加圧式アルカリ蓄電池陽極板の試作およびポリエチレンオキシドの影響^{*1,*2}

(昭和45年8月6日受理)

山下 大二郎・山本 善史^{*3}

水酸化ニッケル、グラファイト、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドを種々の割合に混合したものを、ニッケル金網に圧着して製造した加圧式アルカリ蓄電池陽極板の特性およびポリエチレンオキシドの影響を検討しつぎのような結果を得た。

- 1) この種の陽極板では $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 50%, グラファイト : 35%, ポリエチレン 15% のものが最もすぐれている。
- 2) 充放電による耐久試験では、ポリエチレンオキシドを含まない極板は容量減退および脱落がまったく認められないが、ポリエチレンオキシド添加とともに増加する。
- 3) 充電電位はポリエチレンオキシド添加により増加するが、放電電位は逆に減少する。充放電過電圧はポリエチレンオキシド添加により増加する。
- 4) 自己放電率はポリエチレンオキシド添加により増加する。

1 緒 言

著者らはさきに、加圧式アルカリ蓄電池陰極板について、(1) 酸化カドミウム-ポリエチレン-ポリエチレンオキシド系、(2) 水酸化カドミウム-ポリエチレン-ポリエチレンオキシド系、(3) 水酸化カドミウム-ポリエチレン系等の3種類の極板について、その製造方法と極板性能との関係およびポリエチレンオキシドの影響等について検討した結果を報告¹⁾した。

この種の陽極板については、Duddy ら²⁾の報告があるが、極板の耐久試験や自己放電率等についての検討がほとんどなされていない。また Sagoyan³⁾は、結着剤としてポリスチレンおよび気孔生成物質として NH_4HCO_3 を使用した場合についての報告があるが、この方法は極板の加圧成形が非常に困難なように思われる。本研究では、陰極板における実験結果に基づいて、(1) 水酸化ニッケル-グラファイト-ポリエチレン-ポリエチレンオキシド系および(2) 水酸化ニッケル-グラファイト-ポリエチレン系の加圧式アルカリ蓄電池陽極板の製造方法と極板性能におよぼすポリエチレンオキシドの影響について詳細に検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料活物質の調製

活物質として使用した水酸化ニッケルは、15%-硫酸ニッケル(試薬特級)水溶液をガラス棒で激しくかくはんしながら20%-水酸化カリウム(試薬1級)水溶液を、やや過剰になるまで徐々に注加し、生成した水酸化ニッケルの沈殿を温水にて硫酸根が無くなるまで洗浄し、80°Cで乾燥したものを使用した。

2.2 極板の製造方法

上記の方法で調製した水酸化ニッケルにグラファイト(300メッシュの試薬特級)、水に不溶性のポリエチレン粉末(約200メ

ッシュの市販品)および水溶性のポリエチレンオキシド(ユニオンカーバイド社のPOLYOX・WSR 35)を種々の割合によくまぜ合わせた混合物を、油圧式成形機により3cm角の50メッシュニッケル金網に、温度140°C、圧力20kg/cm²で圧着し陽極板とした。つぎにこれら極板を蒸留水中に約20hr浸漬して、ポリエチレンオキシドを浸出した後引き上げ、80°Cで約1hr乾燥後試験電極とした。

2.3 試験電池の組立

これらの各極板を2枚の大容量の焼結式陰極板と組合わせて電池を構成した。なお電解液は30% KOH 溶液を使用した。また、化成充放電および極板の耐久試験は前報¹⁾と同一条件で行なった。

2.4 電位の測定

電位測定装置および電位測定方法も前報^{*2}と同一条件で行ない、対極は焼結式陰極板を用いた。

2.5 電位走査装置

電解セルは中央にグラスフィルターを有するH型セルのものを⁴⁾を用い、試験極としては化成後15サイクル充放電した電極(0.5cm角)を、対極としては表面積の大きい平滑白金板を、また照合電極としては酸化水銀電極(Hg/HgO/4.7N-KOH)を用いて、温度25°Cで島津製PS-2型ポテンシオスタットにより4.7N-KOH中で電位走査電解を行なった。電流電位曲線は東亜電波製XYR-1A型X-Yレコーダーにて記録した。

