

アルカリ乾電池代替用途向け 円筒形ニッケル・水素電池の開発

Development of Cylindrical Ni-MH Replacement Battery for Alkaline Primary Cell

金本 学* 尾崎 哲也* 掛谷 忠司*
奥田 大輔* 児玉 充浩* 奥山 良一*

Manabu Kanemoto Tetsuya Ozaki Tadashi Takeya
Daisuke Okuda Mitsuhiro Kodama Ryoichi Okuyama

Abstract

Relations among composition, phase abundance, and electrochemical properties have been investigated about new $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) poly-phase stacking hydrogen storage alloys of negative active material for high performance Ni-MH cells with low self-discharge rate. With $x = 0.15$, a developed alloy was mainly composed of $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type phase and had the features such as high capacity of 350 mAh g^{-1} , lower hydrogen equilibrium pressure, and higher particle pulverization resistance. Moreover, the oxygen evolution potential of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode with added Yb_2O_3 was shifted towards the noble direction. As a result, new cylindrical Ni-MH cells with excellent long-term storage performance was successfully developed; namely, capacity retention of 70% even after storage for 90 days at high temperature of 45°C . It was found out that the developed cells had the same convenience as alkaline primary cell for high-power and high-capacity applications compared with dry cell.

Key words: Ni-MH cells ; Poly-phase stacking hydrogen storage alloy ; Low self-discharge

1 緒言

高性能・高容量であるアルカリ乾電池は利便性にすぐれ、その用途は拡大し、乾電池の主流となっているが、近年の環境問題や資源保全の観点から、充電して繰り返し使用可能な二次電池が注目されている。中でもニッケル・水素電池はアルカリ乾電池と電圧互換性

があり、繰り返し使用可能なことから環境への負荷が小さく、市販用途での需要が拡大している。しかしながら、従来のニッケル・水素電池は充電後に保存しておく、比較的早く容量が自然になくなる現象（自己放電）が知られている。そこで、一度充電しておけば、いつでもどのような環境下においても使用できるアルカリ乾電池と同等の利便性を備えたものが求められている。

* 研究開発センター 第二開発部

われわれは、これまでにニッケル・水素電池のさら

なる高エネルギー密度化を目指して、負極に用いられる新規な希土類-Mg-Ni系ポリタイプ積層水素吸蔵合金 ($AB_{3.6} \sim AB_{3.8}$) の開発を進めてきた。そして、Laの一部をPrまたはNdで置換した合金は 350 mAh g^{-1} 以上の高い放電容量を示すとともに、すぐれた充放電サイクル性能を示すことを報告している¹⁻⁵⁾。今回、上記の社会ニーズに応えるために、当社独自技術である重希土類酸化物を活物質に混合添加した正極とポリタイプ積層水素吸蔵合金負極を採用することにより、アルカリ乾電池代替円筒形ニッケル・水素電池を開発した。本報では、これらの要素技術が自己放電などの電池性能に与える影響について検討した結果をのべる。

2 実験方法

種々の合金 (RE, Mg) ($(\text{Ni, Co, Mn, Al})_x$ (RE: 希土類, $x = 3.6-3.8$) を高周波誘導溶解法により作製した。また、この合金を粉砕したのち、ジーベルツ装置を用いて 80°C における PCT (圧力-組成-等温線) 特性の測定をおこない、水素吸蔵量と平衡水素圧とをもとめた。また、この合金粉末を放射光 X 線 (Spring8 BL 19B2) を用いて XRD 分析 (波長 0.070 または 0.075 nm) をおこなった。得られた XRD パターンから生成相の同定をおこない、Rietveld 法 (使用ソフト: RIETAN2000⁶⁾) を用いて、各合金相の格子定数精密化、および、その存在割合の定量化をおこなった。また、各合金粉末を用いてペースト式電極を作製して、焼結式水酸化ニッケル電極を対極とした開放形電池により、電気化学的容量とサイクル性能を評価した。

