

ニッケル水素化物電池の出力特性改良技術開発

平光規行^{*1)} 林 宏明^{*2)} 金原雅彦^{**} 澤 春夫^{***}
 中西治通^{****1)} 高橋泰博^{****2)} 山口匡訓^{*****1)} 小島由継^{*****2)}

1. はじめに

1990年にニッケル水素化物電池が市場に導入されて以来、その安全性の高さと搭載スペースの制約からハイブリッド自動車の二次電池として利用されてきた。その後、リチウムイオン電池が開発された。この電池は軽量で出力密度が高く2011年からハイブリッド自動車の電池に搭載されるようになってきている⁽¹⁾。一方、ハイブリッド自動車用ニッケル水素化物(Ni-MH)電池について、さらに省スペース化が望まれている。従来のNi-MH電池の負極には水素吸蔵量が1 mass%程度、平衡プラトー圧(解離圧)が0.01 MPa程度の合金が利用されている⁽²⁾⁽³⁾。

解離圧が高く高容量な水素吸蔵合金を負極に利用することで、Ni-MH電池の出力密度が改良して省スペース化できるものと考えられる。筆者らはさまざまな水素貯蔵材料の中から、Ni-MH電池の負極に適した重量エネルギー密度と解離圧が高いAB₅型水素吸蔵合金に注目し、Ni-MH電池の出力特性改良について研究を行った。

2. 従来のNi-MH電池の課題

従来のNi-MH電池については、リチウムイオン電池に比べ安価であるため、現在でもハイブリッド自動車に利用され

ている。しかしながらさらにこの電池のコンパクト、省スペース化が望まれている。これまで高解離圧(20°Cで2.0 MPa)のAB₅型水素吸蔵合金が、水素吸蔵量1.5 mass%を示すことが報告されてきた⁽³⁾。しかしながら、通常の電池容器の耐圧は、1 MPa以下と考えられる。

筆者らは60°Cの解離圧が1 MPa以下で、高容量の高解離圧水素吸蔵合金を用いてNi-MH電池の出力密度を改良し、電池のコンパクト化が可能な技術を開発した。

3. 電池用高解離圧水素吸蔵合金の開発

(1) 合金組成の最適化⁽⁴⁾

高解離圧水素吸蔵合金を用いたNi-MH電池で使用する水素吸蔵合金は、0.1 MPa以上の高解離圧を有する材料の中でも電池の負極材料として一般的な構成元素を有するAB₅型合金を採用した。電池で利用することを想定してAB₅型合金の最適組成を検討し、水素吸蔵、放出に伴う反応熱の低減および低温での水素解離圧向上(水素吸蔵量が多く適度な解離圧)を狙った。AB₅型水素吸蔵合金のX線回折強度曲線を測定して結晶構造を求めた。また、種々の温度での水素吸蔵放出測定には圧力-組成-温度(PCT)特性測定装置(最高10 MPa)を使用した。

(2) AB₅型合金の特性

AB₅型合金は六方晶系CaCu₅型構造を有し、MmNi_{3.99}Co_{0.60}Mn_{0.36}Al_{0.053}(La_{0.241}Ce_{0.543}Pr_{0.0538}Nd_{0.163}Ni_{3.99}Co_{0.60}Mn_{0.36}Al_{0.053})は室温1 MPaで水素を吸蔵した。MmNi_{3.99}Co_{0.60}Mn_{0.36}Al_{0.053}の典型的な圧力-組成等温線を図1に示す。

真空熱処理による活性化後、1 MPa、室温(293 K)で1.4 mass%の水素を吸蔵し、圧力を下げると水素を放出して水素放出量は1.4 mass%となる。この値は従来、常圧(0.1 MPa)で利用されてきた合金(解離圧:約0.01 MPa)に比べ1.4倍に増加する。高解離圧水素吸蔵合金の平衡プラトー圧(解離圧)は約0.2 MPaであり、60°Cに加熱しても1 MPa以