3 実験結果と考察

3.1 活物質、グラファイト、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドにて製造した極板

混合割合については、溶出除去されるべきポリエチレンオキシドの量(wt%)を5, 10, 15%と一定にし、残りの95, 90, 85%についてグラファイト・ポリエチレン・ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の三元系について種々の極板を製造し、その性能を比較検討した。

a) P-O-5%の極板：混合割合を図1に、これら各極板特性を表1に示す。極板の成形に必要なポリエチレンの量は約15%で、10%ではやや困難なように思われた。またグラファイトの量が20%以下では極板の容量ならびに利用率がかなり低く、40%以上では極板の成形がやや困難になり化成中にグラファイトが脱落する傾向がある。

4) 松田、田村、工化、70、2121 (1967)。

*1 この報文を「加圧式アルカリ蓄電池に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、山下大二郎、山本善史、工化、72、1990 (1969)。

*3 Daijiro YAMASHITA, Yoshihumi YAMAMOTO 立命館大学理工学部化学科：京都市北区等持院北町。

1) 山下、山本、工化、70、1628 (1967)。

2) J. C. Duddy, A. J. Salkind, J. Electrochem. Soc., 108, 717 (1961)。

3) L. N. Sagoyan, Zh. Prikl. Khim., 39, 2131 (1966)。

図 1 ニッケル陽極板の組成 (P.O-5% 一定)

P.O: ポリエチレンオキシド, P: ポリエチレン, G: グラファイト

したがって、化成後の極板状態、容量および利用率等より No. 2 および No. 3 の極板が最も良好であった。

表 1 ニッケル陽極板の組成および極板容量 (P.O-5% 一定)

		極 板 No.											
		1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B	5A	5B	6A	6B
混合比	ポリエチレン (wt%)	15	"	15	"	15	"	20	"	20	"	20	"
	グラファイト (")	20	"	30	"	40	"	20	"	30	"	40	"
	Ni(OH) ₂ (")	60	"	50	"	40	"	55	"	45	"	35	"
極板厚 (mm)		1.4	1.3	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.2	1.2
活物質量: Ni(OH) ₂ (g)		1.10	1.05	0.87	0.88	0.70	0.68	0.88	0.85	0.68	0.71	0.51	0.49
理論 AH ^{a)}		0.32	0.30	0.25	0.26	0.20	0.20	0.25	0.25	0.20	0.21	0.15	0.14
化成 1 回	実測 AH	0.08	0.08	0.16	0.16	0.12	0.12	0.03	0.05	0.09	0.10	0.08	0.09
	利用率 (%)	27.8	26.5	61.7	63.2	59.7	60.7	11.1	19.6	43.9	46.6	56.0	62.3
初 回	"	0.06	0.06	0.15	0.16	0.13	0.13	0.02	0.03	0.07	0.09	0.07	0.09
	"	19.2	20.5	59.6	61.5	66.2	64.7	9.2	12.2	37.7	42.3	45.4	61.1
15 cycle	"	0.05	0.06	0.15	0.16	0.13	0.13	0.01	0.02	0.08	0.09	0.07	0.08
	"	16.1	18.5	61.0	64.0	66.5	65.0	5.6	7.4	39.1	42.3	45.4	59.1

a) 理論 AH: $(g)/92.71 \times 96500$
3600

表 2 ニッケル陽極板の組成および極板容量 (P.O-10% 一定)