実用的な電池特性を検討するために、公称容量 2100 mAh の密閉形 AA サイズのニッケル・水素電池による評価をおこなった。その負極板は上記合金粉末にメチルセルロース水溶液とスチレンブタジエンゴムとを加えてペースト状にし、穿孔鋼板に塗布・乾燥後、プレス成形して作製した。正極板は活物質と固溶体を形成する水酸化亜鉛および水酸化コバルトを添加した高密度球状水酸化ニッケル粉末に、さらに、コバルト化合物を表面被覆したものをを用いた。そして、これに酸化イッテルビウム、カルボキシメチルセルロース水溶液および PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を加えてペースト状にし、発泡ニッケル基板に充填・乾燥後、プレス成形して作製した。セパレータには表面処理をほどこしたポリオレフィン系不織布を用いた。電解液には 6.8 mol dm^{-3} の KOH と 0.5 mol dm^{-3} の

LiOH の混合アルカリ水溶液を用いた。なお、正極と負極の容量比は $1.00 : 1.45$ となるようにした。

3 結果および考察

3.1 ポリタイプ積層水素吸蔵合金の開発

作製した種々の組成の希土類-Mg-Ni系合金について、放射光 XRD パターンを Rietveld 解析した結果、 CaCu_5 形相 (以下 AB_5 相)、菱面体晶 PuNi_3 形相 (1:3R 相)、六方晶 Ce_2Ni_7 形相 (2:7H 相)、菱面体晶 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 形相 (5:19R 相)、六方晶 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 形相 (5:19H 相) および AB_5 ユニット 4 層と AB_2 ユニット 1 層との積層菱面体晶構造の $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ 形相 (1:4R 相) の存在を確認した。

また、高分解能 TEM 観察の結果、同合金は異なる種類の積層構造相 (ポリタイプ) が一つの粒子内で c 軸方向に連続的に積層している複層構造であることがわかった。一例として、Fig. 1 に $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 合金の相構造を示す。この合金は、マグネシウム置換量が $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲では、5:19相または 2:7H 相が主相であり、その置換量の増加とともに、5:19相の存在割合が増加する。これに対して、 $x > 0.2$ の範囲では AB_5 相と 1:3R 相の存在割合が増加しており、相構造が大きく変化する。つぎに、開放形電池を 20°C 、 $0.1 I_t A$ で 15 時間充電したのち、 $0.2 I_t A$ で放電 (Hg/HgO 参照極基準で -0.6 V 終止) したときの充放電サイクル性能を Fig. 2

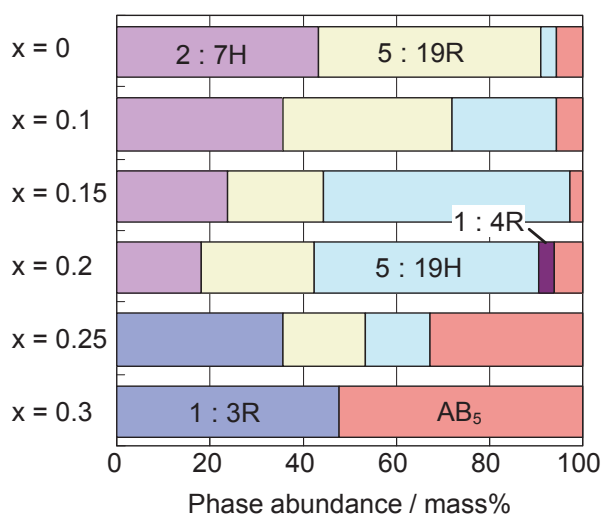


Fig. 1 Phase abundance determined by Rietveld analysis for hydrogen storage alloys of $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

に示す。図から、マグネシウム置換量が0.15のとき、放電容量は従来の AB_5 合金と比較して約20%高い350 mAh g^{-1} 以上となり、また、すぐれた充放電サイクル性能を示すことがわかる。その原因を調べるために、サイクル試験後の合金粉末の粒径分布を測定した。その結果をFig. 3に示す。特に、 AB_5 相の存在割合

