水酸化ニッケル電極の充放電特性に及ぼすコバルト添加の影響

小倉 弘幸*, 伊藤八十四, 城上 保

Effect of Cobalt Additives on Charge/Discharge Properties of Nickel Hydroxide Electrode

Hiroyuki OGURA*, Yasoshi ITO and Tamotsu SHIROGAMI

Received August 19, 1997 ; Accepted April 1, 1998

Effect of cobalt hydroxide addition on the electrochemical behavior of electrodeposited $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film on Au substrate during charge/discharge process in 1M-KOH soln. was investigated by measuring the i -V curves and the electrode capacitance-potential curves by a triangular voltage superimposing method. The charge/discharge behavior of a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode coated with $\text{Co}(\text{OH})_2$ was found to be different from an electrode co-deposited $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. However after being treated in a NaOH aqueous soln., this $\text{Co}(\text{OH})_2$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode provided the same charge/discharge characteristics that of the electrode co-deposited $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

1 はじめに

高圧型ニッケル-水素蓄電池の酸化ニッケル極には、電解含浸法により活物質をニッケル多孔体に含浸して製作した電極が使用されている。活物質 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に $\text{Co}(\text{OH})_2$ を添加すると放電電圧が少し低くなるものの、放電容量が増えると言われ、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 添加のものを使用されることが多い¹⁾。しかしこれまで、充放電に伴うニッケル活物質中での $\text{Co}(\text{OH})_2$ の挙動は十分に明らかにされていない。本研究では、金を下地にして電解含浸法で製膜した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜表面に、同じ方法で $\text{Co}(\text{OH})_2$ を重畳被覆させたとき、この電極は如何なる性能を示すかを調べたところ $\text{Co}(\text{OH})_2$ の付与方法により充放電の i -V 特性が大きく異なることが判った。また、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ - CoOOH ならびに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - NiOOH 電極では、活物質の充電と共に電極のキャパシタンス値 C が増大し、放電が終了すると同時に小さくなる現象が繰り返して起こる実験結果をさきに報告した²⁾。

このキャパシタンス値の電位による変化の様相は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ への $\text{Co}(\text{OH})_2$ の付与方法の相違に依存して大きく異なったのでその詳細について報告する。

2 実験方法

2.1 試験電極

供試電極には、ガラス管にエポキシ樹脂で封着した1

鈴鹿工業高等専門学校 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

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

Key words: Nickel Hydroxide Electrode, Co additives, Charge Discharge Characteristics.

mmφの金線の露出断面を下地金属として用いた。実験に先立ち、下地金属表面を#800のエメリー紙で湿式研磨した。この電極を、3%アンモニア水でpH 6.2に調整した1 M- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 中で30 μA 、40 秒間カソード分極して $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層を付与した。次いで、同様な方法で調整したpH 6.0の1 M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中で60 μA 、40 秒間のカソード分極にて $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜を重畳被覆した。なお、比較のため測定した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質は、pH 6.0の1 M- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:1 M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ =9:1の水溶液中で60 μA 、40 秒間カソード分極して製作した。また、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活物質電極はpH 6.0の1 M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中で60 μA 、40 秒間カソード分極して調製した。

2.2 i -V特性、C-V特性の測定

大面積の白金を対極に、参照電極に $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$ を使用して1 M-KOH中で15 mV/secで電位走査させながら i -V特性、C-V特性を測定した。これらの測定温度は25℃とした。 i -V特性は自作のポテンシostatを用いて、C-V特性は150 Hz、4 mV_{p-p}の三角電圧波を電位走査信号に重畳し、これに応答する交流電流からキャパシタンス成分を取込み、フィルタ回路を経由して測定した³⁾。

2.3 ESCAスペクトルの測定

活物質膜中の組成変化を調べるため、これを Ar^+ イオンでエッチングしながら、表面から深さ方向の Ni 、 Co 、 Au の光電子スペクトルをESCAで測定した。X線強度は6 KV、エッチングでの Ar^+ イオンの加速電圧は2 KVとした。試料膜は、5 mm角の金板上に上記の電極製作方法を適用して活物質を製膜した。

3 実験結果および考察

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ に $\text{Co}(\text{OH})_2$ を重畳被覆した電極ではFig. 1に示すように、 i - V 特性には3つの酸化電流ピークと、2つの還元電流ピークとが認められ、比較のため併せて示した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活物質電極の i - V 特性とは大きく異なった。

また、 C - V 特性でも電位によるキャパシタンスの変化が充放電の途中で停滞する2段の変化をすることが判った。これをFig. 2に示す $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質電極のデータと対比すると、3つの酸化電流のピークのうち負の電位に現れるAのピークが $\text{Co}(\text{OH})_2$ の酸化電流、ピークBが $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の酸化電流ピーク、正電位側のピークCが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の酸化電流と判定できる。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ に $\text{Co}(\text{OH})_2$ を重畳被覆すると、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の酸化ピークCの電流は小さくなり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の酸化ピークBの電流が増えている。一方、放電では負側の電位にオキシ水酸化コバルトの還元によるブロードな電流ピークDが独立して認められ、正電位側にオキシ水酸化ニッケルの還元と酸化状態の $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の還元電流とが重なって認められる(E)。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に $\text{Co}(\text{OH})_2$ を重畳被覆した電極につき、充放電を繰り返し200回サイクル目の i - V 特性、 C - V 特性を求めると、Fig. 3に示すように充電では $\text{Co}(\text{OH})_2$ の酸化電流はほとんど認められなくなる。また、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の酸化電流もより小さくなり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の酸化電流が

増えていることが認められる。さらに、放電ではオキシ水酸化ニッケルの還元と酸化状態の $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の重畳した還元電流のピーク幅が広がり、僅かではあるが電位が負側にシフトし、放電容量の低下していることが認められる。

