

HEV 用次世代高出力円筒形ニッケル・水素電池 “PROTHIUM™” の開発

Development of Next-generation High Power Cylindrical Nickel-Metal Hydride Battery "PROTHIUM™" for Hybrid Electric Vehicles

大谷 佳克* 中村 純* 岸本 知徳* 原田 寧**
岡部 一弥* 井土 秀一* 綿田 正治*

Yoshikatsu Ohtani Jun Nakamura Tomonori Kishimoto Yasushi Harada
Kazuya Okabe Shuichi Izuchi Masaharu Watada

Abstract

The next-generation cylindrical nickel-metal hydride D-size battery "PROTHIUM™" with remarkably high power and durability has been successfully developed for HEV applications. This was accomplished by main technologies: newly developed inner current collecting structure for drastic reduction of internal resistance to half value of existing one; positive active material coated by ytterbium contained composite oxides for high charging efficiency; and alloy powder with high catalytic activity by special treatment, and alloy-corrosion-resistant additives for longer life. The specific power, power density, and cell power at 50% SOC were 1800 W/kg, 5750 W/l and 302 W/cell, respectively. Moreover, the cell has an additional feature capable of continuous discharge even at large current of 300 A at ambient temperature of 25 °C.

Key words: Cylindrical Ni-MH battery; HEVs; High power; Long life

1 緒言

ニッケル・水素 (Ni-MH) 電池は高エネルギー密度、高出力で、かつ環境適合性と安全性にすぐれた二次電池であり、ハイブリッド電気自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) や電動工具に広く使用されている。とくに、

HEV に搭載される電池には、モーター駆動に必要な大電流放電が可能であること、作動環境温度が広いこと、自動車の使用期間と同等以上の寿命耐久性をもつこと、さらにはコンパクト (高エネルギー密度) であることが求められており、そのシステムに応じて、これまで円筒形や角形などの電池形状を含め、高性能化やコンパクト化が追求されてきた。しかしながら、現在実用化されている HEV 用電池は、出力密度において、角形で 1300 W/kg 前後、円筒形で 1000 W/kg 程

* 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

度とさらに低く、高出力化が希求されていた。

我々はこれらの要望を満足させるために、今回、従来とは全く異なる溶接方法によって実現可能となった集電構造を開発した。これにより電池の内部抵抗を大幅に低減することに成功し、1800 W/kg (5750 W/l) という高出力密度を実現した。さらに、正極の高温域での充電効率および耐久性を向上することにより、「プロシウム™ (PROTHIUM™)」を開発した。以下に、この電池に導入した新技術や新方法について、その特性と関連づけてのべる。

2 実験結果および考察

2.1 開発電池「プロシウム電池」の諸元

今回開発した密閉円筒形DサイズNi-MH電池「プロシウム™」の諸元表をTable 1に示す。本電池の25℃における放電時の出力(0.8 V時)は302 W/cell、0℃では123 W/cellであり、低温においても高出力を達成している。また、65℃の1 I_t Aでの充電効率は86.4%であった。また、45℃で、14日間放置後の容量維持率は80.8%であり、高温においてもすぐれた特性を挙げた。

2.2 高率放電特性の改善

電池の内部抵抗は反応抵抗と電気抵抗に大別される。反応抵抗は化学反応の反応速度に支配されるが、たとえば極板の面積化¹⁾、活物質の小粒径化による比表面積増加など、化学反応場の面積を増大することによって低減することが可能である。その効果を高めるために、アルカリ溶液を用いたアルカリエッチング処理によって、水素吸蔵合金の表面に触媒層を形成

させ、その反応性を高める技術開発をおこなってきた²⁻⁵⁾。一方、電気抵抗は、電池の集電構造や溶接方法に大きく依存し、例えば集電体の形状の改良、リード板の長さの短縮とその断面積の増大により低減することができる⁶⁾。

一般的に円筒形Ni-MH電池は、正極板、セパレータ、および負極板を捲回した極群、正・負極集電板、および正極集電板と蓋を電気的に接続するリード板、電槽缶、蓋、ならびにKOHを主成分とするアルカリ電解液からなる。従来、これら電池内部の電流経路の各部品を接続する方法としては、それぞれをあらかじめ抵抗溶接し、その後、注液、封口するという順序でおこなっていた。また、構成部品による内部抵抗を解析した結果、リード板自体とその溶接部が最も大きいこと

Table 1 Specifications for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery.

