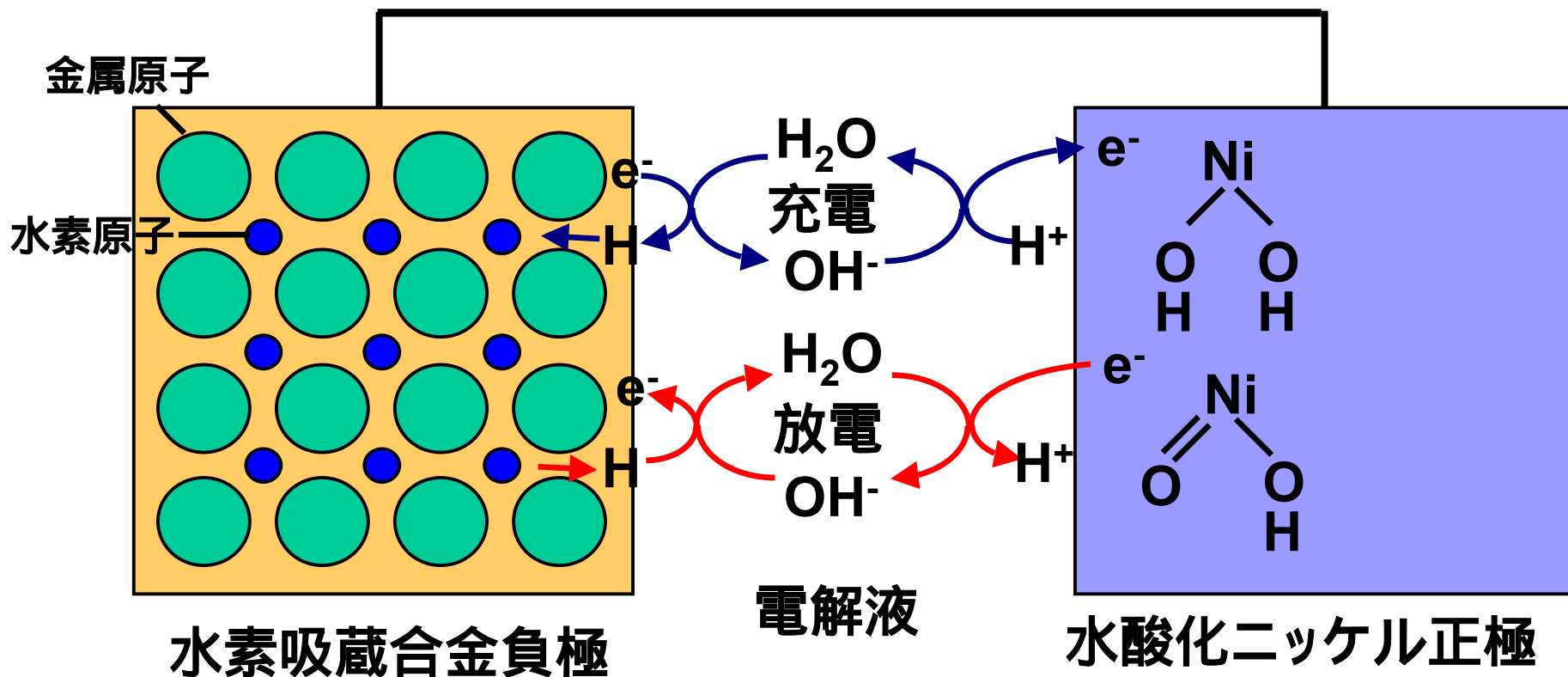


ニッケル水素電池の高容量化 - La-Mg-Ni系合金の元素置換による 局所構造の解明 -

尾崎 哲也

(株)ジーエス・ユアサ コーポレーション

ニッケル水素電池の充放電反応



ニッケル水素電池の負極活物質

現行材料: AB₅ 系水素吸蔵合金

AB₅

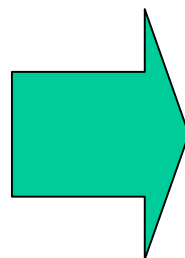
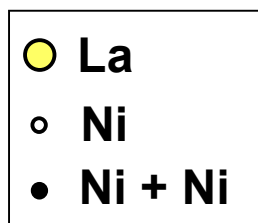
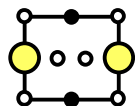
La, Pr, Nd, etc.

Ni, Co, Mn, Al, etc.

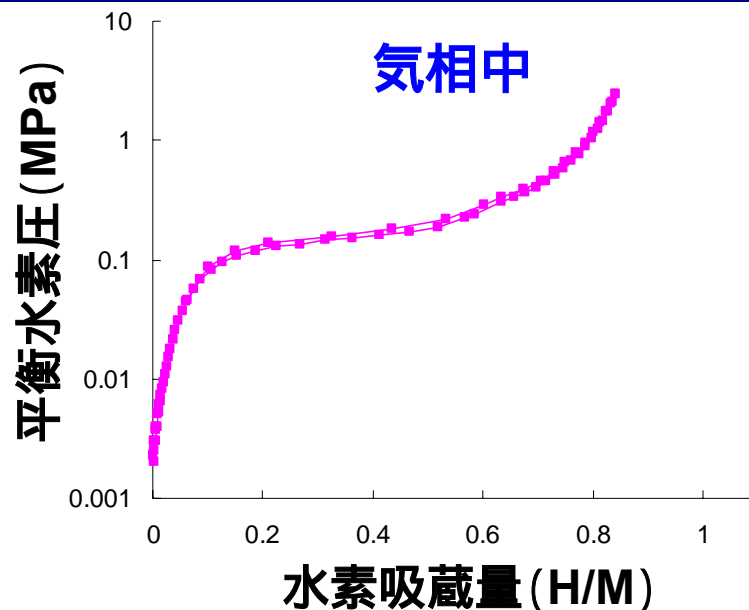
希土類元素

(水素との親和性低い)

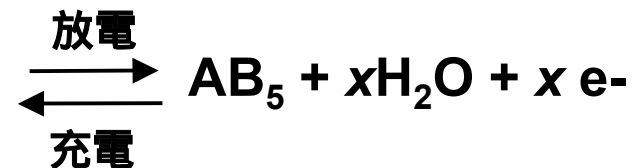
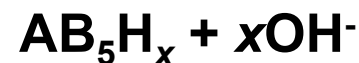
(水素との親和性高い)