* 株式会社榎屋; 1)課長 2)常務執行役員

** 株式会社GF イノベーション取締役社長

*** ケミオ株式会社取締役社長

**** トヨタ自動車株式会社; 1)技範 2)室長

***** 広島大学; 1)博士課程後期1年 2)教授

Power Characteristics Improvement Technology for Nickel Metal Hydride Batteries; Noriyuki Hiramitsu*, Hiroaki Hayashi*, Masahiko Kimbara**, Haruo Sawa***, Haruyuki Nakanishi****, Yasuhiro Takahashi****, Masakuni Yamaguchi***** and Yoshitsugu Kojima***** (*Tsuchiya Co. Ltd., **GF Innovation Ltd., ***Chemio Co. Ltd., ****Toyota Motor Corporation, *****Hiroshima University)

2019年10月31日[doi:10.2320/materia.59.47]

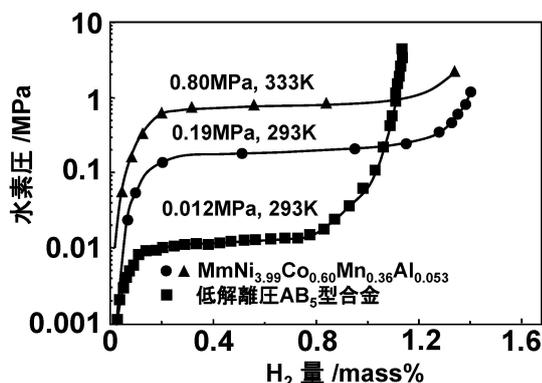


図1 AB₅型水素吸蔵合金の水素圧-組成等温線.

下であった.

van't Hoffプロットから求めた $\text{MmNi}_{3.99}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.36}\text{Al}_{0.053}$ 水素化物の生成熱は -29 kJ/molH_2 となり, その大きさは従来のNi-MH電池に利用されている水素吸蔵合金 (-35 kJ/molH_2) に比べ小さな値を示した.

水素吸蔵合金の解離圧はX線回折測定から求めた単位格子体積が小さいほど高くなり, 従来の報告とその傾向は一致する. 従来のAB₅型水素吸蔵合金の解離圧は0.012 MPaであり, $\text{MmNi}_{3.99}\text{Co}_{0.61}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.27}$ ($\text{La}_{0.803}\text{Ce}_{0.140}\text{Pr}_{0.0148}\text{Nd}_{0.0427}\text{Ni}_{3.99}\text{Co}_{0.61}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.27}$) (解離圧約0.01 MPa) と同程度の解離圧を示した. 低解離圧AB₅型合金中のLaサイトをLa (0.169 nm) に比べ金属半径の小さなCe (0.165 nm), Pr (0.164 nm) やNd (0.164 nm) に一部置換し, Niサイト中でNi (0.115 nm) に比べ金属半径の大きなAl (0.125 nm) の量を下げることで, 解離圧が0.01 MPa から0.19 MPa に上昇するものと考えられる. Co (0.116 nm) は水素化による格子膨張を低減して, 電池のサイクル特性を向上させるために必要である.

4. 電気化学特性

Ni-MH電池の起電力 E_0 は水素吸蔵合金の解離圧力 $P[\text{atm}]$ を用いて次式で計算することができる⁽³⁾.

$$E_0 = 1.35 + \frac{RT}{2F} \ln P = 1.35 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (1)$$

ここで, R は気体定数, $8.314 [\text{J/Kmol}]$, T : 絶対温度 $[\text{K}]$, F : ファラデー定数, $96500 [\text{C/mol}]$, ΔH は標準エンタルピー変化 (生成熱) $[\text{kJ/molH}_2]$, ΔS は標準エントロピー変化 $[\text{J/molK}]$ である. 式(1)より, 圧力が0.1 MPa以上の高解離圧水素吸蔵合金を用いた電池の起電力は従来合金 (解離圧: 0.01 MPa) を用いた場合に比べ0.03 V以上高くなる. また, 低解離圧水素吸蔵合金の生成熱の大きさは高解離圧水素吸蔵合金に比べ大きくなる. 低温下では低解離圧水素吸蔵合金の起電力は高解離圧水素吸蔵合金に比べ大きく低下する.

