

高分子ヒドロゲル電解質を用いる新規な ニッケル-水素電池の開発

Development of New Nickel-Metal Hydride Battery with Polymer Hydrogel Electrolyte

岩倉千秋*

Chiaki Iwakura

Abstract

Alkaline polymer gel electrolyte, named "polymer hydrogel electrolyte", was prepared from potassium salt of crosslinked poly(acrylic acid) and KOH aqueous solution in order to investigate its applicability to alkaline secondary batteries such as nickel/metal hydride (Ni/MH) battery. The polymer hydrogel electrolyte was found to have high ionic conductivity, a wide potential window, and high oxygen permeation rate, almost comparable to the KOH aqueous solution. The electrolyte creepage along the metal surface was greatly suppressed by using the polymer hydrogel electrolyte, due to its high water-holding capacity. An experimental Ni/MH cell was assembled using the polymer hydrogel electrolyte, and its electrochemical characteristics were tested. A similar type of Ni/MH cell was also assembled using a 6 or 7.3 M KOH aqueous solution for comparison. The former cell showed good charge-discharge cycle performance and high-rate capability, almost comparable to the latter cell. The former cell was also found to exhibit much higher capacity retention than the latter cell, partly due to the low solubility or low diffusion rate of dissolved electrode materials in the polymer hydrogel electrolyte. Thus the polymer hydrogel electrolyte developed in this work seems to have potential applicability to alkaline secondary batteries.

1 はじめに

ニッケル-水素 (Ni/MH) 電池は高容量でクリーンな二次電池であり、現在、ハイテク電子機器からハイブリッド車に至るまで幅広く実用されている。このような電池には更なる高エネルギー密度化、高率充放電特性の改善、使用環境温度範囲の拡大、低コスト化

などが求められている。また、今後の高度情報化社会に対応するために、薄形、軽量、形状柔軟性、多機能化などの特長を兼ね備えた全固体形電池の実現も望まれている。

筆者らは、上記のような要求に沿った新規な Ni/MH 電池の開発を目指して様々な研究を進めているが、本稿では電解液のゲル化を試みた結果について述べる。

現在の Ni/MH 電池には KOH を主成分とするアル

* 大阪府立大学大学院工学研究科 教授

カリ水溶液が用いられているが、このような電解液をゲル化させる材料として高吸水性高分子に着目した。とくに、代表的な高吸水性高分子である架橋型ポリアクリル酸塩は、高吸水性のみならず、高保水性、高ゲル化力、耐アルカリ性も有しており、しかも安価である。そこで、高分子ヒドロゲル電解質のNi/MH電池への適用性を明らかにする目的で、架橋型ポリアクリル酸カリウムを用いてKOH水溶液をゲル化させることにより高分子ヒドロゲル電解質を作製し、その特性評価をおこなうとともに、高分子ヒドロゲル電解質を用いた試験用のNi/MH電池を組み立て、種々の条件下で電池特性の評価をおこなった。

2 高分子ヒドロゲル電解質の作製と特性評価

2.1 電解質の作製

高分子ヒドロゲル電解質は、架橋型ポリアクリル酸カリウムの粉末(Aldrich #43532-5)と種々の濃度のKOH水溶液を混合してアルカリ性ヒドロゲルを生成させ、室温で70時間以上熟成させた後、減圧下で気泡を除去することによって作製し、密閉容器内に保存した。この高分子ヒドロゲル電解質はゼリー状で粘性を有する。

2.2 イオン伝導性

ACインピーダンス法で測定した高分子ヒドロゲル電解質およびKOH水溶液の電気伝導率とKOH濃度の関係を図1に示す。これから、高分子ヒドロゲル電解質はKOH水溶液に近い非常に高い電気伝導

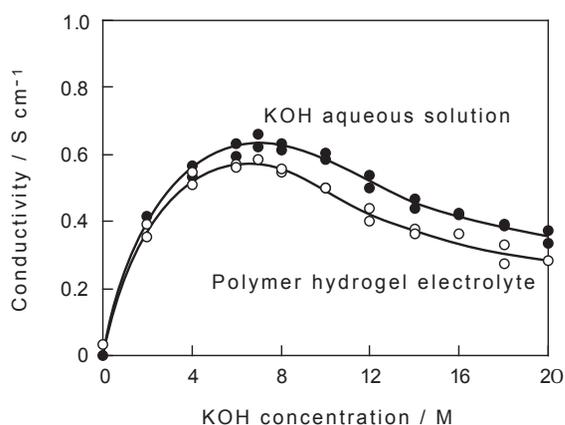


図1 25 °Cにおける電解質の電気伝導率に及ぼすKOH濃度の影響

Fig. 1 Effects of KOH concentration on the conductivity of the electrolyte at 25 °C.

