

【口頭発表】 XAFS を用いた Ni-MH 電池正極材料の評価

BL16B2

川崎重工業(株) 中山 耕輔

今後の新エネルギー社会に向けて、風力や太陽光などの自然エネルギー発電の導入拡大が期待されているが、それに伴う出力変動による電力系統の不安定化が懸念されている。これに対処する方法として、蓄電池併設による出力平滑化が有望視されている。また、蓄電池は電車やバスなどの移動体用の動力源としても期待されており、車両の運行エネルギー効率を高めることができる。このような用途に使用される蓄電池のひとつに Ni-MH 電池がある。

本研究では、SPring-8 の高輝度放射光を利用した XAFS による Ni-MH 電池正極材料の評価を行った。特に充放電に伴う電池の劣化について評価を実施し、電池性能との相関性を調べた結果、充放電サイクルを経過して劣化の進んだ電池は、活物質である Ni の価数が増加し、不活性な Ni^{3+} が生成していることが確認された。また、試験前の正極に前処理を施すことによって劣化を抑制する技術を考案し、その効果について評価を行った。結果、前処理によって正極導電材 Co の分散性が向上し、均一なコーティングが実現され、不活性な Ni^{3+} の生成を抑制できることが明らかとなった。

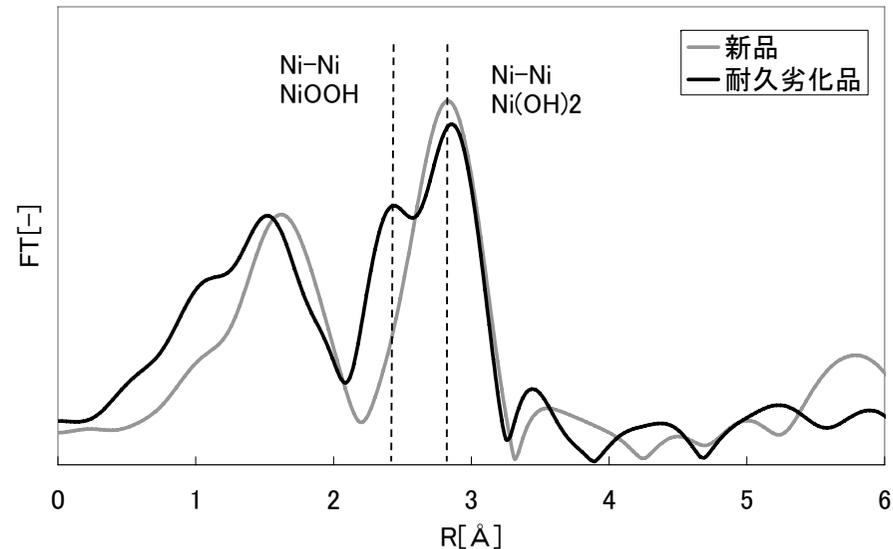


図 耐久劣化正極 Ni の動径構造関数

XAFSを用いた Ni-MH電池正極材料の評価

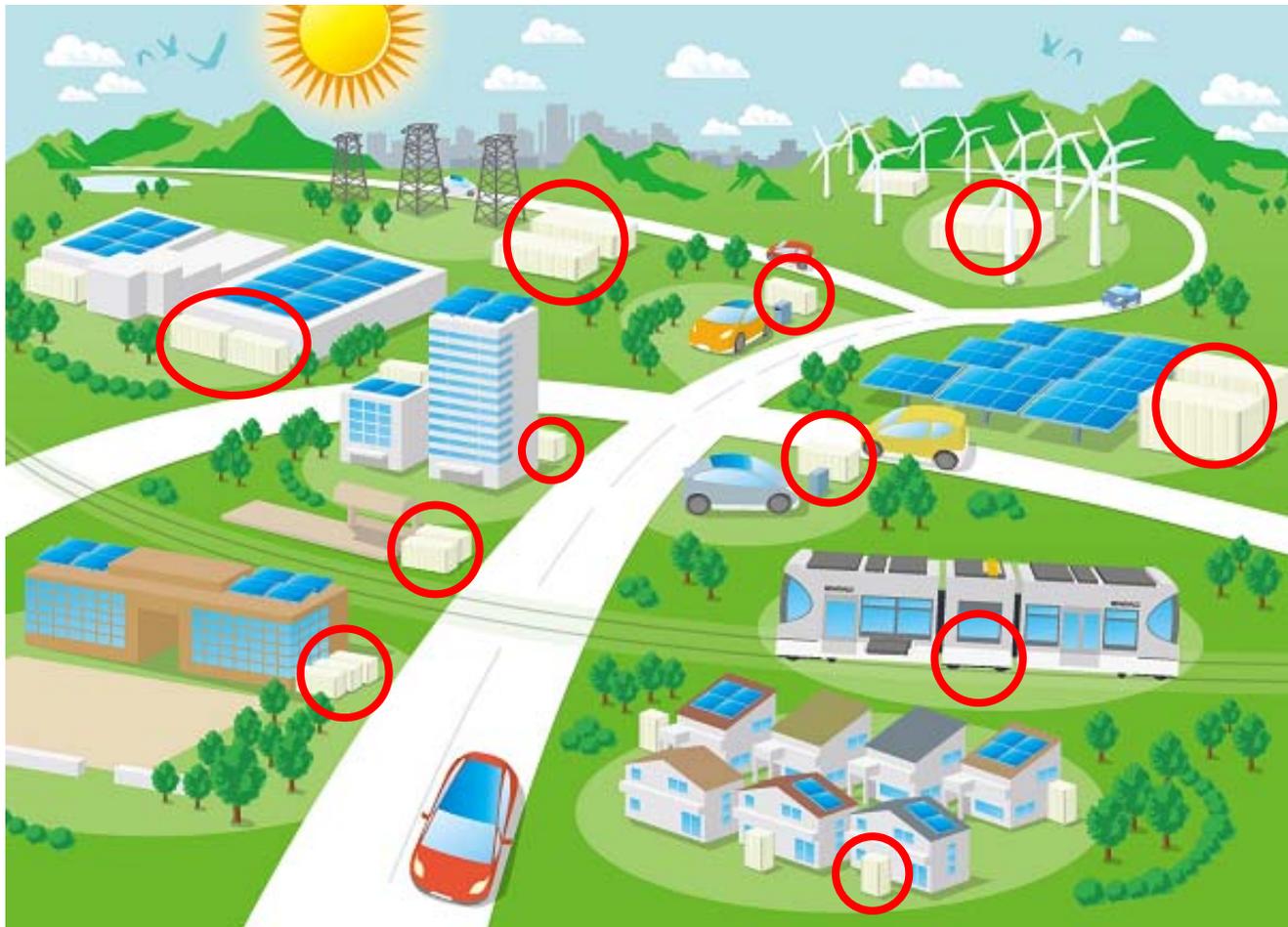
2010年11月4, 5日

川崎重工業株式会社 技術開発本部
技術研究所 中山耕輔

課題番号: 2010A5311「Ni-MH電池材料のXAFS評価」

使用ビームライン: SPring-8 BL16B2

低炭素社会へ向けた大型高性能蓄電池ニーズの高まり



- 自動車等移動体の省エネ、高効率化
- 分散電源の運用改善
- 自然エネルギー普及
- 電力セキュリティ強化
- 電力コスト削減

①高出力

高出力化により電池の設置容量を小さくし、
設置スペースおよびコストを低減

②長寿命

各種用途に要求される年数の
継続使用に耐える性能の確保

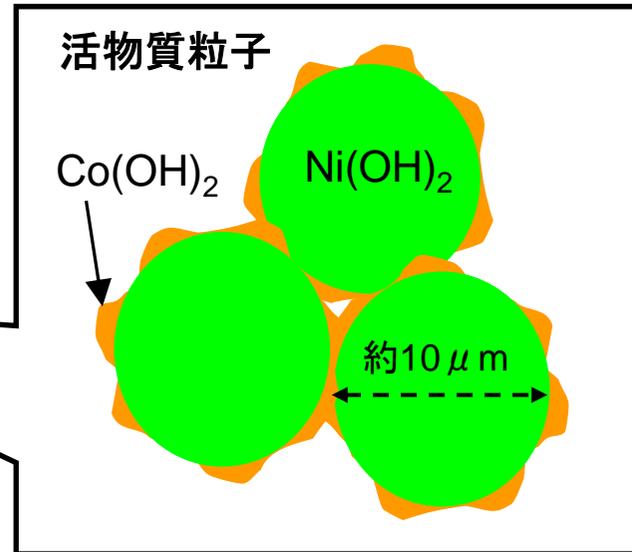
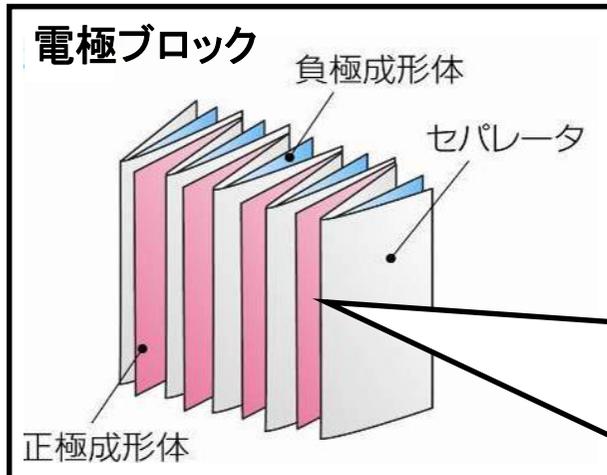
③信頼性

大容量化における安全性の確保

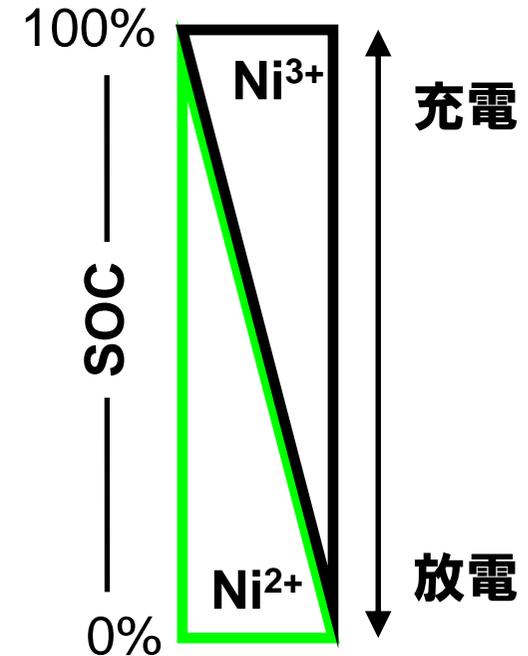
Ni-MH電池では、容量が正極規制となっており、
正極の高性能化が電池の高性能化に直結する