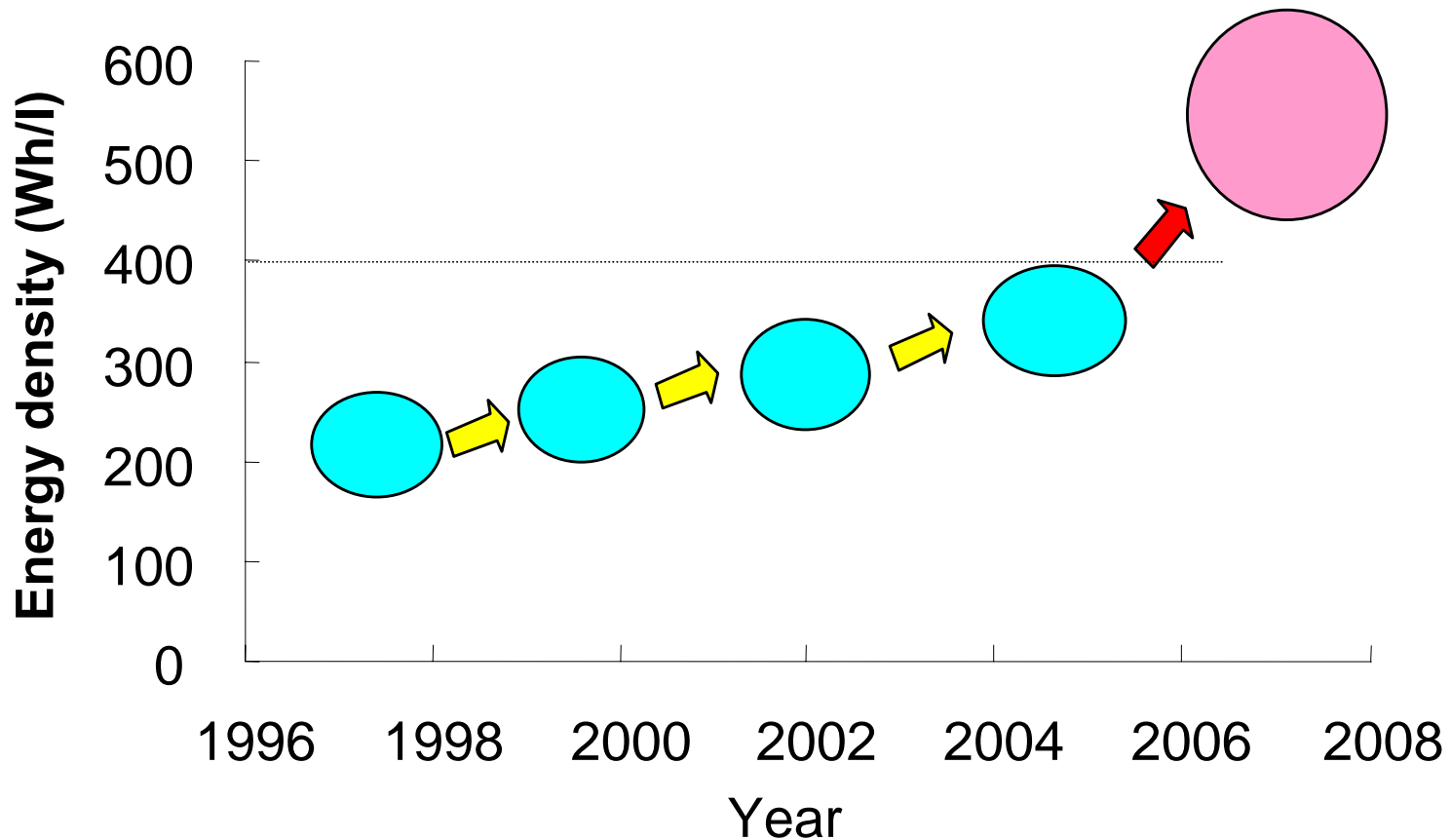
可逆的な
水素吸蔵が
可能に



アルカリ電解液中



AAサイズ(単3形)ニッケル水素電池のエネルギー密度の変遷

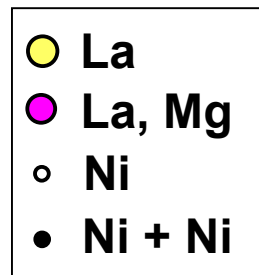
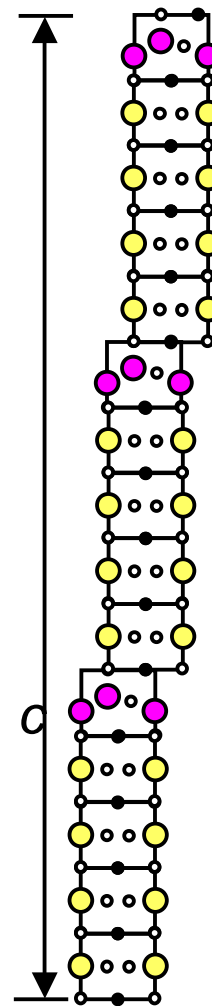
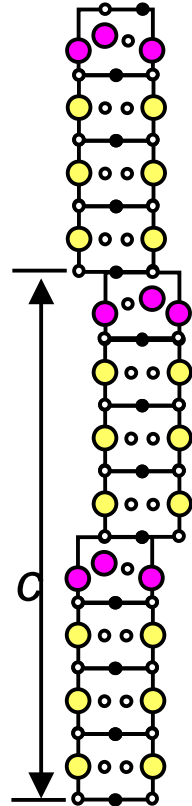
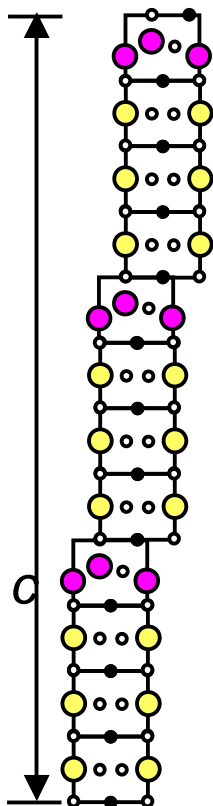
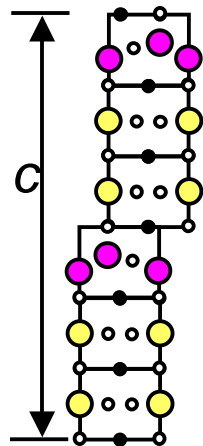
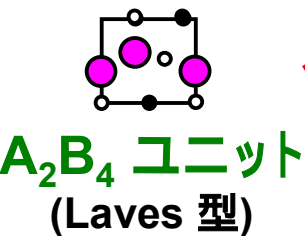
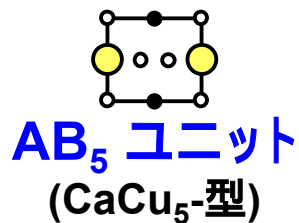


AB₅系実用合金の容量: すでにLaNi₅の理論容量(372 mAh/g)の約 85%以上

さらなる高エネルギー密度化には新規高容量合金系の探索が必要

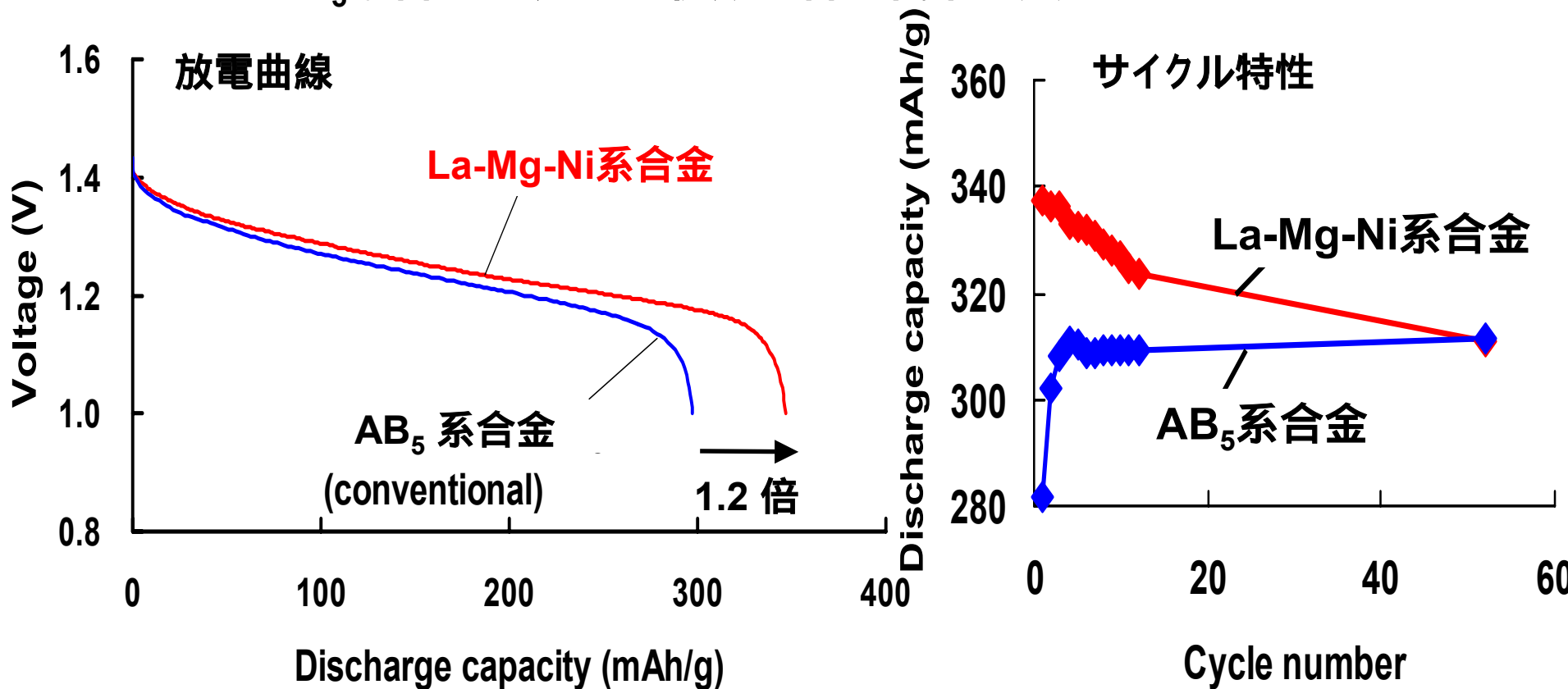
La-Mg-Ni系水素吸蔵合金

- ・Kadir, Sakaiらにより1997年に初めて報告
- ・種々の積層構造
- ・組成: $AB_{3.0}-AB_{4.0}$ (A:La, Mg, B:Ni)
- ・1-2 wt.% の水素吸蔵容量



La-Mg-Ni 系合金の電極特性

- ・従来 AB_5 合金の約1.2倍の高い放電容量
- ・ AB_5 系合金にくらべて初期の容量低下が大きい



M. Kanemoto et al., ECS 208th Meeting, Abstract number 852, Los Angeles (2005).

T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Takeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Alloys Compds.*, **446-447**, 620 (2007).

本研究の目的

La-Mg-Ni系水素吸蔵合金

LaやNiの一部を異種元素で置換することにより
電極特性(最大放電容量, 充放電特性)が大きく変化



放射光X線測定による局所構造解析

置換元素の局所構造・電極特性への影響を考察
高容量でサイクル特性にすぐれる組成の決定

実験方法

合金作製: 高周波誘導溶解 熱処理 (900-1000°C)

キャラクタリゼーション

・放射光X線測定 (SPring8 BL19B2 ビームライン)

{ **XRD** (波長: 0.7Å または 0.75Å)
→ **Rietveld 解析** (解析ソフト: RIETAN-2000)

