

新たな用途展開を図るニッケル水素電池の新技术

New Nickel-Metal Hydride Battery Technologies for New Applications

武野 和太
TAKENO Kazuta

田中 晴彦
TANAKA Haruhiko

赤本 行伯
AKAMOTO Yukinori

高容量タイプの二次電池であるニッケル水素電池の材料・電極設計及び集電構造の改善により 連続放電30 A , パルス放電50 A で放電可能な新技术を確立し, “ PTシリーズ ”として商品化した。

この電池は, ニッケルカドミウム(以下, ニカドと略記)電池に比べ, 体積エネルギー密度で60%以上大きい容量を持つことから, コードレス電動工具やコードレスクリーナーなどの機器における小型・軽量化, 高性能化に大きく寄与することが可能となる。また, 商品化にあたり, 利便性の向上と電池寿命の確保を目的として, 熱解析に基づく空冷設計を採用入れた新構造の電池パックと, 最速15分間での充電を可能とするパルス方式の充電制御技術を開発した。

We have developed the new “ PT type ” nickel-metal hydride (Ni-MH) battery as a secondary battery with large current discharge capability as well as high energy density, using enhanced material, electrode control, and current-collecting structure technologies. This new type of Ni-MH battery is capable of discharging at 30 A in continuous mode and at 50 A in pulse mode. Since it still maintains a 60% higher volumetric energy density than the nickel-cadmium battery, it is expected to contribute to a new generation of power tools and cordless vacuum cleaners with its small and light characteristics.

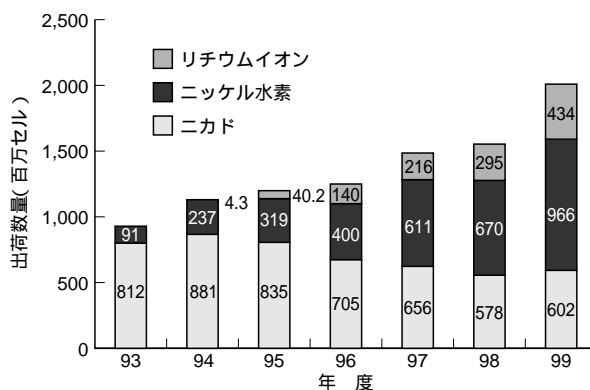
In parallel with the cell development, we developed a newly designed battery pack with an enhanced air-cooling structure, which was designed using computerized thermal simulation, as well as an ultrarapid charger with pulse mode charging control, which is capable of charging the battery within 15 minutes. These ensure better utility and longer productive life for the battery.

1 まえがき

ニッケル水素電池は, 高容量タイプの二次電池として1990年代初頭に商品化された。ノートブック型パソコン(PC), 携帯電話などのポータブル電子機器の電源として需要は増加の一途をたどり, 電池工業会統計による99年度出荷数量は966百万個に達している。現在も, リチウムイオン二次電池と並んで世界中で使用されている。年度ごとのニッケル水素電池の出荷数量を図1に示す。

一方, 小型二次電池を電源とする機器として, 携帯電話に次ぐ市場を形成しているものに電動工具がある。これまでには, 7.2~12Vで駆動する比較的低出力の低い工具がメインであったが, 近年ではより高電圧化, 高出力化の傾向が強まっており, プロ用機器の主流が12~18Vにシフトしているばかりでなく, 24Vという高電圧タイプも登場している。

従来, これら電動工具用の電池はニカド電池によって占められてきた。その理由は, 上記用途に適用するためには最低でも10A以上の放電能力が必須であるのに対して, 従来的一般用ニッケル水素電池では, 最大でも5~8Aの放電能力しか得られないことに起因している。しかし, ニカド電池においてもエネルギー密度のアップが限界に達していることから, 電動工具の高電圧化への対応が困難となっている。また, 有害物質のカドミウムを多量に含有している点で, 欧



出典：(社)電池工業会統計

図1. わが国における小型二次電池の出荷数量 ニッケル水素電池は, 年率10%以上の伸びで市場拡大している。
Trend of rechargeable battery shipments in Japan

