

放射光を用いた Ni-MH電池 充放電挙動変化の メカニズム解析

プライムアースEVエナジー株式会社
○坂本廉, 西弘貴, 鈴木俊正, 小西俊輔
加藤真樹, 坂本弘之

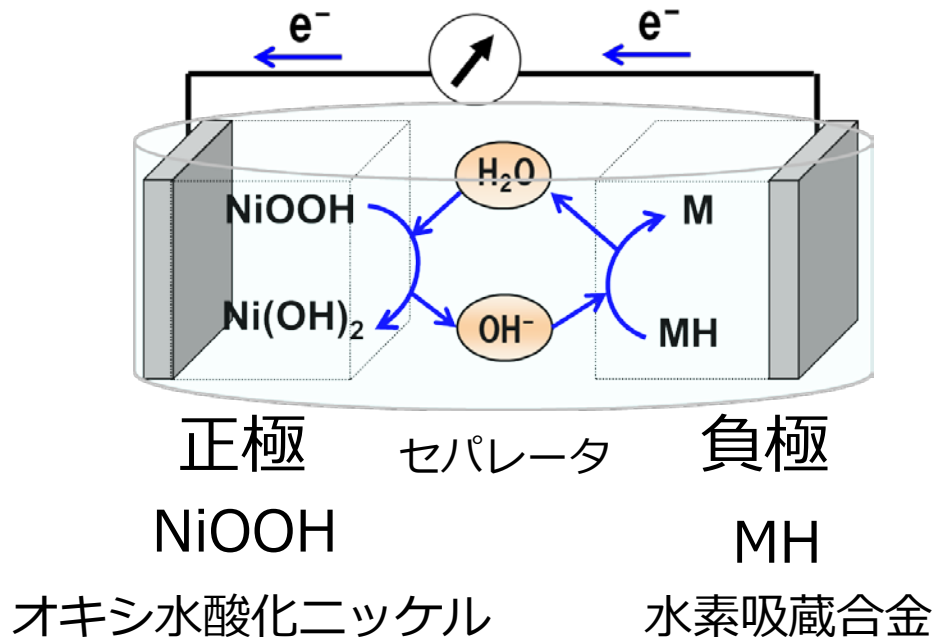
1. Ni-MH電池の特徴

<Ni-MH電池の特徴>

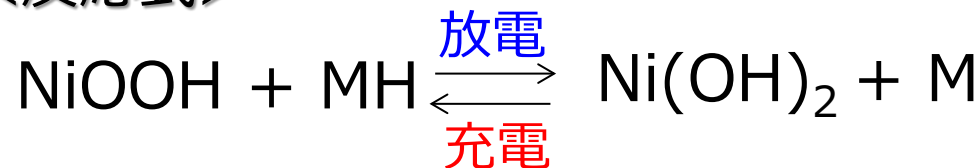
- ☆ 大電流時の充放電特性に優れる
- ☆ 安全性が高い
- ☆ 寿命が長い
- メモリ効果による充放電挙動の変化

