

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05654

研究課題名(和文) ニッケル系二次電池の急速充放電特性を最大化する正極ナノ構造体の創製

研究課題名(英文) Synthesis of nanostructured cathode materials to achieve maximum performance at high-rate charge/discharge of nickel-based secondary battery

研究代表者

酒井 剛 (Sakai, Go)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：40284567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケル系二次電池の正極材料として用いられる 型水酸化ニッケルは、結晶構造及びナノレベルの粒子形態を制御することにより、急速充放電時の性能を向上できる可能性がある。本研究では、まず、Mg置換試料の酸化還元反応が円滑に進行することを明らかにし、充放電容量が約10%増加することを明らかにした。さらに、異種元素による置換効果を詳細に検討し、Cu置換系とMn置換系で層状構造の層間距離に対応するピークが2つに分裂する現象を新たに見出し、この層間構造の変化が充放電特性に大きく影響することを明らかにした。さらに、亜鉛Znで置換すると、熱的に安定な 型構造が合成でき容量増加が見込めることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ニッケル系二次電池の正極材料として用いられる 型水酸化ニッケルは、その構造及び特性を異種元素置換によって制御できることを明らかにしてきた。特に層状構造を有する 型水酸化ニッケルの層間距離の変化についていくつかの重要な知見を得た。これらの知見は、エネルギーの高効率利用の観点から重要であり、特に、大容量の充放電設備として、メンテナンスフリーで一次エネルギーからの電気を利用することを想定するとその学術的意義と社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical characteristics of nickel hydroxide (Ni(OH)₂) used as cathode material for nickel-based secondary batteries can be improved by controlling crystal structure as well as nano-sized structure especially for higher-charge/discharge rate. In the present study, partial substitution of nickel ion (Ni²⁺) by Mg enhanced reduction oxidation rate of cathode material, and the capacity of the material was improved by 10% compared with normal nickel hydroxide. Moreover, it was found that the partial substitution of octahedral sites of nickel (Ni²⁺) by copper (Cu⁺ or Cu²⁺) or Manganese (Mn²⁺) creates at least two types of interlayer spacing structure. It was also found that the charge/discharge characteristics depends on these structural characteristics. The additional partial substitution by zinc (Zn) proceeds the formation of thermally stable alpha-type structure results in increment of capacity.

研究分野：無機材料化学、電気化学

キーワード：水酸化ニッケル 正極材料 二次電池

1. 研究開始当初の背景

ニッケル系二次電池は、リチウムイオン二次電池と比べて容量は劣るものの、発火しないなど安全面で優れており、中小規模での蓄電に適している。そのため、自然エネルギーを活用した太陽光発電などと組み合わせた蓄電設備としての活用が求められている。自然エネルギーからの不安定な発電に対応し、さらに電気自動車等への急速充電に用いるには、ニッケル系二次電池の正極材料である水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の急速充放電特性の向上が材料開発の鍵となる。ただし、急速充放電特性の向上について、正極材料のナノ構造に依存する要因が、申請者らの研究によって示される以前は明らかにされていなかったため、制御の観点からアプローチした研究例はほとんどない。

一方、我々はこれまで、ニッケル系二次電池の正極材料のナノ構造制御に取り組み[1-4]、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える高比表面積水酸化ニッケルが合成できること、水熱処理によってナノ構造制御が可能であり、ナノシートからヘキサゴナルプレートまで幅広い形態の制御が可能であることを明らかにするとともに、それらのナノ構造体の合成方法を確立している。また、これらの材料の充放電特性（正極特性）は、水酸化ニッケルの比表面積およびナノ構造に大きく依存することを明らかにしており、高比表面積化は、高速充放電では放電率が急激に低下するため適さないことや、また逆に、ヘキサゴナルプレート構造は比表面積が小さくなるものの、高速充放電時に放電容量がほとんど低下せず、高速充放電に適していることを見出している。特に、ヘキサゴナルプレート状水酸化ニッケルの放電特性は、比表面積および粒子のアスペクト比 (c/a) に強く依存する。

