研 究

片状金属粉とガスアトマイズ水素吸蔵合金粉を用いた高密度水素吸蔵電極

吉永 弘^{☆1}, 新見 義朗^{☆1}, 梶田 治^{☆1}, 境 哲男^{☆2}^{☆1} 福田金属箔粉工業(株), 〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町 20.^{☆2} 大阪工業技術研究所, 〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31.

Highly Densified-MH Electrode Using Flaky Metal Powder and Gas-atomized Hydrogen Absorbing Alloy Powder

Hiroshi Yoshinaga^{☆1}, Yoshiro Arami^{☆1}, Osamu Kajita^{☆1} and Tetsuo Sakai^{☆2}^{☆1} Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd. 20, Nakatomi-cho Nishinoyama Yamashina-Ku, Kyoto 607-8305.^{☆2} Osaka National Research Institute, AIST, MITI, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577.

Received December 12, 2000

SYNOPSIS

Gas-atomizing method was used to fabricate sphere-shaped hydrogen storage alloy powder (AB₅ type alloy). The alloy powder was intermixed with flake-shapes Ni powder, followed by pressure-molding to make electrode. Charge/discharge cycle test was conducted at current density of 100 A/kg. The spherical alloy powder was packed densely into the electrode, achieving a maximum capacity per volume of electrode of 1800 Ah/L. The shape effect of the nickel powder and hydrogen storage alloy powder was discussed.

KEY WORDS

flake nickel powder, flake copper powder, gas-atomized hydrogen absorbing alloy, nickel-metal hydride battery

1 結 言

水素吸蔵合金粉を負極に用いたニッケル水素蓄電池は、高容量、高性能であることから携帯電子機器の電源として多量に使われている。この電池は、有害元素を含まないため環境適合性に優れ、かつ、エネルギー密度が高いため、電気自動車やハイブリット電気自動車(ガソリンエンジンと電気モータを組み合わせた車)にも使われている。

しかしながら、最近の携帯電子機器や電気自動車の更なる高性能化、低コスト化の要求を背景に、本電池に対しても製法のコストダウンが強く求められている。

本研究では、負極に使われる水素吸蔵合金の特性向上はもとより、この材料の潜在能力を最大限に引き出すため粉末の形状に着目し、更なる高性能化、コンパクト化及び低コスト化を目指して、電極に活物質を高充填し高容量を得ることを試みた。そのためにまず高い充填密度を確保しつつ、しかも、初期活性化を与える目的で、球形のガスアトマイズ粉を軽く粉砕処理した水素吸蔵合金粉を開発し、更にその球形粉の表面を覆い集電性を向上させるための導電助材として片状金属粉を新たに開発した。

一方、電極の作製方法に関しても活物質や有機バインダーを水で混練りし集電体に塗布する従来の湿式法に対し、本研

究では、粉末冶金的手法による混合、加圧成形で電極を簡単に作製する方法を開発した。本報ではこれら電極材料及びその製法が電極特性の向上並びに低コスト化におよぼす影響について報告する。

2 試料及び実験方法

2.1 原料粉の作製

負極に用いる球形水素吸蔵合金粉は、熔融状態の合金から高圧アルゴンガスガスアトマイズにより直接粉末を造る方法で作製した。その粉末の平均粒径は、57.9 μ mであった。できたアトマイズ粉をアルゴンガス中で軽く粉砕した粉末及び不規則状になるまで粉砕した粉末を作製した。各々の粉末の平均粒径は50.9 μ mと37.9 μ mであった。それら粉末の外形、分析値及び粉末特性をFig.1(a,b,c), Table 1, Table 2に示す。一方、導電助材として、金属粉(銅、ニッケル)をメカノフュージョン装置(ホソカワミクロン株式会社製)で片状化処理することにより、アスペクト比の大きな片状粉を作製した。更にニッケル粉については673Kでの熱処理による軟質化処理を施した¹⁻⁶⁾。その粉末の熱処理による硬度をTable 3に示す。片状粉との比較には従来のフィラメント状粉末を用いた。また合金粉の評価には樹枝状銅粉末を用いた。それらの外形及び粉

