

ニッケル極の充放電に関する考察

山田 太^{*1}, 加納 大樹¹, 村林 昌直¹, 森 邦彦¹, 伊藤 八十四¹,
宗内 篤夫², 小倉 弘幸¹

¹鈴鹿工業高等専門学校 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町)

*iezaki@elec.suzuka-ct.ac.jp

²サムスン横浜研究所 (〒230-0027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7)

Study on Charge/Discharge Process of Nickel Electrode

Futoshi YAMADA^{*1}, Taiki KANO¹, Masanao MURABAYASHI¹, Kunihiko MORI¹
Yasoshi ITO¹, Atsuo SONAI², and Hiroyuki OGURA¹

¹Suzuka National College of Technology (Shiroko-cho Suzuka Mie 510-0294 Japan)

²Samsung Yokohama Research Institute

(2-7 Sugasawa-cho Tsurumi-ku Yokohama Kanagawa 230-0027 Japan)

(Received September 20, 2006; Accepted November 21, 2006)

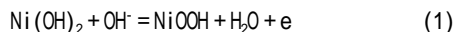
Abstract

Measurements of the ESCA spectrum and the electrode capacitance of a nickel electrode under various charge/discharge conditions were carried out in order to clarify the charge/discharge reaction mechanism of the nickel electrode. The electrode capacitance increased with the charging, and the progress and values showed the maximum in the charge completion. Then, the electrode capacitance rapidly decreased with the discharging process of the nickel electrode. The charge/discharge reaction was examined from the view points of these findings and the measured ESCA spectrum of the nickel electrodes under various charge/discharge conditions. The invasion and desorption of oxygen and potassium to the nickel hydroxide occurred by the charging and discharging processes of the nickel electrodes, respectively. It was estimated that the charge/discharge reaction of the nickel electrode proceeded with the ionic intercalation and deintercalation of anions such as KO_2^- or KO^- to the nickel hydroxide.

Keywords : nickel electrode, capacitance measurement, charge/discharge reaction

1. はじめに

ニッケル-カドミウム, ニッケル-水素, ニッケル-メタハイ蓄電池など様々なタイプの新型蓄電池がこれまで世に送り出されてきた。これらの二次電池の正極活物質には水酸化ニッケルが使用され, その充放電反応機構は次の式に従うとされてきた。



すなわち, 充電では 価ニッケルである $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から 価ニッケルの NiOOH が生成し, 放電ではその逆の過程が進行すると

されている。しかし, この充放電反応式を適用して, ファラデー一則により放電量を計算すると, 所定のニッケル量に対して例えば 120% 以上の充放電効率となる現象が現れることから, この式の妥当性は古くから疑問視されてきた。

この問題を解決するため, 多くの基礎研究がなされているものの, その大多数が充電完了において 価以上のニッケル水酸化物, ないしは酸化物が生成するとの機構により充放電反応を説明している[1-3]。

例えば, D. Corrigan, S. Knight 等は次の充放電反応式を提唱している[1]。



この式によると、充電によってカリウムを取り込んだ3.7価のニッケル水酸化物 $\text{KNi(NiO}_3)_2$ の存在を仮定しているが、3.7価ニッケルの存在や1.67電子が移動する電極反応は考えにくい。しかし、充電によりカリウムがニッケル極に取り込まれ、放電で離脱する機構は、それまで提唱されていたニッケル 価/ 価の従来の充放電機構と比較し、真実により肉迫したと思われる。このように、ニッケル-亜鉛電池の発明以来、ニッケル極の利用については百年以上経過しているが、その充放電機構の詳細は未だに明らかにされていない。

ここでは、ニッケル極の充放電での電気化学測定や充放電状態のニッケル極の ESCA スペクトルの測定結果等から、ニッケル極の充放電機構について、反応活性種の水酸化ニッケル中へのインターカレート、デインターカレート現象から解釈した。

