

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^a, 安岡 茂和^b, 石田 潤^b, 甲斐 拓也^b
Shuuichi Doi^a, Shigekazu Yasuoka^b, Jun Ishida^b, Takuya Kai^b

^a株式会社 富士通研究所, ^bFDK トワイセル株式会社
^aFujitsu Laboratories Ltd., ^bFDK Twicell Co. Ltd.

ニッケル水素電池の負極として用いられる希土類元素(RE)-Mg-Ni 系の各種水素吸蔵合金について、電池での充放電による水素吸蔵放出を繰り返した時の結晶構造の変化を、放射光粉末 X 線回折により調べた。水素吸蔵放出の繰返し後に主相ピークの一部が低角度側にシフトし、格子が膨張していることを確認した。固気反応による水素吸蔵放出後も同様の結果となっており、固気反応と電池の充放電反応による劣化状態は類似していることを確認した。

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 AB₅ 型及び AB₂ 型ユニットを積層した各種金属間化合物のうち A₂B₇ 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]。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、Ni の一部を他元素で置換し、結晶構造の変化と耐久性との関連を調査している。本課題の前に実施した課題番号 2014A1549 の実験では、我々独自の RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金について、水素ガスを用いた固気反応により水素吸蔵放出させた水素吸蔵合金における劣化状態の結晶構造を、放射光を利用した粉末 X 線回折によって調べた。今回、前回と同一組成の水素吸蔵合金について、Ni-MH 電池での充放電を繰り返した劣化状態の水素吸蔵合金の結晶構造を調べ、固気反応による劣化状態との比較を行った。

実験：

本課題で用いた試料は以下の手順で作製した。まず、A サイト元素として Nd と Mg の混合、B サイト元素として Ni の一部を Al で置換した AB_{3.5} 組成の合金を高周波溶解により溶製し、熱処理、粉砕を行うことによって水素吸蔵合金を作製した。その合金を、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 Ni-MH 電池を作製した。作製した電池を、3 回程度充放電を繰り返し容量確認した後、1.0 It(電流×時間：充放電レート, 1.0 It は 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、1.0 It で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、300 回と 600 回繰返した。その後、電池から負極を取出し、洗浄してバインダーや導電材等を取り除いて乾燥させ評価用試料とした。これらの粉末試料を 2014A1549 の課題実験と同様に、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。得られた粉末 X 線回折データについて、電池での充放電回数によるプロファイルの変化を比較した。

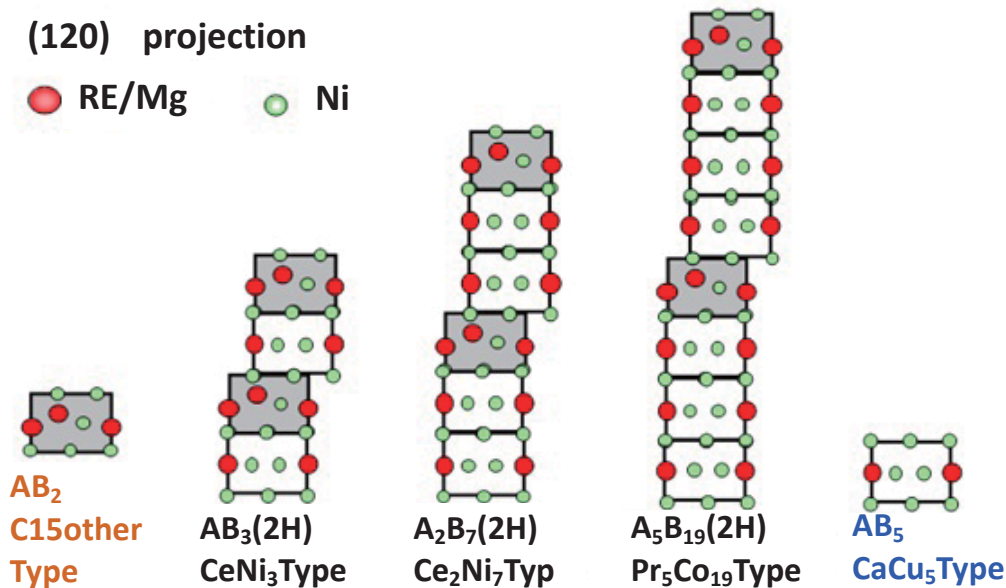


図 1. AB₂型と AB₅型のユニットを組合せた結晶構造

結果及び考察：

図 2 に本課題で得られた電池での充放電繰返し前後の粉末 X 線回折プロファイルを示す。電池での充放電を繰返した後の水素吸蔵合金は、充放電前と同様に A₂B₇(2H)である Ce₂Ni₇型が主相であることを確認したが、充放電回数が多いほど Nd(OH)₃に起因するピーク強度が増加することを確認した。希土類元素を用いた水素吸蔵合金は、Ni-MH 電池の電解液であるアルカリ水溶液によって表面が腐食して希土類元素の水酸化物を生成することは知られており[2]、XRD の測定結果とも一致している。

主相については、充放電を繰返す前に比べ(107)や(109)など一部のピークが低角度側へシフトすることが認められた。シフトしていないピークは *c* 軸の情報を含まない(110)ピークであるため、水素吸蔵により *c* 軸方向へ膨張した結晶構造が、水素放出後でも水素吸蔵前の状態に戻らずに起きたと考えられる。このピークシフトの動きは固気反応の前後で観測された動きと一致しており、類似の構造変化が生じていると考える。

