

ニッケル・水素電池用高容量正極活物質の開発

Development of High Capacity Positive Active Material for Ni-MH Battery

渡 邊 栄 人* 金 本 学* 掛 谷 忠 司**

奥 田 大 輔* 児 玉 充 浩*

Hideto Watanabe Manabu Kanemoto Tadashi Takeya
Daisuke Okuda Mitsuhiro Kodama

Abstract

Novel Ni(OH)₂ with high capacity and high density was developed as positive active materials for Ni-MH battery. The Ni(OH)₂ was synthesized in the state that both α and β type Ni(OH)₂ coexisted. It was turned out that the synthesized Ni(OH)₂ showed about 1.2 times in the reaction electron number in comparison with conventional β type Ni(OH)₂ in the flooded type cell. Furthermore, it was turned out that the reaction electron number was increased about 1.3 times by substituting a part of Ni of the synthesized Ni(OH)₂ for Zn and Co. In addition, it was clarified that the reaction electron number was increased by the addition of the rare earth material to Ni(OH)₂. These effects could be observed only when α and β type Ni(OH)₂ coexisted, and it was assume that the reaction electron number is shown about 1.4 times by these effects.

Key words: Ni-MH battery; Nickel hydroxide; High capacity

1 緒言

ニッケル・水素電池は環境に配慮した電池であり、小形、軽量、および高出力であるため、デジタルカメラ、ノートパソコン、ハイブリッド電気自動車 (HEV) および電動工具等の電源として利用されている。さらに、小形円筒形ニッケル・水素電池は、乾電池と互換性があり、繰り返し使用できることから、乾電池の代替品として需要が拡大している。そのため、市場からは、自己放電およびサイクル寿命性能の改善ならびに

高容量化に対する要求が年々増してきている。これまで、ニッケル・水素電池の正極材料として、 β 形の Ni(OH)₂ が使用されてきたが、ほぼ 100% の反応電子数で電気化学的反応をさせているため、これ以上の高容量化は困難である。一方、 α 形の Ni(OH)₂ (以降、 α 形) は、 β 形の Ni(OH)₂ (以降、 β 形) に比べ約 1.5 倍の反応電子数を示し、また、Ni(OH)₂ 中の Ni の一部を Al や Mn などの三価の金属元素で置換することで安定的に合成できることが知られている¹⁻⁵。しかしながら、 α 形は反応電子数が大きく活物質質量当たりの放電容量を大きくすることができるが、結晶のタップ密度が低い体積当たりの放電容量が小さく、実用化が難しいとされてきた。これらの問題点を

* 研究開発センター 第四開発部

** 研究開発センター 第二開発部

解決するため、タップ密度の大きな β 形と高容量な α 形を混晶状態で合成することで高密度かつ高容量な正極活物質の開発に成功した。さらに、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中のZnおよび、あるいは、Co置換量を最適化することにより、 α 形と β 形が混晶状態で反応電子数が増加することを見出した。加えて希土類元素を電極に含有させることで、反応電子数が向上することを見出したので報告する。

2 実験方法

2.1 正極活物質の合成

2.1.1 Al, Zn および Co 置換量を変化した正極活物質

Ni, Al, Zn および Co の水溶性塩を任意の割合で量り取り、合計 1 mol dm^{-3} の水溶液となるようにイオン交換水に溶解させた。この水溶液を 6 mol dm^{-3} の NaOH 水溶液を用いて 45°C 、pH 11.0 に調整したアルカリ水溶液に攪拌しながら滴下した。生成した緑色沈殿をろ液が pH 7 となるまで水洗ろ過した。得られたろ過残さを 80°C 、12 時間乾燥し粉砕することで粉末状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子を作製した。

2.1.2 希土類元素を置換した正極活物質

Ni, Al および各希土類元素の水溶性塩を任意の割合で量り取り、合計 1 mol dm^{-3} の水溶液となるようにイオン交換水に溶解させ、2.1.1 項の方法と同様に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子を作製した。

2.2 XRD 測定による結晶構造解析

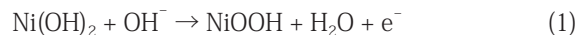
活物質の結晶構造評価として CuK α 線を用い管電流 15 mA、加速電圧 30 kV、測定角 5° から 85° 、 $10^\circ \text{ min}^{-1}$ の条件で XRD 測定をおこなった。測定装置は MiniFlex II (リガク製) を用いた。