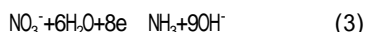
2. 実験方法

2-1 微小水酸化ニッケル電極の作製と電流-電圧特性および容量-電圧特性の測定

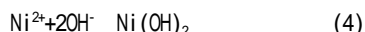
6mm の軟質ガラス管に0.5mm の白金線を埋め込み、その先端部で切断し0.5mm の白金断面をエメリー紙 (#800) で研磨し微小白金電極とした。この白金線断面に水酸化ニッケル薄膜を製膜した。すなわち、1M (=mol/dm³) の硝酸ニッケル溶液中にアンモニア希薄水溶液を加え pH6.2 に調整し、これを電解液に用いて、電解含浸法と同一手法にて水酸化ニッケル薄膜を白金微小電極上に室温にて製膜させた。電析に要する電流値は50μA、電析時間は30秒とした。対極には大面積の白金板を用いた。

ここで、水酸化ニッケルは微小白金電極を負に分極することにより、次式のように電極表面に製膜される。

まず、白金表面では、次式により硝酸イオンが電気化学的に還元されアンモニアと水酸化物イオンを生ずる。



次いで、白金表面近傍にあるニッケルイオンと水酸化物イオンとが反応して次式により水酸化ニッケルを電極上に生成する。



この水酸化ニッケル膜電極を用いて、水酸化カリウム溶液中で電位走査させながら電流-電圧特性および容量-電圧特性を測定した。電位走査速度は30mV/sとした。参照電極には水銀酸化水銀系を用いた。したがって、以下に述べる電位はすべてこの参照電極基準である。

電極容量は電位走査シグナルに5mV_{pp}の微小三角電圧波を重畳し、その応答電流から直流成分を除去して交流成分のみを取り出し、それから電極容量(キャパシタンス)成分に対応する情報から求めた。この方法によれば電位走査させながら容量-電圧特性(C-V)を電流-電圧特性(I-V)と同時に測定することができる[4]。

2-2 ESCA 分析用試料の調製

ESCA 分析用試料として、まず5mm×10mmのAu板上に2-1

と同一方法にて水酸化ニッケルを製膜した。電解条件は30mA、80秒間、室温とした。この膜電極を電解液の水酸化カリウム濃度を変えながら、いろいろな充電状態、放電深度の試料を室温にて調製し、これを ESCA (X線光電子分光分析: ULVAC PHI-5450LC, アルバック製) 測定用試料とした。

3. 実験結果および考察

ニッケル極を電位走査させながら、充放電による電極容量の変化を測定した一例を Fig.1 に示す。この図には同時に測定した I-V 特性も併せて表示した。

I-V 特性では0.4V 付近から電流が立ち上がり、充電が開始し、電位をさらに正側に走査すると充電電流のピークが現れる。0.65V 付近から電位を負側に折り返すと0.34V 近傍で放電電流ピークが出現する。この I-V 特性を C-V 特性と対比すると、電極容量は充電が始まると劇的に増加し、充電完了と同時に一定値となる。充電完了の電位から負側に電位走査すると放電開始と同時に電極容量は急激に低下し、充電前の容量値となる。

これらの充電電流ピーク値、放電電流ピーク値および充電完了時の電極容量の値は電解液中の水酸化カリウム濃度に依存し、その濃度が高いほどこれらの値が大きくなった。

このようなニッケル極の充放電に伴う電極容量変化、すなわち電極の誘電率の変化が充放電反応機構にどのように関わっているかを明らかにするため、いろいろな充放電状態でのニッケル極の ESCA スペクトルを測定した。

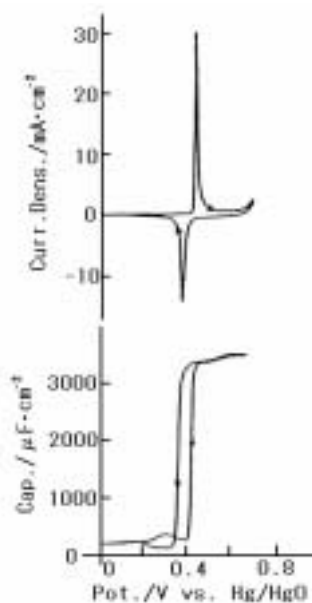


Fig.1 I-V, C-V curves on electrodeposited Ni(OH)_2 in 4M KOH.