ハイブリッド電気自動車用密閉形Ni-MH電池の出力密度および入力密度試験方法(JEVSD713)によると, 通電10秒後の放電電圧と放電電流(Cレート)の関係をプロットし, 1.0 V以上で10秒間維持できる最大放電電流が得られる. こ

で, Cレートとは電池に対して放電するときの電流の大きさを表す. 1Cの「C」は電池の容量を放電して1時間で放電終了となる電流値のことである. また電池の放電電圧と放電電流の間には直線関係が成立して, 電流が大きいくほど低下するものとする. JEVSD713に従い電池の出力(パワー) P_w は次式で表される.

$$P_w = \left(\frac{E_0 - 1}{R} \right) \quad (2)$$

ここで R は電池の抵抗を示し, 通電10秒後の放電電圧と放電電流の関係から求めた値である. R は電池容量 Q が大きいくほど小さく, 次式が成立すると仮定できる.

$$R = R_0 e^{-aQ} \quad (3)$$

ここで, a は電極の厚さや合金粒子サイズ等に依存する定数, R_0 は容量がゼロの時の抵抗である. 式(1)~(3)より高解離圧水素吸蔵合金を利用することで起電力(E_0)が向上, 電池容量(Q)が大きいくほど抵抗(R)は低下, 電極厚さが薄く, 水素吸蔵合金の粒径が小さいほど a の値が小さくなり, 出力密度の向上が期待できる.

室温における放電特性を検討した. 図2にNi-MH電池評価セルの概観と概略図を示す.

従来のNi-MH電池と同様, 正極(水酸化ニッケル: 0.21 gをニッケル多孔体に塗布), セパレータ(スルホン化ポリプロピレン不織布), 負極(平衡解離圧0.19 MPaの合金0.2 gをニッケル多孔体に塗布)と電解液(KOH27 mass%, NaOH3 mass%, LiOH1 mass%水溶液)からなる. 比較として, 0.01 MPa合金を塗布した負極(0.2 g)を用いた電池も作製した. 図3に二種類の合金を用いた電池評価セルの1C(50 mA)の電流における放電曲線を示す. 通常のNi-MH電池は正極容量支配であるが, 低解離圧水素吸蔵合金は水素吸蔵量が小さいため, 本実験の少ない合金量では負極容量が足り

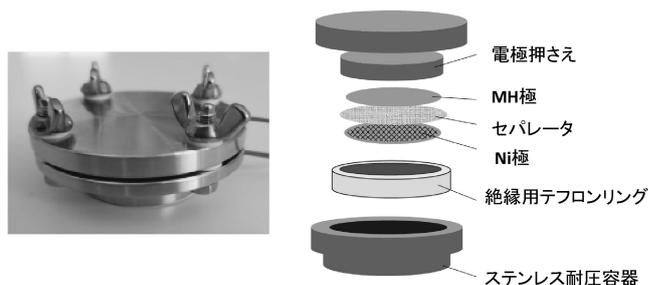


図2 Ni-MH電池評価セル概観と電池構造概略.

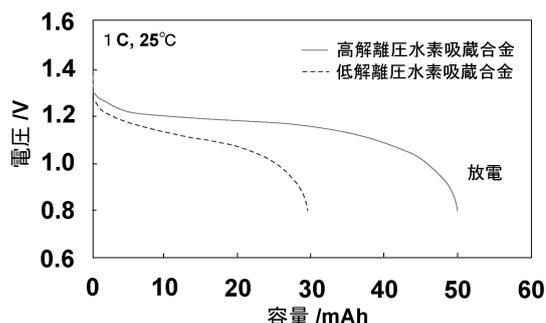


図3 電池評価セルの放電曲線.

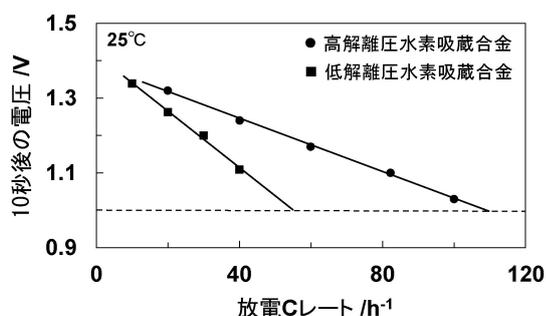


図4 10秒後の放電電圧と放電Cレートの関係.

