

# ニッケル水素蓄電池の高性能化

## Performance Improvement of the Nickel Metal Hydride Battery

児玉 充 浩\*  
Mitsuhiro KODAMA

金 本 学\*  
Manabu KANEMOTO

落 合 誠 二 郎\*  
Seijiro OCHIAI

宮 本 唱 起\*  
Masaki MIYAMOTO

黒 葛 原 実\*  
Minoru KUZUHARA

綿 田 正 治\*  
Masaharu WATADA

押 谷 政 彦\*  
Masahiko OSHITANI

### Abstract

The high capacity nickel metal hydride battery, AAC2100( min.2000mAh ), was developed by improving the battery structure. Yuasa's original technology and new materials were adopted for developing AAC2100.

### 1. はじめに

近年、ニッケル水素蓄電池は、携帯電話、電動工具、小型パーソナルコンピュータ、電動アシスト自転車、電気自動車及びハイブリット車等のさまざまな分野で使用されており、携帯用小型電子機器の普及と共にその需要が飛躍的に増大してきた。携帯用小型電子機器の成長は著しく、その電源として使用されているニッケル水素蓄電池に対する性能要求は年々高まってきている。その一例として、小型ニッケル水素蓄電池の高容量化が挙げられる。Fig.1に、1900年代後半から現在に至るまでのアルカリ蓄電池における単3サイズ電池の容

量推移を示した。ニッケル水素蓄電池は、当初、焼結式正極を用いていたが、ペースト式正極及び水酸化ニッケルの高密度化の達成により、飛躍的な高容量化に成功した。しかし、依然としてニッケル水素蓄電池の市場からは、高容量化の要求が高く、さらに、急速充電性能の改善も要求されている。

我々はこれまでに、高密度球形状水酸化ニッケル活物質(カドミウムフリー亜鉛固溶体添加)を開発し、また、コバルト添加剤による導電性ネットワークを形成させることにより、水酸化ニッケルの利用率を高め、さらに、希土類添加剤により充電効率(特に高温下)を改良してきた。これらは、平成14年度全国発明賞、平成14年度大阪優秀発明賞や平成15年度市村産業賞を受賞した当社保有技術である。今回、これらの技術を用い、携帯用小型電子機器用高エネルギー電池の要求に対応するため、単3サイズで2100mAh( min.2000mAh )の高容量タイプ電池の商品化に成功した。

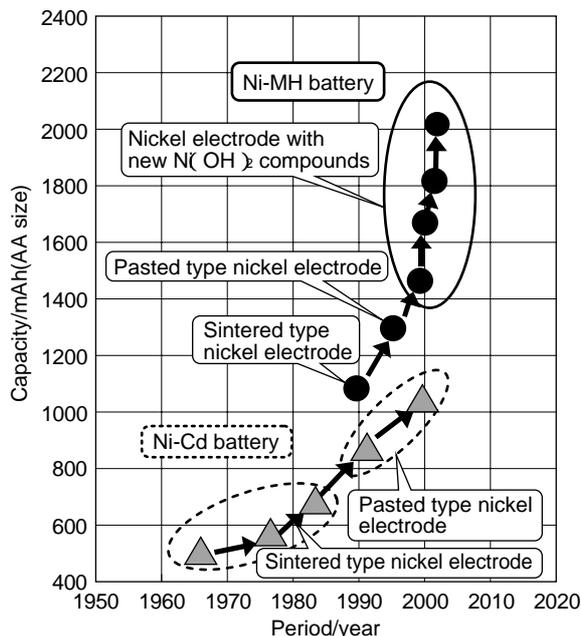


Fig. 1 Development of Ni-MH battery

### 2. 高容量化の改善

#### 2.1 電池反応と密閉化

ニッケル水素蓄電池は、ニッケル電極(正極)と水素吸蔵合金電極(負極)、セパレータ、アルカリ性電解液から構成されている(Fig.2)。その作動電位は1.2Vであり、ニカド電池との互換性があるため、環境問題の配慮から、ニカド電池からニッケル水素蓄電池へシフトしてきている。現在、ニッケル電極には、90%以上

