

## 高出力ニッケル・水素電池の開発

## Development of High Power Ni-MH Battery

岡 部 一 弥\* 森 啓 晃\* 古 川 健 吾\* 坂 本 晃 一\*  
板 垣 貴 浩\*\* 横 田 智 士\*\* 岸 本 知 徳\* 井 土 秀 一\*

Kazuya Okabe Hiroaki Mori Kengo Furukawa Kouichi Sakamoto  
Takahiro Itagaki Satoshi Yokota Tomonori Kishimoto Shuichi Izuchi

## Abstract

A novel Ni-MH battery with the special feature of high power and long life performances has been developed for various power applications. The former performance was to be attained by the application of alkaline solution treatment to form the catalytic layer on the surface of hydrogen storage alloy together with its appropriate loading level to minimise the resistance for the negative electrode. The latter performance was to be attained by the additive of corrosion-resistant agent and the optimization of alloy composition for the negative electrode. The value of specific power of new battery was more than  $1000 \text{ W kg}^{-1}$  at 50% of SOC, and its cycle life was more than 600 cycles at  $45^\circ\text{C}$ .

## 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、ニッケル・カドミウム (Ni-Cd) 電池の代替用途として高出力用途の電動工具やハイブリッド車にいたるまで使用されている。この電池には、さらなる高率放電特性の改善、使用環境温度範囲の拡大および長寿命化などが求められている。我々は、このような要求に沿ったニッケル・水素電池の開発を目指して、水素吸蔵合金への触媒の添加やその腐食を抑制する添加剤の検討をおこない、 $1000 \text{ W kg}^{-1}$  というすぐれた出力性能と  $45^\circ\text{C}$  で 600 サイクルを超える長寿命性能とを兼ね備えた電池を開発したので、その概要を報告する。

\* 研究開発センター 第一開発部

\*\* 研究開発センター 第二開発部

## 2 実験結果および考察

## 2.1 高率放電特性の改善

水素吸蔵合金負極の反応抵抗を低減する方法として、単位面積あたりの容量を減らして薄形化し、かつ電極面積を増大させて容量を保つことが効果的であることが知られている。この方法によれば、合金の主な表面反応の一つである水酸化物イオンや水を含む電解液中の反応物の拡散（以下、液種拡散と略す）が改善されることから、面積の増大にともない反応抵抗が低減できる。一方、その効果を高めるために、触媒を添加すると合金を単独で用いた場合よりも低い反応抵抗とすることができる<sup>1,2)</sup>。このことは、電極を薄形化することによって、合金の主な表面反応のうち、液種拡散に基づくものは、改善できるが、触媒反応にはその効果が限定的になることを意味する。そこで、後者

の反応を高める手段として、アルカリ溶液を用いた特殊な条件下にて合金を処理(以下、アルカリ処理と略す)することにより、その表面に触媒層を形成する技術を確立した<sup>3)</sup>。その層の有無の状態の違いを調べるために、取束イオンビーム加工装置を用いて未処理の合金(以下、従来合金と略す)およびアルカリ処理したものに白金を蒸着した後、エッチング加工し、その断面を電子顕微鏡で観察した。その写真を Fig. 1 に示す。図より、処理合金の表面には約 200 nm の厚さの層が形成することがわかる。

つぎに、これらの合金を用いて、単位面積あたりの容量の異なる数種類の負極板を作製した。その負極板の充電状態の反応抵抗を調べるために、フラデッド形の試験セルを構成し、5℃、0.1 CA で 12 時間充電した後、複素インピーダンス法を用いて交流抵抗を測定