Items		
Dimensions	D / mm	33.0
	H / mm	61.5
Volume	/ l	0.053
Mass	/ g	167
Rated capacity	/ Ah	6.5
Nominal voltage	/ V	1.24
Output power at 25 °C*	/ W/cell	302
Output power at 0 °C*	/ W/cell	123
Input power at 25 °C**	/ W/cell	199
Input power at 0 °C**	/ W/cell	87
Output power density	/ W/l	5744
	/ W/kg	1800
Charging efficiency at 1 I _t A 65 °C	/ %	86.4
Capacity retention at 45 °C	/ %	80.8

* Output Power : 50% SOC, 0.8 V / cell

** Input Power : 50% SOC, 1.6 V / cell

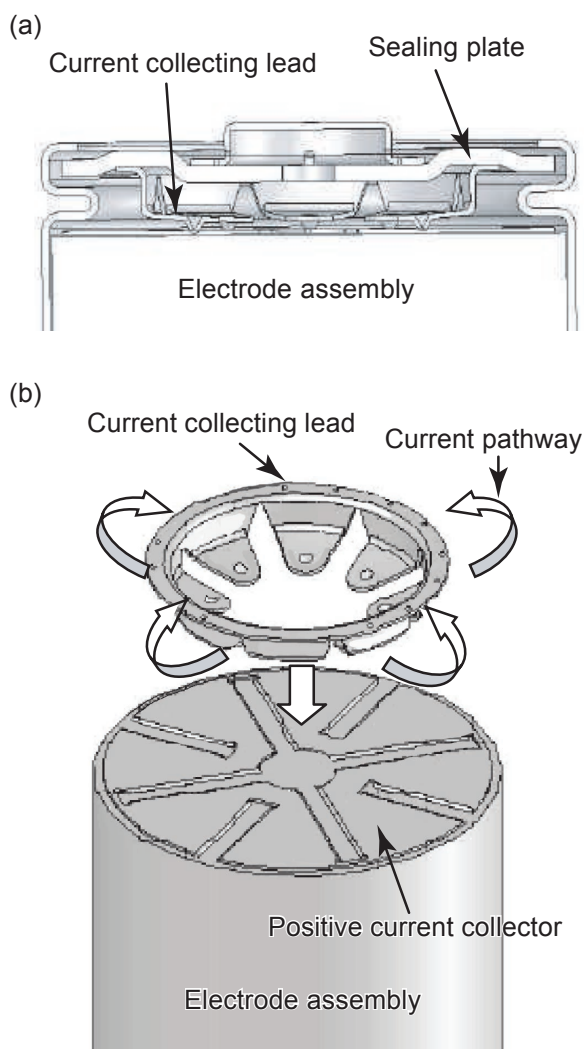


Fig. 1 Newly developed current collecting structure for high power cylindrical Ni-MH battery "ROTHIUM™". (a) Partially cross-sectional side view. (b) Partially schematic perspective view.

がわかっている。しかしながら、リード板と蓋の溶接は、従来の方法では缶の外で溶接をおこなう必要があることから、リード板の短縮によって抵抗を小さくすることは困難であった。そこで、従来とは全く異なる溶接方法を開発し、電池の内部抵抗を著しく低減することに成功した。その新規な方法は、Fig. 1に示すように蓋に溶接されている多数の接点をもつリング形状のリード板と極群の正極側に溶接されている正極集電板をFig. 2に示すように配置して、電池を封口密閉化した後に溶接するものであり、リード板の短縮とリード板と正極集電板を多数の点で接続することが実現できる。その溶接には、高周波数の大電流交流パルスを採用した。その結果、直流の大電流を溶接に用いた場合と比較して、通電時における電池内部でのガス発生が防止されたために極めて大きな電流の通電が可能となり、その溶接強度も高くなることから、接続部の信

頼性が確保された^{7,8)}。

これらの新規技術を採用したプロシウムTMの50% SOC（充電状態50%）でのV-I特性を、従来構造の電池（リード板を溶接した後に注液して封口する方式による当社製円筒形Ni-MH電池）と比較してFig. 3に示す。試験方法は、50% SOCの電池を25℃において25, 50, 75および100 Aの各電流にて放電をおこない、10秒目の電圧を測定した。そのV-I特性の直線の傾きを直流抵抗値としてもとめた。その結果、プロシウムTMの直流抵抗値は、1.5 mΩであり、従来のものより約45%も低減することができた。つぎに、この電池の各率放電特性をFig. 4に示す。図から、放電中間電圧は、300 Aの高率においても約1 Vを維持しており、高率放電性能にすぐれていることがわかる。また、25℃の20, 50および80% SOCにおけるV-I特性、50% SOCの1～12秒における出力値変