\*先端電池研究所

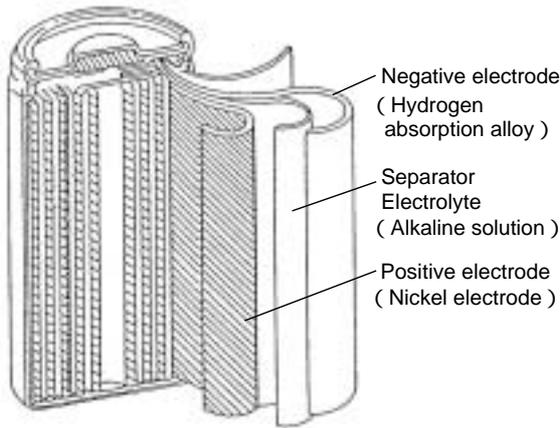
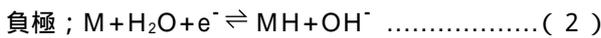


Fig. 2 Component of Ni-MH battery

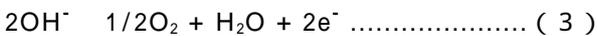
の多孔度を持つニッケル発泡基板に活物質である水酸化ニッケルを充填し、負極には、2次元の芯金に水素吸蔵合金を塗布し、電解液には、約30%のアルカリ水溶液が使用されている。

一般にニッケル水素蓄電池の電極反応は、(1)及び(2)式にて表される。



(Mは水素吸蔵合金)

また、充電末期において、正極では、(1)式の反応と酸素発生反応(3)とが競合して起こることが知られている。



過充電時、正極から発生した酸素は、セパレータを介し、負極にてスムーズに吸収(4)され、密閉系を保っている。



ニッケル水素蓄電池は、過充電時、負極で酸素を吸収し、かつ、負極自身から水素発生しないように負極容量を正極容量よりも過剰に設ける(充電リザーブ)ことにより、過充電時におけるガスの蓄積による内圧上昇を抑制している。また、放電時において、電池容量

が負極規制にならないように、負極に放電可能な容量を設けている(放電リザーブ)。このようにして、ニッケル水素蓄電池の放電容量は、正極容量によって規制されるように正負極の容量バランスを考慮し設計されている。

通常ニッケル電極では、導電剤として酸化コバルトや水酸化コバルトなどのコバルト化合物が用いられており、これらの導電剤は、アルカリ水溶液中で一旦溶解しコバルト錯イオン( $HCoO_2^-$ 、 $Co(OH)_2^{2-}$ )を形成した後、水酸化ニッケル粒子表面に均一に分散し、水酸化コバルトとして再析出する。その後、初充電時に再析出した水酸化コバルトがオキシ水酸化コバルト( $\gamma-CoOOH$ )に酸化される。このオキシ水酸化コバルトは、ニッケル電極内では、水酸化ニッケル粒子間及び水酸化ニッケル/集電体間を結ぶ導電性ネットワークとして電気的接続を行っている(Fig.3)。この作用により、水酸化ニッケルの利用率が飛躍的に向上した。また、オキシ水酸化コバルトは、ニッケル水素蓄電池の作動電圧範囲では、安定であり不可逆であるため、水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化反応に要した電気容量は、放電リザーブとして、潜在的に負極に蓄えられることになる<sup>1,3)</sup>。

2.2 高容量化技術

ニッケル水素蓄電池は、正極に比べ、負極に放電リザーブと充電リザーブ分に相当する過剰な容量を設けている。初期の放電リザーブは、前述したように正極に起因する不可逆容量により主に形成される。その後、サイクルが進行するにつれ、合金の腐食及びバインダーやセパレータなどの有機物の酸化分解が起こり、放電リザーブが新たに形成され、全放電リザーブ量は増加する。負極中の放電リザーブ量が増加すると充電リザーブが減少し、充電末期での酸素ガス吸収がスムーズに進行せず、さらに、負極からも水素発生が起こりやすくなる。その結果、電池内圧が上昇し、ガス排出

