

導電助剤にカーボンを用いた 4.8V-14Ah Ni-MH 電池の作製と特性

星野博司・木村英樹・高本慶二・内田裕久

東海大学工学部

259-1292 平塚市北金目 1117

Fabrication of 4.8V-14Ah Ni-MH Battery with Carbon Conductive Enhancement

Hiroshi HOSHINO, Hideki KIMURA, Keiji TAKAMOTO and Hirohisa UCHIDA

Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292

The nickel hydrogen batteries using hydrogen storage alloy have great potential for the commercial use. However, the nickel hydrogen battery having large capacity is not commercially available, so that there are few reports on its characteristics. Therefore, we carried out a trial fabrication of the nickel hydrogen batteries. This time, we made the nickel hydrogen battery using carbon conductive enhancement instead of copper powder. For the cycle life times, the capacity has been kept 75% of the initial state after 170 cycle times. Although the cycle time characteristics were the same as the battery using copper powder enhancement, the energy density was improved from 46Wh/kg to 50Wh/kg.

Key words : hydrogen storage alloy, Ni-MH battery, solar vehicle, electric energy storage system

1. 緒言

近年、水素貯蔵合金を負極とするニッケル・水素(Ni-MH)電池は、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広く使われている。一方、大型の Ni-MH 電池は市場に出回ることなく電気自動車に組み込まれて販売され始めている。しかし、大容量 Ni-MH 電池の特性に関する詳細な研究報告は少ない。著者等は、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に基づき 9.6V-7Ah 電池を作製し、その特性を報告してきた[1,2,3,6]。一方、電池の実際使用上の性能を調べるために、ソーラー自動車への搭載を念頭において、競技のレギュレーションに見合うよう電池の開発を進めているが、ソーラー自動車競技のレギュレーションが電池容量から電池重量で制限することが増加している。例えば、

秋田県大潟村で行われている WSR in Akita では Ni-MH 電池を搭載する場合、取り付ける筐体を含めて 33kg 以内などである[5]。したがって、現時点で Ni-Zn 電池などと比べてエネルギー密度において不利になるためさらなる高エネルギー密度の Ni-MH 電池を作る必要が生じる。

本研究では、負極および正極から引き出すリード線による電池電圧降下を低減させるため、電極の取り付け方を検討し、さらに電池総重量の低減をはかる上で一番影響されると思われる導電助剤の検討を行った。導電助剤が充電効率及び放電容量の増加をもたらすことが知られているが、合金との混合比については不明である。実験では、ニッケル、銅、コバルト、黒鉛それぞれの粉体からなる 4 種類合金と混合比の異なる 20 枚の電極を調査した。結果として、文献 [4]で調査した銅粉体から黒鉛粉体に変更することで電池全体の軽量化ができエネルギー密度の大幅な改善ができた。さらに電気容量的にも大型

2. 実験方法

2.1 ペースト式負極電極の作製

負極電極には Mm-Ni(AB₅)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 μm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について、著者等はすでに報告しているが、本研究ではそれに従った[1,2,3]。通常、大容量電極の作製を容易にするために合金 Mm-Ni (AB₅) の粉末を使用してペースト式電極を作製する必要がある。電極作製方法は文献 [3]に従った。電極は電気導電助剤の異なる4種類20枚の電極(7cm×6cm) 1/4サイズを作製した。導電助剤には、ニッケル、銅、コバルト、黒鉛粉体である。

それぞれの電極の合金と導電助剤との混合比率を表1にまとめた。

表1. 導電助剤混合比別電極

導電助剤を添加しない電極	
電極 1	
負極剤	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 3g
導電助剤	なし
結着剤	PVA1500-1800 0.03g
基板	発泡ニッケルシート 36mm × 28.5mm × 1.6mm 密度529.0448g/m ³

ニッケル粉体を添加した電極				
	電極 2 alloy:Ni=1:1	電極 3 alloy:Ni=2:1	電極 4 alloy:Ni=4:1	電極 5 alloy:Ni=8:1
負極剤	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.25g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.78g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.24g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.56g
導電助剤	ニッケル粉体 5 μm 1.25g	ニッケル粉体 5 μm 0.89g	ニッケル粉体 5 μm 0.56g	ニッケル粉体 5 μm 0.32g
結着剤	PVA1500-1800 0.03g			
基板	発泡ニッケルシート 36mm × 28.5mm × 1.6mm 密度529.0448g/m ³			