<反応モデル（放電）>

電解液：KOH/NaOH/LiOH, H₂O



<反応式>

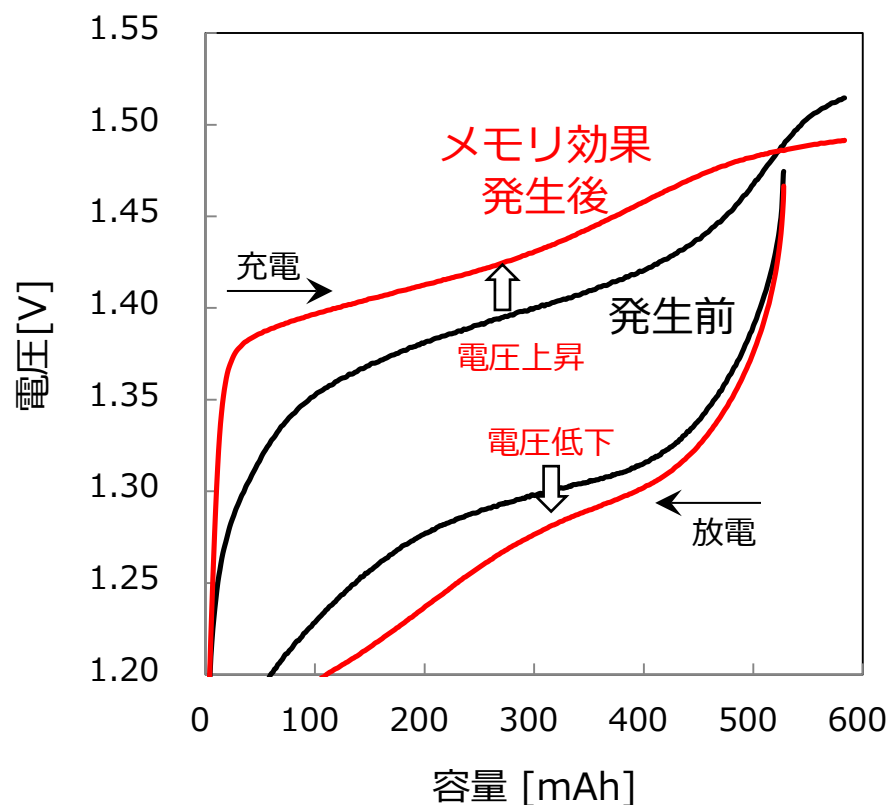


1. メモリ効果による充放電挙動の変化

■メモリ効果とは？

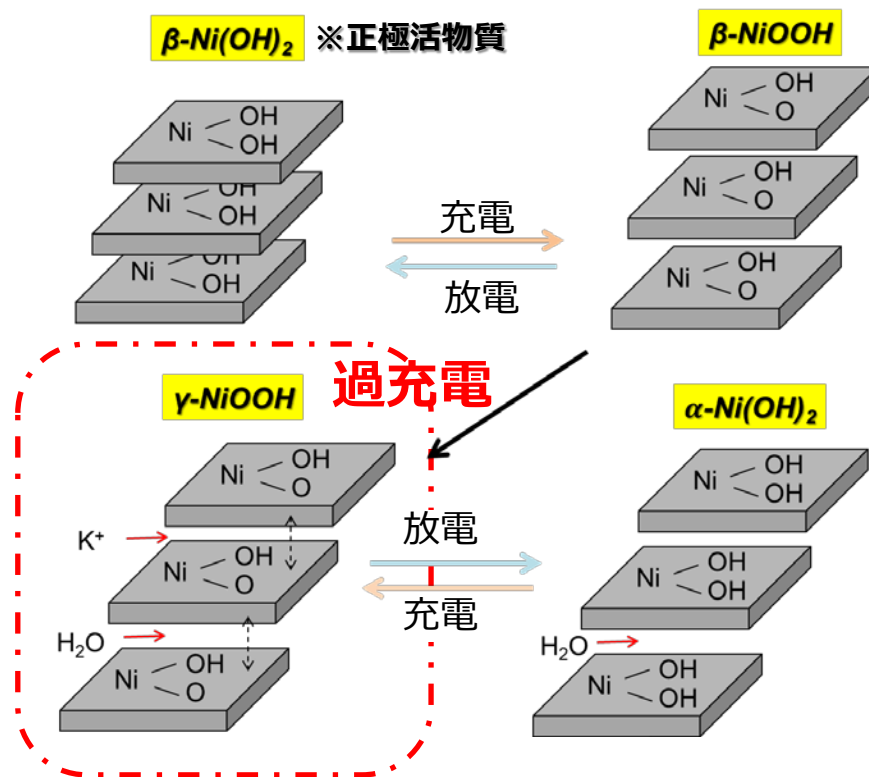
満充電から放電途中に再充電を繰り返すこと(ex. SOC60%-100%)で、放電電圧の低下と充電電圧の上昇が観測される現象

＜充放電曲線(一例)＞



○メモリ効果発生メカニズム^[1]

[1] Y. Sato et al., *J. Power Sources*, 2001, **93**, 20-



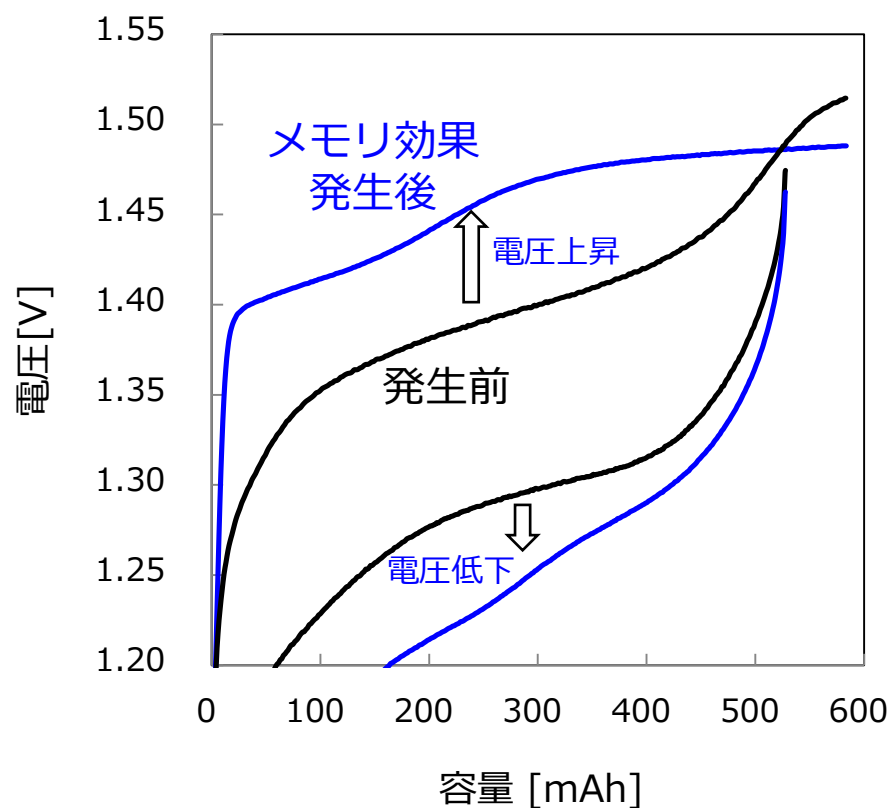
$\gamma\text{-NiOOH}$ の発生により充放電電圧が変化する現象とされている

