



Studies on high-power and rare-metal-free nickel-metal hydride batteries for industrial applications

Nishimura, Kazuya

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2015-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6097号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006097>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 西村 和也 _____

専 攻 _____ 応用化学 _____

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Studies on high-power and rare-metal-free nickel-metal hydride batteries for industrial applications

産業用ニッケル水素電池の高出力化とレアメタルフリー化に関する研究

指導教員 _____ 境 哲男 _____

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

ニッケル水素電池はその長寿命、高出力、安全性によって小型電子機器用電源からハイブリッド自動車まで広く普及してきた。現在、この電池は、鉄道車両の省エネルギー化や風力や太陽光発電などの負荷平準化や電力貯蔵用といった大規模産業分野への適用も検討されており、さらなる高性能化および低コスト化が必要と考えられる。

本論文では、産業用途向けの大型電池に適した新規電池構造の開発について述べる。また、低コスト化や電池性能の長期安定性を実現するため、レアメタルを使用しない正極・負極の開発について述べる。さらに、出力特性を飛躍的に向上したファイバー型電極の開発について述べる。

第一章

第一章では二次電池の歴史や用途、ニッケル水素電池の原理、本研究の課題と目的について述べる。

ニッケル水素 (Ni-MH) 電池は1990年に日本で発売され、小型電子機器やハイブリッド自動車用に広く普及している。この電池はNi-Cd電池の2倍の体積エネルギー密度を示し、高出力、長寿命で環境負荷も少ない。さらに水溶液系の電解液を用いているので安全性が高いことから、鉄道の省エネや風力や太陽光発電などの負荷平準化や電力貯蔵などの産業用大型電池としての展開が期待されている。しかしながらこれら産業用途で運用するためには、さらなる長寿命化、高出力化、低コスト化が課題と考えられる。特にコバルトは、正極活物質である水酸化ニッケルの導電助剤として、さらに負極用酸素吸蔵合金のサイクル特性向上剤として、それぞれ必須元素として添加されており、その価格高騰はNi-MH電池のコストへの大きな影響を与えてきた。さらに、コバルトを含むことでNi-MH電池は自己放電増大や過放電耐久性の低下などの要因であることが知られており、大型電池への適用には懸念材料であった。今後、産業用に広く普及させるため、ニッケル水素電池のコバルトフリー化のための技術開発を行った。

第二章 高出力化、長寿命に適した電池設計

第二章では、産業分野への適用を想定した長寿命で高容量なNi(OH)₂電極の開発および大型電池に適した電池構造の開発について述べる。さらに、これら技術の適用によって得た大型ニッケル水素電池の実証試験について述べる。

2-1 長寿命、高容量Ni(OH)₂電極の開発

電池は電解液を介して正極と負極の間で充放電反応するが、長期的には電解液枯渇 (ドライアウト) により劣化してしまう。したがって、産業用電池の長寿命化のためには、ドライアウト防止が必須であり、電解液量を従来よりも増大した仕様とするのが好ましい。しかし、電解液量が増大すると、活物質の脱落といった問題が発生するため、電極そのものの構造も改める必要がある。

そこで、従来のペースト式電極で問題となる電解液中への活物質の脱落を防止するため、新しい電極構造を提案した。活物質を導電助剤とバインダと共に造粒し、これを2枚の発泡状ニッケルで挟んでホットプレス処理した電極である。得られた電極の容量は54mAh/cm²であり、従来のペースト式(36mAh/cm²)よりも1.5倍高い容量が得られた。さらに、この電極を用いて2000サイクルの長寿命化を達成した。

2-2 高出力化、大型化に適した電池構造の開発

一般の電池構造では、電極に集電タブを溶接しさらに集電タブを電池ケースに溶接して集電をとっているため集電のために余分な抵抗が存在している。特に大電流での充放電では抵抗成分による発熱も加わるので、大型電池には適さない構造である。

そこで、集電タブを溶接しない構造として、電極を集電体に直接圧密させて集電する構造を考案し、以降、ギガセル構造と呼称する。この集電構造を用いた試験電池について、1Ah級単セル、さらには電池容量をスケールアップし、140Ah級および1200Ah級の試験電池を作製して試験を行った。その結果、内部抵抗は容量によって変化せず、ほぼ一定値を保持することが可能であり、ギガセル構造は大型化と高出力化を両立させる新しい電池構造であることを実証した。

