

# 超急速充電対応ニッケル・水素蓄電池の開発

## Development of Ni-MH Battery Capable for Super-Rapid Charge

児 玉 充 浩\* 田 中 俊 樹\* 中 村 純\*  
黒葛原 実\* 綿 田 正 治\*

Mitsuhiro Kodama Toshiki Tanaka Jun Nakamura  
Minoru Kuzuhara Masaharu Watada

### Abstract

Rapid-charge performance and high-temperature charge acceptance for Ni-MH battery have been drastically improved by the addition of rare-earth compounds to positive nickel hydroxide electrode, the optimization of current collector structure, and the equipment of a new vent that works corresponding to the internal pressure of cell. The charging time for the developed battery was successfully shortened to only 15 minutes from 60 to 120 minutes for conventional one.

## 1 緒言

ニッケル・水素蓄電池は、携帯電話等の小形電子機器、電動工具、電動アシスト自転車、電気自動車およびハイブリッド車等の多様な分野で使用されている。最近では、市場が急成長しているデジタルカメラの電源に使用されるなど、その用途は拡大している。この電池に対する市場からの要求性能は年々高くなってきており、種々の技術開発によって高性能化が進められてきた<sup>1-5)</sup>。また、近年の環境問題の高まりから、社会的ニーズとして乾電池およびニッケル・カドミウム蓄電池の代替として期待されている。しかしながら、現在普及している電池の充電時間は60分から120分が標準であり、とくに乾電池の代替となるにはその短縮が重要な課題となっている。

そこで、これまでに培ってきた高エネルギー密度用水酸化ニッケル電極技術、例えば亜鉛を含有する高密度球状水酸化ニッケル活物質・コバルト添加による導電性ネットワーク形成技術・希土類添加剤による高温充電効率向上などの要素技術と、従来とは異なる圧力制御式封口弁による充電制御との組合せによって、飛躍的に充電時間を短縮して15分という超急速充電が可能な高容量ニッケル・水素蓄電池の開発に成功した。

この電池は、レイオバック社（米国）との共同開発により、この超急速充電に対応させて2003年5月に商品化した。平成14年度全国発明賞、同年大阪優秀発明大賞、平成15年度市村産業賞および平成16年度表面技術協会技術賞を受賞している。本報告では、これらの技術内容について述べる。

\* 研究開発センター 第二開発部

## 2 急速充電の課題

ニッケル・水素蓄電池の構成を Fig. 1 に示す。この電池は、水酸化ニッケル正極板、水素吸蔵合金負極板、セパレータおよびアルカリ性電解液から構成される。その電極反応は、(1) および (2) 式であらわされる。

正極：

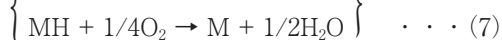
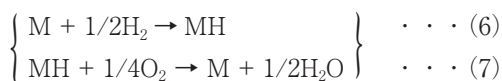
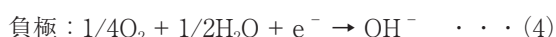
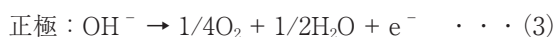


負極：



M：水素吸蔵合金

過充電時には、正極で (3) 式による酸素ガスの発生がおこり、(4) 式によって負極上で吸収される。ガス吸収性能が充分でない場合には、(5) 式による水素発生がおこる。また、電池内圧が減少するとき、すなわち、充電終了後あるいは電流が減少する方式の充電時には、(6) および (7) 式の反応がおこる。



電池を急速充電、すなわち高率で充電すると、正極の酸素過電圧が高くなるので、低率の場合よりも充電受入性は向上する。しかしながら、充電の進行にともなって、オーム損に起因するジュール熱や電極反応過電圧および酸素ガス吸収反応に起因する発熱があり、電池温度が上昇する。常温では水酸化ニッケルの酸化電位と酸素発生電位との差が大きい、高温下では酸