研究目的: SPring-8の高輝度放射光を用いて
Ni-MH電池正極材料を評価する

Ni(OH)₂にCo(OH)₂をコーティング



正極充放電反応



大容量ニッケル水素電池
ギガセル®



CoはCoOOHの
状態で残り、
導電材として機能

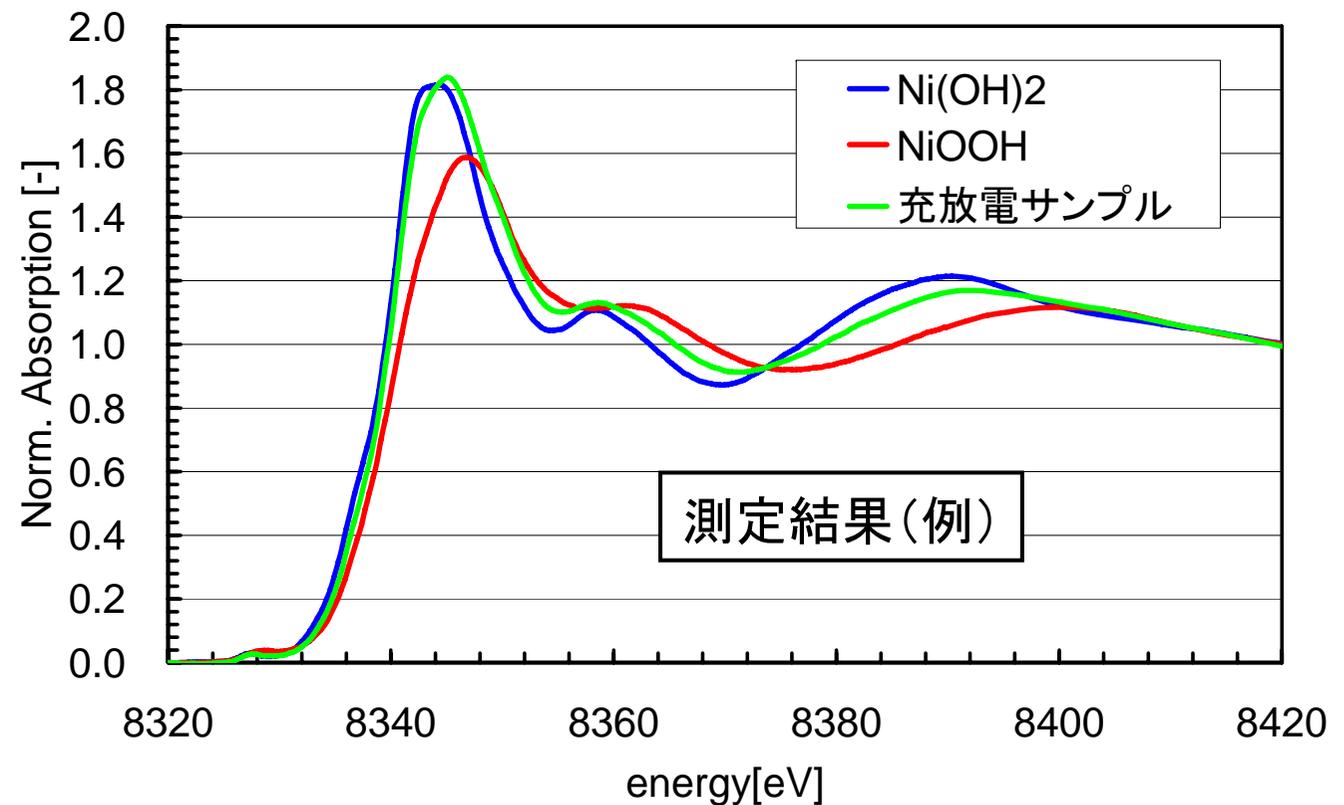
XANESによる価数の評価

新品の電池と耐久劣化品について各SOC(充電状態)でXAFS測定し、標準物質であるNi(OH)₂とNiOOHのXANESスペクトルの足し合わせから価数を評価

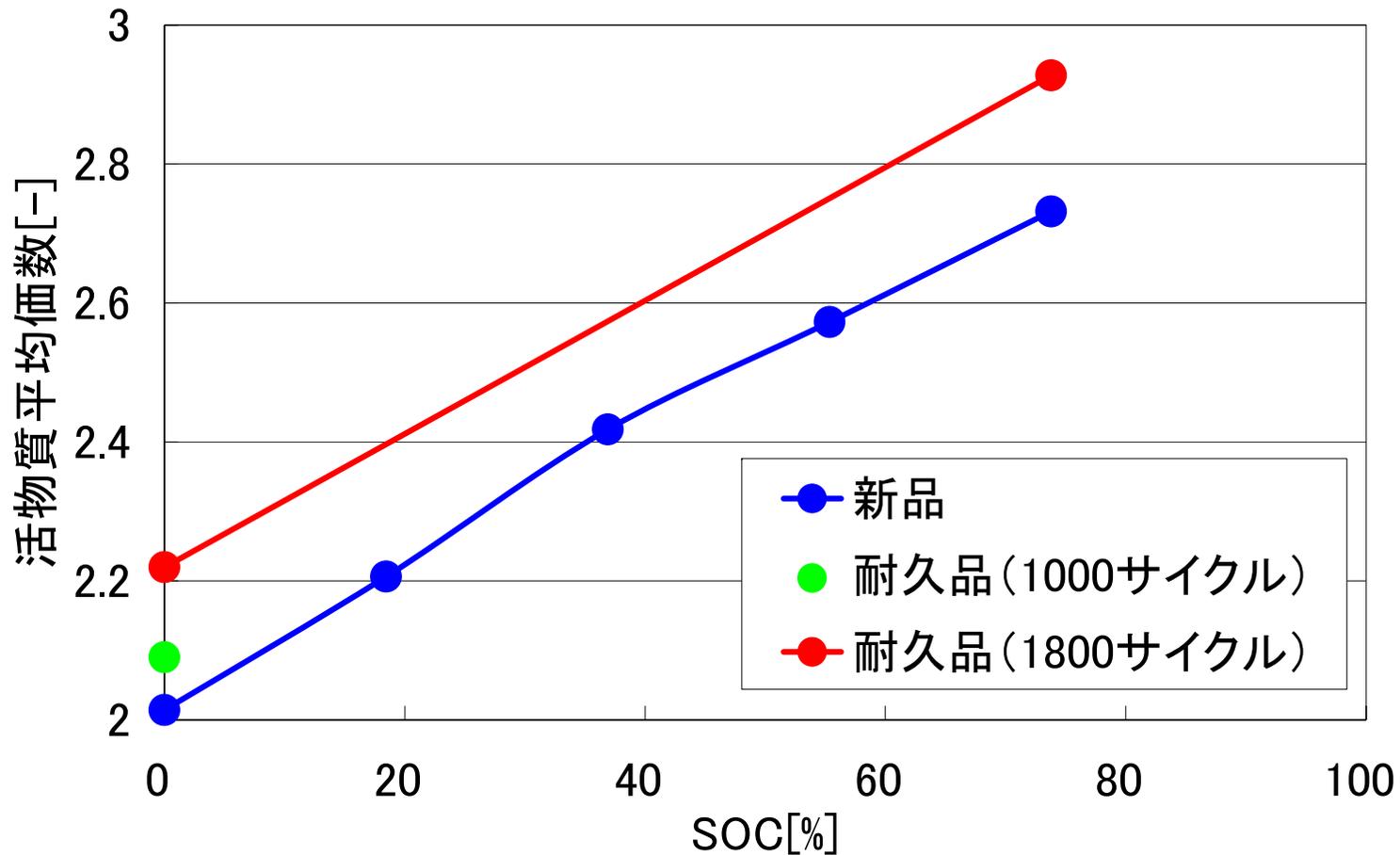
試験用小型電池
容量約4Ah



耐久試験条件
電流値: 2C
充電量: 80%



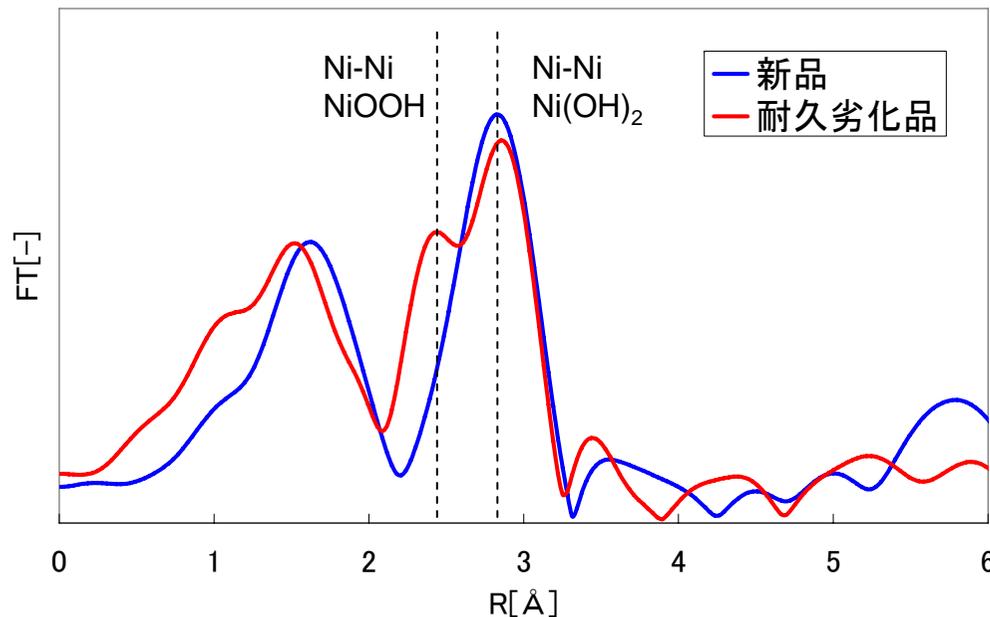
各充電状態における活物質の平均価数



耐久劣化により、全体的にNi価数が上昇

不活性なNi³⁺の生成

動径構造関数 (SOC0%)



