

新規高容量希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の開発

Development of New Rare Earth-Mg-Ni-Based Hydrogen Storage Alloys with High Capacity

金 本 学* 掛 谷 忠 司* 尾 崎 哲 也*
黒 葛 原 実* 綿 田 正 治* 境 哲 男**

Manabu Kanemoto Tadashi Kakeya Tetsuya Ozaki
Minoru Kuzuhara Masaharu Watada Tetsuo Sakai

Abstract

New rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with high capacity have been developed. The effect of partial substitution of Ni with Mn and Al for $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-2y}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_y\text{Al}_y$ alloy was investigated focusing on both crystal structures and electrochemical properties. The alloy with $y = 0.1$ consisting chiefly of stacking structure phases like Ce_2Ni_7 and $\text{Ce}_3\text{Co}_{19}$ was found to show high discharge capacity of 350 mAh g^{-1} . The partial substitution of Pr for La in the alloy composition was also found to increase its cycle life. This seemed to be attributed to the suppression of La segregation phenomenon in the alloy.

Key words: Ni-MH battery; Rare earth-Mg-Ni-based alloy; High capacity; Stacking structure phases

1 緒言

ニッケル・水素蓄電池は、小形、軽量、高出力等の利点があるために、デジタルカメラ等の小形民生用用途やハイブリッド電気自動車(HEV)用電源を中心として需要が拡大しており、毎年、高容量化および高エネルギー密度化が進んでいる。ニッケル・水素電池の負極に用いられる水素吸蔵合金は、これまでに希土類およびNiを主成分とする AB_5 系合金が用いられてきたが、現行合金の放電容量はすでに LaNi_5 の理論容量の約 85% に達しており、これ以上の高容量化

は望めなくなっている。(独)産業技術総合研究所(旧大阪工業技術研究所)のKadirとSakaiらは1997年に REMg_2Ni_9 (RE: 希土類)系水素吸蔵合金を見出して報告した¹⁻⁶⁾。この合金は、 AB_5 ユニットと A_2B_4 ユニットであらわされる積層構造であり、希土類およびMgの一部をCaで置換することによって、高い水素吸蔵容量(1.9 mass%)と放電容量(約 370 mAh g^{-1})が得られることを示した。その後、同様な積層構造である種々の希土類-Mg-Ni系合金が報告され、高容量電池への応用が期待されている⁷⁻⁸⁾。これらの合金は $\text{AB}_{3.0} \sim \text{AB}_{3.5}$ (A: 希土類およびMg, B: 遷移金属およびAl)の組成比で表されるが、サイクル性能が AB_5 系合金と比較して劣るという問題がある。我々は、よりB-richな $\text{AB}_{3.7}$ の組成において、放電容量とサイクル性能がすぐれていることを見出した⁹⁻¹⁹⁾。本報では、

* 研究開発センター 第一開発部

** (独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

この組成比において、種々の希土類-Mg-Ni系合金を作製し、合金組成・相構造と電気化学的特性との関係について検討した結果について述べる。

2 実験方法

(REMg)(NiCoMnAl)_{3.7} (RE: 希土類) 組成であらわされる種々の合金を高周波誘導溶解法により作製し、各合金のインゴットについてSEM-EPMAによる組織観察をおこなった。また、高分解能透過形電子顕微鏡(TEM)により微細構造観察をおこなった。粉碎後の試料についてCu-K α 線を用いた粉末X線回折(XRD)測定をおこなった。そのXRDパターンから生成相の同定をおこない、Rietveld解析(使用ソフト: RIETAN2000²⁰⁾)により、各相の格子定数と存在割合を求めた。さらに、ジーベルツ形装置を用いて80℃におけるPCT(圧力-組成等温線)測定をおこない、水素吸蔵量と平衡水素圧を求めた。つぎに、各合金粉末を用いてペースト式電極を作製し、焼結式ニッケル電極を対極とした開放形電池によって、電気化学的容量およびサイクル性能を評価した。その充放電サイクル前後の試料について粒度分布測定およびBET法による比表面積測定をおこない、劣化原因の解析をおこなった。

