

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

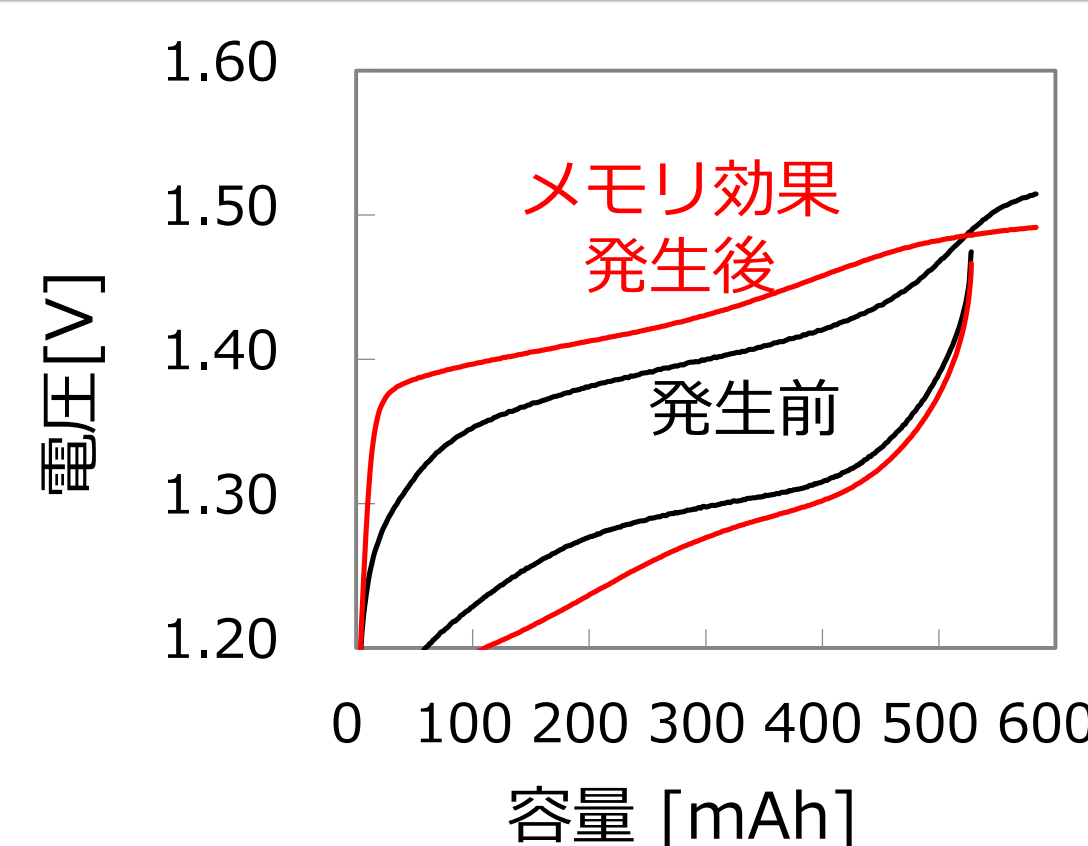
坂本 廉, 西弘 貴, 鈴木 俊正, 小西 俊輔, 加藤 真樹, 坂本 弘之
プライムアースEVエナジー株式会社