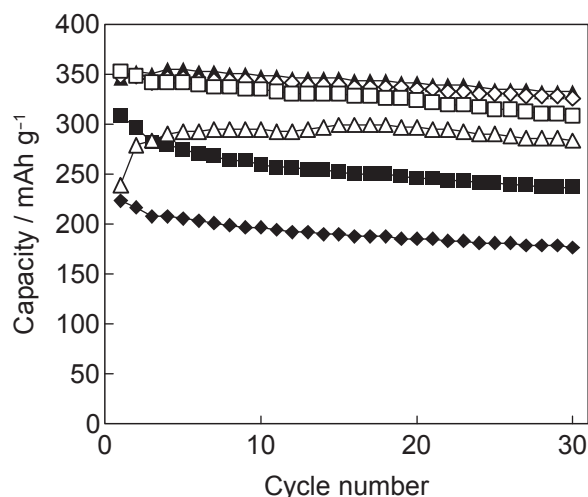


Fig. 2 Cycle performance for negative electrodes using hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ with $x = 0$ (◆); $x = 0.10$ (■); $x = 0.15$ (▲); $x = 0.20$ (◇); $x = 0.25$ (□); and $x = 0.30$ (△) at 20 °C under flooded condition.

Charge : 0.1 I_t for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge: 0.2 I_t to -0.6 V vs. Hg/HgO.

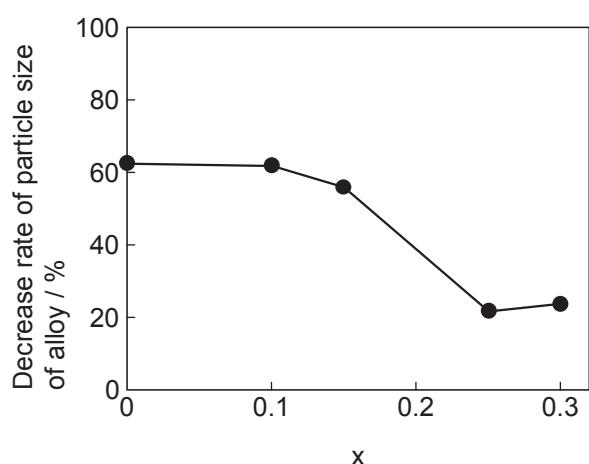


Fig. 3 Change in particle size (●) of $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ alloy after 30 cycles.

Temperature : 20 °C.

Charge : 0.1 I_t for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_t to -0.6 V vs. Hg/HgO.

が小さい $x \leq 0.15$ の範囲では微粉化が抑制できることがわかる。そこで、種々の合金について各相の水素吸蔵時の体積膨張率を調べた結果、 AB_5 相 (12.2 - 19.5%) と 5:19相 (18.2 - 22.4%) および 2:7H相 (20.2 - 23.1%) との体積膨張率の違いが大きいことがわかった。これらのことから、 AB_5 相の存在割合が小さい $x \leq 0.15$ の範囲では、水素吸蔵放出を繰り返したときのひずみが小さく、微粉化が抑制できるものと考えられる。

上記の結果、組成と相構造の制御により、水素吸蔵放出時の膨張・収縮による微粉化を抑制したポリタイプ積層水素吸蔵合金を開発することができた。そして、検討した合金をベースにさらに組成を最適化したものをアルカリ乾電池代替用途向け円筒形ニッケル・水素電池に適用した。

3.2 ニッケル・水素電池の保存性能の改良

ニッケル・水素電池の自己放電反応機構はオキシ水酸化ニッケルの自己放電反応、水素吸蔵合金からの水素発生によるオキシ水酸化ニッケルの還元反応、負極からの溶出元素によるオキシ水酸化ニッケルの還元反応および不純物の酸化還元反応などがある。われわれはニッケル・水素電池の保存性能向上を目的として、これらの因子についての詳細な検討を実施した。