実用的な電極特性を検討するために、公称容量が2700 mAhのプロトタイプ密閉形AAサイズのニッケル・水素蓄電池による評価をおこなった。負極板は上記合金粉末にメチルセルローズ水溶液とスチレンブタジエンゴムとを加えて、それぞれペースト状にしたのち、穿孔鋼板に塗布・乾燥してから、成形して作製した。正極板は活物質としてZn (3 mass%)とCo (2 mass%)を固溶体添加した高密度球状水酸化ニッケル粉末にコバルト化合物 (5 mass%)を表面被覆したのを用い、これを発泡ニッケル基板に充填・成形して作製した。セパレータにはポリオレフィン系分割形微細繊維不織布を用いた。電解液には6.8 mol dm⁻³のKOHと0.5 mol dm⁻³のLiOHとの混合アルカリ水溶液を用いた。正極と負極の容量比は1:1.3となるように電池を作製した。

3 結果および考察

3.1 MnおよびAl置換量の検討

Niの一部をMnおよびAlで置換したLa_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-2y}Co_{0.3}Mn_yAl_y (y = 0.05, 0.1, 0.2)合金について相構造を

調べ、そして水素吸蔵特性および電気化学的特性を評価した。各合金のPCT曲線をFig. 1に示す。MnおよびAl置換量が增大するにつれて、平衡水素圧は低下することがわかる。これはNiが原子半径の大きなMnおよびAlで置換されると、合金の格子体積が増大して、吸蔵した水素原子の熱力学的安定性が增大することによるものであると考えられる。水素吸蔵量についてみると、yが0.1および0.05の合金は従来の合金の約1.2倍の容量を示しているが、その値が0.2のものでは逆に吸蔵量が減少していることがわかる。これらの合金のXRD分析によって、CaCu₅相形(以下AB₅相)およびC15ラーベス相が規則化したC15b相(同AB₂相)の他に、六方晶Ce₂Ni₇相形(2:7H相)、菱面体晶Ce₅Co₁₉相形(5:19R相)、六方晶Pr₅Co₁₉相形(5:19H相)およびAB₅ユニット4層とAB₂ユニット1層との積層菱面体晶構造の新規相(1:4R相)の合計4種類の回折ピークも検出され、各合金は多相構造であることがわかった。参考のために、これらの結晶構造の投影図をFig. 2に示す。つぎに、Rietveld解析によって各合金中における生成相の存在割合を調べた。その結果をFig. 3にまとめて示す。図から、MnおよびAl置換量によって生成相は大きく変化することがわかる。すなわち、yが0.1および0.05の合金については、5:19R相、1:4R相がそれぞれ主相となり、AB₅相の割合は15%以下になる。また、yが0.2の合金については積層構造相が消失し、AB₅相の割合が70%以上になることがわかる。

開放形電池の20℃における0.2 I_tAの放電特性を

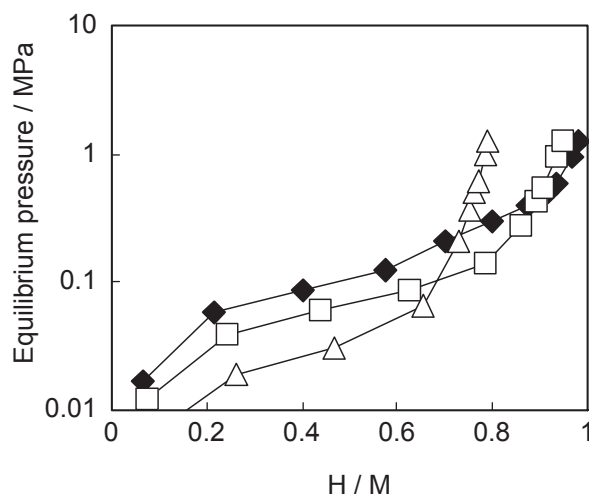


Fig. 1 PCT (pressure-composition isotherms) curves for rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy of La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-2y}Co_{0.3}Mn_yAl_y with y = 0.05 (◆), y = 0.1 (□), and y = 0.2 (△) at 80 °C.