		極 板 No.							
		11A	11B	12A	12B	13A	13B	14A	14B
混合比	ポリエチレン (wt%)	15	"	15	"	20	"	20	"
	グラファイト (")	30	"	40	"	30	"	40	"
	Ni(OH) ₂ (")	45	"	35	"	40	"	30	"
極板厚 (mm)		0.8	0.9	1.2	1.2	0.7	0.5	0.7	0.8
活物質量: Ni(OH) ₂ (g)		0.56	0.48	0.57	0.57	0.33	0.26	0.27	0.33
理論 AH		0.16	0.14	0.16	0.16	0.10	0.08	0.08	0.10
化成 1 回	実測 AH	0.06	0.06	0.11	0.11	0.05	0.04	0.04	0.05
	利用率 (%)	39.6	43.6	66.5	66.8	51.0	49.5	55.9	52.0
初 回	"	0.05	0.05	0.10	0.10	0.03	0.03	0.04	0.04
	"	29.0	33.6	58.0	62.0	34.8	37.4	46.6	42.1
15 cycle	"	0.05	0.05	0.08	0.09	0.03	0.02	0.03	0.03
	"	28.0	32.4	47.2	52.5	30.5	30.8	37.7	29.8

表 3 ニッケル陽極板の組成および極板容量 (P.O-15% 一定)

		極 板 No.							
		21A	21B	22A	22B	23A	23B	24A	24B
混合比	ポリエチレン (wt%)	15	"	15	"	20	"	20	"
	グラファイト (")	25	"	35	"	25	"	30	"
	Ni(OH) ₂ (")	45	"	35	"	40	"	35	"
極板厚 (mm)		0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7	0.8
活物質量: Ni(OH) ₂ (g)		0.50	0.46	0.27	0.35	0.32	0.37	0.30	0.32
理論 AH		0.14	0.13	0.08	0.10	0.09	0.11	0.08	0.09
化成 1 回	実測 AH	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
	利用率 (%)	21.6	19.6	44.1	45.6	31.0	25.3	38.5	43.5
初 回	"	0.02	0.01	0.03	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03
	"	11.6	9.9	42.0	44.1	18.0	12.6	23.7	32.1
15 cycle	"	0.01	0.01	0.03	0.05	0.02	0.01	0.02	0.03
	"	9.2	9.9	42.0	46.7	18.0	12.6	23.7	28.6

図 2 ニッケル陽極板の組成 (P.O-10% 一定)

b) P.O-10% の極板: P.O-5% の実験結果を参考にして、図 2 に示す 4 種類の極板について比較した結果が表 2 である。No.

12 の極板のみやや良好であった。

c) P.O-15% の極板: ポリエチレンとグラファイトの量を P.O-10% の場合に準じて行なった結果が図 3 および表 3 である。すべての点で P.O-10% より劣り、特に充放電中に極板の脱落が著しくなった。

したがって、この種の陽極板においてはグラファイトの量によって極板の容量および利用率が著しく影響を受ける。

3.2 活物質、グラファイトおよびポリエチレンにて製造した極板

3.1 におけるポリエチレンオキシド添加による一連の実験結果より、ポリエチレンオキシドの増加は極板にとって必ずしも好結果が得られず、オキシド 5% 添加のとき最も良好な極板が得られたことより、ポリエチレンオキシドを添加せず、水酸化ニッケル・グラファイト・ポリエチレン系極板について試作したのが図

図 3 ニッケル陽極板の組成 (P.O-15% 一定)

表 4 ニッケル陽極板の組成および極板容量 (P.O-0%)

