

# 高出力ニッケル・水素電池の開発 — 1400 W kg<sup>-1</sup> 級 D サイズ電池の開発 —

## Development of High Power Ni-MH Battery — 1400 W kg<sup>-1</sup> Class D-Size Ni-MH Battery —

古川 健吾\* 坂東 寿則\* 原田 寧\* 井土 秀一\*

Kengo Furukawa Toshinori Bando Yasushi Harada Shuichi Izuchi

### Abstract

A new 1400 W kg<sup>-1</sup> class Ni-MH battery of D-size with a special feature of long life performance has been developed for various power applications. The high power performance was attained by the thinner positive electrode with an appropriate loading level to minimize its reaction resistance and by the application of new structure of positive current connector to reduce the cell internal resistance. By means of these improvements, the resistance value measured by AC impedance method was decreased to 78% of existing battery. The longer life performance was also attained by optimization of electrolyte composition. The value of specific power of new battery was higher than 1400 W kg<sup>-1</sup> at 50% SOC, and its cycle life was longer than 500 cycles at 45 °C .

*Key words*: Ni-MH battery; Specific power; Cycle life performance; Internal resistance

### 1 はじめに

従来、ニッケル・水素（Ni-MH）電池は、高出力用途には不向きであるとされてきたが、高率放電特性の改善によって、ニッケル・カドミウム（Ni-Cd）電池の代替として電動工具やハイブリッド車にいたるまで広く使用されてきている。こうした用途には、高率放電性能や長寿命性能の改善、さらには使用環境温度範囲の拡大などが求められている。これらの要求に沿ったニッケル・水素電池の開発を目指して、当社では、水素吸蔵合金負極の反応抵抗を低減するために、単位面積当たりの容量を減少させて薄形化し、かつ電

極面積を増大させて容量を保つという技術開発をおこなってきた<sup>1)</sup>。さらに、その効果を高めるために、アルカリ溶液を用いた特殊な条件下にて合金を処理して、その表面に触媒となる層を形成させ、その反応性を高める技術も開発してきた<sup>2-4)</sup>。

今回、これらの技術開発に加えて、正極の薄形化と集電構造の改善、および電解液組成の最適化をおこなうことにより、出力密度が1400 W kg<sup>-1</sup>で、かつ、45 °Cの寿命性能が500サイクルを超えるというすぐれたDサイズのニッケル・水素電池の開発に成功したので、その概要を報告する。

\* 研究開発センター 第一開発部

## 2 実験結果および考察

### 2.1 正極の薄形化

負極と同様に水酸化ニッケル正極の反応抵抗を低減する検討を実施した。すなわち、単位面積当たりの容量の異なる数種類の正極を作製し、これらの正極を用いてフラデッド形の試験セルを構成し、0.1 ItA で12時間充電した後、複素インピーダンス法を用いて0℃における交流抵抗を測定し、その円弧の半径を反応抵抗とした。その結果を Fig. 1 に示す。図から、単位面積当たりの容量を小さくするほど反応抵抗が低下していることがわかる。

### 2.2 電解液組成の検討

電解液には、イオン導電性の高い KOH 水溶液を主体としたもので、正極の寿命性能を維持するために、LiOH を添加したものをを用いた。しかしながら、LiOH を添加すると、電解液の抵抗が増加するために、電池の出力低下が懸念される。そこで、LiOH 添加量を変動させた 6.5 Ah 形の電池を作製して、出力性能低下に対する許容濃度を調べることにした。その出力性能の値は、50% SOC で、30 A、60 A、90 A および 120 A の通電をしたこと以外は、JEVS D713 : 2003 の計算方式に準じて求めた。出力性能に与える LiOH 添加量の影響を Fig. 2 に示す。図から、LiOH 添加量が多いほど電池の出力性能は低下すること、言い換えれば、その添加量が少ないほど出力が向上することがわかる。