劣化品はSOC0%において2価と3価が混在

不活性Ni³⁺量と容量劣化率の関係

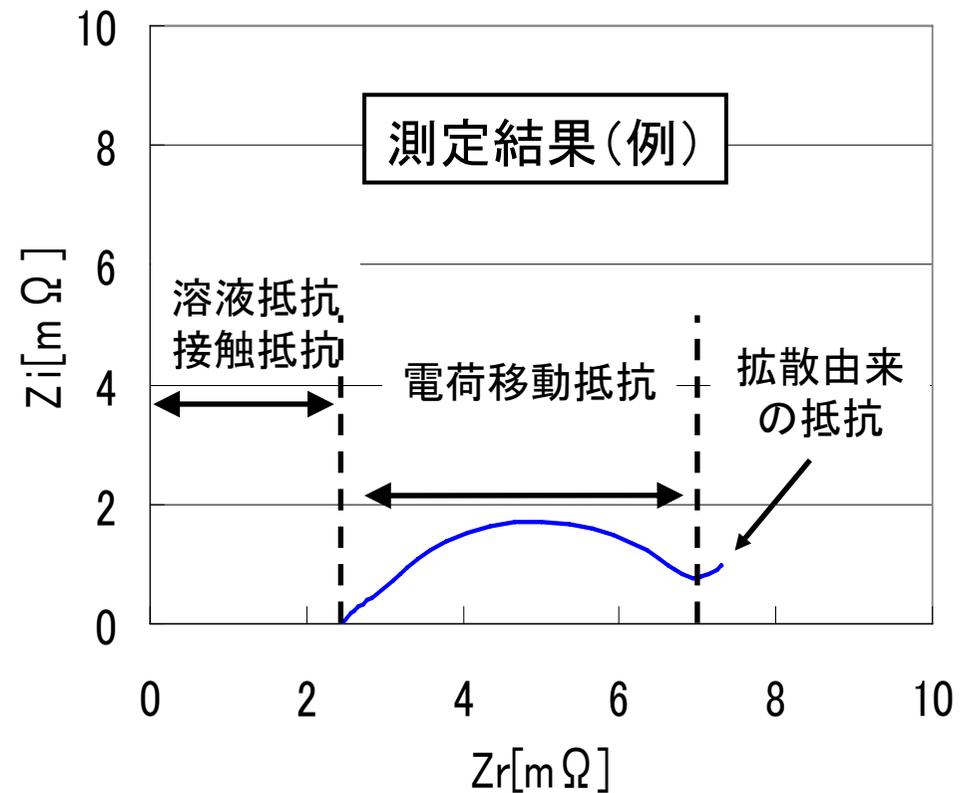
サイクル数	不活性Ni ³⁺ [%]	容量劣化率[%]
0	0	0
1000	9	11
1800	22	20