銅粉体を添加した電極				
	電極 6 alloy:Cu=1:1	電極 7 alloy:Cu=2:1	電極 8 alloy:Cu=4:1	電極 9 alloy:Cu=8:1
負極剤	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.25g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.78g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.24g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.56g
導電助剤	銅粉体 5 μm 1.25g	銅粉体 5 μm 0.89g	銅粉体 5 μm 0.56g	銅粉体 5 μm 0.32g
結着剤	PVA1500-1800 0.03g			
基板	発泡ニッケルシート 36mm × 28.5mm × 1.6mm 密度529.0448g/m ³			

黒鉛粉体を添加した電極						
	電極 1 0 alloy:C =4:1	電極 1 1 alloy:C =8:1	電極 1 2 alloy:C =10:1	電極 1 3 alloy:C =12:1	電極 1 4 alloy:C =16:1	電極 1 5 alloy:C =32:1
負極剤	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.5g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.12g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.24g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.4g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.8g
導電助剤	黒鉛粉体 5 μm 0.375g	黒鉛粉体 5 μm 0.25g	黒鉛粉体 5 μm 0.212g	黒鉛粉体 5 μm 0.185g	黒鉛粉体 5 μm 0.15g	黒鉛粉体 5 μm 0.0875g
結着剤	PVA1500-1800 0.03g					
基板	発泡ニッケルシート 36mm × 28.5mm × 1.6mm 密度529.0448g/m ³					

コバルトを添加した電極						
	電極 1 6 alloy:Co =2:1	電極 1 7 alloy:Co =4:1	電極 1 8 alloy:Co =5:1	電極 1 9 alloy:Co =6:1	電極 2 0 alloy:Co =8:1	電極 2 1 alloy:Co =16:1
負極剤	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 1.78g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.24g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.36g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.46g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.56g	処理済 MmNi ₂ 系水素吸蔵合金 38 μm 2.76g
導電助剤	コバルト粉体 5 μm 0.89g	コバルト粉体 5 μm 0.56g	コバルト粉体 5 μm 0.472g	コバルト粉体 5 μm 0.41g	コバルト粉体 5 μm 0.32g	コバルト粉体 5 μm 0.1725g
結着剤	PVA1500-1800 0.03g					
基板	発泡ニッケルシート 36mm × 28.5mm × 1.6mm 密度529.0448g/m ³					

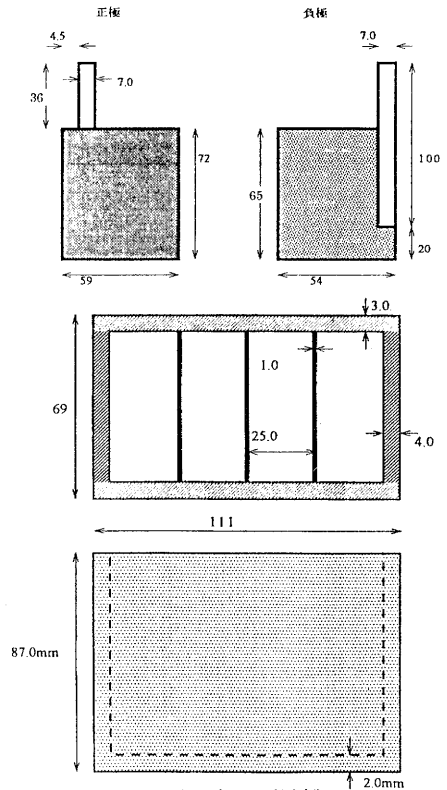


図1. 正負電極と電池槽

2.2 電極測定方法

作製した 1/4 サイズ負極電極に対しリード線としてニッケルリボンを電気溶接して 25°C に保たれた恒温槽中に浸し、参照電極 (Hg/HgO) を含めた 3 電極方式で容量測定を行った。対極の正極は作用極に対して十分な電気容量(3 倍以上)を有する焼結式オキシ水酸化ニッケルを使用した。電解液には 6N-KOH 溶液 500 ml を使用した。実験装置は文献 [3] と同じものである。