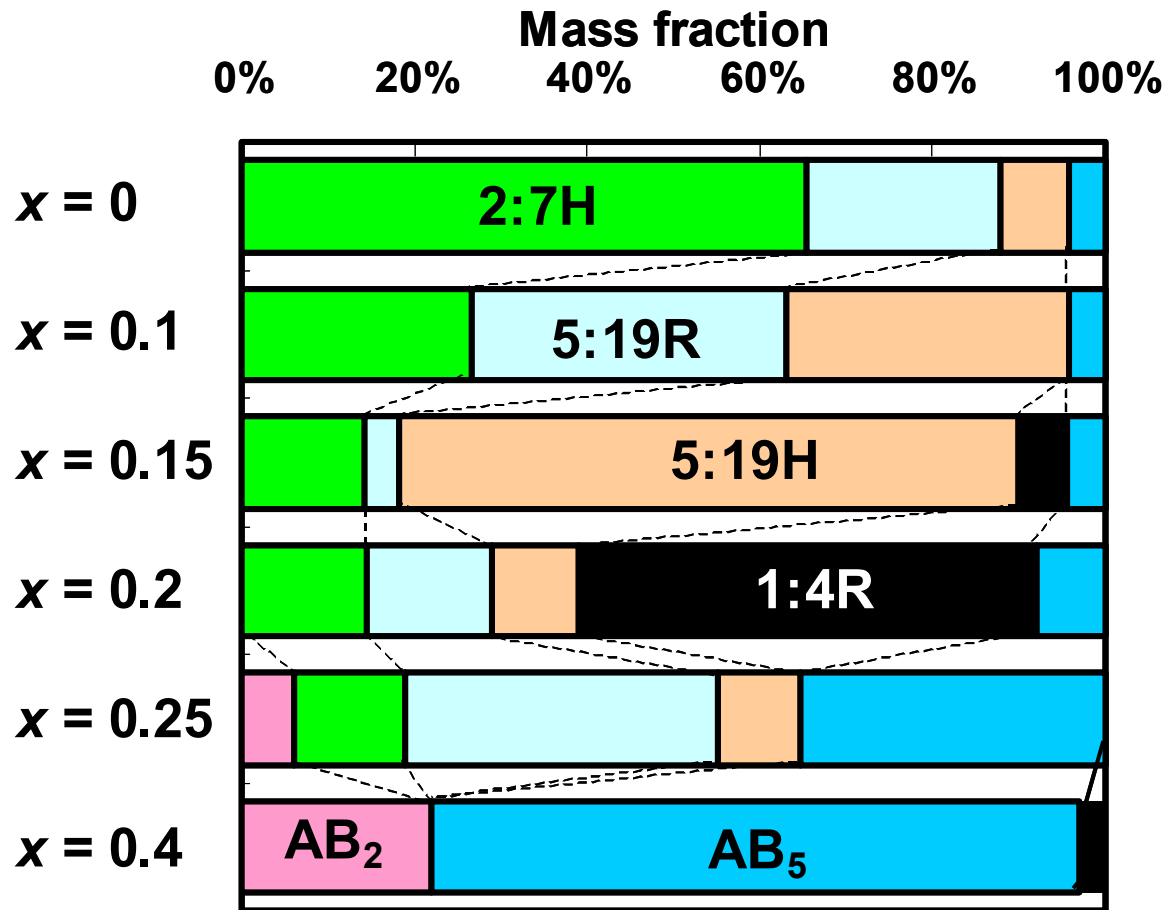
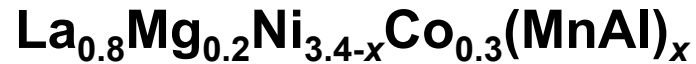
{ **XAFS** (透過法)

・元素分布 (EPMA)

・水素吸蔵特性 (ジーベルツ型装置)

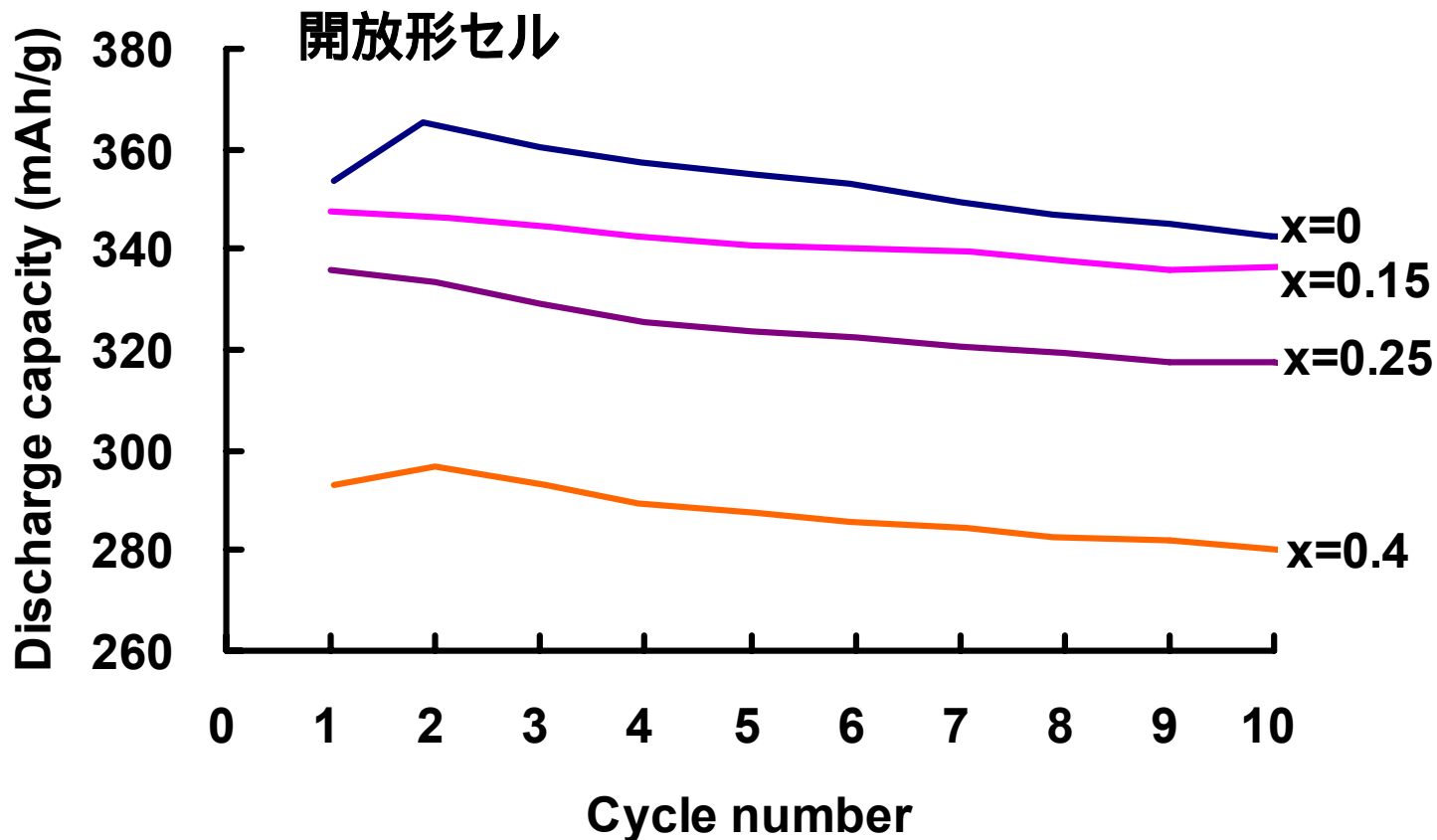
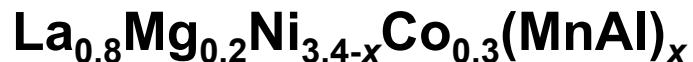
・電気化学特性 (開放形セル)

Mn,Al量の異なるLa-Mg-Ni系合金の相構造



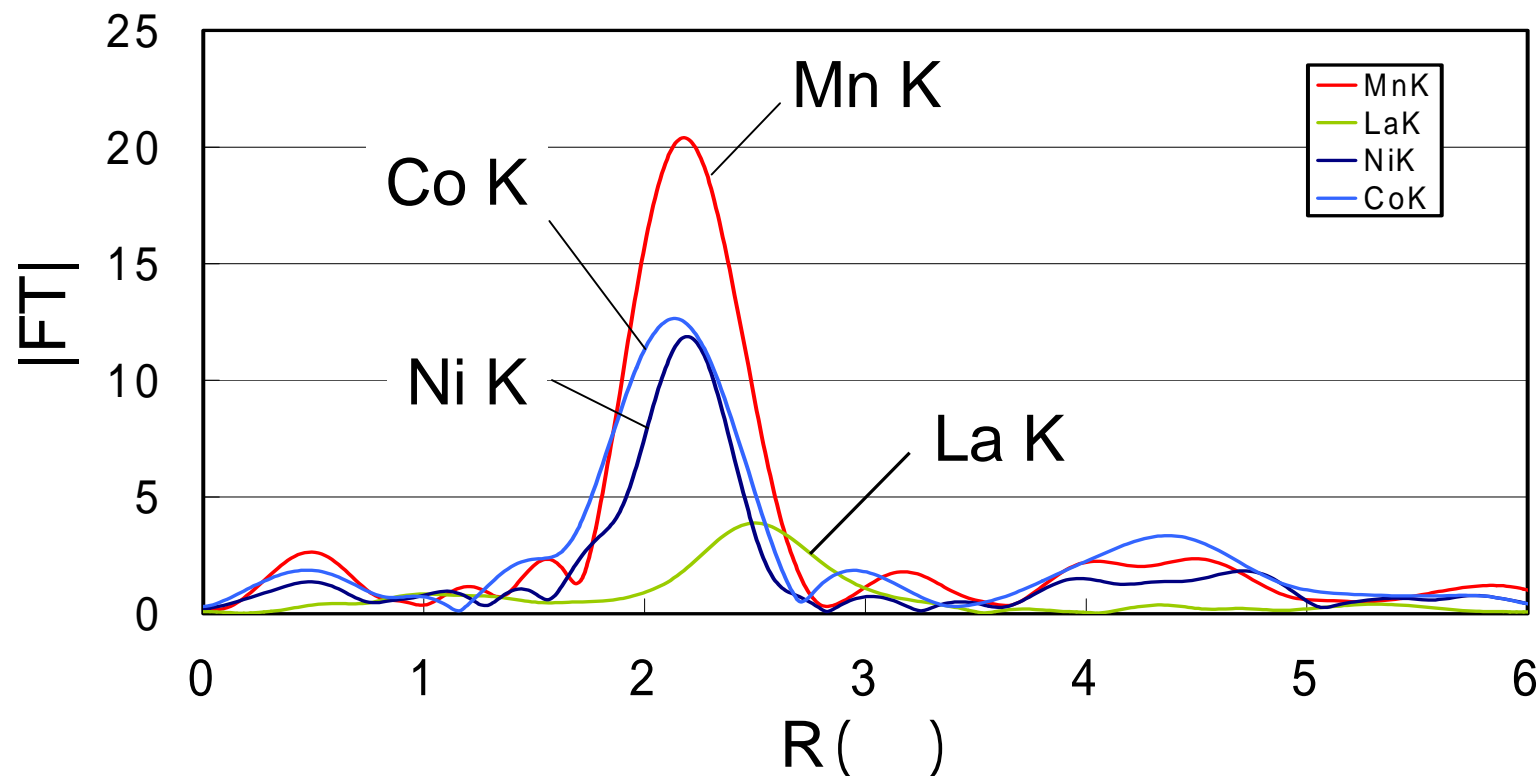
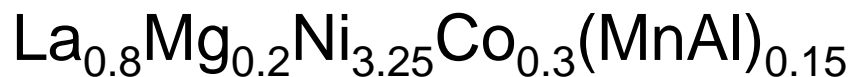
x = 0.15, 0.2のときに5:19H, 1:4R相の割合が増加