2.3 単極特性評価

合成した各活物質粉末の電極特性は評価用開放形電池を用いて評価した。正極板は上記活物質 89.5 mass% に、PTFE 0.5 mass%、 α -Co(OH) $_2$ 10 mass% および増粘剤を加えて、ペースト状にし、 $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の発泡 Ni 基材に充填・乾燥後に、成形して作製した。また、希土類元素の添加効果の検証用電極として、任意の割合の Al を置換した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に対し希土類元素の酸化物を任意の割合になるよう粉体混合したのち、PTFE 0.5 mass%、 α -Co(OH) $_2$ 10 mass% および増粘剤を加えて、上記と同様の方法で電極を作製した。LaNi5 系の水素吸蔵合金電極を対極として、 6.8 mol dm^{-3} KOH 水溶液を電解液に用いて評価用開放形電池を作製した。 20°C 、 0.1 A で 15 時間充電後、1 時間

休止し、 0.2 A で Hg/HgO 電極に対して 0 V までの放電を繰り返し 5 サイクルおこなった。

5 サイクル目の放電容量より式 (1) に示す Ni の 1 電子反応がおきた際の理論容量から反応電子数を算出した。



3 結果と考察

3.1 Al, Zn および Co 置換量の検討

Ni の一部を 0, 10 および 20 mol% の Al で置換した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の XRD パターンを Fig. 1 に示す。図から、0, 20 mol% のものはそれぞれ β 、 α 形単形になることがわかる。また、10 mol% のものは α および β 形に帰属される回折ピークが検出され、二つの形が存在していることがわかる。Fig. 2 に、0 から 20 mol% の範囲の Al で置換した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の 5 サイクル目の放電容量から算出した Ni 原子当たりの反応電子数を示す。Al 置換量によって、反応電子数は大きく変化することがわかる。特に、10 および 15 mol% の Al 量るとき、それぞれ、1.19, 1.39 電子が反応し、反応電子数の増大が認められる。Fig. 3 に Al 量が 15 mol% の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のタップ密度を 100 とした際のタップ密度比を示す。Al 量が 15 mol% であると反応電子数は大きくなるがタップ密度が低下することから、Al 量は 10 mol% 程度が最適であると考えられる。Fig. 4 に、Al および Zn 置換量と反応電子数との関係を示す。Al 量が 5 から 15 mol% の場合、Zn 量を 5 mol% とすることで反応電子数が 0.06 増加することがわかる。また、Al 量を 10 mol% に固定して、Co および Zn 量と反応電子

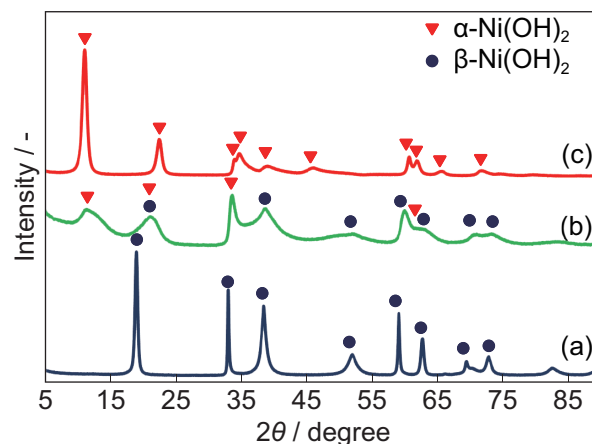


Fig. 1 XRD patterns of (a) 0, (b) 10 and (c) 20 mol% Al substituted $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

数との関係を Fig. 5 に示す. Zn 量および Co 量をそれぞれ 5 mol%, 3 mol% とすることで反応電子数が 0.04 増加することがわかる. これらのことから, Ni(OH)₂ の Ni の一部を Al, Zn, Co で置換することで, より多くの反応電子数をもつ Ni(OH)₂ を得ることができた.