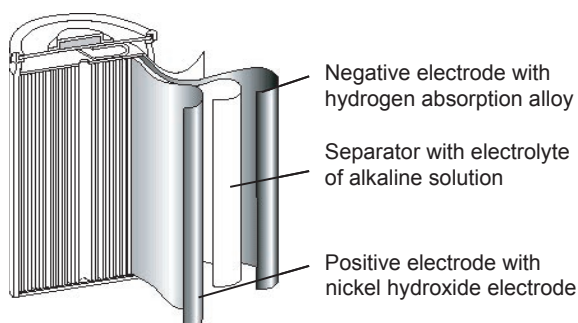


Fig. 1 Component of nickel-metal hydride battery.

素過電圧が低下してその差が小さくなるために酸素が発生しやすくなり、充電受入性が低下する。したがって、高率で充電した場合においても、高温下での正極の充電受入性を向上させることが必要である。さらに、電池の抵抗を小さくして、オーム損に起因するジュール熱を抑制することも重要な課題である。

また、急速充電をおこなうと、過充電時の酸素ガスの発生速度が増加する。その吸収が充分でないと電池の内圧が上昇することになり、それが過度になるとガス排出弁が作動して、電解液の減少や容量バランスが変化して電池性能が低下するので、最適な充電制御方式の開発が必要である。なお、高容量化をはかった電池では、基板体積を削減したことによる極板抵抗の増加、充電リザーブ量の不足および電流分布の不均一化等がおこりやすいので、これらの方策も必要となる。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 高温時における充電受入性の向上

Er,Tm,Yb,Lu の希土類元素の酸化物を水酸化ニッケル電極に添加すると、酸素過電圧を高める、すなわち酸素発生電位を貴にシフトさせる効果が現われ、正極の充電受入性が向上する<sup>6~8)</sup>。ここでは、酸化イットリウム Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、その効果を検証した。

正極活物質として、3 mass% の亜鉛と 2 mass% のコバルトとを固溶体添加した高密度球状水酸化ニッケル粉末を 5 mass% のコバルト化合物で表面被覆したものを用いた<sup>2~5)</sup>。これにカルボキシメチル水溶液およびポリテトラフルオロエチレン分散液（固形分 60%）を加えてペースト状とした後に、発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後、所定の厚さに加圧して、正極板を作製した。また、同様にして、前記コバルト化合物で表面被覆した水酸化ニッケル粉末に Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を 1, 2, 3 および 3.5 mass% 混合添加した正極板も作製した。Mm (La-Ce-Pr-Nd)-Ni-Co-Al-Mn 系 AB<sub>5</sub> 形水素吸蔵合金粉末にメチルセルロース水溶液とポリテトラフルオロエチレンとを加えてペースト状とした後に、厚さ 50 μm の穿孔銅板に塗布し、乾燥後、所定の厚さに加圧して、負極板を作製した。負極の容量は、正極の 1.35 倍とした。また、セパレータにはポリオレフィン系分割形微細繊維不織布を、電解液には 6.8 mol dm<sup>-3</sup> の KOH と 0.5 mol dm<sup>-3</sup> の LiOH との混合アルカリ水溶液を用いた。これらを組み合わせて、容量が 2000 m Ah の密閉式円筒形 AA サイズのニッケル・水素蓄電池を作製した。

この電池を、20、40、50 および 60 °C の各温度にて 0.1 CA で 15 時間充電し、20 °C にて 3 時間休止後、その温度にて 0.2 CA で電圧が 1.0 V になるまで放電した。この充放電を 3 回繰り返す、3 回目の放電容量から各電池の充電受入性を評価した。その結果を  
 充電受入性 = (各温度での放電容量) / (20 °C での放電容量) × 100

Fig. 2 に示す。Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の無添加の電池の充電受入性は温度が 40 °C 以上で低下しはじめ、50 °C 以上になると大きく低下した。一方、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したものは 60 °C でも高い値を維持しており、その量が増大するにつれて効果が大きいことがわかる。