Mn,Al量の異なるLa-Mg-Ni系合金の初期サイクル特性



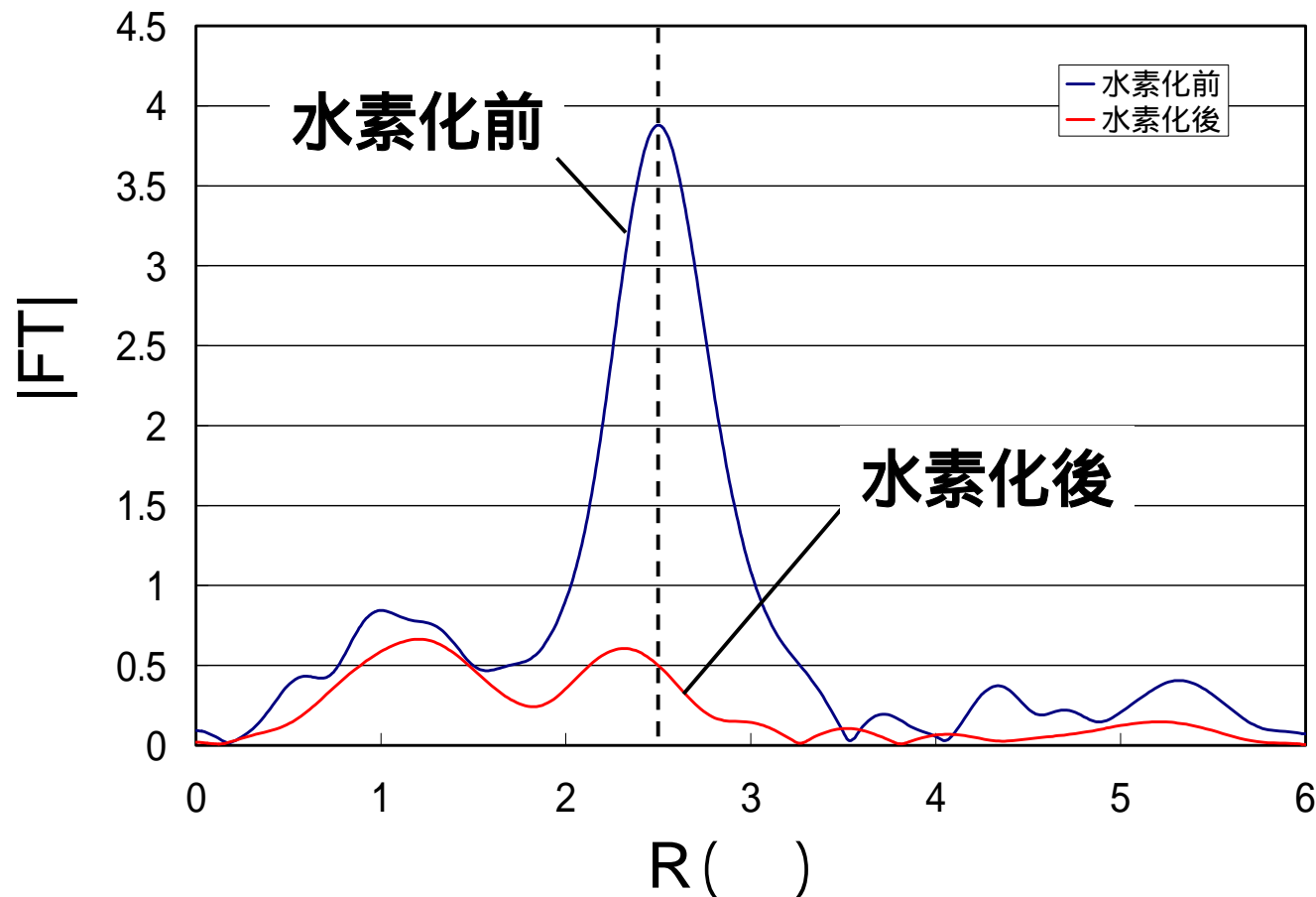
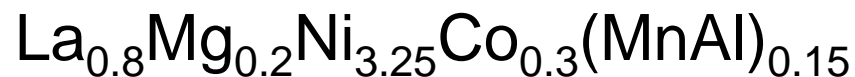
5:19H相主相のx = 0.15の合金が高容量かつ良好な初期サイクル推移

Mn,La,Ni,Coの局所構造比較



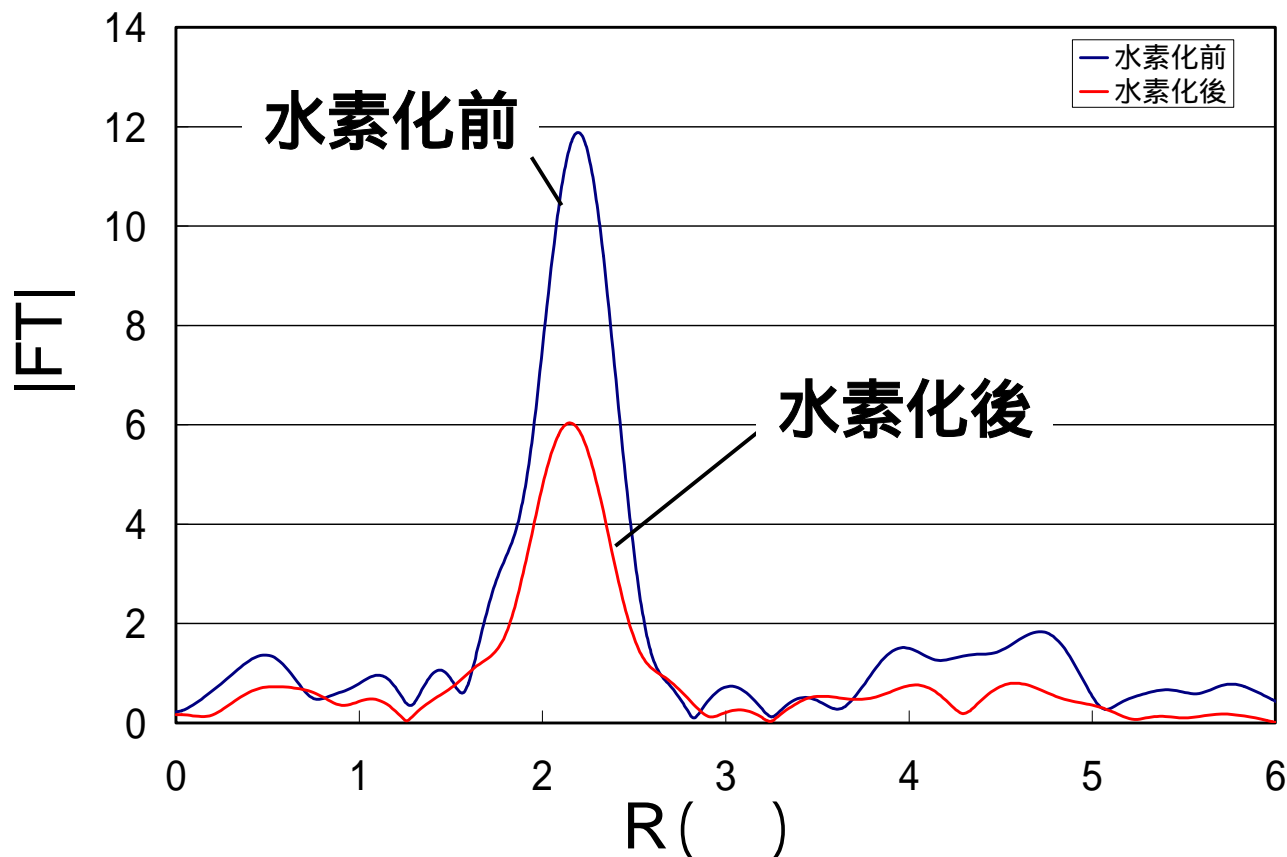
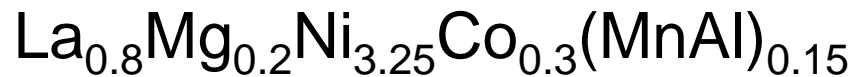
Mnの第一近接距離は、LaよりNiやCoの方に近い
Mnは、NiやCoのサイトに入っていると推定される。