1. メモリ効果による充放電挙動の変化

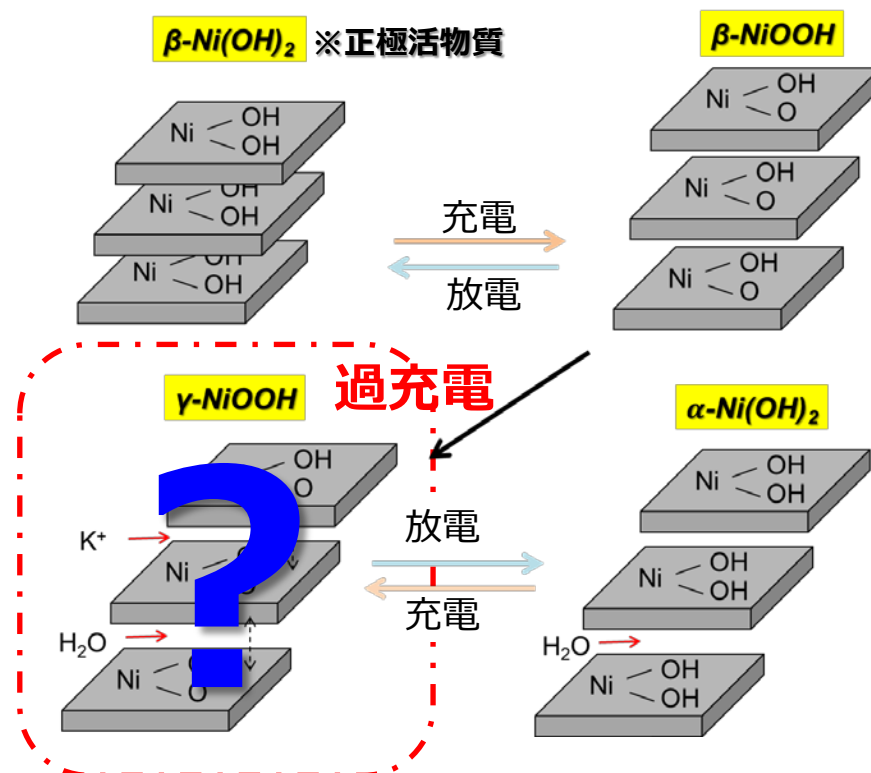
■低いSOC領域でのメモリ効果

γ -NiOOHが生じにくい低いSOC領域（ex. SOC0%-40%）で使用しても、放電電圧の低下と充電電圧の上昇が観測される。

<充放電曲線(一例)>



○メモリ効果発生メカニズム



メモリ効果の原因が γ -NiOOHの発生であるか定かではない

2. メモリ効果による電圧変化が異なる電池の作製

■本研究の目的

使用したSOC領域に依らない、メモリ効果の発生原因を明らかにする

⇒種々のSOC領域で使用し、メモリ効果が発生した電池の作製

＜試験フロー＞

メモリ効果発生のための
充放電サイクル

○サイクル条件

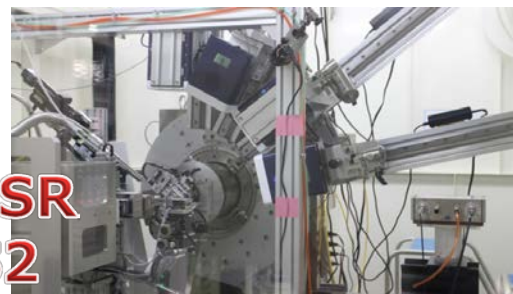
- ・ Δ SOC :
0-40%, 20-60%
40-80%, 60-100%
- ・ 環境温度 : 55℃
- ・ 電流値 : 5C

総放電電気量が2500Ah
6000Ah(0-40%のみ)
到達まで実施

放射光XRD
XAFS測定

○測定条件

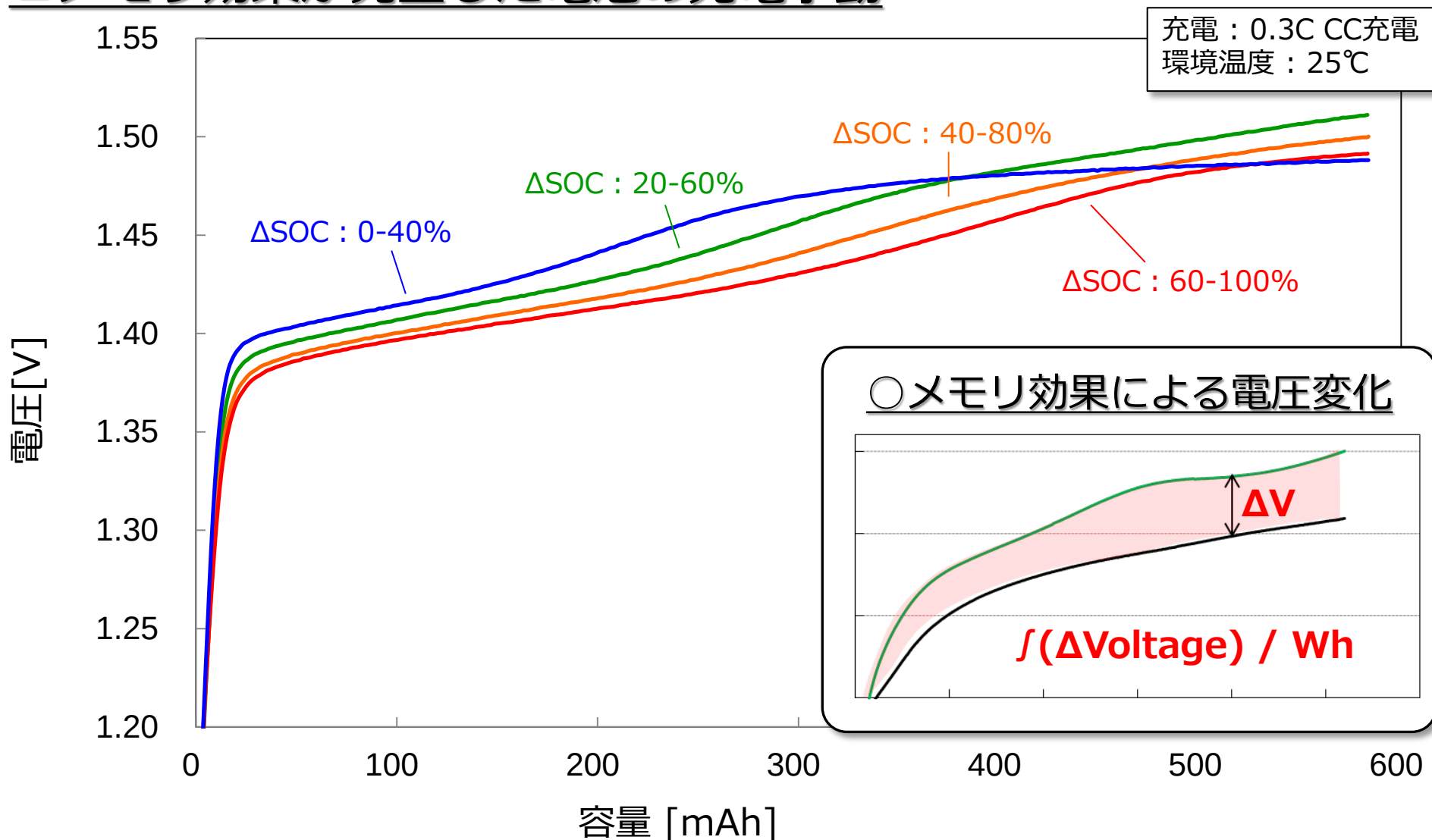
- ・ 測定波長 : 0.6889 Å
- ・ 測定時間 : 600s
- ・ 透過法 ($\phi=0.2\text{mm}$)