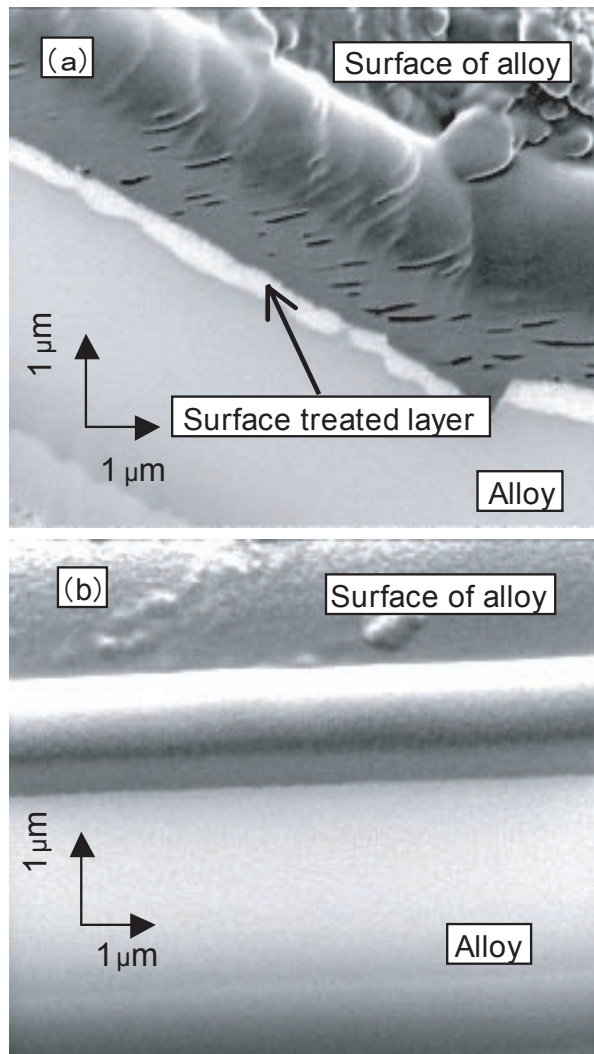


Fig. 1 Cross sectional SEM photographs of hydrogen absorbed metal alloy after alkaline solution treatment (a) and before (b).

した。反応抵抗は、得られた円弧半径から求めた。アルカリ処理合金と処理のない負極板の反応抵抗を単位面積あたりの容量の関数として、Fig. 2 に示す。図から、アルカリ処理した負極板の反応抵抗は、処理しないものに比較して著しく小さくなり、その効果が大きいことがわかる。これは、合金をアルカリ処理するとその表面層が多孔質な構造となることから、比表面積が増大して、極板の単位面積あたりの電流密度が低下するとともに、触媒層の成分が金属ニッケルを主体とするものであったことから、その触媒活性が大きく高められることによるものと考えられる。負極板の単位面積あたりの合金容量の効果を見ると、アルカリ処理のないものは、その容量が  $40 \text{ mAh cm}^{-2}$  程度に低下すると反応抵抗の低減効果が、認められなくなるのに対して、処理をおこなうと、その効果は、 $25.6 \text{ mAh cm}^{-2}$  という比較的少ない領域においても認められることがわかる。すなわち、アルカリ処理をおこなうことによって、電極の薄形化による反応抵抗の低減を効果的におこなうことができるといえる。その処理効果の寄与は、単位面積あたりの合金容量を  $51.3 \text{ mAh cm}^{-2}$  から  $25.6 \text{ mAh cm}^{-2}$  とすることによって、 $394 \text{ m}\Omega$  から  $245 \text{ m}\Omega$  へと 37.8%、さらに処理の効果によって、 $103 \text{ m}\Omega$  へと 74% の低減を見積もることができる。

## 2.2 寿命の改善

電池性能の劣化に大きな影響をおよぼす因子の一つに、水素吸蔵合金の腐食があげられる。今回、新規に開発した防食剤の添加および合金組成の最適化によって、従来比で 50% の腐食速度の低減をはかることができた。この技術を適用した電池の寿命性能については、3.2.3 項で述べる。

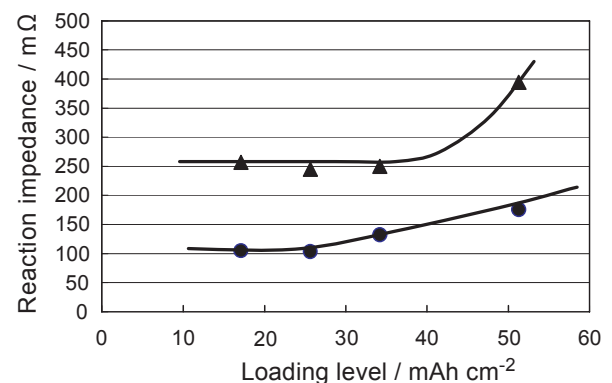


Fig. 2 Effect of loading level of active material on reaction resistance calculated from half circle diameter obtained by Cole-cole plot for negative electrode with hydrogen absorbed metal alloy after alkaline solution treatment (●) and before (▲).