ピークシフト量を比較するために、電池で充放電した後と固気反応による水素吸蔵放出後の粉末 X 線回折の(107)プロファイルの比較を図 3 に示す。固気 2 サイクル後の合金は、電池を 600 回充放電したものよりもピークシフト量が大きいため、固気反応は、電池反応に比べて構造変化が大きいと考えられる。今後、リートベルト解析等の結晶構造解析手法を用いることにより、電池での充放電による水素吸蔵放出と、固気反応の水素吸蔵放出による劣化状態の結晶構造の違いをより詳細に調べる予定である。

また、Al の代わりに Zn を置換した組成についても解析を進めており、今後、Al と Zn の結晶構造への影響の違いを調査していく予定である。

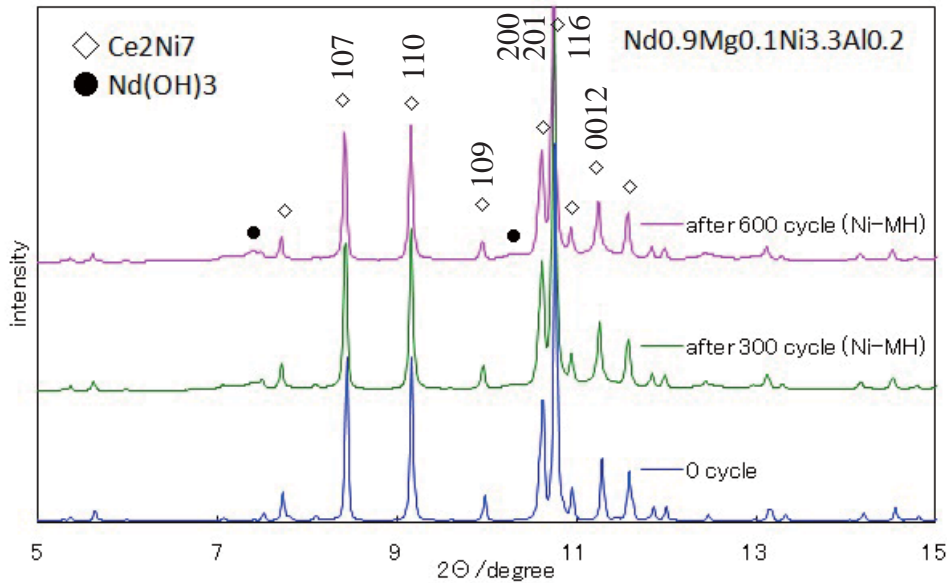


図 2. 電池充放電前後の放射光 X 線回折プロファイル

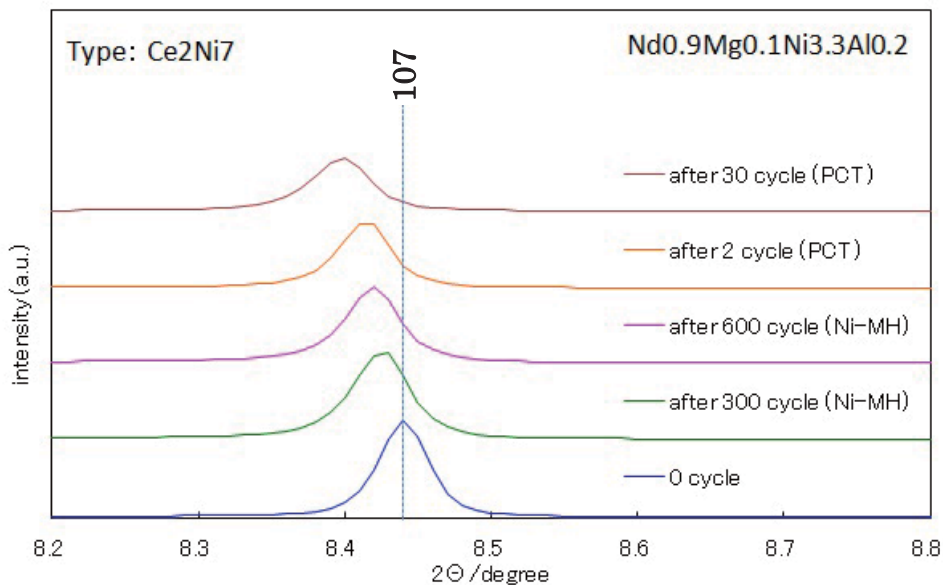


図 3. 電池充放電前後および固気反応前後の放射光 X 線回折プロファイル比較

今後の課題：

今後、電池での充放電による水素吸蔵放出を繰り返した試料のリートベルト法による結晶構造解析を実施する。これにより、電池での充放電による水素吸蔵放出と、固気反応の水素吸蔵放出による劣化状態の結晶構造の変化について議論する予定である。なお、2014B2 期にて、本課題に続いて、電池の充放電サイクルを増やし劣化度を大きくした試料の測定を行い、水素吸蔵合金に与える電解液による腐蝕と析出物の影響を調べる実験を見込んでいる。

これら一連の課題で取得する劣化に伴う結晶構造の変化と、耐久性との議論から得た知見を活用し、結晶構造が安定で充放電を繰り返しても劣化の少ない、長寿命の水素吸蔵合金の開発へ応用する予定である。

参考文献：

- [1] S. Yasuoka et al., *J. Power Sources.*, **156**, 662 (2006).
- [2] 田村英雄、水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで、NTS 出版(1998), P.481.