州諸国が2008年をめどに全廃の方針を打ち出しており, 代替製品としてのニッケル水素電池への期待は年々高まっている。

ここでは, 上記機器に適用可能なニッケル水素電池の高出力化への取組みと, その成果である“ PTシリーズ ”について述べる。また, ポータブル電動工具用電源としての利便性をより高め, より長寿命を実現できるような電池パックの設計技術及び超急速充電制御技術についても述べる。

2 高出力ニッケル水素電池

ニッケル水素電池の高出力化を図るためには、電池の内部抵抗の低減が鍵(かぎ)となる。内部抵抗を低減するために、①電極反応性の改善、②電極の大面積化、③タブレス集電構造の採用、の3点について検討し、出力向上を目指した。

2.1 電極反応性の改善

ニカド電池がシンター式の正極を用いているのに対して、ニッケル水素電池はペースト式の正極と負極を用いている。ペースト式正極は、多孔度の高いニッケル発泡三次元基板に活物質ペーストを充填(じゅうてん)する製造法のため、シンター電極より充填密度を上げることができるうえ、環境への負荷が小さいという長所を持っている。しかし、一方、電極に含まれる金属成分の占める比率が焼結電極に比べて小さく、大電流を取り出すときのネックになることが予想されるため、大電流放電特性にも優れたペースト式電極の開発がブレークスルー技術となる。

具体的には、ニッケル発泡基板の密度について検討し最適化を図った。また、導電材としてのコバルト化合物の物性についても検討し最適化を図った。今回開発した大電流用ペースト式正極の単位面積当たり電流密度に対する放電効率を、一般用正極との比較で図2に示した。一般用正極では400 mA/cm²以上の領域で放電効率が80%を下回るが、新規開発品は90%以上の高い放電効率を維持している。

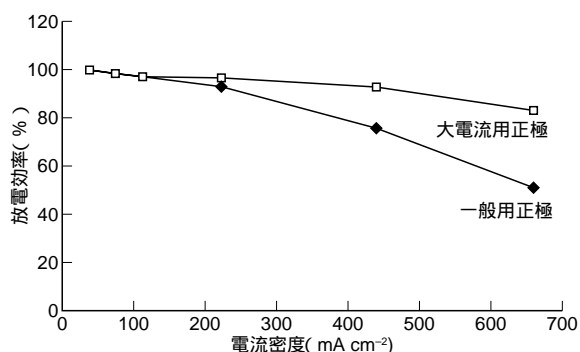


図2. 正極の放電特性 大電流用正極(開発品)は、400 mA/cm²以上の領域においても90%以上の放電効率を維持している。
Discharge characteristics of positive electrode

負極についても、活物質である水素吸蔵合金の組成及び粒径の最適化、導電材の検討を行い、よりいっそうの高出力化を図った結果、図3に示すように一般用負極では300 mA/cm²以上の領域で放電効率が80%を下回るが、新規開発した電極は90%以上の放電効率が可能である。

2.2 電池構造の改善

大電流放電特性を改善するためには、電極の反応性改善だけでなく電池構造の改善も重要である。一般用ニッケル

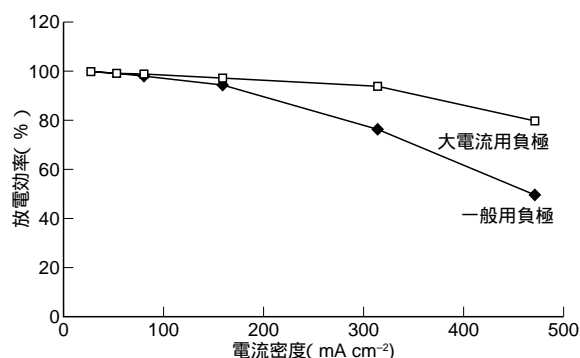


図3. 負極の放電特性 大電流用負極(開発品)は、300 mA/cm²以上の領域においても90%以上の放電効率を維持している。
Discharge characteristics of negative electrode

水素電池と高出力型ニッケル水素電池の電池構造の違いを図4に示す。

電池構造改善の一つは、電極の大面積化である。電極の厚さを薄くして電極の長さを長くすることで、電極の巻回(けんかい)数を多くして電極の反応面積を拡大した。一般の高容量ニッケル水素電池に対し約2倍の電極面積当社比)を確保することで、実効の電流密度を下げて反応抵抗を低減し、電池の内部抵抗を減らしている。