### 3 電池性能

#### 3.1 仕様

前述した要素技術を導入して、6.5 Ahの密閉式円筒形Dサイズの電池を開発した。その仕様をTable 1に示す。また、比較のために、従来の合金を用いた電池も作製した。表からわかるように、新形電池の特長は、 $1020 \text{ W kg}^{-1}$ という高出力が得られることである。このような、高出力性能が実現できた主な技術開発は、前項で述べたように、新技術適用による電池の抵抗低減である。その改善効果を従来電池と比較して、検証するために、 $20^\circ\text{C}$ におけるSOC 50%時の30 A放電における10秒目の電圧変動を測定し、10秒目抵抗値を算出した。電池の各構成要素の電圧変動を解析して、その要素別に求めた抵抗値をFig. 3に示す。図から、電池の抵抗は、従来の場合の $2.78 \text{ m}\Omega$ から $2.21 \text{ m}\Omega$ へと20%も低減されていることがわかる。その内訳をみると、負極板の改善の効果が最も大きくなっていることもわかる。図には、開発電池および従来電池の質量出力密度の値の変化も合わせて示したが、その値

Table 1 Specification of newly developed cylindrical 6.5 Ah Ni-MH battery for high power applications.

Dimensions / mm	D	33.0
	H	61.5
Volume / l		0.053
Mass / g		167
Rated capacity / Ah		6.5
Nominal voltage / V		1.24
Power at $25^\circ\text{C}$ / W/cell		170
Power density at SOC 50% / $\text{W l}^{-1}$		3240
	/ $\text{W kg}^{-1}$	1020

は $812 \text{ W kg}^{-1}$ から $1020 \text{ W kg}^{-1}$ まで向上していることがわかる。なお、測定は、JEVSD713:2003の計算方式に準じた。

#### 3.2 電池性能

開発した電池の諸性能をつぎに説明する。なお、電流値は、公称容量の6.5 Ahを基準として $1 \text{ CA} = 6.5 \text{ A}$ とした。

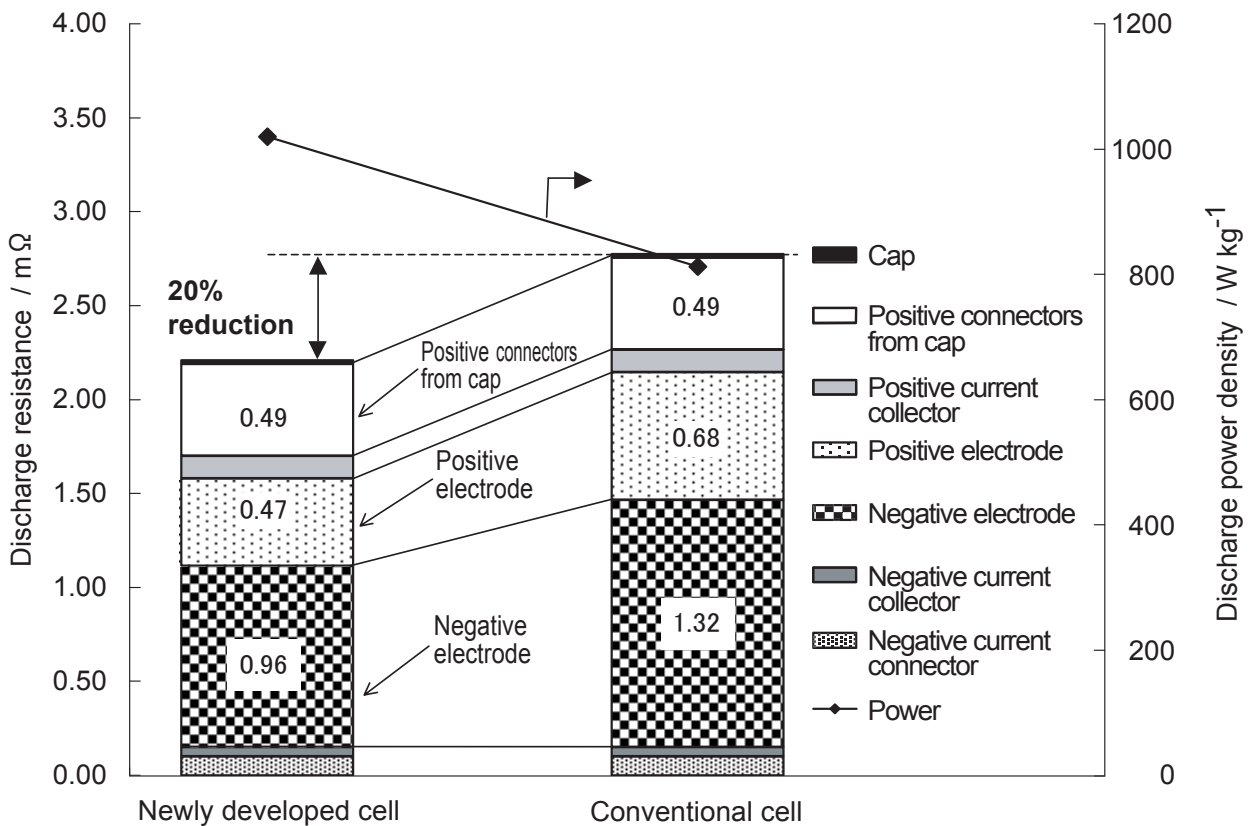


Fig. 3 Discharge resistance of component parts and power density for newly developed 6.5Ah Ni-MH battery of SOC 50% at 30 A and at  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.2.1 高率放電性能