これらの研究成果から、層状の結晶構造を有する水酸化ニッケルの高速充放電に適した粒子形態は、層間のプロトンの移動距離が短く、表面反応サイトが多い構造であり、 a 軸方向の結晶成長が抑えられ、 c 軸方向に結晶成長したアスペクト比 (c/a) が大きな六角柱状シリンダー型ではないかと推定できる。さらに、層状構造を有する水酸化ニッケルの層間でのプロトンの移動が充放電特性に大きく影響するため、層状構造が制御可能か、特に異種元素の置換によって層間距離を制御できるかについて検討が必要であった。

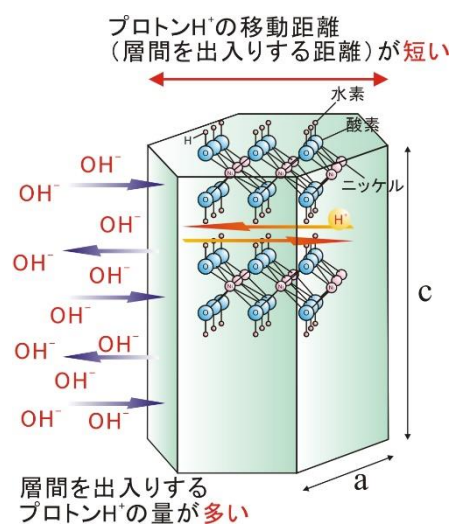


図 申請者が提案している結晶構造に基づく水酸化ニッケルの充放電モデルと本研究で目指す構造形態

2. 研究の目的

本研究では、アスペクト比が大きな六角柱状シリンダー型水酸化ニッケルのナノ構造体の合成方法を確立し、正極特性、特に急速充放電に適したナノ構造体および電池特性の向上に求められるナノ構造特性を明らかにする。また、 β 型水酸化ニッケルは、層状構造を有しており、層間のプロトンが移動することに伴うニッケルの価数変化によって充放電が可能となる。そのため、 β 型水酸化ニッケルの層間距離を制御できれば、充放電特性を向上できる可能性がある。我々は、水酸化ニッケルの構造及び特性を異種元素置換によって制御できることを明らかにしてきた実績を基に、さらに新たな構造の創製に取り組んだ。

3. 研究の方法

初年度（令和元年度）は、高アスペクト比を有する水酸化ニッケルヘキサゴナルシリンダー創製のための、溶媒（分散媒）、添加物、および調製条件の探索を中心に、X線回折法による結晶構造解析、比表面積・細孔容積・細孔分布等の物性評価および赤外分光法（IR）による物性評価を行う。令和2年度以降は継続して材料の合成を行うとともに、異種元素置換によって水酸化ニッケルの構造及び特性を制御できることを明らかにしてき

た実績を基に、さらに新たな構造の創製に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 水酸化ニッケルのナノ構造制御

これまで申請者は、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積値が得られる水酸化ニッケルの新規合成方法を確立し、合成した水酸化ニッケルを水熱処理することによってシート状構造を有するナノ構造体が得られることを明らかにしている (図1) [1]。また、水熱処理条件を制御することで、水酸化ニッケル結晶の基本ユニットである六角板状構造が発達したヘキサゴナルプレート粒子が合成できることも明らかにしている (図2) [2]。さらに、水熱処理時の分散媒 (溶媒) を工夫することで、*c* 軸方向に結晶成長したヘキサゴナルブロック体が合成できることを報告している (図3)。合成した各ナノ構造体の電気化学特性を詳細に調べたところ、ヘキサゴナルプレートは比表面積が小さく放電容量自体も低い (図4) に示すように、 0.2C レート (5 時間充放電) の充放電特性での放電率、 77.4% に対し、 3C レート (20 分間充放電) の急速充放電でも 75% の放電率を示しており、高速充放電に適した性能を発揮する構造形態であると考えられる。

水酸化ニッケルの結晶構造は、図5の構造モデルに示すように、六方晶 (ヘキサゴナル) の CdI_2 型結晶構造であり、その側面で電解液との反応に伴い生成消失するプロトンが水酸化ニッケルの層状構造の相間を移動することにより酸化還元反応すなわち充放電反応が進行すると考えられる。申請者が提案している結晶構造に基づく充放電モデルによれば、六角柱状構造の側面を大きくできれば、表面反応場が増加するため反応が進行しやすく、急速充放電に対応できる。次に、六角形の辺の長さを短くできれば、プロトンの拡散距離を短くできるため、高速充放電特性が向上すると考えられる。つまり、アスペクト比 (*cla*) が大きな六角柱状シリンダー型水酸化ニッケルのナノ構造体が高速充放電用正極材料として適しているのではないかと推察される。

