

ソーラー自動車搭載用ニッケル・水素電池 の放電容量改善に関する一考察

A Consideration on Discharge Capacity of Ni-MH Battery for Solar Vehicle Installation

星野博司^{*1}
Hiroshi HOSHINO

内田裕久^{*2}
Hirohisa UCHIDA

木村英樹^{*1}
Hideki KIMURA

Abstract

The Ni-MH battery which suite for the solar vehicle installation is not marketed. As authors have been already reported in this institute, the development of the Ni-MH battery has been advanced since 1994. In this paper, It was considered that the discharge capacity of the battery could be improved by using Cobalt in the conductive enhancement auxiliary and that it depends on the particle size of hydrogen storage alloy used in the negative electrode. Further, there is the possibility of improving the energy density of the battery by changing the positive electrode from the sintered electorode to the paste type. As a whole battery, it is reported because the prospect that the energy density was improved from 50Wh/kg in 60Wh/kg.

Key Words : Ni-MH battery, Solar Vehicle, Solar System, Discharge Capacity, Energy Density.

1. 緒言

現在、小容量Ni-MH電池は小型電子装置に使われ広く普及している。反面、大容量大型Ni-MH電池は広範な可能性の割に市販の域に達していない。

筆者等は1994年以来7Ah-9.6V, 14Ah-4.8V(モジュール20個からなる組電池で最大1.4kWh)の電気容量を持つソーラー自動車用Ni-MH電池を作製その特性を評価してきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

ソーラー自動車を実用化するには解決しなければならない問題が山積している。その一つにソーラー自動車に搭載する電池がある。エネルギー密度の高い電池には銀亜鉛電池や最近急速に実用化されているLi-ion電池があるが、これら電池はサイクル寿命が著しく短かったり、大容量化が困難だったり、さらには価格からくる車全体のコストパフォマンスを低下させる。

一方、価格的に理想的な鉛蓄電池があるが、ソーラー自動車のようにわずかな電力で走る車

では、車重の増加が転がり損増加をまねくから、鉛蓄電池のように重量当たりのエネルギー密度の低い電池では重量がかさみ走行性を著しく悪化させる。実用を意識したとき、その可能性を有している電池がNi-MH電池であると考えられている。

小型軽量で大容量のNi-MH電池を作製する場合、(1) 電池の負極に使用する助剤(導電助剤)の種類と水素吸蔵合金との混合比、(2) 水素吸蔵合金の粒径の問題、(3) 焼結式正極にするかペースト式正極にするか等の検討が必要になる。文献(1)で筆者等が作製したNi-MH電池の詳細を報告したが、このとき使用した助剤はC(カーボングラファイト)の粉末であった。この使用の理由は、ソーラー自動車競技(WSR)レギュレーションに従って自動車搭載可能な蓄電池の全重量が33kg(現在は40kgに変更されている)であるため、これを越えないように内輪で最大の放電容量が得られるよう種々材料を検討して選択した。また、使用した合金(水素吸蔵合金)の最大粒径は38μmで正極は焼結式オキシ水酸化ニッケルである。で

*1 会員東海大学工学部(〒259-1292平塚市北金目1117)

*2 東海大学工学部

き上がった電池のエネルギー密度は約50Wh/kgで他の電池と比較して高性能とは言えなかった。このときCo(コバルト)を助剤に使用した電池が放電容量の面でCを使用したものより優れていることを確認したが、出来上がり電池が規定重量の中に収まらない可能性があったので使用しなかった。本稿では上記(1)(2)(3)を詳細に検討した結果、助剤にCo、合金の最大粒径を $63\text{ }\mu\text{m}$ 、正極を焼結式からペースト式に変更することで電池のエネルギー密度を大幅に改善できることがわかつたので報告する。

