

メモリー効果の無いニッケル水素 二次電池

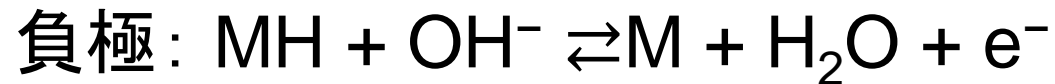
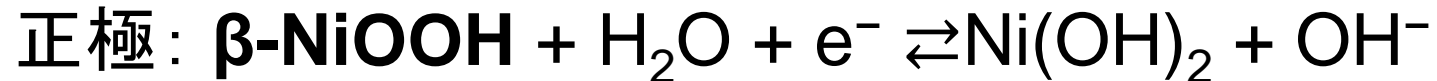
京都大学 エネルギー科学研究科
教授 八尾 健

従来技術とその問題点

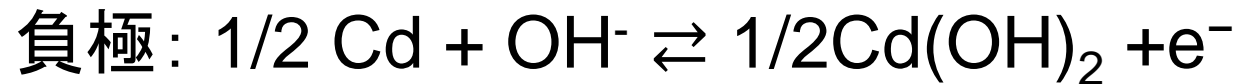
ニッケル水素電池は、高容量、大電力・大電流時の放電特性に優れる、安全性が高い、等の特長を持ち、家庭用電池からハイブリッドカーまで広く使用されている。しかしながら、これを十分に放電し切らないうちに、継ぎ足し充電すると、その次に使用したときに十分放電しきっていないのに起電力が顕著に低下する現象、いわゆるメモリー効果が発生し、幅広い応用の妨げになっていた。正極材料である β -NiOOHが充電過程において酸化されてできる γ -NiOOHがその原因物質とされている。

本研究の着眼点

ニッケル水素二次電池



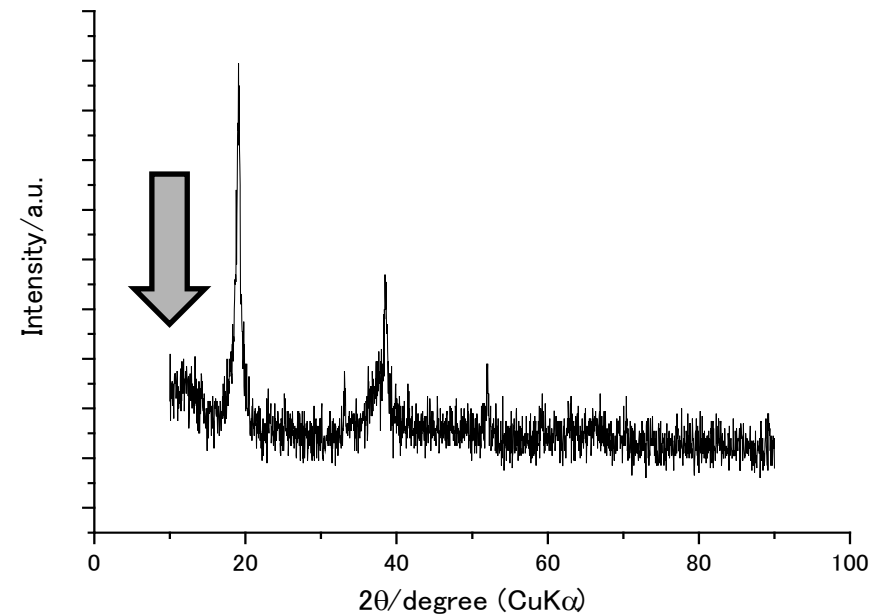
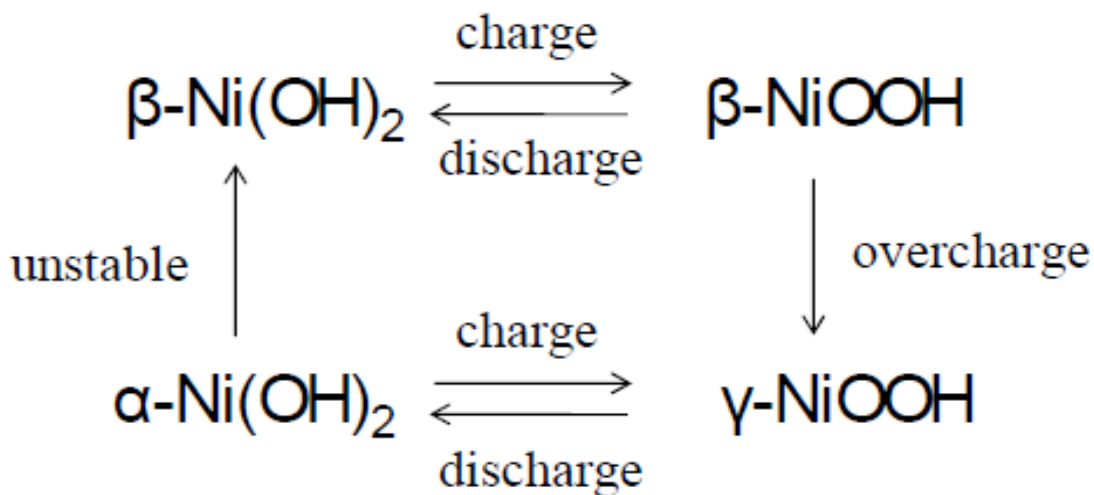
ニッケルカドミウム二次電池



