

実施課題番号：2007A1961

実施課題名：ニッケル水素電池用新規高容量タイプ水酸化ニッケル活物質の探査研究

実験責任者所属機関及び氏名：(株) ジーエス・ユアサ コーポレーション 尾崎哲也

使用ビームライン：BL01B1

共同研究者：(株) ジーエス・ユアサ コーポレーション

綿田正治, 川部佳照, 金本学, 落合誠二郎

(独) 産業技術総合研究所

境哲男, 森下正典

【緒言】

従来、ニッケル水素電池の正極活物質には、 β 型水酸化ニッケル (β -Ni(OH)₂) が用いられてきた。 β -Ni(OH)₂は、充電によりオキシ水酸化ニッケル (β -NiOOH) へ酸化され、その際、Ni1 原子あたり 1 電子反応するため、289mAh/g と高い容量密度を示す。しかしながら、近年のニッケル水素電池の需要拡大にしたがい、正極活物質である水酸化ニッケルの高容量密度化および低コスト化が望まれている。そのような中、水酸化ニッケルには結晶構造の異なる α 型が存在し、 β 型より高い容量密度を示すことから、ニッケル水素電池への応用が期待されている。 α 型水酸化ニッケル (α -Ni(OH)₂) は電池の充電により γ 型オキシ水酸化ニッケル (γ -NiOOH) へ酸化され、Ni 1 原子あたり 1.5 電子反応が得られるため、電池の高容量化あるいは低コスト化が可能となる。しかしながら、 α -Ni(OH)₂はニッケル水素電池の電解液であるアルカリ水溶液中で不安定であり、改善が必要である。

本研究では、アルカリ水溶液中の安定性改善のために Ni の一部を Al で置換した α -Ni(OH)₂について、XAFS 解析を行うことにより、充放電過程における Ni の酸化数変化および Ni 周辺の局所構造の解析を行った。

【実験】

Ni/Al のモル比が 8/2 となる α -Ni(OH)₂ を合成した。合成した α -Ni(OH)₂、Co(OH)₂ (導電助剤) および PTFE (バインダー) からなるペースト式正極を作製した。得られた正極を合金負極と組み合わせて開放形セルを構成し、KOH 水溶液中で、充放電試験を行った。試験後、開放形セルより充電状態の異なる正極を取り出し、XAFS 分析 (SPring-8 BL01B1) を行った。比較サンプルとして、Al を含有しない β -Ni(OH)₂ を用い、同様の分析を行った。

【結果と考察】

Fig. 1 に α -Ni(OH)₂ および β -Ni(OH)₂ の放電カーブを示す。活物質利用率は、Ni 1 原子あたり 1 電子反応した場合の放電電気容量を 100% と定義する。 β 型の活物質利用率が 107% であるのに対し、 α 型においては 150% の活物質利用率を示した。すなわち、 α -Ni(OH)₂ においては Ni 1 原子あたり 1.5 電子反応が得られ、正極活物質としての高容量密度化が示された。

Fig. 2 に α -Ni(OH)₂ および β -Ni(OH)₂ の充電末期 (それぞれ、 γ -NiOOH および β -NiOOH) および放電末期 (それぞれ、 α

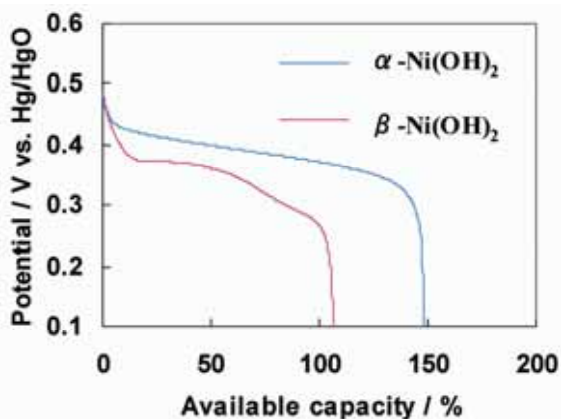


Fig. 1 Discharge curves of α / β -Ni(OH)₂ in KOH aqueous solution.

-Ni(OH)₂ および β-Ni(OH)₂) における Ni K-edge XANES スペクトルを示す. γ-NiOOH, β-NiOOH ともに α-Ni(OH)₂, β-Ni(OH)₂ より吸収端位置の高エネルギー側へシフトしており, 充電にともなう Ni の酸化が確認される. 基準物質の吸収端位置より求めたそれぞれの Ni 酸化数を Table 1 に示す. γ-NiOOH のニッケル酸化数は 3.49 であり, β-NiOOH の 3.21 より高い. γ-NiOOH のニッケルが高酸化状態にあり, 活物質利用率向上に寄与する. しかしながら, γ-NiOOH のニッケルの高酸化状態が確認できたが, 十分な結果とは言えない. それは, 充電末期と放電末期のニッケル酸化数の差が充放電試験から予想されるニッケルの酸化数変化と一致しないためである.

β-NiOOH/β-Ni(OH)₂ においては, XANES より求めたニッケルの酸化数変化 1.11 に対し, 充放電試験より予想される酸化数変化は 1.07 と比較的近い. しかしながら, γ-NiOOH/α-Ni(OH)₂ においては, XANES データ 1.27 に対し, 充放電データ 1.5 と著しく異なる. 原因は, γ-NiOOH の安定性であり, ニッケルが高酸化状態にあるために, 空気中の水分と反応し, 部分的に還元されることにより, ニッケル酸化数が低下したと考えられる.