Fig.2 に充放電とも電流値を1mA/cm²と一定にして、充放電したときの電位-時間曲線の一例を示した。充電曲線では充電の末期を迎えると電位は0.4V 付近から約0.5V まで緩やかに増加している。この電位領域ではニッケル極の充電と酸素発生とが競

合して起こり、次いで0.5V近傍のフラットな電位ではすでに充電は完了し、酸素発生のみが進行している。したがって、ESCA測定用にサンプリングした試料の充電状態の数値を見積もる場合、放電開始から放電完了までの時間をニッケル極のキャパシティ100%に対応するものとした。

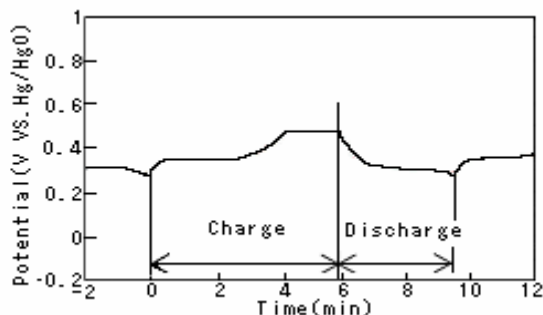


Fig.2 Charge/discharge curves on nickel hydroxide in 1M KOH at 1mA/cm²; Nickel hydroxide film was electrodeposited on Au at 20mA/cm² for 1.5min in 1M Ni(NO₃)₂ at pH6.2.

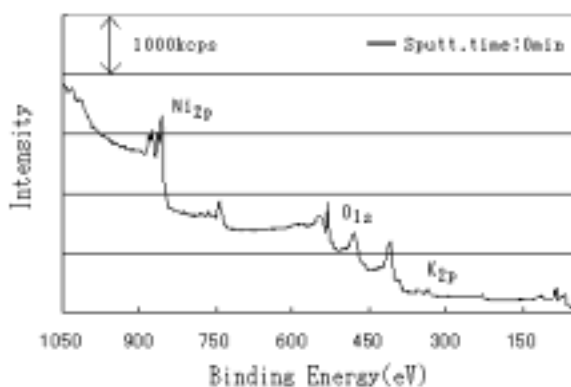


Fig.3 ESCA spectrum of Ni electrode at charging state of 100% in 1M KOH.

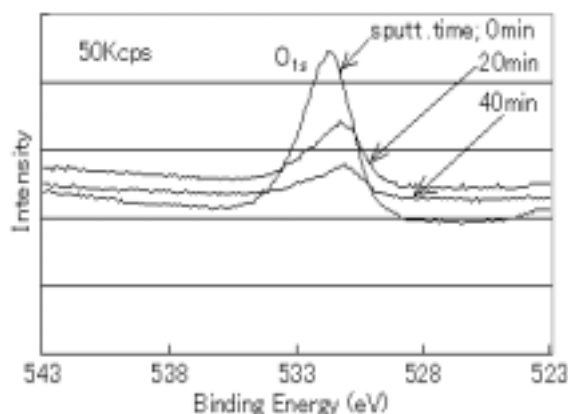


Fig.4 O_{1s} ESCA spectra of Ni electrode at charging state of 50% in 1M KOH.

Fig.3は充電状態100%のニッケル電極についてワイドスキャンにより測定したESCAスペクトルである。出現したスペクト

ルのうち、ここではNi_{2p}、O_{1s}、K_{2p}のスペクトルに注目した。これらのスペクトルはスパッタ時間によって出現位置、形状等が変化する。したがって、スパッタ時間の選択が問題となる。Fig.3にスパッタ時間を0, 20, 40分と変えて測定した50%充電状態のニッケル極のO_{1s}スペクトルを対比して示した。スパッタなしの試料表面では、スペクトル出現位置は他と比較して高エネルギー側にシフトしており、その形状も他と比べると変化している。

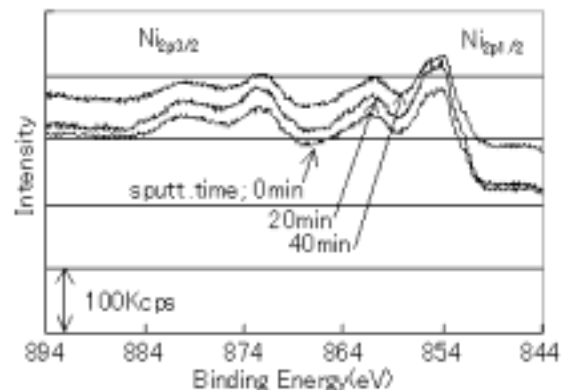


Fig.5 Ni_{2p} ESCA spectra of Ni electrode at charging state of 50% in 1M KOH.