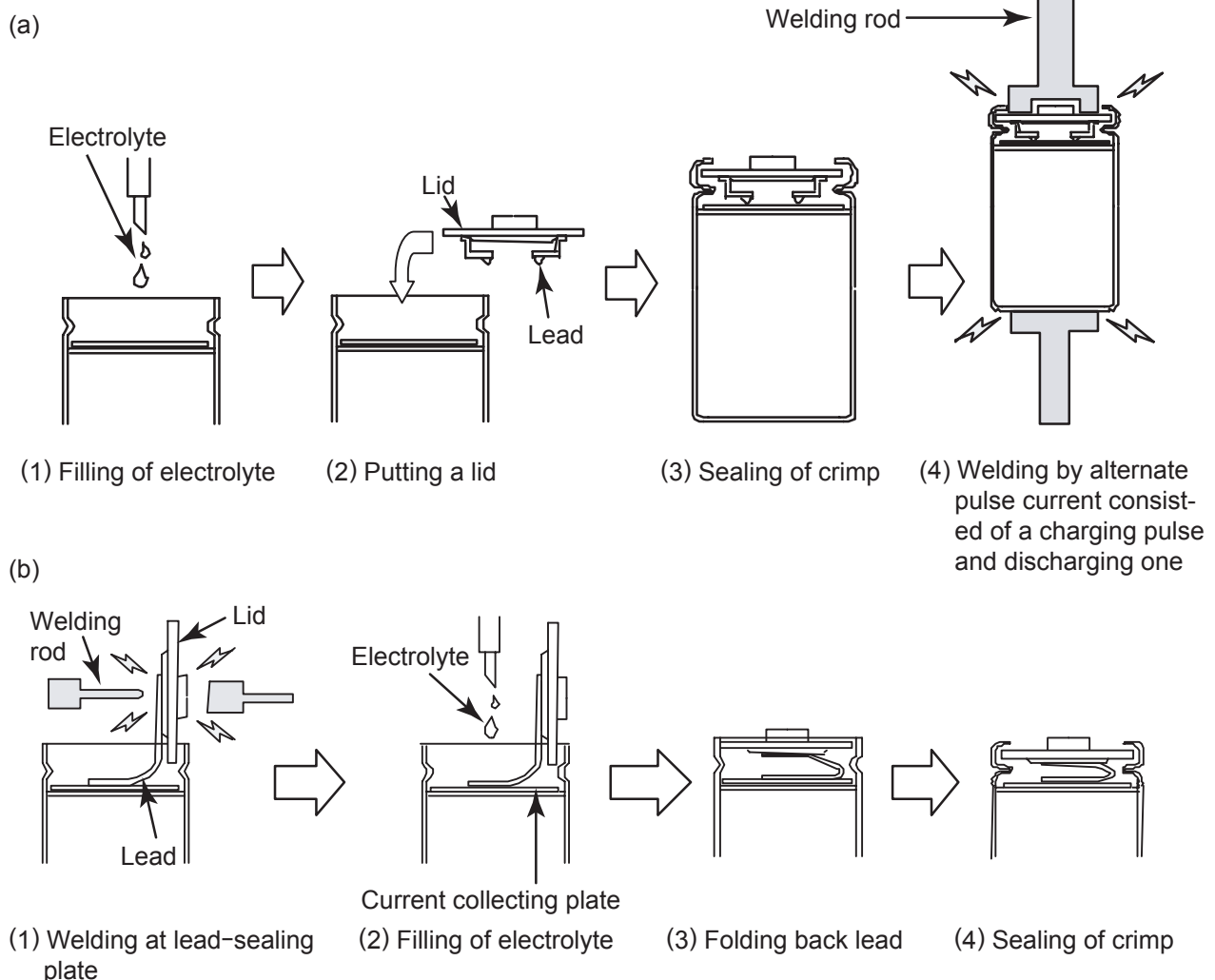


Fig. 2 Inner current collecting assembly process by newly developed method applied to high power cylindrical Ni-MH battery "ROTHIUMTM" (a) and conventional one (b) for HEVs.