はじめに水素吸蔵合金が十分活性化して放電容量のサイクル特性が安定してから測定を行った。充電は電極重量 1g 当たり 50mA の電流で 7 時間行い、1 時間の休止後放電に移った。放電は電極 1g 当たり 50mA の電流で参照電極に対して -0.60V まで行った。

一方、正極容量の測定は、電極に焼結式オキシ水酸化ニッケル電極を用い、極板耳にリード線としてニッケルリボンを電気溶接し (図 1 参照)、25°C の恒温槽中に浸して三電極式開放型セルとして測定した。充電は 200mA の電流で 8.5 時間行い、1 時間休止をとった後 200mA で参照電極に対し 0.1V まで測定した。

2.3 Ni-MH 電池の作製方法

正負両電極の寸法と電極取り出しの様子を図 1 に示す。図 2 から電極番号 13 が最も優れていた。ここで、電池負極に使用した導電助剤は高純度科学研究所製 純度 99.9%、球状 5 μ m グラファイト構造 α 「6 方晶形」、電気伝導度 5×10^6 S/m の黒鉛粉体である。

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蝕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 個の電池 (1 モジュール) は 4 槽からなり、1 槽には正極 13 枚、負極 12 枚が詰められる (図 1 参照)。

3. 結果および考察

3.1 正負電極の基本特性

図 2 は作製した 1/4 サイズの負極 21 枚の放電容量を調べたグラフである。横軸に合金と導電助剤の重量比を、縦軸に電極 1 g 当たりの放電容量を表した。いずれのグラフも充放電サイクル 4 回目日に測定したものであるが、これによると、コバルトと黒鉛を添加した電極に大きな放電容量が得られることがわかる。コバルトを添加した電極に対しては、導電助剤の混合比の狭い範囲で活性化

が見られるが、黒鉛粉体では混合比が 8~16 の広い範囲で活性化が得られることがわかる。この結果を踏まえて電池に使用するフルサイズ電極は電極番号 14 の条件を適用することにした。特に、比重の小さな黒鉛粉体が導電助剤に優れているということは、出来上がりの電池を軽量化する上で重要な点となる。

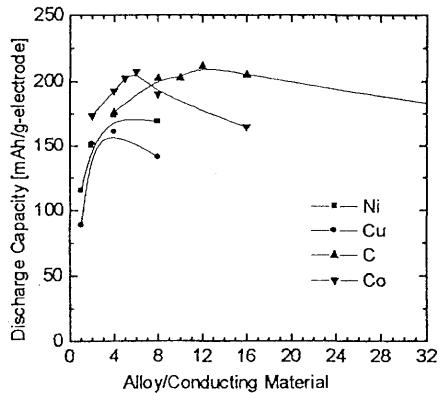


図 2. 充放電 4 サイクル目における合金と導電助剤重量比に対する放電容量

図 3 は、電極番号 1,5,8,14,20 に従って作製したフルサイズ電極 1 枚当たりに対するサイクル放電容量グラフである。図 4 は上記電極に対する電極 1 g 当たりのグラフである。この電極番号を選んだ理由は各混合比の中で一番活性の高かった電極であるからである。