2. 実験方法

2.1 導電助剤にコバルトを使った負極の作製

合金の最大粒径サイズを $38\text{ }\mu\text{m}$ として、添加する助剤にCoを用い、合金と助剤の比率を

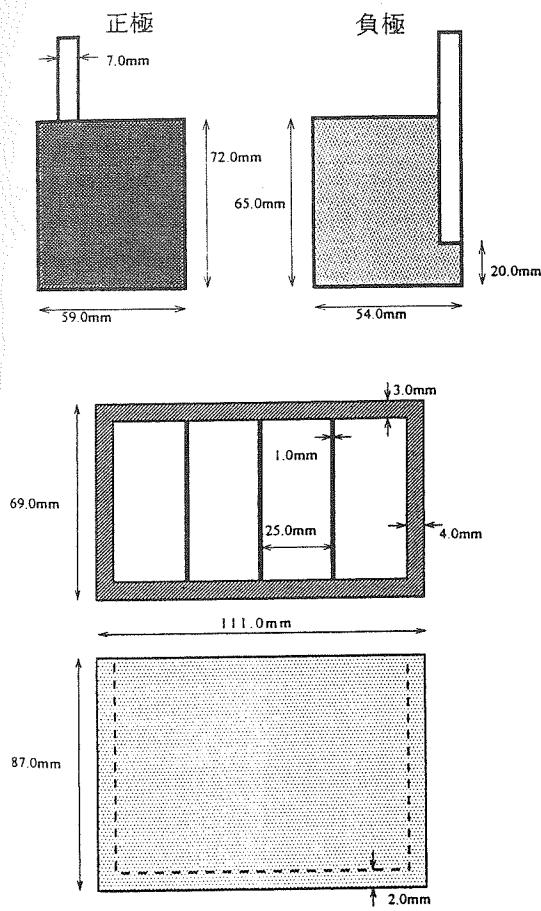


図1 正負極サイズと電池槽

1:1/2, 1:1/4, 1:1/5, 1:1/6, 1:1/8, 1:1/16と変えた6種類のフルサイズ電池になる電極の1/4面積の電極を作製した。電極作製に当たっては文献(1)に従つた。正負極のフルサイズ電極は図1に示すような電池槽に収まるように適切に選んだ。

測定は参照電極に水銀・酸化水銀電極を使用し、電解液として6モル濃度水酸化カリウム水溶液を用い、充電に対しては合金1g当たり50mAの電流で7時間行った。充電終了後、放電を開始する前に1時間の休止をとった。放電は合金重量1g当たり50mAの電流で参照電極に対して-0.60Vまで行った。

2.2 助剤に黒鉛を使った粒径の異なる負極の作製

使用した合金は上記電極と同じ希土類系 AB_5 である。これを粉碎することで以下の3種類の粒度の違う合金を作製する。その際、ふるいによる分類のため粒子は必ずしも球形ではない。粒径xとして次のように分類した。

- ①最大粒径 $63\text{ }\mu\text{m}$ ($38 < x \leq 63\text{ }\mu\text{m}$)
- ②最大粒径 $38\text{ }\mu\text{m}$ ($20 < x \leq 38\text{ }\mu\text{m}$)
- ③最大粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ($x \leq 20\text{ }\mu\text{m}$)

なお、合金の理論電気容量は350mAh/gである。助剤として最大粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のC、結合剤としてポリビニールアルコール(PVA)を用い、ペースト状にしたものを各粒径の水素吸蔵合金と共に発泡ニッケル(密度 529g/m^2 厚さ1.6mm)に充填する。これを乾燥させた後に2tonのプレス機にて加圧して電極のニッケルリボンにリード線をスポット溶接する。初期活性を高めるため水酸化カリウム(KOH)にてアルカリ処理を行い負極を作製した。

測定方法は参照電極を含む3電極法により行った。また粒径の上限は電極基盤に使う発泡ニッケルの発泡のサイズから、充填時に支障をきたさないように選んだ。水素吸蔵合金の理論電気容量より充電条件として1g当たり50mA、7時間充電、放電条件として50mA、cut off電圧-0.6V放電を1サイクルとして充放電試験を行った。正極にはオキシ水酸化ニッケル焼結式電極を負極電極より十分大きい容量のものを用いた。