2-3 産業用大型ニッケル水素電池の開発

ギガセル構造の大型電池を用い、鉄道車両の電池駆動、鉄道変電所用省エネデバイス、太陽光・風力発電の負荷平準化・電力貯蔵などの実証試験を実施し、大きな効果があることを確認した。

第三章 ニッケル水素電池のレアメタルフリー化

従来のNi-MH電池はレアメタルを多量に用いるため、産業用途への普及実現にはこれらの安価・安定供給が問題である。中でも正極・負極両方の必須元素とされてきたコバルトに注目し、これを除去したコバルトフリー電極およびコバルトフリー電池の開発について本章で述べる。

3-1 負極合金およびニッケル正極のレアメタルフリー化

一般的にNi-MH電池用負極活物質としては、AB₅型合金 (A=La, Ceなど、B=Ni, Co, Mnなど) が用いられている。この合金では、微粉化抑制のためコバルトを10%程度含有している。このコバルトは合金コストの半分以上を占めており、自己放電の要因にもなっているため、合金のコバルトフリー化は大きな課題の一つである。

そこで、コバルトフリーであるAB₄型合金 (A=La, Mgなど、B=Ni, Alなど) を開発した。リートベルト解析から、この合金はA₄B₁₉型合金の積層構造を主相とした多相合金であることがわかった。密閉型電池を構成して特性確認したところ、従来型AB₅合金と比べて活性化が早く、高出力であり、かつ数百サイクルを経ても自己放電が

少ないことがわかった。また、サイクル寿命に関しても従来合金を用いた場合とほぼ同等であった。

次に、水酸化ニッケル正極については、水酸化ニッケルは電子伝導性が乏しいため、電子導電性を有するオキシ水酸化コバルトなど(10%程度)で表面コートすることが広く行われている。しかしながら、過放電時においてオキシ水酸化コバルトはコバルト金属にまで還元されて導電性ネットワークが損なわれるという問題があった。

そこで、耐酸化性カーボン粉末を開発し、流動層コーティングの手法によって水酸化ニッケル表面にカーボンをコートした。このカーボンは2000℃の熱処理によって耐酸化性を向上させてあり、充放電を繰り返しても容量低下しにくい。この開発したカーボンコート水酸化ニッケル正極は、従来のコバルトコート水酸化ニッケルと同等のサイクル特性があり、0Vまで過放電しても電極は劣化しないことを確認した。

3-2 レアメタルフリー電池の大型化

3-1節で述べたコバルトフリー正極および負極を用いてギガセル構造を有する大型電池を作製した。この電池は1Ahクラスの電池では2000サイクルの充放電が可能であるうえ、200Ahまで大型化しても2C (=410A) 放電で95%以上の高いAh効率と1.2Vの高電圧を保持していた。コバルトフリーとした正極と負極を用いても、大容量化と高出力化の両立が可能であることが実証できた。

第四章 ファイバー型ニッケル正極に関する研究

第四章では、高出力化と長寿命化を実現できる究極の電極構造として、カーボンファイバーを集電基材として用いた新規水酸化ニッケル正極を開発し、その性能実証を行った。

4-1 ファイバー化による高出力化・レアメタルフリー化

将来の産業用電池にはさらなる高出力化特性の向上が要求される。これに応じるため、カーボンファイバーを集電基材としたファイバー状電極を開発した。このファイバー電極は、カーボンファイバー上に水酸化ニッケルを電解析出させることで、従来電極と比べて20倍もの高出力化が可能となった。さらに、電極表面の導電性処理や結着剤としてのバインダーも不要となることで、これらに起因するサイクル劣化要因が排除でき、1C充放電で2000サイクル以上の長寿命化を実現した。

4-2 ファイバー正極における α/γ 層変化の構造解析と長寿命化

従来のニッケル正極は一般に β -Ni(OH)₂と β -NiOOHの1電子反応(Ni:2価/3価)を利用して充放電を行っている。一方、 α -Ni(OH)₂- γ -NiOOHの反応では、1.5電子反応(Ni:2価/3.5価)を利用してより高容量な正極を得ることが可能ではあるが、活物質の体積変化が大きいため、サイクル寿命が短く、実用化には至っていない。

