

ニッケル水素電池用(RE-Mg)₂Ni₇水素吸蔵合金水素化物の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of (RE-Mg)₂Ni₇-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
Shuuichi 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。主相である A₂B₇(2H)相の(0012)回折ピークに関し、ニッケル水素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、合成直後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、水素吸蔵放出の結晶構造への影響として、発生する c 軸方向への格子歪み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、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-Al 系の水素吸蔵合金は、図 1 に示した AB₅ 型及び AB₂ 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 A₂B₇(2H)型構造をとることによって、AB₂ 型ユニットの高い水素貯蔵性と AB₅ 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

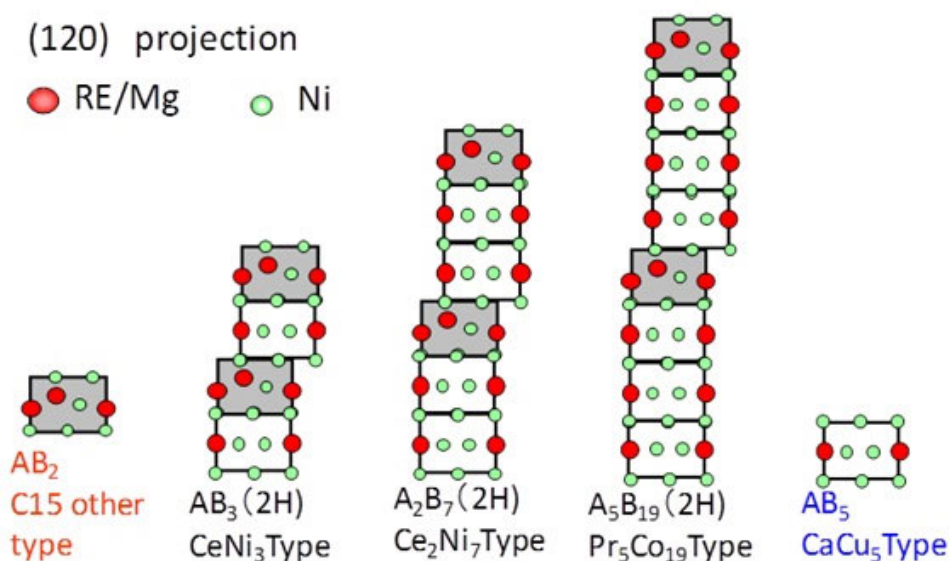


図 1. AB₂型と AB₅型のユニットを組合せた結晶構造

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]。

本課題では、水素吸蔵合金の耐久性向上における新たな知見を取得するため、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)固気条件下の水素吸蔵放出による結晶構造の変化、及び(2)電池の充放電における結晶構造の変化について、放射光を利用した粉末構造解析により調査を実施した。

実験：

本課題に使用した水素吸蔵合金は、 $AB_{3.5}$ 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。ICP 分析により合金組成を確認したところ、 $RE_{0.899}Mg_{0.101}Ni_{3.287}Al_{0.167}$ であった。

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、各温度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、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と組合せ、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、充放電を安定化させ、充放電サイクル試験前の状態とした。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、1 It で電池電圧が 1.0 V に低下するまで放電し、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 mmφ 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、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 30~40 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。

結果および考察：

図 2 及び 3 に本課題で準備した各試料の粉末 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 $\diamond Ce_2Ni_7$ 型($A_2B_7(2H)$)の他に、 $\blacktriangle Ce_5Co_{19}$ 型($A_5B_{19}(3R)$)、 $\square CaCu_5$ 型(AB_5)にそれぞれ由来する回折ピークが観測され、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 $\circ RE(OH)_3$ (希土類水酸化物)のピークが観測された。

固気反応で水素吸蔵放出を繰り返した試料、及び電池で充放電を繰り返し行った試料のプロファイルは、水素吸蔵前に比べ $A_2B_7(2H)$ 相の(109)や(0012)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。一方で、結晶格子の c 軸の情報を含まない(110)ピークでは、ピークシフト及びブロードニングがほとんど生じなかった。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や歪みが発生したものと考えられる。

これらのピークシフトは、水素吸蔵放出回数や電池での充放電回数と相関があり、吸蔵放出回数の増加に伴い、ピークシフトが大きくなることが分かった。Ni-MH 電池の寿命末期に近い 600

サイクル充放電を行った試料における $A_2B_7(2H)$ 相の(0012)回折ピークのシフト量は、 80°C での PCT5 サイクルの試料とほぼ同じであることが分かった。ただし、(0012)回折ピークの形状は異なっていることが明らかとなった。このことから、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を比較すると、 $A_2B_7(2H)$ 相の格子定数 c の平均的な伸びはほぼ同じであるが、 c 軸方向の格子歪みが異なると考えられる。以上から、高耐久合金開発における新たな知見を見出した。