研究背景

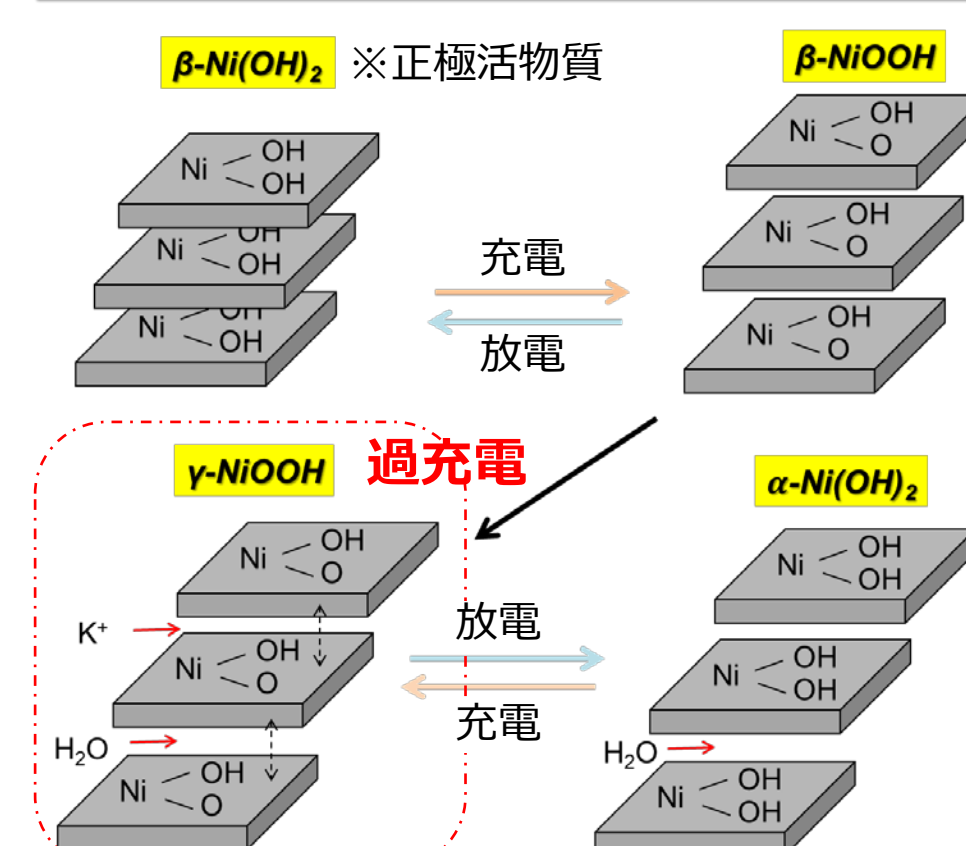
■メモリ効果とは？

満充電から放電途中に再充電を繰り返すことで
放電電圧の低下と充電電圧の上昇が観測される現象
γ-NiOOHの発生により、生じるとされている。

メモリ効果発生前後での充放電曲線



メモリ効果発生メカニズム^[1]