Table 1 Ni oxidation value of α/β -Ni(OH)₂ at the end of charge/discharge.

Samples	End of Discharge		End of Discharge	
	Ni oxidation value	phase	Ni oxidation value	phase
α-Ni(OH) ₂	2.22	α-Ni(OH) ₂	3.49	γ-NiOOH
β-Ni(OH) ₂	2.10	β-Ni(OH) ₂	3.21	β-NiOOH

Fig. 3 に α-Ni(OH)₂ および β-Ni(OH)₂ の充電末期および放電末期における Ni K-edge EXAFS フーリエ変換パターンを示す. γ-NiOOH, β-NiOOH ともに α-Ni(OH)₂, β-Ni(OH)₂ より Ni-O, Ni-Ni 距離の短縮が確認された. これは, 充電に伴いニッケル酸化数が増加し, ニッケルイオン半径が小さくなったためである. Table 2 にフーリエ変換パターンのカーブフィッティングにより得られた Ni-O, Ni-Ni 距離を示す. Ni-O 距離に関しては, α-Ni(OH)₂ および β-Ni(OH)₂ で変化が見られず, 放電末期の α-Ni(OH)₂ および β-Ni(OH)₂ で 2.07, そして, 充電末期の γ-NiOOH および β-NiOOH で 1.88 となる. 放電末期においては, どちらのニッケル酸化数も比較的近く, ニッケルイオン半径が同じであるために, Ni-O 距離が同じ値を示す. そして, 充電末期におい

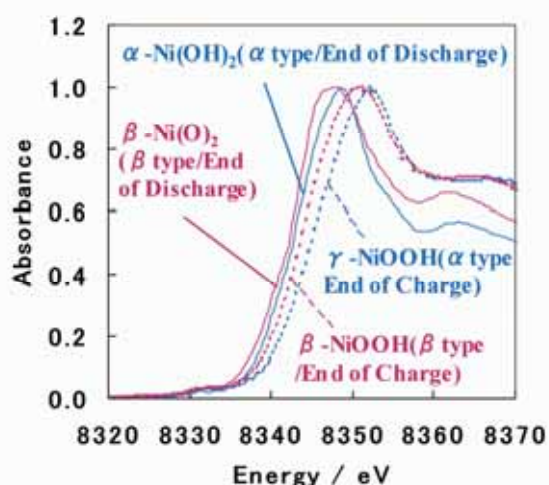


Fig. 2 Ni K-edge XANES spectra of α/β -Ni(OH)₂ at the end of charge/discharge.

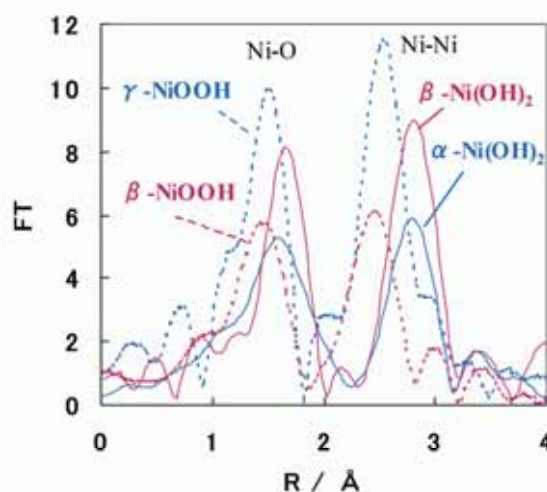


Fig. 3 Ni K-edge EXAFS Fourier Transform of α/β -Ni(OH)₂ at the end of charge/discharge.
 α-Ni(OH)₂ : α-Ni(OH)₂ / end of discharge,
 β-Ni(OH)₂ : β-Ni(OH)₂ / end of discharge,
 γ-NiOOH : α-Ni(OH)₂ / end of charge,
 β-NiOOH : β-Ni(OH)₂ / end of charge.

Table 2 Interatomic distance of Ni-O and Ni-Ni in α , β -Ni(OH)₂ at the end of charge/discharge.

Samples	Ni-O		Ni-Ni	
	End of Discharge	End of Charge	End of Discharge	End of Charge
α -Ni(OH) ₂	2.07 (α -Ni(OH) ₂)	1.88 (γ -NiOOH)	3.09 (α -Ni(OH) ₂)	2.83 (γ -NiOOH)
β -Ni(OH) ₂	2.07 (β -Ni(OH) ₂)	1.88 (β -NiOOH)	3.13 (β -Ni(OH) ₂)	2.82 (β -NiOOH)

では、 γ -NiOOH および β -NiOOH のニッケル酸化数はそれぞれ、3.49 および 3.21 と大きく異なるため、ニッケルのイオン半径も異なり、Ni-O 距離も変化すると考えられた。しかしながら、 γ -NiOOH と β -NiOOH における Ni-O 距離に差が見られず、ニッケルのイオン半径に依存しないことがわかった。

【まとめ】

従来の β 型水酸化ニッケルより活物質利用率の高い α 型水酸化ニッケルにおいて、Ni K-edge XANES 解析により、充電末期のニッケル酸化数の高次化が確認された。また、Ni K-edge EXAFS 解析により、 α 型水酸化ニッケルの充電末期および放電末期の Ni-O および Ni-Ni 距離が明確になった。現在、これらのデータをもとに、リートベルト解析結果との整合性を検証中である。

【謝辞】

今回の XAFS 解析に際し、高輝度光科学研究センター 産業利用推進室の杉浦正治様、本間徹生様、佐藤眞直様、松本拓也様、平山明香様にご指導とご協力頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。