一般的に Al 置換量が増加することで α 形の生成割合が増加し反応電子数は増加する. しかしながら, Ni の酸化電位が貴側にシフトしていき, 酸素発生電位に近接していくことから酸素発生反応と Ni の酸化反応が競争的に起こり, 充電効率が低下する. 0 から 5 mol% の Zn および 10 mol% の Al を置換した Ni(OH)₂ について, 雰囲気温度 20 °C, 0.1 I_A で 15 時間充電

したときの充電曲線から, Zn 量の増加にともない酸素発生電位が貴側にシフトすることがわかった. そのため, Zn 置換した場合, Ni の充電効率が改善され反応電子数が向上したものと考えられる. また, 0 から 5 mol% の Co および 10 mol% の Al を置換した Ni(OH)₂ について, 充放電曲線から Zn 置換のものとは異なり, Co 量を増加させることで Ni の酸化電位が卑側にシフトすることがわかった. そのため, 酸素発生電位と Ni の酸化電位との差が大きくなり, Ni の酸化が十分に進行するものと考えられる. 反応電子数の増加は β 形単形の場合や α 形単形の場合にはみられないことから, α 形と β 形が混晶の状態で存在したときのみ認められる現象であると考えられる.

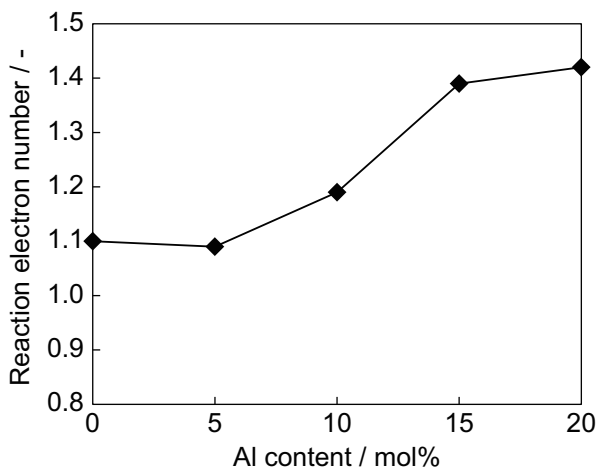


Fig. 2 Relation between various Al content in Ni(OH)₂ and the reaction electron number.

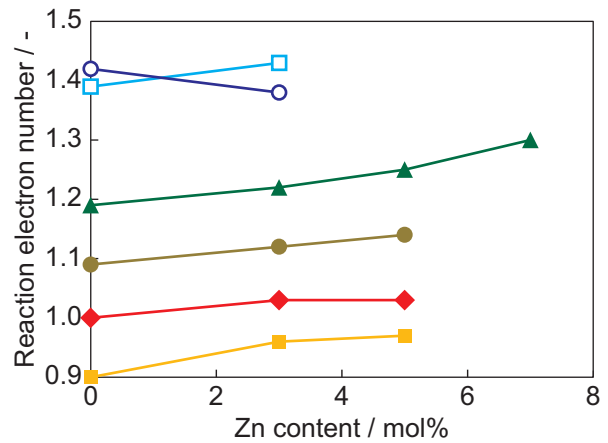


Fig. 4 Zn substitutional effect on the reaction electron number in (◆)0, (■)3, (●)5, (▲)10, (□)15 and (○)20 mol% Al substituted Ni(OH)₂.

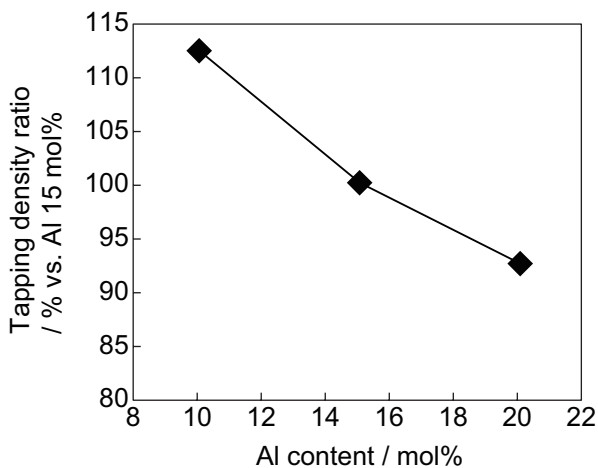


Fig. 3 Dependence of the tapping density on Al content in Ni(OH)₂.

