

高容量ニッケル水素電池用異種元素置換
 α 型水酸化ニッケルの局所構造解析
The structural analysis of (Ga,Y)-substituted α -Ni(OH)₂ for high capacity Ni-MH battery

綿田正治, 川部佳照, 尾崎哲也, 金本学, 中嶋亜希, 掛谷忠司^a,
境哲男, 森下正典^b

Masaharu Watada, Yoshiteru Kawabe, Tetsuya Ozaki,^a

Manabu Kanemoto, Aki Nakashima, Tadashi Kakeya,^a

Tetuo Sakai, Masanori Morishita^b

^a (株) ジーエス・ユアサ コーポレーション, ^b 産総研関西センター

^a GS Yuasa Corporation,

^b National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Kansai.

Al や Mn を合成時に含有させた α -Ni(OH)₂ は 1.5 電子反応が起こることが知られているが, Ga や Y を含有させた水酸化ニッケルにおいても, それぞれ, 1.3 から 1.4 の高い電子反応数が得られることを明らかにした. それらのサンプルについて, XAFS 分析をおこなうことにより, SOC (State of Charge) 0, 100%での局所構造の詳細が明らかになった. その結果, Ga は Ni サイトに置換しており, Y は Ni サイト以外に位置していることが分かった.

キーワード: α -水酸化ニッケル, ニッケル・水素電池

背景と研究目的

従来, ニッケル-水素電池の正極活物質には, 亜鉛やコバルトが固溶した β -水酸化ニッケルが用いられてきた. このような水酸化ニッケルは充放電において, Ni は 2 価から 3 価の間で価数変化がおこり, 得られる反応電子数は約 1 である. それに対し, アルミニウムやマンガンを合成時に含有させた α -水酸化ニッケルにおいては, 充電時に Ni は 3 価以上に酸化され, 約 1.5 電子反応が得られることが知られており, ニッケル-水素電池の高容量化および低コスト化のためには, このように高い反応電子数が得られる活物質の実用化が期待される.

我々は, 今までに合成時にさまざまな元素を用いた水酸化ニッケルの合成をおこなってきたが, Y や Ga を含有させた水酸化ニッケルにおいても高い反応電子数が得られることを明らかにした. また, その結晶構造は, Ga を含有した場合においては, α -水酸化ニッケルであり, Y を含有した場合においては, β -水酸化ニッケルであった. しかしながら, 含有させる元素が異なると大きく反応電子数が変化するメカニズムについては, 詳細が明らかではない. そこで, 本研究では, 合成時に Ga, Y を含有させた水酸化ニッケルについて, SOC 0, 100%と状態を変えたサンプルの局

所構造および原子間結合距離の変化を測定することにより、含有した元素の結晶構造中における位置を特定し、その元素の役割を明確化できるのではないかと考え、XAFS 分析をおこなった。

実験

正極活物質には、共沈法にて合成した水酸化ニッケルを用いた。それらのサンプルに、導電助剤として水酸化コバルト、バインダーとして PTFE (poly-tetrafluoroethylen) を用いて電極を作製した。対極は AB₅ 系の水素吸蔵合金を活物質として用いて作製して、開放系セルを組み立てた。電解液には KOH を用いて、充放電試験をおこなった。数サイクル後、SOC 0,100% の状態で正極を取り出し、極板を解体して得られた粉末を窒化ホウ素と混合してφ10 mm のペレットを作製し、XAFS 分析をおこなった。(SPring-8 BL14B2) 測定エネルギー範囲は、Ni, Ga, Y, それぞれ、8007~9854, 10043~11913, 16714~18547 eV の範囲でおこなった。

結果および考察

Fig. 1 にβ-水酸化ニッケルと、Ga または Y を含有した水酸化ニッケルの 10 サイクル目の放電曲線をしめす。Ni が 1 電子反応した場合において得られる電気量を利用率 100% と定義した場合、Ni 利用率は、それぞれ 116, 132, 137% であり、Ga または Y を含有した水酸化ニッケルは、含有していない水酸化ニッケルよりも高い利用率をしめす。このことは、ニッケルが 3 価よりも高次まで酸化されていることを示唆しており、同じニッケル量においては、Ga または Y を含有した場合には大きな放電電気量が得られることが認められた。Fig. 2 に、β-水酸化ニッケルと、Ga または Y を含有した水酸化ニッケルの SOC 0, 100% での Ni K-edge スペクトルをしめす。全ての試料で充電時に吸収端が高エネルギー側へシフトした。吸収端のシフトの度合いは水酸化ニッケルより Ga, Y 含有水酸化ニッケルで大きく、充電によって後者試料の価数が大きくなることを示唆しており、Fig.1 にしめすように、後者試料の方がより放電容量が大きいという結果を支持している。そして、Fig. 3, 4 には、そのスペクトルの EXAFS フーリエ変換パターンをそれぞれしめす。Ni-Ni, Ni-O の結合距離は SOC 0% と比較して、SOC100% では短縮していることが認められた。これは、充放電時において、Ni が酸化され、Ni のイオン半径が減少したためで