水素吸蔵前後のLa 周囲の局所構造変化



水素化後に構造が壊れている。

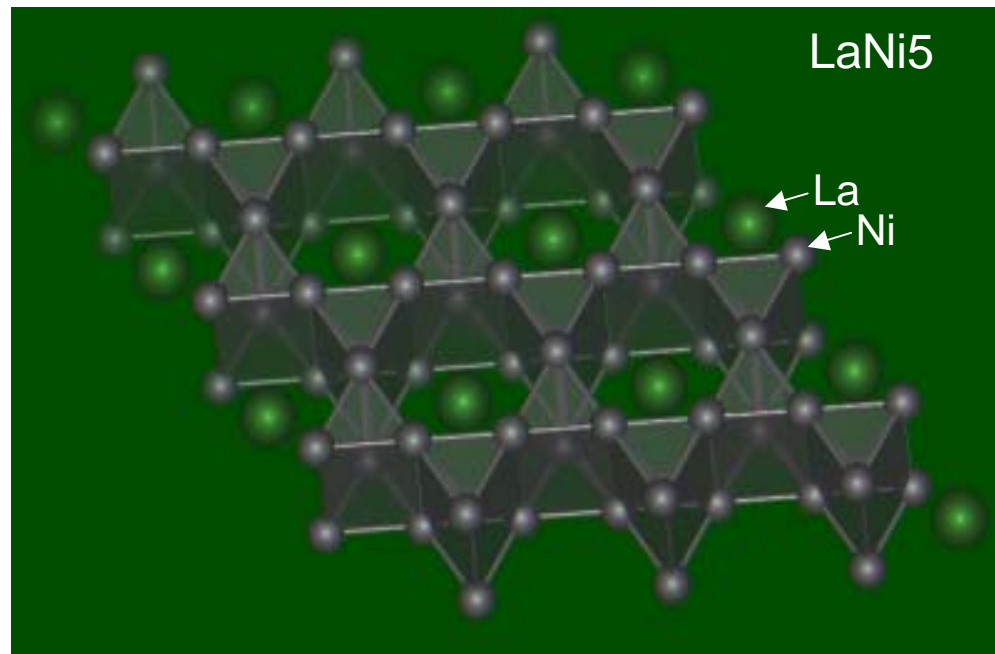
水素吸蔵前後のNi周囲の局所構造変化



水素化後にピーク強度は減少しているが、構造は残っている。

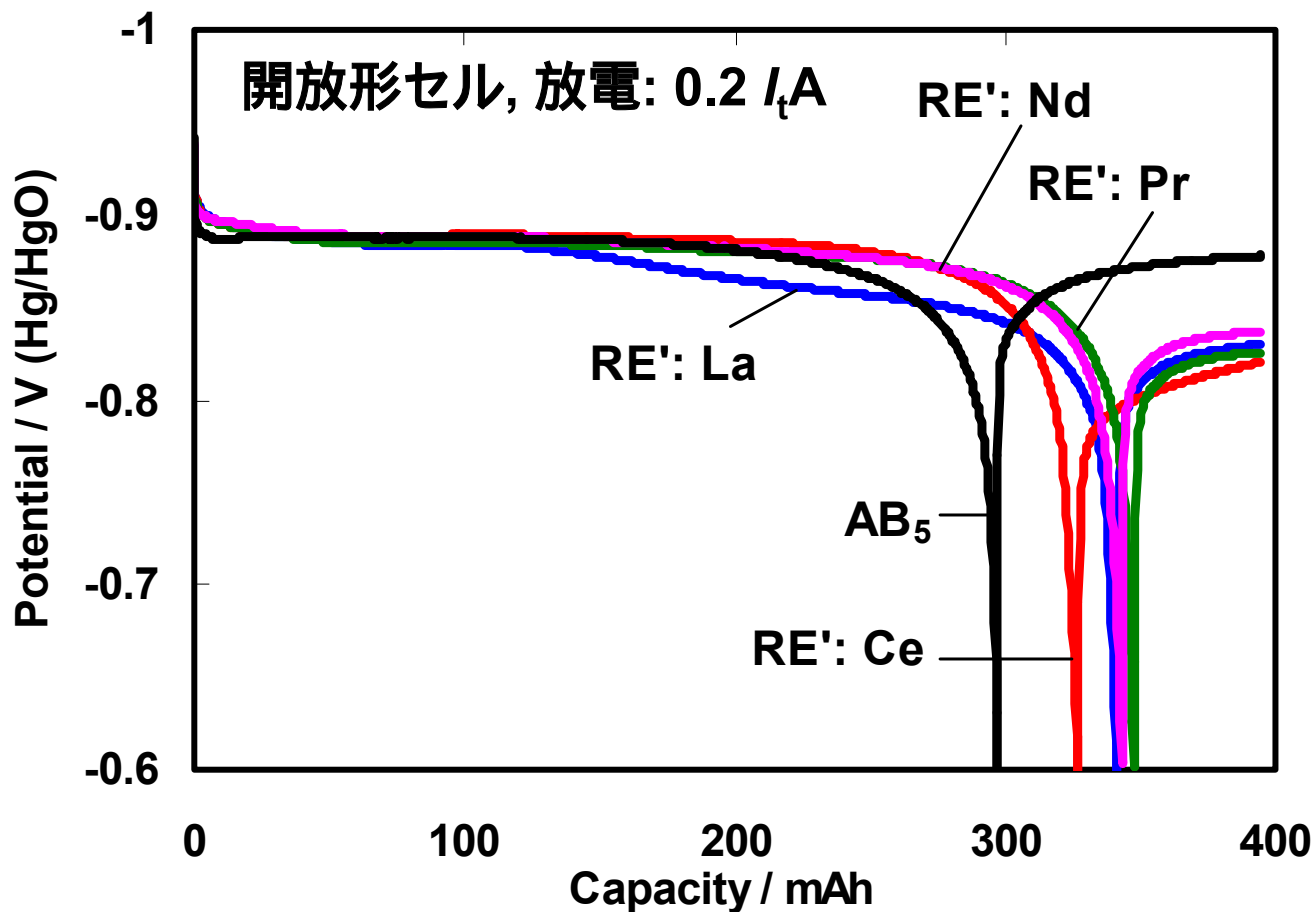
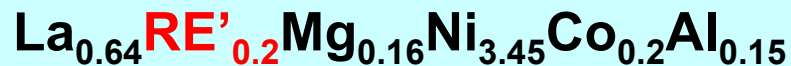
XAFS解析結果から予想される構造モデル

- ・ LaとNiやCoを比べると、Laのサイトの方が、水素化後に構造が壊れている。
- ・ La-Mg-Ni合金中のユニット構造としてより多い割合で含まれるLaNi₅の構造に注目。
Niのケージの中にLaがおさまっている構造。