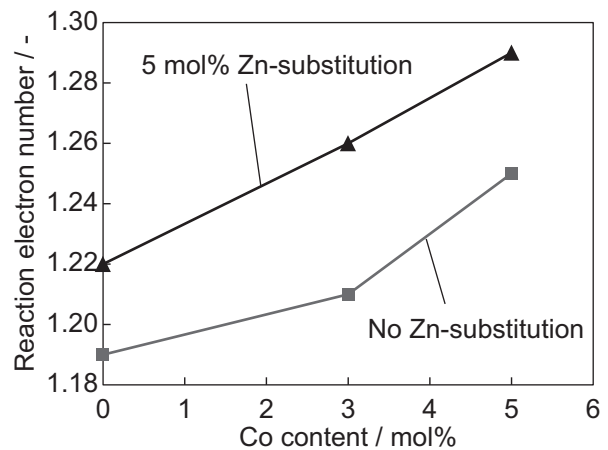


Fig. 5 Co substitutional effect on the reaction electron number in 10 mol% Al substituted Ni(OH)₂.

3.2 希土類元素の効果

Fig. 6にNi(OH)₂の合成時にYbで置換した場合とNi(OH)₂とYb₂O₃とを粉体混合した場合における電極中のYb含有量(金属換算)と反応電子数との関係を示す。Yb含有量を増加させることでNiの反応電子数が増加することがわかる。また、Ybで合成時に置換したものと粉体混合したものと間で反応電子数の大きな変化はみられない。Fig. 7にYb₂O₃をYbの金属換算で1.8 mass%粉体混合した場合のNi(OH)₂中のAl置換量と反応電子数との関係を示す。また、そのときの反応電子数の増加量をFig. 8に示す。前項のCoやZn置換と同様に、Al置換量が5から15 mol%の間でYb₂O₃を添加することで反応電子数が増加することがわかる。また、その増加量はAlの置換量が

10 mol%のとき最大となり、反応電子数が0.1増加する。Fig. 9にAlで10 mol%および金属換算にて各Y量で置換したNi(OH)₂の電極中のY含有量と反応電子数との関係を示す。Yで置換した場合においてもYbと同様に反応電子数が増加することがわかる。Fig. 10に各希土類元素で金属換算にて0.8 mass%置換した場合の反応電子数を示す。Ceで置換した場合には反応電子数の増加はみられない。また、Dy以降の原子番号の希土類元素において特に効果が大きいことがわかる。Table 1に各希土類元素で置換した場合のNiの酸化電位および酸素発生電位との関係を示す。Fig. 10において、反応電子数の増加がみとめられた元素は、Niの酸化電位と酸素発生電位との差が大きくなっているため、充電受入れ性が向上したと考えられる。

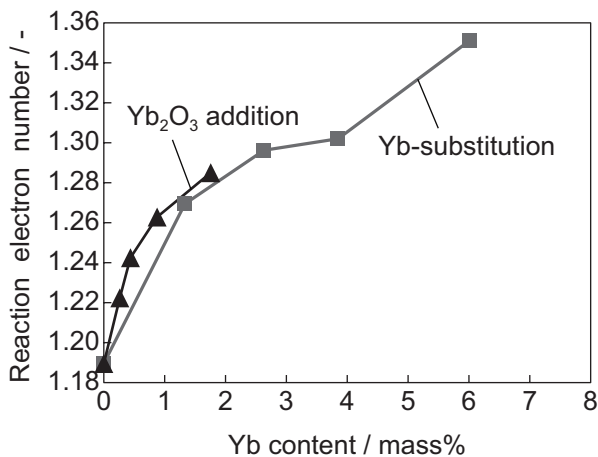


Fig. 6 Yb effect on the reaction electron number in 10 mol% Al substituted Ni(OH)₂.

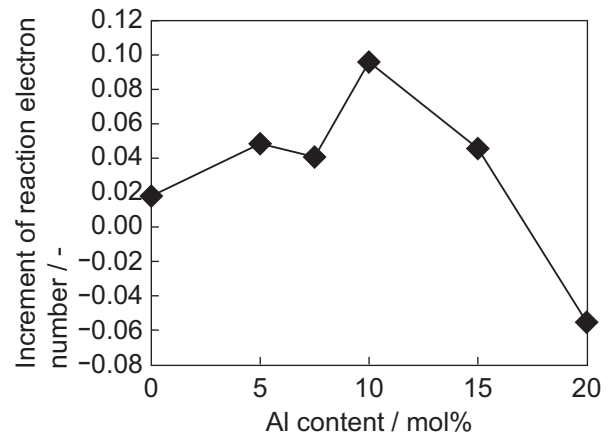


Fig. 8 Increment of the reaction electron number by adding 1.8 mass% Yb to Al substituted Ni(OH)₂.

