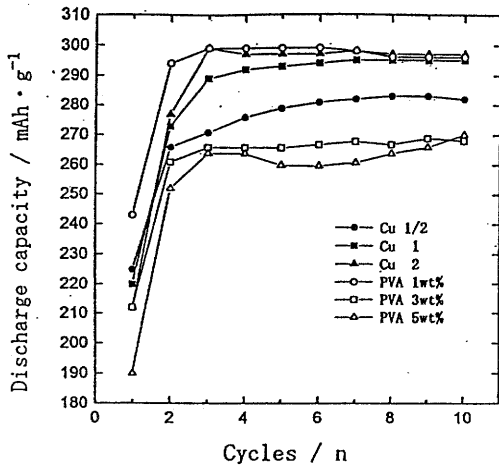


図3 MmNi 系合金の KOH 処理および未処理の
放電電流 50mA/における放電曲線

図4 MmNi 系合金の KOH 処理および未処理の
放電電流 300mA/における放電曲線



charge : 50mA/g, 7hour
 discharge : 50mA/g, -0.6v (vs. Hg/Hg0) cut off
 temperature : 25°C
 Alloy : Mn-Ni type (KOH treatment)
 paste type

図5 合金、Cu、PVA の混合重量のちがいによる電極のサイクル容量特性

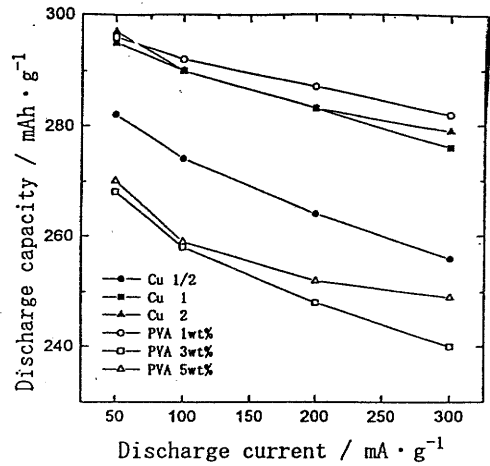
電気伝導助剤の影響についてみると、Cu1/2, Cu1, Cu2 の比較で Cu1/2 だけが低い放電容量の値を示しており、電気伝導助剤の量が少ないと電気伝導のネットワークが形成されないと考えられる。図-6 は6個の電極のサイクル試験終了後に高率試験を行った結果である。横軸に合金単位 g 当たりの放電電流、縦軸にそのときの放電容量を示す。放電電流を増すごとに放電容量が減少していくが、図-5 の最大放電容量の低いものほど減少が顕著である。

3.3 電池特性

図-7 に製作した Ni-MH 電池の放電特性をまとめた。電池の充電は、電流 1A で8時間行い、放電においては電流を 1A(図7-a), 3A(図7-b), 5A(図7-c), 7A(図7-d)で、それぞれの電流に対して 0, 25, 50°C温度について測定した。

グラフは電流 1A で数回充放電を繰り返した後の特性で、1A 放電グラフを見てみると7時間で終了電圧に達していることから、この電池の放電容量は7 Ah と仮定した。

電池を放電させると、電池内部抵抗により電圧降下が起きる。電池起電力から内部抵抗による電圧降下を引いたものが電池電圧となる。図-7 では、a), b), c), d)



charge : 50mA/g, 7hour
 discharge : -0.6v (vs. Hg/Hg0) cut off
 temperature : 25°C
 Alloy : Mn-Ni type (KOH treatment)
 paste type

図6 合金、Cu、PVA の混合重量のちがいによる電極の放電電流に対する放電容量特性

の順に放電容量が大きく、放電電流が大きいほど早く終了電圧に達し、見かけ上の電池容量が低くなる様子がうかがえる。また、50°C, 25°C, 0°Cの順に電流増加による電圧降下並びに電池容量低下が大きくなっているが、これは温度が低いほど、電池内部抵抗が著しく高くなることを意味し、電池内部での反応速度が温度に大きく依存することを意味している。

図-8 は製作した電池の放電電流と放電容量グラフである。比較のために市販の代表的な電池ニッケル-亜鉛(Ni-Zn)、鉛蓄電池(メーカーカタログから抜粋)とともにその特性をまとめたものである。比較に用いた電池の電圧はそれぞれ異なるが容量は同じものを選んである。図-8 中のC(Discharge rate)は充放電電流の大きさを表し、電池容量を放電終了させる時間(Hour Rate)の逆数である。

各電池とも放電電流の増加とともに、容量の低下を見せるが Ni-Zn は放電電流に対して容量の低下が少ない。鉛蓄電池は、早期に容量低下を起こし、大電流放電には向かないと言える。本研究で試作した電池は、1C放電でも60%近く容量を示し、鉛蓄電池に比して劣らない放電特性を示す。しかし0°Cでは容量の減少が著しく、低温環境下での大電流放電には向かないと考えられる。