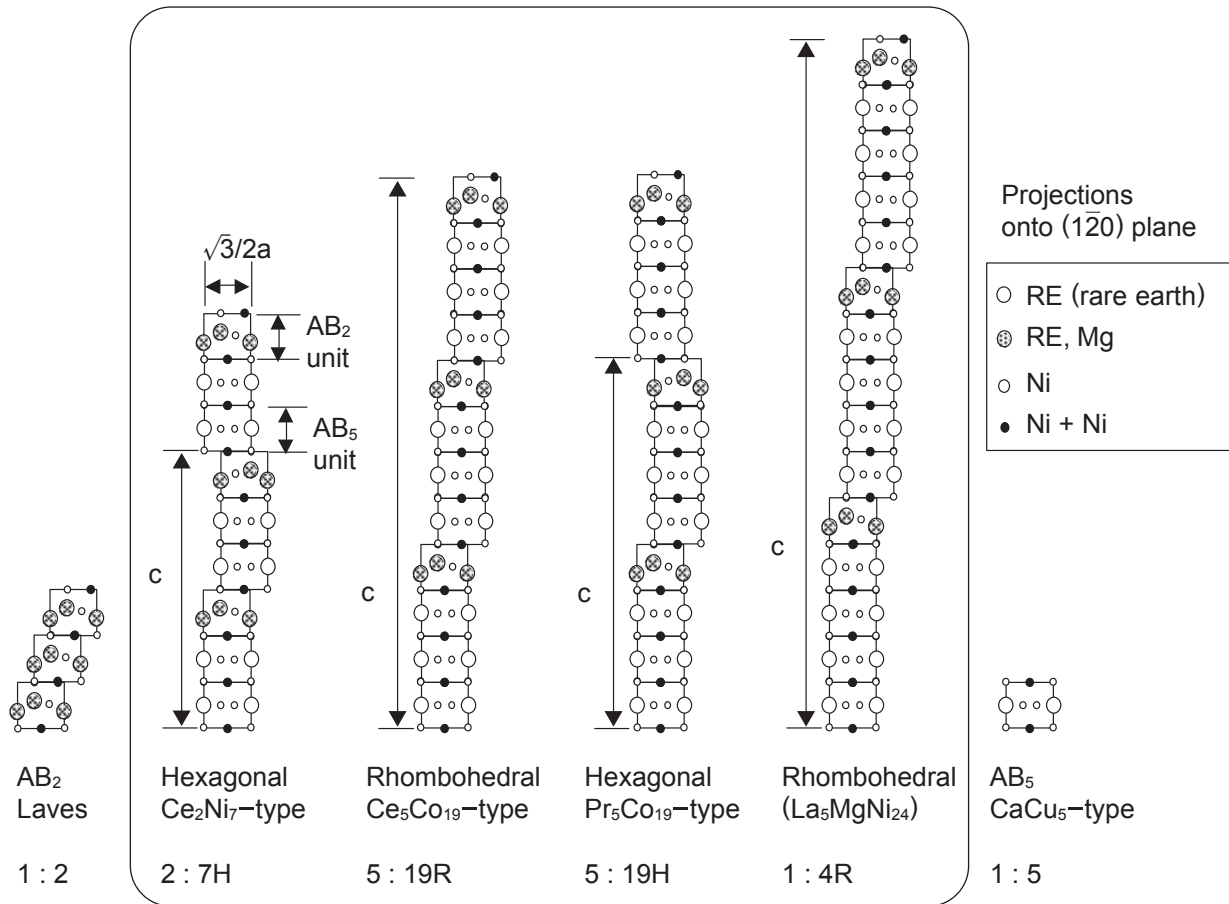


Fig. 2 Crystal structures in rare earth-Mg-Ni-based AB_{3.0-4.0} hydrogen storage alloys.
H: Hexagonal
R: Rhombohedral