末特性を Fig.2, Table 4 に示す。

2.2 水素吸蔵電極の作製

アトマイズ法で作製した水素吸蔵合金粉の電極材としての評価は、水素吸蔵合金が充放電に伴う水素の吸蔵放出により膨張収縮するので、強固な圧粉体を作るため圧縮性の良い樹枝状銅粉 Fig.2(c) を用いた。合金 1g に対して銅粉 3g と混合し 490MPa で圧粉体を作製し負極とした⁷⁾。

加圧成形により薄い電極を作製するには、水素吸蔵合金粉が球形のため点接触だけでは強度のある圧粉体はできない。そこでプラスチック結着剤としてポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE 樹脂) を用いた。負極を加圧成形法で造る場合、水素吸蔵合金粉に対して導電助材の配合比を変化させ (0, 5, 10, 20mass%) メノー乳鉢で十分混合した。その混合粉に対して 1.0mass% の PTFE 樹脂を加えガム状になるまで混練りした。

Fig.1 SEM photographs of hydrogen absorbing alloy powders.

Table 1 Chemical analysis of hydrogen absorbing alloy made of gas atomization method.

Chemical Analysis (mass%)										
La	Ce	Pr	Nd	Ni	Co	Mn	Al	O	C	Other
19	4.4	3.5	6.6	49	9.9	4.9	2.1	0.27	0.01	0.32

Table 2 Properties of hydrogen absorbing alloy powder produced by gas atomization method.

Powder		As atomized	Low Ground	Ground
Particle size (μ m)		57.9	50.9	37.9
Flow rate (sec/50g)		14.7	15.0	Non
JIS Screen analysis (μ m / %)	+106	1.6	0	0
	+ 75	2.2	0	0
	+ 63	13.2	14.0	2.2
	+ 45	21.1	23.8	11.1
	- 45	61.9	62.2	86.7
Apparent density (g/cm ³)		4.10	4.00	3.11
Tap density (g/cm ³)		5.00	4.95	4.54
Green density * (g/cm ³)		6.53	6.50	6.15

* : Test piece : 16 ϕ , 1g
Compacting pressure : 490MPa
Binder/Lubricant : 1.0%, PTFE

Table 3 Vickers hardness of flake nickel powders heat-treated at Ar gas.

	Ni Flake
As milled	344 HV
673 K	111 HV

Heat-treating in Ar, 0.5h
MVK-H300 : Akashi Co.,Ltd.

そのガム状物をロールでシート状にし、1.0gを切り出し、直径16mmの金型に入れ所定の成形圧力を加えペレットを作製した。比較材料も同様な方法でペレットを作製し負極とした。

2.3 充放電試験

水素吸蔵合金粉、金属粉末(導電助材)及びPTFE樹脂を加圧成形して造ったペレットをニッケル金網(線径0.06mm, 150 mesh)で挟み、周囲をスポット溶接して、ポリプロピレン不織布で包み負極とした。正極には、既製の焼結式ニッケル極を配した。電解液には6M KOHを用いて負極規制の開放型セルを

(a) Flake nickel

(b) Filamentary nickel

(c) Dendritic copper

20 μ m

Fig.2 SEM photographs of some conduction-assisting metal powders.

Table 4 Properties of various conductive metal powders.

powder	Nickel		Copper
	Flake	Filamentary	Dendritic
Particle shape			
Particle size (μ m)	11.0	1.0 *1)	2.3 *1)
Specific surface area (cm ² /g)	19000	8000	5100
Apparent density (g/cm ³)	0.9	0.8	0.9
Tap density (g/cm ³)	2.47	0.41	1.69
Green density *2) (g/cm ³)	7.13	5.46	6.82

* 1) : Fisher sub-sieve sizer

* 2) : Test piece : 16 ϕ , 1.0g
Compacting pressure : 490MPa

Fig.3 Discharge capacity vs. cycle number curves for metal hydride electrodes made of gas atomized powders.