率を示し、6～8 MのKOH濃度範囲で電気伝導率が最大となることがわかる。イオン伝導の活性化エネルギーも両電解質中でほとんど同じ(前者:13.7 kJ mol⁻¹, 後者:13.4 kJ mol⁻¹)であった。6 M KOH水溶液を用いた高分子ヒドロゲル電解質中の高分子の含有率を0から11 wt%まで増大させると、電気伝導率は0.7から0.5 S cm⁻¹までわずかに低下したが、非常に高い値を維持することがわかった。このような高分子ヒドロゲル電解質の高い電気伝導性は高分子の高い吸水性や保水性によると考えられる。

また、水酸化物イオン(OH⁻)の輸率をHittorfの方法で測定した結果、6 M KOH水溶液を用いた高分子ヒドロゲル電解質において0.85、6 M KOH水溶液において0.72であったことから、いずれの電解質中においてもイオン移動度の大きいOH⁻イオンが主にイオン伝導を担っていることが明らかとなった。

2.3 電極/電解質界面

高分子ヒドロゲル電解質および6 M KOH水溶液中で白金電極を用いてサイクリックボルタンメトリーをおこなった。その結果、両電解質中におけるサイクリックボルタモグラムには、よく知られている白金電極上での水素発生、水素の吸着と脱着、白金表面酸化物の生成と還元および酸素発生に基づく反応電流が見られるものの、広い電位範囲(-1.0 V ~ +0.6 V vs. Hg/HgO)で高分子の分解に起因する反応電流は認められず、この高分子ヒドロゲル電解質が電気化学的に安定であることがわかった。さらに、水素吸蔵合金負極のACインピーダンススペクトルならびにニッケル正極のサイクリックボルタモグラムを測定した結果、高分子ヒドロゲル電解質/電極界面での電荷移動反応はKOH水溶液の場合と同様に円滑に進むことが明らかになった。

2.4 酸素透過速度

密閉形Ni/MH電池では、過充電時にニッケル正極で発生する酸素が電解質中を透過し、負極で金属水素化合物と反応して消費されることにより、内圧や電解質組成の調整がおこなわれる。そこで、白金網陽極と白金板作用電極の間に種々の厚さの電解質を入れ、白金板陰極を用いて水の電気分解をおこなうことにより白金網陽極で発生させた酸素が電解質を透過して白金作用電極上で還元されるように工夫されたセルを組み立てた。そして、白金網陽極で酸素が発生してから白金板作用電極(酸素還元電位に設定)上で還元され、カソード還元電流として検出されるまでの時間を測定することにより酸素の透過速度を評価した。その結果、

電解質の厚さが2 mm 以下では KOH 水溶液と高分子ヒドロゲル電解質には酸素透過速度の差はほとんど見られなかった。また、いずれの場合にも、通常のセパレータの厚さ(100 ~ 150 μm)程度では酸素透過速度が非常に速いことがわかった。これらの結果から、Ni/MH 電池において良好な高率充電性能が期待できる。

2.5 電解質のクリープ特性

電池の集電体や電池内面におけるアルカリ電解液のクリープは、液漏れによる電解質の損失や電子機器の腐食などを招く恐れがあり、その防止は重要な課題である。そこで、銅棒に対する高分子ヒドロゲル電解質と KOH 水溶液のクリープ特性を、指示薬(エリオクロームブラック-T)で着色した両電解質のメニスカスの上昇を観察することによって調べた。その結果、**図2**に示すように、KOH 水溶液ではメニスカスの迅速な上昇が認められたのに対し、高分子ヒドロゲル電解質ではメニスカスの上昇はごくわずかであった。