電池構造改善のもう一つは、タブレス集電構造の採用である。一般用途電池の集電は、正極は電極中央のタブによる1点集電、負極は電極と負極缶との接触によっている。この方法では、3 CmA(1時間率電流の3倍)以上の大電流放電に対応することは困難であった。そこで、正極及び負極を上下にずらした状態で巻回し、電極群から露出している正極長辺端部に、円盤状の集電板を多点溶接するタブレス集電方式を採用した。負極の集電についても集電板を負極長辺端部に多点溶接したうえで、負極缶の缶底に集電板を溶接してある。このタブレス集電方式により、10 CmA以上

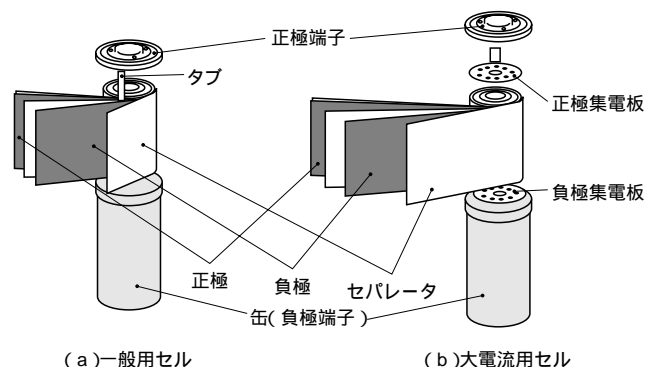


図4. 一般用セルと大電流用セルの構造比較 一般用セルのタブによる1点集電に対し、大電流用セルは集電板による多点集電を採用している。
Comparison of cell structures: (a) general type, and (b) high-power cell

の大電流放電を可能としている。

このタブレス集電を行うためには、正極の長辺端部に溶接可能な端部構造をとる必要がある。当社は、一般用ニッケル水素電池の量産開始以来、集電効率を向上させる目的で正極長辺端部にニッケルめっき鋼板から成るリードを配したリード付き正極を採用している。図5に示す正極端部にリードを連続溶接する量産技術を確認しており、既に10年近い実績を積んでいる。このリード付き正極の技術により、比較的容易にタブレス集電方式への展開が可能となっている。溶接部分の強度と溶接性を満足し、高い信頼性を確保することができた。

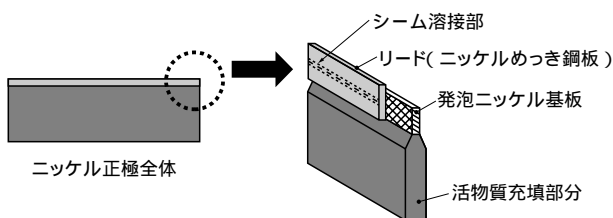


図5. 正極の集電構造 正極長辺端部の活物質を充填していない部分に、ニッケルめっき鋼板製のリードをシーム溶接している。
Current collector structure of positive electrode

2.3 高出力ニッケル水素電池の電池特性

高出力の用途においても、電池への小型・軽量化の要求は強い。電動工具のような手に持って作業する用途では特に重要である。現在、電動工具用の電池はニカド電池のSub Cサイズ(23 mm × 43 mm, 平均容量1.7 Ah^(注1))が主流となっているが、今回、新型の高出力ニッケル水素電池として、公称容量1.7 Ahの4/5 Aサイズ(17 mm × 43 mm, 品名TH-4/5APT)と公称容量2.9 Ahの4/3 Aサイズ(17 mm ×

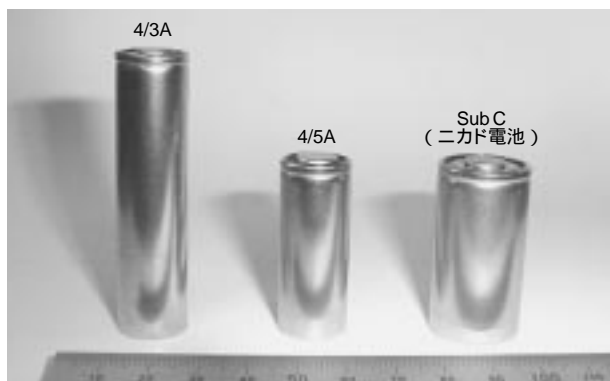


図6. “PTシリーズ”ニッケル水素電池 左がTH-4/3APT, 中央がTH-4/5APT, 右は比較用のSub Cサイズのニカド電池である。
PT type nickel-metal hydride batteries

