

要旨

ニッケル - 水素 (Ni-MH) 電池を高性能化するため,新規な負極活物質の活性化方法と高出力 の正極活物質の合成方法とを検討した。水酸化ニッケルの微結晶を担持したカーボン粉末の添 加によって負極活物質は著しく活性化された。また,正極活物質の粒径を最適化することによ り正極の出力密度を約3倍向上させることができた。

これらの技術を適用したNi-MH電池は,市販のNi-MH電池に比べて放電容量,出力密度ならびに60°Cにおける充電特性を大きく向上させることができた。

キーワード Ni-MH電池,活性化添加材,出力密度,充電効率

Abstract

In order to develop high performance Ni-MH batteries, new methods for activation of the active material of the negative electrodes and for synthesis of the high-power density active material of the positive electrodes were investigated. The activation of the negative electrodes was promoted largely by the addition of fine crystallite nickel hydroxide-loaded carbon powder. The power density of the paste-type positive electrodes was improved to about three times that of conventional electrodes by optimizing the diameter of the active material.

Ni-MH batteries employing these new techniques exhibited greater discharge capacity, higher power density, and higher charge efficiency at 60° C in comparison with those on the market.

Keywords Ni-MH batteries, Activation additive, Power density, Charge efficiency

1.はじめに

水酸化ニッケルを正極活物質,希土類系水素吸 蔵合金(MH)を負極活物質とするNi-MH電池は, 体積エネルギー密度,出力密度が高いことから小 型電子機器からハイブリッド車用の電源として幅 広く使用されている¹⁻³⁾。この電池は環境適合性 が良好で,これまで使用されてきたニッケル-カ ドミウム電池と代替可能なことから,用途拡大を 目指した電池の高性能化が進められている。電池 を構成する負極/正極と電池性能との関係を見て みると,負極は出力特性に,正極は電池容量³⁾, 出力特性ならびに充電特性³⁾に大きく関与してい る。

本研究では,まず負極活物質上での充放電反応 を活性化させる新規な添加材ならびに高容量で高 出力な正極活物質を探索し,次にそれらを適用した単一サイズのNi-MH電池の高性能化について 検討した。

2.モデル電池

- 2.1 負極
- 2.1.1 添加材

水素吸蔵合金が所定の充放電特性を示すには、 はじめに充放電を繰り返す必要がある。この過程 において, 電解液と接触した合金表面では緩やか に腐食が進行し,合金構成元素の一つで充放電反 応に対して活性点として作用する金属ニッケルの 微粒子が腐食層内に形成される^{4,5)}。そこで,初 充電によって合金内に水素が吸蔵された後は負極 が卑な(マイナスの)電位に保持されることに着 目し,ニッケルイオンを電気化学的に還元して金 属ニッケル微粒子として合金表面に析出させると いう新しいコンセプトの活性化添加材について検 討した。なお,Ni-MH電池の電解液が強アルカリ 性であることを考慮し,ニッケルイオンは導電性 のあるカーボン粉末上に水酸化ニッケルとして担 持した。添加材「以下, Ni(OH),/Cと略]の作製 手順を以下に示す。

1) カーボンブラック(Cabot社製, VULCAN XC72R)をイオン交換水に分散させ,所定量の 0.01 M (M = mol/dm⁻³)の硝酸ニッケル水溶液を添 加した。

2) 撹拌しながらpH 9となるまで0.01Mの水酸 化ナトリウム水溶液を添加した。

3) 数回,蒸留水を加えながら加圧濾過し,乾燥 後,粉砕した。

2.1.2 負極特性

水素吸蔵合金粉末(MmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.2},Mm: La, Ce, Nd, Prの混合物)と作製したNi(OH)₂/Cとを 混合後,2質量%のメチルセルロース水溶液を加 えて混練して活物質ペーストとした。集電体 (30mm×40mm,t=1.6mm)である住友電工製の 発泡ニッケル(セルメット#7,多孔率=96%)に 均一に充填し,乾燥のため80°Cの恒温槽に30分 間保持後,100MPaで加圧成形して負極(容量=約 700mAh)とした。