一方、LiOH は正極に用いる水酸化ニッケルの充電効率を改善して、電池の寿命に大きい影響をおよぼす

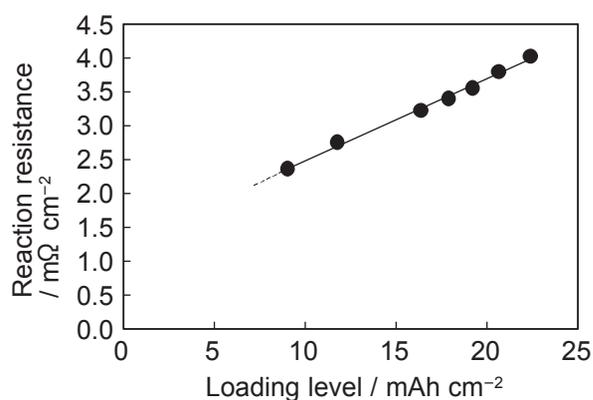


Fig. 1 Effect of loading level of active material on the reaction resistance calculated from the half circle diameter obtained by Cole-cole plot for positive electrode.

因子の一つであるので、出力性能の場合と同様に、寿命性能への影響を検討した。45℃におけるサイクル試験をおこない、放電容量が初期容量の80%となった時点をも電池寿命とした。その結果を Fig. 3 に示す。図から LiOH の添加量が 0.6 mol 未満になると、寿命性能が低下することが確認できる。このようにして、寿命性能を確保しつつ、出力性能低下を抑制することが可能な電解液組成の最適化をおこなうことができた<sup>5)</sup>。

### 2.3 集電構造の検討

従来形電池の構成部品の内部抵抗を調べるために、20℃、50% SOC における値を交流法によって測定した。その構成部品を Fig. 4 に示す。それぞれの部品ごとの 1 kHz の抵抗値を測定した。新集電構造を採用したものと従来構造の結果をあわせて

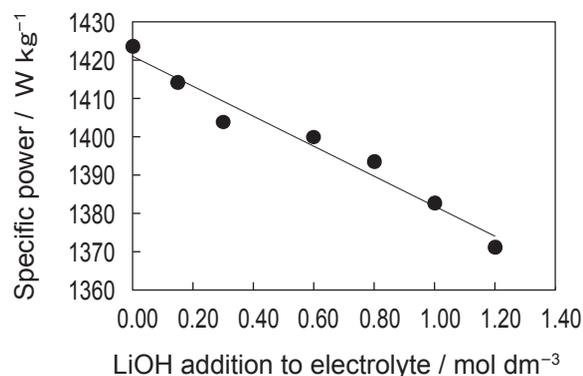


Fig. 2 Influence of LiOH addition to electrolyte on specific power for 6.5 Ah Ni-MH battery of 50% SOC at 25℃.

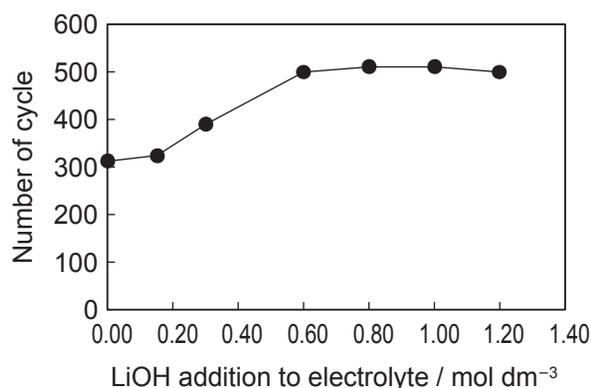


Fig. 3 Effect of LiOH addition to electrolyte on cycle performance for 6.5Ah Ni-MH battery at 45℃.

Charge: 1 ItA to  $\delta$  V of -10 mV or for 1.2 hours.  
Discharge: 1 ItA to 1 V.