3.2.1 オキシ水酸化ニッケルの自己放電反応

正極活物質として用いられるオキシ水酸化ニッケルの自己放電反応は、1式で表され、水の分解反応をともしない水酸化ニッケルへ還元される。そして、それを抑制するためには水酸化ニッケル電極の平均酸化電位と酸素発生電位との電位差 (η 値) を大きくすることが必要である。



η 値を高める手段として、中和法でニッケル、コバルトおよび亜鉛を共沈させた水酸化ニッケルを用いる方法がある。水酸化コバルトを固溶体化した水酸化ニッケル電極は、無置換のものと比較して酸化電位を卑にシフトさせる作用がある。また、水酸化亜鉛を固溶体化したものは、無置換のものと比較して酸素発生電位を貴にシフトさせる作用がある。

そのほかにも、電解液中への水酸化リチウムの添加、水酸化ニッケルへの酸化亜鉛、酸化カドミウム、フッ化カルシウム等の2族元素化合物および酸化イットリウムの混合添加によって、酸素発生電位を貴にシフトさせることが知られている⁷⁻⁹⁾。われわれは、種々の

添加剤が提案される中で、特に水酸化ニッケル電極への重希土類酸化物の添加が酸素発生電位を貴にシフトさせる作用が大きいことを見いだしている¹⁰⁾。Fig. 4に添加希土類元素と η 値との関係を示す。特に、sp閉殻様のイオン構造をとるツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムは、酸素発生電位を貴にシフトさせる作用が大きいことがわかる。つぎに、密閉電池を用いて、雰囲気温度20℃、0.1 I_tAで16時間充電したのち、45℃の雰囲気中で7日間保存したときの残存容量率をFig. 5に示す。無添加の電池と比較して、酸化

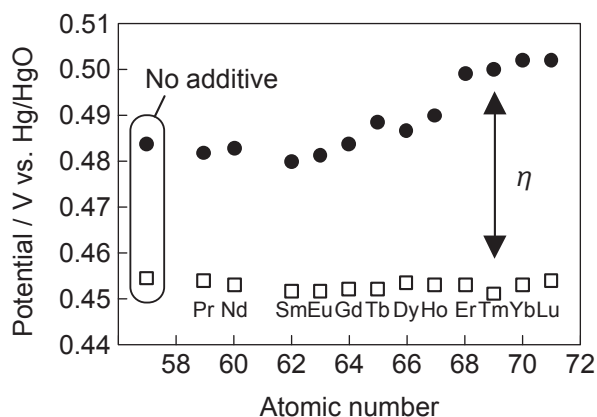


Fig. 4 Change in oxidation potential (□) and oxygen evolution potential (●) for nickel hydroxide electrodes with atomic number of various additives at 40 °C under flooded condition. Charge: 0.1 I_tA for 15 h.

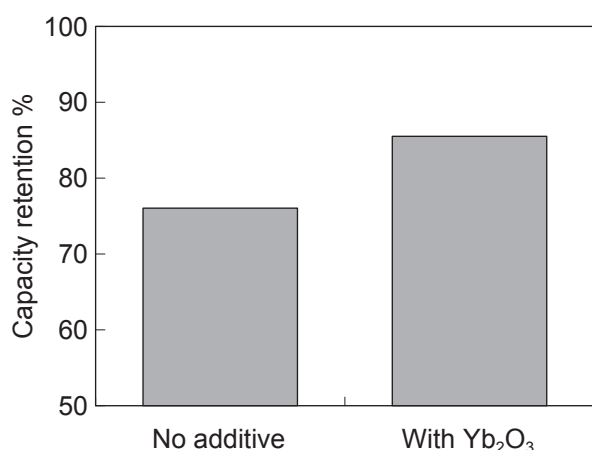


Fig. 5 Representative capacity retention for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with nickel hydroxide electrodes containing Yb₂O₃. Charge : 0.1 I_tA for 16 h at 20 °C. Storage : 7 days at 45 °C. Discharge: 0.2 I_tA to 1.0 V at 20 °C.