(氏名：西村 和也 NO. 4)

そこで、本研究では、ファイバー型電極とすることにより、膨張収縮による剥離劣化が抑えられ、長寿命化が可能であることを実証した。また、放射光を用いた構造解析で α 水酸化ニッケルと γ オキシ水酸化ニッケルの構造変化と体積変化を詳細に解析した。

4-3 ファイバー電極製造技術の確立と電池の大型化

ファイバー電極の量産化を目的として、ファイバー電極を連続的に製造する技術を開発した。これら電極を用いて1Ahクラスのニッケル水素電池を試作し、性能実証を行った。円筒型密閉電池においてファイバー型電極を用いると従来発泡ニッケル型電極と比べて高出力化できることを実証した。また、電池構造をギガセル型にすることで、集電タブ方式よりも高出力な電池であることを実証した。

第五章 まとめ

第五章では、本研究にて得られた成果をまとめた。

- (1) 大型化と高出力化を同時に両立できる新しい電池構造であるギガセル構造を開発した。
- (2) コバルトフリー化した正極および負極を開発し、ニッケル水素電池の高出力化、長寿命化、微小短絡低減、自己放電低減、耐過放電特性向上、低コスト化を図ることに成功した。
- (3) カーボンファイバーを集電基材として用いたファイバー型正極を開発し、飛躍的な高出力化で長寿命化を実現した。

本研究では、産業用大型ニッケル水素電池に適した電池構造の提案、正極・負極のコバルトフリー化技術の開発、高出力化と長寿命を追求したファイバー型正極の開発などを行い、電池を試作しての性能実証を行ったものである。これらの成果は産業用大型電池の実用化に大きく貢献できるものと期待される。

氏名	西村 和也		
論文題目	Studies on high-power and rare-metal-free nickel-metal hydride batteries for industrial applications (産業用ニッケル水素電池の高出力化とレアメタルフリー化に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	境 哲男
	副査	教授	水畑 穰
	副査	教授	徐 強
概要	<p>本論文では、産業用途向けの大型ニッケル水素電池に適した新規電池構造の開発、レアメタルであるコバルトを使用しない低コスト化正極及び負極の開発、さらには飛躍的な高出力化や長寿命化を図った新規ファイバー型電極の開発を行い、基礎的な機構解明を行うとともに、電池システムでの性能実証を行ったものである。</p> <p>第1章では、二次電池の歴史や用途、ニッケル水素電池の原理、本研究の課題と目的について述べた。</p> <p>ニッケル水素(Ni-MH)電池は、高エネルギー密度で、高出力、長寿命で、安全性も高いことから、鉄道システムの省エネ化や、風力や太陽光発電などの負荷平準化・電力貯蔵など、産業用大型電池としての利用が検討されている。ただ、本格的な実用化のためには、さらなる長寿命化、高出力化、低コスト化が求められている。特にコバルトは、正極活物質である水酸化ニッケルの導電助剤として、さらに負極水素吸蔵合金のサイクル特性向上のための添加元素として利用され、電池の価格形成に大きな影響を与えてきた。また、添加されたコバルトは、電池の自己放電や過放電耐久性の低下などの要因の1つともなっている。そこで、本研究では、産業用途での利用を促進するため、コバルトフリー化と更なる高性能化のための研究開発を行い、大型電池で性能実証した。</p> <p>第2章では、産業分野へ適用可能な水酸化ニッケル正極の開発と大型化に適した電池構造の開発、大型電池での実証試験について述べた。</p> <p>産業用電池は、長期的には電解液枯渇(ドライアウト)により劣化してしまうので、電解液量を従来よりも増大した仕様とするのが好ましいが、従来電極では活物質の脱落といった問題がある。そこで、活物質を導電助剤とバインダと共に造粒し、これを発泡状ニッケルで挟んでホットプレス処理することで、活物質が脱落しにくい電極を開発し、従来電極の1.5倍の面積容量密度と、2000サイクル以上の寿命を実現した。</p> <p>また、従来電池では、電極に集電タブを溶接し、さらに集電タブを電池ケースに溶接しているため集電部分において余分な抵抗が発生し、大電流充放電時にはこの抵抗による発熱が大きくなる。そこで、集電タブを溶接しないで、電極を集電体に直接圧密させて集電する構造(ギガセル構造)を開発した。このギガセル構造の1Ah級単セル、さらには140Ah級および1200Ah級の電池を作製・評価したところ、内部抵抗は電池サイズに依存しないで一定値を示し、大型化に適した構造であることを実証した。</p> <p>この大型電池を用いて、鉄道車両の電池駆動、鉄道変電所用省エネデバイス、太陽光・風力発電の負荷平準化・電力貯蔵などで実証試験を実施した。</p>		