正極には3元(ニッケル,コバルト,亜鉛)系

の水酸化ニッケル極(容量:約1200mAh)を使用 した。2枚の正極間にセパレーターを介して負極 をはさみ,さらに両側面からアクリル板で圧迫し て負極容量規制のモデル電池を作製した (Fig. 1)。 負極電位を正確に計測するには,参照電極である 酸化水銀電極 (Hg/HgO) を負極に近付ける必要が ある。そこで,使用するアクリル板には図に示す ような加工を施し,参照電極に接続したキャピラ リーの先端を負極側面に近接させた。また,通電 によるIR損失を小さくするため,負極の電位プロ ーブとしてニッケル線 (直径:0.3 mm) を活物質層 の近傍に接続した。電解液には5Mの水酸化カリ ウムと1Mの水酸化リチウムからなる水溶液を使 用し,0.2C(1C:電池の全容量を1時間で充電も しくは放電する電流値()) で6時間充電, 30分の 休止後,0.2Cで正極/負極間の電圧が0.8Vとなる まで放電する充放電試験を行った。負極の放電容 量がほぼ一定となった後,負極の全放電容量の半 分を放電させた電池(放電深度 = 50%)を用いて, 0.1から1Cで10秒間放電/充電を行い,印加電流と 10秒目の負極電位との関係(I-E特性)を求めた。

水素吸蔵合金粉末のみ,ならびに2質量%の Ni(OH)₂ / C (水酸化ニッケルの担持量:14.9質量%) と混合した水素吸蔵合金粉末から作製した負極の



Fig. 1 Schematic illustration of the model Ni-MH battery.

サイクル特性とI = E特性(15サイクル目)とを Fig. 2に示す。サイクル試験初期の負極の放電容 量はNi(OH)₂/Cの添加によって大きく増加した。 また,I = E特性の傾きから求められる活物質1Ah 当りの負極抵抗は82.5mΩから44.0mΩへと半減 し,Ni(OH)₂/Cに負極活物質に対する活性化の促 進ならびに出力特性向上の効果が認められた。



Fig. 2 a) Plots of cycle number vs. discharge capacity, b) I - E characteristics of negative electrodes. : hydrogen storage alloy particles + 2 mass% Ni(OH)₂/C [loaded Ni(OH)₂ = 14.9 mass%], : hydrogen storage alloy particles.

Ni(OH)2/Cの作用をより明確にするため,透過 電子顕微鏡 (TEM) にて水酸化ニッケルの担持状 態を観察した (Fig. 3-a)。また,発泡ニッケル集 電体にNi(OH),/Cのみを充填した電極を作製し, 水素を吸蔵した負極活物質の電位 (-0.9 V vs. Hg/HgO) に2時間保持した。その後,イオン交換 水中で超音波を印加してNi(OH)₂/Cを回収し,X 線回折 (XRD) 測定を行った (Fig. 3-b)。水酸化二 ッケルは非常に微細な針状の結晶としてカーボン 粉末上に担持されていた。また,負極電位に保持 したNi(OH)₂/Cからはブロードな金属ニッケルの 回折線が認められた。したがって,当初の期待通 りにカーボン粉末上に担持されたニッケルイオン が電気化学的に還元され,金属ニッケルの微粒子 となっていることが明らかとなった。微細な金属 ニッケル粒子にはパラジウムを凌ぐ水素解離触媒



Fig. 3 a) TEM image of Ni(OH)₂/C, b) XRD pattern of Ni(OH)₂/C after cathodic polarization for 2h.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 3 (2000.9)

としての作用⁷⁾があるとされており,生成したニ ッケル微粒子上で水の電解/生成反応が速やかに 生じるため,水素吸蔵合金の初期活性化が促進さ れ,負極抵抗が低下したと考えられる⁸⁾。

2.2 正極

Ni-MH電池では、ニッケル粒子が焼結された 穿孔鋼鈑(集電体)に硝酸ニッケル水溶液を含浸 後,中和反応にて水酸化ニッケル(活物質)を析 出させた焼結式正極と,発泡ニッケルなどの多孔 性の集電体に水酸化ニッケル粒子を充填したペー スト式正極とが使用されている⁹⁾。出力特性は焼 結式正極に比べて劣るものの体積当りの放電容量 を高くできることから,現在ではペースト式正極 が主流となっている。ペースト式正極の高出力化 には電極反応面積の増大,すなわち活物質の表面 積の増大が有効と考えられることから,活物質の 小粒径化による正極特性の改善を試みた。