本研究では、ある程度のシリンダー状構造の合成に成功したもののまだまだ改良の余地がある。

(2) 異種元素置換による層間距離の制御

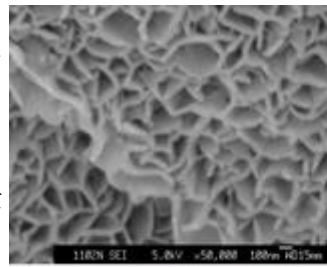


図1 水酸化ニッケルナノシートのSEM像

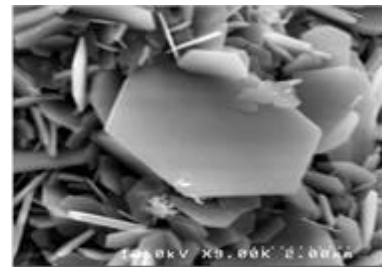


図2 水酸化ニッケルヘキサゴナルプレートのSEM像

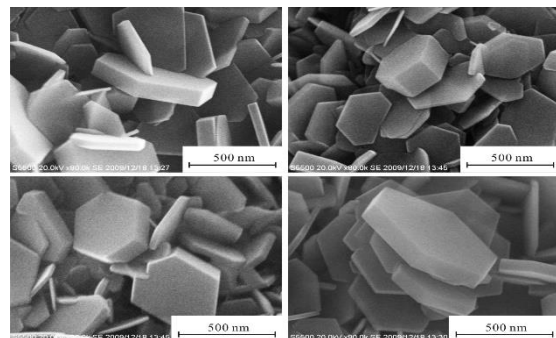


図3 溶媒処理で合成した水酸化ニッケルのヘキサゴナルブロック体

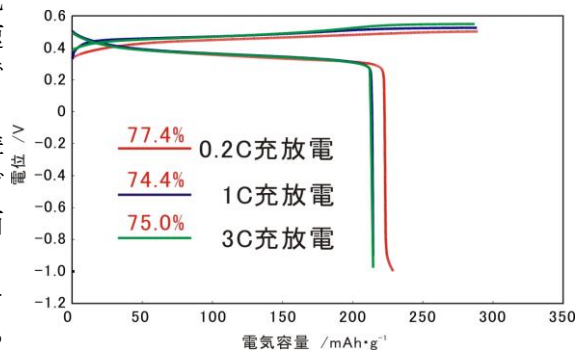


図4 ヘキサゴナル構造体水酸化ニッケルの充放電特性

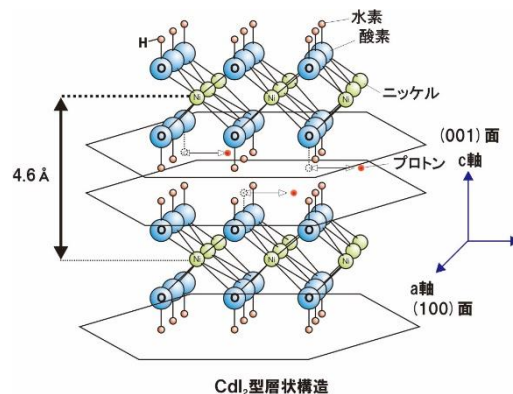


図5 水酸化ニッケルの結晶構造と層間におけるプロトンの移動

① 銅置換水酸化ニッケルの構造解析

一般に、水酸化ニッケルへの異元素置換は、 α 型生成を目指す場合、見かけ上ニッケルが

III価をとることから、III価以上の元素、例えばアルミニウムなどが選択される。一方、 β 型構造の安定化等の場合は、価数変化しづらいII価で異なる配位数を示す元素、例えば、亜鉛などが用いられる。これらの一般的な考え方に基づくと、I価あるいはII価をとり、複雑な配位数を示す銅(Cu)は、置換元素として最も敬遠される元素であり、実際、ほとんど報告例はない。さらに、銅(Cu)はI価とII価の酸化還元電位が近いため、0価、I価、II価の不均化反応を起こしやすく、ダニエル電池のような典型的なII価のみを用いる場合以外は、電位が変動しやすいことから、電池材料には用いられないことが常識になっている。これに対し、我々は、低価数のI価を取り、ニッケルとは異なる配位数を示す銅(Cu)が水酸化ニッケルに取り込まれる場合、電荷のバランスと配位数から考えて、最も影響を受けるのが層状構造の層間距離ではないかとの仮説をたて、その実証を試みた。図6に銅置換水酸化ニッケルのXRDパターンを示す。無置換では典型的な β 型水酸化ニッケルのピークパターンを示すのに対し、銅(Cu)を置換すると、層間距離を示す(001)面ピークのみが置換量の増加に伴って二つに分裂していくことがわかった。また、このピークは銅の置換割合が1%と非常に少ない場合でも確認された。このように、極微量の銅(Cu)