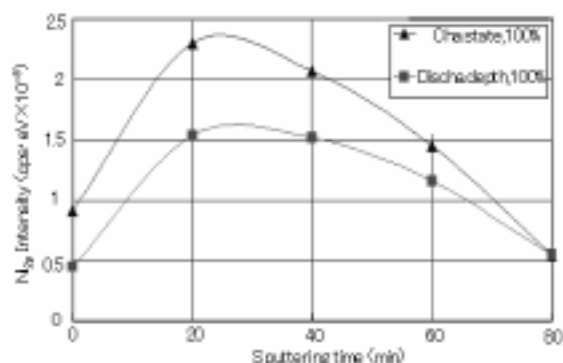


Fig.6 Relation between intensities of Ni_{2p} ESCA spectrum and sputtering time at various charging state in 1M KOH.

スパッタなしの試料については明らかに吸着酸素の影響によりものであり、スパッタ時間が20分以上になるとスペクトルの出現位置、形状は安定するようになる。Fig.5はスパッタ時間を変えてえられたNi_{2p}のスペクトルで、これは4つのピークに分離している。高エネルギー側の2つのピークはNi_{2p3/2}、低エネルギー側の2つはNi_{2p1/2}である。これらのスペクトル出現位置はスパッタ時間に対して大なる変化はないが、スペクトル強度に多少の変化が認められる。そこでこの3つのNi_{2p}のスペクトルの強度を積分し、これとスパッタ時間をプロットするとFig.6のようになる。この図は放電状態100%と放電深度100%との試料についてのスペクトル強度とスパッタ時間との関係を示した。この関係は充放電状態の差異により若干異なっているが、いずれの場合でもスパッタ時間20分でNi_{2p}のスペクトル強度は最大となり、したがって、このスパッタ時間で測定したデータ

が各元素の電子状態を最も明瞭に反映していると思われる。したがって以下に考察するにあたり,スパッタ時間 20 分で測定した ESCA スペクトルに注目することにした。

Fig.7 に製膜したままの水酸化ニッケルおよび 100%充電状態, 100%放電深度のニッケル極の O_{1s} のスペクトルを対比して示した。充電していない水酸化ニッケルの O_{1s} のスペクトルピークは 533eV で現われ左右対称の形状となっているが, 100%充電状態, 100%放電深度のニッケル極の O_{1s} スペクトルは歪んだ形状になっている。

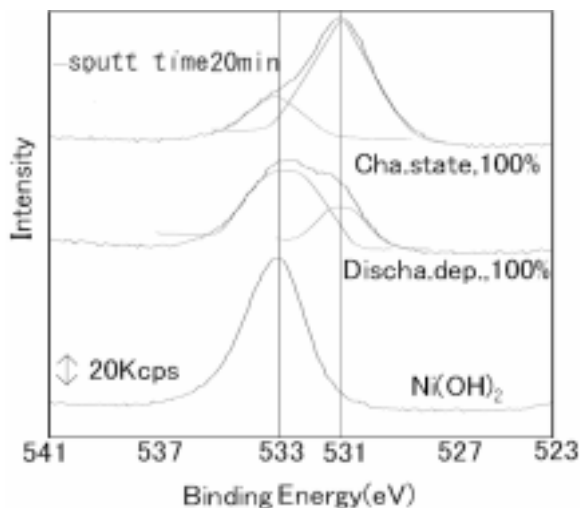


Fig.7 Analysis of O_{1s} ESCA spectra of Ni electrode at various charging states in 1M KOH.

これらの歪んだ2つのスペクトルピークを MultiPak V7.0.1 の解析ソフトを用いて分離すると, Fig.7 に示すように 533eV と 531 eV と 2 つに分離される。ここで, 明らかに 533eV のスペクトルは水酸化ニッケルの O_{1s} に由来する。したがって, 充電状態のニッケル極で出現する低エネルギー側 531eV の O_{1s} スペクトルは充放電に関与する酸素によるものと推定される。

そこで, 分離された O_{1s} スペクトルのうち, 531eV の O_{1s} スペクトル強度と 533eV のスペクトル強度との比 $I(O_{1s}(531eV))/I(O_{1s}(533eV))$ の値を求めることにした。この比は充放電に関わる酸素量を反映するものである。