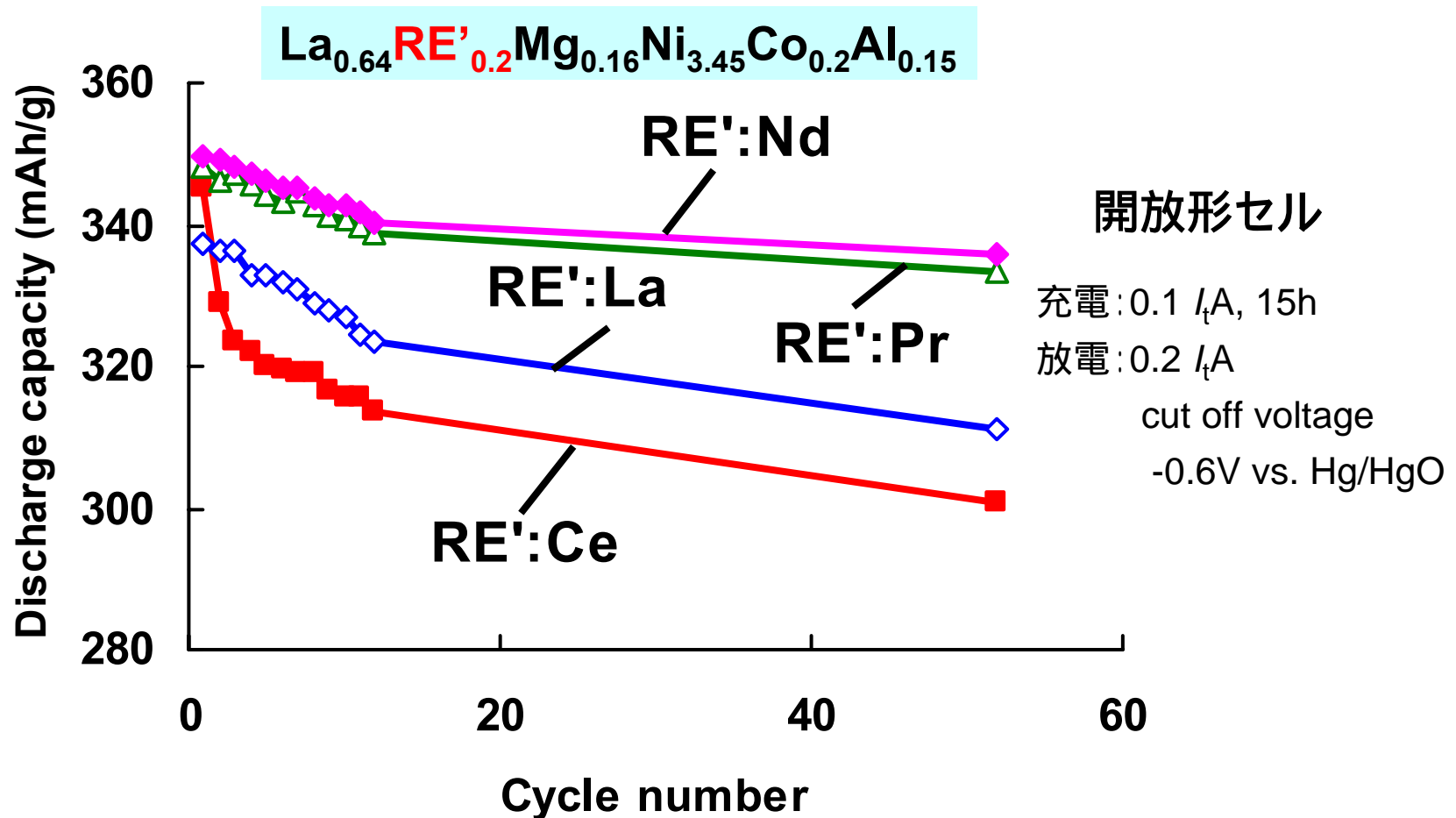
Niのケージは維持したまま、Laのまわりに水素が吸蔵される？

Laの一部を他の希土類で置換した場合の放電曲線の変化



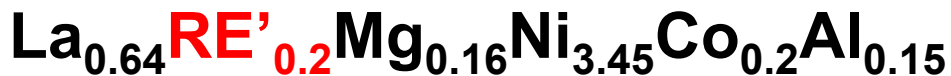
希土類置換合金はいずれも高い初期放電容量をしめす

Laの一部を他の希土類で置換した場合のサイクル特性の変化



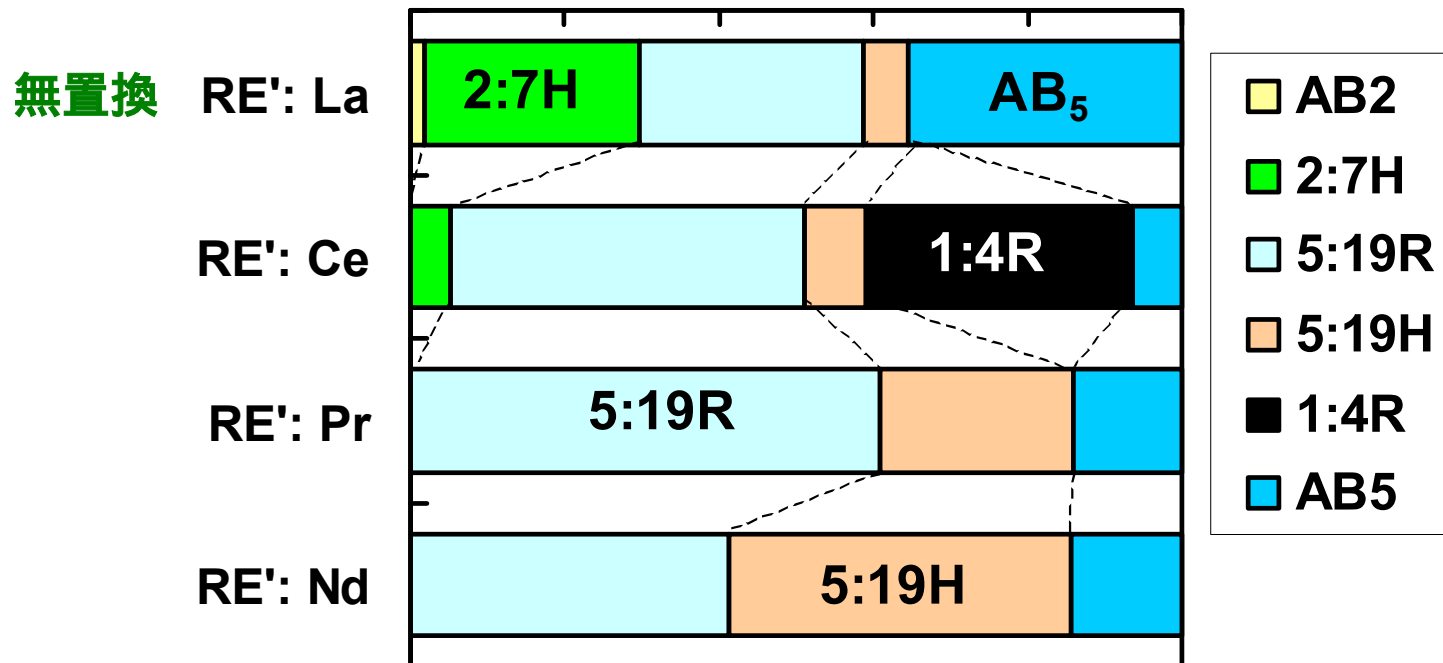
Pr, Nd-部分置換合金 : 50サイクル後も96%の容量を維持
 Ce-部分置換合金: **早期の容量低下**

Laの一部を他の希土類で置換した場合の相構造の変化



Phase abundance (mass%)

0% 20% 40% 60% 80% 100%

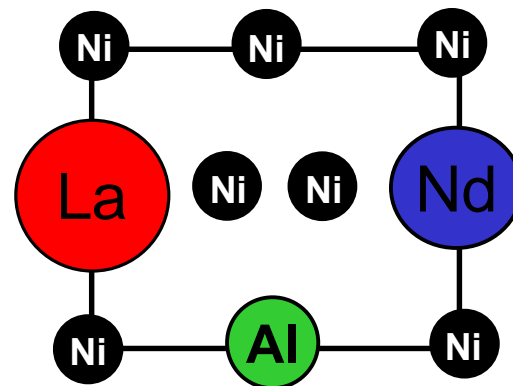
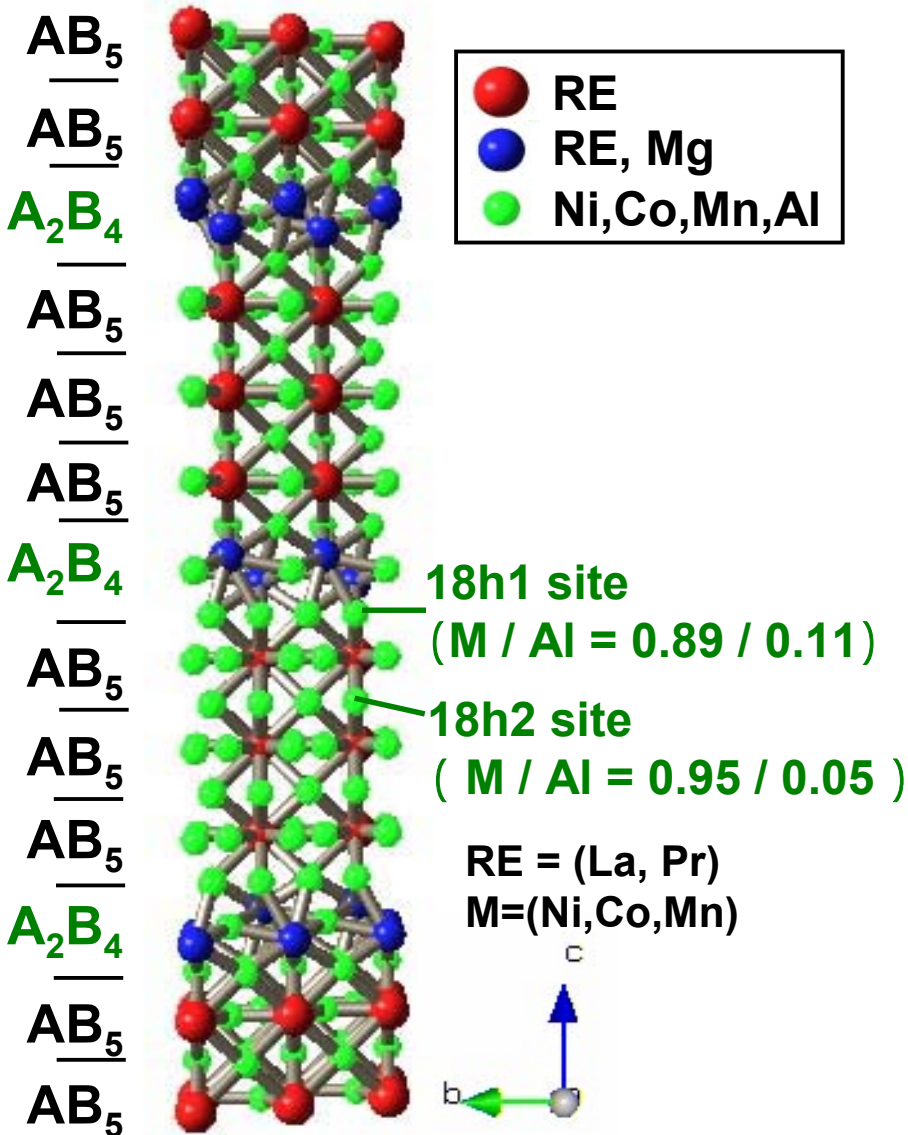


Pr, Nd 置換: AB₅, 2:7H 相の減少.