電池を0.1 CAで15時間充電し、その後、200 A (30.8 CA)で0.6 Vまで放電した場合の性能をFig. 4に示す。図から、30 CAを超える高率放電においても中間放電電圧は0.8 Vを下回ることなく、定格容量の86%まで放電できることがわかる。また、このときの温度上昇は50℃以下に抑制できている。したがって、高率放電性能のすぐれた電池であるといえる。

### 3.2.2 出力性能

充電深度 (SOC) が20%, 50%および80%の場合における開発電池の10秒目 I-V 特性をFig. 5に、このデータから3.1項と同様にして算出した出力密度をTable 2に示す。この電池は内部抵抗が小さいため、放電電流が増加しても電圧の低下度合いが小さい。すなわち、瞬間的な大電流放電においても高い電圧を維持できることがわかる。

### 3.2.3 寿命性能

温度が45℃における開発電池のサイクル寿命試験をおこなった。サイクルにともなう放電容量の変化をFig. 6に、25℃におけるSOC 50%の出力密度の変化をFig. 7に示す。45℃の充放電において、容量は500サイクル、出力は600サイクルの間、初期の80%を維持していることがわかる。仮に60%を寿命判定基準とすると、容量は700サイクル、出力は800サイクルを超えており、充放電サイクル寿命性能のすぐれた電池であるといえる。

### 3.2.4 保存性能

開発電池の保存試験をおこなった。完全充電した後に45℃で14日間保存した場合、初期の80.7%の残存容量を保持していた。また、SOC 20%の電池を

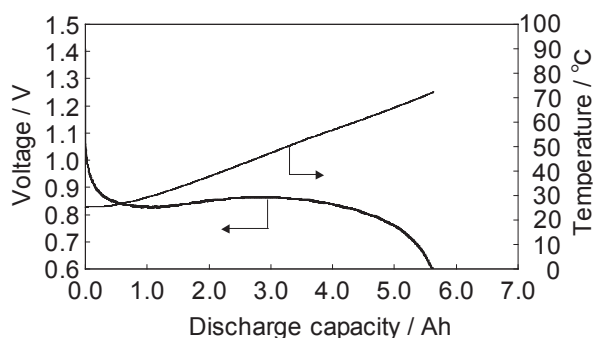


Fig. 4 Representative discharge characteristic at 200 A for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery at 25 °C.

Charge: 0.1 CA for 15 h at 25 °C, 1 CA = 6.5 A.

80℃で保存した時の開路電圧の変化をFig. 8に示す。60日間の保存後における開路電圧は、0.8 Vを上回ることがわかる。また、70日間の保存後に3サイクルの充放電をおこなった後、SOC 50%での出力密度を求めた結果、その値は920 W kg<sup>-1</sup>であり、初期の約

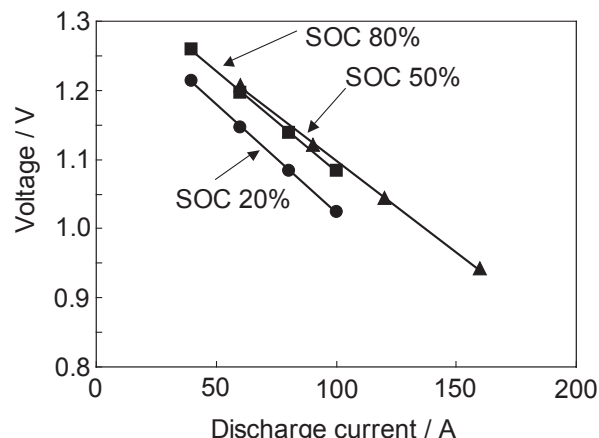


Fig. 5 V-I characteristics at 25 °C for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery.

Discharge time: 10 sec. at various currents.  
Temperature: 25 °C.

Table 2 Power density at various SOC for newly developed 6.5Ah Ni-MH battery at 25 °C.