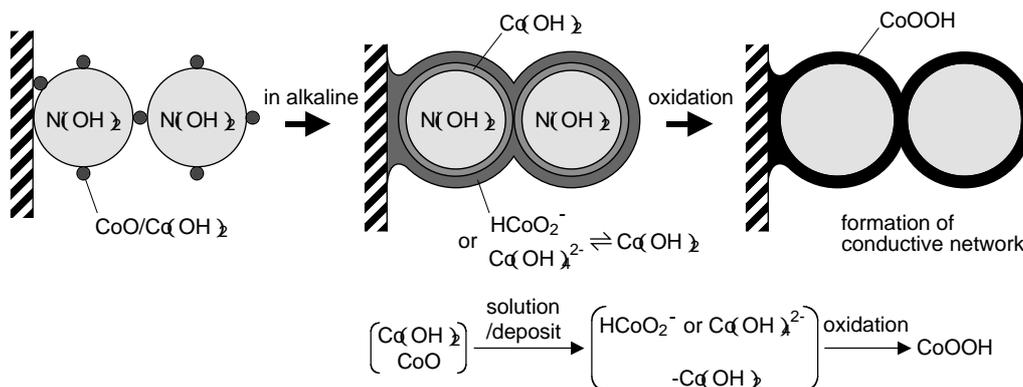


Fig. 3 Process of conductive network formation with Co compound

弁が作動し、電解液が電池系外へ放出される。これによって、セパレータ中の電解液の枯渇(セパレータドライアウト)が起こり、内部抵抗が上昇し、容量低下が起こる。従って、電池寿命を改善するためには、充電リザーブを十分に確保し、かつ、放電リザーブの増加を抑制する必要がある。

ニッケル水素蓄電池の電池容量は、正極容量で規制されている。従来の正極材料で高容量化を行う場合、必然的に正極活物質をより多く充填しなければならない。単純に正極の充填量を増加させた場合、電池内の体積は限定されているため、負極の充填量を減少させなければならない。負極充填量を減少させると、十分な充電リザーブを確保できないため、電池寿命特性の悪化を招くことになる。従って、高容量化を達成するためには、正極活物質の高性能化、高容量あるいは耐食性に優れた合金の開発、または、薄型セパレータの開発などの技術改良が必要である。

### 3. 高容量AAC2100の要素技術

#### 3.1 正極活物質の高性能化

当社は、カドミウムフリーの高密度球形水酸化ニッケル活物質を開発し、この材料をベースとして、様々な改良を行ってきた。水酸化ニッケルを集電体である発泡ニッケル基板に充填し、充放電を行った場合、水酸化ニッケルの利用率は約55%である。これを改良するために、導電剤としてコバルト化合物の添加を行っていた。しかしながら、高容量化を行う場合、活物質以外の材料すなわち導電剤の削減が必要である。この問題を解決するため、我々は、水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトを均一被覆<sup>4)</sup>した水酸化ニッケル粉末を開発した。Fig.4に水酸化コバルト量と水酸化ニッケルの利用率との関係を示す。水酸化ニッケルに対して水酸化コバルトを約10wt%添加すると、水酸化ニッケルの利用率は約100%となる。しかし、水酸化ニッケル表面を水酸化コバルトで均一に被覆した場合、少量の被覆量で利用率の著しい向上が認められ、約4%の水酸化コバルト被覆量で100%まで高めることに成功した。2.2項に述べたが、水酸化ニッケル表面を被覆した水酸化コバルトは、初充電時にオキシ水酸化コバルトに酸化される。またこの反応は不可逆であるため、この反応に要した電気量は放電リザーブとして負極に蓄積される。高容量化を行う場合、充電リザーブ量を確保するために、初期放電リザーブ形成量の削減を行う必要がある。そこで、我々は、予めアルカリ中で水酸化コバルトを酸化処理することで、オキシ水