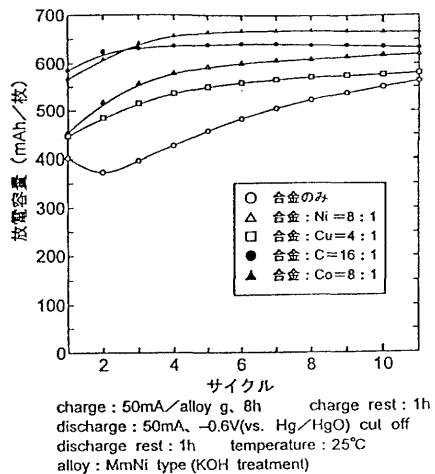


図 3. 各種電極における電極 1 枚当たりのサイクル放電容量特性

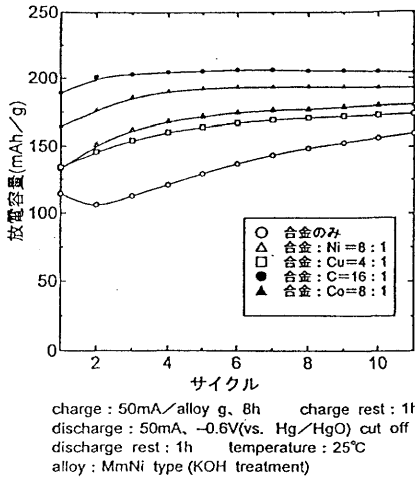


図4. 各種電極における電極1g当たりのサイクル-放電容量

図5は3.1項で検討した黒鉛粉体で作製した負極電極1枚(7cm×6cm)の放電容量を、放電電流 0.2~3.2A まで変化させたときの特性である。放電電流を増すにつれてプラト領域が狭くなっていることがわかる。この現象は、合金に吸収され水素原子の放出が、大電流下で間に合わないためであると考えられる。パラメータ 3.2A 曲線は実際に製作した電池に換算すると約 40A 放電に対応する。図6では、正極1枚当たりの放電容量を示す。負極と同じように 0.2A~3.2A まで変化させたときのグラフである。

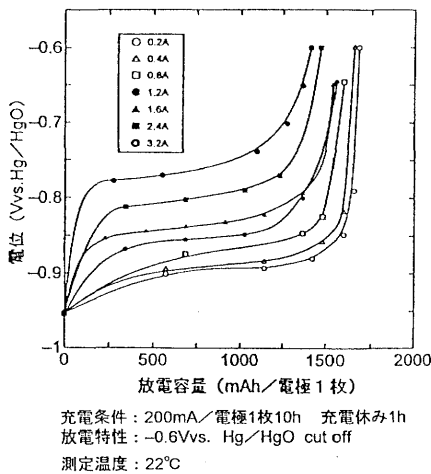


図5. 負極1枚における各パラメータに対する放電特性

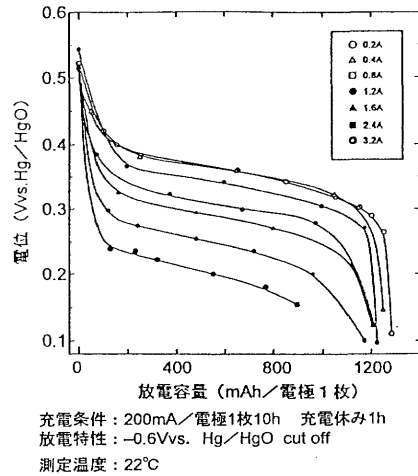


図6. 正極1枚における各パラメータに対する放電特性

図5と図6を比較すると、同じ電極寸法であるにも関わらず、1.2Ah 曲線が設計の中心であるが、放電電流が負極容量の1.6Ah に対し正極は1.2Ah と低めである。電池容量を 14Ah と設定しているので正負両極の枚数を決定する上で重要になる。次に正負電極の温度特性を図7、8に示す。図7は、負極の電極温度をパラメータとして放電電流に対する放電容量をグラフにしたものである。なお、通常充電は常温で行ない放電は電極温度をあげて測定をするようであるが、本実験では先に述べたように、ソーラー自動車の競技に使用することを目的にしている

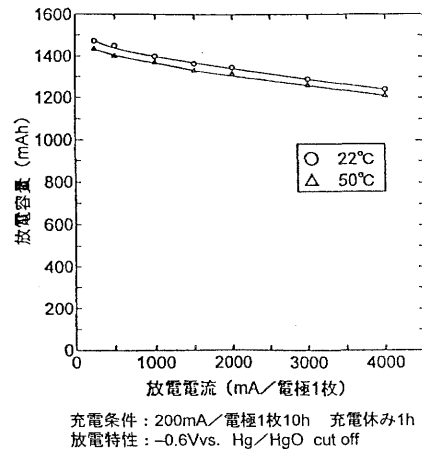


図7. 負極1枚における放電電流変化に対する放電容量特性

ので、ソーラー自動車の温度上昇を見込んで充放電ともに50°Cで測定した。図からわかるように温度依存性は低いものの放電電流の増加に伴って放電容量の減少が認められる。放電電流4Aは電池定格電流(1C)の3倍45Aに対応する。一方、正極は、負極とは対照的に電極の温度に著しく依存することがわかる。