2.3 ペースト式正極の作製

Ni-MH電池の正極には水酸化ニッケルを活物質とした電極が用いられている。電極には焼結式電極とペースト式電極（非焼結式電極）に大別される。ペースト式は活物質を直接基盤に充填でき、焼結式に比べて製作工程が簡略化される。また球状粒子は充填密度を高くすることができて、体積密度的に電池の高容量化が可能になる。筆者等がすでに発表したNi-MH電池は焼結式正極を使用していた。ソーラー自動車使用にあたってはさらなるエネルギー密度の向上が必要になるので、焼結式電極よりペースト式電極に有利性があると考えられる。ペースト式電極の作製は次のようにした。助剤であるコバルト粉末と活物質である水酸化ニッケル粉末をペースト化して発泡ニッケルに充填した。使用した発泡ニッケルは負極に使用したものと同じものである。その後プレス機で加圧しニッケルリボンリード線を溶接して正極とした。

測定には、負極を測定したときと同じ参照電極を含めた3電極法により行い、使用した負極は正極の3倍以上の放電容量を持つ水素吸蔵合金を用いたペースト式電極を自作した。電池メーカー製小型Ni-MH電池の正極にはナトリウム含有コバルト酸化物を被覆した水酸化ニッケルなどの技術的に高度な処理をした材料を使用するようであるが⁽²⁾本研究ではCoと水酸化ニッケル粉末のみを使用することにした。実験方法は2.1節で述べた方法と同じである。

3. 実験結果

3.1 助剤にCoを使用した電池の特性

合金重量と添加した助剤との比に対する電極1枚当たりの放電容量グラフを図2に示す。同時に、過去に測定した導電助剤Ni, Cu, Cを添加した電極の放電容量を比較のためにグラフの中に示した。

図より明らかなことは4種類の助剤の中でCoが導電助剤として一番優れていることがわかる。放電容量の最高値を与えるときの合金と助剤の比率は1:1/6で、このとき電極には合金2.46g, 助剤(Co) 0.41gである。この比率を保ちつつ図1に示した正規サイズの電極を作り電

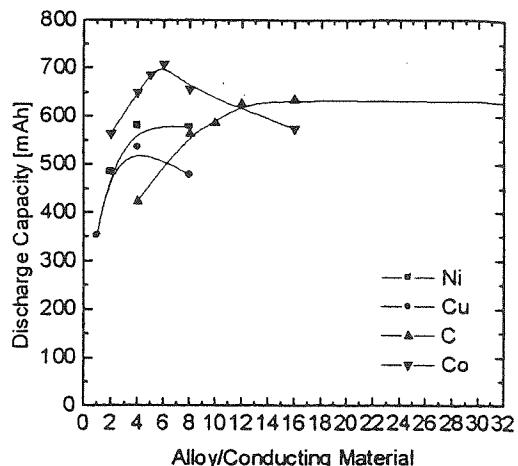


図2 合金重量と助剤重量との比に対する放電容量
ただし、電極1枚当たり

池4槽からなる1モジュール電池を作製した。負極電極1枚の放電容量はグラフより700mAと読みとれるから4倍して2.8Ahが正規サイズの放電容量になる。焼結式正極の放電容量は1.2Ahであるから負極7枚正極16枚を1槽の中に詰め込むことによって正極負極の放電容量がバランスする。このようにして作製したCoを導電助剤に使った1モジュール（4槽からなる電池1個）当たりの電池特性を図3に示す。