SOC / %	Power density at 10 sec. / W kg <sup>-1</sup>
20	817
50	1020
80	941

Measured by JEVSD713 : 2003

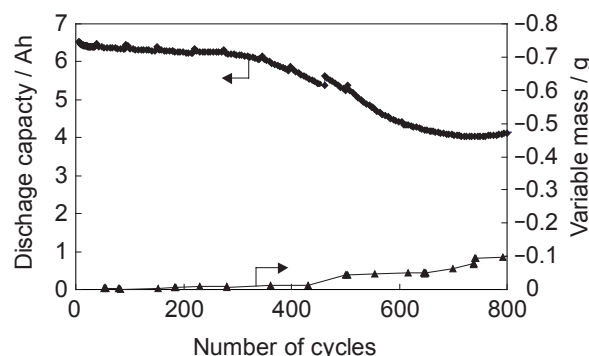


Fig. 6 Cycle life performance for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery at 45 °C.

Charge: 1 CA to  $\delta V = -10$  mV or 1.2 h.

Discharge: 1 CA to 1V, 1 CA = 6.5 A.

90%を維持していた。したがって、容量保存性のすぐれた電池であるといえる。

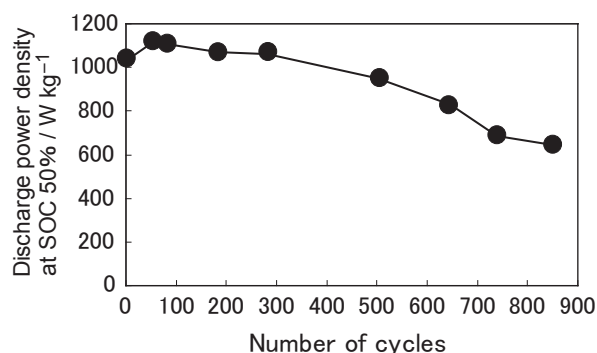


Fig. 7 Change in power density for newly developed 6.5Ah Ni-MH battery during cycling at 45 °C.  
Charge: 1 CA to  $\delta$  V = -10 mV or 12 h.  
Discharge: 1 CA to 1 V, 1 CA = 6.5 h.

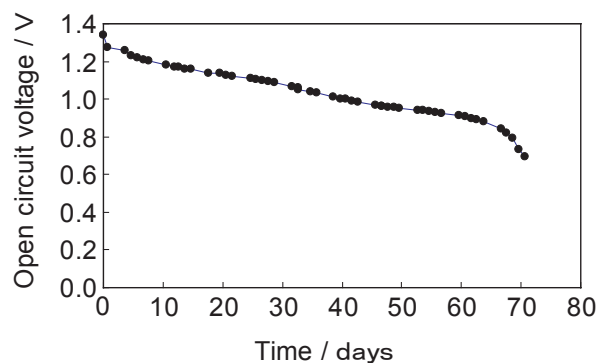


Fig. 8 Change in voltage for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery under storage at 80 °C,  
Temperature: 80 °C, SOC: 20%.

## 4 まとめ

電動工具やハイブリッド車にいたるまでの高出力用途への適用を目的として、高出力用途の長寿命形ニッケル・水素電池を開発した。この電池は、高率放電性能にすぐれており、その出力密度は  $1020 \text{ W kg}^{-1}$  を達成した。また、45 °Cの充放電において、容量は500サイクル、出力は600サイクルの間、初期の80%を維持するというすぐれた寿命性能を示した。さらに、80 °Cで60日間の保存後における開路電圧が0.8 Vを上回る保存性能を保持することがわかった。この電池は、すでに顧客の高い評価を得ている。今後もさらなる性能向上および低コスト化の検討に注力して、高出力電池の開発を進める所存である。

## 謝 辞

本研究は経済産業省からの京都議定書目標達成産業技術開発促進事業の補助金を受け、(財)国際環境技術移転研究センター (ICETT) との共同研究の一環として平成16年度から実施中のものである。

## 文 献

- 1) 古川健吾, 岡部一弥, 森啓晃, 矢野祐子, 田中俊樹, 大谷佳克, 綿田正治, 第44回電池討論会講演要旨集, p. 608 (2003).
- 2) 森啓晃, 坂本晃一, 古川健吾, 岡部一弥, 温田敏之, 綿田正治, 電気化学会第71回大会講演要旨集, p. 250 (2003).
- 3) 古川健吾, 森啓晃, 坂本晃一, 岸本知徳, 岡部一弥, 井土秀一, 第45回電池討論会講演要旨集, p. 450 (2004).