**AichiSR
BL5S2**

2. メモリ効果による電圧変化が異なる電池の作製

■メモリ効果が発生した電池の充電挙動



種々のSOC領域での使用により、電圧変化が異なる電池を作製

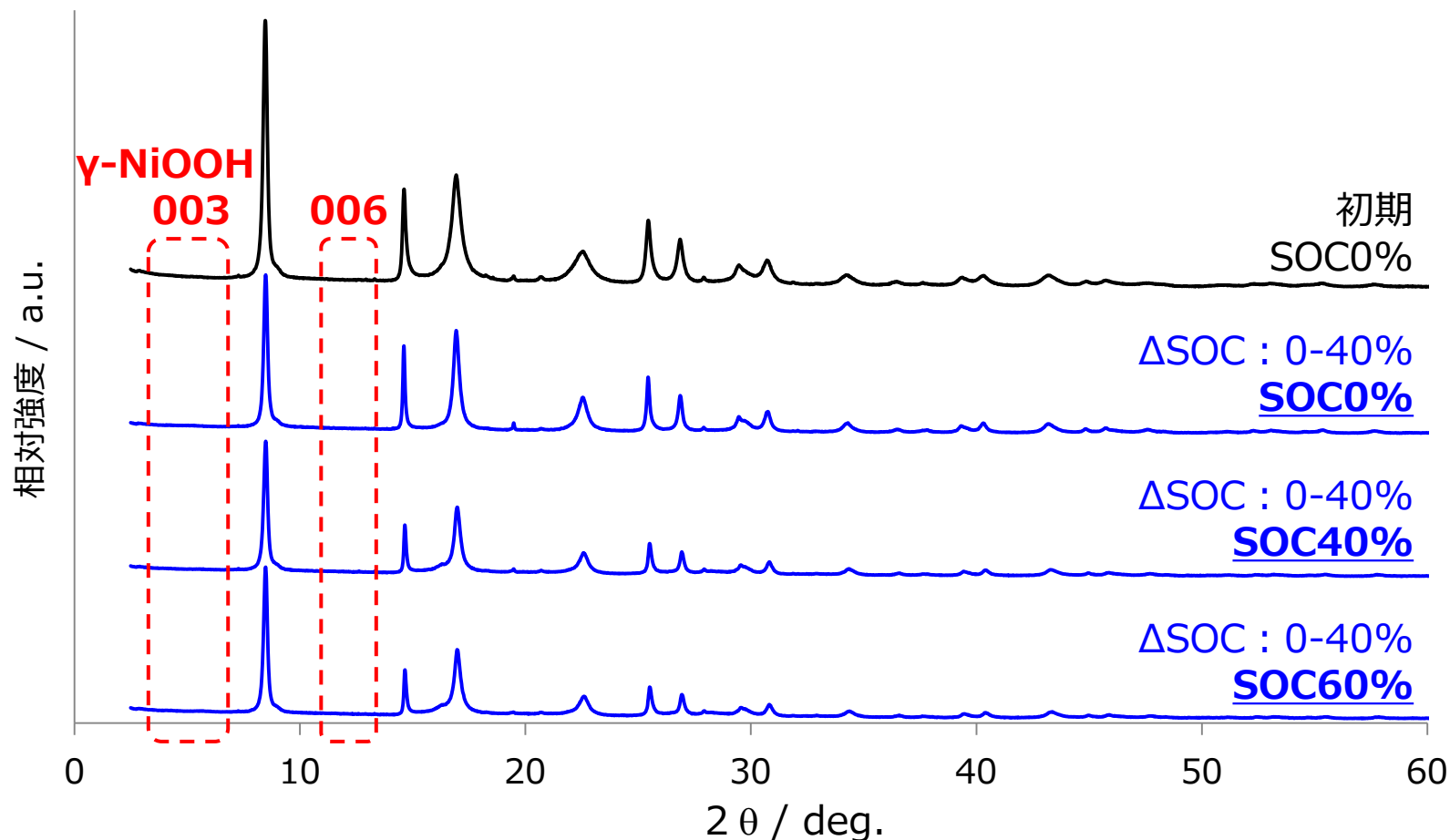
3. 電圧変化と結晶性変化の関係性調査

■ 放射光XRD測定による γ -NiOOHの生成確認