造った。試験条件は、100A/kgで4h充電し、0.5h充電休止し、100A/kgの電流で終止電圧0.8Vまで放電させるサイクルを繰り返した。測定温度は293Kで行った。比較粉末も同様な方法で試験した。

3 実験結果及び考察

3.1 水素吸蔵合金粉の電極としての評価

ガスアトマイズ法で作製した球形水素吸蔵合金粉の負極としての放電容量とサイクル特性を調べた結果をFig.3に示す。初期活性化が遅く、最大放電容量(333Ah/kg)に達するサイクル数が40サイクルと多いが、500サイクルにおいて最大放電容量の85%を維持していた。

一般にはガスアトマイズ法で作製した粉末は粒子表面が酸化されていて、初期活性化が遅いとされている。その対策として高濃度のアルカリ溶液中で煮沸する方法が提案されているが、粉末製造工程が増え廃液の環境への影響もある。本研究ではアトマイズ粉をアルゴンガス中で軽く粉砕し、粒子の一部分に新鮮な破断面を出した粉末を造った。更に63 μ m以下に粉砕した不規則形状粉末を造り、粉末の形状と粒子表面状態が初期活性化や放電容量、サイクル寿命に与える影響を調べた。その結果をFig.4(A,B,C)に示す。アトマイズ粉を用いた電極(A)は、初期活性化が一番遅く最大放電容量(333Ah/Kg)に達するサイクル数(40サイクル)も非常に多かった。アトマイズ粉をアルゴンガス中で軽く粉砕し、粒子の一部分に新鮮な破断面を出した粉末を用いた電極(B)では、初期活性化も早く、最大放電容量(333Ah/Kg)に達するサイクル数も15サイクルと比較的速かった。200サイクルまでの放電容量は、電極(A)とほとんど同じ値を示した。この結果より合金粒子の一部に新生面を造るとサイクル初期から高い放電容量が得られることが分かった。一方、アトマイズ粉をアルゴンガス中で63 μ m以下に粉砕し粒子に新鮮面と破断面を多く出した粉末を用いた電極(C)では、初期活性化が最も早く、最大放電容量(337Ah/Kg)もそれに達するサイクル数も10サイクルと非常に速かった。しかし、160サイクルを過ぎる辺りから放電容量が大きく減少した。これは、合金が水素の吸蔵放出を繰り返す

Fig.4 Discharge capacity vs. cycle number curves for metal hydride electrodes prepared under various crushing.

ことにより徐々に微粉末となり合金粒子間の接点が多く接触抵抗が増大したものと考えられる。

3.2 水素吸蔵合金の形状と各種密度

負極の活物質として用いる水素吸蔵合金の粒子形状が電極への充填量に与える影響を調べるため、粉末の見掛け密度、タッピング密度及び圧粉密度について試験した結果をFig.5に示す。従来は、所定の合金成分を溶解、鑄造後、その塊を機械的に粉砕し分級して水素吸蔵合金粉を製造している、活性金属の粉末は粉塵爆発の危険を伴うので、粉末の製造はアルゴン雰囲気中で行う。この方法による粉末の形状は不規則形状粉である。そのため嵩密度が低い。密度の比較に用いる不規則形状粉末は、アトマイズ合金を粉砕した粉末を用いた。これに対してガスアトマイズ法で作製した球形水素吸蔵合金粉や軽く粉砕したアトマイズ合金粉は、見掛け密度、タッピング密度及び圧粉密度において、アトマイズ粉を粉砕して造った不規則形状粉よりも大きい値を示した。ガスアトマイズ法で造った粉末は、ガスアトマイズ特有の球形であり、一定体積中に真

密度の60%以上の粉末が充填された結果である。ただし、水素吸蔵合金が球形粉末であるため、成形体ができない。そこで、圧粉密度測定にはPTFE樹脂1.0mass%を加えた。

3.3 結着剤の選択

球形粉末を用いて薄い圧粉体を作ることは粉末が球形のために点による接点となり高い成形圧力を加えても圧粉体の強度が弱い。したがって、結着剤を用いて強度を補強することを試みた。プラスチック結着剤は、導電性がないに等しいため、水素吸蔵合金粉とニッケル粉の間や粉末同士の電気伝導性を阻害し負極の放電特性が悪くなることが予想される。そこで、電極用結着剤としての良好な樹脂を選ぶため、PTFE樹脂やカルボキシメチルセルロース樹脂(CMC樹脂)を用い電極を作製し充放電試験をした結果をFig.6に示す。PTFE樹脂を用いて作製した電極は、CMC樹脂を用いて作製した電極より高い放電容量を示した。PTFE樹脂は結着剤として、ほかに粒子同士や金型の壁との滑りを良くし密に充填さす潤滑剤の役割を持つことが分かった。その潤滑効果により圧粉密度が大きくなり、体積当たりの放電容量が大きくなった。樹脂の添

Fig.5 Density of hydrogen absorbing alloy powders.