また、電解質に接触した金属棒が負に分極されるとメニスカス上部の電解質の薄層内で酸素還元反応が起こることが知られている。このとき生じる OH^- イオンの濃度勾配が駆動力となり、電解液がニッケル棒を伝って上昇するので、ぬれの面積が増大すると酸素の還元電流も大きくなる。そのため、この酸素還元電流がクリープの指標となりうる。そこで、ニッケル棒を定電位回路の試料極とし、その底面をそれぞれの電解質に接触させて $-0.9 \text{ V vs. Hg/HgO}$ の電位に保ち、

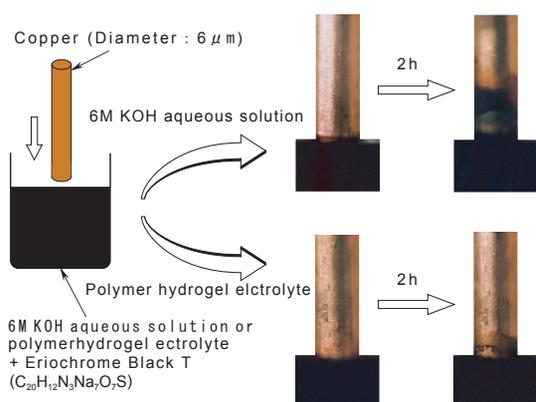


図2 電解質のクリープ特性

Fig. 2 Creepage characteristics of the electrolytes.

酸素還元電流の時間変化を測定した。その結果、**図3**に示すように、6 M KOH 水溶液中ではメニスカスの上昇に伴う電流の顕著な上昇が認められたのに対して、高分子ヒドロゲル電解質の場合は電流の上昇も、したがってメニスカスの上昇もごくわずかであった。このような高分子ヒドロゲル電解質の優れたクリープ特性は、その高い保水性によると考えられる。

3 高分子ヒドロゲル電解質を用いるニッケル-水素電池の組立と特性評価

3.1 ニッケル-水素電池の組立

アーク融解によって作製した $\text{MmNi}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ 合金の粉末を Ni 粉末と混合し、発泡ニッケルの基体に充填してペースト形負極を作製した。正極には既製の焼結式ニッケル正極板を用いた。高分子ヒドロゲル電解質(および 7.3 M KOH 水溶液)を含浸させたスルホン化ポリプロピレン製不織布のセパレータ(厚さ 120 μm)で包んだ1枚の正極を2枚の負極で挟み、正極規制とした薄形の Ni/MH 電池を組み立てた。試験電池の構成を**図4**に示す。比較のために、7.3 M KOH 水溶液を用いた同じ構造の電池も組み立てた。

3.2 充放電特性

以下で述べる通常の充放電試験では、145 mA $g[\text{Ni}(\text{OH})_2]^{-1}$ で144分の充電、10分間の休止、同電流密度でセル電圧 0.9 V までの放電を行い、これを繰り返した。**図5**に示すように、高分子ヒドロゲル電解質

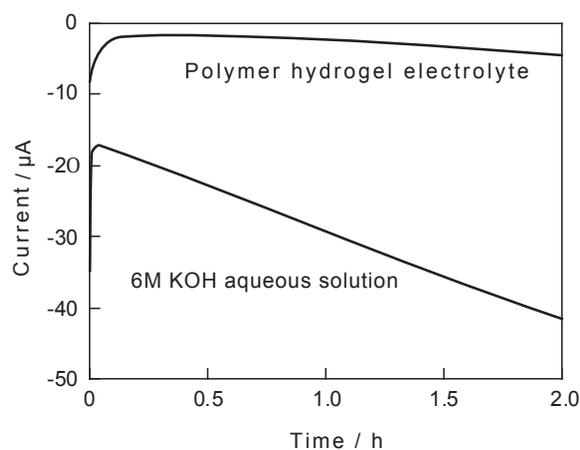


図3 25 °Cの電解質中における $-0.9 \text{ V vs. Hg/HgO}$ での酸素還元電流の経時変化。

Fig. 3 Time course of current for oxygen reduction at $-0.9 \text{ V vs. Hg/HgO}$ in the electrolytes at 25 °C .