両方の電池でメモリー効果が見られることから、
正極の $\beta\text{-NiOOH}$ に注目。

オキシ水酸化ニッケル

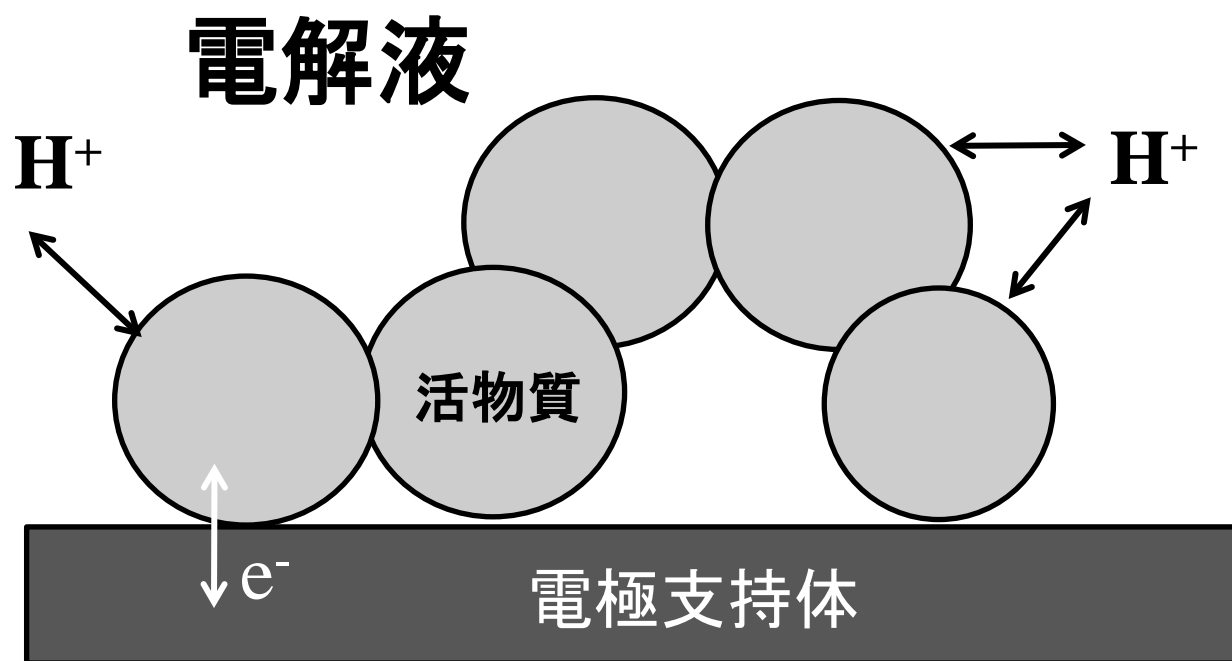
NiOOH(オキシ水酸化ニッケル)はニッケル水素二次電池の正極材料
β型とγ型の二種類が存在する



- ・β型のNiの価数は2.8~3.2、γ型は3.6~3.67と考えられている。
- ・γ型は、XRD測定において10~15°の間にピークが現れる。
- ・β型、γ型共に詳細な結晶構造は不明