2.2.1 活物質の合成

水酸化ニッケル粒子の合成方法をFig. 4に示す。 一定温度に保持したアンモニウム水溶液を攪拌し ながら硫酸ニッケル水溶液と水酸化ナトリウム水 溶液とを供給するバッチ方式で活物質粒子を合成 した。

合成した正極活物質の平均粒径とタップ密度 (集電体への充填量の評価指標)との関係をFig.5 に示す。活物質の平均粒径が7µm以下になるとタ ップ密度の低下が認められ,正極とした場合には 体積当りの放電容量が減少すると推定された。

2.2.2 正極特性

合成した活物質粒子と10質量%の酸化コバルト 粉末とを混合後,2質量%のメチルセルロース水 溶液を加えて混練して活物質ペーストとした。前 述と同じ発泡ニッケルに均一に充填し,乾燥後, 加圧成形して正極(容量:約300mAh)とした。2 枚の負極(容量:約700mAh)間にセパレーターを 介して正極をはさみ,正極容量規制のモデル電池 (負極/正極が入れ替わっている点以外はFig.1と 同じ)を作製した。

この電池について0.1Cで14時間充電,30分の休 止後,0.2 Cで正極/負極間の電圧が1.0Vとなる まで放電する充放電試験を行った。正極の面積と 厚みから単位体積当りの放電容量を算出するとと もに放電深度=50%に調整した正極について*I – E* 特性(12サイクル目)を求め,活物質1Ah当りの 正極抵抗を算出した。

正極の放電容量と正極抵抗との関係をFig.6に 示す。粒子径が小さいほどタップ密度が低下する ため放電容量は減少したが,表面積の増大によっ て正極抵抗が低下して焼結式正極と同レベルとな るものも得られた。そこで,放電容量は従来のペ



Fig. 4 Schematic illustration for synthesis system of Ni(OH)₂ particles.



Fig. 5 Plot of diameter vs. tap density of synthesized Ni(OH)₂ particles

ースト式正極よりやや劣るものの正極抵抗の小さ い図中Aで示した活物質を用いて実電池評価を行 った。

3. 円筒密閉型電池

モデル電池試験で得られた負極の活性化添加材 ならびに上述の正極活物質を適用した単一サイズ の円筒密閉型電池 (Fig. 7)を作製した。初期活性 化後,0.5Cにて2.2時間充電,30分の休止後,0.5Cで 端子電圧が0.9Vとなるまで放電する充放電試験を 行った。この試験中に適宜,出力特性(放電深度 = 50%)ならびに充電特性等を測定し,市販され ている同サイズの民生用のNi-MH電池(公称容量 = 4.5Ah,正極:焼結式)と電池性能を比較した。

3.1 放電容量

試作した電池の放電容量と充放電サイクル数と の関係をFig.8に示す。初期活性化後,70サイク ルぐらいまでは徐々に放電容量は増加し,その後 ほぼ一定の値(6.5 Ah)となった。放電容量は市販 電池よりも44%増加していた。

3.2 出力密度

試作電池の出力密度と充放電サイクル数との関係ならびに出力密度と温度との関係をFig.9に示す。電池の出力密度は充放電サイクルの経過とと



Fig. 6 Plot of volumetric discharge capacity vs. resistance of positive electrodes.

もに徐々に増大し,200サイクル以降,500Wkg⁻¹(市 販電池の約2.5倍)以上となった。また,-20°Cに おける出力密度は170Wkg⁻¹を示し,低温出力特 性に優れた電池であることも確認された。



Fig. 7 Schematic illustration of the developed Ni–MH battery (D size).



Fig. 8 Plot of discharge capacity of the developed Ni–MH battery vs. cycle number.

3.3 急速充電 / 大電流放電特性

試作した電池の充電率と放電容量との関係なら びに放電率と放電容量との関係をFig. 10に示す。 なお,図においては0.2Cで充放電した場合の放電 容量を100として表示してある。試作電池では 50A(7.7C)で充電あるいは放電しても全放電容 量の85%以上を放電可能であり,急速充電および 大電流放電特性が市販電池に比べて優れていた。 3.4 充電効率

試作電池ならびに市販電池について雰囲気温度 (-20°C,20°Cおよび60°C)を変えて各3サイクル 充放電し,3サイクル目の放電容量から試験温度 と充電効率との関係を求めた(Fig.11)。なお,図 において電池の放電容量は20°Cの値を100として 表示してある。-20°Cおよび20°Cにおいては両電 池の充電効率に特に差は認められなかったが,



Fig. 9 a)Plot of power density of the developed Ni–MH battery vs. cycle number. b)plots of power density vs. temperature. : Developed Ni-MH battery, : Ni-MH battery on the market.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 3 (2000.9)



Fig. 10 a) Plots of charge rate vs. discharge capacity, b)plots of discharge rate vs. discharge capacity. : Developed Ni-MH battery, : Ni-MH battery on the market.