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

[研究目的]
低いSOC領域で使用しても
メモリ効果は発生するため
原因が**γ-NiOOH**であるか
定かでない
⇒放射光利用実験により
原因を明らかにする

実験内容

メモリ効果発生の為の 充放電サイクル

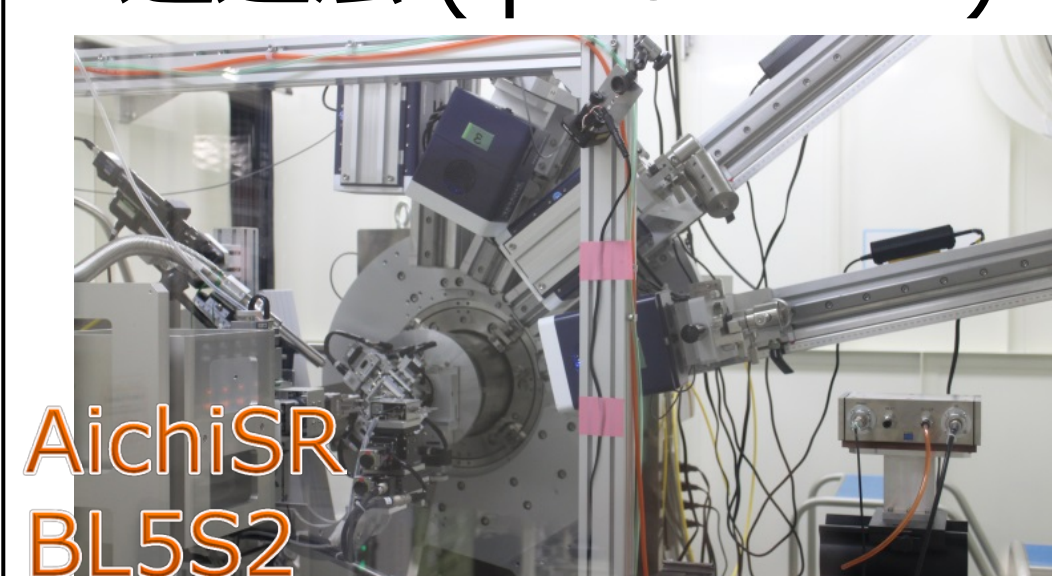
放射光XRD XAFS測定

○サイクル条件