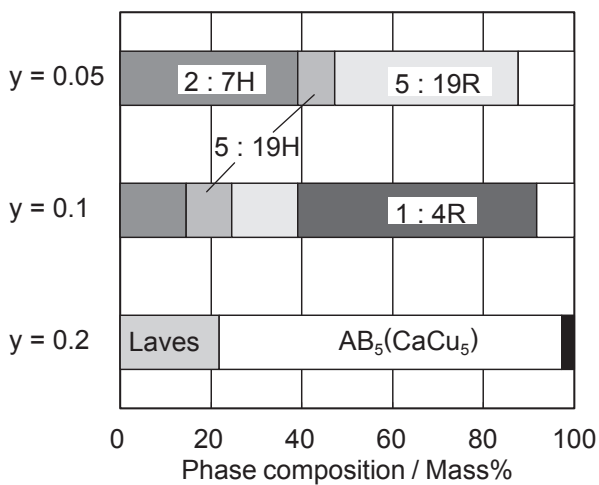


Fig. 3 Phase composition determined by Rietveld analysis for hydrogen storage alloy of La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-2y}Co_{0.3}Mn_yAl_y (y = 0.05, 0.1, 0.2).

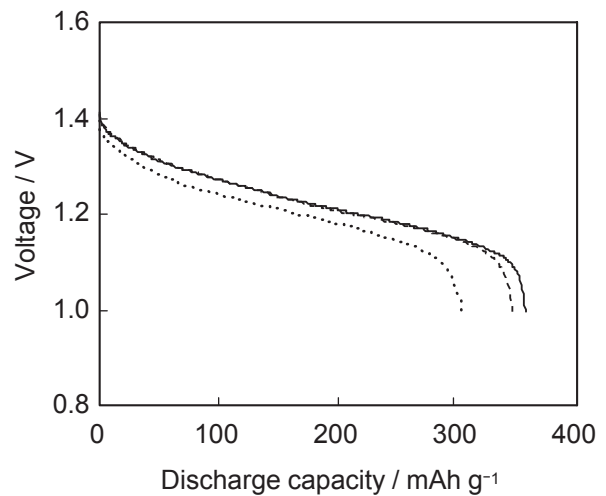


Fig. 4 Discharge characteristics for hydrogen storage alloy of La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-2y}Co_{0.3}Mn_yAl_y with y = 0.05 (—), y = 0.1 (---), and y = 0.2 (···) at 20 °C in a flooded test cells.

Charge : 0.1 I_t for 15 h.
Rest : 1 h.
Discharge : 0.2 I_t to 1.0 V.

Fig. 4に示す。図から、 y が0.1および0.05の合金の放電容量は、約 350 mAh g^{-1} と比較的高いが、その値が0.2の場合には、約 300 mAh g^{-1} と低いことがわかる。このことは、積層構造相が存在することによって、放電容量が増加するものと思われる。

寿命サイクル性能評価の結果から、 y が0.05, 0.1および0.2の合金がそれぞれ92%, 96%, 93%の容量維持率〔(50サイクル目の容量 / 10サイクル目の容量) $\times 100 / \%$ 〕を示した。 y が0.1の場合に比較的高い容量維持率を示したが、いずれの合金もサイクルにより容量が低下した。水素吸蔵合金の劣化は微粉化と腐食による導電性低下と水素吸蔵量の減少に起因する。そこで各合金のサイクル前後での粒径と比表面積を評価した。その結果、 y が0.1の場合にサイクル後の粒径の減少と比表面積の増加が最も小さくなることがわかった。粒径の減少は微粉化に、比表面積の増加は腐食生成物である希土類水酸化物の生成にそれぞれ関係づけられることから、この組成において合金劣化がもっとも抑制されると考えられる。さらに合金劣化の著しい y が0.05の場合について、サイクル前後での生成相の割合を比較した。サイクル後は AB_5 相の割合が減少し、希土類水酸化物相の割合が増加した。以上の結果から、 AB_5 相はサイクルにより劣化しやすいことが示唆される。