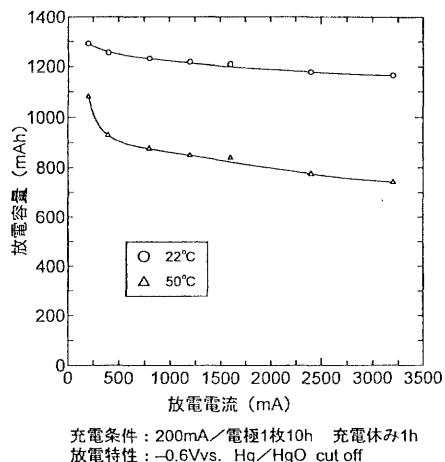


図8. 正極1枚における放電電流変化に対する放電容量特性

図5~図8を総合的に判断して正負両電極1枚当たりの放電容量はそれぞれ1.2Ah, 1.3Ah程度と判断できる。電池用量を14Ahを作製目標にしているので、正極13枚、負極12枚並列接続することで予定の容量を得ることができる。

文献[1,2,3]では、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を報告している。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から、その効果を調べるためにKOH未処理と処理したものと2種類の電池を作製した。その放電特性を図9,図10に示す。

両グラフから、KOHによる前処理は、充放電サイクル回数を増すにつれて放電反応を促進させることがわかる。このことは、水素分子や水分子が負極表面で解離の進行にともなって電極の活性化が進むと解釈される。図10はKOH処理した場合のグラフであるが、あらかじめ十分活性化が進んだ電極と考えられるから、サイクル数を増加しても放電容量の増加はわずかである。

図11はKOH前処理を施さない負極で作った電池1モ

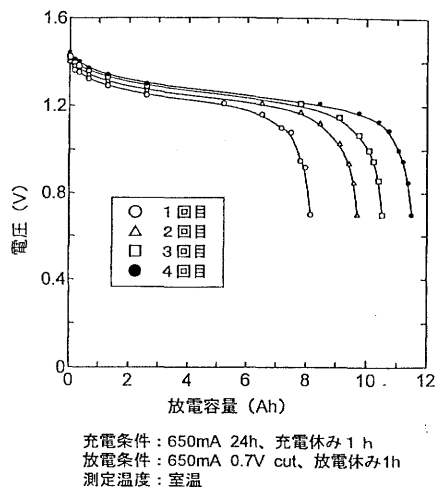


図9. 合金をアルカリ処理しない場合の放電特性

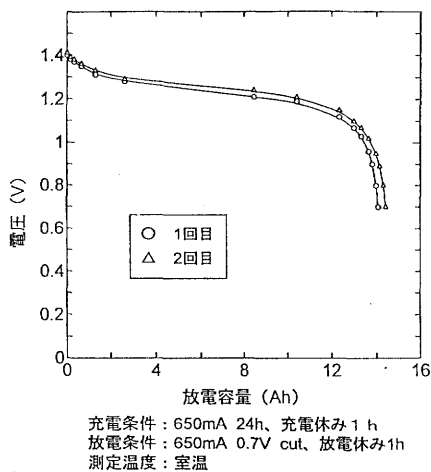


図10. 合金をアルカリ処理した場合の放電特性

ジュールに対するサイクル特性である。サイクル10回ほどで放電容量が最大になり、その後サイクルを増すにつれて緩やかに減少する。170回まで実験を繰り返したが、放電容量の減少は最大の75%以下には落ちなかった。前処理を施した電池は始めから最大の放電容量を得るが、その後の減少は前処理を施さない電極の減少の割合とほぼ同じであることが確認できた。