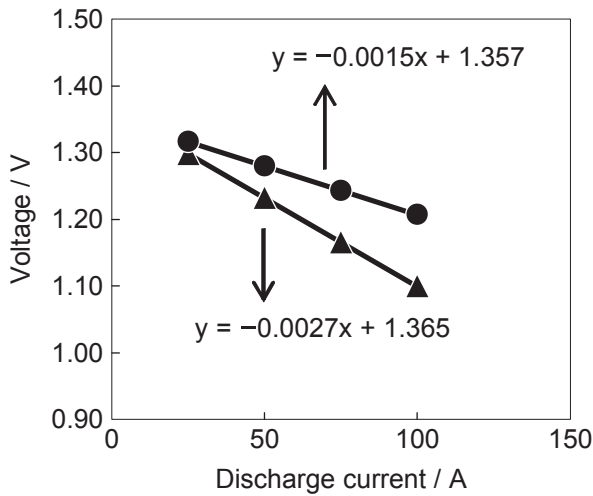


Fig. 3 Representative V-I characteristics at 50% SOC at 25 °C for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery (●) and conventional one (▲). Discharge time: 10 sec. at various currents.

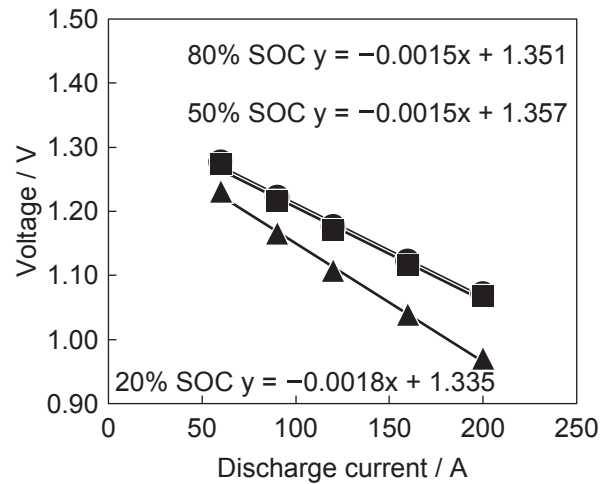


Fig. 5 Representative V-I characteristics at 25 °C for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery. ▲ 20% SOC, ● 50% SOC, ■ 80% SOC Discharge time: 10 sec. at various currents. Discharge current: 60, 90, 120, 160, and 200 A.

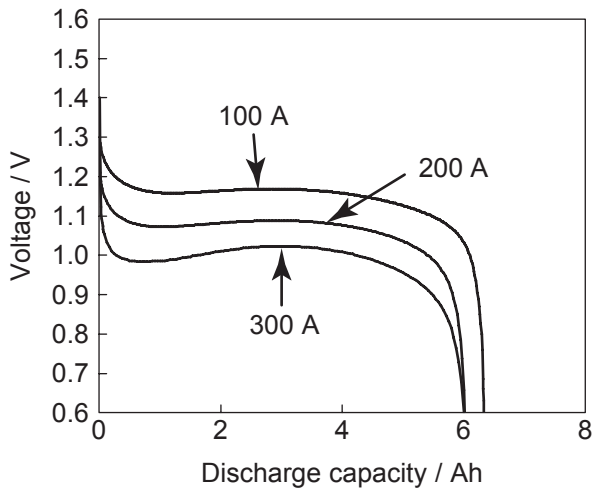


Fig. 4 Representative discharge characteristic at various currents for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery. Charge: $0.1 I_t$ A for 15 hours at 25 °C. Discharge: 100, 200, and 300 A to 0.6 V at 25 °C.

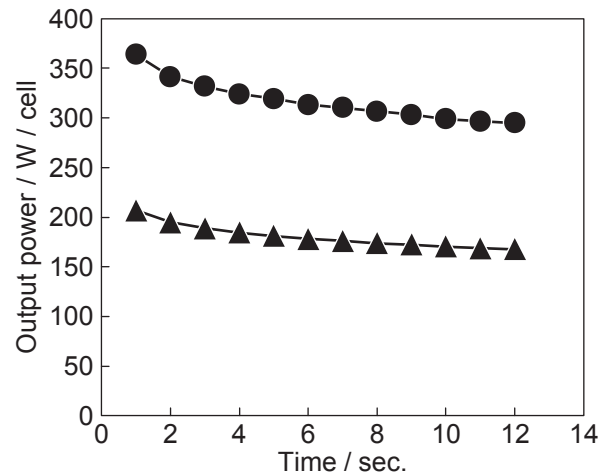


Fig. 6 Change in output power at 50% SOC at 25 °C with discharging time of newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery (●) and conventional one (▲).