不活性Ni³⁺: XANESより算出
容量劣化率: 充放電により計測

不活性なNi³⁺の生成と容量劣化に相関性あり

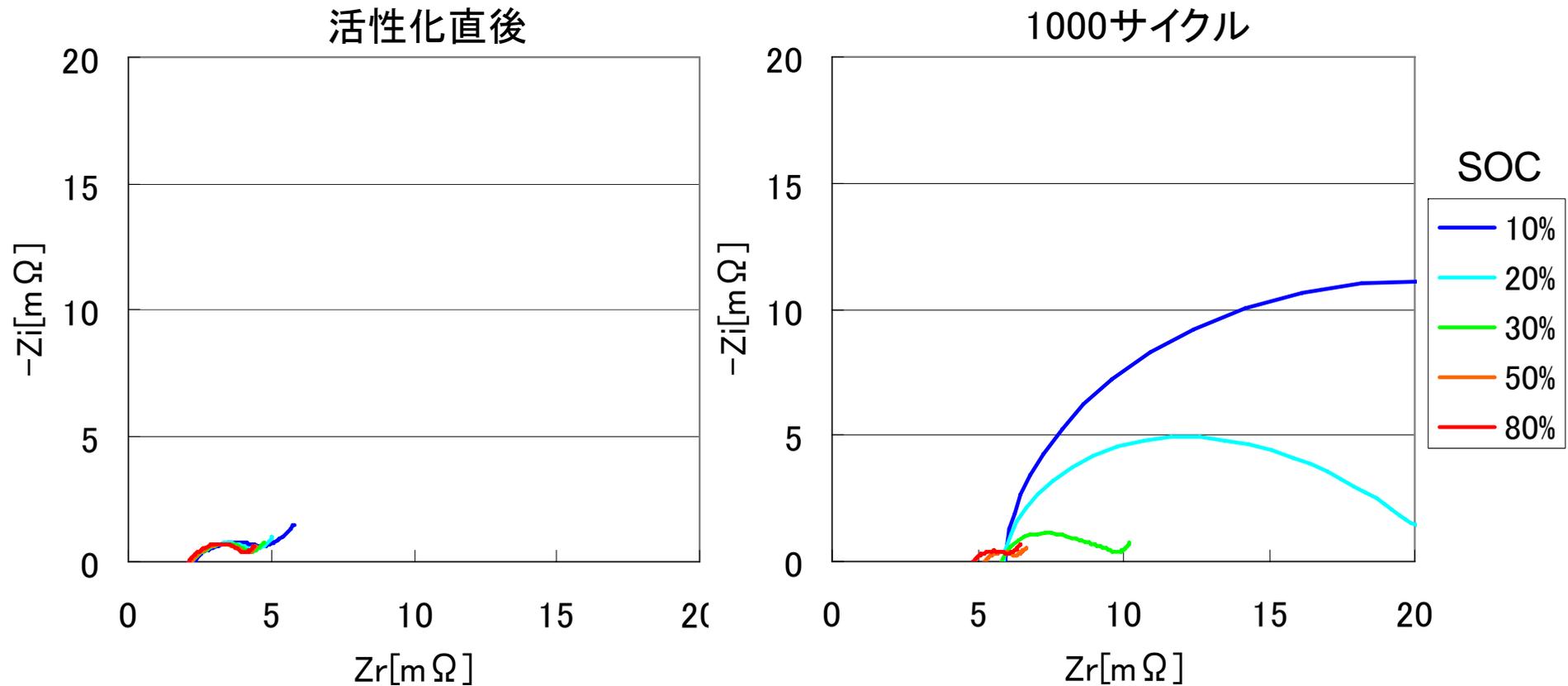
内部インピーダンスの測定

測定条件
 周波数: 50mHz~100kHz
 電圧: OCV±5mV
 SOC: 10~80%



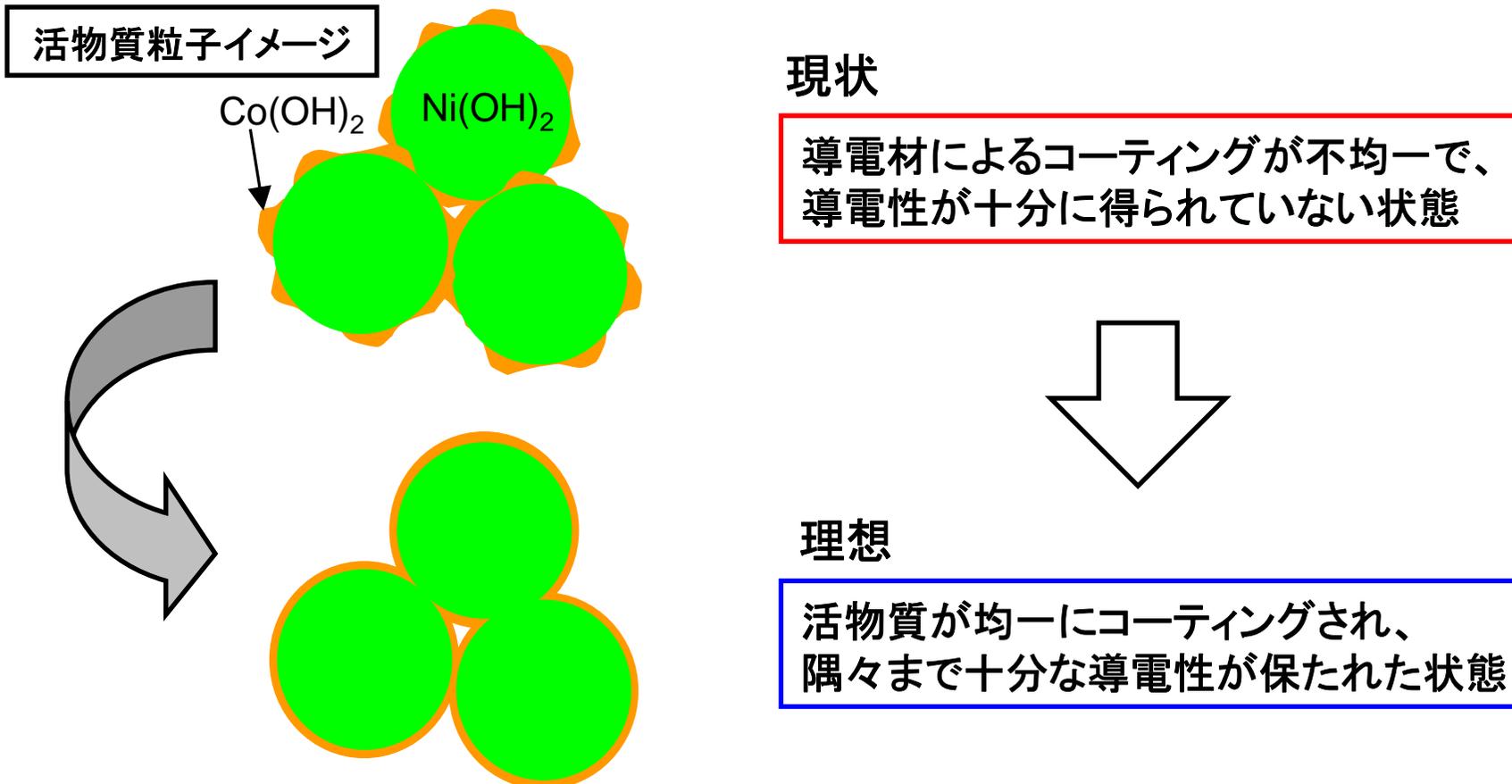
内部抵抗の増大を、要因別に分離評価

サイクル耐久により、低SOCで電荷移動抵抗が増大



耐久劣化によって、導電ネットワークに問題が生じた可能性

Co化合物による導電ネットワークの改善



導電材であるCo化合物の分散性を向上させる必要がある

還元電流による前処理

電池活性化前の正極に還元電流を通電

① Co(OH)_2 の溶解・分散



② 金属Coへの還元

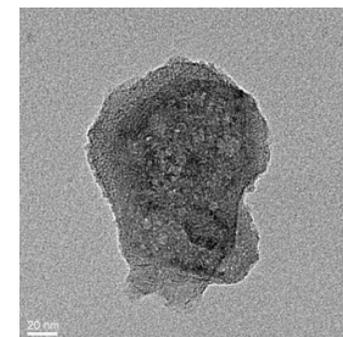
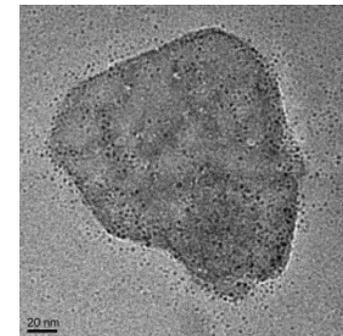
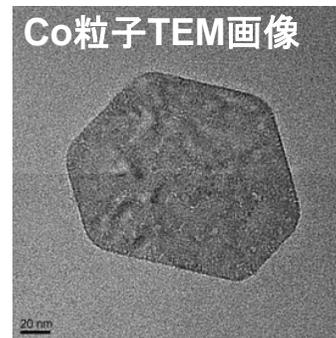