3.2 PrまたはY部分置換の検討

比較的特性の良い y が0.1の組成をベースにしてLaの一部をPrまたはYで部分置換した $\text{La}_{0.6}\text{RE}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ (RE: La, PrまたはY)合金を作製し、寿命サイクル性能の改善を検討した。また、無置換およびPrまたはY部分置換合金のPCT特性を評価した。PrまたはY部分置換により水素吸蔵量は、ほとんど変化せず、平衡水素圧がわずかに上昇した。

XRDパターンより各合金について生成相の存在割合を求めた。PrまたはY部分置換によって相構造は大きく変化した。Y置換のとき2:7H相, Pr置換のとき5:19H相が主相となり、いずれの場合も無置換の場合に比べて AB_5 相の割合が低減した。

これらの合金について開放形電池による放電特性を評価した。その結果、PrまたはY部分置換による初期放電容量の変化は小さいことが確認でき、約 350 mAh g^{-1} の高い容量を維持していることがわかった。そのサイクル性能の比較をFig. 5に示す。Pr部分置換により容量維持率は98%へ増加し、耐久性が向上することが確認できる。これらの合金についてSEM-

EPMAによる組織観察をおこなった結果、無置換およびY部分置換に比べて、Pr部分置換合金はLaの偏析が抑制されていることが確認された。したがって、合金組織の均質性の向上が寿命性能の改善につながるものと考えられる。

3.3 密閉形AAサイズ ニッケル・水素蓄電池の検討

本研究で開発した合金 $(\text{LaPrMg})(\text{NiCoMnAl})_{3.7}$ を用いたAAC2700および従来の AB_5 系合金を用いたAAC2600(市販品)について、密閉形電池の 20°C における $0.2 I_t A$ の放電特性をFig. 6に、 $0.2 I_t A$ (1 V 終止), $1 I_t A$ (1 V 終止), $3 I_t A$ (0.8 V 終止)の放電における 20°C での容量比をFig. 7に示す。図から、開発した $\text{AB}_{3.7}$ 合金を用いた電池は、従来の AB_5 系合金を用いたものと比較して、高率放電特性がすぐれていることがわかる。また、 $1 I_t A$ (1 V 終止)の放電における $-10 \sim 45^\circ\text{C}$ における放電容量比をFig. 8に示す。 $\text{AB}_{3.7}$ 合金を用いた電池は、従来の AB_5 系合金を用いたものと比較して、低温の放電性能がすぐれていることもわかる。 $\text{AB}_{3.7}$ 合金は数十 nmの粒子から構成されることがTEM像から確認され、従来の AB_5 系合金と比較して反応面積が増大するので放電性能が良好になるものと考えられる。 $0.5 I_t A$ の充電(-dV = 5mV 検出制御方式), $1 I_t A$ の放電(1 V 終止)における 20°C でのサイクル性能をFig. 9に示す。 $\text{AB}_{3.7}$ 合金を用いた

