

ニッケル水素電池用 RE-Mg-Ni-Al 系水素吸蔵合金水素化物の 結晶構造解析

Crystal Structure Analysis of RE-Mg-Ni-Al-based Hydrides for Nickel-Metal Hydride Batteries

土井 修一^a、安岡 茂和^b、石田 潤^b、甲斐 拓也^b、梶原 剛史^b、加野木 昇平^b
Shuichi Doi^a, Shigekazu Yasuoka^b, Jun Ishida^b, Takuya Kai^b, Takeshi Kajiwara^b, Shohei Unoki^b

^a 株式会社 富士通研究所、^b FDK 株式会社

^a Fujitsu Laboratories, Ltd., ^b FDK CORPORATION

ニッケル水素電池の負極として用いられる RE-Mg-Ni-Al(RE: 希土類元素)系の水素吸蔵合金について、電池反応と固気反応における結晶構造の変化を放射光粉末 X 線回折により調べた。民生用のニッケル水素電池として使用実績のある合金を用いた測定の結果、主相 $A_2B_7(2H)$ 相の回折ピークに関し、電池の寿命末期に近い 600 サイクル充放電を行った試料と 80°C での水素ガスによる固気反応 5 サイクルの試料を比較すると、処理前の合金からのピーク位置の変化量はほぼ同じであったが、ピーク形状が異なることが明らかとなった。電池反応と固気反応では、格子歪みや結晶子サイズの観点で、水素吸蔵・放出の結晶構造への影響が異なると推測される。

キーワード： ニッケル水素電池、水素吸蔵合金、粉末 X 線回折

背景と研究目的：

ニッケル水素(Ni-MH)電池の負極材料には水素吸蔵合金が用いられる。当社独自で開発した RE-Mg-Ni-Al 系の水素吸蔵合金は、図 1 に示した AB_5 型及び A_2B_4 型ユニットが周期的に積層された各種金属間化合物のうち、 $A_2B_7(2H)$ 型構造(六方晶、空間群 $P6_3/mmc$)をとることによって、 A_2B_4 型ユニットの高い水素貯蔵性と AB_5 型ユニットの耐久性を両立し、従来の水素吸蔵合金に比べて優れた水素吸蔵特性を有している[1]。現在我々は、Ni-MH 電池のバックアップ電源用途への展開を行っており、そのため更なる高耐久性の水素吸蔵合金が必要となっている。そこで RE-Mg-Ni-Al 系水素吸蔵合金の耐久性向上の開発指針を得るため、元素組成や置換元素を変更することによって生じる結晶構造の変化と耐久性との関連に加えて、水素吸蔵・放出にともなう水素吸蔵合金の劣化メカニズムを調査している。

これまで、2014A 期から継続して実施してきた 4 つの関連課題(2014A1549、1808、2014B1902 及び 2015A1960)では、RE として Nd を中心組成とした RE-Mg-Ni-Al 系合金について、Mg、Al などの添加元素の量を変化させたり Zn を添加したりすることによって生じる結晶構造の変化と耐久性との関連を調査した。リートベルト法による結晶構造解析の結果、添加元素の違いによる劣化

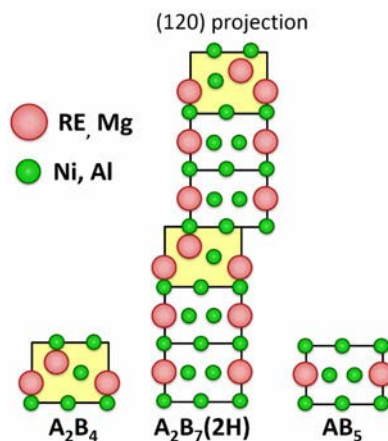


図 1. A_2B_4 型と AB_5 型のユニットが周期的に積層された $A_2B_7(2H)$ 型結晶構造

時の結晶構造の変化と耐久性との関連が明確になり、高耐久性の合金開発のための新しい材料設計の指針を得た[2]。またその過程で、水素ガスによる固気反応と電池反応によって劣化した水素吸蔵合金(以下、固気劣化合金および電池劣化合金)の比較により、固気劣化合金と電池劣化合金では歪みや格子定数の変化が異なる可能性があることが分かってきた[3]。

本研究では、固気劣化合金と電池劣化合金の違いに関してさらに調査すべく、民生用 Ni-MH 電池として使用実績のある RE-Mg-Ni-Al 系合金(RE は La, Ce, Pr, Nd, Sm からなる混合物)を用いて、(1)電池の充放電における結晶構造の変化、及び(2)固気反応による水素吸蔵・放出による結晶構造の変化について、放射光を利用した粉末 X 線回折による結晶構造評価を実施した。なお、研究立案時、上記に加えて固気反応温度による結晶構造の変化、及び水素吸蔵放出サイトを制限した場合の固気劣化合金の調査も計画していたが、想定よりも劣化合金の測定に時間を要したため、実験では固気劣化合金と電池劣化合金の比較を中心とした測定を実施した。