③ 充電による再酸化



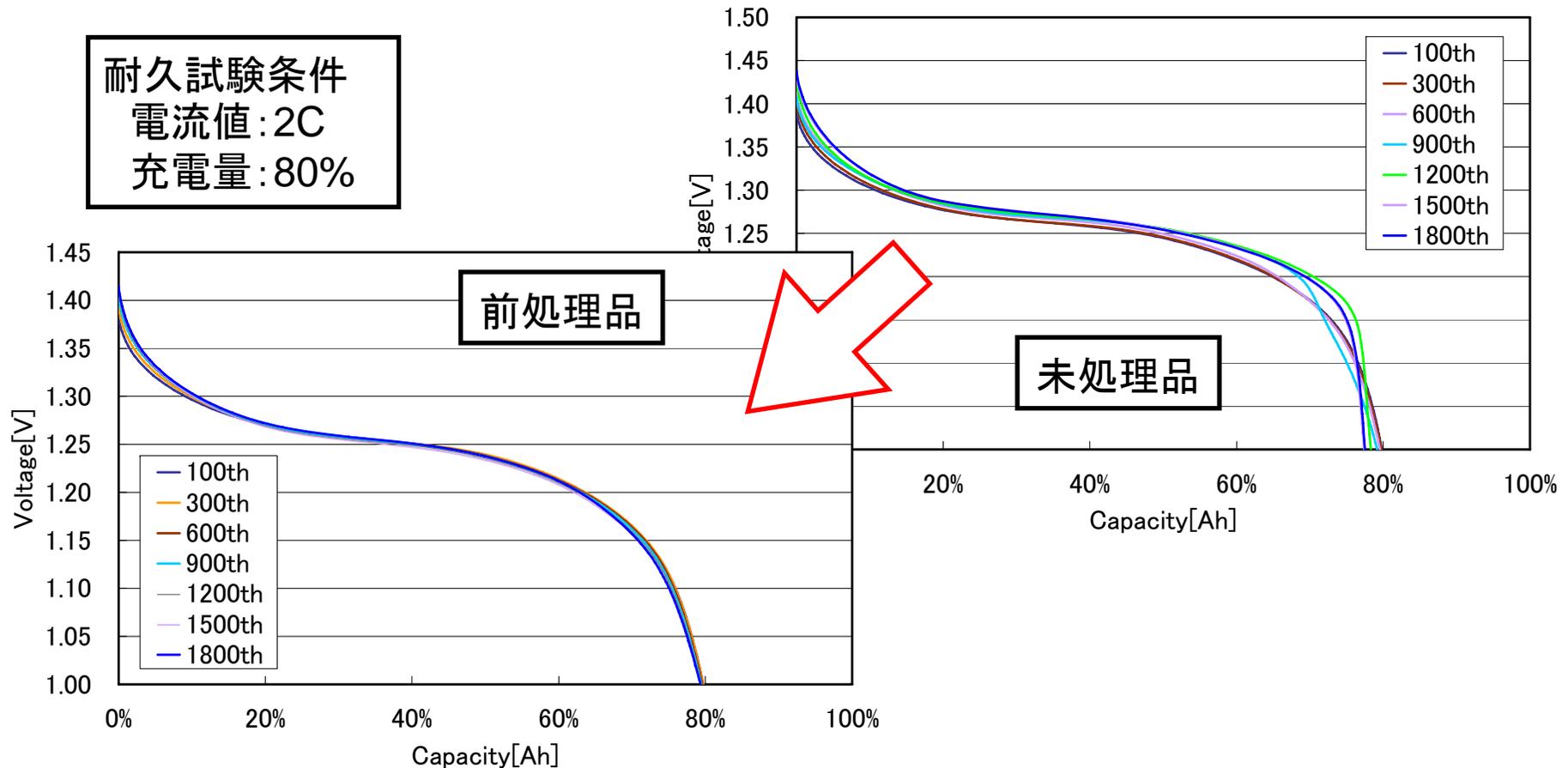
溶解・還元

酸化（充電）



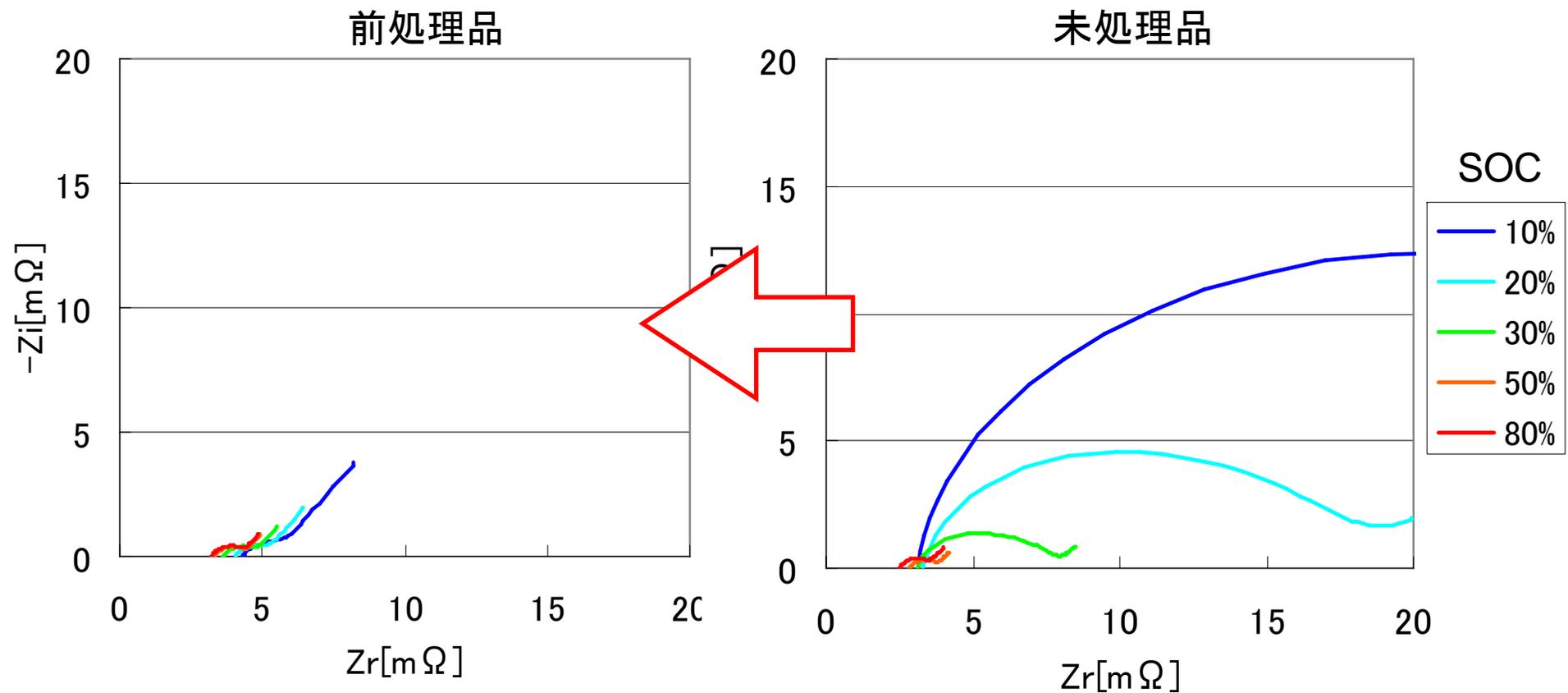