Fig.6 Discharge capacity vs. cycle number curves for metal hydride electrodes made with various resin binder.

加量としては、1.0mass%が電極作製や放電容量において良かった。CMC樹脂を用いた電極は、電極シートの作製が困難で放電容量も低かった。

3.4 金属粉の形状効果

導電助材として用いるアスペクト比が大きな片状銅粉及び片状ニッケル粉は、メカノフュージョン装置で作製した¹⁻⁶⁾。片状ニッケル粉は合金との接触を強固にするためアルゴンガス中673Kで熱処理した粉末(硬度111HV)を用いた³⁻⁶⁾。比較には従来のフィラメント状ニッケル粉を用いた。

片状ニッケル粉と球形水素吸蔵合金粉を混合したとき合金表面がどのような状態であるかをSEMで観察した結果をFig.7に示す。片状ニッケル粒子は、その形状異方性と比表面積が大きいことから球形水素吸蔵合金粒子の表面を面接触して覆っている。その結果、混合粉は、球形状態である。このように片状粉やフィラメント状粉と混合した粉末が加圧力により圧粉密度が変化する様子をFig.8に示す。

Fig.7 SEM photographs of hydrogen storage alloy powder was intermixed with flake-shapes Ni powder.

Fig.8 Green density of a green compact made of various compacting pressure.

Fig.9 Discharge capacity vs. cycle number curves for metal hydride electrodes made of various amount of flaky nickel powder.

Fig.10 Discharge capacity vs. cycle number curves for metal hydride electrodes made of various additives.

片状ニッケル粉と軽く粉砕したアトマイズ合金粉を混合した粉末の圧粉密度は、粉末全体が球形のため大きな値を示した。その結果、負極に多くの水素吸蔵合金粉が充填され、より多くの水素を蓄積できるため放電容量が向上することが推察された。一方、フィラメント状粉末と不規則形状水素吸蔵合金粉を混合した粉末は、詰まりが悪く圧粉密度は片状ニッケル粉と球形水素吸蔵合金粉を混合した粉末より小さい値を示した。このことは、片状ニッケル粉と軽く粉砕したアトマイズ合金粉を用いると、体積当たり多くの活物質が充填され放電容量が大きくなることが予想される。

電池には、多くの活物質を充填するほど高性能が得られる。一方、導電助材を多く添加すると集電性が向上して質量当たりの容量が高いが、体積当たりの容量は少なくなる。そこで、水素吸蔵合金粉に対して導電助材の配合比を変化(0, 5, 10, 20 mass%)させたとき、体積当たりの放電容量に与える影響を調べるために放電容量とサイクル数を調べその結果をFig.9(a~d)に示す。軽く粉砕したアトマイズ合金粉だけで作製した電極(d)は、初期活性化が非常に遅く最大放電容量(1540 Ah/L)に達するのに50サイクルを要した。その後放電容量は、やや減少するが90サイクルから200サイクルまでは1420 Ah/Lと一定の値を示した。片状ニッケル粉を20%添加した電極(c)は、初期活性化は(a)電極より速く最大放電容量に達するのに10サイクルであった。その後放電容量の減少は5%と少なく200サイクルでは1560 Ah/Lとなった。片状ニッケル粉を5, 10%添加した電極(a, b)の初期活性値は520, 380 Ah/Lと高く、初期活性化は電極(c)よりやや遅く、最大放電容量(1808, 1740 Ah/L)に達するのに15, 12サイクルかかった。導電助材としての片状金属粉の添加は必要であることが分かった。また添加量は、5%で最大の放電容量を示した。