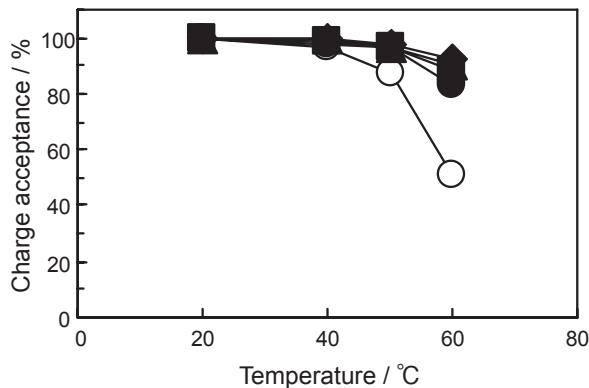


Fig. 2 Effect of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition to positive electrodes on charge acceptance of Ni-MH battery. Amount of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0%(○), 1%(●), 2%(■), 3%(▲) and 3.5%(◆).  
 Charge : 0.1 CA for 15 h at various temperatures.  
 Rest : 20 °C, 3 h.  
 Discharge : 20 °C, 0.2 CA to 1.0 V.

### 3.2 集電構造の最適化と内部抵抗の低減

電極の集電構造の検討をおこなうために、集電端子の位置を変更した正極板を用いて、3.1 項と同様にして、密閉式円筒形 AA サイズ電池を作製した。3 CA の電流で 20 分間充電した後に正極板から活物質を採取して試料とした。その酸化数をつぎの方法で測定した。まず、試料粉末の  $1.00 \times 10^{-1}$  g とモル塩(硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物) 1.00 g とを 20 vol% の酢酸水溶液 100 ml に溶解した後、0 °C で保持した。この操作によって、試料粉末中の 3 価の金属がモル塩中の 2 価の鉄と置換される。その後、

リン酸を 2 ml 添加して、 $2.00 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> の KMnO<sub>4</sub> 水溶液(容量分析用; ファクター f=1.00) を用いて酸化還元滴定をおこない、無色から淡いピンク色になる時点までの滴定量より、活物質の酸化数を求めた。各部位の充電状態を、酸化数の値が最も大きな部位を 100 として相対的にあらわした。充電状態と集電端子からの距離との関係を Fig. 3 に示す。活物質の充電状態は、集電端子に近いほど高く、遠くなるほど低下し、最大で約 5% 低くなった。正極集電端子の位置を最適化することによって、より均一に充電反応が進行することが示唆された<sup>1)</sup>。

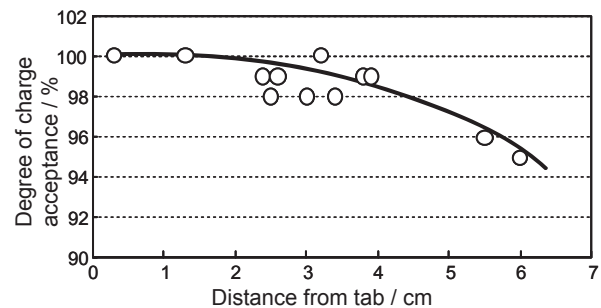


Fig. 3 Dependence of degree of charge acceptance on distance from tab.  
 Charge : 20 °C, 3 CA for 20 min.

### 3.3 充電制御方法の検討

従来の充電方法は、電池の電圧や温度を検出して過充電状態を判断し、充電器側から制御する方式が一般的であった。その方法は主として定電流充電法であり、その充電時間は 60 分程度が最短であった。また定電圧充電法は過充電時に熱暴走が起きやすいので、ほとんど採用されていなかった。過充電時には、電池の温度および内圧が上昇する。電池の内圧を測定して過充電状態を検出して、それに応答して通電を制御することができれば、大電流での充電が可能となると考えられる。そこで、このような機能を有する圧力制御式封口弁を開発した。この弁は、封口部自体に電池内圧に応答して通電を ON/OFF する制御機能が備えている。電池内圧が設定値以上に上昇するとこの弁が開いて通電が遮断され、それより低下すると弁が閉じて通電が再開されるものである。