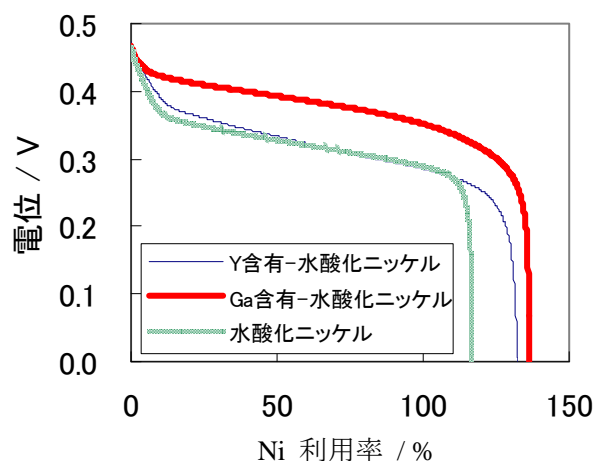


Fig. 1 様々な元素を用いて合成した水酸化ニッケルを活物質として用いた電極の 10 サイクル目の放電曲線

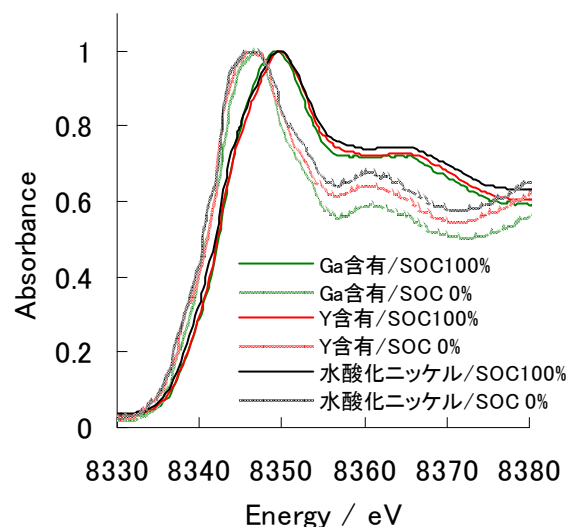


Fig. 2 SOC 0,100 パーセントにおける水酸化ニッケルの Ni K-edge XANES スペクトル

あると考えられる。また Fig. 5 には、Ga 含有水酸化ニッケルの SOC 0,100% の Ga K-edge EXAFS フーリエ変換パターンを、Table 1 には、カーブフィッティングより得られた原子間結合距離をしめす。SOC 0,100% において、Ga-Ni 距離には変化が認められたが、Ga-O 結合距離には変化が認められなかった。Ga が合成時に含有された場合においては、Ga は Ni サイトに存在し、充放電時において Ni のイオン半径の変化にともない Ga-Ni の距離に変化がおこるが、Ga 自体は充放電時に価数変化がおこらないため、Ga-O 距離に変化が認められないと考えられる。Fig. 6 には、Y 含有水酸化ニッケルの充電後、放電後の Y K-edge EXAFS フーリエ変換パターンをそれぞれしめす。Ni K-edge EXAFS フーリエ変換パターンには変化が認められたにもかかわらず、こちらのパターンには変化がほとんど認められない。このことは、充放電時に Y の価数変化がおこらないことだけでなく、Y は Ni サイトに置換されておらず、他のサイト、例えば層間などに存在していることを示唆している。Ga³⁺と Ni²⁺は互いにイオン半径が近いために、(0.62, 0.69 Å) 合成時に含有