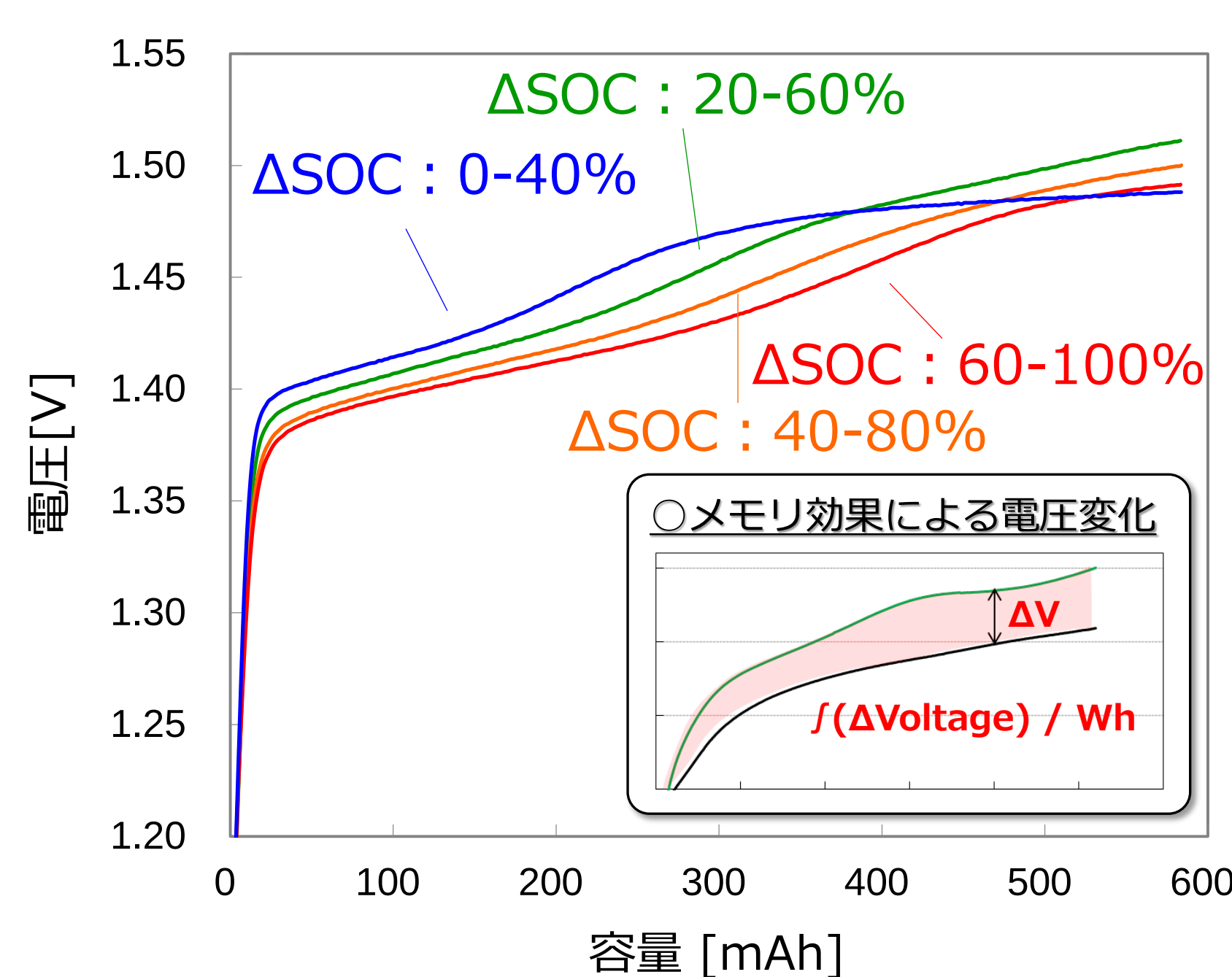
- ΔSOC :
0-40%, 20-60%
40-80%, 60-100%
- 環境温度 : 55℃
- 電流値 : 5C
- 総放電電気量が2500Ah
6000Ah(0-40%のみ)
到達まで実施

○測定条件

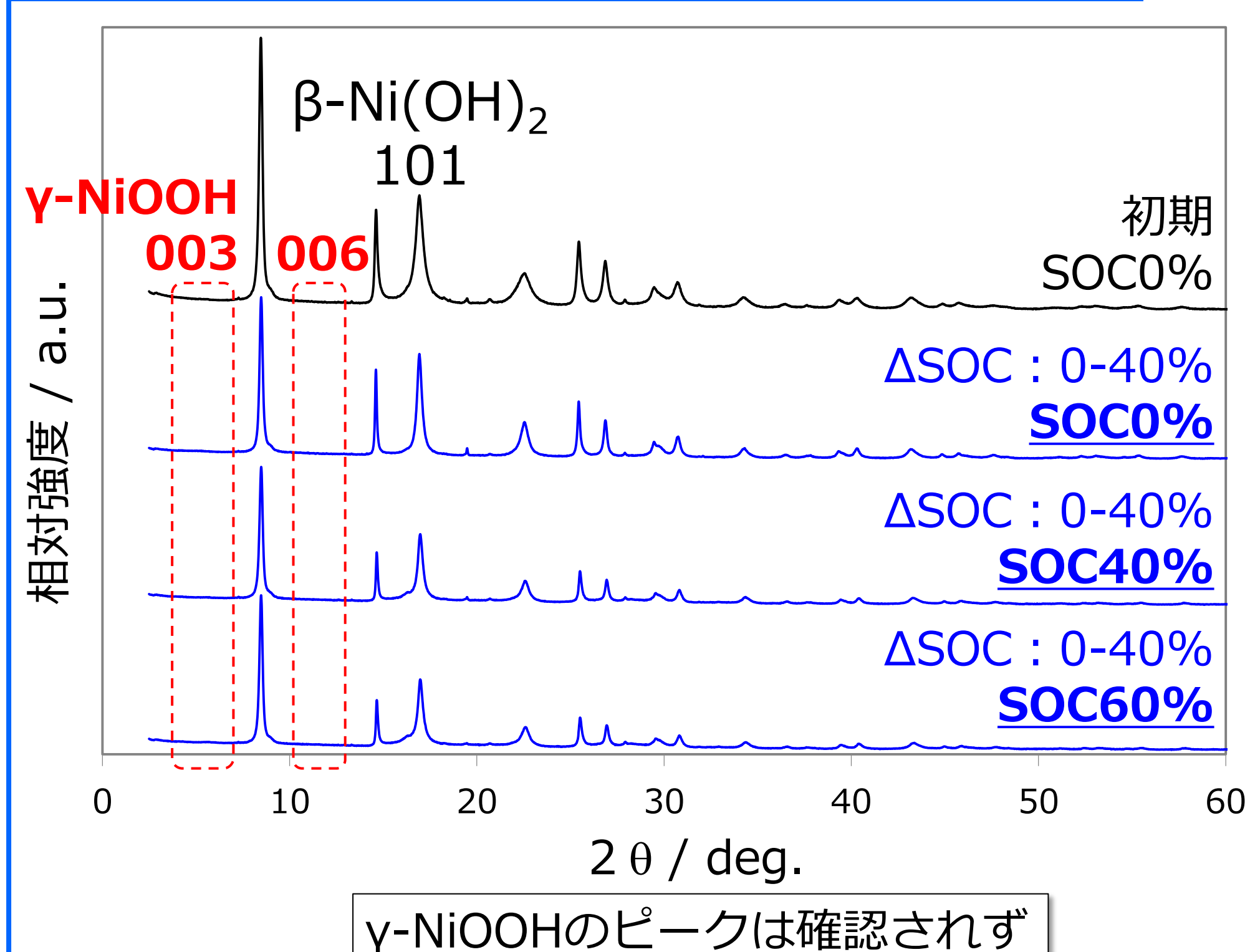
- 測定波長 : 0.6889 Å
- 測定時間 : 600s
- 透過法 (φ=0.2mm)