活性化前の正極に還元処理を施すことにより、導電性を向上

耐久試験時放電曲線



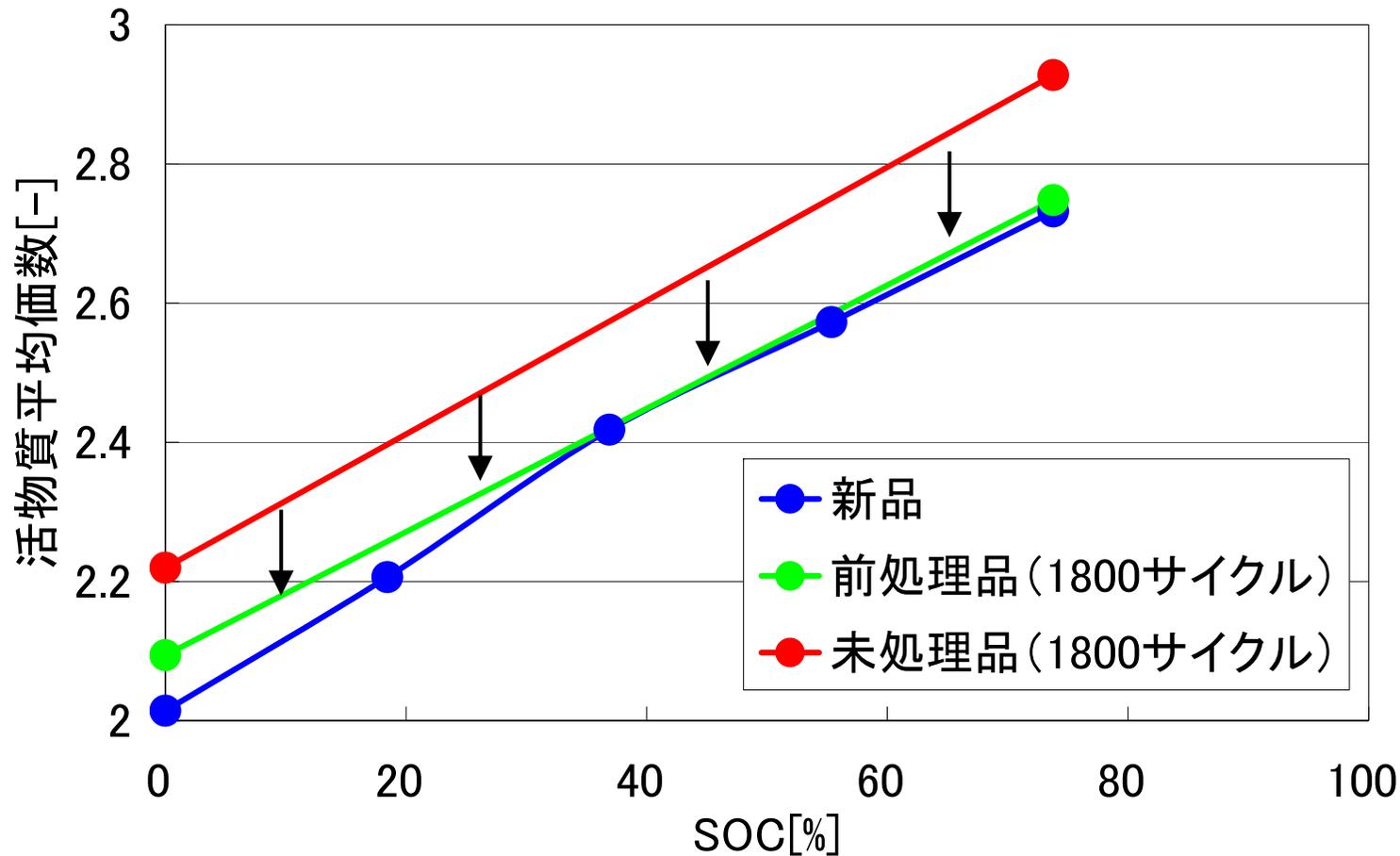
前処理によって、電池性能が大幅に改善された

内部インピーダンス(1800サイクル)