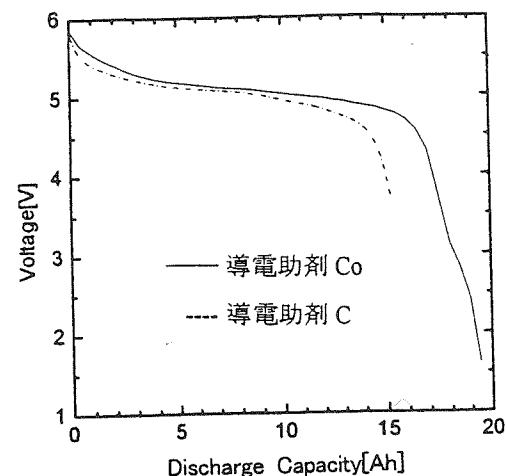


図3 助剤Co, Cを使用した1モジュール当たりの放電特性

図3には過去に作った助剤にCを使ったときの1モジュール当たりの特性も併記した。Cを使ったときの電池のエネルギー密度は50Wh/kgであったのに対し、Co使用の場合は55Wh/kg

で約1割のエネルギー密度の増加となった。Coを添加した電池の1モジュール当たりの重量は1.72kgであった。

3.2 負極合金材料の粒径依存性

最大粒径の異なる①②③の粒径を持つ合金の重量を一定にして助剤の重量を変化させ、初期活性の落ち着く5サイクル目の放電容量の比較を行った。そのときの特性を図4に示す。横軸

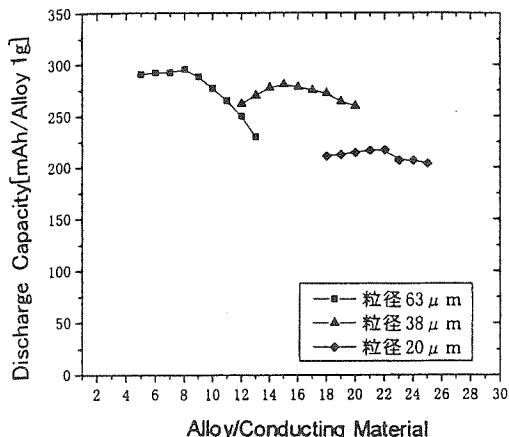


図4 各粒径に対する放電容量

は導電助剤1としたときの合金の割合を重量比で表したものである。ただし助剤は前節で使用したCである。

図4より、各粒径において最も放電容量が優れているときの混合比は次のように読みとれることができる。

- ①の場合 合金 : C = 8 : 1
- ②の場合 合金 : C = 15 : 1
- ③の場合 合金 : C = 22 : 1

以上のように、最も高い放電容量を示した電極が最大粒径 $63\text{ }\mu\text{m}$ のものであった。このグラフから合金の粒径が増すにつれて放電容量も増加するこのことがわかる。そこで、さらに大きな粒径の合金を使った電極に優れた放電容量が得られるのではないかと推察できるが、ペースト式電極は電極に使う基盤となるニッケルの発泡のサイズと結着剤とに影響されて合金の粒径が決定される。粒径が異常に大きければ発泡の中に合金が入らなくなり結果的には電極の剥離につながる。さらに、合金の水素脆性は粒径サイズの大きいほど顕著であるから、微粉化さ

れた合金粉末が電極下部に沈殿して電極を短絡してしまうおそれがある(6)。従って合金の粒径は①が大きい方の限界であると考えられる。逆に粒径が小さくなるにつれて放電容量が減るのは合金を機械的に粉碎する過程で生ずる合金表面の酸化が原因と考えられる。

図中各曲線で最高の放電容量を与える混合比の電極に対して、充電条件を1/7C、7時間共通とし、放電条件を1/7C、1/3C、1Cとしたとき①②③電極の合金1gに対する放電容量の関係を図5、図6、図7に示す。ただしCはDischarge rateである。