(注1) 二次電池の容量として一般的なAh単位を使用。

67 mm, 品名TH-4/3APT)を商品化した。

4/5 AはSub Cと比較して、高さが同じで直径が小さい電池で同じ容量を確保しており、ニカド電池からニッケル水素電池への置き換えにあたって、小型・軽量化のメリットを最大限に引き出せるサイズ設定となっている。4/3 Aは、より高容量を要求する用途向けに開発した。外観写真を図6に示す。また、開発品のニッケル水素電池とニカド電池のエネルギー密度を表1にまとめた。体積エネルギー密度で65~80%、重量エネルギー密度で30~40%向上している。

代表性能として、図7、図8に連続放電時とパルス放電時

表1. 電池のエネルギー密度
Energy density of cells

	寸法 (mm)	重量 (g)	容量 (Ah)	エネルギー密度	
				(Wh/L)	(Wh/kg)
4/5A(開発品)	17 × 43	34	1.7	210	60
4/3A(開発品)	17 × 67	53	2.9	230	66
Sub C(ニカド電池)	23 × 43	50	1.7	127	40

L: リットル

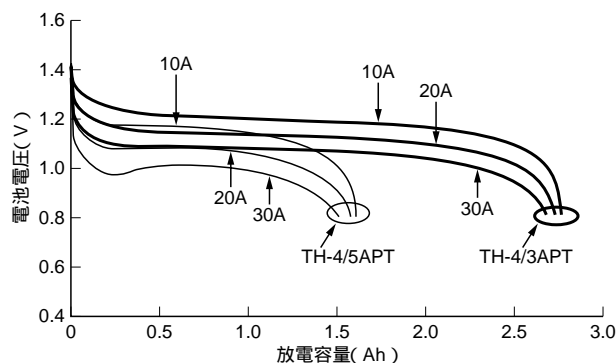


図7. TH-4/5APT及びTH-4/3APTの放電特性 いずれの電池も、30 A放電での中間電圧は1.0 V以上を確保しており、高出力用途に適した放電特性を持っている。

Discharge characteristics of TH-4/5APT and TH-4/3APT

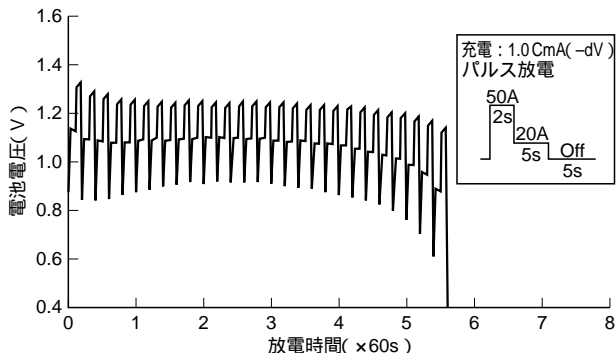


図8. TH-4/5APTのパルス放電特性 最大50 Aのパルス放電に対応可能なパルス放電特性を持っている。

Pulse discharge characteristics of TH-4/5APT

の電圧特性を示す。TH-4/5APTとTH-4/3APTの30 Aでの中間作動電圧は、共に1.0 Vを上回っており、いずれも電動工具などの大電流用途の使用に十分な出力特性を持っていることが確認できる。当社では、この新しい高出力型ニッケル水素電池を一般用との差別化を図る意味でも、「PTシリーズ」と名付けて今後の主力商品にしていく。

サイクル寿命特性を図9に示す。TH-4/5APTとTH-4/3APTのサイクル寿命は、いずれも500サイクル以上である。

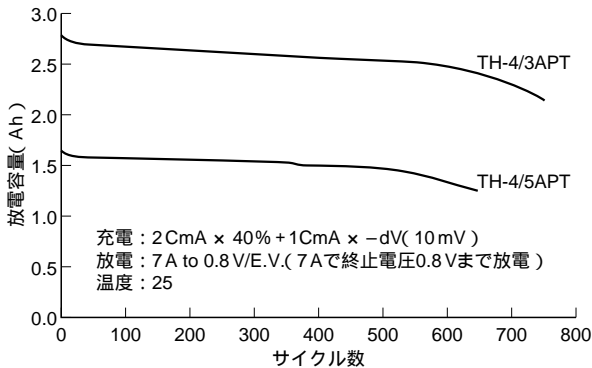


図9 TH-4/5APT及びTH-4/3APTのサイクル特性 　　いずれの電池も、500サイクル以上のサイクル寿命を持っている。
Cycle characteristics of TH-4/5APT and TH-4/3APT