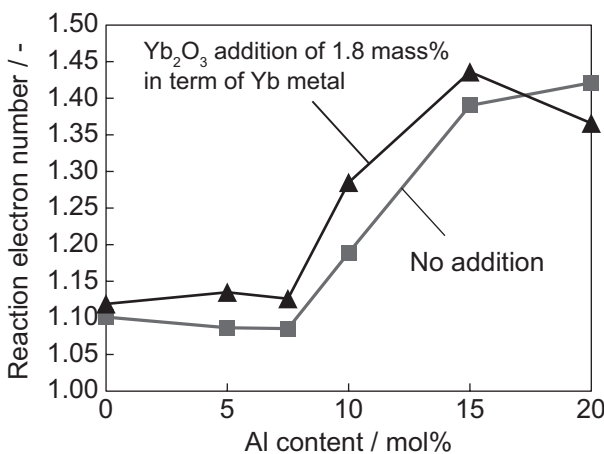


Fig. 7 Dependence of the reaction electron number on Al content in Ni(OH)₂.

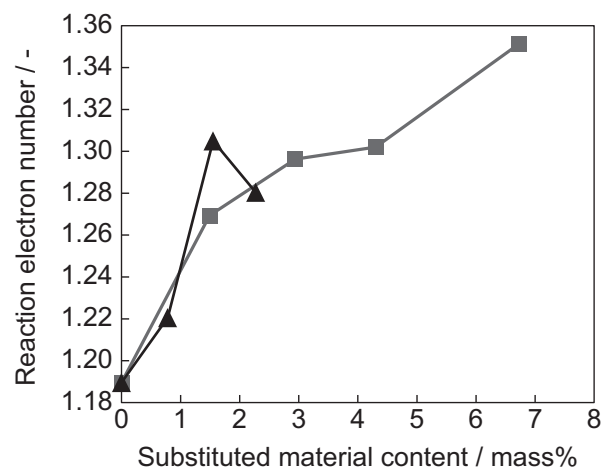


Fig. 9 Dependence of the reaction electron number on (■) Yb and (▲) Y content in 10 mol% Al substituted Ni(OH)₂.

Table 1 Effect of rare earth material substituted in 10 mol% Al substituted Ni(OH)₂ on the potential difference between Ni(OH)₂ oxidation potential and oxygen evolution potential.

Rare earth material	$\Delta V^* / \text{mV}$
No substitution	60
Ce	63
Sm	70
Dy	80
Er	81
Yb	82
Lu	83

* The potential difference between oxygen evolution potential and Ni(OH)₂ oxidation potential.

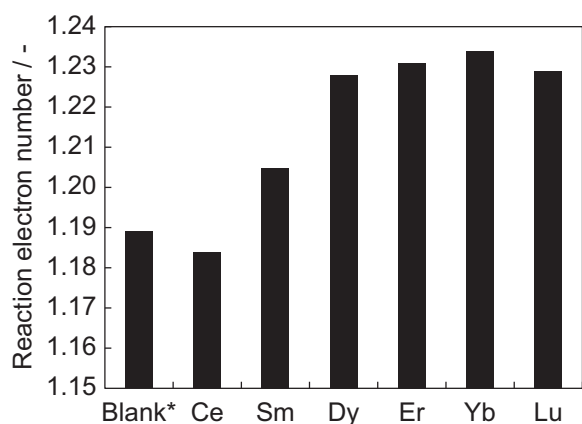


Fig. 10 Comparison between the reaction electron number and the species of rare earth material substituted in 10 mol% Al substituted Ni(OH)₂.

*10 mol% Al substituted Ni(OH)₂ without substitution of rare earth material.