化, 20, 30, 40, 50, 60, 70 および 80% SOC の 10 秒目出力特性を Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ示す。なお, V-I 特性および出力の値は, それぞれの SOC で, 60, 90, 120, 160 および 200 A の通電をおこない, 終止電圧を 0.8 V としてもとめた。その他の条件は, JEVS D713: 2003 の計算方式に準じた。プロシウム™ は, V-I 特性において, 200 A の高率においても良い直線相関が認められた (Fig. 5)。また,

その出力は, 50% SOC, 1 秒目において 364 W/cell というすぐれた値が得られた (Fig. 6)。さらに, 20 ~ 80% SOC の広範囲において, 安定した高い出力特性が得られ, 30 から 70% SOC の 1 秒目出力は 350 W を超える優れた特性を示している (Fig. 7)。つぎに, この電池の直流抵抗値の温度依存性を Fig. 8 に示す。図から, その値は, -30 °C という低温下においても 1 秒目で 16 mΩ, 10 秒目で 8 mΩ と低いことがわかる。

プロシウム™ の 25 °C, 20 ~ 80% SOC の入力特性および 50% SOC の 1 ~ 12 秒における入力値の変

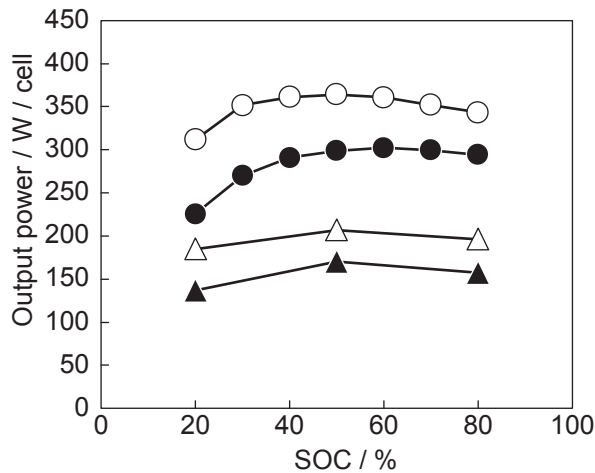


Fig. 7 Dependence of output power characteristics at 10 sec. (●) and 1 sec. (○) on SOC for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery at 25 °C : conventional one at 10 sec. (▲) and 1 sec. (△), respectively.

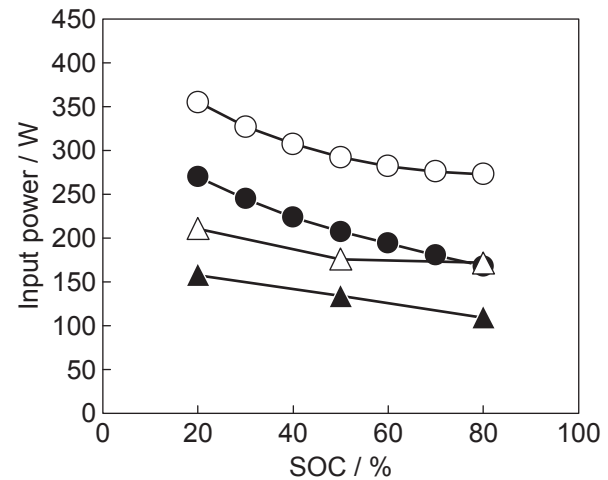


Fig. 9 Dependence of input power characteristics at 10 sec. (●) and 1 sec. (○) on SOC for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery at 25 °C : conventional one at 10 sec. (▲) and 1 sec. (△) respectively.

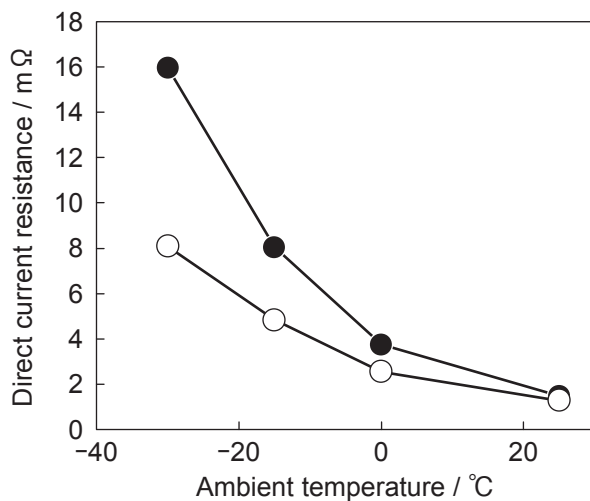


Fig. 8 Dependence of output internal resistance calculated from slope of linear relation line in V-I characteristics on ambient temperature for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery at 10 sec. (●) and 1 sec. (○).

