

論文

メカニカルグラインディング(MG)処理したNiOの特性評価

井上佐知男^{*}, 阿部孝之^{**}, 渡辺国昭^{**}

^{*}富山大学大学院理工学研究科

^{**}富山大学水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

XRD and Electrochemical Measurements of NiO Prepared by Mechanical Grinding (MG)

Sachio Inoue^{*}, Takayuki Abe^{**}, Kuniaki Watanabe^{**}

^{*}Faculty of Science and Engineering, Toyama University

^{**}Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received November 6, 2002; Accepted December 20, 2002)

Abstract

Atomization, crystallinity, and electrochemical characteristics of powdery NiO treated by mechanical grinding (MG) were examined. XRD analysis and TEM observations showed that MG generated rapid atomization of NiO particles in the initial stage of treatment up to 20 h and further MG resulted in gentle atomization. Electrochemical measurements showed that the specific capacitance of treated NiO increased with increase in MG time. After 190 h of MG treatment, the specific capacitance was *ca.* 62 F/g, about 30-times greater than that of an untreated sample. This increment is probably due to the increase in the specific surface area of NiO powder owing to the atomization caused by MG treatment.

1. 緒言

近年、環境問題が世界的に重要な問題となっている。その1つの解決策として、特に環境負荷の大きい自動車のゼロエミッションビークル(ZEV)化がある。現在の電気自動車やハイブリット電気自動車のエネルギーデバイスは二次電池(ニッケル水素電池)が使われているが、二次電池では急加速時や減速時のエネルギー回生において電池の充放電速度が追従しない問題点がある。一方、将来のZEV動力源として期待されている燃料電池(特に固体高分子型)では、急加速に対応したエネルギー供給は十分であるもの

の、瞬時のエネルギー回生には適さず、新たなデバイスが必要とされている。その候補として、最近 2 種類の大容量キャパシタが注目されている。その 1 つは界面二重層を利用した電気二重層キャパシタであり⁽¹⁻⁵⁾、他方は固体表面及び内部のRedox反応を利用した電気化学キャパシタである。後者の代表的な電極材料としてRuO₂が知られている。Ruは多原子価を有する元素であり、電荷を電極材料内に蓄電させるには有利な材料である。RuO₂単結晶の静電容量は 290F/gと報告されているが、特殊な調整法で作製したRuO₂ (アモルファス、水和物、薄膜、等) は更に大きな静電容量を有することが報告されている^(6,8,9)。しかし工業化を考える上で、特殊な方法によって調製されたRuO₂ではなく、市販のRuO₂粉体試料の利用が望ましい。

最近、我々は市販のRuO₂粉体をメカニカルグラインディング (MG) 処理をすることで静電容量が約 1.7 約 130 F/gと大幅に増加することを報告している⁽¹⁶⁾。しかしながらRuO₂は高価な材料であり、実用化に向けて大きな欠点である。そこで本研究では、比較的安価な材料であるNiOに注目し、市販のNiO粉体をMG処理して静電容量の大幅な増大を目指した。

2. 実験方法

NiO には市販(関東化学製)の粉体を用い、遊星型ボールミル(FRITSCH 製 puluerusette 5)による MG 処理を行った。ボールミルの使用条件は、26 mm(内径)×27 mm(高さ)のCr製容器の中に試料 4 g と直径 4 mm の Cr 製ボール 30 個を入れ、回転数 350 rpm で行った。所定時間 MG 処理した試料の結晶構造及び粒子サイズは粉末 X 線回折装置(XRD , PHILIPS 製 PW1825/00)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定した。

MG 法で調製した NiO 試料の電気化学特性を以下の手順で測定した。まず Pt 板(10×10 mm)を濃硝酸液中 120 分浸漬後、蒸留水で洗浄、更に 80 ° で 3 時間乾燥した。乾燥した Pt 板上に MG 処理した試料とポリテトラフルオロエチレン(PTFE、5 wt %)を混合したものに n-メチルピロリジノン数を数滴滴下して調製したペースト状試料を約 0.5 mg 塗布し、60 ° で 3 時間乾燥し電極を作製した。この電極を作用極として対極に Pt、参照極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いた三極系でサイクリックボルタメトリー(CV)を用いて静電容量の変化を検討した。なお、測定溶液には 1 M KOH 溶液を用いた。

