

## ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の水素吸蔵放出後の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis after the Hydrogenation and Dehydrogenation Cycle of Hydrogen Absorbing Alloy for Nickel-Metal Hydride Battery

土井 修一<sup>a</sup>, 安岡 茂和<sup>b</sup>, 石田 潤<sup>b</sup>, 甲斐 拓也<sup>b</sup>, 梶原 剛史<sup>b</sup>  
Shuuichi Doi<sup>a</sup>, Shigekazu Yasuoka<sup>b</sup>, Jun Ishida<sup>b</sup>, Takuya Kai<sup>b</sup>, Takeshi Kajiwara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 富士通研究所, <sup>b</sup>FDK 株式会社  
<sup>a</sup>Fujitsu Laboratories Ltd., <sup>b</sup>FDK Corporation

ニッケル水素電池の負極として用いられる RE-Mg-Ni(RE=La,Pr,Nd)系の各種水素吸蔵合金について、水素吸蔵放出繰り返し前後の結晶構造の変化を、放射光粉末 X 線回折により調べた。希土類元素の種類に関わらず、主相構造は  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型となったが、La 系合金においては、 $\text{CaCu}_5$  型の副相ピーク強度が小さく、相構成が変化することを確認した。また、希土類元素を Pr から Nd にすることで、水素吸蔵放出繰り返し前後の一部のピークシフト量が減少しており、Nd 系合金は水素吸蔵放出における結晶構造の安定性が高いことを確認した。

**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、リートベルト解析

### 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 系の水素吸蔵合金は、図 1 に示した  $\text{AB}_5$  型及び  $\text{AB}_2$  型ユニットを積層した各種金属間化合物のうち  $\text{A}_2\text{B}_7(2\text{H})$  型構造をとることによって、 $\text{AB}_2$  型ユニットの高い水素貯蔵性と  $\text{AB}_5$  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]。我々は、Ni-MH 電池を耐久性が要求されるバックアップ用途に応用することを検討しており、そのため従来よりも高耐久性の水素吸蔵合金の開発が必要となっている。RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐久性をさらに向上させるため、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を調査している。以前に実施した課題番号 2014A1549 の実験では、RE に Nd を用いる我々独自の Nd-Mg-Ni-Al 系水素吸蔵合金が、水素吸蔵放出の繰り返し後においても、新たな回折ピークの出現は認められず、結晶構造が安定していることを確認した。

今回、希土類元素を変更した RE-Mg-Ni(RE=La,Pr,Nd)系水素吸蔵合金について、元素組成と結晶構造及び耐久性との関連を調査した。材料合成直後と水素吸蔵放出を繰り返した劣化状態の結晶構造を、放射光を利用した粉末構造解析により調べた。

### 実験：

本課題に使用した水素吸蔵合金は、A サイト元素として RE(La,Pr,Nd)と Mg、B サイト元素として Ni 単体から成る  $\text{AB}_{3.5}$  組成の合金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た。水素吸蔵放出を繰り返した合金は、ジーベルツ式 PCT(Pressure-Composition-Temperature) 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、1 MPa 水素印加による水素化と、減圧排気による脱水素化を 30 回繰り返して作製した。

これらの合金を Ar 雰囲気下で粉碎し構造解析用の粉末試料とした。各粉末試料を 0.2 mmφ のリンデマンガラスキャピラリーに充填し、BL19B2 において、波長 0.4 Å の X 線及び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、リートベルト解析により置換元素の占有サイトやサイト占有率を精度良く決定するために、各試料の最強線の強度に応じて 30~60 分と設定した。得られた粉末 X 線回折プロファイルについて、水素吸蔵放出前後のプロファイルの変化を比較した。