Δ SOC : 0-40%で繰り返し充放電を行った正極のSOCを

0, 40, 60%に調整し、放射光XRD測定を実施

※SOC100%は初期電池の容量

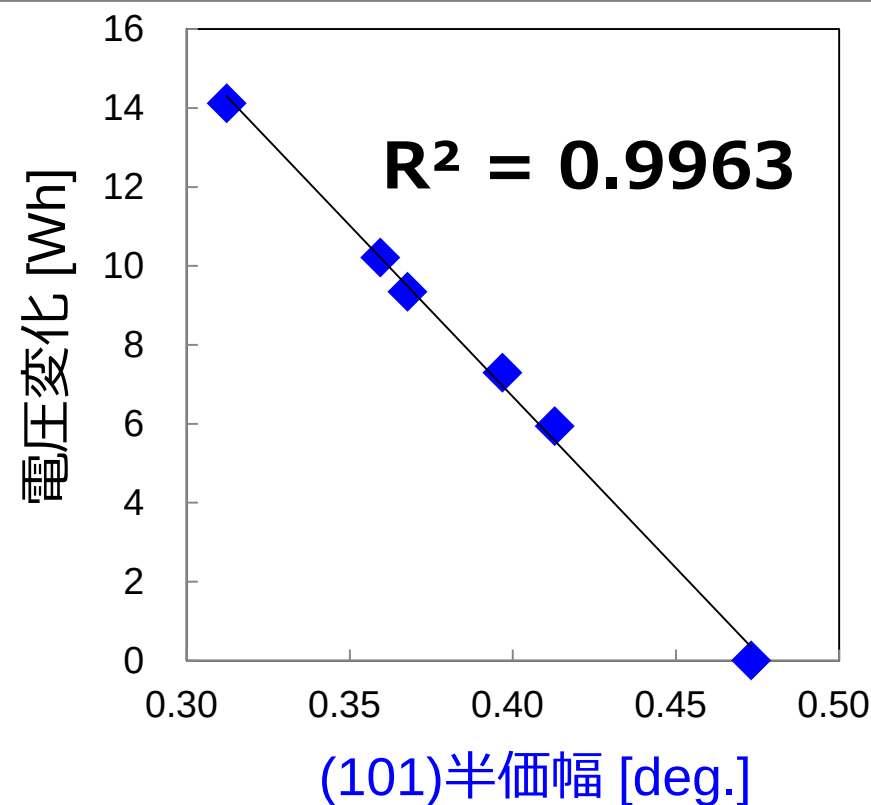
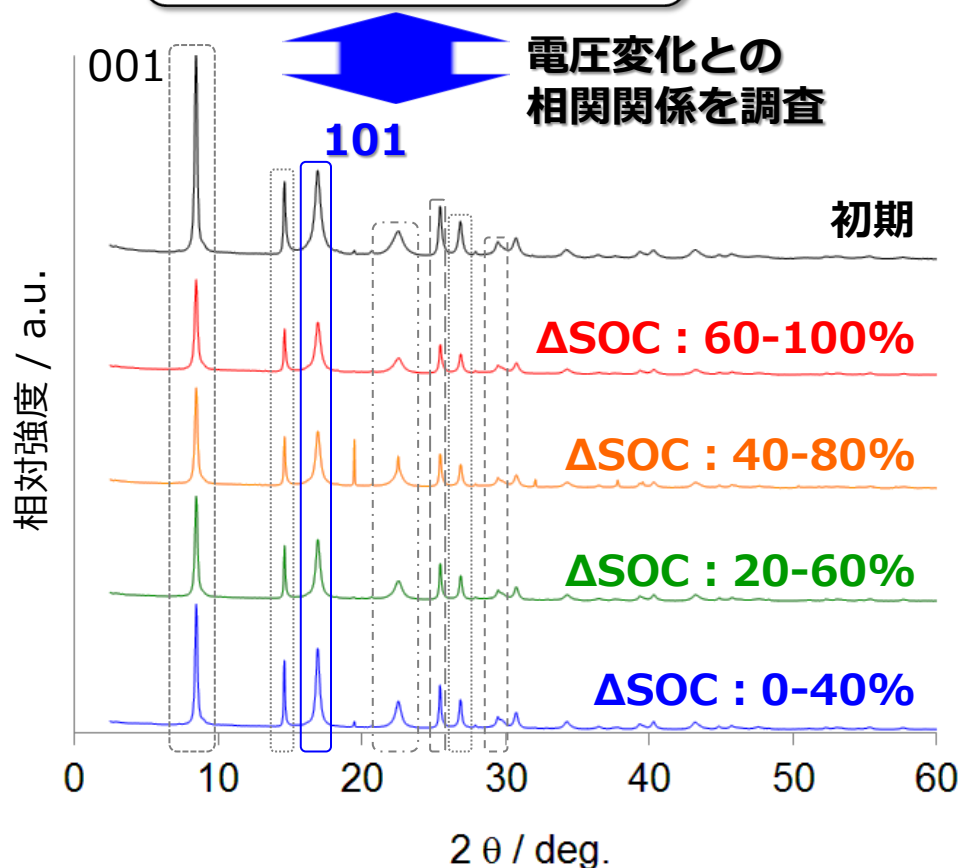
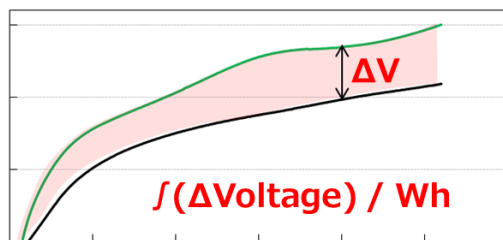