化を Fig. 9 および Fig. 10 にそれぞれ示す。入力特性の値は、20～60% SOC までは、40、60、80、100 および 120 A、70 および 80% SOC では、40、60、80 および 100 A の通電をおこない、入力終止電圧を 1.6 V としてもとめた。その他の条件は、JEVS D713 : 2003 の計算方式に準じた。この電池は、20～80% SOC の広い領域で、その 10 秒目の出力は 170 W を超えており、安定した高い入力特性が得られていることがわかる。また、入力値の経時変化も、3 秒目において

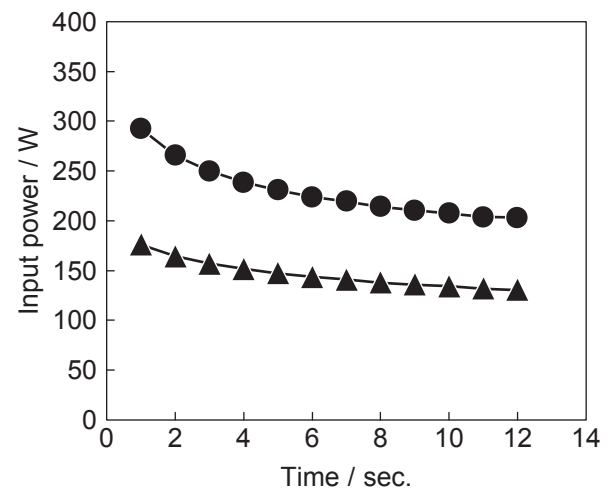


Fig. 10 Change in input power at 50% SOC at 25 °C with charge time for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery (●) and conventional one (▲).

250 W を超えており、高い出力特性を示していることがわかる。次に、この電池の直流抵抗の温度依存性を Fig. 11 に示す。直流抵抗は Fig. 9 に示した入力特性の測定と同様な方法により求めた。図から、-30 °C という低温下においても 1 秒目で 6.9 mΩ、10 秒目で 11.8 mΩ と低い値を示すことがわかる。したがって、プロシウム™ は、広範囲の SOC および温度領域ですぐれた出力・入力特性があるといえる。

このように、プロシウム™ は従来電池と比較して

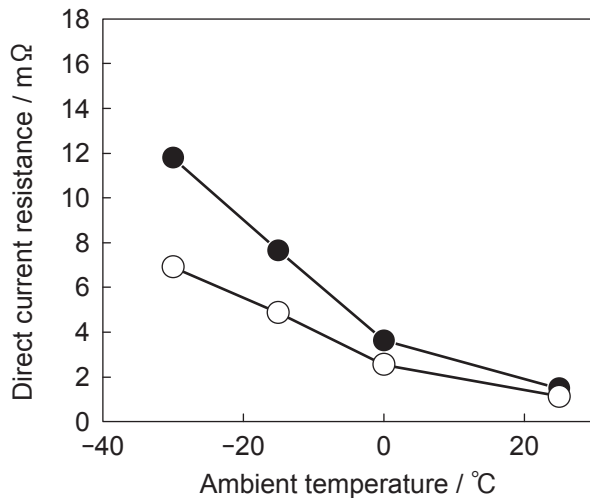


Fig. 11 Dependence of input internal resistance calculated from slope of linear relation line in V-I characteristics on ambient temperature for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery at 10 sec. (●) and 1 sec. (○).

優れた高出力化・高入力化を達成したことがわかり、HEVの性能向上に寄与するものと期待される。

2.3 充電効率特性の改善

HEV用途では、モジュール電池を多数直列に接続して狭い空間に収納するために充放電中に発生する熱の放出が困難となり、高温雰囲気になることが多い。Ni-MH電池は、このような環境下では正極の充電効率の低下が原因で、その容量が顕著に減少するという問題があった。そのために、これらの用途では高温での充電効率の向上が重要な技術課題となっており、その対策として、電解液組成の改良、正極活物質である水酸化ニッケルへのコバルトの固溶、あるいは正極への Y_2O_3 の混合添加などの種々の方法^{9,10}が報告されている。今回、高温での充電効率を向上させるために、希土類元素（ランタノイド系列）のなかでも、著しく充電効率を向上させる作用があり、かつ安価なイットルビウムを主成分とする複合酸化物で水酸化ニッケル粒子の表面を被覆した正極活物質の採用を検討した。この正極を用いた電池の60℃における充電特性をFig. 12に示す。イットルビウムで表面被覆した正極を用いた電池は、80% SOCまで充電電圧の低下が見られず、酸素ガスの発生が抑制されていることがわかる。一方、表面被覆していない正極を用いた電池は、充電量が40%を越えると酸素ガスが発生して、負極板での酸素ガス吸収により、電池温度が上昇するため、充電電圧が低下する。また、65℃の高温下における