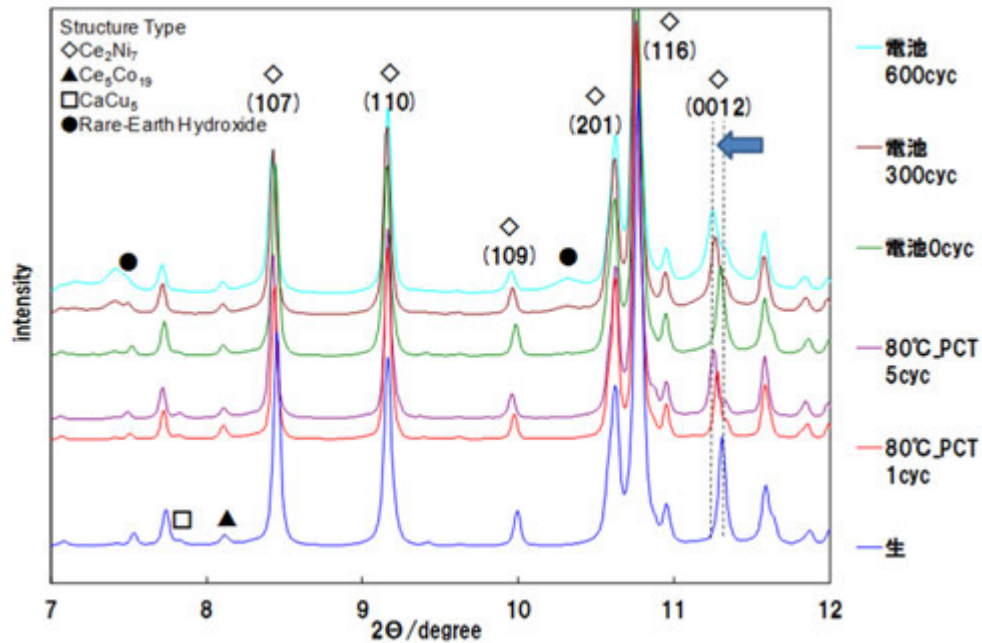


図 2. 固気反応及び、電池反応後の放射光 XRD プロファイル

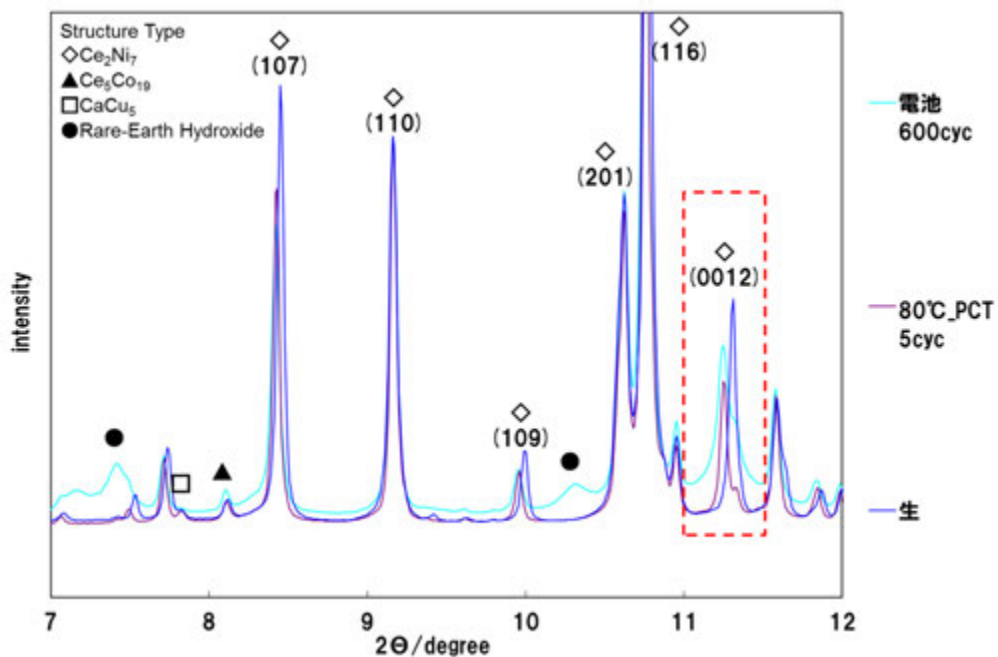


図 3. 固気反応及び、電池反応後の放射光 XRD プロファイルにおける(0012)の比較

今後の課題：

固気及び電池状態で処理を施した合金において、リートベルト法による結晶構造解析を実施し、 AB_2 、 AB_5 ユニットの格子サイズ、格子歪み等のパラメータ及び水素吸蔵量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).
- [2] S. Yasuoka et al., *Int. J. Hydrogen Energy*., to be published.