## 4 超急速充電電池の開発

### 4.1 電池の作製

前述した要素技術を導入し、圧力制御封口弁を備えた容量が2000 mAhの密閉式円筒形 AA サイズニッケル・水素蓄電池を作製した。また、比較のために、従来形の集電構造および弁を装着した電池を作製した。これを従来電池とした。

### 4.2 抵抗解析

放電状態の電池を20℃において、0.1, 0.5, 1および2 Aの電流で10秒間充電したときのI-V特性を測定して、充電時における反応抵抗を求めた。同様に放電状態の電池に10 Aを0.01秒間通電した後、0.1秒間休止し再度通電するカレントインターラプター法によって、電池の分極特性を調べた。Fig. 4に電池の抵抗を示す。本開発電池の抵抗は、従来電池より約20%低減することができた。

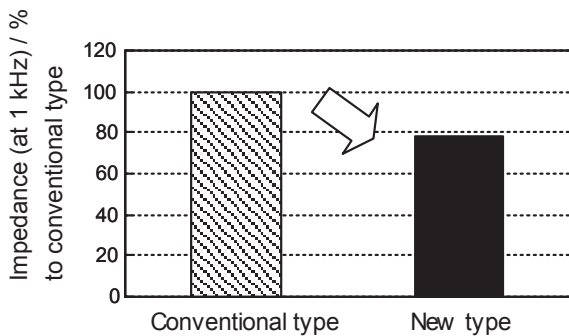


Fig. 4 Improvement of cell impedance at 1 kHz of Ni-MH battery.

### 4.3 急速充電性能

この電池を20℃において、1.6 Vの定電圧にて15分間充電し、1時間休止後、電池電圧が1.0 Vになるまで0.2 CAで放電した。Fig. 5に、充電時の電流-電池温度曲線を示す。本開発電池は、13分を超えた付近で通電がON/OFFされたことから、充電末期には電池内圧に応じて圧力制御式封口弁が作動したことが確認できた。また、開発電池はその内部抵抗が従来のものより小さいために、初期には大電流で充電され、その影響で電池温度が高くなったものと考えられる。Fig. 6に、各電池の充電電気量と放電容量を、従来電池を100としたときの割合で示す。本開発電池の放電容量は従来のものより17%大きいことから、急速充電性能が高いことがわかる。また、充電電気量の増加の割合は15%であり、開発電池のクーロン効率は85%以上を達成した。

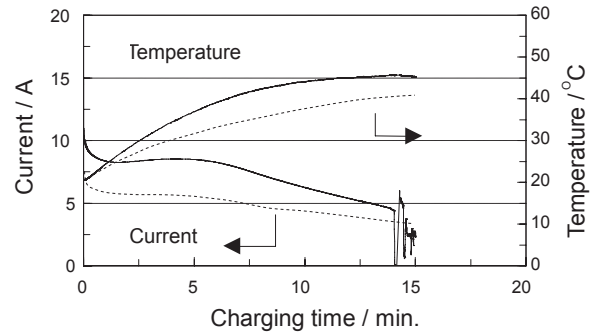


Fig. 5 Current and cell temperature behavior of Ni-MH battery during rapid-charge with constant voltage.

— : New type.  
 ---- : Conventional type.  
 Charge : 20 °C, constant voltage of 1.6 V for 15 min.

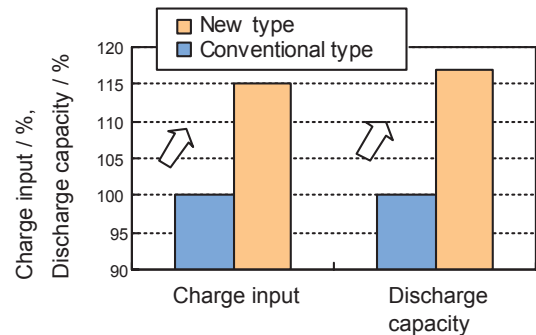


Fig. 6 Comparison of charge input and discharge capacity of Ni-MH battery during rapid-charge with constant voltage.