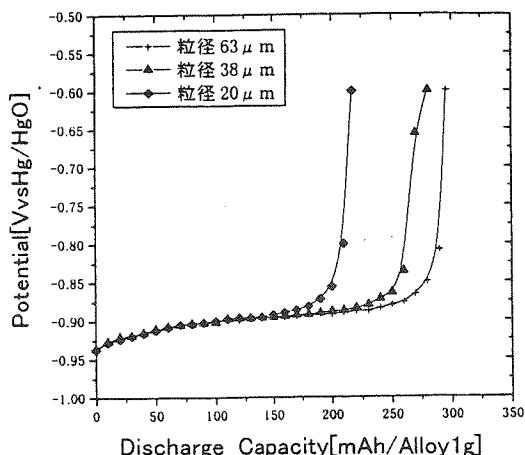


図5 1/7C放電における放電容量

また、電極1g当たりとして計算すると、1/7Cでは38 μm に対して、63 μm の方が1%大きな放電容量を示すが、1/3Cでは5%，1Cでは

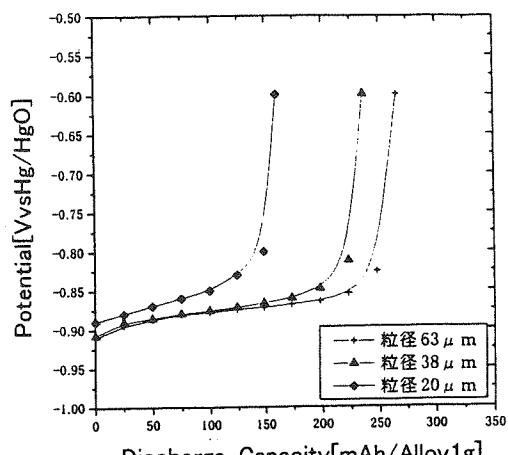


図6 1/3C放電に対する放電容量

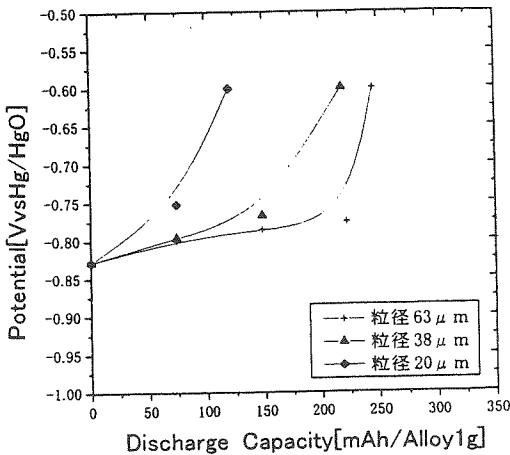


図7 1C放電に対する放電容量

10%大きな放電容量を示す。すなわち高い放電レートになるほど、最大粒径 $63\text{ }\mu\text{m}$ の合金を用いた電極に優位性が見られる。

さらに、グラフには表していないが放電条件を $1/7\text{C}$ 、7時間充電共通として、充電条件を $1/7\text{C}$ 、 $1/3\text{C}$ 、 1C と変え実験を行ったが同様に最大粒径 $63\text{ }\mu\text{m}$ を用いた電極に優位性が見られた。すなわち、最大粒径 $38\text{ }\mu\text{m}$ で作った電極より約1割の放電容量の増加が見られた。このことは使用する合金の粒径が大きくなれば粒子の体積が粒径の小さい粒子より増加して取り込める水素原子が増加するためであると解釈できる。

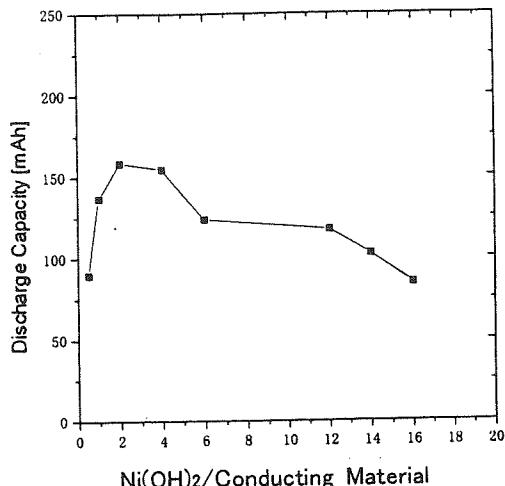
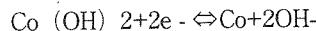