		極 板 No.													
		31A	31B	32A	32B	33A	33B	34A	34B	35A	35B	36A	36B	37A	37B
混合比	ポリエチレン (wt%)	15	〃	15	〃	15	〃	20	〃	20	〃	20	〃	20	〃
	グラファイト (〃)	30	〃	35	〃	40	〃	25	〃	30	〃	35	〃	40	〃
	Ni(OH) ₂ (〃)	55	〃	50	〃	45	〃	55	〃	50	〃	45	〃	40	〃
極板厚 (mm)		1.5	1.5	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.6	1.5	1.5	1.5	1.4	1.1	1.6
活物質量: Ni(OH) ₂ (g)		0.85	1.01	0.93	0.76	0.69	0.73	0.84	1.01	0.82	0.91	0.75	0.68	0.54	0.72
理論 AH		0.25	0.31	0.27	0.22	0.19	0.20	0.24	0.29	0.24	0.26	0.22	0.20	0.16	0.21
	化成1回 { 実測 AH	0.15	0.17	0.18	0.15	0.13	0.14	0.10	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	0.05	0.10
初回 {	利用率(%)	60.7	55.2	65.2	67.1	65.0	67.5	40.3	42.0	53.1	44.2	53.2	59.9	33.9	49.7
	〃	0.14	0.16	0.17	0.15	0.11	0.13	0.05	0.05	0.10	0.11	0.11	0.11	0.06	0.12
15 cycle {	〃	55.5	50.7	64.0	67.1	55.7	63.2	19.3	18.8	43.4	41.2	50.0	56.8	39.8	58.4
	〃	0.15	0.16	0.17	0.14	0.12	0.13	0.05	0.06	0.11	0.14	0.10	0.10	0.07	0.09
	〃	59.2	50.4	61.9	65.5	61.5	63.2	19.3	20.2	46.8	51.5	47.2	50.6	43.0	45.1

図 4 ニッケル陽極板の組成 (P.O-0%)

4 および表 4 である。表 4 では No. 31, 32, 33 の極板が良好で、特に No. 32 および No. 33 が良好であった。また No. 34 ではポリエチレンの増加およびグラファイトの減少が特に影響しているものと思われる。

3.3 ポリエチレンオキシドを少量添加した極板

3.3.1 活物質その他の混合割合 3.1 および 3.2 における試作極板の結果より、ポリエチレンオキシドの含有率が低い場合には比較的良好な極板が得られた。また加圧成形に必要なポリエチレンの量、極板の電導性に大なる影響を与えると思われるグラファイトの量および耐久試験を考慮した結果、ポリエチレンオキシドの量を 0, 2, 5% と一定にし、残りの 100, 98, 95% について、グラファイト：ポリエチレン：Ni(OH)₂ の混合比を 15：35：50

表 5 ポリエチレンオキシドを少量添加した陽極板

		極 板 No.		
		A-1	B-1	C-1
混合比	ポリエチレン (wt%)	0	2	5
	グラファイト (〃)	15	14.7	14.25
	Ni(OH) ₂ (〃)	35	34.3	33.25
極板厚 (mm)		1.0	1.0	1.1
活物質量: Ni(OH) ₂ (g)		0.60	0.60	0.60
理論 AH		0.17	0.17	0.17
	化成1回 { 実測 AH	0.10	0.10	0.09
初回 {	利用率(%)	56.0	56.9	50.6
	〃	0.09	0.09	0.08
15 cycle {	〃	53.4	54.1	48.0
	〃	0.09	0.09	0.09
	〃	53.4	54.1	52.0

と一定にしてこれら 3 種類の極板を製造し、ポリエチレンオキシドの影響について検討した。

3.3.2 充電時の電位とそのときの過電圧 表 5 に示す化成後 15 サイクル充放電後のこれら各極板について 1/3, 1/2, 1 および 2 C に相当する所定の電流によって電位測定を行なった。各極板

図 5 15 cycle 後における充電時の電位

● : No. A-1 (P.O-0), × : No. B-1 (P.O-2), ▲ : No. C-1 (P.O-5)

図 6 15 cycle 後における充電時の過電圧

(記号は図 5 と同じ)

図 7 1 C で充放電した場合の時間と電位との関係

—: No. A-1 (P.O-0), ---: No. B-1 (P.O-2),
- · -: No. C-1 (P.O-5)