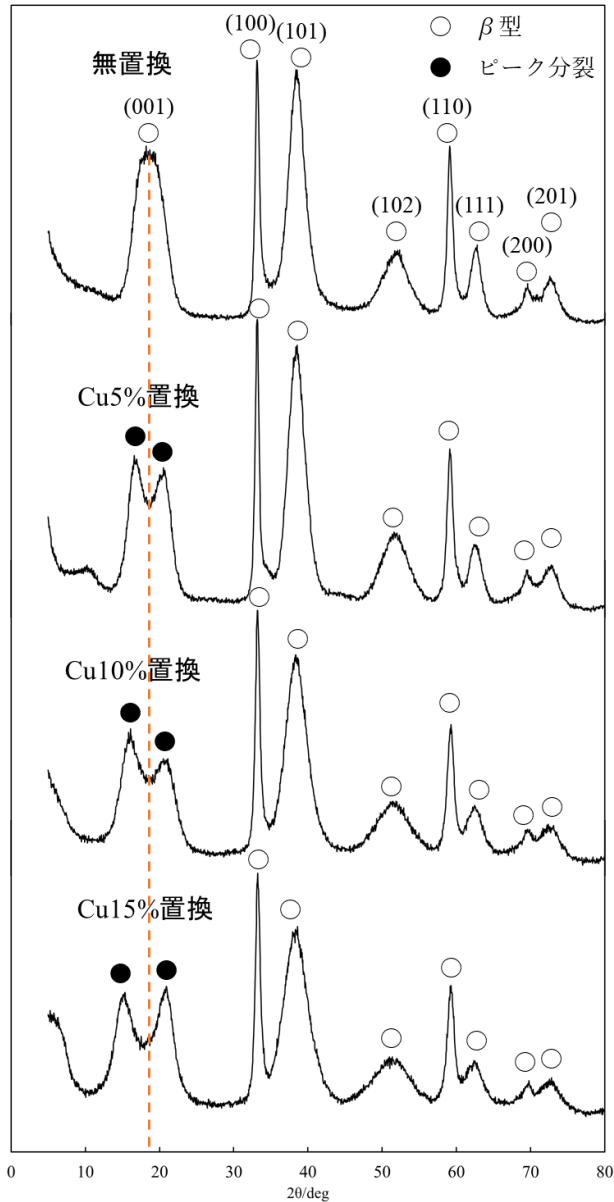


図6 銅置換水酸化ニッケルのXRDパターン

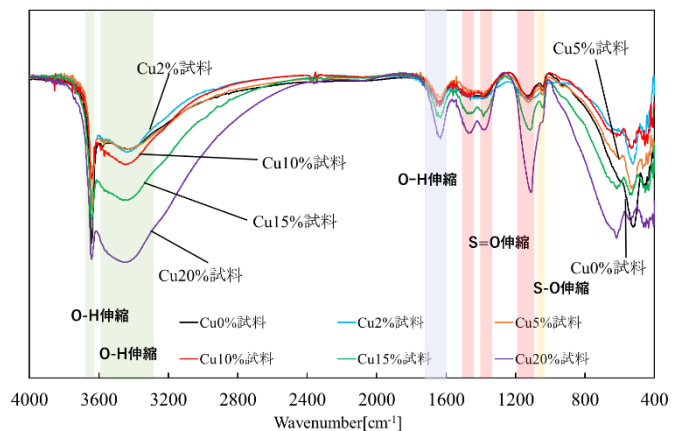


図7 銅置換水酸化ニッケルのIRスペクトル

置換により、明確な構造変化が現れたことから、我々の仮説はかなり確度が高いと考えられた。そこで、これらの試料について赤外分光法(IR)により非対称振動、ラマン分光法により対称振動のスペクトル測定を行ない、構造解析を試みた。