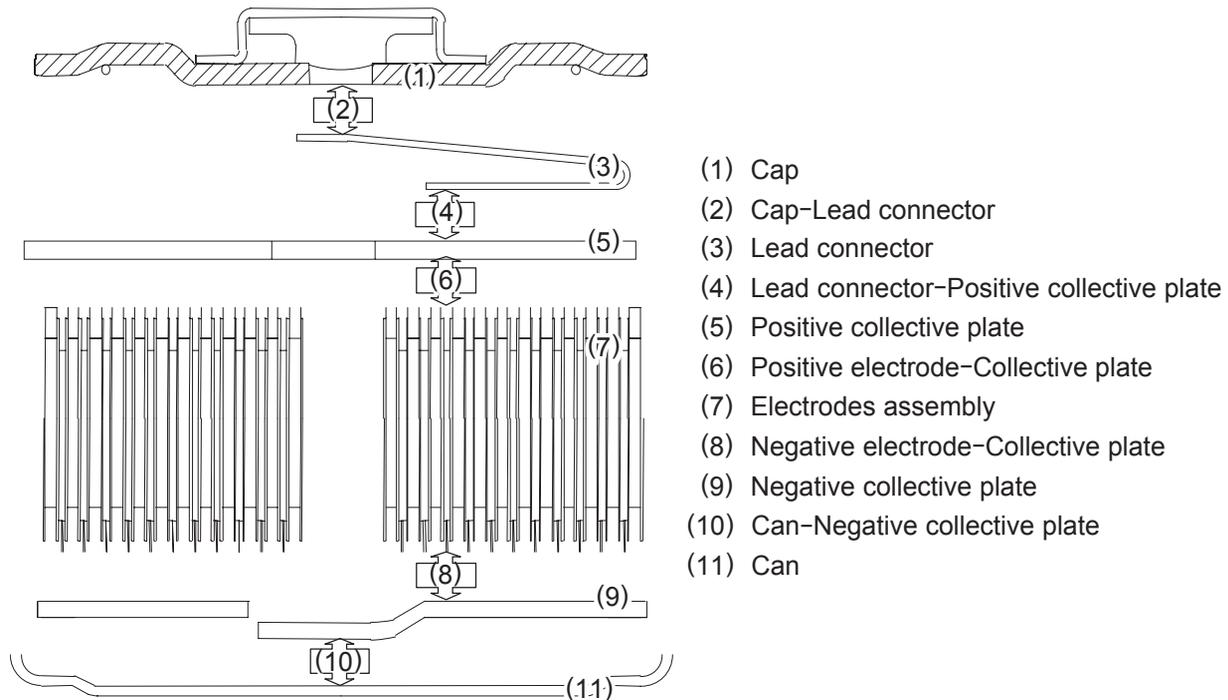


Fig. 4 Component parts of D-size Ni-MH cell for measurement of resistance by AC method.

Table 1 に示す。表より、従来構造の電池では、蓋と正極との間の抵抗値が全体の約 30% もの大きな割合を占めていることがわかる。従来形のリードでは、集電リード溶接後に電解液を注液して封口するため、リード接続された蓋部を立ち上げるのに一定のリード長さが必要であり、蓋と正極との間の導電経路が大きくなり、抵抗が増大する原因となっていた。一方、新集電構造では蓋内面への溶接をおこなうに際して、蓋にあらかじめ補助リードを取り付けることによって、蓋と集電リードの溶接を従来工程よりも短い隙間で接続を可能とすることを見だし、この手法の適用により蓋と正極との間の導電経路を従来構造と比較して 11% 短縮できた。また、この新構造のリード端子は従来に比べ、断面積を 9% 増加させて、溶接点間距離を 11% 短縮した。この集電リード形状の変更・断面積の増加により、抵抗が約 0.15 mΩ また、溶接点数の増加によって約 0.05 mΩ 低減することができた。これらの集電構造の最適化によって、約 0.2 mΩ の抵抗低減が可能となった。

### 3 高出力・長寿命電池の開発

#### 3.1 電池の作製

前述した要素技術を導入して、容量が 6.5 Ah の密

Table 1 Resistance value of component parts for newly developed 6.5 Ah Ni-MH cells by AC impedance method.