この比の値を充電状態, 放電深度に対してプロットすると Fig.8 のようになる。この図には様々な濃度の水酸化カリウム溶液中で充放電したニッケル極についても併せ示した。いずれの水酸化カリウム濃度条件でも, $I(O_{1s}(531eV))/I(O_{1s}(533eV))$ 値は充電が進むに伴い増加し, 充電完了時で最大値となり, 次いで放電進行によりこの比は減少する。

また, 電解液中の水酸化カリウム濃度が増えると, この比値は全体的に増加することが判る。

Fig.9 は K_{2p} のスペクトルを示す。このスペクトルは $K_{2p1/2}$ と $K_{2p3/2}$ とに分離している。ここでは $K_{2p3/2}$ に注目し, このスペクトル強度を $K_{2p3/2}$ の感度 2.67 で除した数値と Fig.5 に示す $Ni_{2p3/2}$ のスペクトル強度を $Ni_{2p3/2}$ の感度 13.92 で除した値との比 $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ を求めた。

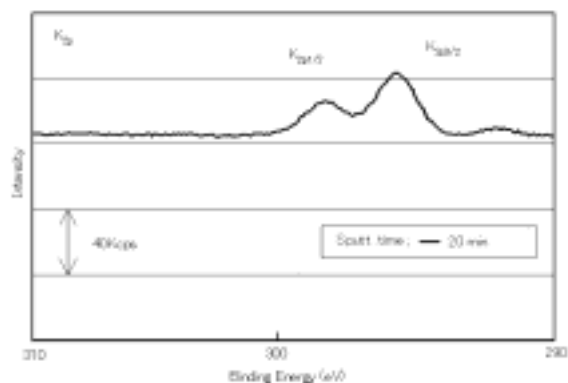


Fig.8 Plots of $I(O_{1s}(531eV))/I(O_{1s}(533eV))$ values vs. Charging/discharging state at various KOH solution.

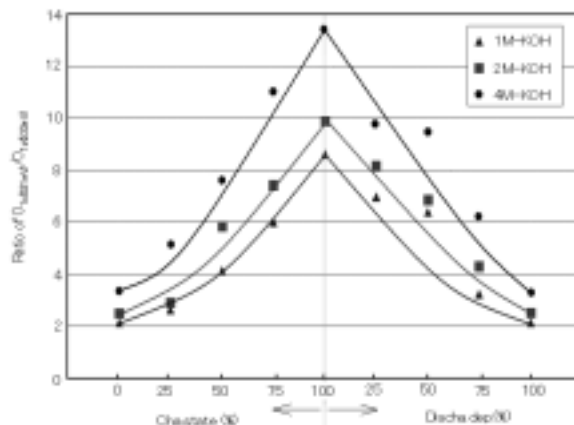


Fig.9 K_{2p} ESCA spectrum of Ni electrode at charging state of 75% in 1M KOH.

電解液の水酸化カリウム濃度条件を変えてえられた試料の各スペクトルから算出した $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値と, それぞれの充電状態, 放電深度とをプロットした結果を Fig.10 に示す。

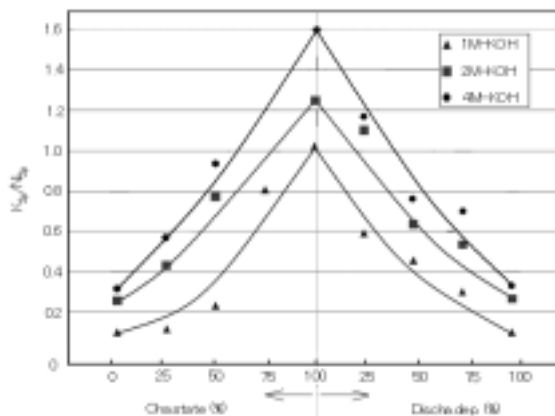


Fig.10 Plots of $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ values vs. charge/discharging state at various KOH solution.