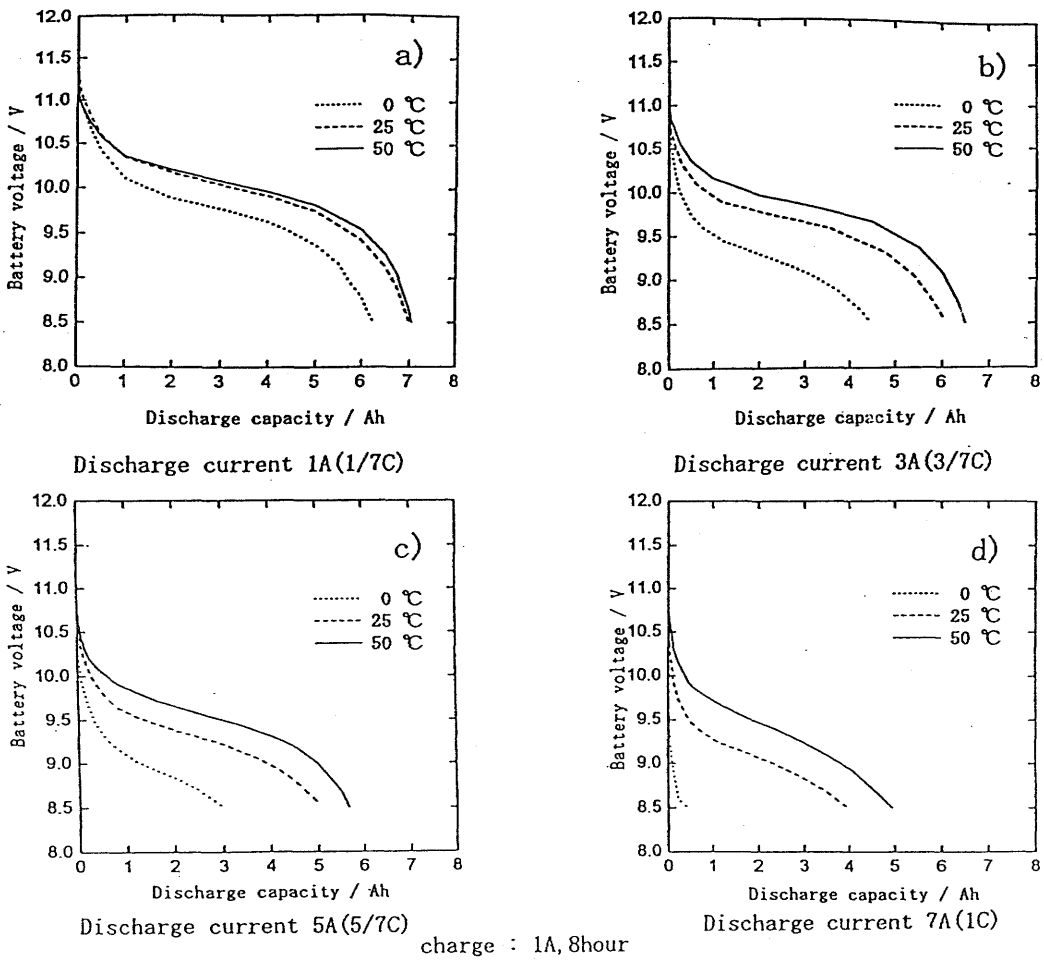


図7 試作した電池の各放電電流における放電曲線

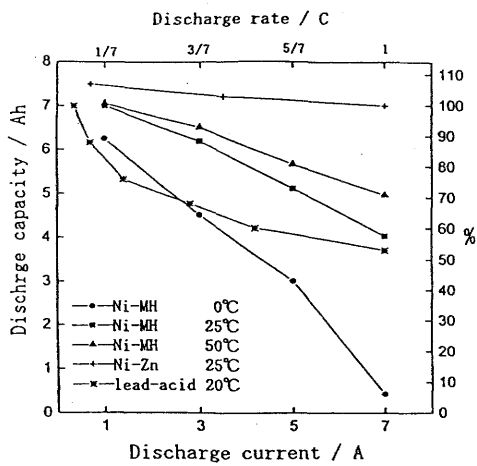


図8 各電池の放電電流と放電容量の関係

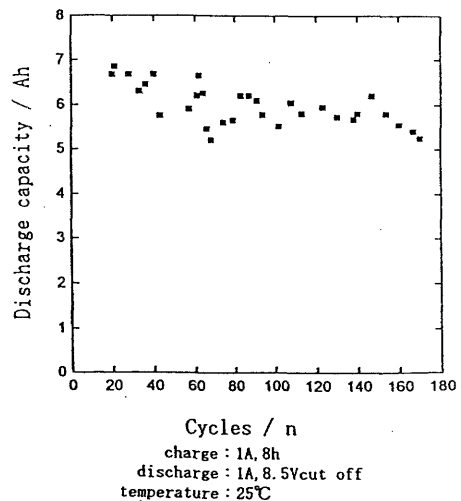


図9 試作した電池のサイクル寿命特性

表1 各電池のエネルギー密度

	Ni-MH	Ni-Zn ^{*)}	lead-acid ^{*)}
エネルギー密度 (Wh/kg)	46.7 (1/7C 25°C)	65.8 (1/10C 25°C)	31.7 (1/20C 20°C)