3. 結果と考察

図 1 には MG 処理前試料 (以後 MG-0h と略記する) と MG 処理 190 時間後試料 (MG-190h) の XRD パターンを示した。どちらのパターンにも NiO の岩塩型構造に対応する (111) (200) (220) ピークが $2\theta = 37.3^\circ, 43.4^\circ, 62.9^\circ$ に観測された。図 1 の縦軸に注目すると、MG 処理により、(200) ピーク強度が 14048 count/sec (MG-0h) から 2760 count/sec (MG-190h) へと、その他のピークも同様に大幅に減少している。更に各ピークの半値幅が明らかに大きくなっていることがわかる。しかしながら、各ピ

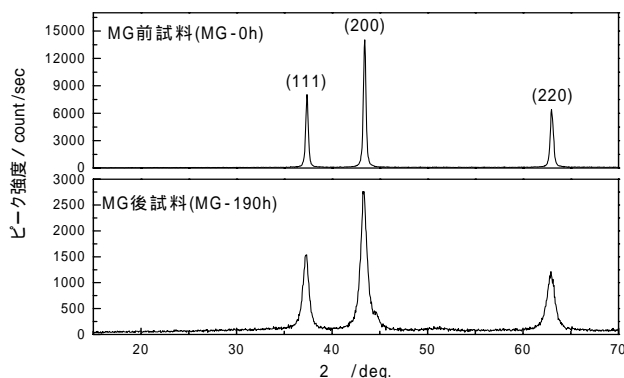


図1. MG前後でのNiO試料のXRDパターン

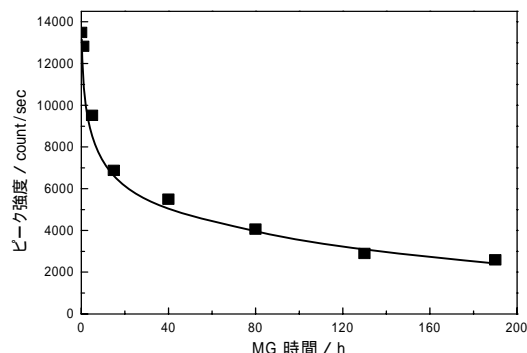
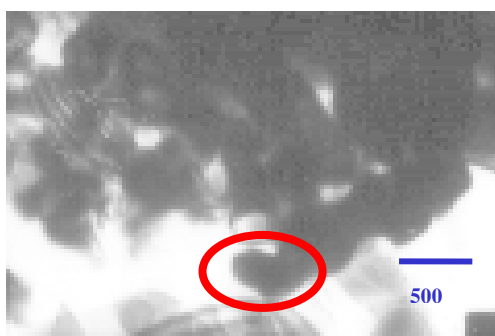


図2. MG時間による(200)ピーク強度の変化

ークの 2 には変化が認められなかった。ここで最強線である(200)ピークの強度を結晶度の指標として、MG 処理時間との関係を示したのが図 2 である。図より MG 処理時間とともにピーク強度が減少していることが分かり、その減少は MG 処理初期(~ 15 時間) に顕著であった。

以上の結果から、NiO は MG 処理により微粒子化すると考えられ、その微粒子化は初期に著しく進行すると推測できる。このことを確認するために MG-0h 試料と MG-190h 試料の電子顕微鏡(TEM の明視野)観察を行った(図 3)。図 3(a)で示した MG-0h 試料の TEM 像において、楕円で囲んだ粒子のサイズは 244×416 、(b)に示した MG-190h 試料の楕円で囲んだ部分の粒子サイズは 66×109 であった。これより微粒子化が起きていることが確認できた。

次に調製した NiO の電気化学挙動について検討した。図 4 の実線は (MG-190h) を Pt 板上に薄く塗布した電極の 1 N KOH 中における CV を示した。なお、点線は Pt 板のみの CV である。図より、調製試料を塗布した電極の CV は明らかに Pt 電極のみの CV と比べ容量電流が大きいことが分かる。これは(1)式に示した NiO のレドックス挙動に起因している。



(a) MG-0h 試料の TEM 像



(b) MG-90h 試料の TEM 像

図 3. 明視野での TEM 観察

ここで塗布電極のCVとPt電極のCVの差から見積もられたMG-190h試料の静電容量は約 62 F/gであった。なお、MG-190h試料で得られたCVはゾルゲル法によって作製されたNiO電極のCVと同様の形状をしていた⁽¹⁵⁾。これは異なる2つの調製方法でも、同様な酸化物キャパシタの挙動を示すことを表している。

同様な手法で各調製試料の静電容量をCVから見積もり、MG処理時間に対してプロットした結果を図5で示した。なお、既に図2で示したMG時間と(200)ピーク強度の関係も図中に合せて示している。(参照) 図より静電容量のMG時間