図 7 に銅置換水酸化ニッケルの IR スペクトルを示す。銅の置換量にかかわらず、水由来の $3600\sim 3200[\text{cm}^{-1}]$ 、 $1640[\text{cm}^{-1}]$ と、水酸化ニッケル由来の $3640[\text{cm}^{-1}]$ に O-H 伸縮振動に帰属されるピークが見られた。また、 $\sim 1470[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\sim 1360[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\sim 1110[\text{cm}^{-1}]$ および、 $\sim 1045[\text{cm}^{-1}]$ に材料塩である硫酸基由来と考えられるピークが確認された。しかし、金属元素との結合を示す低波長に現れるピーク ($800\sim 400[\text{cm}^{-1}]$) は重なり合っており解析が困難であった。図 8 にニッケルと銅の水酸化物および、銅置換水酸化ニッケルの IR スペクトルを比較して示す。水酸化ニッケルは、Ni-OH の OH 伸縮振動と考えられるピークが $3640[\text{cm}^{-1}]$ に観察され、銅置換水酸化ニッケルでもそのピークは一致した。一方、水酸化銅の Cu-OH に帰属すると考えられるピークは、① $3565[\text{cm}^{-1}]$ と② $3330[\text{cm}^{-1}]$ に見られるが、銅置換水酸化ニッケルにはそのピークは観察されなかった。このことから、置換された銅は、配位子として水酸基を有していない状態であることがわかった。ラマンスペクトルについて検討したところ、銅の置換量に伴って蛍光の影響を強く受け、スペクトルが確認しづらくなっていたものの、いずれも同じ位置にピークが確認できた。すなわち、水酸化ニッケル由来の① $3686[\text{cm}^{-1}]$ 、② $3578[\text{cm}^{-1}]$ 、③ $447[\text{cm}^{-1}]$ 、④ $310[\text{cm}^{-1}]$ のピークが観察された。このうち、②、③、④のピークは水酸化銅のピーク位置と近いものの、完全には一致せず、 $3291[\text{cm}^{-1}]$ のピークが銅置換試料には確認できなかったことから、置換した銅には水酸基が配位しておらず、さらに酸化銅のピークと一致するピークも存在しなかったことから、Cu-OH、Cu=O などとして存在している可能性は低いと考えられる。しかし、今回測定に用いた水酸化銅は、熱的に不安定なゲル状のものを結晶化しており、銅の水酸基は状態によって構造が異なる可能性もあるため、更に検討が必要である。

② 他元素置換系

Mn 置換系では、XRD のピーク分裂現象は見られるものの、Cu 置換系とは異なり、 α 型構造に近づく傾向にあることがわかった。さらに、Cu 置換系および Mn 置換系での知見を基に、ニッケルとは配位数の異なる亜鉛 Zn を置換すると、通常は熱的にも構造的にも不安定なアルファ型構造が優先的に成長し、その後の熱処理でも構造変化しないことを見出し、正極容量を 1.5 倍にできる α 型構造の安定化および選択的合成に資する合成条件を明らかにした。

また、異種元素置換した水酸化ニッケルの電子導電性を向上させるため、還元剤を含む溶媒熱処理条件でニッケルの一部を部分還元し、一部を金属化できることを明らかにした。

むすび

ニッケル系二次電池の正極材料として用いられる β 型水酸化ニッケルは、結晶構造及びナノレベルの粒子形態を制御することにより、急速充放電時の性能を向上できる可能性がある。本研究では、まず、Mg 置換試料の酸化還元反応が円滑に進行することを明らかにし、充放電容量が約 10% 増加することを明らかにした。さらに、異種元素による置換効果を詳細に検討し、Cu 置換系と Mn 置換系で層状構造の層間距離に対応するピークが 2 つに分裂する現象を新たに見出し、この層間構造の変化が充放電特性に大きく影響することを明らかにした。さらに、亜鉛 Zn で置換すると、熱的に安定な α 型構造が合成でき容量増加が見込めることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 酒井 剛、松永直樹、奥山勇治
2. 発表標題 ニッケル系二次電池用正極材料の形状制御と特性への影響
3. 学会等名 2019年度日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 正極材料および二次電池	発明者 酒井 剛、古村堯大	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-189717	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------