を用いた場合にも KOH 水溶液を用いた場合と同様に良好な充放電曲線が得られた。また、高分子ヒドロゲル電解質を用いた Ni/MH 電池では、種々の温度 (-10℃ ~ 50℃) で充放電サイクルを繰り返した場合も、電極 / 電解質界面における円滑な充放電反応が維持され、電解質は充放電サイクルに耐えうる良好な電気化学的安定性を有することがわかった。25℃における充放電サイクル特性を図6に示す。

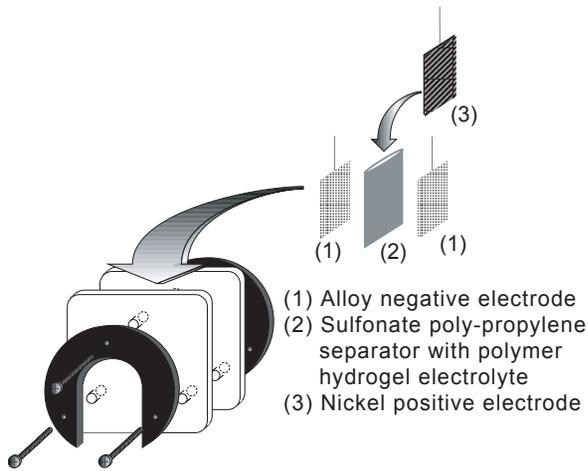


図4 高分子ヒドロゲル電解質を用いる実験用 Ni/MH 電池の組立

Fig. 4 Experimental cell assembly for the polymer hydrogel electrolyte-based Ni/MH battery.

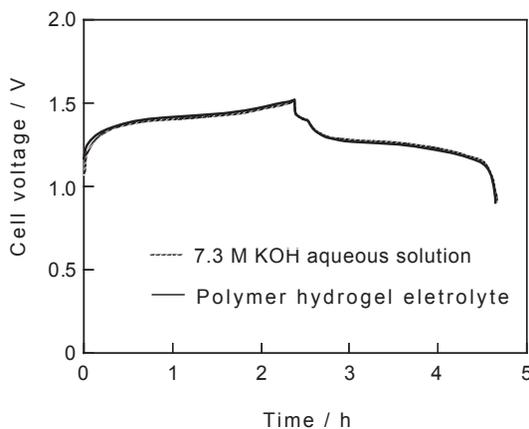


図5 25℃における Ni/MH 電池の典型的な充放電曲線 (10 サイクル目)

Fig. 5 Typical charge-discharge curves (10th cycle) of the Ni/MH cells at 25 °C.

3.3 高率放電特性

Ni/MH 電池の高率充電性能 (HRC) および高率放電性能 (HRD) をそれぞれ図7および図8に示す。HRC および HRD は電流密度が増大するにつれて低下したが、たとえば 1500 mA g[Ni(OH)₂]⁻¹ において HRC は約 90%, HRD は約 70% 保持されている。また、高分子ヒドロゲル電解質は KOH 水溶液とほぼ同等の高率充放電特性を示し、高分子ヒドロゲル電解質も急速充電、急速放電に耐えうる電解質であることがわかる。

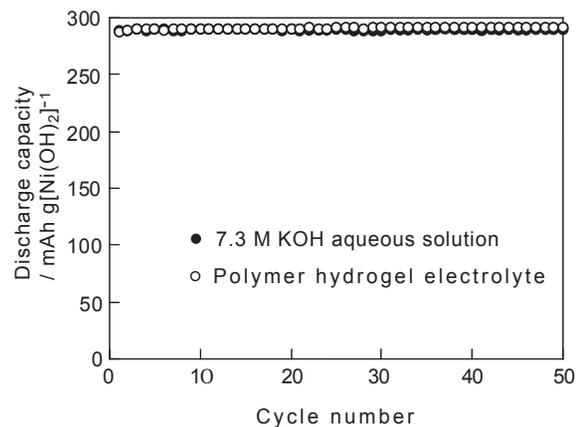


図6 25℃における Ni/MH 電池のサイクル特性

Fig. 6 Discharge capacity as a function of cycle number for the Ni/MH cells at 25 °C.