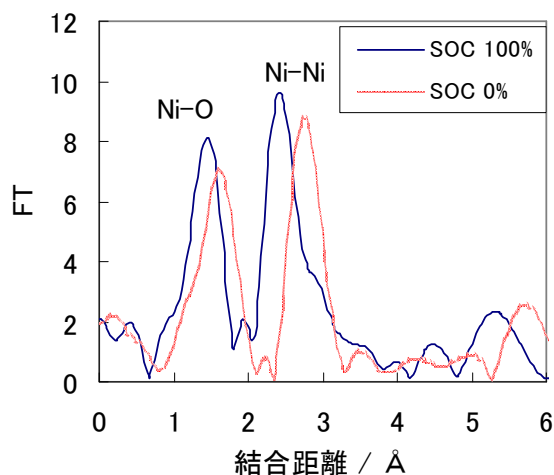


Fig. 3 SOC 0, 100% における Ga 含有水酸化ニッケルの Ni K-edge EXAFS フーリエ変換パターン

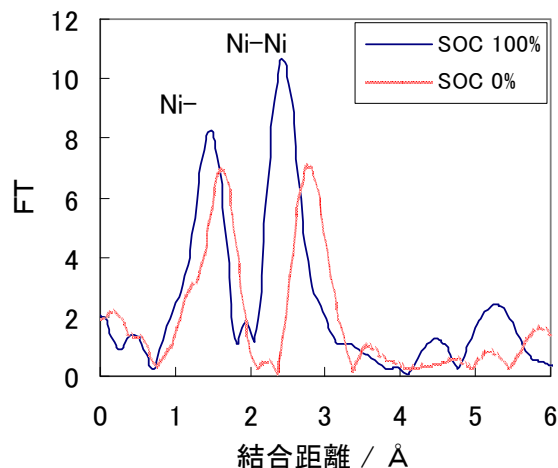


Fig. 4 SOC 0, 100% における Y 含有水酸化ニッケルの Ni K-edge EXAFS フーリエ変換パターン

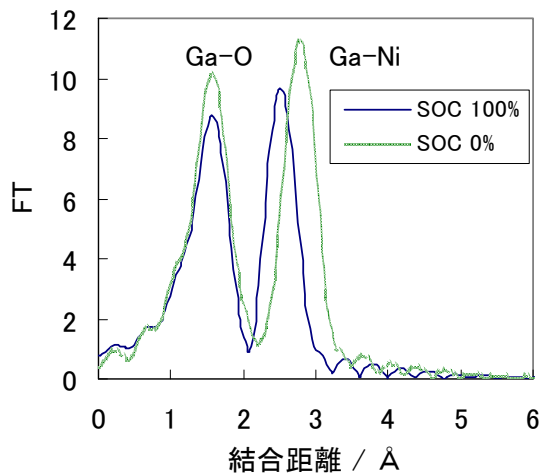


Fig. 5 SOC 0, 100% における Ga 含有水酸化ニッケルの Ga K-edge EXAFS フーリエ変換パターン

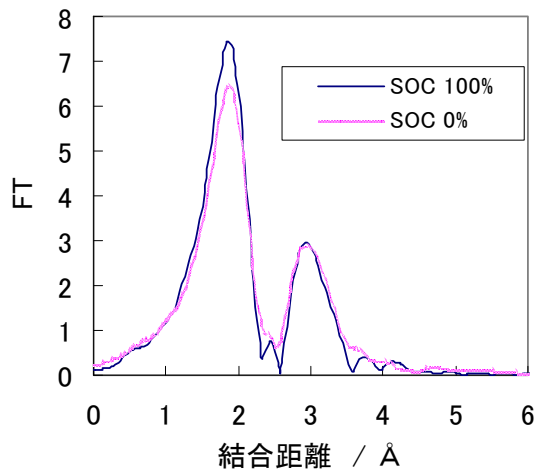


Fig. 6 SOC 0, 100% における Y 含有水酸化ニッケルの Y K-edge EXAFS フーリエ変換パターン

させた場合に Ni サイトに Ga が置換されると考えられるが, Y^{3+} はイオン半径が大きいため, (0.90 Å) Ni サイトに置換されないのではないかと考えられる.

Table 1 Ga または Y を合成時に含有させた水酸化ニッケルの SOC 0, 100%における原子間結合距離

| | Ni-Ni / Å | | Ni-O / Å | | Ga-Ni / Å | | Ga-O / Å | | |
|--------------|-----------|------|----------|------|-----------|------|----------|------|------|
| | SOC | 100% | 0% | 100% | 0% | 100% | 0% | 100% | 0% |
| Ga含有-水酸化ニッケル | | 2.83 | 3.10 | 1.89 | 2.06 | 2.88 | 3.10 | 2.01 | 2.00 |
| Y含有-水酸化ニッケル | | 2.83 | 3.13 | 1.89 | 2.06 | | | | |

今後の課題

合成時に Ga または Y を含有させた水酸化ニッケルは高い利用率をしめす. これらの元素は共に Ni を高次まで酸化させる効果があるが, Ga はニッケルサイトに置換されており, Y はニッケルサイト以外に位置している. 二つの元素は共に利用率を上げる効果があるにもかかわらず, 存在する位置が異なり, その役割に違いがあることが明らかになった. 今後, XRD 測定をおこない, 今回の結果と合わせてさらに詳細な構造解析をおこなうことにより各原子の存在位置などを明確化し, 利用率向上メカニズムについて明らかにしたいと考える.