実験：

本研究のために、希土類元素組成(RE, RE')が異なる 2 種類の A_2B_7 組成の水素吸蔵合金(I) $RE_{1.80}Mg_{0.20}Ni_{6.6}Al_{0.4}$ 及び(II) $RE'_{1.96}Mg_{0.04}Ni_{6.6}Al_{0.4}$ を、高周波溶解により溶製した後、熱処理を行うことによって作製し、準備した。

固気反応による水素吸蔵・放出で劣化した試料は、ジーベルツ式 PCT(Pressure-Composition-isotherm)特性評価装置を用いて、合成直後の水素吸蔵合金に対し、80°C で水素印加による水素化と、減圧排気による脱水素化を繰り返し、各試料を作製した。

電池反応による水素吸蔵・放出で劣化した試料は、水素吸蔵合金を Ni-MH 電池に組立てるところから準備した。水素吸蔵合金、導電材、バインダー、増粘剤および水と混合してスラリーを作製し、これを Ni メッキしたパンチドメタルに塗布し、乾燥、圧延、切断の工程を経て負極を作製した。この負極に水酸化ニッケルを主体とした正極、セパレータ、アルカリ水溶液の電解液を組合せ、容量 2000 mAh の単 3 サイズの Ni-MH 電池を作製した。この Ni-MH 電池において、充放電を 3 回繰り返し安定化させることで、充放電サイクル試験前(0 サイクル)の状態とした。これを 1 It(2000 mA)の電流値で充電電圧の最大値から 10 mV 低下するまで充電し、さらに 1 It で電池電圧が 1.0 V に低下するまで放電することで、電池反応による水素吸蔵・放出を繰り返し行った。この充放電した電池から負極を取出し、水洗によりアルカリを除去した後、超音波を用いてバインダーや導電材等を取り除き、乾燥させ試料を作製した。

これらの合金を Ar 雰囲気下で粉砕し構造解析用の粉末試料とした。各粉末試料を 0.2 mm φ のリンデマンガラスキャピラリーに充填し、ビームライン BL19B2 において、波長 0.4 Å の放射光 X 線と大型デバイシェラーカメラを用いて、粉末 X 線回折データを得た。粉末 X 線回折プロファイルを得るための露光時間は、回折プロファイルの統計性を重視して 30~60 分に設定した。

結果および考察：

図 2 に水素吸蔵合金 I について得られた各種条件の粉末 X 線回折プロファイルを示す。本試料のプロファイルには、主相である $A_2B_7(2H)$ 型構造の他に、積層周期の異なる $A_5B_{19}(3R)$ 型構造(図中の▲)や AB_5 型構造(◆)にそれぞれ由来する回折ピークが観測された[2]。さらに電池での充放電を行った試料では、副反応によって生成した $RE(OH)_3$ (希土類水酸化物)(●)及び Ni のピークが観測された[3]。なお、これらに関しては水素吸蔵合金 II についても同様であった。

これまでの関連研究の結果から、水素吸蔵・放出を繰り返して水素吸蔵合金の結晶構造が劣化すると、X 線回折プロファイル上では、結晶格子の c 軸に関連した指数のピークが特異的にシフトすることが分かっている[2, 3]。そこで本報告では、劣化合金の XRD ピークを解析するために、結晶格子の c 軸及び a 軸の情報をそれぞれ含む回折指数のピークの変化に注目した。結晶格子の c 軸の情報を含むピークとして、0012 のような 00l 指数のピークを利用すると変化を確認しやすい。しかしながら、本研究の電池劣化合金の場合、副反応で生成する Ni のブロードなピークが 0012 ピークに重なるため、本報告では生成物の影響を受けにくかつ高強度のピークとして 107 ピークに注目した。また、結晶格子の a 軸の情報を含むピークとして 110 ピークを用いた。図 3 に、合金 I 及び II それぞれについて、水素吸蔵・放出に伴う上記の 2 つのピークプロファイルの変化を示す。図 3 において、各種試料の XRD ピークの強度は 110 ピークの強度で規格化してある。図 3 より、合金組成によってやや違いはあるものの、本研究で測定したどちらの合金も Nd を中心組成とした合金[2,3]と同様に、電池で充放電を繰り返したり固気反応で水素吸蔵・放出を繰り返したりすることによって、水素吸蔵前に比べて、主に 107 ピークが低角度側へシフトするとともに、一部