とも充電量は容量の 130% とし、充電末期の電位が一定となったところで測定した結果が図 5 および図 6 である。また、これら極板の充放電曲線 (1 C) を図 7 に示した。

まず充電末期の電位では、無添加極板が最も低く、次に P.O-2% 添加極板、P.O-5% 添加極板と順次高くなっている。したがって、オキシド添加量の増加に伴ない電位が高くなり、この傾向は充電末期のいわゆる酸素発生過電圧においてもみられるが、いずれにしてもそのときの過電圧も無添加極板に比べ、オキシド添加極板の方が大きい。また図 7 の充電曲線では、オキシド添加による顕著な変化は認められなかった。

3・3・3 放電時の電位とそのときの過電圧 放電時の電位とそのときの過電圧を図 8 および図 9 に示す。放電時の電位では、無添加極板が最も高く、オキシド添加量の増加に伴い順次僅かに低くなる。またこのときの放電過電圧は、無添加極板が最も低く、オキシド添加量の増加に伴ない高くなる。図 7 の放電曲線では、無添加極板と P.O-2% 添加極板の間にはほとんど電位の差は認められないが、P.O-5% 添加極板の間には僅かの差が認められ、これは残留したポリエチレンオキシドが影響しているものと思われる。

3・3・4 極板の耐久試験 表 6 に示した 3 種類の極板を、0.2 A 一定電流にて充電は容量の 130%、放電終止電圧 0.5 V とし、極板の耐久試験を行なった結果が図 10 である。これによると、各

図 8 15 cycle 後における放電時の電位

(記号は図 5 に同じ)

図 9 15 cycle 後における放電時の過電圧

(記号は図 5 と同じ)

表 6 ポリエチレンオキシドを少量添加した陽極板

	極 板 No.		
	A-2	B-2	C-2
混合比			
ポリエチレンオキシド (wt%)	0	2	5
ポリエチレン (")	15	14.7	14.25
グラファイト (")	35	34.3	33.25
Ni(OH) ₂ (")	50	49.0	47.5
極板厚 (mm)	1.3	1.3	1.3
活物質: Ni(OH) ₂ (g)	1.04	0.94	0.95
理論 AH	0.30	0.27	0.28
化成 1 回 { 実測 AH	0.20	0.18	0.17
利用率 (%)	66.0	65.4	60.0
初 回 { " "	0.23	0.21	0.17
" "	75.7	78.3	60.7

極板とも初期の容量ならびに利用率には大差ないが、P.O-5% 添加極板では容量減退が急で、次に P.O-2% 添加極板では 100 サイクル付近までは容量減退はまったく無く、以後容量減退が急になる。一方、無添加極板では 300 サイクルまで耐久試験を行なっても容量および利用率の減退はまったく無く、また極板状態は脱落もなく、機械的強度も甚だ大であった。これにたいし、オキシド添加極板では長時間の充放電中にグラファイトが発生ガスその他によって極板外へ飛散するため電池槽の底に少量の脱落物が認められた。

したがって、この種の陽極板では極板の容量および利用率の変化より、気孔生成のため添加されたポリエチレンオキシドの影響は、耐久試験の初期に僅か効果を発揮する以外は、むしろ極板の機械的強度を低下させる結果、極板の脱落を招く恐れがある。

3・3・5 自己放電率の測定 各極板とも化成後 25 サイクル充放電後のものを使用し、まず極板を 0.1 A にて 15 hr 充電後容量測定を行ない、これを (A) とし、その後同一電流にて容量の 200% 充電後放置 (室温) し、放置後同一電流にて容量測定をし (B) とした。その結果が表 7 であるが、いずれの放置日数の場合でもオキシド添加量の増加に伴ない自己放電率は大きであった。