使用したSOC領域(0-40%)で γ -NiOOHのピークは確認されなかった

3. 電圧変化と結晶性変化の関係性調査

■ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 各回折面と電圧変化の関係性調査

○メモリ効果による電圧変化



使用SOC領域に依らず、電圧変化と
(101)半価幅が高い相関を示した
⇒メモリ効果が Ni(OH)_2 の結晶性
変化により生じている可能性を示唆

4. リートベルト解析による積層不整の定量化

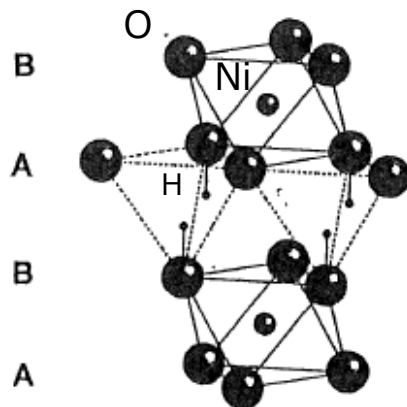
■ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ における(101)とは？

C.Delmasらは、(101)の広がりには**積層不整**に由来すると、XRDのシミュレーション結果から述べている。

< $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の積層不整[2]>

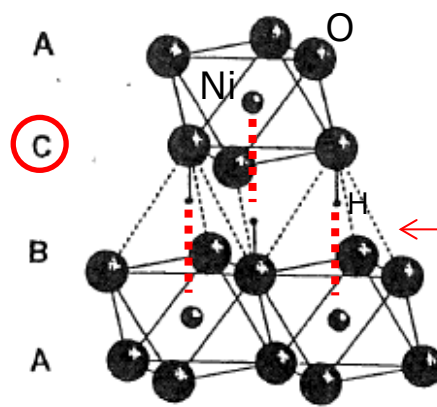
[2] C. Delmas, C. Tessier,
J. Mater. Chem., 1997, 7, 1439-

積層不整無



半価幅小：充放電後

積層不整有



半価幅大：初期

Ni-H間相互反発により
層間が広がり
電子伝導性が向上

充放電後では、初期に対して積層不整が減少することで
電子伝導性が低下し、充電電圧が上昇したと考えられる。



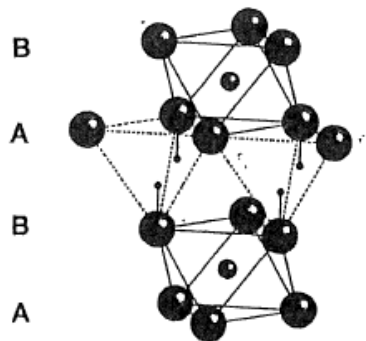
リートベルト解析により、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の積層不整定量化を試みる

4. リートベルト解析による積層不整の定量化

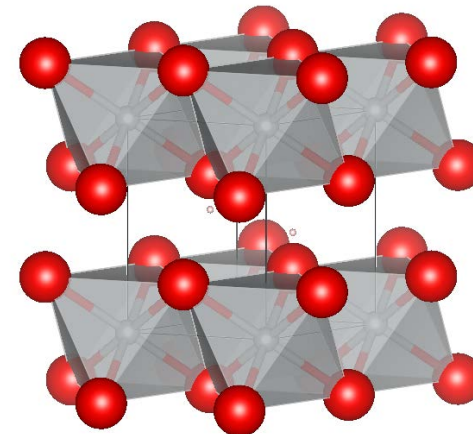
■ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 積層不整定量化へのアプローチ

Ideal構造と**fault構造**を解析のモデル^[3]とし、2相の比率を定量化することで積層不整の程度とする。[3] M. Morishita, et al., *Electrochemistry*, 2008, **76**, 802-