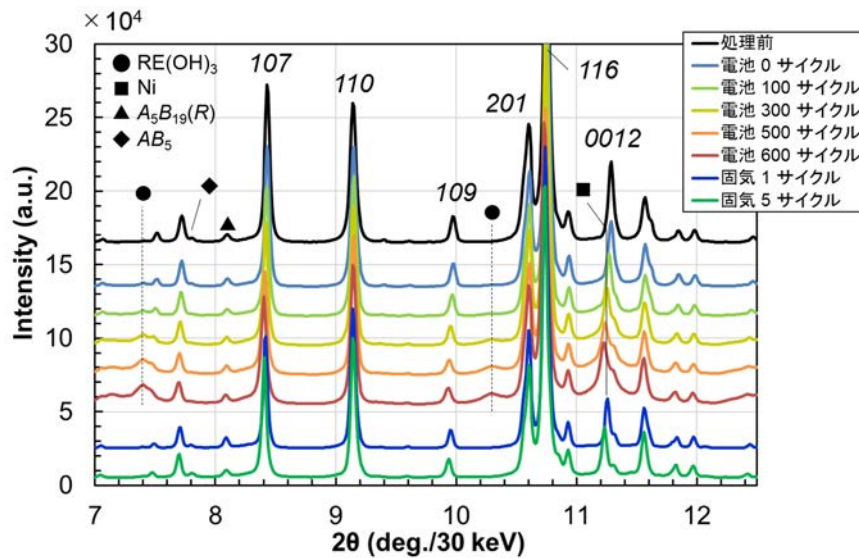


図 2. 水素吸蔵合金 I について得られた各種 X 線回折プロファイル

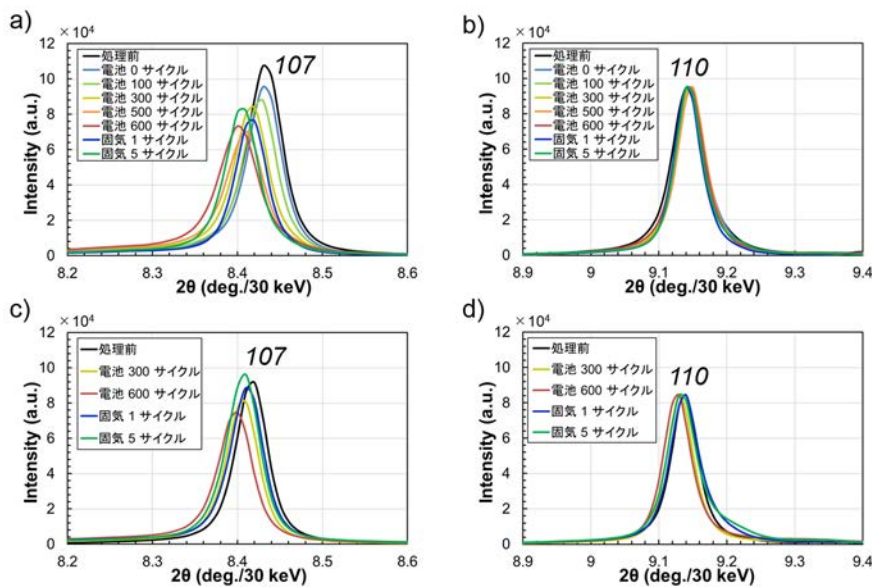


図 3. 水素吸蔵・放出にともなう水素吸蔵合金のピークプロファイルの変化
 a) 合金 I の 107 ピーク、b) 合金 I の 110 ピーク
 c) 合金 II の 107 ピーク、d) 合金 II の 110 ピーク

の試料ではピークがブロード化することを確認した。一方で、結晶格子の c 軸の情報を含まない 110 ピークでは、変化が非常に小さい。従って、水素の吸蔵放出により c 軸方向への異方的な膨張が発生したものと考えられる。

上記のピーク変化を定量的に評価するため、格子定数及びピーク幅の解析を行った。図 4 に各合金の、格子定数の変化(a)、107 及び 110 ピークの幅の変化(b)を示す。格子定数については、図 2 中で指数を示した 6 本のピーク位置から見積もり、処理前の合金の格子定数からの相対変化として示した。また、ピーク幅については、図 3 のピークプロファイルを擬 Voigt 関数でフィッティングした時の半値幅を用い、処理前の合金の半値幅に対する角度変化を示した。図中において、電池劣化合金の 0 サイクルの値は、上述のように充放電が安定するまで 3 回充放電させた結果に対応する。図 4 より、どちらの合金も c 軸長の変化は、電池での充放電反応や固気反応のサイクル数と相関があり、水素吸蔵・放出回数の増加に伴い大きくなることが分かった。具体的に合金 I では、Ni-MH 電池の寿命末期に近い 500~600 サイクルの充放電を行った場合の c 軸長の変化は固気反応の 5 サイクルとほぼ同じであることが分かった。合金 II の場合は、300 サイクル充放電の場合が固気反応の 5 サイクルの場合に近い。この違いは、組成の違いによる A_2B_4 型及び AB_5 型ユニ