60°Cにおいては試作電池の充電効率は73%に達し ていた。この値は市販電池(約43%)に比べて 70%以上高く,高温充電効率が著しく向上してい ることが明らかとなった。これらの電池を60°Cで 充電した時の電池電圧の変化をFig. 12に示す。 市販電池の場合,電池電圧は速やかに上昇して40 分ほどでほぼ一定の値(約1.36V)を示した。一 方,試作電池では充電開始時の電池電圧が低く,



Fig. 11 Discharge capacity at –20, 20, and 60°C.



Fig. 12 Change in cell voltage of the Ni-MH batteries during charge (1/3 C) at 60°C.

しかもその上昇は緩やかであった。

正極の充電反応と酸素発生(水の電気分解)反応の電流-電位(I - V)曲線を模式的にFig. 13に示す。40°C付近までは両反応のI - V曲線が離れているため,電流= i_0 で充電しても正極電位(V_0)においては酸素発生反応は起きない。一方,60°Cにおいては両反応のI - V曲線が接近し,同じ電流値で充電しようとしても正極電位(V_1)において充電反応(反応速度 i_1)以外に酸素発生反応(反応速度 i_2)が生じるため充電効率が低下する。試作



Fig. 13 *I–V* curves of charge and O₂ evolution reactions.

電池では正極の放電反応と充電反応ともに促進 (Fig. 13-bの破線)されているため,正極電位が V₁からV₂にシフト(充電時の低い電池電圧と対応) して酸素発生反応に費やされる電流が少なくな り,充電特性が向上したと推察される。

4 まとめ

負極活物質を活性化させる新規な添加材 [Ni(OH)₂/C] および高容量で高出力な小粒径の正極活物質を開 発した。これらを基に試作した単一サイズの Ni-MH電池は,以下の特性(括弧内は市販電池比) を示す高性能電池であった。

- ・電池容量: 6.5Ah (44%up)
- ・出力密度:500Wkg⁻¹/20 (150%up)
- ・充電受入れ性 (60°C): 73% (70%up)

最後に,本研究を進めるにあたり電池の作製等 にご協力頂いた(株)豊田自動織機製作所技術開発 研究所の磯貝嘉弘氏,藤田勝義氏,牟田光治氏を はじめ,関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 野上光造, ほか1名:日本化学会誌, 1995(1995), 1
- 2) 石川博: 化学と工業, 49(1996), 1633
- 3) 松田宏夢. ほか1名: 電気化学, 65(1997), 96
- 4) 境哲男:表面技術, 45(1994), 581
- 5) 田村英雄監修: "水素吸蔵合金", 応用編第3章, (1998), NTS (東京)
- 6) 電気化学編集委員会, 電気化学, 61(1993), 981
- 7) 大角泰章:"水素吸蔵合金",第4章,(1993),アグネ技術 センター(東京)
- 8) 森下真也, ほか4名: 電気化学会第66回大会要旨集, (1999), 1K21
- 9) 海谷英男:化学と工業,49(1996),1630 (2000年3月23日原稿受付)

著者紹介



森下真也 Shinya Morishita 生年:1959年。 所属:軽量化・環境材料研究室。 分野:水素利用技術,Ni-MH電池。 学会等:日本化学会,電気化学会,日本 表面科学会会員。 1993年東海化学工業会賞。 1996年日本表面科学会技術賞。



大矢豊 Yutaka Ohya 生年:1947年。 所属:燃料電池研究室。 分野:電気化学,特に燃料電池とその材 料に関する試験,研究。 学会等:日本化学会会員。



近藤康仁 Yasuhito Kondo 生年:1959年。 所属:ミクロ解析研究室。 分野:無機分析及びLi二次電池に関する 試験,研究。 学会等:日本化学会会員。