Items	Newly developed cell / mΩ	Conventional cell / mΩ
Cap	0.010	0.010
Cap-Lead connector	0.059	0.122
Lead connector	0.018	0.265
Lead connector-Positive collective plate	0.026	0.015
Positive collective plate	0.066	0.065
Positive electrode-Collective plate	0.036	0.030
Electrodes assembly	0.581	0.632
Negative electrode-Collective plate	0.063	0.045
Negative collective plate	0.111	0.093
Can-Negative collective plate	0.056	0.047
Can	0.014	0.013

閉式円筒形 D サイズ電池を開発した<sup>4)</sup>。その仕様を Table 2 に示す。また、比較のために、従来構造の電池も作製した。表から、開発電池は、 $1400 \text{ W kg}^{-1}$  という高出力が得られることがわかる。このような、高出力性能が実現できた主な技術背景は、前項で述べたように、新技術の適用による電池の抵抗の低減である。その改善効果を従来電池と比較して、検証するために、20℃における 50% SOC 時の交流抵抗測定を 2.3 項と同様の方法でおこない、各部品ごとの抵抗値を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。図から、電池の交流抵抗は

1.34 mΩから1.04 mΩへと22%低減されていることがわかる。図には開発電池および従来電池の質量出力密度の値もあわせて示したが、その値は1020 W kg<sup>-1</sup>から1400 W kg<sup>-1</sup>まで向上していることがわかる。なお、出力密度の測定は、JEVS D713: 2003の算出方法に準じた。

### 3.2 開発した高出力用途長寿命ニッケル水素電池の性能

以下に開発した電池の性能を示す。電流値は、公称容量の6.5 Ahを基準として1ItA=6.5 Aとした。

#### 3.2.1 高率放電性能

開発電池を0.1 ItAで15時間充電し、その後、200 A (30.8 ItA)で0.6 Vまで放電した場合の性能をFig. 6に示す。また、比較のため、従来の集電構造を用いた電池も作製した。30 ItAを超える高率放電においても公称容量の70%の範囲で電圧1 V以上を維持し、定格容量の95%まで放電できることがわかる。また、抵抗の低減によって大電流放電時の発熱量を抑制することができ、電池温度の上昇も従来電池と比べ抑制できることがわかった。

#### 3.2.2 出力性能

SOCが20%、50%および80%の場合における開発

Table 2 Specification of newly developed 6.5 Ah Ni-MH cell.

Dimensions	D 33.0 mm H 61.5 mm
Volume	0.053 dm <sup>3</sup>
Mass / typical value	171 g
Rated capacity	6.5 Ah
Nominal voltage	1.2 V
Power at 25°C	240 W cell <sup>-1</sup>
Power density	4532 W dm <sup>-3</sup>
Specific power	1400 W kg <sup>-1</sup>

\*Power : 50% SOC

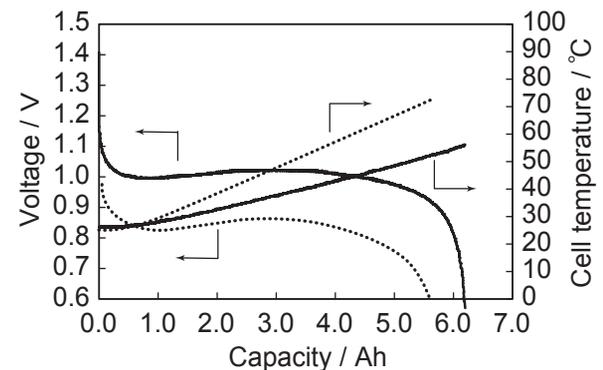


Fig. 6 Representative discharge characteristic at 200 A for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery (—) and conventional one (---) at 25°C. Charge: 0.1 ItA for 15 hours at 25°C.