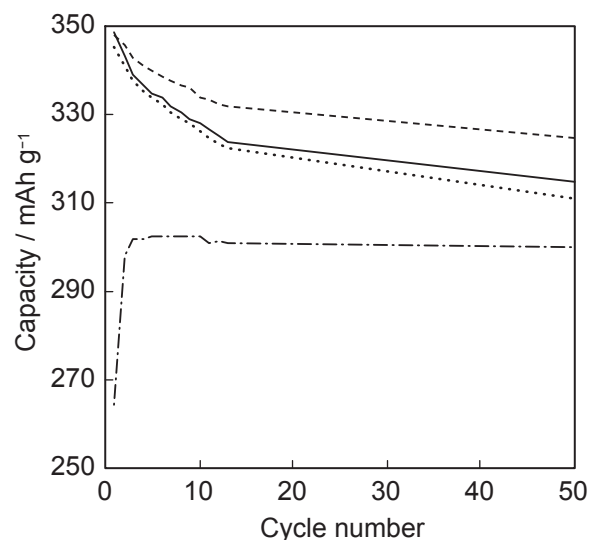


Fig. 5 Cycle performance of hydrogen storage alloys of $\text{La}_{0.6}\text{RE}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ with RE: La (···); Pr (---); Y (—); and conventional $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ (-·-) at 20°C in a flooded test cells. Charge : $0.1 I_t A$ for 15 h. Rest : 1 h. Discharge : $0.2 I_t A$ to 1.0 V.

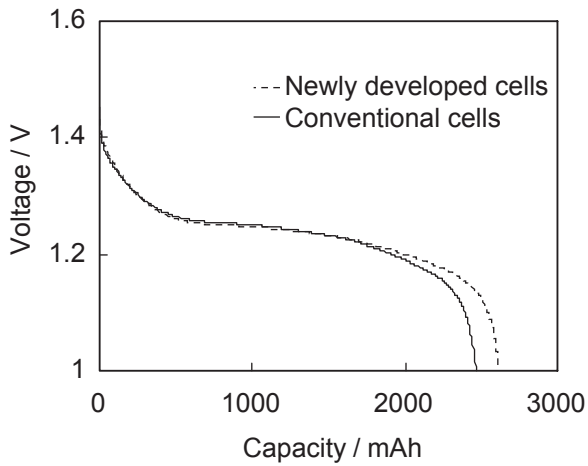


Fig. 6 Representative discharge characteristics for newly developed AAC2700 type sealed cells with hydrogen storage alloy of (LaPrMg)(NiCoMnAl)_{3.7} at 20 °C.

Conventional cells: AAC2600 type sealed cells with AB₅ alloy.

Charge : 0.1 I_tA for 16 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_tA to 1.0 V.

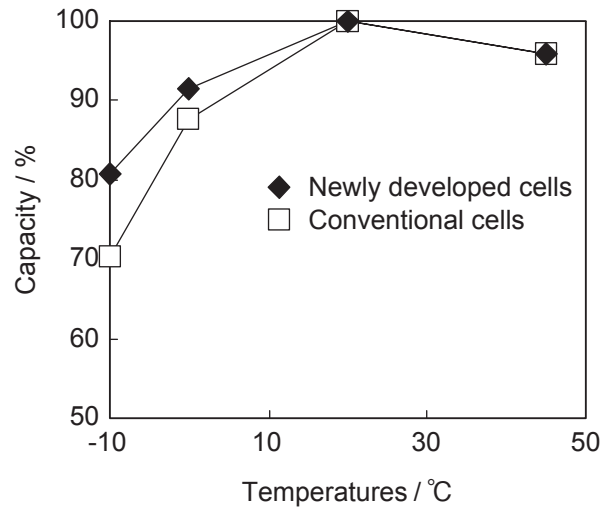


Fig. 8 Representative discharge characteristics for newly developed AAC2700 type sealed cells with hydrogen storage alloy of (LaPrMg)(NiCoMnAl)_{3.7}.

Conventional cells: AAC2600 type sealed cells with AB₅ alloy.

Charge : 20 °C, 0.1 I_tA for 16 h.

Rest : 3 h at various temperatures.

Discharge : 0.2 I_tA to 1.0 V at various temperatures.