$I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値は、Fig.7 に表した $I(O_{1s(531eV)})/I(O_{1s(533eV)})$ 値の変化と同様、充電により増加し、充電完了時で最大値を迎え、放電が進行すると減少する。また、電解液中の水酸化カリウム濃度が増えたと $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値は全体的に増加する。これらの結果から、カリウムは充放電反応に関与していることが理解される。

以上得られた結果を整理すると、次のようになる。

- (1) 電極容量は充電により増加し、充電完了時で最大値を示す。放電が始まると電極容量は急激に減少する。充電完了時での容量値は電解液中の水酸化カリウム濃度に依存し、濃度が高いほど値が大きくなる。
- (2) $I(O_{1s(531eV)})/I(O_{1s(533eV)})$ 値は充電で増加し、充電完了時で最大値となり、放電進行により減少する。また、電解液中の水酸化カリウム濃度が増えたとこの数値は増加する。
- (3) $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値は充電により増加し、充電完了時で最大値を迎え、放電により減少する。電解液中の水酸化カリウム濃度が増えたと $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値は増加する。

要約すると、電極容量およびニッケル極の充放電反応に関する酸素、カリウム量は相互に関連し、いずれも充電により増加し、放電により減少する。また、これらの量は水酸化カリウム濃度に依存する。

これらの実験結果からニッケル極の充放電反応について以下に考察する。

上記の(1)より、キャパシタンスは電極の誘電率に対応することは知られている。したがって、ニッケル極の誘電率が充電で増加し、放電で減少する現象は充電での反応活性種の水酸化ニッケルへのインターカレート、放電でのデインターカレートにより説明できると思われる。

すなわち、充電で水酸化ニッケル活物質中への反応活性種の侵入によりその結晶構造に歪みが生じ誘電率が増加する。放電では活物質からの反応活性種の離脱により構造の歪みが緩和され誘電率が減少するものと考えられる。

インターカレート、デインターカレートに関わる反応活性種について(3)よりカリウムイオンがまず考えられるが、充電状態ではニッケル極は正にチャージしているためカリウムイオンのようなカチオンの活物質結晶中への侵入は考えにくい。

むしろ、反応活性種としてアニオンを考えるべきと思われる。アニオンであるなら充電状態で正にチャージしたニッケル極への侵入は可能であるし、放電状態で負にチャージした活物質からの離脱も説明しやすい。(2)の結果より、充電で酸素が侵入、放電でその離脱の起こっていることは明らかなので、反応活性種としてカリウムと酸素からなるアニオン種、例えば KO_2^- 、

KO^- 等が考えられる。

すなわち、充電により活物質である水酸化ニッケル結晶中へ例えば KO_2^- 、 KO^- が反応活性種としてインターカレートして、そこで電荷移動が起こり KO_2^- 、 KO^- に変化する。

一方、放電過程では電荷移動により KO_2^- 、 KO^- となり活物質中結晶からデインターカレートすると考えられる。

また、電解液中の水酸化カリウム濃度が高いほど KO_2^- 、 KO^- 量が増加するため、充電時での電極容量値、 $I(O_{1s(531eV)})/I(O_{1s(533eV)})$ 値、 $I(K_{2p})/I(Ni_{2p})$ 値が大きくなるのは自明である。

4. まとめ

ニッケル極の充放電反応機構を明らかにするため、ニッケル電極の充放電における電極容量測定や様々な充放電状態でのニッケル極の ESCA スペクトルの測定を行った。

電極容量は充電により増加し、充電完了時で最大値を示し、放電が始まると電極容量は急激に減少した。この知見と併せて、様々な充放電状態のニッケル極の ESCA スペクトルを測定しこれらを解析したところ、充電では酸素とカリウムが水酸化ニッケル中に侵入し、放電でニッケル活物質中からのこれらの離脱が起こっていることが推定された。

これらを総合すると、ニッケル極の充放電反応機構は水酸化ニッケル結晶中への反応活性種 KO_2^- 、 KO^- のようなアニオンのインターカレート、デインターカレートを伴って進行するものと考えられる。

参考文献

- 1) D.Corrigan, S.Knight, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 613(1989)
- 2) H.Bartl, H.Bode, G.Sterr and J.White, *Electrochim. Acta*, **16**, 615 (1971)
- 3) J.Desilvestro, D.A.Corrigan and M.J.Weaver, *J.Phys. Chem*, **90**, 6804(1986)
- 4) 小倉弘幸, 伊藤八十四, 城上保, *電気化学*, **61**, 1310(1993)