図8 助剤との比率に対する電極1g当たりの放電容量

3.3 ペースト式正極の特性

Coと水酸化ニッケルとの重量比に対する電極1g当たりの放電容量との関係を図8に示す。図8では水酸化ニッケル1g当たりの放電容量で表していないことに注意する必要がある。Coは電極の主材料として用いることのできる金属であるから、ニッケル水素電池の正極に用いた場合でも、助剤としてのみではなく正極の主材料としても次式のように反応している。



図から水酸化ニッケルとCoとの混合重量比率は2:1が良好であることがわかる。混合比2:1の電極を使って最大放電容量を求めたグラフを図9に示す。このグラフから最大放電容量が約155mAh～160mAhと読みとれる。この結果より、筆者等が予期していたように焼結式電極より放電容量の増加が期待できる。焼結式電極とペースト式電極の比較のためにサイクル20回経過した電極で電極1g当たりの放電容量を測定してみると次の値を得た。

焼結式	106.3 mAh
ペースト式	144.0mAh

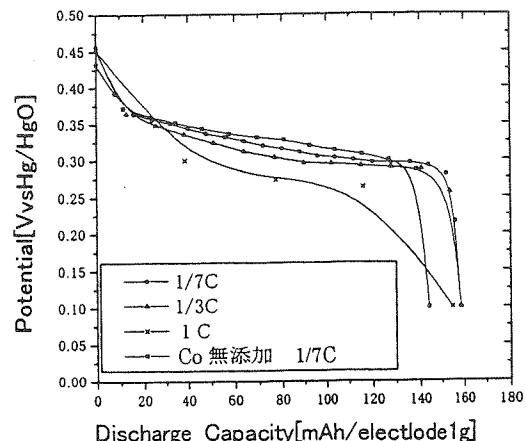


図9 電極1g当たりの放電容量

なお本研究で作製したペースト式電極に使用した結合剤は全体電極重量に対する4% (4wt%) の割合にした。結合剤は少量の方がよいが結合剤を減少させると電極を作製する段階で電極の基盤となる発泡ニッケルに水酸化ニッケルを十分充填できなくなり電極として成り立たなくな

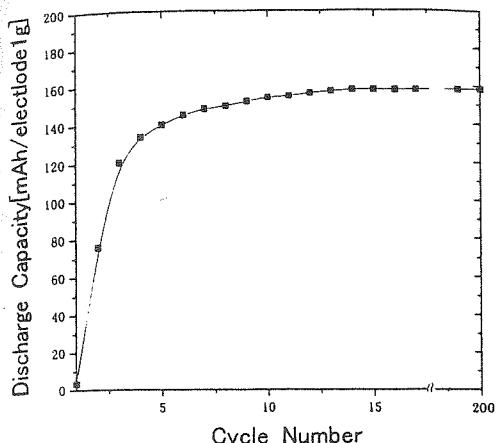


図10 正極のサイクル特性

る。

また、1/4（実際の電池となる65mm×54mmの1/4サイズの電極）サイズの電極に1gの水酸化ニッケルおよび0.5gのCoを充填した電極についてサイクル特性を調べたグラフが図10である。200回までサイクル試験を行ったが電極が壊れる様子は見えなかった。

図9より放電容量を155mAhとすれば、正規サイズの電極に最大量の水酸化ニッケルおよび最適量のCoを充填することによって1.4Ahの放電容量を得ることになる。前節で述べたように、Coを負極に使った電極の放電容量は2.8Ahであったから負極1枚に正極を挟むように2枚使用することで正負極のバランスがとれる。このように負極8枚正極16枚を電池槽に詰めることによって22.4Ahの電池ができる。さらに焼結式電極の重量は13gであるから正規サイズ電極重量1枚当たり4gの軽量化ができた。電池1モジュール当たり64枚の正極を必要とするから256gの軽量化がなされたことになる。1モジュールの重量は1.725kgから1.46kgに軽量化されエネルギー密度も76.7Wh/kgになることが期待できる。

4. 検討とまとめ

負極はすでに1000回のサイクル試験耐え得るようまた定格以上の瞬時の電流にも耐え得るよう実証しているが、正極に関しては図10に示したように200回までのデータである。正規