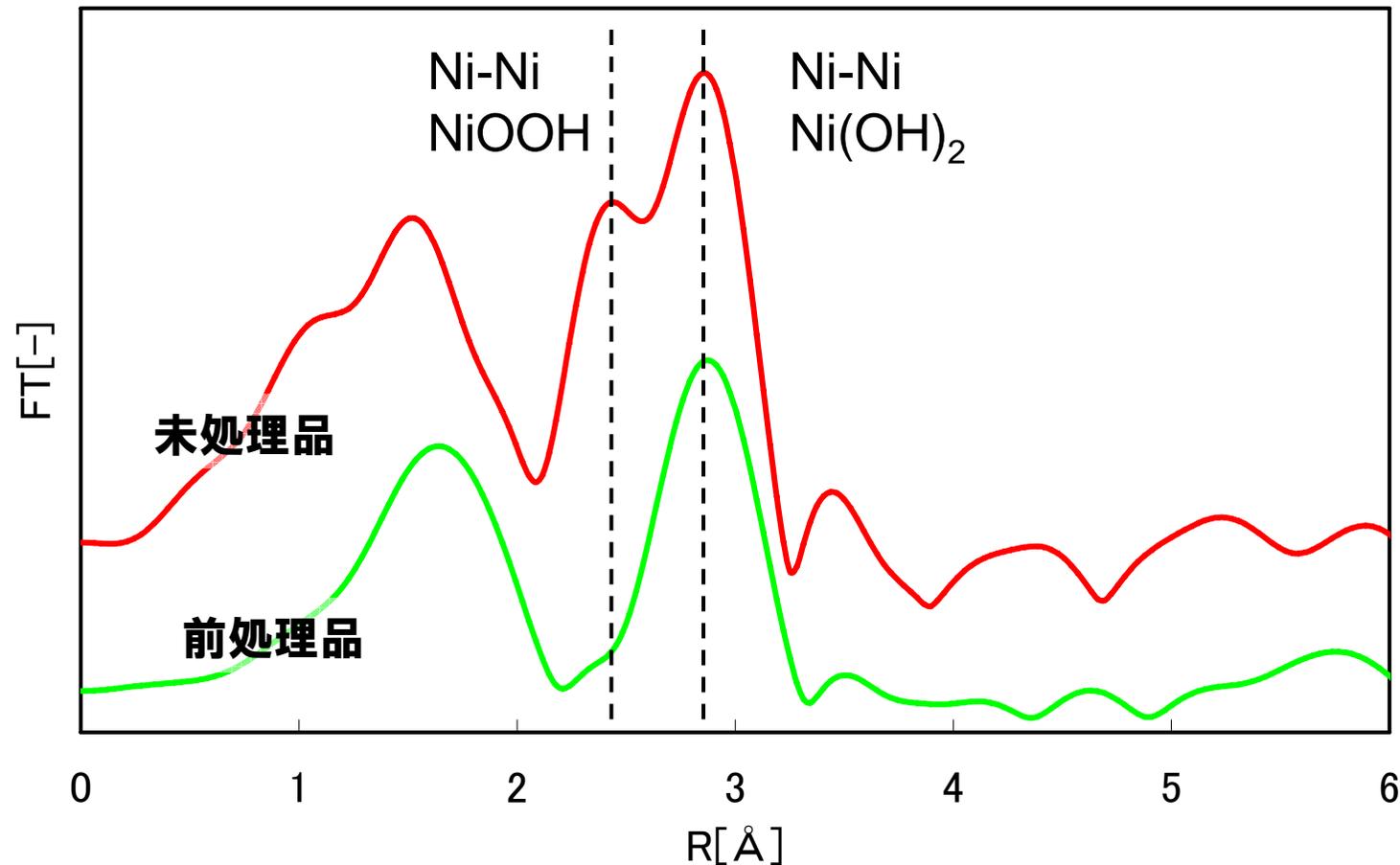
低SOC域での電荷移動抵抗の増大が抑制された

XANESから算出した活物質の平均価数



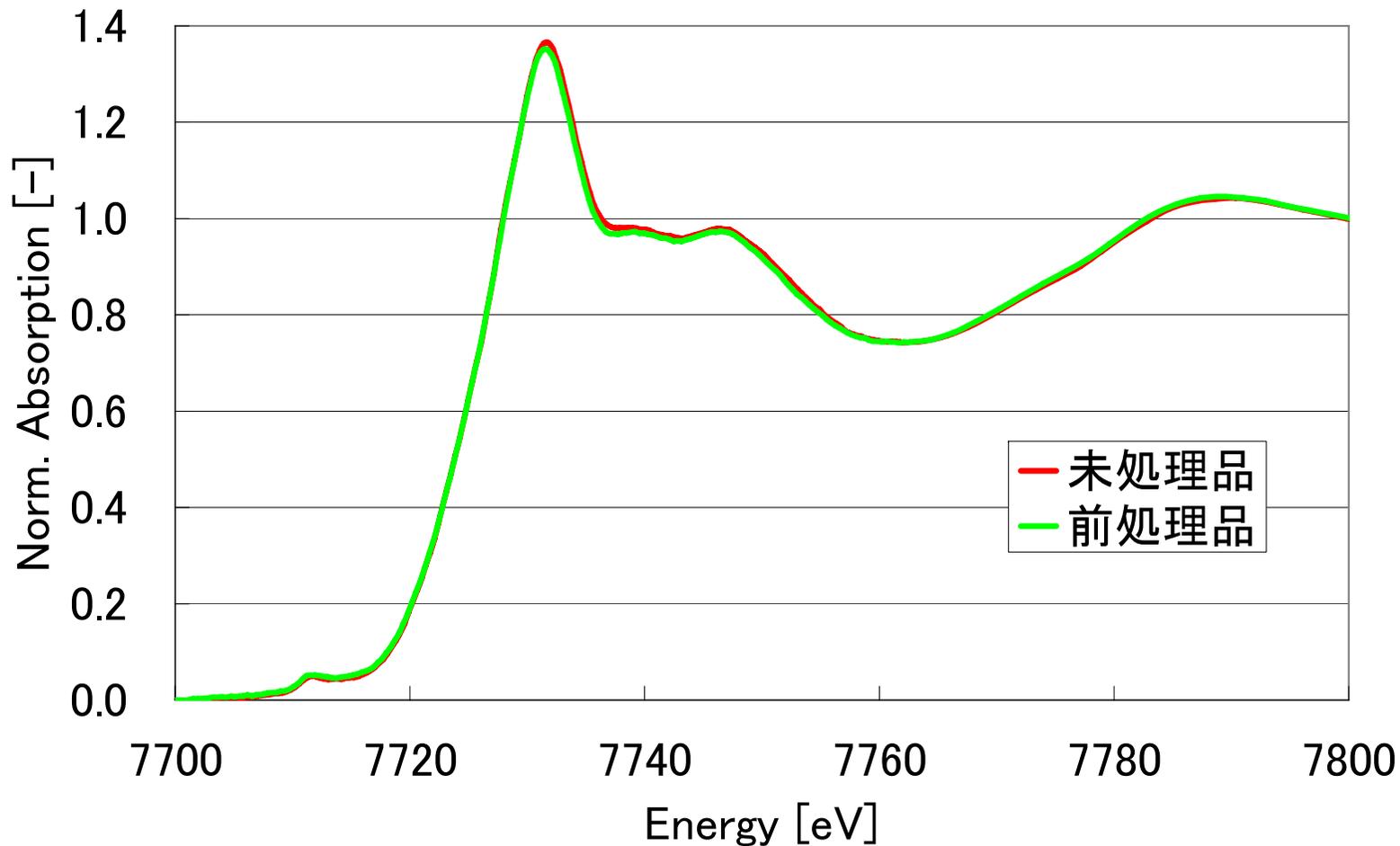
前処理によって、Ni³⁺の増加が抑制された

耐久劣化品 動径構造関数 (1800サイクル SOC0%)



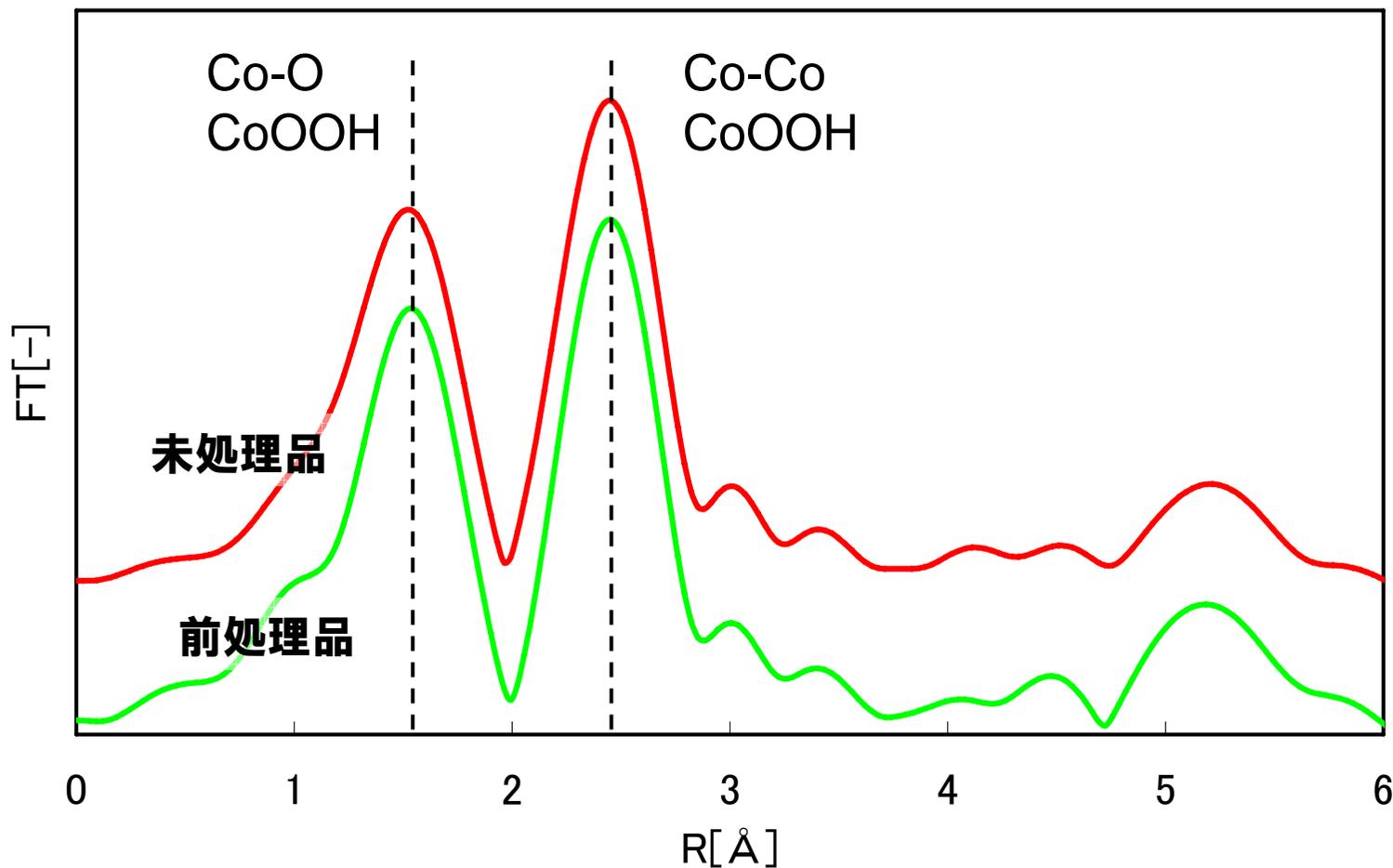
前処理によって、Ni³⁺の増加が抑制された

Co-K XANES (1800サイクル SOC0%)



価数に大きな違いは見られない

Co-K EXAFS (1800サイクル SOC0%)



構造に大きな違いは見られない

- 充放電によって劣化の進んだ正極は不活性なNi³⁺が生成していた
- 電極への還元電流による前処理で電池性能を大幅に改善し、不活性なNi³⁺の生成を抑制できた
- 前処理によってCo化合物の微細構造に大きな変化はなく、分散性の向上によって電池性能が改善されていることが示唆された