電極における局部電池反応

- ① 電極は電極活物質と電極支持体の混合物
- ② 電極活物質と電極支持体は異なる化学ポテンシャルを持つ
(物質が異なるのだから)
- ③ 電池の回路が「開」になると、局部電池反応がおこる



局部電池反応の模式図

電極支持体

NiOOH(+0.52V vs S.H.E)に対して

貴な電位を持つ

- Au(+1.83V vs S.H.E)
- Pt(+1.188V vs S.H.E)

卑な電位を持つ

- Ni(-0.257V vs S.H.E)
- Ti(-1.63V vs S.H.E)

水溶液中で不活性

- カーボンコートしたNi
- カーボンコートしたTi

局部電池反応

■セル作成条件

セル：三極式ガラスセル

作用極：活物質：AB:PTFE=80:15:5 (wt%)

対極：白金板

参照極：Ag/AgCl電極(+0.22 V vs S.H.E)

電極支持体：Ni,Ti,Pt,Au,CコートしたNi,Ti

電解液：8Mの水酸化カリウム水溶液

■放電条件

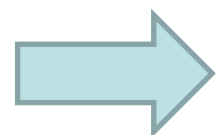
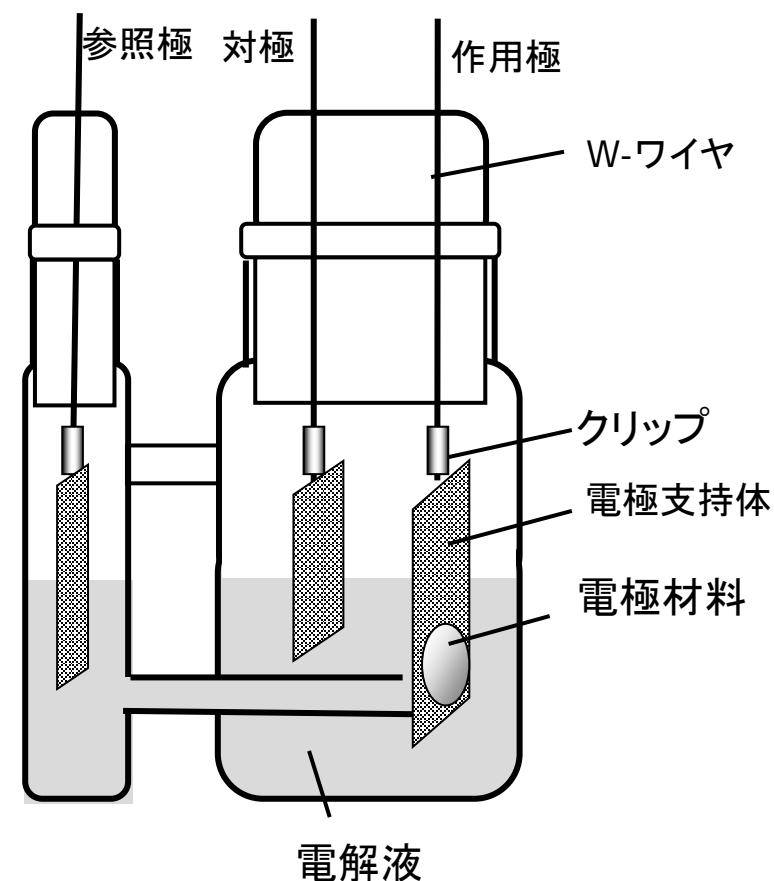
電流密度：30 mA/g

過程(1)+0.5~+0.35Vのプラトー終了まで放電

過程(2)6時間充電

過程(3)+0.5~+0.35Vのプラトー途中まで放電

過程(4)休止



X線回折測定

データについては、発表時のみ公開いたします。

メモリー効果

■セル作成条件

セル: 三極式ガラスセル

作用極: 活物質: AB: PTFE=80:15:5 (wt%)

対極: 白金板

参照極: Ag/AgCl電極 (+0.22 V vs S.H.E)