イッテルビウムを添加した電池は自己放電が抑制でき、85%以上の容量保持率を示すことがわかる。

3.2.2 水素吸蔵合金からの水素発生によるオキシ水酸化ニッケルの還元反応

負極からの水素発生は2式で表され、その水素ガスが3式に示すようにオキシ水酸化ニッケルを水酸化ニッケルに還元する。



Fig. 6に密閉電池を用いて、雰囲気温度20℃、0.1 I_tAで16時間充電したのち、60℃の雰囲気中で30日間保存したときの容量保持率と水素吸蔵合金の平衡水素圧との関係を示す。図から容量保持率は平衡水素圧が低いほど向上することがわかる。そこで、アルカリ乾電池代替用途向け円筒形ニッケル・水素電池には当社従来品よりも平衡水素圧の低い合金系を採用することにより、自己放電を抑制した。

3.2.3 負極からの溶出元素によるオキシ水酸化ニッケルの還元反応

希土類、ニッケル、コバルト、マンガンおよびアルミニウムから構成されるAB₅系合金は、高濃度のアルカリ電解液中ではニッケル以外の元素が一部合金から溶出する。そして溶出したコバルトおよびマンガンイオンは正極表面で酸化される。したがって、オキシ水酸化ニッケルは水酸化ニッケルに還元され、自己放

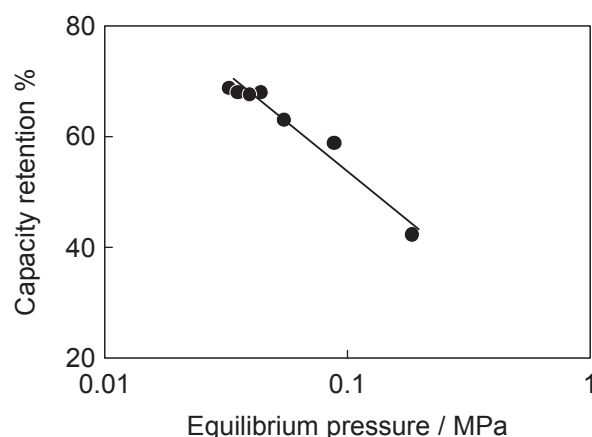


Fig. 6 Representative relation between capacity retention and equilibrium pressure for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with poly-phase stacking hydrogen storage alloy. Charge : 0.1 I_tA for 16 h at 20 °C. Storage : 30 days at 60 °C. Discharge: 0.2 I_tA to 1.0 V at 20 °C.

電が促進される。

われわれは、ポリタイプ積層水素吸蔵合金についてコバルト置換の影響を密閉形ニッケル・水素電池で検討した。Fig. 7に、1 I_tAでの充放電サイクル試験をおこない、初期、50および100サイクル後にそれぞれ容量保持率を調べた結果を示す。コバルトを含まない合金を用いたとき、サイクル経過にともなう電池の容量保持率の低下はほとんど認められないことがわかる。また、100サイクル後の電池について、電極群の断面をEPMAで分析した結果をFig. 8に示す。コバルトを含む合金を用いたとき、正極表面にそれが存在することが確認できる。したがって、コバルトを含まない合金はそれの溶出に起因する自己放電の促進がおこらないためにすぐれた容量保持性能を示すものと考えられる。

さらに、雰囲気温度20℃、0.1 I_tAで16時間充電したのち、45℃の雰囲気中で保存したときの容量保持率をFig. 9に示す。従来のAB₅合金を用いた電池と比較して高い容量保持率を示して、長期保存性能にすぐれることがわかる。これは開発したポリタイプ積層水素吸蔵合金が従来のAB₅系合金よりも低い水素平

