Space environmental testing of ceramic-sealed Ni-Cd secondary batteries

By
Harumi NAKAYAMA, Yoshio NAKAMURA, Kiyoshi FUJITA and Koichi OSHIMA

Abstract: Space environmental testings of Ni-Cd batteries were carried out with the emphasis to determine the heat dissipation during the operation and the environmental temperature character. The results obtained are useful for the practical design of space crafts having aboard those batteries.

I. は し が き

人工衛星に搭載し、太陽電池から供給される二酸化マグネシウム電池に使用する二次電池として、ニッケル・カドミウム電池を用いることがある [1]. この研究は、この目的に使用されるニッケル・カドミウム電池の Flight Qualification Test の一部として行なわれた.

宇宙用に使用するこの機器は、その動作時における吸・発熱量を知ることが、宇宙船の温度設計のうえで重要であり、また高真空中にさらされる宇宙船内の環境条件のもとでの動作特性を知ることも、宇宙船設計上不可欠である。この報告には、主として、この二つの性能についての測定結果が述べられている。

なお、長時間にわたる宇宙飛行中における特性の変化—寿命—については、現在までのと
1968年4月 セラミック・シール完全密閉型ニッケル・カドミウム蓄電池の宇宙環境試験 281

ころ，適当な加速試験の手段がないから測定は試みられなかった。ただし，測定された温度特性は高真空の中では，大気中における特性と異なった傾向を示すから，寿命もまた高真空の影響を免れ得ないであろう。

2. 人工衛星用電池の構造

この試験に使用されたニッケル・カドミウム蓄電池は，多孔性焼結Ni板に活物質である水酸化ニッケルを含浸電着させた帯状陽極板と，同じく多孔性焼結Ni板に活物質であるカドミウムを含浸電着させた帯状陰極板をセパレーターを介して溝状状に巻いた極板群を電解液（カセイカリ水溶液）と共に円筒状容器内に完全に密閉した単一型乾電池相当の容量 3Ah の電池で，その外形および蓋部の構造を第1図および写真1に示す。

洗浄極子 [金属]

陰極極子 [金属]

セラミック・シール

電解液注入口接縁

金属部

ふた

第1図 ニッケル・カドミウム電池の構造

写真1 ニッケル・カドミウム二次電池

地上で一般に使用されている密閉型ニッケル・カドミウム蓄電池は，陽極端子となる金属製ふたと陰極端子となる金属製缶とをプラスチック製めっきリングを介して機械的にして密閉構造としているが，宇宙という特殊な環境下において高度の信頼性を要求される用途には不適当である。このためこの電池は，缶と特殊な構造のふたを完全に溶接し，ふたの一部に陽極端子を設け陰極端子側となる金属部分の間をセラミックで完全に絶縁し，宇
宇宙環境、特に真空状態に支配されない特殊構造になっている。

一般的な電気特性 [3]

充電に伴う極板の電気化学的反応は、

陽極: \[ 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e} \xrightarrow{\text{充電}} 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \] (1)

陰極: \[ \text{Cd} + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{充電}} \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e} \] (2)

と考えられており、全体としては次の反応が起きている。

全体: \[ 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd} \xrightarrow{\text{充電}} 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2 \] (3)

過電荷中の電力は、水分解に使用され、陽極より酸素ガス、陰極より水素ガスを発生させる。発生したガスが電池内部に蓄積すれば、内圧上昇に伴い最後にはバンクという現象が発生する訳である。したがって過電荷に耐える電池とするためには発生するガスを吸収することが必要である。酸素ガスは比較的吸収しやすいが、水素ガスは非常に吸収がむずかしいので、この電池は陽極より陰極の容量を大きくして、充電すれば必ず陽極が陰極よりも先に充電が完了して酸素ガスを発生し、次の一連の反応により発生した酸素ガスを陰極で吸収する機構をとっている。

\[ 2\text{Cd} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cd(OH)}_2 \] (4)

このような反応が完全に行なわれれば内圧が上昇せずいつまで過充電を続けても安全である。しかし、この吸収反応は化学反応であり、温度および圧力に支配されるので低温においては高温に比してはるかに遅く、ガスの発生速度すなわち充電電流が大きくならないほど、また温度が低くなるほど高い内圧が電池の内部に存在する。この電池の温度は -10℃ を考えたが、充電電流は約 600 mA を限度と考えた。
充電電流、温度一平衡内圧との関係を第2図に示す。この電池は約200気圧に耐える構造となっている。

この電池の充電特性を第3図および第4図に示す。

人工衛星用としての充電特性

電池の充放電寿命サイクルは放電深度に関係するので人工衛星用としては、一般に固有容量（このばあい3Ah）の40%以内で使用されることが好ましい。また充電量は放電量の120%（またはこれ以上）で十分である。大気圧の恒温槽中で一定の電流で充電（日照時35分）放電（暗部時60分）を繰り返したばあいの電池電圧特性の一例を第5図に示す。実際には充電は太陽電池で行なわれるので、太陽電池の出力特性から充電電流は一定ではなく、充電初期に大きく、充電完了に近づくにしたがって電流は減少する。また温度が低くなるほど電流は減少する。この傾向は前述の平衡内圧との関連からも過充電に対し安全な方向に導かれることがある。
1968年4月 セラミック・シール完全密閉型ニッケル・カドミウム蓄電池の宇宙環境試験

したがって[2], 液体窒素シュラウドに液体窒素を通さない状態で, 真空試験が行なわれた. この際の真空度は, 大体 1×10^{-6} Torr 程度であったが, これは, 大部分被試験体自体からの放出ガスによるものである. 真空温度試験は, 液体窒素シュラウドを冷却して行なわれたが, この際の真空度は 3×10^{-6} Torr 程度であった.