5:19H, 5:19R 相の増加

Pr, Nd部分置換合金におけるAlの置換サイト

5:19R phase



原子半径
 La: 1.877
 Nd: 1.821
 Ni: 1.246
 Al: 1.432

Laの一部をPr または Ndで置換することで
 c軸方向の空隙が増大する

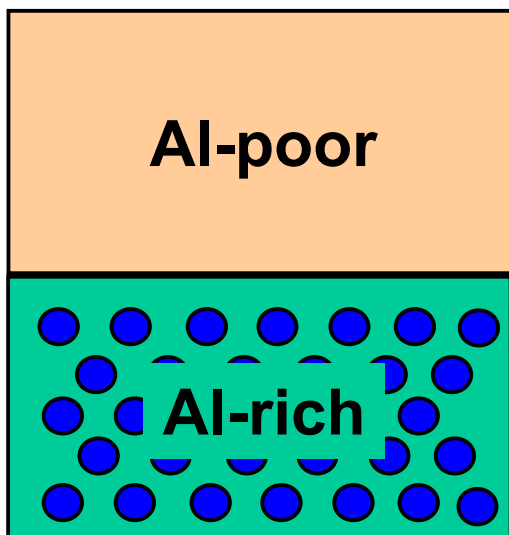


Alの積層構造相の
 Niサイトへの固溶限が増大する

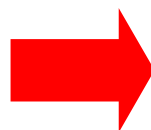
Pr, Nd部分置換による積層構造相安定化

無置換合金

積層
構造相

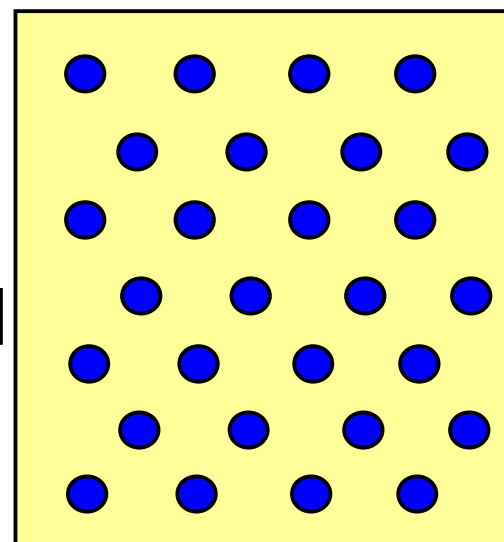


Alは積層構造相に固溶しにくいいため
積層構造相とAB₅相に分相



Pr, Nd置換合金

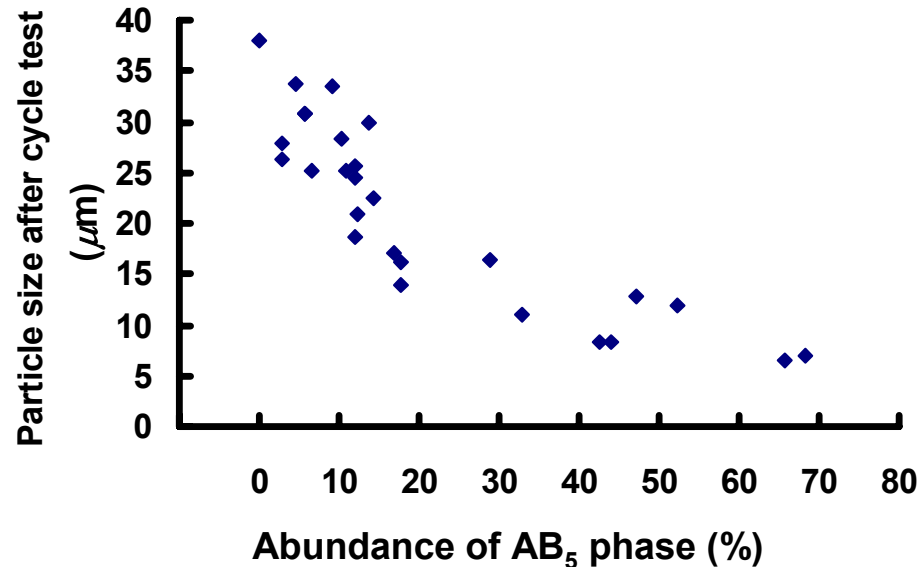
積層
構造相



積層構造相へのAlの固溶度が増加して
AB₅相の偏析が抑制されて合金が均質化

Pr, Nd置換によるサイクル特性向上のメカニズム

La-Mg-Ni系合金においてAB₅相が増加するほど微粉化・腐食が進行しやすい



Pr, Nd置換

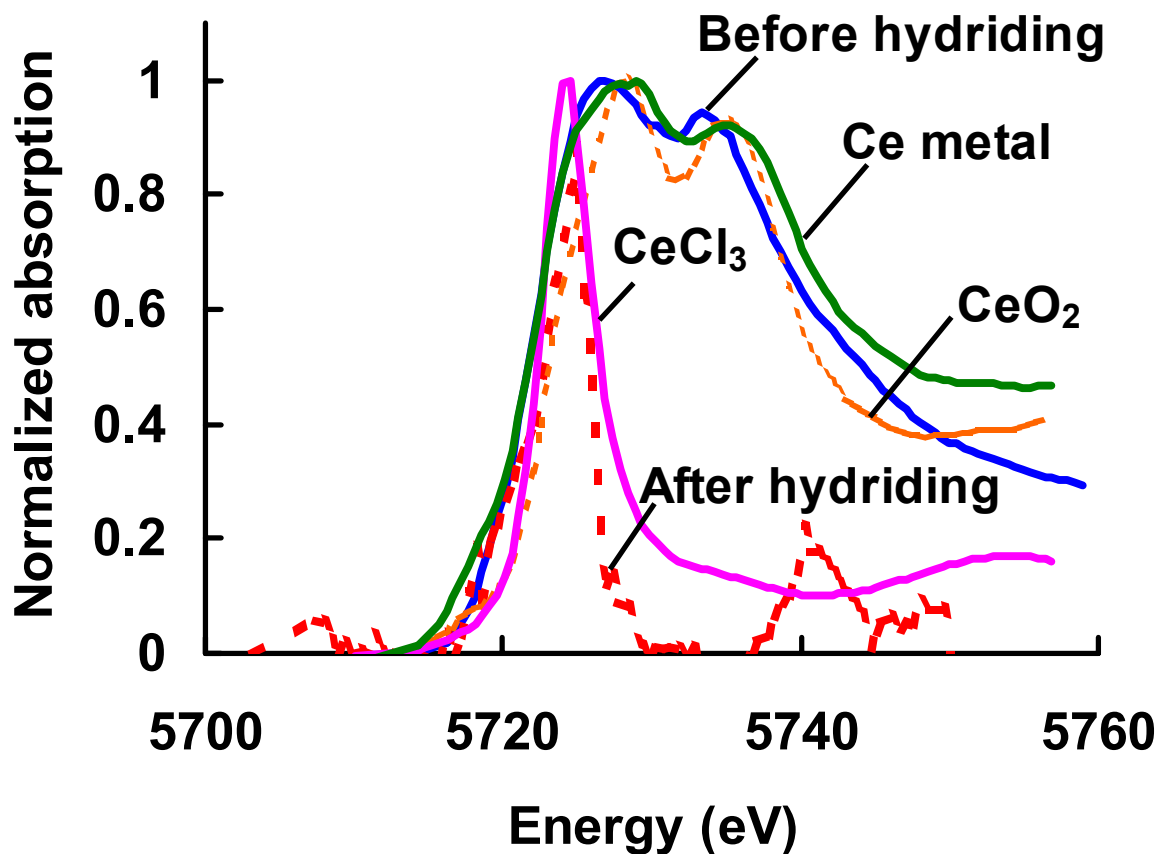
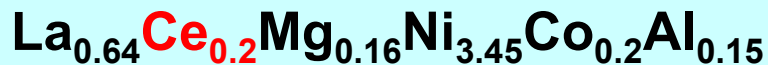


AB₅相の割合が減少



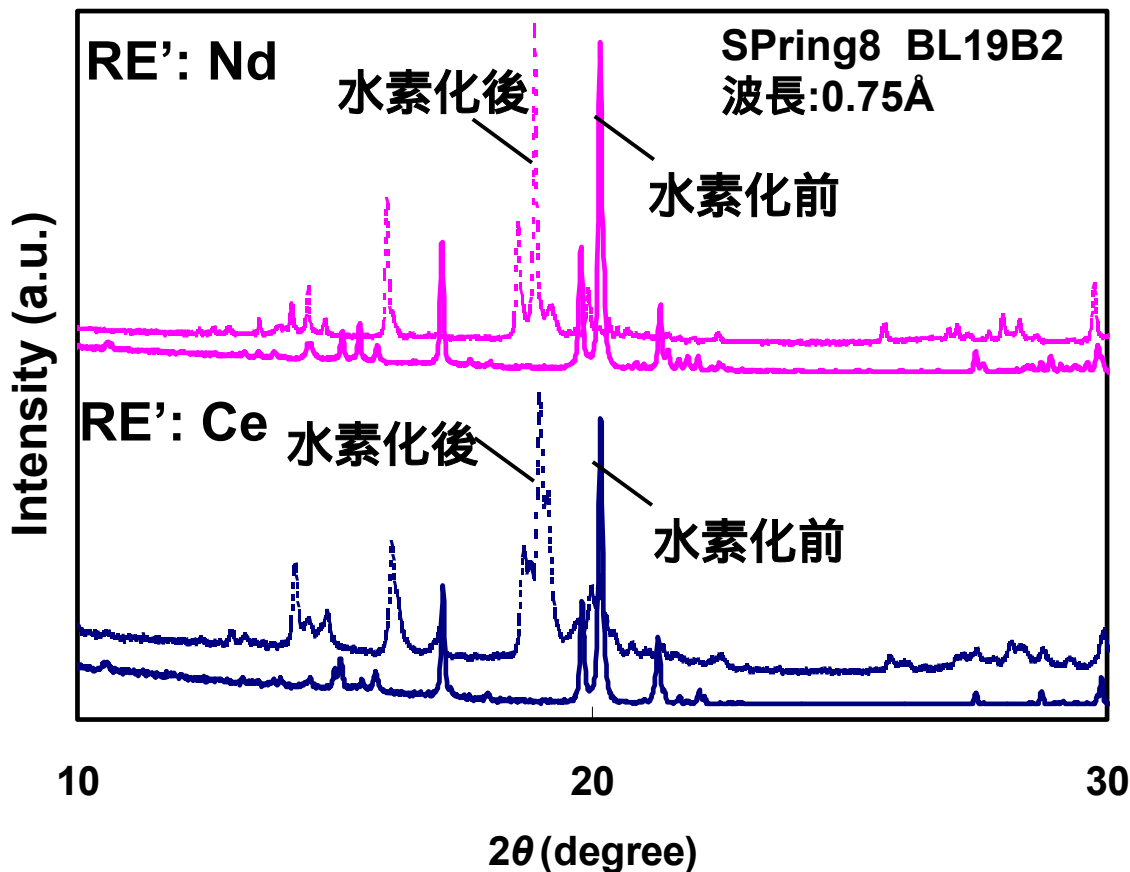
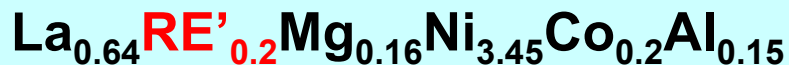
充放電時の微粉化・腐食が抑制