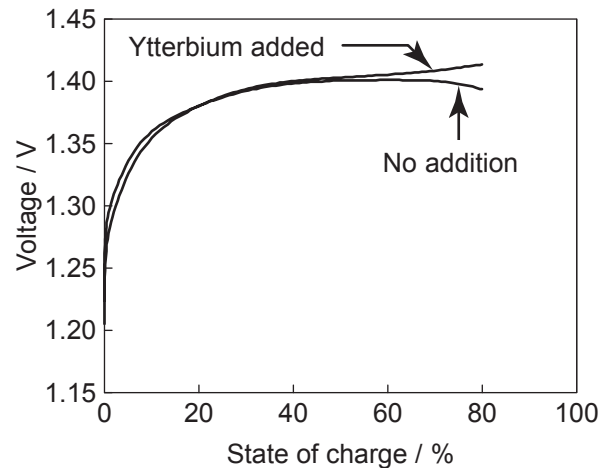


Fig. 12 Representative charge characteristics for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery with nickel hydroxide positive electrode containing ytterbium additive at $0.5 I_t$ A at 60 °C.

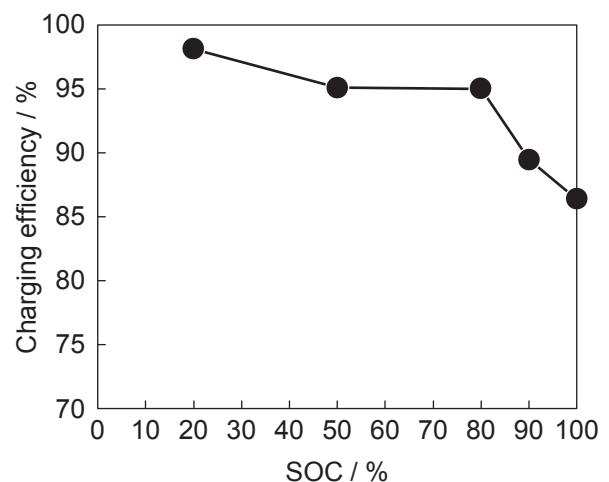


Fig. 13 Dependence of charging efficiency on SOC at $1 I_t$ A at high temperature of 65 °C for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery.

充電効率のSOC依存性をFig. 13に示す。図より、イットルビウムで被覆することにより、80% SOCにおいて95%という高い充電効率を示し、100% SOCにおいても86%の値を示している。なお、無被覆の場合は、図示していないが、充電効率が低いことを確認した。

2.4 寿命性能の改善

HEV用電池は、SOCの中間領域で、短時間ではあるが大電流の充放電をくり返す使用環境下のもとで、10年以上の寿命がもとめられている。それを模擬した試験方法によって、寿命の劣化原因を検証した結果、負極の劣化が主な原因であることを確認している。負

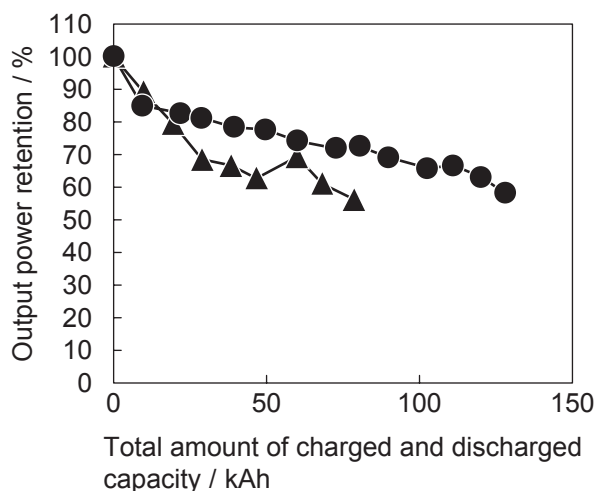


Fig. 14 Cycle performance at 50% SOC at 25 °C for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery (●) and conventional one (▲).
Charge : 50 A to 80% SOC.
Discharge : 50 A to 20% SOC.
Temperature : 45 °C.