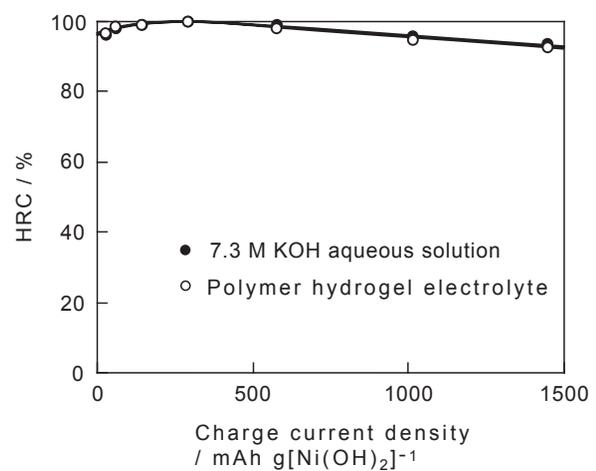


図7 25℃における Ni/MH 電池の高率充電能 (HRC).

Fig. 7 High-rate chargeability (HRC) for the Ni/MH cells at 25 °C.

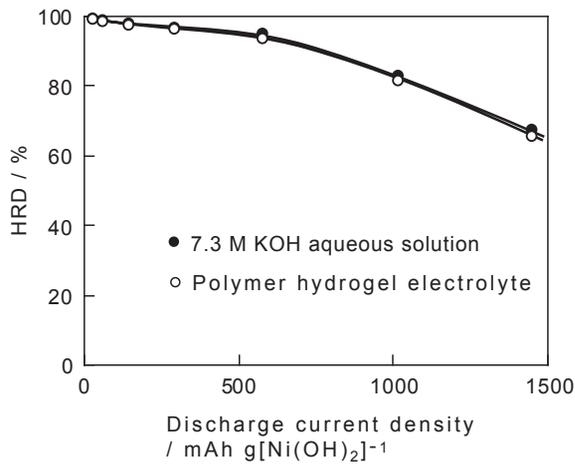


図8 25 °CにおけるNi/MH電池の高率放電能 (HRD)

Fig. 8 High-rate dischargeability (HRD) for the Ni/MH cells at 25 °C.

3.4 容量保持特性

室温でのNi/MH電池の容量保持特性を図9に示す。また、種々の温度における容量保持特性を図10に示す。これらの図から、広い温度範囲において高分子ヒドロゲル電解質を用いたNi/MH電池がKOH水溶液を用いた電池より高い容量保持特性を示すことがわかる。特に注目されるのは、高温になるにつれてその差が顕著となっていることである。55 °Cにおいて10日間保存した後のNi/MH電池の放電曲線を保存前の曲線とともに図11に示す。これから明らかなように、高分子ヒドロゲル電解質を用いた電池の保存後の放電容量がKOH水溶液の場合よりずっと大きく、また、保存後に再充電を行ったときの高分子ヒドロゲル電解質を用いた電池の容量の回復が非常に大きいことがわかる。以上のように、高分子ヒドロゲル電解質を用いたNi/MH電池の方がKOH水溶液を用いた場合に比べて高い容量が保持される。この現象は、別途おこなった種々の実験結果から、高分子ヒドロゲル電解質を用いた場合の方が電極表面組成の変化、溶解金属イオン種の拡散、電解質のドライアウトなどが起こりにくいことに起因するものと考えられた。

高分子ヒドロゲル電解質を用いたNi/MH電池の保存特性が、KOH水溶液を用いた電池より優れていることは負極規制Ni/MH電池においても認められた。このような電池の負極の表面を保存後に分析した結果、AlおよびMnの溶出量がKOH溶液より高分子ヒドロゲル電解質を用いた場合の方が少ないことがわ