依存性はピーク強度のそれに対して鏡像関係になっていることが分かる。具体的にはNiO試料の静電容量はMG処理時間20hまで急激に増加し、20h以降の緩やかなピーク強度の減少領域では静電容量も緩やかな増加になっている。この結果より、NiO試料の静電容量増大はNiO試料の微粒子化により起きていると結論できる。つまり(1)式に示した反応は主にNiO試料の表面(固液界面)で進行していることを意味している。なお、今回検討したMG-190h試料(最長時間MG処理した試料)の静電容量は未処理試料(2 F/g)に比べて約30倍と大幅に増大した。

4. 結論

本研究から、市販のNiO粉体はMG処理により、 244×416 (未処理試料) から 66×109 (190h処理試料)へと微粒子化した。この微粒子化によりNiOの静電容量は約30倍増大した。

MG処理法は市販のキャパシタ粉体材料の簡便な高容量化に適用できると考えられる。

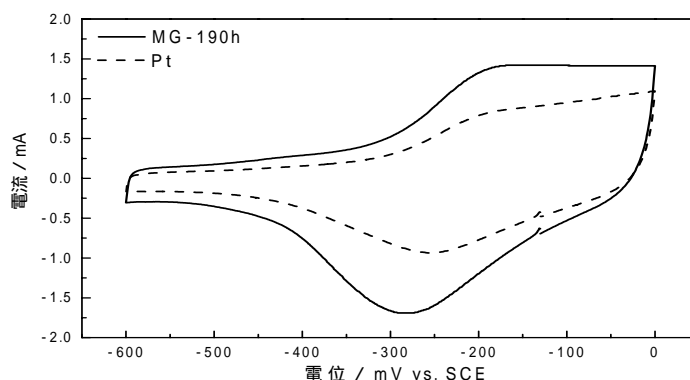


図4. Pt電極とNiO(MG-190 h, 0.6 mg)のCV

掃引速度 = 20 mV/sec
1 M KOH, Pt: 10 × 10 mm

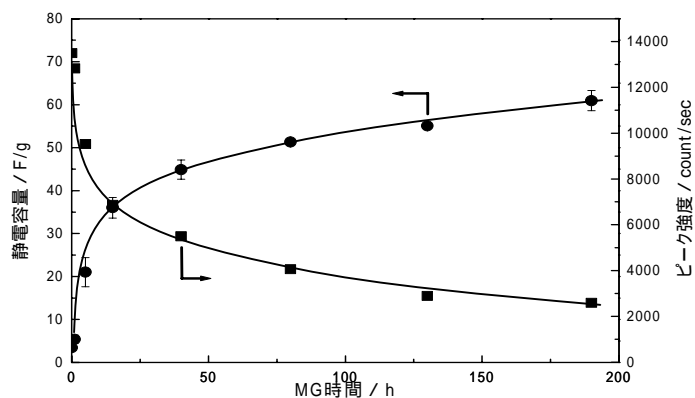


図5. MG処理によるピーク強度変化と静電容量変化の関係

■ (200)ピーク強度 ● CVから算出した静電容量

5 . 参考文献

- (1) D. Qu, H. Shi, *J. Power Sources*, **74**, 99-107 (1998).
- (2) S. Sarangapani, et al., *J. Power Sources*, **29**, 355-364 (1990).
- (3) W. G. Pell, B. E. Conway, N. Marincic, *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 9-21 (2000).
- (4) A. K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohanan, *Current Science*, **79**, 1656-1661 (2000).
- (5) S. Nomoto, et al., *10th International Meeting on Lithium Batteries, Abstr.*, (2000).
- (6) T. R. Jow and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49-52 (1998).
- (7) Y. Murakami, et al., *Journal of Alloys and Compound*, **239**, 111-113 (1996).
- (8) J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699-2703 (1995).
- (9) J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699-2703 (1995).
- (10) J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6-L8 (1995).
- (11) W T Lim, K R Cho, C H Lee, *Thin Solid Films*, **348**, 56-62 (1999).
- (12) T Liu, W. G. Pell and B. E. Conway, *Electrochimica Acta*, **42**, 3541-3552 (1997).
- (13) Li-Jian Meng, M. P. dos Santos, *Thin Solid Film*, **375**, 29-32 (2000).
- (14) Y. Murakami, M. Ito, H. Kaji, Y. Takasu, *Applied Surface Science*, **121/122**, 314-318 (1997).
- (15) K-C. Liu and M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124 (1996).
- (16) T. Abe, S. Inoue, K. Watanabe, *J. Alloys Comp.*, in press, (2002).