*メーカーカタログ値

Ni-Zn: ユアサ電池製 (YNZ 7-13.6)、lead-acid: ユアサ電池製 (NP 7-12)

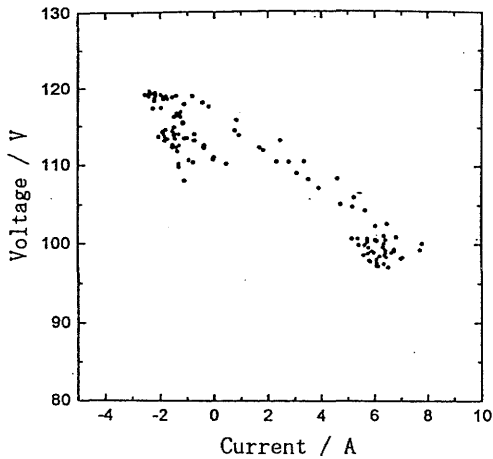


図10 太陽電池と Ni-MH 電池の併用による走行テスト時の電流-電圧特性

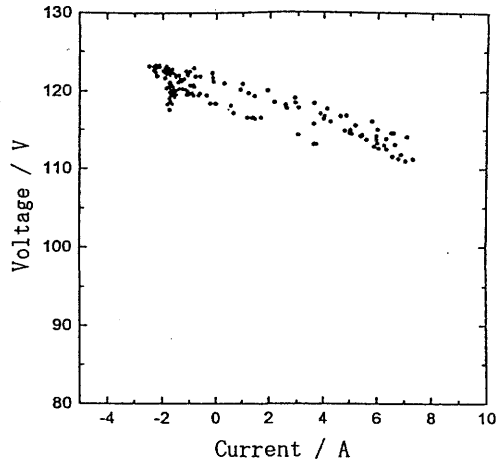


図11 太陽電池と Ni-Zn 電池の併用による走行テスト時の電流-電圧特性

図9に試作電池のサイクル寿命特性を示す。電池活性化と同じ条件でサイクル170回まで繰り返したサイクル特性である。容量のばらつきは、電池が開放型のため過充状態の時に電解液量が減少するためである。サイクル170回後の放電容量はサイクル初期の75%の容量を維持した。

表-1に試作した Ni-MH 電池と上記 Ni-Zn 電池、鉛蓄電池のエネルギー密度を示した。Ni-MH 電池は Ni-Zn 電池の0.7倍であったが、鉛蓄電池の1.5倍を得ることができた。

2.3項で示した電池を10個製作し、ソーラー自動車で実装試験を行った。その結果を図-10、図-11に示す。図-11は、市販の同容量の Ni-Zn を実装したときのグラフある。両者を比較すると、ニッケル亜鉛電池と比較して製作した Ni-MH 電池は、電池自身の内部抵抗が大きいのことがわかる。電池の内部抵抗は、それぞれ、0°Cで0.184Ω、25°Cで0.156Ω、50°Cで0.116Ωであった。

4. まとめ

水素吸蔵合金表面に KOH 溶液を用いて強アルカリ処理を行うと、合金表面及び表面直下には K 原子が進入し、電気化学的水素吸収反応速度は加速される事実 [1,2] に着目し、水素吸蔵合金同様のアルカリ処理を行った負極を用いて大型ニッケル・水素電池の試作を行い、ソーラー自動車に搭載し、走行テストを行った。

作製された電池は、未処理の負極で作製された電池よりも高い放電特性を示し、太陽光エネルギーで常に充電可能なソーラー自動車にとって、有利となることが明らかとなった。

今回作製されたニッケル・水素電池の内部抵抗は高めであり、改良が必要である。今後、伝導剤と結着材の選択、負極作製方法と構造の改良を行い、さらに特性を改善することで国内外のソーラー自動車競技にも十分使用可能なニッケル・水素電池の作製が可能であると考えられる。

謝辞

本研究は学校法人東海大学総合研究機構「ソーラーカープロジェクト」及び「エネルギー材料プロジェクト」として行われたものである。また、合金表面処理に関する研究の一部は、(財) エネルギー総合研究所「新水素エネルギー実証研究プロジェクト」として行われた。

参考文献

1. H.H.Uchida, et al. J. Alloys Comp. 253, 525-528 (1997)
2. H.H.Uchida, et al. J. Alloys Comp. 231, 679-683 (1995)
3. 森井清史, 他 9.6V-7Ah ニッケル水素電池の試作 第43 回応用物理学関係連合講演会 1996. 27p-ZL-5 p.356