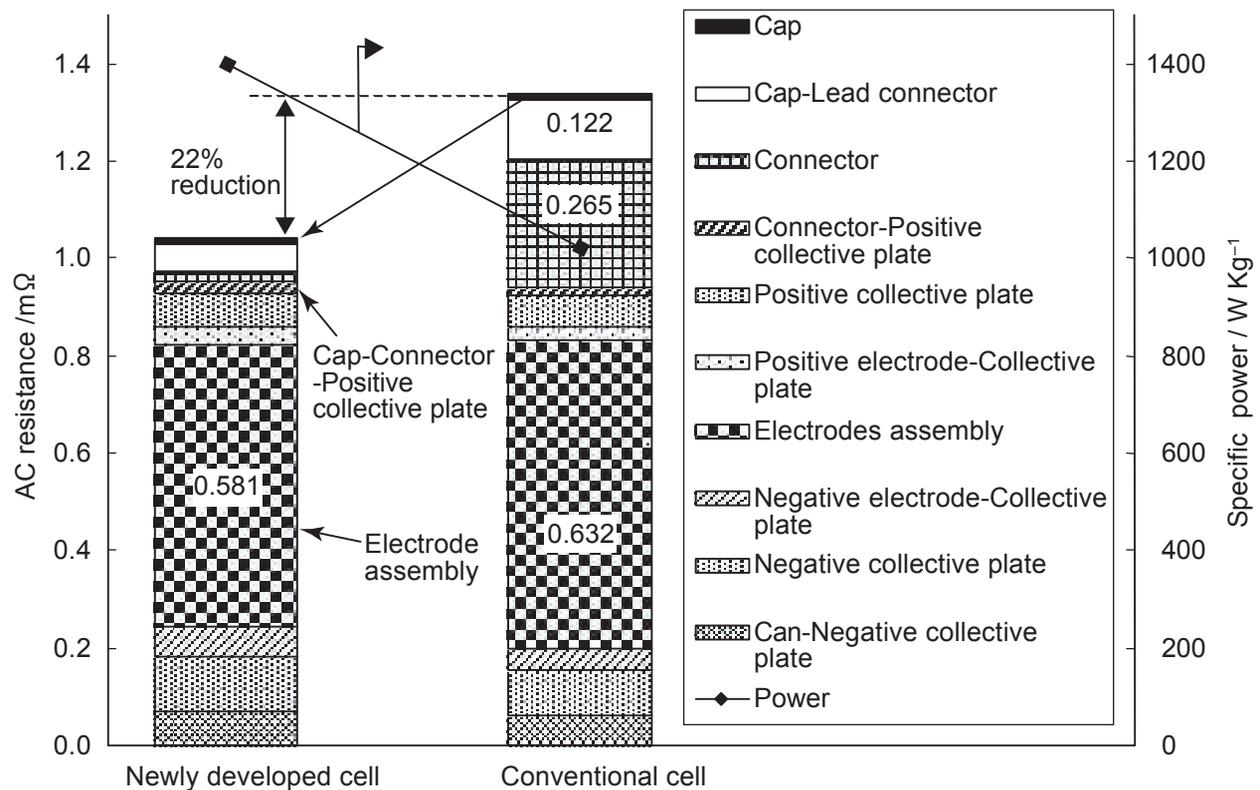


Fig. 5 AC resistance of component parts and specific power for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery of 50% SOC at 25°C.

電池の10秒目 V-I 特性を Fig. 7 に、この測定データから 3.1 項と同様にして算出した出力密度を Table 3 に示す。本開発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。また、この電池は幅広い SOC の範囲で出力  $1400 \text{ W kg}^{-1}$  を維持した。

3.2.3 寿命性能

45°C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. 8 に、またサイクル毎の 50% SOC 時の出力の変化を 25°Cで測定した。その結果を Fig. 9 に示す。45°Cの充放電において、容量は 500 サイクル、出力は 700 サイクルの間、初期の 80% を維持していることがわかる。仮に初期の性能の 70% を寿命判定基準とすると、容量の寿命は 600 サイクル、出力の寿命は 750 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。