ットの体積と水素吸蔵・放出時のユニット間の歪みの違いによるものと考えている。以上から、格子定数は電池劣化合金と固気劣化合金とで同様な変化を示すことが分かった。一方、ピーク形状に関しては電池劣化合金と固気劣化合金とで異なる変化を示すことが分かった。具体的には、合金 I の場合、電池での充放電サイクルに伴って特に 107 ピークがブロード化するが、固気劣化合金では 5 サイクルでも処理前よりもブロード化する変化は見られない。合金 II においては、電池劣化合金では 107 及び 110 ピークが同じようにブロード化する傾向があるが、固気劣化合金の場合 110 ピークの方が 107 ピークよりもブロードになる。

従って、電池反応と固気反応による結晶構造の変化及び構造劣化に関し、主相である $A_2B_7(2H)$ 相の格子定数、特に c 軸長に関してはサイクル数の増加に伴い同様に伸びる傾向を示すが、回折ピークの幅は異なる傾向を示すことから、それぞれの水素吸蔵・放出の反応が格子歪みや格子サイズに与える影響が異なるものと推測される。以上から、高耐久合金開発において、着目すべき新たな知見を見出した。

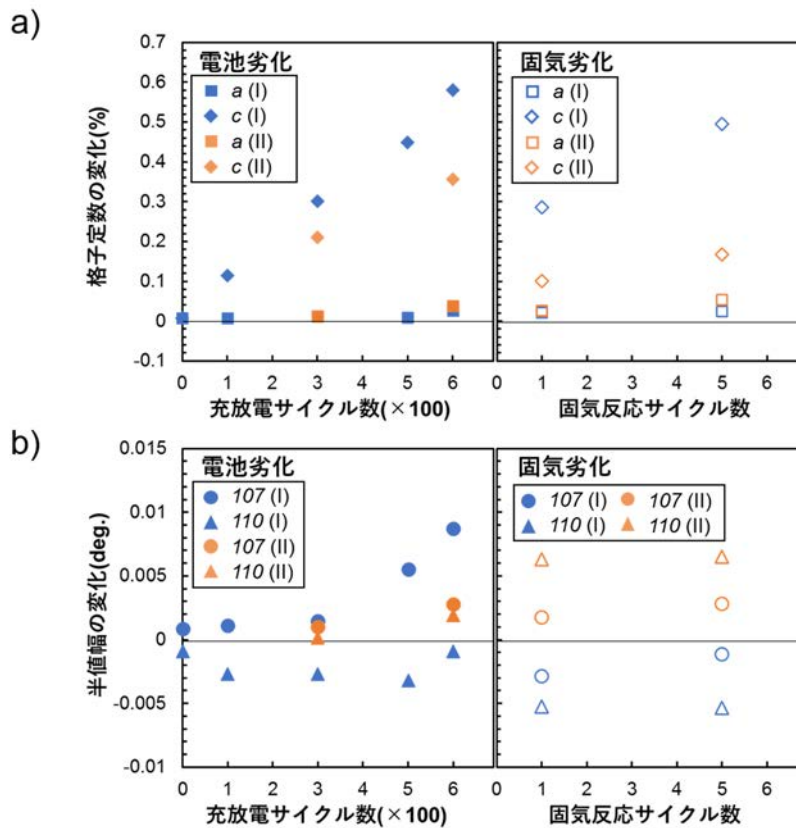


図 4. 水素吸蔵・放出にともなう水素吸蔵合金の結晶状態の変化
図中の(I)及び(II)は測定した水素吸蔵合金 I 及び II を表す。

- a) 格子定数の処理前合金からの相対変化
- b) 107 及び 110 ピークの半値幅の処理前合金からの角度変化

今後の課題：

電池反応及び固気反応で劣化した合金において、リートベルト法による結晶構造解析を実施し、 AB_2 及び AB_5 ユニットのサイズや体積、格子歪み等のパラメータを定量的に評価し、結晶構造に関するより詳細な情報を得る予定である。

参考文献：

[1] S. Yasuoka *et al.*, *J. Power Sources*, **156**, 662 (2006).
 [2] S. Yasuoka *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 11574 (2017).
 [3] S. Doi *et al.*, 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2016), Interlaken, Switzerland, 7 -12. August 2016.