一方、充放電を繰り返すとキャパシタンス変化は実線で示すようにFig. 2の $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質のデータとほぼ一致した。このことから、活物質の表面の $\text{Co}(\text{OH})_2$ は内部に向かうにつれ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質が増加しているものと推定される。しかしながら、活物質内部には依然として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が残存し、放電過程が円滑に進行しないように推定される。

ところで、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 析出後に一旦1M-NaOH溶液中で充放電成処理した上に $\text{Co}(\text{OH})_2$ を重畳被覆した電極を製作した。この電極ではFig. 4に示す i - V 特性に見られるように、酸化電流ピークは1本しかなく、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の酸化より少し負の電位の処にある。また、還元電流のピークも1本で、オキシ水酸化ニッケルの還元電位よりやや負の電位にあるが、その放電容量は元の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活物質電極と変わらない。 C - V 特性では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極の酸化還元と比較してキャパシタンス変化が負の電位側に起こっており、しかも中央で曲がりくねって2段に分かれている。

これをFig. 2と対比すると、下段の現れる電位は $\text{Co}(\text{OH})_2$ の酸化還元の電位に一致しており、また上段の変化は $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ 共析活物質の電位域と一致している。

Fig. 1 i - V , C - V curves on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode by coating the surface with $\text{Co}(\text{OH})_2$ in 1M-KOH soln.

Fig. 2 i - V , C - V curves on $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, and co-deposited $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ active materials in 1M-KOH soln.

Fig.3 Comparison of i-V, C-V curves on Ni(OH)₂ coated with Co(OH)₂ at the first and 200th cycle charge/discharge in 1M-KOH soln.

Fig.4 Characteristics of Ni(OH)₂ coated with Co(OH)₂ in 1M-KOH soln.; the electrode was previously treated by electrochemical process in 1M-NaOH soln.

このように、1 M-NaOH溶液中中で充放電化成処理したNi(OH)₂にCo(OH)₂を重畳被覆した電極の充放電の主プロセスはNi(OH)₂・Co(OH)₂共析活物質の酸化還元と推定される。また、この方法によって製作した活物質の放電容量は、Ni(OH)₂活物質のものほとんど変わらないと判定できる。さらに、この電極を1 M-KOH溶液中中で繰り返し充放電し、200回目の電極のi-V特性、C-V特性を測定したところFig. 5の特性がえられた。この電位によるキャパシタンス変化はFig. 2に示したNi(OH)₂・Co(OH)₂共析活物質電極のデータと一致し、活物質表面は共析活物質層で覆われていることを示唆するが、i-V特性は初期のものほとんど変わらないことが示される。すなわち、Ni(OH)₂の上にCo(OH)₂を重畳被覆する際、Ni(OH)₂析出後に1 M-NaOH中で電気化学的に化成処理を行ってからCo(OH)₂層を付与させると劣化の少ない、特性の良い電極がえられると推定される。しかし、重畳被覆するCo(OH)₂量が多過ぎると電極性能は当然大きく劣化する。Ni(OH)₂上へのCo(OH)₂被覆条件を60 μ A, 80 秒間として、およそ倍量のCo(OH)₂を重畳被覆した電極は、Fig. 6の点線で示したデータのように、i-V特性では酸化、還元電流ともそのピーク域が幅広く広がり、しかもC-V特性はCo(OH)₂電極の特性と一致した。すなわち、電極表面がCo(OH)₂層で覆われていることが推測される。

Fig.5 i-V, C-V curves on the pre-treated Ni(OH)₂ coated with Co(OH)₂ electrode at the time of finishing the 200th cycle of charge/discharge.

Fig.6 i-V, C-V curves on the pre-treated Ni(OH)₂ coated with excess amount of Co(OH)₂ after finishing the 200th cycle of charge/discharge.

この条件で製作した電極を充放電し、10回目に充電したときの活物質のESCAスペクトルをFig. 7に示す。表面にはCoリッチな層が存在し、約0.05 μmの深さからCoとNiとの共存した層が現れ、さらに内側にNiリッチな層が認められ、2 μm程度の深さで金下地が見えるようになる。これより、表面はCo(OH)₂層が形成されており、その内側にNi(OH)₂・Co(OH)₂共析活物質層があり、下地金属に近い側にNi(OH)₂層があると推定される。

4 おわりに

Ni(OH)₂にCo(OH)₂を付与させた活物質は、その付与方法により充放電挙動の異なることが明らかとなった。

Ni(OH)₂を形成した上に直ちにCo(OH)₂を重畳被覆した活物質では、i-V特性でCo(OH)₂の充電、Ni(OH)₂・Co(OH)₂

Fig.7 ESCA spectra of Co(OH)₂-coated Ni(OH)₂ at charged state.

共析活物質の充電およびNi(OH)₂の充電による3本の電流ピークがそれぞれ観測された。放電では、オキシ水酸化コバルトの放電電流ピークおよび酸化状態のNi(OH)₂・Co(OH)₂共析活物質とオキシ水酸化ニッケルとが重なった放電電流ピークとの2本が認められた。Ni(OH)₂を形成し、これを1 M-NaOH溶液中で充放電化成処理した後にCo(OH)₂を重畳被覆した活物質層ではi-V特性やC-V特性はNi(OH)₂・Co(OH)₂共析活物質の特性と同等となり、さらに充放電を繰り返しても、i-V特性の変化が僅少であることを確認した。

文 献

- 1) P. Benson, G. W. D. Briggs and W. F. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, 9, 275 (1964).
- 2) 小倉弘幸, 城上 保, 電気化学, 64, 149 (1996).
- 3) 小倉弘幸, 伊藤八十四, 城上 保, 電気化学, 61, 1310 (1993).