

ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の充放電後の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis after the Charge-discharge 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, 梶原 剛史^b
Shuuichi Doi^a, Shigekazu Yasuoka^b, Jun Ishida^b, Takuya Kai^b, Takeshi Kajiwara^b

^a株式会社 富士通研究所, ^bFDK 株式会社
^aFujitsu Laboratories Ltd., ^bFDK Corporation

ニッケル水素電池の負極として用いられる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。Ni の一部を Al や Zn で置換した合金は、充放電後(水素吸蔵放出後)の繰返し後に主相ピークの一部が低角度側にシフトしており、格子が c 軸方向に異方的に膨張していると考えられる。また、置換元素の種類により、ピークのシフト量に変化しているため、置換元素により結晶構造の安定性が異なることを確認した。

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。現在、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べている。今回、Nd-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ni 部に Zn、Al を置換した組成について、材料合成直後と 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比較し、置換元素と結晶構造安定性の相関について調査した。

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 Nd と Mg、B サイト元素として Ni と Al、もしくは Ni と Zn から成る 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、2 種の組成の合金 Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}, Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.4}Zn_{0.1}を得た。この材料合成直後を①未使用合金とした。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。この Ni-MH 電池を安定な充放電可能な状態とするため、充放電を 3 回繰り返し実際の容量を測定した。この Ni-MH 電池を充放電サイクル試験前の状態とし、②充放電 0[∞]とした。②を 1It(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、1It 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 回繰返し、これを③充放電 300[∞]とした。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②、③の合金を準備した。

これらの①～③の各粉末試料を Ar 雰囲気下で粉碎した後、0.2 mmφのリンデマンガラスキャピラリーに充填し、真空グリースで封止し、測定試料を準備した。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 30～90 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、置換元素の影響と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。

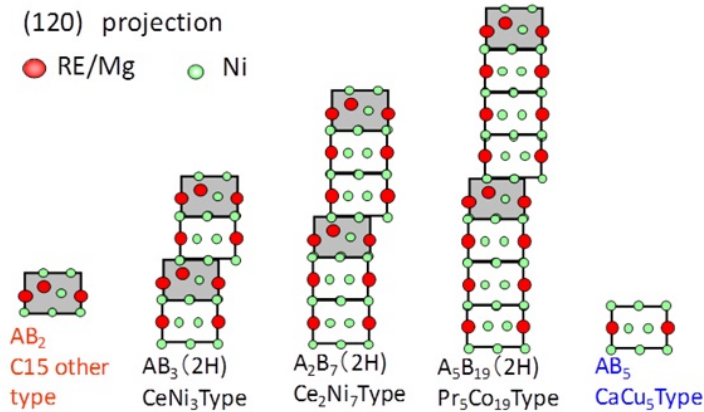


図 1. AB₂型と AB₅型のユニットを組合せた結晶構造

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。Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.4}Zn_{0.1} はいずれも Ce₂Ni₇ 型を主相とすることを確認したが、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}は、Ce₅Co₁₉型、CaCu₅型の副相ピークが発現しており、B サイトの置換元素変更により、副相量が変化し構成比率が変化しているものと考えられる。また、電池で 300 回充放電を繰返した合金は、Nd(OH)₃ ピークが明瞭に確認され、充放電中に水素吸蔵合金の表面が酸化され水酸化物になったと考える。

充放電前後の主相 Ce₂Ni₇型ピークの変化については、c 軸情報を含まない 9.2°近傍の(110)ピークがシフトしないのに対して、11.3°近傍の(0012)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、水素吸蔵放出により c 軸方向への異方的な膨張が起きたと考えられる。このピークシフト量は、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.4}Zn_{0.1} よりも Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}の方が大きいと、B サイトの Ni 部に Zn を置換した合金は、水素吸蔵放出後も結晶構造の安定性が高いと考える。

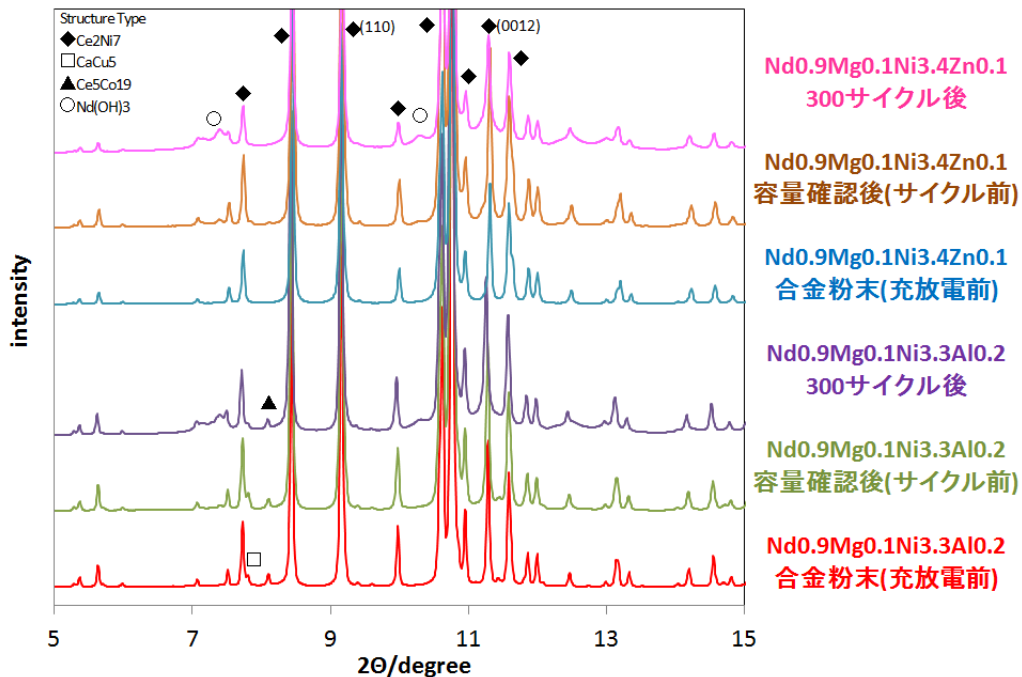


図 2. 水素吸蔵放出前後の放射光 X 線回折プロファイル

今後の課題：

B サイトの置換元素が異なる合金の水素吸蔵放出を繰り返した試料について、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、置換元素と劣化構造の関係性について議論する予定である。なお、希土類元素の種類においても結晶構造の安定性が変化する可能性が考えられるため、今後、A サイトの組成変更による水素吸蔵放出に伴う結晶構造の変化について調査する実験を見込んでいる。

これら一連の課題で取得する固気水素吸蔵放出に伴う結晶構造の変化、置換元素の影響、電池充放電による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).