メモリ効果が発生した電池の充電挙動

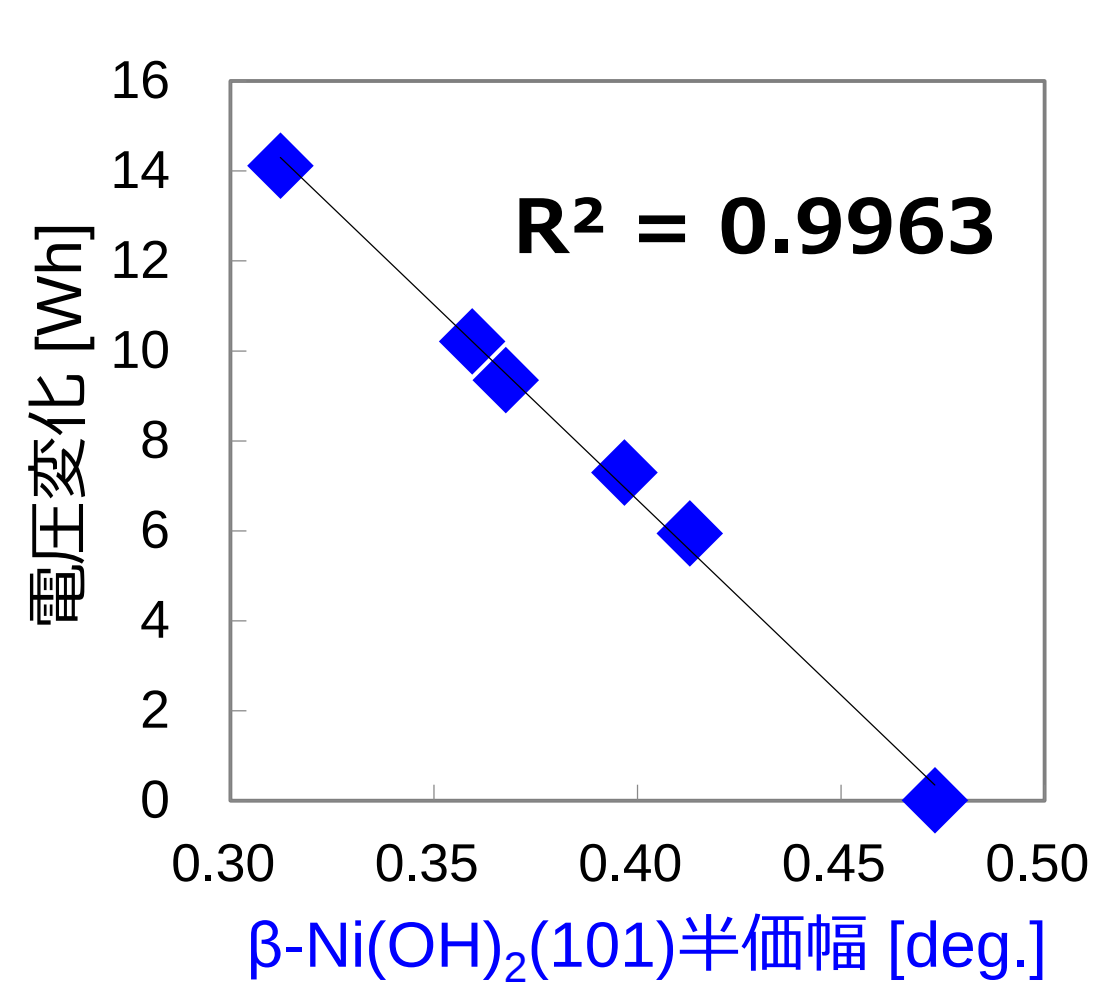


γ-NiOOH生成確認



結晶性と電圧変化

電圧変化と(101)半価幅



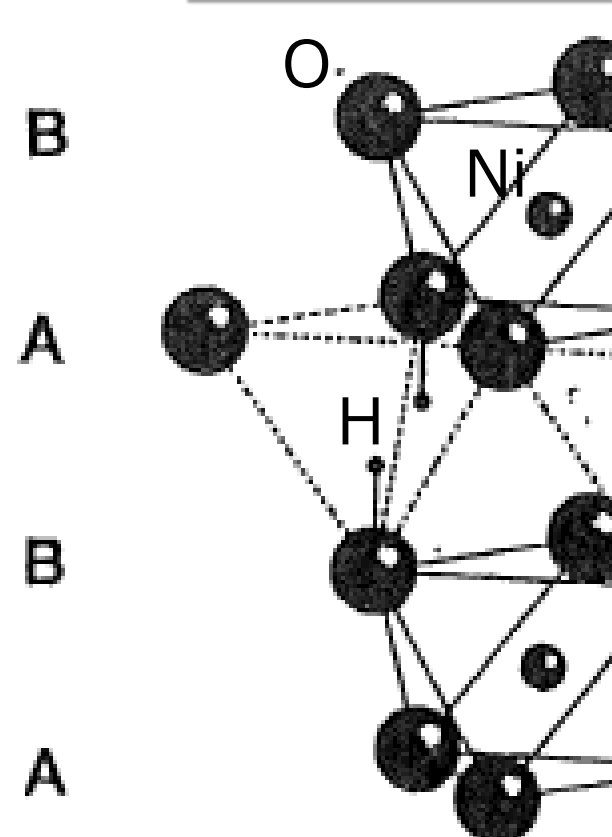
メモリ効果がβ-Ni(OH)₂
の結晶性変化により生じ
ている可能性を示唆

■β-Ni(OH)₂における(101)とは？

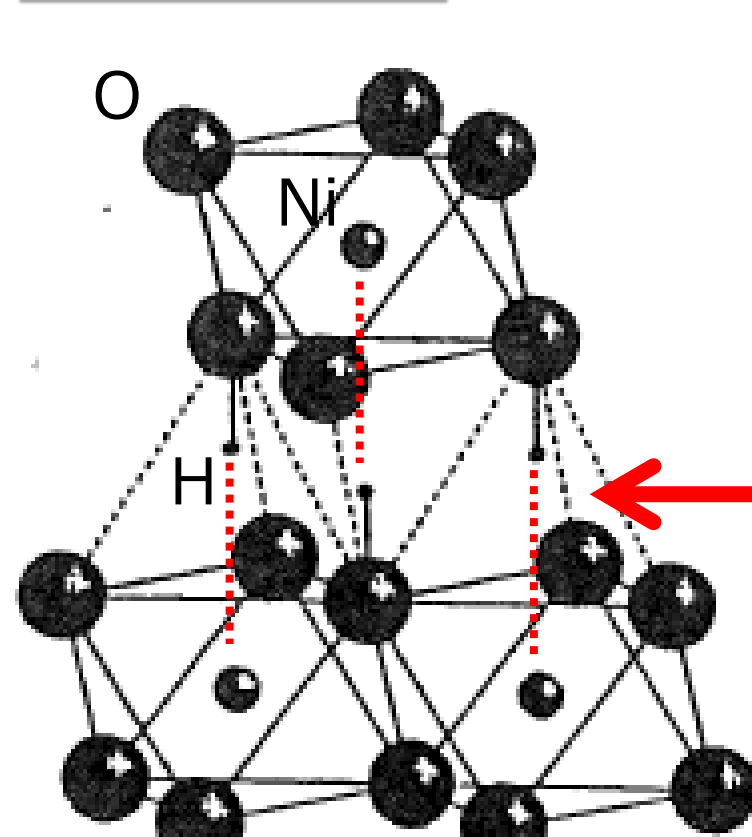
C.Delmasらは、(101)の広がりとは積層不整に由来すると述べている^[2]。