Ce置換合金のCe-LIII 吸収端 XANES スペクトル



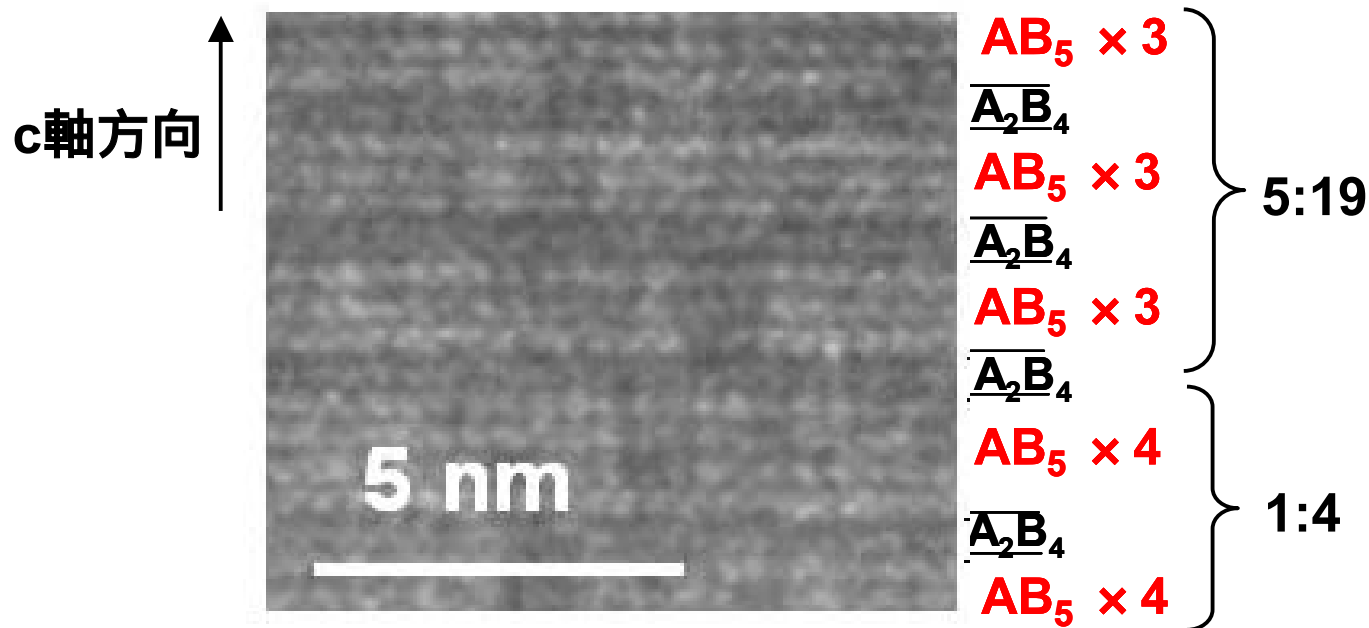
水素化前	水素化後
スペクトル: CeO_2 類似	CeCl_3 類似
電子配置: Ce^{4+} 類似	Ce^{3+} 類似

希土類部分置換合金の水素化時の格子体積変化



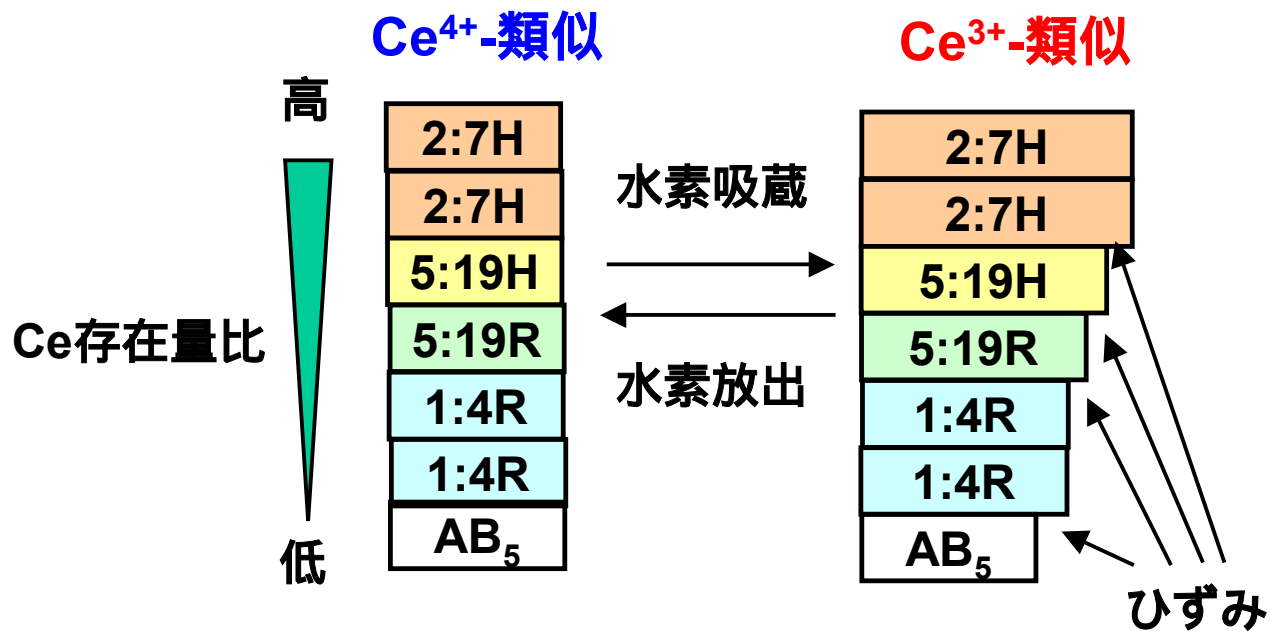
RE'	Phases	Volume increase $\Delta V/V$ (%)	
Ce	AB ₅	14.4	} 差が大きい
	1:4R	16.5	
	5:19H	18.2	
	5:19R	19.5	
	2:7H	21.6	
Pr	AB ₅	20.0	} 差が小さい
	5:19H	20.3	
	5:19R	20.3	
Nd	AB ₅	17.5	} 差が小さい
	5:19H	21.0	
	5:19R	20.9	

La-Mg-Ni系水素吸蔵合金のHRTEM像



異なる相が単一の粒子内にc軸方向に連続的に積層しているポリタイプ積層構造を有している

Ce置換合金のサイクル劣化メカニズム



まとめ

- ・ La-Mg-Ni系合金のNiの一部をMn,Alで置換することにより相構造と電極特性が大きく変化する。少量置換した場合に5:19H相が安定化して、350 mAh/g以上の高容量で良好な初期サイクル特性をしめす。
- ・ 水素吸蔵後にLa周辺の局所構造は壊れているが、Ni周辺の局所構造は維持されている。積層構造において、骨格であるNiケージが保持されながらLa周辺の水素が吸蔵されることによって、安定な水素吸蔵放出特性をしめすと考えられる。
- ・ Laの一部をPr,Ndで置換した場合はAB₅相の割合が減少して、サイクル特性が大幅に向上する。これに対して、Ceで置換した場合は、水素吸蔵によりCeの電子配置がCe(III)類似からCe(IV)類似へ変化して、結晶相の間で格子の膨張率に差が生じることが放射光XRD・XAFS解析の結果わかった。膨張率の差によるひずみ生成が微粉化の進行・サイクル劣化の原因であると結論付けられた。

謝辞

本研究は産業技術総合研究所との共同開発において実施しました。放射光XRDおよびXAFS測定は「SPring8戦略活用プログラム」の支援を受けて実施されました。測定およびデータ解析にあたっては高輝度光科学研究センター産業利用推進室の杉浦正治様、本間徹生様、佐藤眞直様、北野彰子様、西野潤一様、松本拓也様、平山明香様、産業技術総合研究所の松村安行先生のご指導とご協力を頂きました。また、TEM観察にあたっては広島工業大学特任教授の北野保行先生のご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。