



アルカリ電池正極材料に対する XAFS 測定

黒田 彪流¹, 池澤 篤憲^{1,2}, 廣瀬 隆¹, 小笹 亮平¹, 岡島 武義¹, 荒井 創¹

¹ 東京科学大学, ² 東京都立大学

キーワード：二次電池，蓄電池，ニッケル水素化物電池，水酸化ニッケル

1. 背景と研究目的

ニッケル水素化物電池は、高い安全性と出力特性を有する二次電池として広く普及しており、ハイブリッドカー用電源としても使用されている。一方、リチウムイオン電池と比較してエネルギー密度が低いため、プラグインハイブリッドカーや電気自動車用電源として使用するためには更なるエネルギー密度の向上が必要である。本研究では、現行の正極材料である無水型水酸化ニッケルと比較して高容量が期待できる含水型オキシ水酸化ニッケルを合成し、充放電前後の Ex-situ XAFS 測定を実施することで充放電に伴う価数変化を調べた。

2. 実験内容

価数が既知の Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} の基準試料として、 NiO 、 NiOOH および LiNiO_2 の酸処理により合成した NiO_2 を用いた。基準試料は窒化ホウ素と混合し、厚さ 1.0 mm、直径 $\phi=10$ mm のペレットに成型した状態で、透過法で XAFS 測定を行った。合成した 3 種類の含水型オキシ水酸化ニッケル（共沈法試料、ソフト化学手法により NaNiO_2 から得た Na-type、ソフト化学手法により LiNiO_2 から得た Li-type）は導電剤炭素とバインダーを混合して作製した電極の状態で透過法で XAFS 測定を行った。アルカリ電解液中で放電および充電を行った後の電極に対しても、電解液を除去して乾燥させた後、同様に測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に Na-type 電極の XAFS スペクトルを示す。充放電状態の変化に伴い、吸収端 E_0 のシフトが観測された。得られた E_0 の値と基準試料の E_0 を元に、Ni の価数を決定すると図 2 が得られた。図 2 より、充放電前の初期状態において Ni が 3 価以上であり、また容量から算出した価数変化と XAS から求めた価数変化が概ね一致することがわかった。また、放電した後も Ni の価数が 3 価以下になっていないことが、本電極の容量性能を制限していることがわかった。また Li-type は Na-type と類似の挙動を示し、今回合成の共沈法試料は 2 価と 3 価の間で充放電が行われることも分かった。

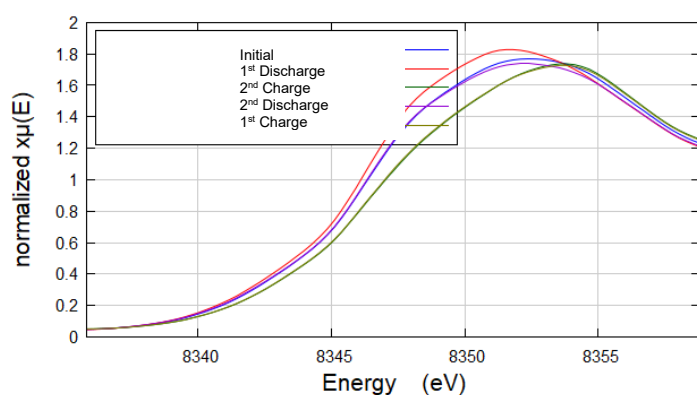


図 1 含水型水酸化ニッケル電極 (Na-type) の XAFS スペクトル

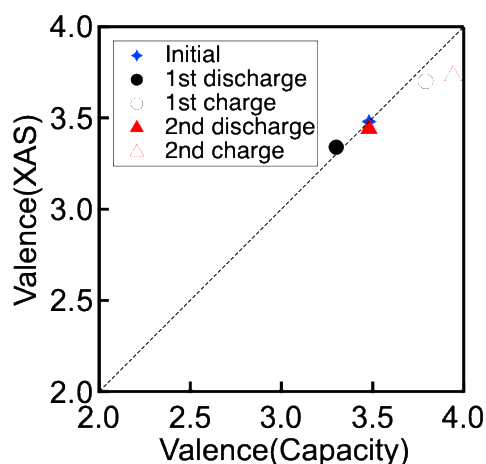


図 2 XAFS スペクトルから決定した Na-type 電極の Ni 価数