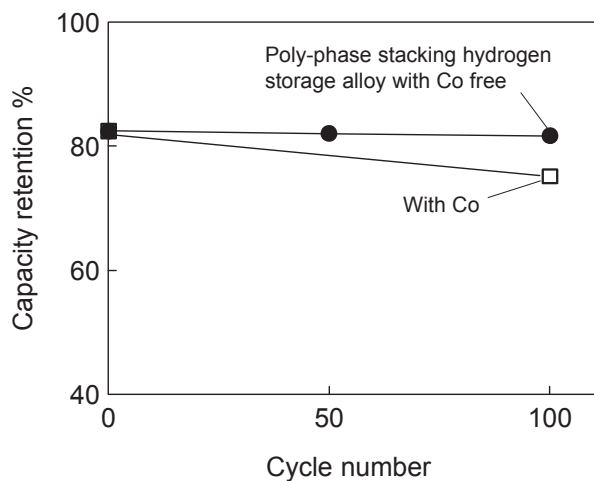


Fig. 7 Comparison of capacity retention after charge-discharge cycling for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with Co-free (●) and Co-added (□) poly-phase stacking hydrogen storage alloys.

Cycle condition

Charge : 1 I_tA, -dV = 5 mV at 20 °C.

Rest : 0.5 h at 20 °C.

Discharge: 1 I_tA to 1 V at 20 °C.

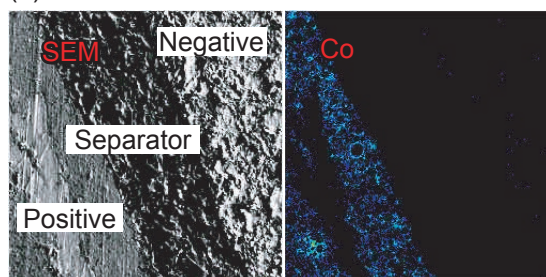
Storage condition

Charge : 0.1 I_tA for 16 h at 20 °C.

Storage : 14 days at 45 °C.

Discharge: 0.2 I_tA to 1 V at 20 °C.

(a) With Co-free



(b) With Co

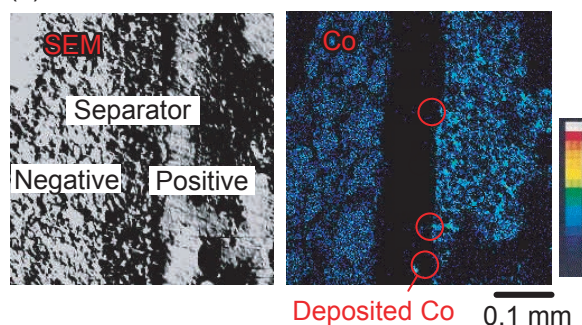


Fig. 8 EPMA mapping images of cross-sectional cell assembly after 100 charge/discharge cycles under the same condition of Fig. 7 for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with Co-free (a) and Co-added (b) poly-phase stacking hydrogen storage alloy.

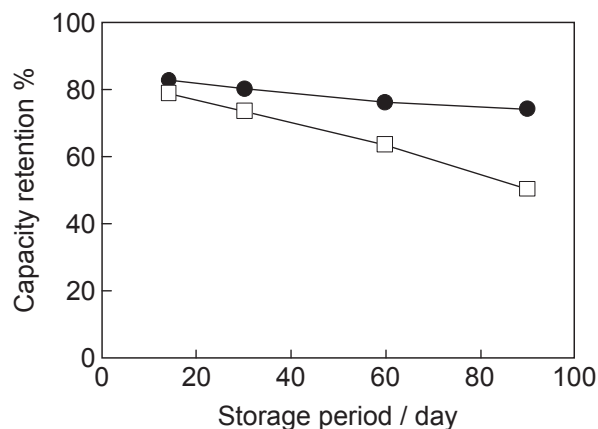


Fig. 9 Representative storage characteristics for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with poly-phase stacking hydrogen storage alloy (●) and conventional cells with AB₅ alloy (□).

Charge : 0.1 I_tA for 16 h at 20 °C.

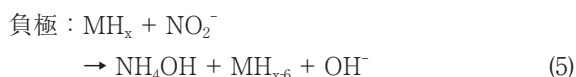
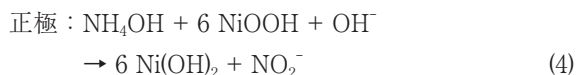
Storage : 7, 14, 30, and 90 days at 45 °C.