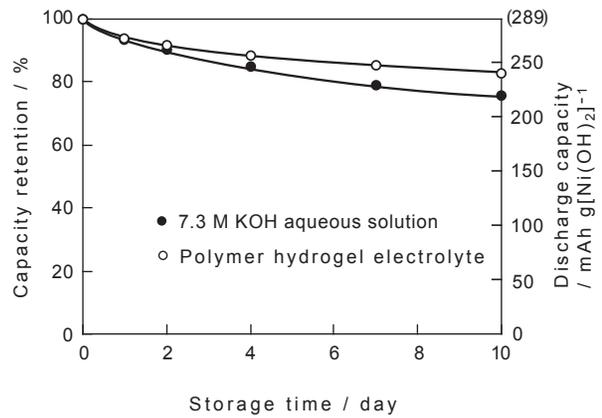


図9 25 °CにおけるNi/MH電池の容量保持特性

Fig. 9 Capacity retention characteristics of the Ni/MH cells at 25 °C.

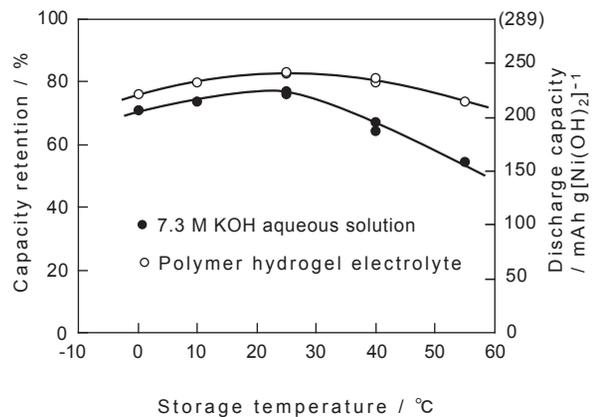


図10 種々の温度におけるNi/MH電池の容量保持特性 保存時間：10日間

Fig. 10 Capacity retention characteristics of the Ni/MH cells at various temperatures. Storage time : 10 days.

かった。また、例えば、図12に示すように、充放電(30サイクル)後の電解質を分析した結果、負極から溶出したAlイオン種がKOH溶液中では、はるか沖合い(正極近傍)にも多量に存在するのに対して、高分子ヒドロゲル電解質を用いた場合にはAlイオン種は負極/電解質界面にだけ多量に存在しAlイオン種の拡散が高分子ヒドロゲル電解質中で著しく抑制されていることもわかっている。さらに、電解質のドライアウトの一因ともなる水の蒸発が、高分子ヒドロゲル

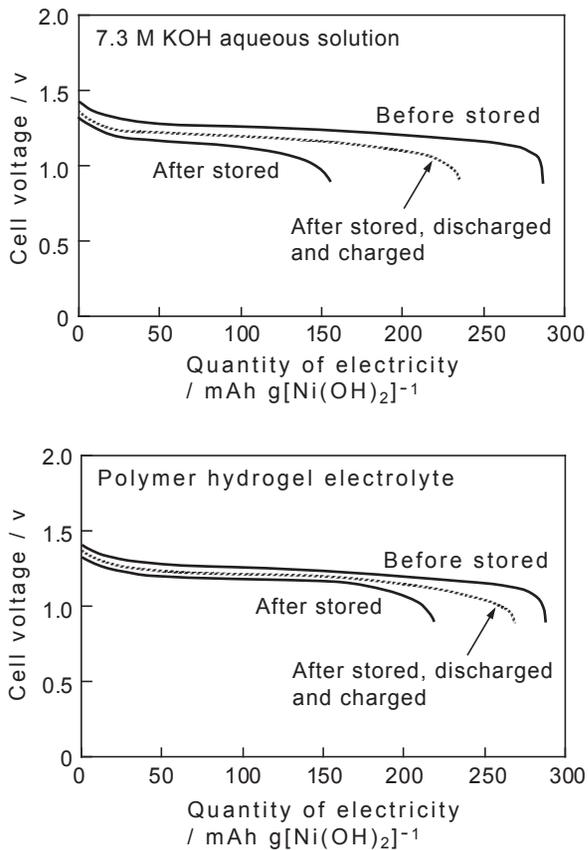


図 11 25 °C における Ni/MH 電池の典型的な放電曲線 保存条件 : 55 °C, 10 日間

Fig. 11 Typical discharge curves of the Ni/MH cells at 25 °C. Storage condition : 55 °C, 10 days.