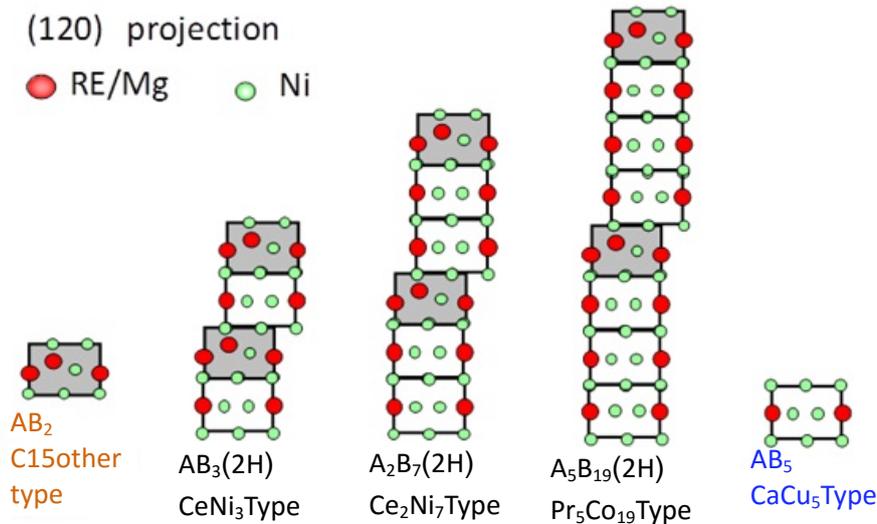


図 1. AB<sub>2</sub>型と AB<sub>5</sub>型のユニットを組合せた結晶構造

**結果及び考察：**

図 2 に本課題で準備した各種組成の水素吸蔵合金について得られた水素吸蔵放出繰返し前後の粉末 X 線回折プロファイルを示す。図 2 から、◆Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型(A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>(2H))、□CaCu<sub>5</sub>型(AB<sub>5</sub>)、▲Ce<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>型(A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>(3R))にそれぞれ由来する回折ピークが観測された。各相の回折ピークの強度から、図 2 に示した La<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>、Pr<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>、Nd<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>はいずれも Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型を主相とすることを確認した。一方、La<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>は、CaCu<sub>5</sub>型の副相ピーク強度が小さく、希土類元素の種類によって各相の構成比率が変化していることが分かった。

水素吸蔵放出を 30 回繰返した試料は、水素吸蔵前に比べ Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型の(107)や(109)など一部のピークが低角度側へシフトするとともに、ピークがブロード化する現象が認められた。ピークシフトもピークブロードニングも生じない回折ピークは結晶格子の c 軸の情報を含まない(110)ピークであるため、水素吸蔵放出により c 軸方向への異方的な膨張や歪みが発生したものと考えられる。また、Pr<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>と Nd<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>3.5</sub>の比較から、水素吸蔵放出後の(0012)や(107)などのピークシフト量やピーク形状の変化量は、希土類元素の種類に依存しており、Nd 系水素吸蔵合金は、Pr 系水素吸蔵合金に比べると、ピークシフト量及びピーク形状の変化が小さいことが分かった。このことから、Nd 系合金は水素吸蔵放出における結晶構造の膨張が小さく、Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型の積層構造の安定性や耐久性が高いと考えられる。

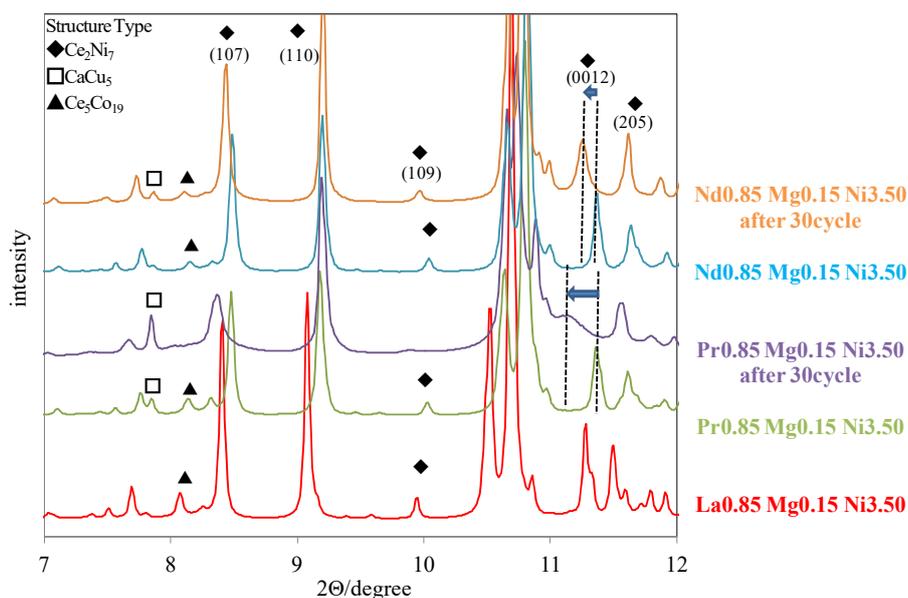


図 2. 水素吸蔵放出前後の放射光 X 線回折プロファイル

**今後の課題：**

希土類元素の種類が異なる合金において、リートベルト法による結晶構造解析を実施する。希土類元素の種類により、 $A_2B_7$ 型構造に必須な Mg の占有サイトが変化している可能性が考えられ、 $AB_2$ ユニット、 $AB_5$ ユニットの格子サイズや各元素の占有サイトについて調査する予定である。

**参考文献：**

[1] S. Yasuoka et al., *J. Power Sources.*, **156**, 662 (2006).