Charge : 20 °C, constant voltage of 1.6 V for 15 min.  
 Rest : 20 °C, 1 h.  
 Discharge : 20 °C, 0.2 CA to 1.0 V.

### 4.4 サイクル寿命性能

この電池を用いて、急速充電におけるサイクル寿命性能について検討した。試験条件は、20℃にて1.6 Vの定電圧で15分間充電し、1時間休止後、1 CAの電流にて1.0 Vまで放電することを1サイクルとして充放電を繰り返した。その結果を従来電池と比較してFig. 7に示す。ここでは、各電池の1サイクル目の容量を100とした時の割合で示した。本開発電池の容量の低下は少なく、300サイクル目においても初期の80%を維持していることがわかる。従来電池の容量は初期に急激に低下して100サイクル目に初期の70%になることがわかる。したがって、開発電池の寿命性能は、従来電池に比べてすぐれているといえる。

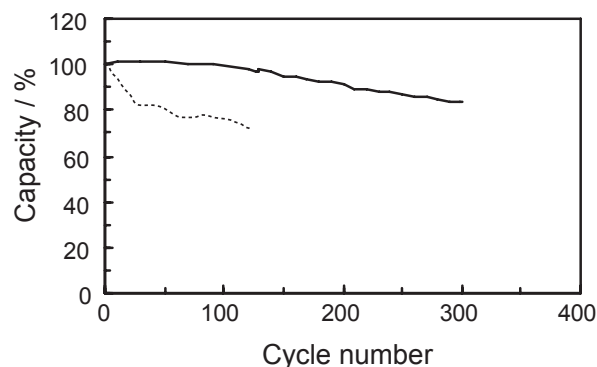


Fig. 7 Cycle performance of Ni-MH batteries during rapid-charge with constant voltage of 1.6 V for 15 min. followed by 1 h rest and 1 CA discharge to 1.0 V at 20 °C.

———— : New type.  
 - - - - - : Conventional type.

## 5 まとめ

超急速充電可能な高容量ニッケル・水素蓄電池を開発するために、正極に希土類元素酸化物の  $Yb_2O_3$  を添加して高温充電受入性の向上をはかるとともに、集電構造の最適化をおこない、内部抵抗の低減をはかった。さらに、圧力制御封口弁を採用した新しい充電制御方式を採用した。この電池は、15分の超急速充電が可能であり、乾電池の代替として有望である。

本電池の開発を契機として、使い捨ての乾電池と

電圧的に互換性を持ち、これに代替する環境に優しいニッケル・水素蓄電池が市販用途において普及することを期待するものである。

## 文献

- 1) 宮本唱起, 黒葛原実, 児玉充浩, 落合誠二郎, 金本学, 温田敏之, 綿田正治, 第44回電池討論会講演要旨集, p.612 (2003).
- 2) M.Oshitani, K.Takashima, and Y.Matsumaru, *Proceedings of the symposium on Nickel Hydroxide Electrode*, Edited by D.A.Corrigan and A.H.Zimmerman, PV 90-4, p.197, The Electrochemical Society Inc., N.J. (1990).
- 3) M.Oshitani, H.Yufu, K.Takashima, S.Tsuji, Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590 (1989).
- 4) 押谷政彦, 綿田正治, 日本化学会第71秋季年会講演予稿集, p.21 (1996).
- 5) 落合誠二郎, 押谷政彦, 電池技術, **16**, 8 (2004)
- 6) 田中俊樹, 古川健吾, 松村勇一, 押谷政彦, 竹島健次, 電気化学会第63回大会講演要旨集, p.146 (1996)
- 7) 児玉充浩, 黒葛原実, 陳芳瑜, 初代香織, 伊藤隆, 綿田正治, 押谷政彦, 第40回電池討論会講演要旨集, p.115 (1999).
- 8) M.Oshitani, M.Watada, K.Shodai, and M.Kodama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A67 (2001).