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

積層不整無



積層不整有



Ni-H間相互反発により
層間が広がり
電子伝導性が向上

半価幅小：充電後

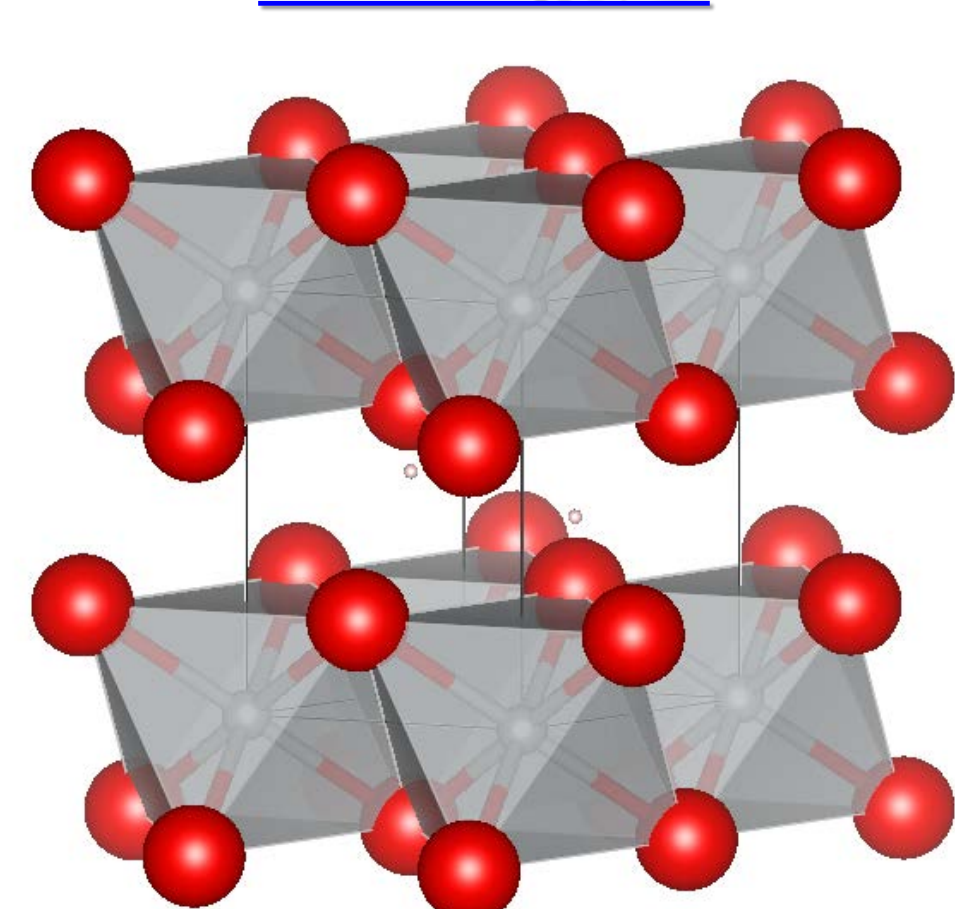
半価幅大：初期

充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推察

解析モデル

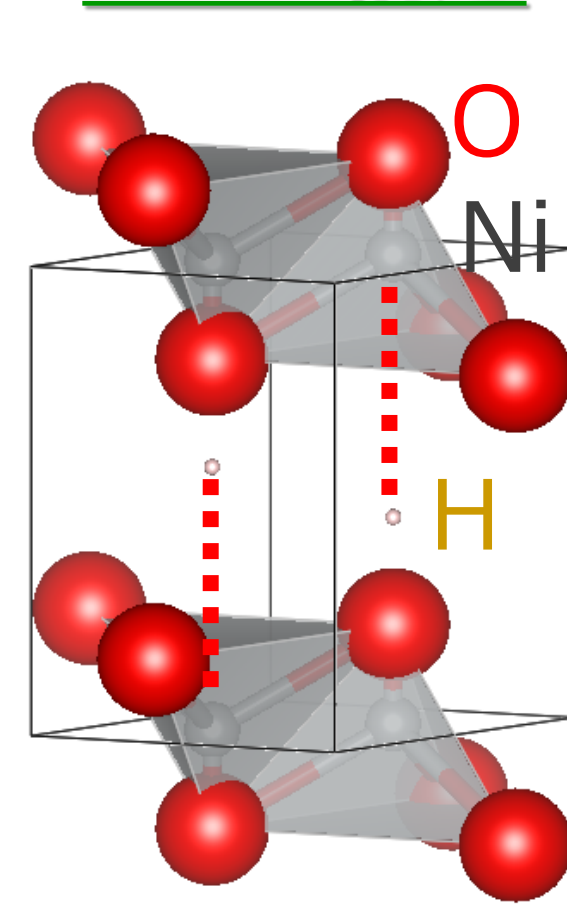
[3] M. Morishita, et al., *Electrochemistry*,
2008, **76**, 802-