電極支持体: Ni, Ti, Pt, Au, CコートしたNi, Ti

電解液: 8Mの水酸化カリウム水溶液

■放電条件

電流密度: 30 mA/g

過程(1)+0.5~+0.35Vのプラトー終了まで放電

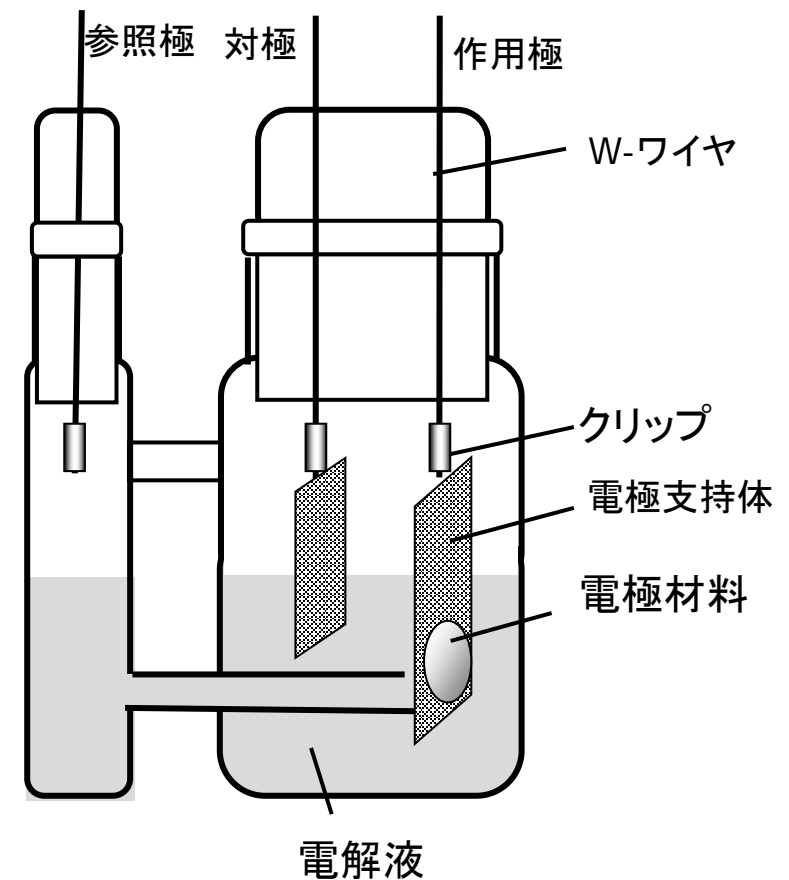
過程(2)6時間充電

過程(3)+0.5~+0.35Vのプラトー途中まで放電

過程(4)休止

過程(5)6時間充電

過程(6)+0.5~+0.35Vのプラトー終了まで放電



データについては、発表時のみ公開いたします。

結言

充放電試験、XRD測定により、異なる電極支持体を用いた場合の放電曲線およびX線回折パターンの変化とメモリー効果との関連性について調べた。

結果

○XRD測定

β -NiOOHよりも卑な電位を持つ物質を電極支持体を用いた場合には $10\sim 15^\circ$ にピークが見られ、貴な電位を持つ物質を用いた場合あるいは不活性な物質を用いた場合には $10\sim 15^\circ$ にピークは見られなかった。

○充放電

β -NiOOHより卑な電位を持つ物質を電極支持体を用いた場合にはメモリー効果が見られ、貴な電位を持つ物質を用いた場合あるいは不活性な物質を用いた場合にはメモリー効果が見られなかった。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、メモリー効果を抑制することに成功した。
- 本技術の適用により、実用に際して電池を深く放電充電することができるようになるため電池性能が向上し、実質的に単位容量当たりの電池の重量、体積、並びにコストの大幅な低減が可能となり、家庭用電池からハイブリッドカーまで、電池の適用範囲が大きく拡大する。

想定される用途

- 本技術は、高性能のニッケル水素電池並びにニッケルカドミウム電池の製造に適用される。

実用化に向けた課題

- 原理的には、放電終了後の開回路時における局部電池反応を制御すればよいので、理論的に難しいことは何もない。
- 本発明の電極は、コストも十分低く、製作も容易で、すぐに実用化が可能である。ニッケル水素電池が、メモリー効果という欠点を克服すると、リチウムイオン2次電池に劣らない用途拡大が期待される。

企業への期待

- 本技術の導入による製品の生産を希望。
- 更なる高性能化、低コスト化を目指した共同研究を希望。

お問い合わせ先

京都大学

関西TLO株式会社

執行役員 代表取締役社長 大西 晋嗣

TEL 075-753-9150

FAX 075-753-9169

e-mail ohnishi@kansai-tlo.co.jp