- 恒温槽

大気圧中における温度試験は, 第6図に示すような恒温槽で行なわれた. 槽内温度の制御は半導体の cooling element によって行なった. 写真Ⅱに槽内のようすが示されている.

- 切替回路

長時間にわたる試験を自動的に行なうために, 第7図に示すような, 自動充放電切替回路を使用した. この回路は, 安価な普通の市販部品を使用したものであるが, 十分な信頼度を示した.

- 測定器

第8図に示すような, 充放電電流・電圧および各点の温度の測定を行なった. これらも完全に自動化されており, 連続数週間の測定も支障なく行なわれた. 測定機器は写真Ⅲに示されている.
電池およびホルダー

宇宙船内に搭載された電池の状態を相似するために、第9図に示すようなホルダーを使用した。このホルダーの温度を適当に制御することにより、適当な環境条件を作ることができる。また、上に述べるように電池とホルダー間の温度差を測定することによって、電池内の発熱量も決定できる。

写真Ⅲ 検 定 機 器

第9図 電池およびホルダー

電池の温度は外被金属円筒の外がわ中央部に取り付けた熱電対によって測定された。

4. 熱結合抵抗の測定

第9図に示すような系において、電池の温度を  
, 熱容量を  
, 発生熱量を  
, ホルダーの温度を  
, この両者の間の熱抵抗を  
すると、電池の熱平衡の式は

\[ C_i \frac{dT_1}{dt} = Q - \frac{1}{R} (T_1 - T_2) \]  (9)

となる。したがって、もし  
が一定だとすると、十分に長時間たって、平衡状態になった後には

\[ Q = \frac{1}{R} (T_1 - T_2) \]  (10)

となり、またその途中の過渡的状態では

\[ Q = C_i \frac{dT_1}{dt} + \frac{1}{R} (T_1 - T_2) \]  (11)

第1表 試 料

<table>
<thead>
<tr>
<th>試料の状態</th>
<th>Model</th>
<th>I</th>
<th>II</th>
<th>III</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>ホルダーの外壁</td>
<td>黒色塗装</td>
<td>黒色塗装</td>
<td>黒色塗装</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>ホルダーの内壁</td>
<td>&quot;</td>
<td>クロムメキ</td>
<td>クロムメキ</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>電池表面</td>
<td>&quot;</td>
<td>まわりにニクロム線</td>
<td>まわりにニクロム線</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>R = \frac{T_{1\text{max}} - T_{2\text{max}}}{Q_t} \text{ deg/watt}</td>
<td>18.8</td>
<td>36.1</td>
<td>46</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>
これらの式を使って、$Q$ を求めることができる。
このために、第 1 表に示すような 3 種類の試料が作られた。いずれも既知の熱量を与えるために、電池の表面に電熱線を巻き、それに入流する電力を測定して熱量を求めた。試料 I は標準的な保持方法で、あとの試験はすべてこの状態で（ただし、電熱線は巻かずに）行なわれた。試料 II はより高い熱抵抗を得るために作られたが、このように熱抵抗が大きくなると、平衡温度を得るために長時間を要するので、中味のない。ケースだけの電池試料を使用したもののが試料 III である。この試料 II, III についての流入熱量と温度上昇の関係を第 10 図に示した。この図から、式 (10) がこの温度範囲で成り立つこと、この試験方法の妥当なことなどがわかった。このようにして求められた熱抵抗の値も第 1 表に示しておく。
以下の実験では、この試料 I と同じ方法で、ただし、電熱線のない試料保持方法で試験を行なった。

5. 発生熱量の測定 I
この試料 I を利用して、予備的な試験として、充電中の発熱量の測定が行われ、320 mA で過電流中の発生熱量 0.51 watt という結果がえられた。この発熱量 0.51 watt は充電電流 320 mA、電圧 1.48 V の全充電電力に大体等しくなることに注意しよう。また、充電初期には吸熱反応が起っていることも確かめられた。
以上の測定は、温度測定用の前置増幅器なしで行なわれたので、以上のほかの種々なばあいについての確度の高い資料は得られなかった。