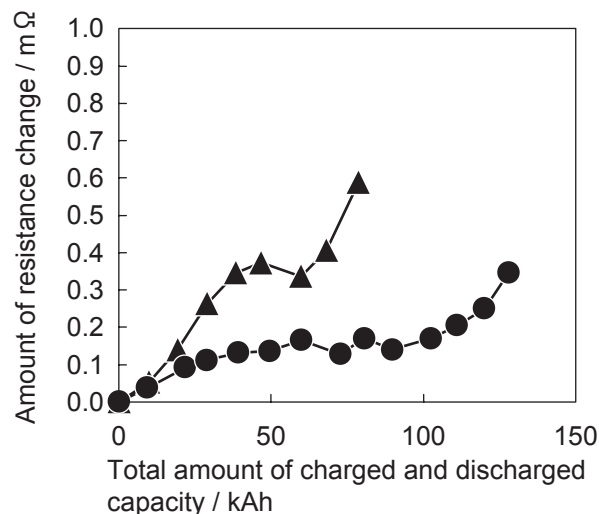


Fig. 15 Change in resistance calculated from slope of linear relation line in V-I characteristics for newly developed 6.5 Ah type Ni-MH battery (●) and conventional one (▲).
Charge : 50 A to 80% SOC.
Discharge : 50 A to 20% SOC.
Temperature : 45 °C.

極の劣化の主な原因は、電解液中の水が合金の腐食によって消費されることによる内部抵抗の増大である。その耐食性の向上のために、合金組成の最適化に加えて、特殊な表面処理による触媒の付与や防食剤の添加をおこなった。その結果、負極の活性を阻害することなく、高耐久の電極を開発することができた。

この電極を用いてDサイズの電池を作製し、電池温度45 °Cにおいて、充放電電流50 A、20～80% SOCの部分充放電サイクルをおこなった。その出力および抵抗の変化をFig. 14および15にそれぞれ示す。Fig. 14から、出力が初期比60%に低下するまでの総充放電容量が130 kAhというすぐれた寿命性能であることがわかる。

3 まとめ

電動工具やハイブリッド電気自動車等の高出力用途への適用を目指して、高出力用長寿命形Dサイズのニッケル・水素電池「プロシウム™ (PROTHIUM™)」を開発した。この電池の高率放電特性は、新たに開発された内部通電による溶接方法を適用することにより、きわめて優れたものになった。その出力密度は1800 W/kgを達成した。また電池温度45 °C、充放電電流50 Aの部分充放電サイクル寿命試験において、総充放電容量が130 kAh時の出力維持率が60%とい

う長寿命を示した。今後この電池を用いて、ハイブリッド電気自動車への適用を想定した電池パックシステムとしての性能評価および低コスト化の検討を進める予定である。

文献

- 1) Kazuya Okabe, Hiroaki Mori, Kengo Furukawa, Kouichi Sakamoto, Takahiro Itagaki, Satoshi Yokota, Tomonori Kishimoto and Shuichi Izuchi, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (1), 21 (2005).
- 2) Kengo Furukawa, Kazuya Okabe, Hiroaki Mori, Yuko Yano, Toshiki Tanaka, Yoshikatsu Ohtani, and Masaharu Watada, *Proceeding of the 44th Battery Symposium in Osaka* (Japan), p.608 (2003).
- 3) Hiroaki Mori, Kouichi Sakamoto, Kengo Furukawa, Kazuya Okabe, Toshiyuki Nukuda, and Masaharu Watada, *Proceeding of the 71st Meeting of The Electrochemical society in Yokohama* (Japan), p.250 (2003).
- 4) Kengo Furukawa, Hiroaki Mori, Kouichi Sakamoto, Tomonori Kishimoto, Kazuya Okabe, and Shuichi Izuchi, *Proceeding of the 45th Battery Symposium*

- in Kyoto* (Japan), p.450 (2004).
- 5) Kouichi Sakamoto, Hiroaki Mori, Kengo Furukawa, Tomonori Kishimoto, Kazuya Okabe, and Shuichi Izuchi, *Proceeding of the 45th Battery Symposium in Kyoto* (Japan), p.448 (2004).
- 6) Kengo Furukawa, Toshinori Bando, Yashshi Harada, and Shuichi Izuchi, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (2), 12 (2005).
- 7) Publication of unexamined patent applications JP, 2006-156135.
- 8) Publication of unexamined patent applications JP, 2006-236967.
- 9) Masahiko Oshitani, *Function & Materials*, **19** (18), 13 (1999).
- 10) Mitsuhiro Kodama, Minoru Kuzuhara, Chen Fang Yu, Kaori Shodai, Takashi Ito, Masaharu Watada, and Masahiko Oshitani, *Proceeding of the 40th Battery Symposium in Kyoto* (Japan), p.115 (1999).