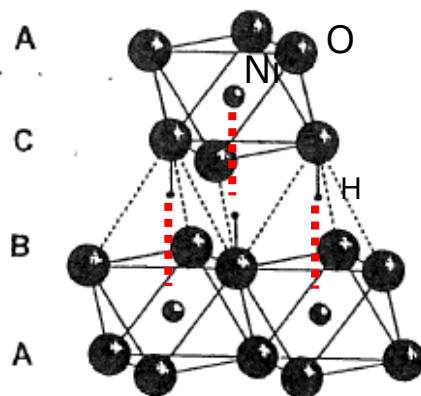
積層不整無



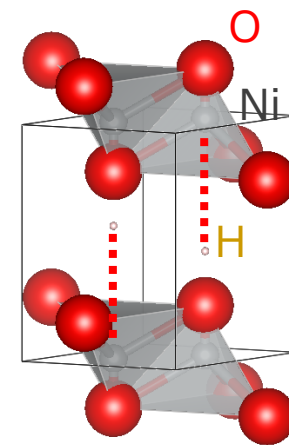
Ideal構造



積層不整有



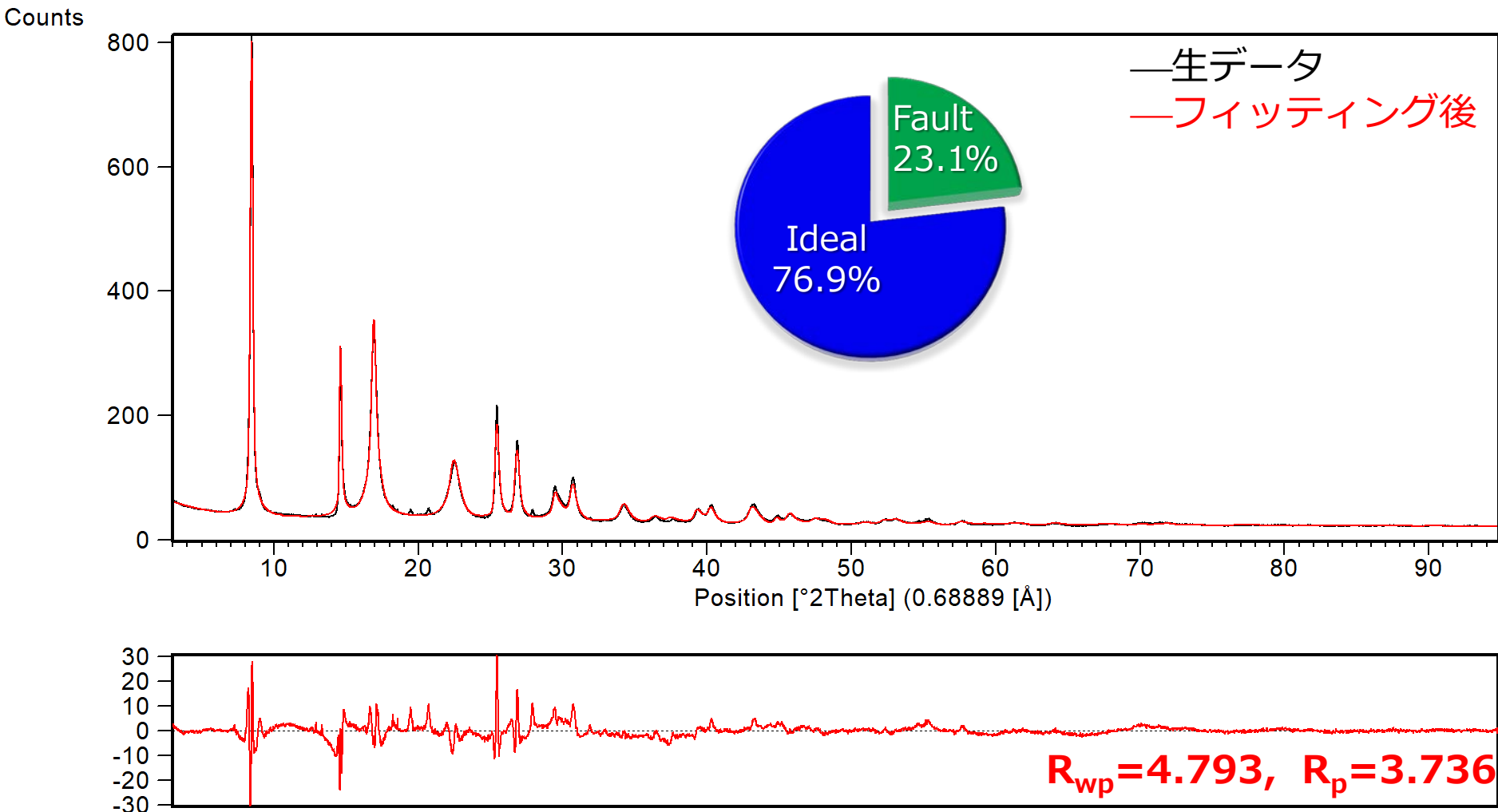
Fault構造



Fault構造の比率が高い $\Rightarrow$ **積層不整**が多い

4. リートベルト解析による積層不整の定量化

<初期正極活物質のリートベルト解析結果>

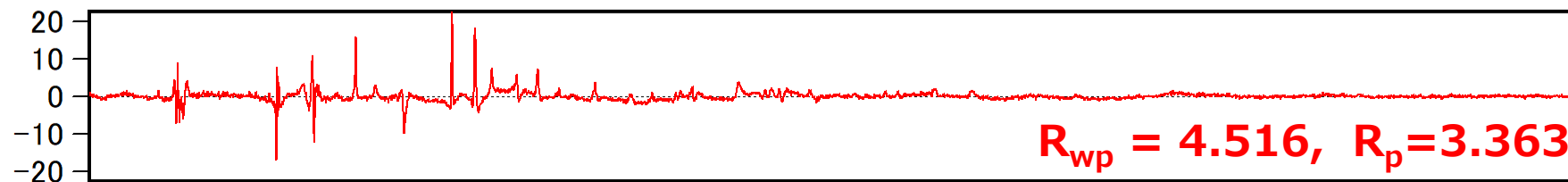
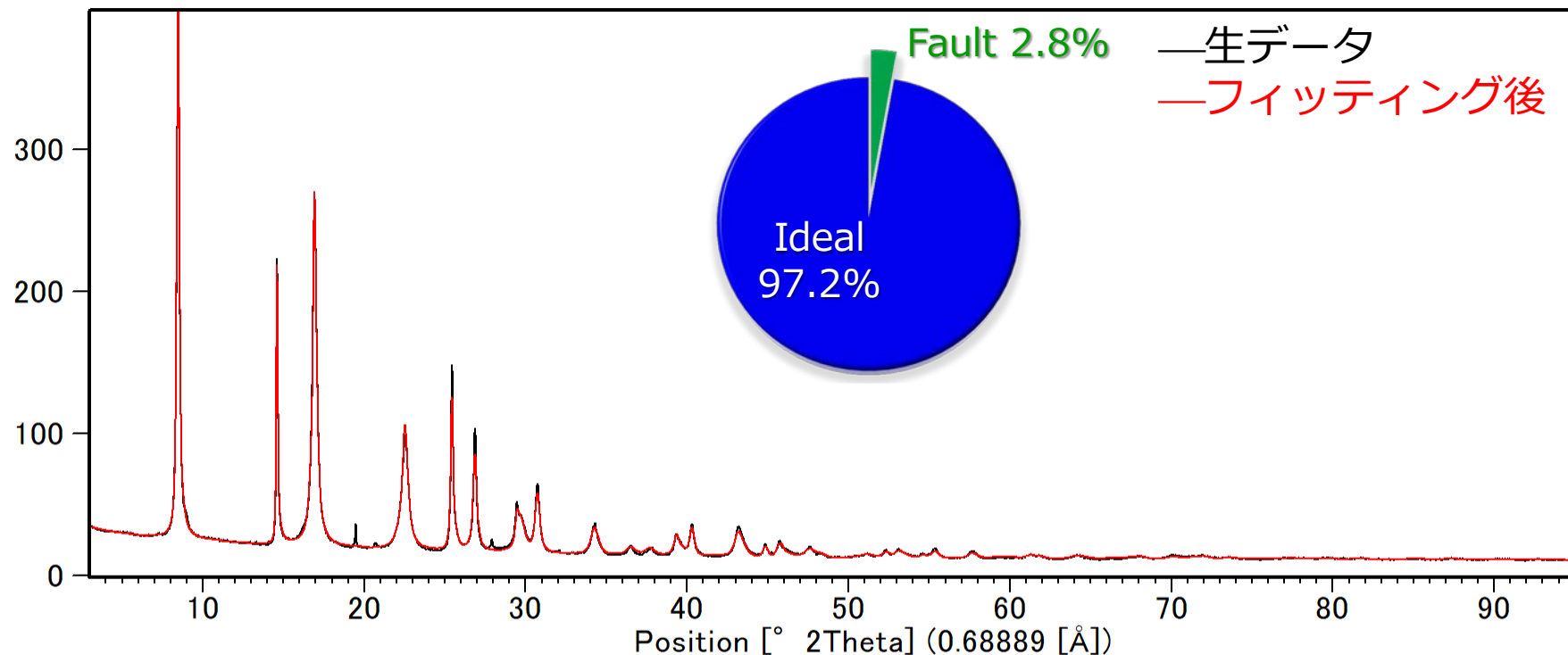