の方が KOH 水溶液より著しく抑制されることが熱分析からも明らかになった。これらは高分子ヒドロゲルの高い保水性に起因するものである。

4 おわりに

以上、本研究において、高吸水性高分子である架橋型ポリアクリル酸カリウムと KOH 水溶液を用いて作製した高分子ヒドロゲル電解質は、KOH 水溶液に近い非常に高い電気伝導率 (約 0.6 S cm^{-1})、水溶液とほぼ同等の酸素透過速度、水溶液より優れたクリープ特性、水溶液と同等の広い電位窓、安定な電極/電解質界面などの特性を有することが明らかになった。高分子ヒドロゲル電解質は、本稿で述べた Ni/MH 電池のほか、Ni/Zn 電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池など各種電池の電解質として適用が可能であり、薄形、軽量、形状柔軟性などの特長を有する新規なエネ

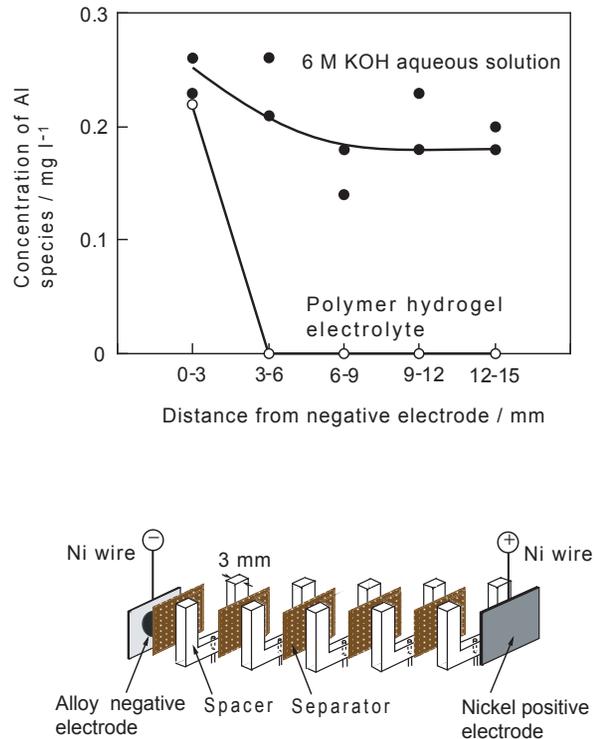


図 12 30 充放電サイクル後の電解質中における溶解した Al 種の分布

Fig. 12 Distribution of dissolved Al species in the electrolytes after 30 charge-discharge cycles.

ルギー変換デバイスを構築することが可能であると期待される。現在、種々の高分子ヒドロゲル電解質を電池やキャパシタなどへ広く応用展開中である。

謝辞

本稿で述べた研究は、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「イオニクス素子」をはじめとする種々の研究助成金等により、筆者の研究室の井上博史助教授、古川直治講師、野原慎士助手、多くの院生・学生諸君、さらには電池メーカー、材料メーカーなどのご協力の下で行われたものである。ここに記して謝意を表す。

文献

- 1) C. Iwakura, N. Furukawa, T. Onishi, K. Sakamoto, S. Nohara, and H. Inoue, *Electrochemistry*, **69**, 659 (2001).
- 2) C. Iwakura, H. Inoue, F. Furukawa, and S. Nohara, *Proceedings of The 4th Japan-Korea Joint Seminar on Advanced Batteries*, pp.14-20 (2001).

- 3) C. Iwakura, S. Nohara, N. Furukawa, and H. Inoue, *Solid State Ionics*, **148**, 487 (2002).
- 4) C. Iwakura, K. Ikoma, S. Nohara, N. Furukawa, and H. Inoue, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1623 (2003).
- 5) C. Iwakura, H. Inoue, F. Furukawa, and S. Nohara, Proceedings of *The 5th Korea-Japan Joint Seminar on Advanced Batteries*, pp.37-42 (2003).
- 6) C. Iwakura, K. Ikoma, S. Nohara, N. Furukawa, and H. Inoue, *Electrochem. Solid-State Lett.*, in press.