池であるといえる。

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 D サイズのニッケル・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  $1400 \text{ W kg}^{-1}$  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 700 サイクルの間、初期の 80% を維持するというすぐれた寿命を持つことがわかった。今後これらの電池を用いて自動車メーカーの評価を想定してモジュール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。

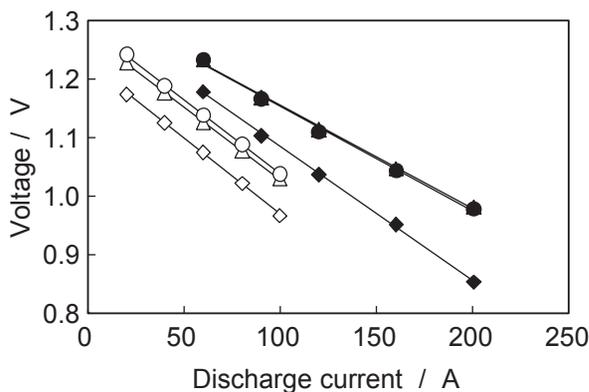


Fig. 7 V-I characteristics at 25 °C for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery of 20% SOC (◆, ◇), 50% SOC (▲, △), and 80% SOC (●, ○), respectively. Discharge time: 10 sec. at various currents; Filled symbol: Newly developed cell; Open symbol: Conventional cell. Temperature: 25 °C.

Table 3 Specific Power at various SOC for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery at 25°C.

% SOC	Specific Power at 10 sec. / $\text{W kg}^{-1}$	
	Newly developed cell	Conventional cell
20	1049	889
50	1402	1026
80	1386	1020

Measured by JEVS D713: 2003

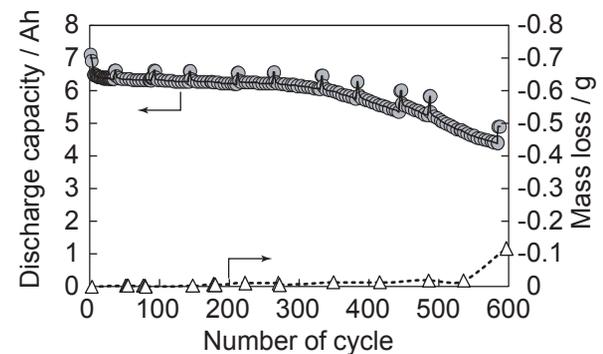


Fig. 8 Cycle life performance for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery at 45 °C. Charge: 1 /tA to  $\delta$  V of -10 mV or for 1.2 hours. Discharge: 1 /tA to 1 V.

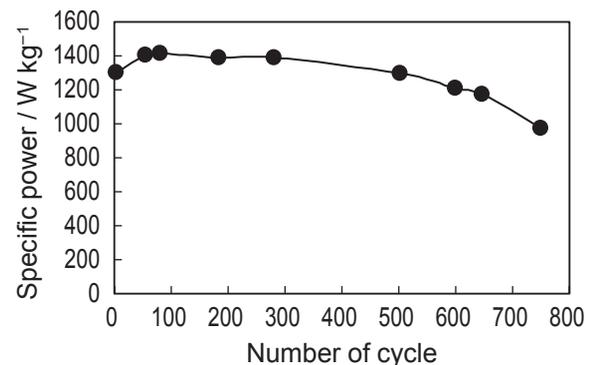


Fig. 9 Change in power density for newly developed 6.5 Ah Ni-MH battery during cycling at 45 °C. Charge: 1 /tA to  $\delta$  V of -10 mV or for 1.2 hours. Discharge: 1 /tA to 1 V.

## 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による援助を受け、(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。関係者各位に深く謝意を表します。

## 文 献

- 1) 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, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (1), 21 (2005).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 坂本晃一, 森啓晃, 古川健吾, 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.448 (2004).