次に水素吸蔵合金粉や導電助材(Ni, Cu)の形状が体積当たりの放電容量に与える影響を調べた結果をFig.10に示す。従来

法による放電容量は、概略1200 Ah/L程度と言われている⁸⁾。

それに対して本研究による粉末冶金技術を用いて作製した負極Fig.9(a~d)は、いずれも従来法に比べ35%以上の高い放電容量を示した。中でも軽く粉砕したアトマイズ合金と片状金属粉(Ni, Cu)及びPTFE樹脂で作製した負極(a, b)が高い放電容量を示した。これは圧粉密度が大きく活物質が電極容積内に多く充填されたこと、片状粉が合金の周囲を少ない量で覆い集電性を向上させたことによる。中でも片状ニッケル粉を用いた電極(a)が一番大きな放電容量1808 Ah/Lを示したのは、熱処理して軟質化した片状ニッケル粉が、圧粉体を作るときに加圧力によって合金粒子と強固に接触したことによる。

3.5 電極の断面組織

片状銅粉と球形水素吸蔵合金粉を用いて負極を作製し、その充放電テストを500サイクル行った後の電極断面組織のSEM写真をFig.11に示す。球形した合金粒子の内部には、いずれも割れが形成されており、これらの割れは充放電サイクル中に生じたものである。この割れにより、電極反応面積が増大して、放電容量サイクル特性が向上するものと考えられた。片状銅粉を用いた電極は500サイクル後でも片状銅粉が球形水素吸蔵合金粒子の周囲を面で接触している。その結果粒子間の間隙が狭く圧粉密度が大きく、体積当たりの放電容量が高くなることが分かった。

4 結 言

片状金属粉とアトマイズ水素吸蔵合金粉を軽く粉砕した粉末とPTFE樹脂を混練り、加圧成形して造った圧粉体の諸特性や負極としての電気特性を調べた結果次のようなことが分かった。

- (1) アトマイズ粉をアルゴンガス中で軽く粉砕した粉末と軟質化した片状ニッケル粉とPTFE樹脂を混合し圧粉体を作ると、高充填密度になった。

Fig.11 EPMA image of cross section of metal hydride electrodes with copper powder (after 500cycles).

- (2) アトマイズ粉の粒子の一部に新鮮な破断面を出すことにより初期活性化が速く,最大放電容量に達するサイクル数も速く, サイクル寿命も長い。
- (3) 軽く粉碎した球形水素吸蔵合金粉と軟質化した片状ニッケル粉を用いた負極の放電容量は, 体積当たり 1808 Ah/L と従来の 1200 Ah/L より高い放電容量を示した。
- (4) 乾式で混合, 加圧成形する簡単な製法でも高容量の負極ができることが分かった。

以上のように, 電極性能向上のため一見単純に見える電極材料でも, 粒子の形状を変え粉末冶金技術を用いて電極を作製すると充放電特性が向上することが分かった。

文 献

- 1) 吉永弘, 和田仁, 境哲男, 宮村弘, 栗山信宏, 上原斎: "片状銅粉および片状ニッケル粉を用い乾式プレス法により作製した水素吸蔵電極", *DENKI KAGAKU*, **63**, No.9(1995)847.
- 2) 吉永弘, 境哲男, 宮村弘, 栗山信宏, 上原斎: 特許第2726976.
- 3) H.Yoshinaga, H.Wada, T.Sakai, M.Miyamura, N.Kuriyama and I.Uehara: "Metal Hydride Electrodes with Lamellar-type Network Structure", *J. Alloys Comp.*, **253-254**(1997)665.
- 4) 吉永弘, 和田仁, 境哲男: "第37回電池討論会要旨集", (1996)375.
- 5) H.Yoshinaga, M.Wada, T.Sakai and I.Uehara: "Electrode for Alkali Secondary Battery and Methode for Producing the Same", U.S Patent 5, 905, 004.
- 6) 吉永弘, 和田仁, 境哲男: "Ni 水素電池用高性能片状金属粉とそれを用いた電極作製技術の開発", 粉体および粉末冶金, **47**(2000)61-67.
- 7) ニッケル・水素電池用水素吸蔵合金の標準化に関する調査研究報告書: 財団法人大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター, (平成5~10年).
- 8) 神田基, 長谷部裕之, 山本雅秋: "ニッケル-水素電池の高エネルギー密度比", 第274回電池技術委員会講演, 1994年12月2日.