Discharge: 0.2 I_tA to 1.0 V at 20 °C.

平衡であること、ならびに溶出元素であるコバルトおよびマンガンを含まないことによるものと考えられる。

3.2.4 不純物の酸化還元反応

ニッケル・水素電池は正極活物質に含まれる硝酸根、アンモニウム塩等の不純物が、4および5式に示すように、正極負極間で酸化還元反応をおこない、自己放電がおこることが知られている¹¹⁾。



そこで、セパレータに表面処理をほどこして溶存イオンの捕捉をおこなった。Fig. 10 にプラズマ放電およびスルホン化処理をほどこしたセパレータを用いたときの自己放電性能を示す。スルホン化セパレータは自己放電を抑制する効果が高いことがわかる。これはスルホン酸基が不純物イオンを捕捉することによって、その酸化還元反応を抑制できるためであると考えられる。

3.3 ニッケル・水素電池の放電温度依存性および充放電サイクル性能

本研究で開発した合金および従来の AB_5 系合金を用いた AAC2100 電池を雰囲気温度 -20 から 45 $^{\circ}\text{C}$ 、 1 I_t で放電したときの放電容量比率を Fig. 11 に示す。

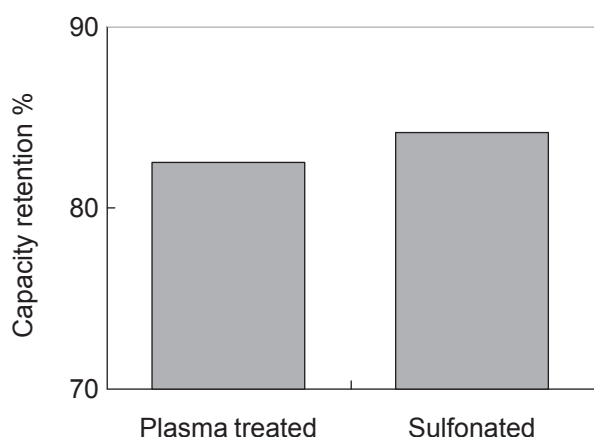


Fig. 10 Representative storage characteristics for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with plasma treated and sulfonated separators.

Charge : $0.1 I_t$ for 16 h at 20 $^{\circ}\text{C}$.
Storage : 14 days at 45 $^{\circ}\text{C}$.
Discharge : $0.2 I_t$ to 1.0 V at 20 $^{\circ}\text{C}$.

図から、開発した合金を用いた電池は低温の放電性能がすぐれていることがわかる。さらに、雰囲気温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1 I_t$ で 16 時間充電したのち、 $0.2 I_t$ で放電 (1.0 V 終止) したときの充放電サイクル性能を Fig. 12 に示す。開発した合金を用いた電池は安定した放電容量を維持しており、すぐれた充放電サイクル性能を示すこともわかる。

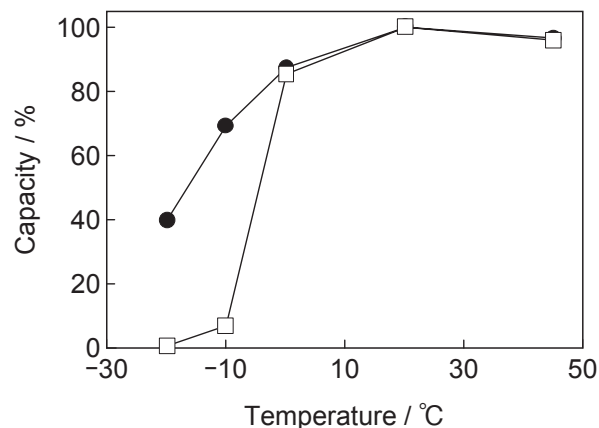


Fig. 11 Dependence of discharge capacity on environmental temperature for newly developed AAC 2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with poly-phase stacking hydrogen storage alloy (●) and conventional cells with AB_5 alloy (□).