氏名 西村 和也

第3章では、正極・負極両方の必須元素とされてきたコバルトを除去した電極および電池の開発について述べた。

従来の負極には、 AB_5 型合金 ($A=La, Ce$ など、 $B=Ni, Co, Mn$ など) が用いられ、微粉化抑制と長寿命化のためコバルトを10%程度含有していることから、合金コストの増大要因となっていた。また、合金から溶出したコバルトが、自己放電の要因にもなっていた。そこで、コバルトフリー化しても長寿命化が可能な $AB_{4.1}$ 型合金 ($A=La, Mg$ など、 $B=Ni, Al$ など)を開発し、放射光を用いての構造解析したところ A_5B_{19} 型を主相とした多相積層合金であることが分かった。密閉型電池で特性確認したところ、従来型 AB_5 合金と比べて活性化が早く、より高出力であり、かつ数百サイクルを経ても自己放電が少ないことが分かった。

従来の水酸化ニッケル正極では、電子導電性を有するオキシ水酸化コバルト(10%程度)で表面コートしているが、過放電時においてオキシ水酸化コバルトがコバルト金属にまで還元されて導電性ネットワークが損なわれるという課題がある。そこで、アルカリ電解液中でも酸化しにくい耐酸化性カーボン粉末を開発し、これを流動層コーティングの手法によって水酸化ニッケル表面にコートする技術を開発したところ、従来と同等のサイクル特性を維持しながら、0Vまで過放電しても電極劣化しないことを実証した。コバルトフリー化した1Ahクラスの電池では、2000サイクル以上の寿命を実証し、また、200Ahクラスの電池では、2C率(=410A)放電で95%以上の高い充放電効率を実現した。

第4章では、高出力化と長寿命化を実現可能な新規ファイバー型ニッケル正極の開発について述べた。

さらなる高出力化と長寿命化に対応するため、カーボンファイバー上に水酸化ニッケルを電解析出させたファイバー型ニッケル正極を開発した。この電極では、従来電極で必要とされた表面導電性処理や有機バインダも不要となり、1C充放電で2000サイクル以上の長寿命化も実現できた。

従来のニッケル正極は一般に $\beta-Ni(OH)_2$ と $\beta-NiOOH$ の1電子反応($Ni:2$ 価/3価)を利用して充放電を行っている。一方、 $\alpha-Ni(OH)_2/\gamma-NiOOH$ の反応では、1.5電子反応($Ni:2$ 価/3.5価)を利用してより高容量な正極を得ることが可能ではあるが、活物質の体積変化が大きく、寿命が短くなる課題があった。ファイバー型ニッケル正極では、膨張収縮による剥離劣化が抑えられ、高容量化と長寿命化の両立が可能となった。

量産化のために、カーボンファイバーに連続的に水酸化ニッケルを電解析出する装置を開発し、1Ahクラスの電池を試作したところ、従来に比べてより高出力化できることを実証した。

第5章では、本研究で得られた成果を総括した。

- (1) 大型化と高出力化を同時に両立できる新しい電池構造であるギガセル構造を開発した。
- (2) コバルトフリー化した正極および負極を開発し、ニッケル水素電池の高出力化、長寿命化、微小短絡低減、自己放電低減、耐過放電特性向上、低コスト化を図ることに成功した。
- (3) カーボンファイバーを集電基材として用いたファイバー型ニッケル正極を開発し、飛躍的な高出力化と長寿命化を実現した。

本研究では、産業用大型ニッケル水素電池に適した電池構造の開発、正極・負極のコバルトフリー化技術の開発、高出力化と長寿命を追求したファイバー型正極の開発を行い、大型電池を試作しての性能実証を行ったものである。これらの成果はニッケル水素電池の学術的な進展と、産業用大型電池の実用化に大きく貢献する重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科論文評価基準を満たしており、学位申請者 西村 和也 は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。