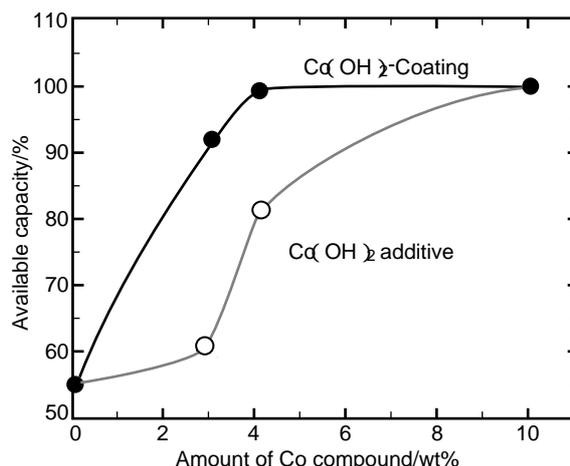


Fig. 4 Relationship between amount of Co compound and available capacity

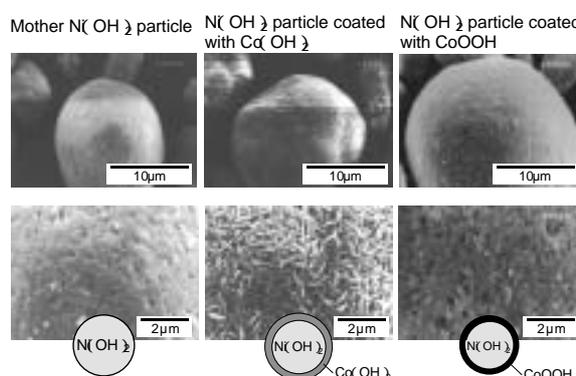


Fig.5 Various Ni(OH)<sub>2</sub> active materials

酸化コバルトにより被覆した水酸化ニッケル粉末を開発した(Fig.5)。この材料を高容量ニッケル水素蓄電池に適用することで、初期放電リザーブ形成量の削減を達成し、充電リザーブ量の確保を可能にした。

#### 3.2 負極合金の高性能化

初期の放電リザーブ量は正極の不可逆因子が主であるが、サイクル進行後における放電リザーブ量の増加原因の一つとして、負極合金の腐食劣化が挙げられる。すなわち、放電リザーブの増加を抑制するためには、負極合金の耐食性を改善する必要がある。負極合金の腐食は、充放電中に微粉化や合金中の金属元素が電解液中に溶出することで進行する。これらの現象を抑制するためには、合金組成の最適化または表面処理を行うことなどが挙げられるが、今回は合金組成の最適化を行った。Fig.6に従来品の合金と新規開発した合金の諸特性を示した。ここでは、耐食性の目安として、50サイクル後における合金粉末の比表面積と平均粒径を測定した。Fig.6から分かるように、合金組成を最適化することにより、従来品に比べ約5%高容量化し、かつ、約20%耐食性・耐微粉化を高めた新規水素吸蔵合金を開発した。

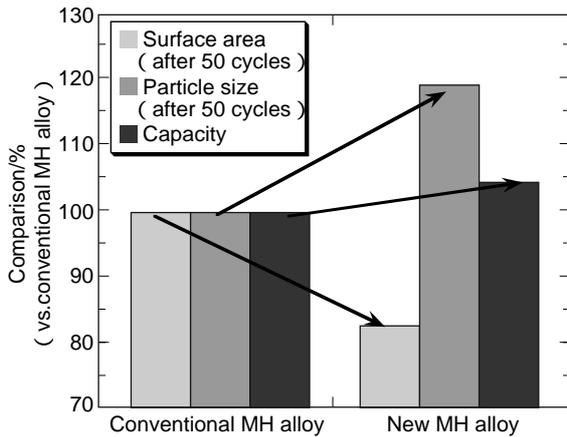


Fig. 6 Comparison between conventional MH alloy and new MH alloy

### 3.3 薄型化セパレータの開発

セパレータは、電極反応に直接関与しないため、電池内に占める割合をできるだけ抑え、活物質の充填比率を高めて高容量化する必要がある。しかしながら、単純にセパレータの目付や厚みを低減した場合、電解液の保持性の低下や微短絡などが起こり、電池性能や生産性に不具合を生じる。そこで、繊維長の短い分割型極細繊維を湿式スパンレース法によって抄紙することにより、低目付でも緻密かつ均質な地合の不織布とし、目付を約11%低減し、厚みを約10%薄くすることに成功した。さらに、繊維自体に親水性があり、かつ、親水化処理で保液性を向上したセパレータを開発した。

### 3.4 電池構造の改良

構造的観点から高容量化を図る場合、電池外径サイズと高さはJIS規格で決められているため、電池内体積を増加させるためには、それ以外の構造因子のサイズを変更しなければならない。今回、弁構造及び封口構造の改良を行うことで、電極幅を従来品に比べ約4%大きくすることによって、高容量化を行った (Fig.7)。