Charge : $0.1 I_t$ for 16 h at 20 $^{\circ}\text{C}$.

Rest : 3 h at various temperatures.

Discharge : $1 I_t$ to 1.0 V at various temperatures.

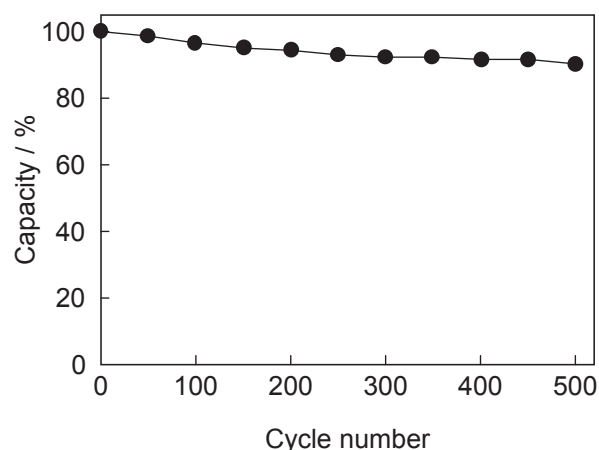


Fig. 12 Representative cycle performance for newly developed AAC2100 type cylindrical sealed Ni-MH cells with poly-phase stacking hydrogen storage alloy.

Charge : $0.1 I_t$ for 16 h at 20 $^{\circ}\text{C}$.
Rest : 1 h at 20 $^{\circ}\text{C}$.
Discharge : $0.2 I_t$ to 1.0 V at 20 $^{\circ}\text{C}$.

4 まとめ

ポリタイプ積層水素吸蔵合金の組成と相構造の制御をおこなうことにより、高容量を維持しつつ水素吸蔵放出時の膨張・収縮による微粉化を抑制することができた。そして、当社独自の希土類を活物質に混合添加した正極の技術および新規なポリタイプ積層構造をもつ水素吸蔵合金の技術を採用することによって、ニッケル・水素電池の長期保存性能や自己放電性能を大幅に改良することができた。開発した電池はアルカリ乾電池と同様な利便性と繰り返し使用できるという二次電池の利点の両方を備えており、今後その代替として市販用途でさらに普及することを期待する。

謝 辞

「ポリタイプ積層水素吸蔵合金」は、産業技術総合研究所・関西センター（ユビキタスエネルギー研究部門・電池システム研究グループ グループ長の境哲男先生）と共同研究開発を実施したものであり、関係各位に深く謝意を表します。

文 献

- 1) Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Tetsuya Ozaki, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, and Tetsuo Sakai, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 20-25 (2006).
- 2) Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *J. Alloys Compds*, **446-447**, 620-624 (2007).
- 3) Yasuyuki Kitano, Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Masao Komatsu, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *Mater. Trans.*, **48** (8), 2123-2127 (2007).
- 4) Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *ITE Letters*, **8** (4), B24 (2007).
- 5) Manabu Kanemoto, Tetsuya Ozaki, Yoshiteru Kawabe, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 32-38 (2008).
- 6) Fujio Izumi and Takuji Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- 7) 電池便覧編集委員会編, 電池便覧 3.4 アルカリ蓄電池, 丸善 (1990).
- 8) Masahiko Oshitani, Yukio Sasaki, and Koichiro Takashima, *J. Power Sources*, **12**, 219-231 (1984).
- 9) Nobuyasu Morishita, Shinji Hamada, Yasuko Hoshina, Noboru Ito, and Munehisa Ikoma, in *A Wave Conference for Electric Vehicle Research, Development and Operation (Paris)*, Vol.1, 221 (1995).
- 10) Masahiko Oshitani, Masaharu Watada, Kaori Shodai, and Mitsuhiro Kodama, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (1), A67-A73 (2001).
- 11) Munehisa Ikoma, Yasuko Hoshina, Isao Matsumoto, and Chiaki Iwakura, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (6), 1904-1907 (1996).