Ideal構造



積層不整無

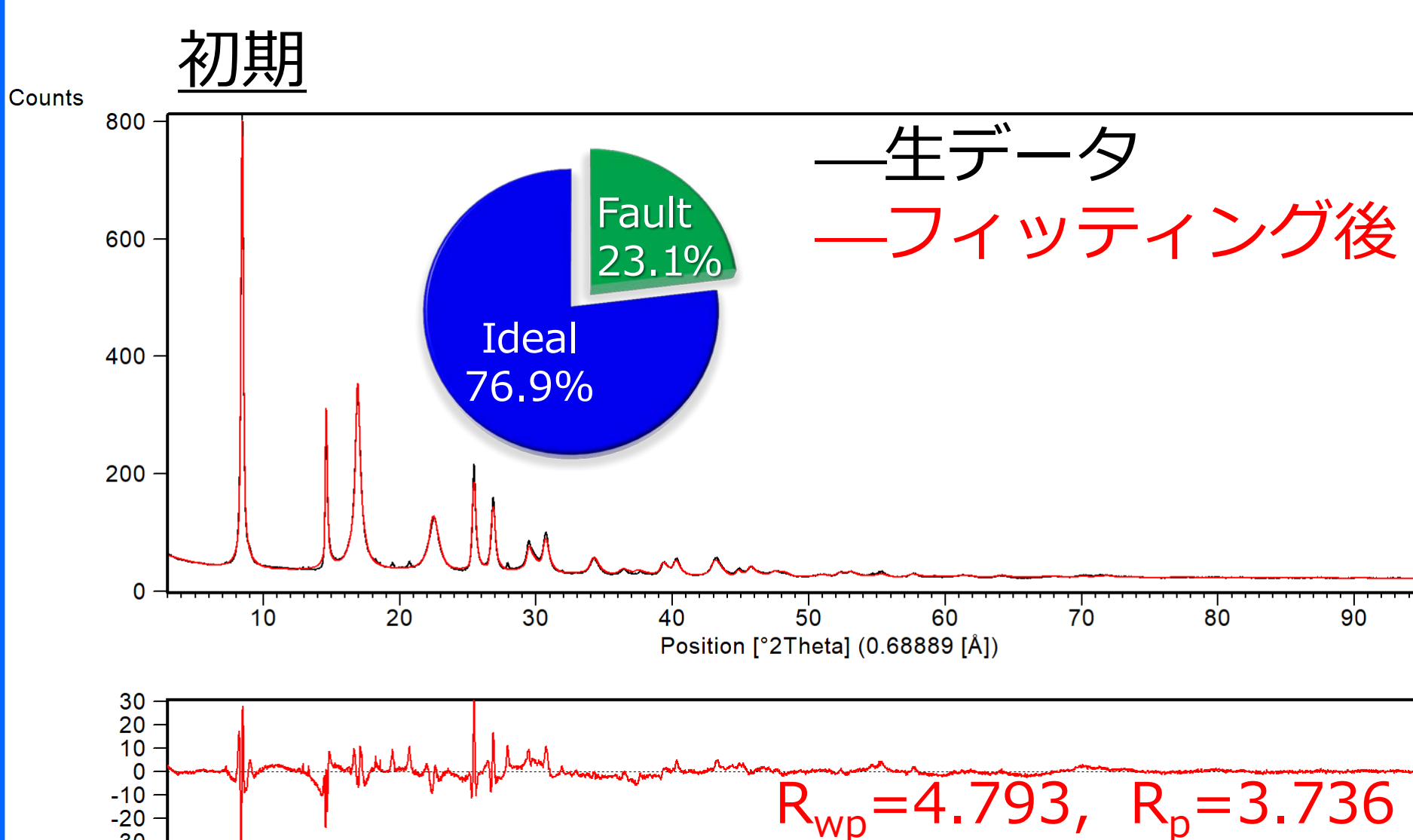
Fault構造



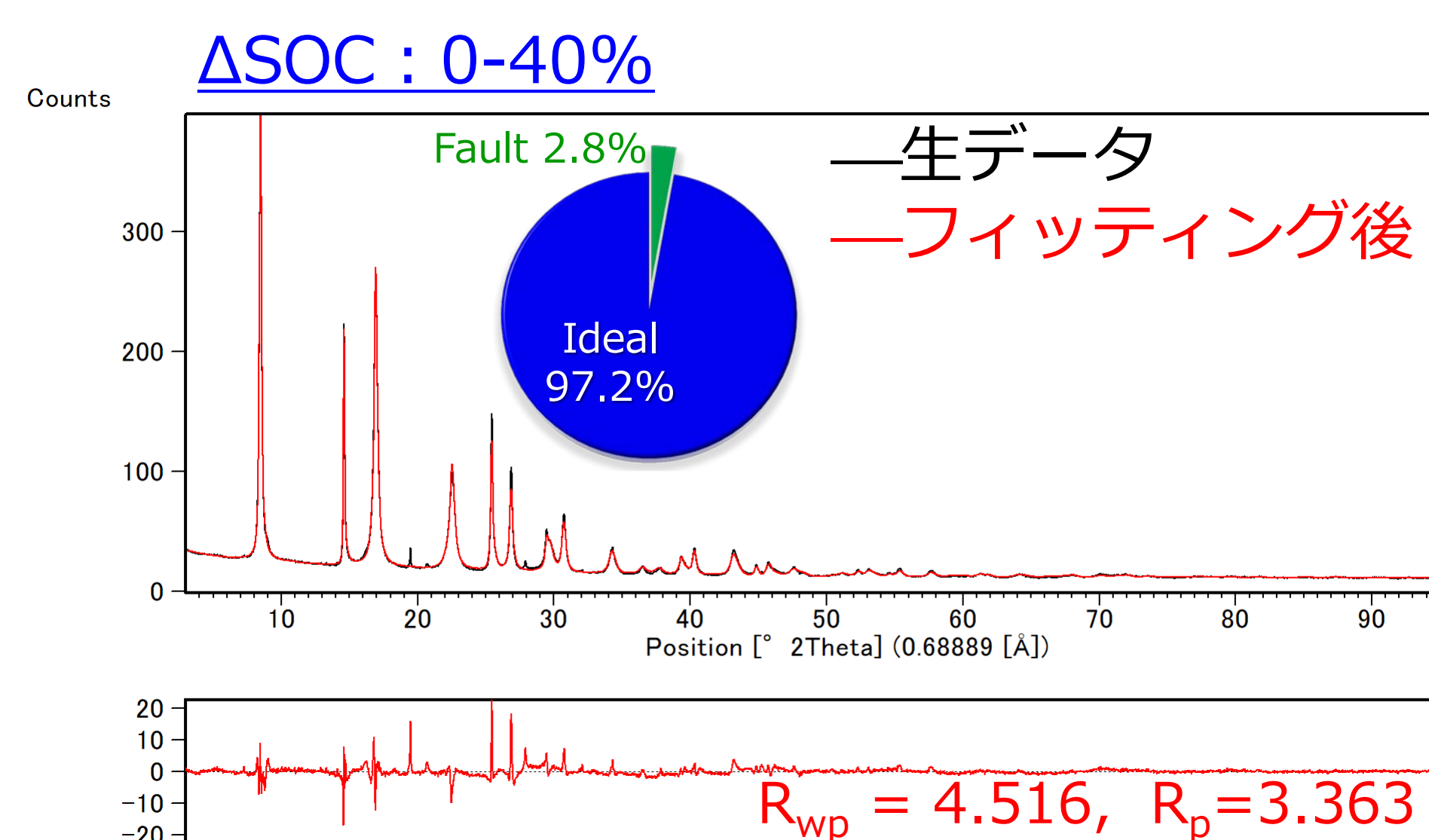
積層不整有

Fault構造の比率が高い ⇒ 積層不整が多い

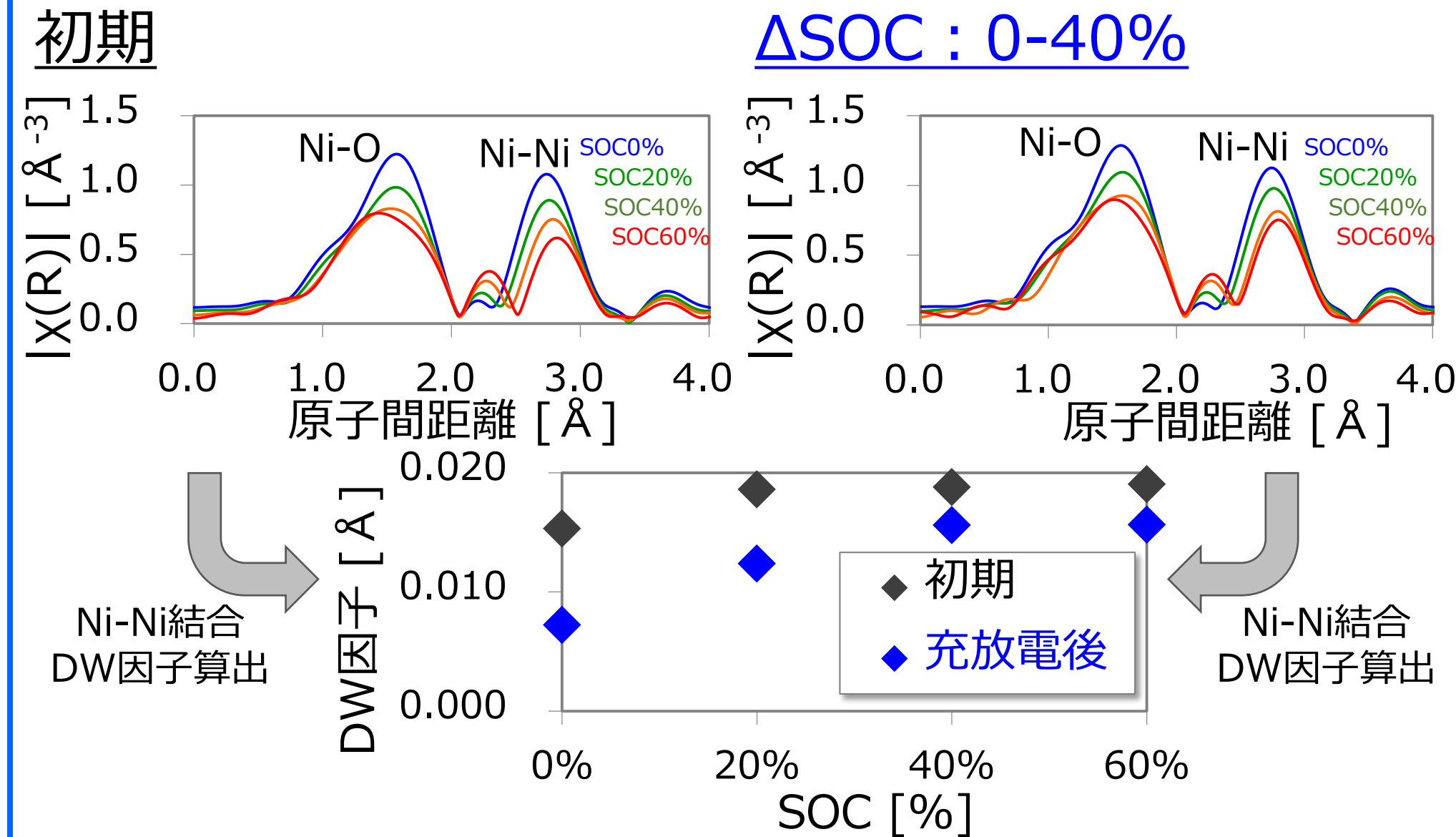
リートベルト解析



充電後 (ΔSOC : 0-40%) はFault構造の比率が減少 ⇒ 積層不整が減少



EXAFS解析



充電後 (ΔSOC : 0-40%) はDW因子が減少

まとめ

- メモリ効果による充放電電圧の変化は、β-Ni(OH)₂の積層不整の程度の変化に起因することが示唆された。
- EXAFS解析では、充電後のDW因子が減少し、結晶欠陥が少ないことを示唆する結果となった。