6. 発生熱量の測定 II
以上の実験によつて、温度測定の精度を上げて、同様な実験が繰り返された。320 mA で充電中の発熱量を式 (11) を用いて求めた結果を第 11 図に示しておく。前にわたったように、充電の初期は吸熱反応であり、この際の吸熱量 0.04 watt は、式 (5), (6) による計算値 0.07 watt には近い。充電が終了し過電流状態になると、ほぼ一定の 0.6 watt 程度の発生熱量となり、前述のようにこれは全充電電力に等しい。300 mA で放電中の発生熱量を第 12 図に示してある。この際の発熱反応は 10 時間程度では一定にならず、発生熱量も、放電の進むにつれて大きくなる。以上の資料から、発生熱量は電池の充電電流に著しく影響されるので、周期的放電の繰り返し際の発生熱量は、十分長く時間たったあとでなければ準定常値にならないであろうことがわかる。このような長時間後の測定値の一例が第 13 図に示されている。参考のために、同じ図に電圧波形も示されている。また、温度記録、すなわちホルダーの温度と、電池とホルダーの温度差を前置増幅器を使って増幅したものが写真 IV に示されている。このような実験を、各種の充電電流について行なって得た充電中、放電中
第11図 0.32A 充電中の発熱量

第12図 0.30A 放電中の発熱量

写真IV 充放電サイクル中における温度変化と電池電圧
7. 環境試験

以上の実験はすべて、スペース・シミュレーター中で真空に保持しながら、液体窒素シュラウドを冷却することなく行なわれたから、電池温度は、常に常温付近にあった。宇宙における使用状態を想定するためには、さらに液体窒素シュラウドを冷却し、電池ホルダーのヒーターを加熱して、適当な温度環境を作りながら行なう必要がある。たとえば、電池ホルダーの加熱を少なくして、徐々に電池温度を下げてから、充放電を繰り返したときの電池端子
電圧の変化を第15図に示してある。示されたように電池電圧は、温度の低下と共に充電終期の電圧は上り、放電終期の電圧は下る。このようにして求められた充放電の終期電圧、過充電電圧、定常放電中の電圧の温度特性を第16図に示してある。図に示されたように、過充電電圧、充電終期電圧は、温度の低下と共に急激に上昇する。これは、充電に定電流充電回路を利用したので、電池の容量の温度特性が誇張されて現れた現象であろう。しかし、このような結果は、通例の大気中の使用状態における測定値と著しく異なるので、この点におけるより詳細な試験が次に行なわれた。

8. 環 境 試 験 II

ここでは30分周期で300mA放電、420mA充電の繰り返しを2個の試料について（試料IおよびIIとよぶ）、大気中、真空中、液体窒素で冷却した真空中のいろいろな温度環境のもとで、連続試験を行なった。特に、大気中の実験については、前述の恒温槽を使用して温度条件を設定した。この試験は、1967年10月中旬より11月末までとんど連続して、各種の条
第17図 (b)：真空中での電池電圧の温度特性（試料Ⅰ）

第17図 (c)：大気圧中の電池電圧の温度特性（試料Ⅱ）

写真Ⅴ 電圧電流波形
件のもとで，十分に定常状態に達したことを確かめながら行なわれた。このようなにして得られた電池電圧の温度特性は第17図に示されている。この結果から，大気中における充電末期電圧は，真空中におけるものよりは，温度の低下に伴う上昇の割合が少ないことがわかった。これはおそらく電池周壁上における熱伝達率の減少に伴う電池内における温度の不均一さの増大によるものであろう。この効果は，液体窒素で冷却したばかりにおいて残留ガスの減少に伴う温度の熱交換によってさらに著しくなることは，実験結果にも現われている。同時に測定された電圧波形の変化を写真Ⅴに示すしてある。

9. 結論

実験の結果次のことが確かめられた。

a. 過充電中電池の発熱量は，全充電電力に等しい。

b. 定常的な充放電の繰り返し中の発熱量は，（5），（6），（8）で与えられるものと大体同じ程度になる。

c. 真空中では，おそらく電池の各部の温度が均一でなくなるために，充電終期電圧の上昇が大気中におけるよりも顕著に現れる。

以上の結果実際の宇宙船用の電池の設計の際には，以下の点に留意する必要がある。

a. 電池の発熱量は，式（5），（6），（8）で大略の見当をつけられる。

b. しかしながら，発熱量は電池の充電電流に著しく依存するから十分の許容度をもって設計がなされなければならない。たとえば，吸熱反応が起こることも十分にありうることである。

c. 真空中では，大気中におけるよりも，電池から周囲に対する，また，電池表面に沿っての熱伝達が減少するから，電池温度は大気中における許容範囲より狭い範囲に設計されなければならない。

d. 上と同様な理由により，電池温度が低下した際には，充電電流がすみやかに制限され過充電状態にならないようにするかの制御回路が必要であろう。
以上の観点から、宇宙用の電池は、十分に温度を安定化した加圧気密容器中に密閉し、かつ過充電防止用の第3電極を利用した充電制御回路を付加することが望ましい。

1968年3月2日 航空力学部

参考文献

[2] 大島耕一：人工衛星の温度制御の研究報告 宇宙研報告 2巻1号（A）（1966）
[3] 亀山直人：電気化学の理論および応用 上巻II