3・3・6 電位走査法による電流-電位曲線 試験極はその片面をパラフィンで絶縁したものを用い、電位走査速度は 1250 mV/min で測定した。

本実験の前に試験極を 4.7 N・KOH 中に浸漬して、-1.3 V で

図 10 充放電による容量および利用率の変化

●—●: No. A-2 (P.O-0), ×—×: No. B-2 (P.O-2),
▲—▲: No. C-2 (P.O-5)

表 7 自己放電率

極板の種類	No.	放置前容量 (A)	放置後容量 (B)	自己放電率 ^{a)} (%)	放置日数 (day)
P.O-0%	A-1	0.110	0.917	16.6	10
" -2"	B-1	0.105	0.085	19.0	
" -5"	C-1	0.103	0.083	19.2	
P.O-0%	A-1	0.110	0.088	19.8	30
" -2"	B-1	0.107	0.082	23.7	
" -5"	C-1	0.098	0.074	25.5	

a) $(A-B)/A \times 100$

5 min 電解した後 -0.2 V まで anodic に走査する。この際、ポリエチレンオキシド添加極板では $-1.0 \sim -0.7$ V の領域に酸化波⁴⁾が現われるので、 $-0.2 \sim -1.0$ V の領域で反復走査してこのピークを消失させ、この状態を電極表面の清浄化とみなした⁵⁾。

電流-電位曲線の測定は、清浄化した各極板を -1.0 V より $+0.6$ V まで anodic に走査し、 $+0.6$ V で 5 sec 保持したのち直ちに -1.2 V まで cathodic に走査した。これらの結果を図 11 a, b, c に示した。これによると、anodic な走査ではポリエチレンオキシド添加量が増加するにつれて曲線が低下するとともに傾斜も増大している。これはポリエチレンオキシドが活物質の一部を掩い酸化電流を抑制しているためと思われる。一方、cathodic な走査では $+0.4 \sim +0.2$ V の領域に現われる還元波のピークの位置が、ポリエチレンオキシド添加量の増加につれて貴な側に移動しており、これは 3・3・5 に示した自己放電率がポリエチレンオキシドの添加量に比例して増大することと関連があると思われる。また、anodic な曲線と cathodic な曲線との開きはオキシド

図 11 極板の電流-電位曲線

(a): P.O-0%, (b): P.O-2%, (c): P.O-5%

添加とともに増大しているが、これはオキシド被膜による還元遅れが主因と思われるが、3・3・4 の耐久試験ではオキシド 2% 添加極板では 100 サイクルまでは容量減退はなく、また極板の脱落も認められないが、その後容量の減退とともに極板の脱落が始まる。さらにオキシド 5% 添加極板では初期より容量減退と脱落が認められるので、容量減退は主に極板の脱落によるものと思われる。

4 結 言

活物質($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、グラファイト、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドを種々の割合にまぜ合わせた混合物を、加圧成形することにより陽極板を製造し、それら各極板の特性およびポリエチレンオキシドの影響について詳細に検討した結果を要約すると、

1) この種の陽極板ではポリエチレンオキシドを含まず、その組成が $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 50%, グラファイト: 35%, ポリエチレン: 15% のものが最もすぐれていた。

2) 耐久試験の結果、オキシドを含まない極板では容量減退がまったく認められないのにたいし、オキシド添加極板ではオキシド添加の増加に伴い容量減退が急である。また、この際極板の機械的性質でも無添加極板は脱落が認められなかった。

3) 充電電位は無添加極板が最も低く、オキシド添加とともに順次高くなり、放電電位はまったくこの逆であった。また充放電過電圧はいずれも無添加極板に比べ添加極板の方が高かった。

4) 自己放電率はオキシド添加とともに増大する。

(昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会および昭和 45 年 5 月、電気化学協会第 37 回大会にて一部講演)

*4 これはポリエチレンオキシドの $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ の O に電解還元

によって生成した水素原子が配位し、これが水素イオンとなるために現われるものと思われる。

*5 ポリエチレンオキシド無添加極板も同様の操作を行なった。