3 電池パックの設計技術

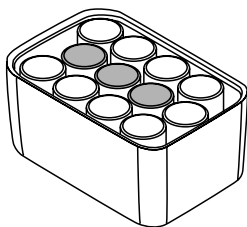
セルサイズを決定する際に、従来のニカド電池に使われていた直径23 mmのSub Cサイズではなく、直径17 mmの4/5 A

及び4/3 Aサイズを採用した理由として、高いエネルギー密度による小型・軽量化を挙げたが、電池パックの設計及び実用性においては、更に別の長所がある。

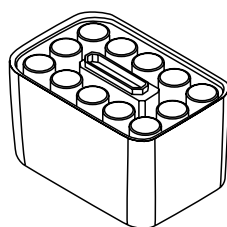
図10(a)は、12本組(14.4 V)の電池パックを設計する場合におけるSub Cサイズセルの配置例である。4セル×3列をもっとも密に配置すると、外装ケースを含まないパック寸法は62.8 mm×103.5 mmがフットプリント面積となる。ニカド電池では一般的な使用方法であるが、ニッケル水素電池では、充電反応が発熱反応であることにより充電時の温度上昇が大きいため、外装側のセルと内部セル(網掛けしたセル)で温度差が発生することになる。パック内部でセル間の温度差が存在すると、充電効率や自己放電の差に起因して充電状態にばらつきが生じ、特定セルが過放電又は過充電になり短寿命などの問題を引き起こす可能性がある。そこで、この熱挙動を、当社の研究開発センターの協力を得てコンピュータ解析を実施した。

セル当たり1.56 Wの発熱量を仮定した場合、セル配置が4×3列の最密配列時の温度上昇をシミュレートしたところ、図10(b)に示すように12分後における温度差は2.8 という結果が得られた。特に、周囲を他セルによって囲まれた部分のセルの温度がもっとも高いことから、熱こもりによる温度差であることが判明した。

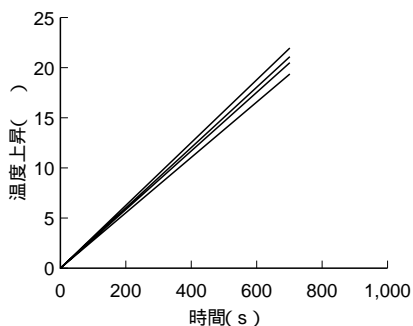
この温度差をできるだけ小さくする目的で、セル配列を数種類変えて試みたところ、パック中央部に空洞部を設け、その空洞を囲むようにセルを配列した際に顕著な効果が得られることが判明した。図10(c)に、12セルを5×3列(中央3セル空洞)配列したパックを示す。ニカド電池Sub Cサイズとニッケル水素電池4/5 Aサイズは容量の点ではどちらも1.7 Ahと互換性があるが、新構造パックのフットプリント面積



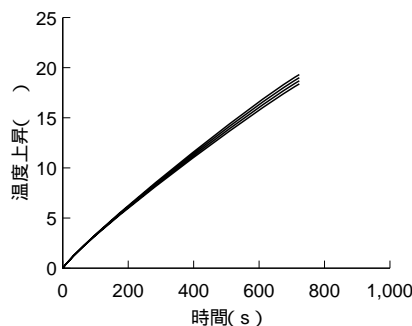
(a) 4×3列最密配列パック



(c) 中央に空洞を設けた配列パック



(b) (a)パックの温度分布



(d) (c)パックの温度分布

図10 電池パックの熱解析 4×3列最密配列の電池パックは、発熱時の電池温度差が大きい。これに対して、中央部に空洞を設けた配列は温度が均一である。

Thermal analysis of battery packs

は51 mm x 85 mmとSub Cセルの最密配置時に対して同じ容量でありながら、小面積の優位性を保っている。

この新構造パックの熱解析結果を図10(d)に示す。前述の測定と同じ条件における温度差は1.2 と半分以下に低減されており、セル配列による熱こもり現象の防止と中央の空洞による空冷の効果を確認することができた。