3.2 電池特性

図12に作製したNi-MH電池の放電特性をまとめた。

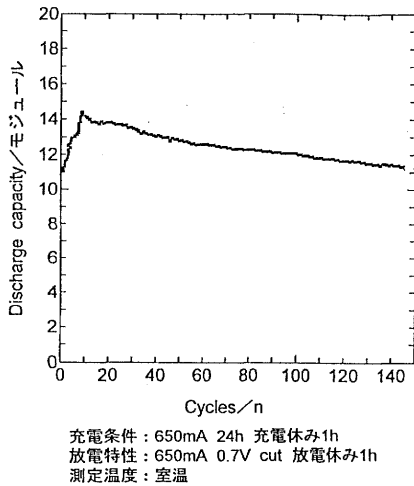


図 11. 充放電サイクルに対する放電容量特性

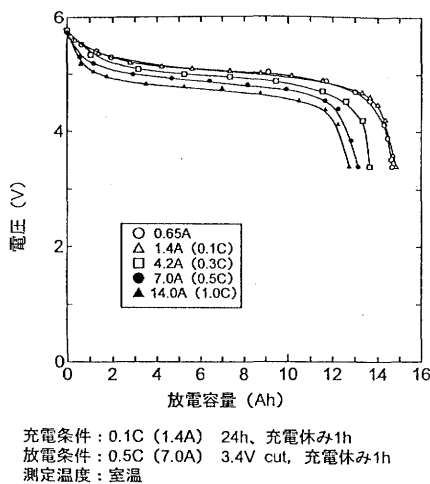


図 12. 完成した電池の放電特性

電池の充電は、電流 1.4A で 10 時間行い、放電においては電流を 0.65A~1.4A まで変化させたときの放電容量を測定した。電池設計の中心値を 14Ah としていたが、高電流放電 (0.5C, 1C) 時の放電容量はそこまで到達していない。この理由は、電極表面積が不足しているため、正極の枚数を増やすか面積を広げる必要があるが、電池槽のサイズから不可能で、特性改善は電極を収容する筐体から検討が必要である。

試作した Ni-MH 電池と市販されている Ni-Zn 電池、鉛蓄電池の重量エネルギー密度を調べた。Ni-MH 電池は Ni-Zn 電池の 0.76 倍であったが、鉛蓄電池の 1.6 倍を得ることができた。図 12 から、電池充電電荷の総量 Q_0 は

15.6Ah, 放電電荷総和 Q_0 は 14Ah, 充電効率を $\eta_c = Q_0 / Q_1$ で定義すれば η_c は約 90% となる。

4. 車載搭載実験とまとめ

今回作製した電池のエネルギー密度は 50Wh/kg であった。文献[3]で作製した電池と比較して 4Wh/kg の改善ができた。この値は市販メーカーカタログ値 Ni-Zn 電池の 0.76 倍、鉛蓄電池の 1.6 倍であった。

上記説明した手順に従って、30 個のモジュールを作製した。そのうち特性の近い個体を 20 個直列にして 96V-14Ah の組み電池とした。エネルギー容量は約 1.4kWh である。負極合金は前もって強アルカリ処理したものと未処理のものを使用した。未処理のもので作った電池は十分活性が現れるまでサイクルテストを行なった。1998 年秋田県大潟村で行われたワールド・ソーラーカー・ラリーにおいて東海大ソーラーカーに搭載出場した。データの解析から 45A 以上の電流が流れていたが異常は見られなかった。さらに電池の内部抵抗も 1 モジュール当り 0.0217Ω であった。電池総重量についても 32.0kg から 30.6kg と軽量化ができた。

謝辞

電池作製に関して合金を提供していただいた昭和電工(株)および実際に携わった東海大学大学院工学研究科応用物理学専攻渡辺真一郎氏に心から謝意を表します。

参考文献

1. H.H.Uchida, et al.: J.of Alloys Comp. 253 (1997) 525.
2. H.H.Uchida, et al.: J.of Alloys Comp. 231 (1995) 679.
3. 星野博司, 他., ニッケル水素電池の試作とソーラー自動車への応用, 水素エネルギーシステム, 23-1 (1998), 22-28.
4. 星野博司, 他., ソーラー自動車用 5V-14Ah Ni-M 二次電池の製作と特性第 59 回応用物理学学術講演予講集 (1998) 17p-ZM-6 p.398-6.
5. 木村英樹, 他., 1997 年東海大学ソーラーカーの改良, 第 45 回応用物理学関係連合講演会講演予講集, (1997) 456, 応用物理学会, 東京.
6. 渡辺真一郎, 他., ソーラーカーへの試作 Ni-MH 電池搭載実験, 第 45 回応用物理学関係連合講演会論文集, (1997), 457, 東京.