ず、電池容量が小さくなってしまったと考えられる。それに対して、高解離圧水素吸蔵合金は水素吸蔵量が大きいため、少ない合金量でも負極容量が正極容量(50 mAh)を上回り、正常な正極容量支配が維持できた。

負極、正極ともに活物質(負極：高解離圧水素吸蔵合金もしくは低解離圧水素吸蔵合金、正極：水酸化ニッケル)をニッケル箔(30 μm)へ厚さ30 μmに塗布した電極にした。図4には通電後10秒後の放電電圧と放電電流(Cレート)の関係を示す。

高解離圧水素吸蔵合金を用いたセルの1Vにおける放電Cレートは109Cとなり、低解離圧水素吸蔵合金を用いたセル(55C)に比べ出力は約2倍に向上した。

5. 薄型セル作製とセルスタック出力密度

上記と同様のニッケル箔薄型電極によって電池の基本部分となる薄型セル(図5)を構成し、それを168枚スタックして202Vとした場合についてセルスタック(容器は含まない)の出力密度等を算出した。結果を表1に示す。高解離圧水素吸蔵合金を利用することで、低解離圧水素吸蔵合金を用いた場合に比べセルスタックの出力密度が大幅に向上しており、これにより電池のコンパクト化が可能と考えられる。

6. まとめ

高解離圧水素吸蔵合金を利用することで、Ni-MH電池の体積当たりの出力が大幅に向上し、電池のコンパクト化に寄与する可能性があることがわかった。今後、本技術の研究開発が一層活性化され、利用されることを期待する。

なお電池の設計と試作評価は植屋とGFイノベーション

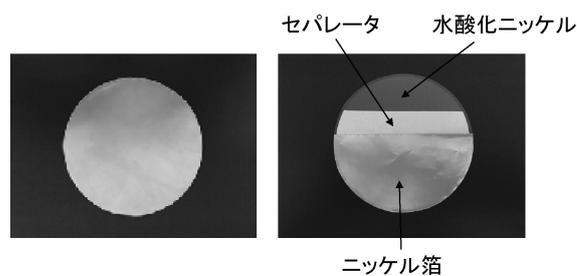


図5 薄型セルの概観.

表1 薄型 Ni-MH セルにより構成したセルスタックの性能。(容器体積は含まない)

性能	高解離圧Ni-MH電池 (計算値)	低解離圧Ni-MH電池 (計算値)
電圧	201.6V	201.6V
容量	1.85Ah	1.85Ah
出力	33.9kW	17.1kW
内容積	3.96L	4.19L
エネルギー密度	94Wh/L	89Wh/L
出力密度	8.6kW/L	4.1kW/L

セルサイズ: 厚さ2.1mm, 直径120mm(高解離圧Ni-MH電池)

が、電極設計はケミオが、高平衡圧(高解離圧)水素吸蔵合金の開発は広島大学、トヨタ自動車を担当した。

特許

Ni-MH電池の改良に関する特許を6件出願その内下記4件が公開。

- (1) 高圧型水素化物二次電池, 特開2018-045942
- (2) アルカリ二次電池, 特開2018-147626
- (3) 蓄電装置, 特開2019-050103
- (4) アルカリ二次電池, 特開2019-125472

文 献

- (1) 井口隆明, 落合誠二郎, 小園 卓, 新田和司, 阿部泰之, 河野健次: ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 EH5, GS Yuasa Technical Report, **11** (2014), 24-30.
- (2) 森下真也, 近藤康仁, 大矢 豊, 砥綿真一, 阿部勝司: 日本化学会誌, No. 6(1999), 369-373.
- (3) H. Uesato, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima: International Journal of Hydrogen Energy, **44** (2019), 4263-4270.
- (4) 山口匡訓, 上里裕紀, 宮岡裕樹, 小島由継: ニッケル水素化物電池用の高容量 AB₅ 型水素吸蔵合金開発, 日本金属学会秋期大会講演概要(2019).