初期の**Fault構造**の比率は、23.1%となった

4. リートベルト解析による積層不整の定量化

<充放電後(Δ SOC : 0-40%)正極活物質のリートベルト解析結果>

Counts

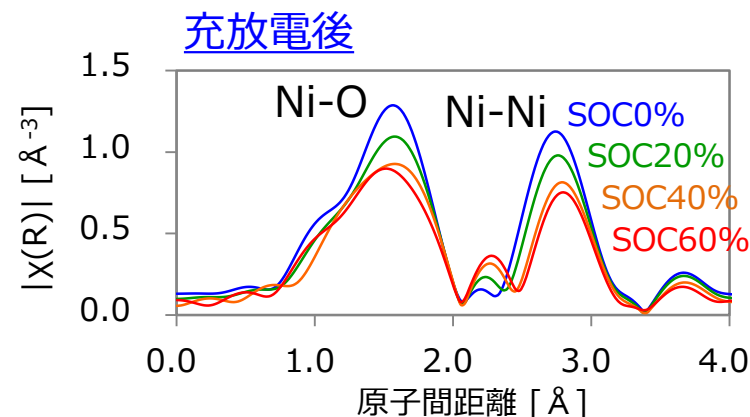
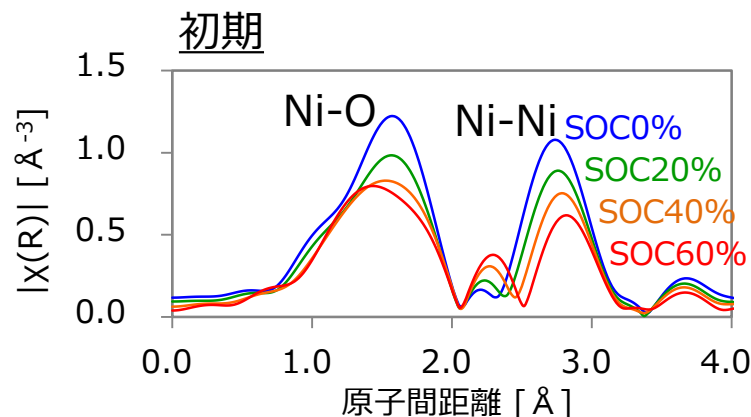


充放電後(Δ SOC : 0-40%)の**Fault構造**の比率は、2.8%となった

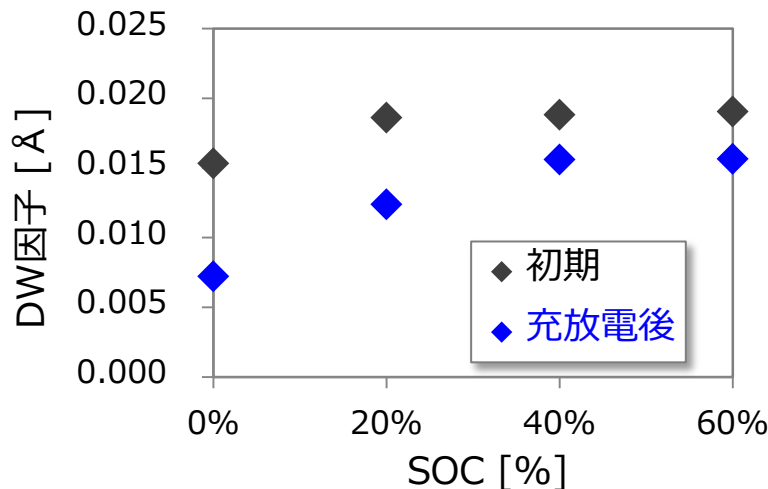
5. EXAFS解析

■ Ni K端 XAFS測定によるデバイワラー(DW)因子の算出

Δ SOC : 0-40%で繰り返し充放電を行った正極のSOCを0, 40, 60%に調整し、Ni K吸収端近傍のXAFS測定を実施



Ni-Ni結合
DW因子算出



Ni-Ni結合
DW因子算出

各SOCで充放電後の方がDW因子が小さい $\Rightarrow$ 結晶欠陥が少ないことを示唆

■ 本研究のまとめ

- ①メモリ効果による電圧変化と $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の結晶性の関係性を調査すると、(101)半価幅に高い相関が確認された。
- ②放射光XRDデータのリートベルト解析により、充放電後は $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の積層不整が減少していることが判明した。
- ③充放電後では、初期に対して積層不整が減少することで電子伝導性が低下し、充放電電圧が変化したと考えられる。

→メモリ効果の発生