4 急速充電方式について

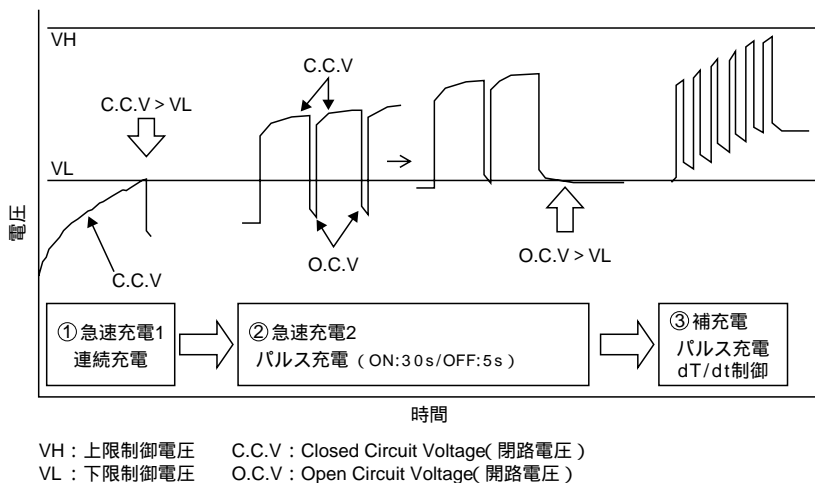
一般用のニッケル水素電池の充電制御は、単位時間当たりの温度上昇率を検知する dT/dt (温度微分)制御が用いられている。この場合の充電電流は1CmAレート、充電までの時間は約1時間となる。

電動工具用途においては、ニカド電池の世代より15~30分で充電完了する急速充電器が実用化されており、ニッケル水素電池においても利便性確保の点で急速充電は必須であり、その際は一般用充電器の4~5倍に相当する大電流での充電となる。しかし、従来の充電制御法(dT/dt 、又は $-dV$)では、過充電時の電池情報を検知して充電完了としているため、大電流での充電時には充電停止後も一定時間温度上昇が継続する傾向があり、前述のとおり充電時に発熱の大きいニッケル水素電池においては、短寿命の原因となる問題が存在している。

これを解決するためには、過充電領域に達する前に充電電流をカット又は低下させる必要があり、そのタイミングを検知するための新しい充電制御方法を開発した。

新充電方法のポイントは、充電量を検出する方法として電池の開路電圧を採用したことにある。電池容量を電池電圧で算出することは電圧特性上困難であるが、満充電直前の電池電圧に限定した範囲においては適用可能である性質を利用して、過充電領域に達する直前のポイントを検出する充電方式を確立した。

充電制御法の概略を図11に示す。充電フローとしては、



連続充電及びそれに続くパルス充電で充電量の90%程度を充電した後に、充電電流を低下させながら補充電で満充電させる合計三つのステップから成り立っているが、各ステップの終点及び次ステップへの移行は、まず連続充電の終点を閉路電圧により検知し、パルス充電においては、設定休止時間後の開路電圧を測定して終点検知を行う。

開路電圧を検知方法に使用することのメリットは、充電電流値の影響を受けないで充電量を把握することが可能な点にある。しかし、電池の温度により開路電圧値も変動するため、電池温度による補正を制御パラメータとして付加していることが特長である。