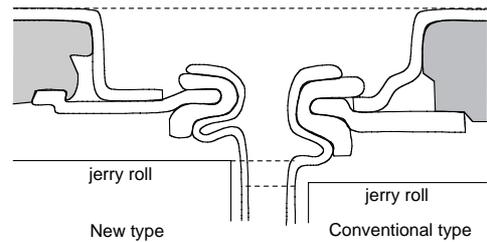


Fig. 7 Comparison between new and conventional sealing structure



Fig. 8 Photograph of high capacity type AA Ni-MH battery

## 4 . AAC2100の電池特性

今回開発した高容量ニッケル水素蓄電池AAC2100の外観写真をFig.8に示した。高容量AAC2100は当社独自技術により開発し、商品化に成功した。

### 4.1 AAC2100の放電特性

周囲環境温度20℃にて、0.1I<sub>t</sub>Aの電流値で16時間充電を行い、1時間休止後、0.2I<sub>t</sub>Aの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電した時の放電特性をFig.9に示した。当社従来品に比べて、電池容量が約17%増大し、高容量化された。

### 4.2 AAC2100の温度特性

正極における充電効率を改善する効果の高い希土類酸化物の添加量を最適化することにより、温度特性が

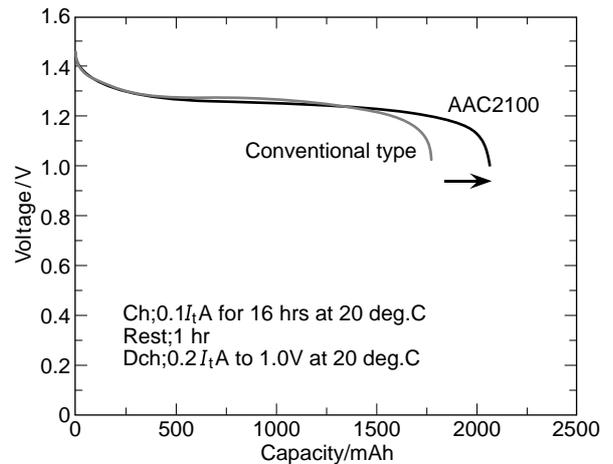


Fig. 9 Discharge characteristics of AAC2100 compared with conventional type

従来品に比べ向上した<sup>5-7)</sup>。周囲環境温度を20℃、40℃及び60℃にて、0.1I<sub>t</sub>Aの電流値で16時間充電を行い、20℃中2時間休止し、20℃にて0.2I<sub>t</sub>Aの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電した時の放電特性をFig.10に示した。当社従来品に比べ、高温特性が向上していることが分かる。また、20℃にて、0.1I<sub>t</sub>Aの電流値で16時間充電を行い、0℃、20℃、40℃及び60℃にて2時間休止後、各温度にて1I<sub>t</sub>Aの電流で電池電圧が1.0Vまで放電した時の放電特性をFig.11に示した。従来品に比べ各温度での1I<sub>t</sub>A放電容量は約20%向上した。このように、新規開発したAAC2100は、0℃から60℃までの幅広い温度領域で使用可能である。