サイズの電極を作製する際に9gの水酸化ニッケルを塗り込むにはかなりの技術が必要になり、水酸化ニッケルの膨張率1.4を考慮にいれた電極作りが必要になる。電極の剥離を改善するため接着剤を種々検討した結果、接着剤にPVA（ポリビニールアルコール）を2wt%使用することで175mAhを得た。もしこの値を使えば8gの水酸化ニッケルを塗り込めばよいことになり正極の作製は楽になる。

図10よりサイクルの初期において最大放電量に達するまで時間が必要であることがわかるがこのことは負極同様初期活性を高める処理が必要になってくることを意味している。

負極では助剤としてCoを添加することで約10%の放電容量を改善できる。助剤にCを使って合金の粒径が放電容量に与える影響を調べたが、使用する合金を最大粒径63μmのものにすることによって約10%の放電容量の改善ができた。このことから今回は実験を行っていないが、合金を最大粒径63μmのものにして助剤にCoを使えばさらなる放電容量の増加が期待できる。考えられる放電容量の増加は電極1枚2.8Ahの1割増しとして3.08Ahを得る。この負極で1モジュールの電池を作製すれば電池のエネルギー密度は84Wh/kgとなってニッケル亜鉛電池に比してはるかに有利になってくる。

負極に助剤としてCoを使用し正極に焼結式電極を用いた場合、電池エネルギー密度は55Wh/kg、1モジュール当たり1.75kgだったから20モジュール直列とすると35kgとなってソーラー自動車競技規定33kgを越えてしまう。しかし、負極助剤としてCoを使用すれば正極をペースト式にすることによって電池エネルギー密度を76.7Wh/kgに改善でき、20モジュール直列にした場合でも29.2kgと軽量化され競技に有利になる。このときの電池容量も1.9kWhから2.2kWhに増加する。

さらに上記説明したように助剤にCoと63μmの合金を使用すれば84Wh/kgのエネルギー密度の電池を作製することも可能である。

ソーラー自動車競技規定が2000年度に改正になりその規約によれば、電池重量が33kgから40kgに変更された。エネルギー密度が

76.7Wh/kgの電池ならば電池容量も3kWh搭載できる。さらに84Wh/kgの電池ならば3.36kWhを搭載できることになり鉛電池の倍以上の放電容量を得ることになって圧倒的な有利性を確保できる。

現在、負極に最大粒径 $63\text{ }\mu\text{m}$ の合金と助剤にCoを使用してペースト式正極とする組み合わせで実験用小型電池を製作しているが計画通りの特性が得られている。これに関しては別の機会に報告する。

今回の報告は過去製作してきたNi-MH電池の作製ノウハウから正負1/4電極を基にして(一部正規サイズ電極)特性の改善を試みた。その結果特殊な材料を使わずに電池特性の向上の可能性を示した。

5. 謝辞

電池製作に当たり水素吸蔵合金を提供していただいた昭和電工(株)ならびに部品に対し援助いただいたダイキン工業(株)に心から謝意を表します。

6. 参考文献

- (1) 星野博司, 高本慶二, 木村英樹, 内田裕久, 太陽／風力エネルギー講演論文集1998.
- (2) 伊勢忠司, 他. 高機能正負極活物質を用いた高エネルギー密度ニッケル・水素電池, SANYOTECHNICAL REVIEW VOL. NO. 2NOV. 1999.
- (3) 田村英雄監修, 水素吸蔵合金(株)NTS 1998.
- (4) 星野博司, 高本慶二, 木村英樹, 内田裕久, 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, 水素エネルギーシステム 1999.
- (5) 星野博司, 高本慶二, 木村英樹, 内田裕久, 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 1998.
- (6) H. UCHIDA and H. H. UCHIDA, EFFECT OF THE PULVERIZATION OF LaNi_5 ON THE HYDROGEN ABSORPTION RATE AND THE X-RAY DIFFRACTION PATTERNS *Journal of the Less-Common Metals.* 101 (1984) 459-468