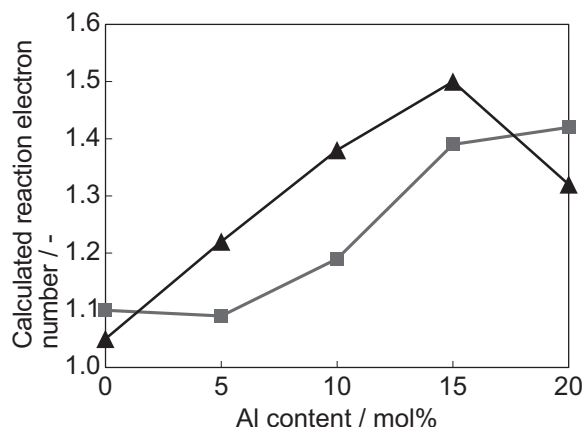


Fig. 11 Dependence of the calculated reaction electron number on Al content in Ni(OH)₂. Triangle symbols (▲) mean 3 mol% Co, 5 mol% Zn and Al substituted Ni(OH)₂ with 1.8 mass% Yb additive. Square symbols (■) mean Al substituted Ni(OH)₂.

反応電子数は希土類元素の含有量とともに増加するが、希土類元素を多量に含有する場合、Ni含有量が減少し放電容量が低下し、また、抵抗が増加することから、希土類元素の含有量にも最適値がある。Fig. 6から希土類元素の含有量が1.8 mass%かつAlの置換量が10 mol%において、反応電子数は、約1.3倍になることがわかる。

これに加え、前述のZnおよび、あるいはCoの置換によって、反応電子数を最大で約1.4倍まで高めることができた。Fig. 11に各Al置換量の場合にCo 3 mol%, Zn 5 mol%で置換したNi(OH)₂にYb₂O₃をYbの金属換算で1.8 mass%粉体混合した場合の反応電子数の予測値を示し、また、Fig. 12に反応電子数と真密度の積を示す。この積は、粒径等の構造因子を含まない理論的な体積エネルギー密度の大小を示す値である。この結果、Al置換量が5から15 mol%程度の α 形と β 形が混晶の状態において、本検討の処方をおこなうことで従来使用されている β 形以上の体積エネルギー密度を示すことが示唆された。

4 まとめ

本検討の結果、Ni(OH)₂正極中にAlを5から15 mol%置換させることで反応電子数が向上することを明らかにし、タップ密度の観点からAl固溶量は10 mol%が最適値であることがわかった。また、Alを5から15 mol%置換したNi(OH)₂にCoおよび、あるいはZnを置換することで反応電子数がさらに向上することを明らかにした。Al, CoおよびZnをそれぞれ10 mol%, 3 mol%, 5 mol%置換したNi(OH)₂で、式

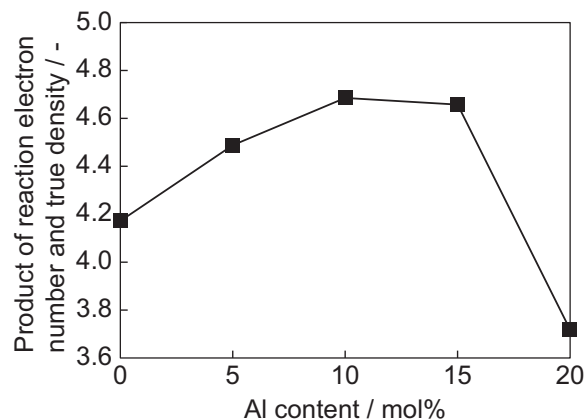


Fig. 12 Relation between Al content in Ni(OH)₂ and the product of reaction electron number and true density.

(1) の1電子反応に比べ、1.29倍の反応電子数を示した。これに加えて、Ce以外の希土類元素を電極中に含有することで反応電子数は最大約1.4倍まで増加することを明らかにした。また、この効果は、 α 形と β 形が混在しているNi(OH)₂でのみ発現することが明らかとなった。

文 献

1. D.A. Corringan and S. L. Knight, *Journal of Electrochemical Society*, **136** (3), 613–619 (1989).
2. R. Barnard, C. F. Randell, and F. L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, 109 (1980).
3. H. Chen, J. M. Wang, T. Pan, Y. L. Zhao, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, *Journal of Power Sources* **143**, 243–255 (2005).
4. H. Chen, J. M. Wang, T. Pan, Y. L. Zhao, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (11), A1399–A1404 (2003).
5. L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *Journal of The Electrochemical Society*, **143** (2), 561–566 (1996).