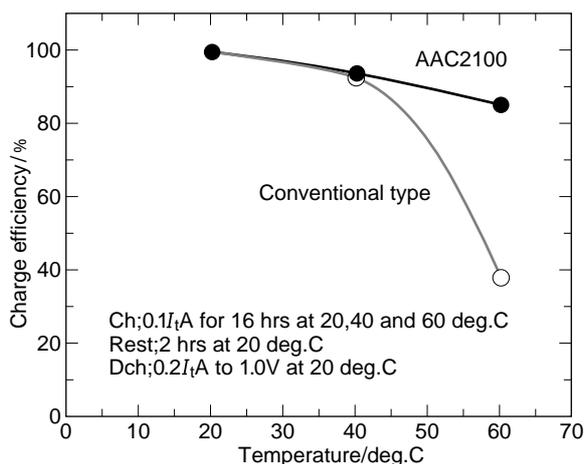


Fig. 10 Charge efficiency of AAC2100 at various temperatures

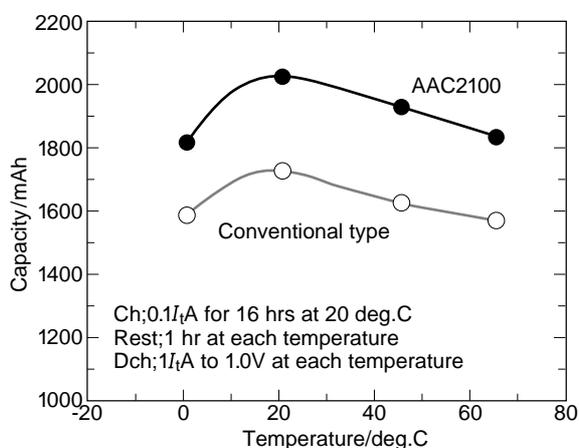


Fig. 11 Temperature dependence on discharge capacity

### 4.3 急速(高率)充電特性

充電条件を20 にて $3I_A$ の電流で $-dV=5mV$ とした場合の、AAC2100の充電特性をFig.12に示した。正極中の希土類添加量を最適化することにより、充電末期の過電圧を高め、充電特性を向上させた。

### 5. まとめ

当社の独自技術と新規開発した電池材料を採用し、電池構造の改良を行い、0 から60 までの広範囲の温度で使用でき、高容量かつ急速充電特性に優れた単3サイズ円筒形ニッケル水素蓄電池AAC2100 (単3サイズmin.2000mAh)を開発し、商品化した。

### 参考文献

1) Oshitani, M.; Watada, M.; Tanaka, T.; Iida, T. Proceedings of the Symposium on Hydrogen

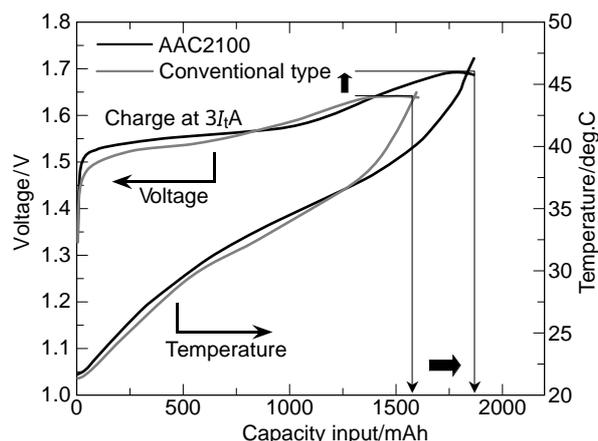


Fig. 12  $3I_A$  charge characteristics of AAC2100

and Metal Hydride Batteries.

The Electrochemical Society Inc.

1994, p.303.

- 2) Oshitani, M.; Takashima, K.; Matsumaru, Y. "Development of a High-Energy Density Pasted Nickel Electrode". Proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxide Electrodes. The Electrochemical Society Inc. 1990, p.197-214.
- 3) Oshitani, M.; Yufu, H.; Takashima, K. et al. Development of a Pasted Nickel Electrode with High Active Material Utilization. J.Electrochem.Soc.vol.136, 1989, p.1590-1593.
- 4) 綿田正治, 押谷政彦. "高エネルギー密度ニッケル水素電池の開発". 日本化学会第71秋季年会講演予稿集. 1996-10. 日本化学会. 1996, p.21.
- 5) 田中俊樹, 古川健吾ほか. "Ni-MH電池の高温性能の改良". 電気化学会第63回大会講演要旨集. 電気化学会大会学術企画委員会編. 小金井, 1996-04, 電気化学会. 1996, p.146.
- 6) 児玉充浩, 黒葛原実ほか. "ニッケル水素電池の高温特性の向上". 第40回電池討論会講演要旨集. 電気化学会電池技術委員会編. 京都, 1999-11, 電気化学会. 1999, p.115-116.
- 7) Oshitani, M.; Watada, M.; Shodai, K.; Kodama, M. Effect of Lanthanide Oxide Additives on the High-Temperature Charge .... J.Electrochem.Soc. vol.148, 2001, p.A67-A73.