制御電圧値は、下記の数式で算出する。

$$V_{ct} = (V_{rf} - 0.0015 \times (T_{de} - 30)) \times N$$

V_{ct} : 制御電圧値(1.4~1.5Vの範囲), V_{rf} : 基準電圧(V), T_{de} : 電池温度(), N : 電池組数

この充電方式により温度上昇を抑制し、短時間充電を可能とした。12本直列電池パックの充電カーブの実例を図12に示す。

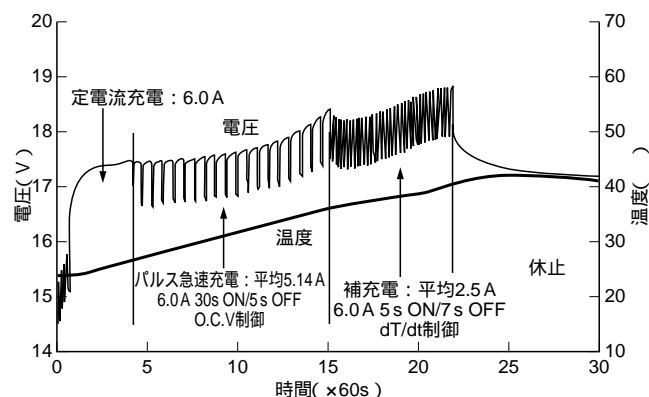


図12 .12本直列電池パックの充電カーブ 電池パックの充電カーブの実例を示す。約15分で急速充電を完了し、補充電に入っている。
Charging characteristics of 12-series battery pack

図11 新充電制御法 充電制御は、三つのステップから成る。①連続電流による急速充電1、条件 $C.C.V > VL$ を満たしたとき次のステップへ移行する。②パルス電流による急速充電2、このステップで約90%の充電を完了する。ここまでの充電時間は約15分。条件 $O.C.V > VL$ を満たしたとき次のステップへ移行する。③デューティ比を下げたパルス電流による補充電で、満充電を行う。
New charging control method



図13. 電池パックと、超急速充電器及び電動工具
 (a) は“PTシリーズ”電池を内蔵した電池パック,(b) は15分充電が可能な超急速充電器,(c) は電動工具本体を示す。
 Battery pack, rapid charger, and power tool

また、この充電制御法は開放電圧制御により過充電前の充電量が検出できるため、従来は時間制御しかできなかった低レート充電時においても充電制御が可能であり、無停電電源装置などの充電状態保持用途における電池寿命改善に寄与することができる。

5 上記技術を組み込んだシステム

今回開発した“PTシリーズ”(型式名: TH-4/5APT及びTH-4/3APT)セル及び新構造電池パック(愛称:ドーナツパック)、新充電制御システムを組み込んだ、芝浦電産(株)のインパクトドライバ(型式名:CDIV-14AK)の構成を図13に示す。本体は14.4V駆動の直流マグネットモータを装備し、先端にボルト又は木ネジ締付け用のビットを着脱可能な構造となっている。

電源としての標準電池パックは、12本組TH-4/5APT、高容量パックとして12本組TH-4/3APTが装着可能である。電池も含めた本体の大きさはプロ用機器として極めて小型であり、従来ならば民生用の部類に入る9.6~12V仕様と同等のサイズ、重量を達成している。

電池パックの構成は、3章で述べた、開発した中央部に冷却のためのドーナツ構造を持つハードパックである。ケースにはポリカーボネートを主成分とする樹脂を用いている。本体及び充電器とのインターフェースには、5個の端子がそれぞれ①共通プラス、②温度測定サーミスタ、③電池タイプ識別、④充電器用マイナス、⑤本体用マイナス、の各機能に配置されている。

充電器は、電池接続時には最大6Aの充電電流を、4章で述べた充電制御方法により、連続充電 パルス充電 補充

電から成るフローによって最短15分の充電を行う。また、充電器内部にファンを装着しており、電池パックの充電中に冷却風を供給可能となっている。

6 あとがき

電池の小型・軽量化により電動工具市場においても高電圧化、高機能化の傾向が強まり、従来のAC機のコードレス化が更に促進される可能性が開けてきた。この10年間に電話やPCにおいて発生したコードレス化の波が、クリーナーなどの家電の分野においても既に始まっている。当社では、この波を支えるコア技術として、パワーと高容量を両立した小型二次電池としてのニッケル水素電池を、更に広い用途に対応できるよう技術開発を進めていく所存である。



武野 和太 TAKENO Kazuta
 東芝電池(株)二次電池事業部 技術開発部グループ長。ニッケル水素電池の開発に従事。電気化学会、MH利用開発研究会会員。
 Toshiba Battery Co., Ltd.



田中 晴彦 TANAKA Haruhiko
 東芝電池(株)二次電池事業部 パワーバック部参事。二次電池パックの設計・開発に従事。
 Toshiba Battery Co., Ltd.



赤本 行伯 AKAMOTO Yukinori
 東芝電池(株)二次電池事業部 応用技術部グループ長。二次電池応用技術の評価・開発に従事。
 Toshiba Battery Co., Ltd.