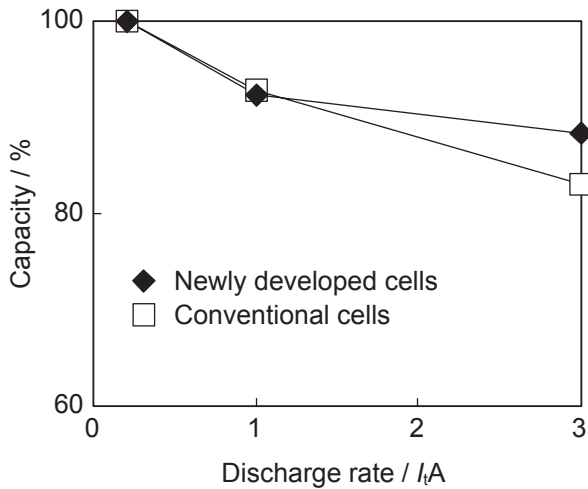


Fig. 7 Representative discharge characteristics for newly developed AAC2700 type sealed cells with hydrogen storage alloy of (LaPrMg)(NiCoMnAl)_{3.7} at 20 °C.

Conventional cells: AAC2600 type sealed cells with AB₅ alloy.

Charge : 0.1 I_tA for 16 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2, 1.0 I_tA to 1.0 V, 3.0 I_tA to 0.8 V.

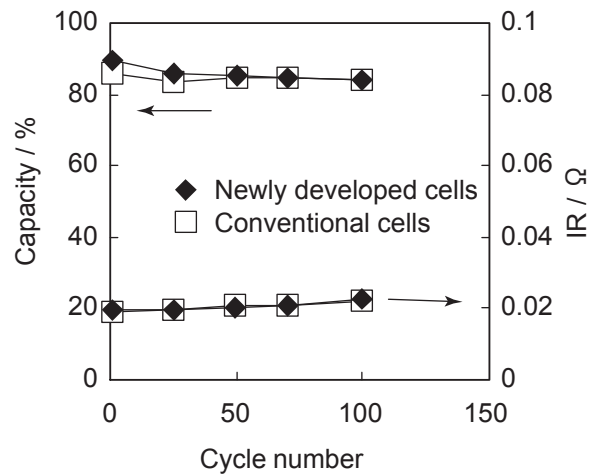


Fig. 9 Representative cycle performance for newly developed AAC2700 type sealed cells with hydrogen storage alloy of (LaPrMg)(NiCoMnAl)_{3.7}.

Conventional cells: AAC2600 type sealed cells with AB₅ alloy.

Charge : 20 °C, 0.5 I_tA to -dV = 5 mV.

Rest : 20 °C, 0.5 h.

Discharge : 20 °C, 1 I_tA to 1.0 V.

電池は100サイクル以上のサイクル数を示すことが確認できる。

4 まとめ

MnおよびAl置換量の最適化およびLaの一部をPrで部分置換することによって、従来の合金より約20%高い容量を保持し、かつ高耐久性を備えた合金を開発することができた。さらに、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の相構造と電気化学特性には相関があることが確認され、これらの知見は今後の合金設計および電池設計に役立つものと期待される。

文 献

- 1) K. Kadir, T. Sakai, and I. Uehara, *J. Alloys Compds.*, **257**, 115 (1997).
- 2) K. Kadir, T. Sakai, and I. Uehara, *J. Alloys Compds.*, **287**, 264 (1999).
- 3) K. Kadir, T. Sakai, and I. Uehara, *J. Alloys Compds.*, **302**, 112 (2000).
- 4) 境哲男, K. Kadir, 長谷充浩, 竹下博之, 田中秀明, 栗山信宏, 上原斎, 第40回電池討論会講演要旨集, p.133 (1999).
- 5) J. Chen, H. T. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, and M. Haruta, *J. Alloys Compds.*, **302**, 304 (2000).
- 6) J. Chen, N. Kuriyama, H. T. Takeshita, H. Tanaka, T. Sakai, and M. Haruta, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**(6), 249 (2000).
- 7) T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, and M. Kanda, *J. Alloys Compds.*, **311**, L5 (2000).
- 8) 村田徹行, 曲佳文, 石田潤, 木原勝, 安岡茂和, *Sanyo Technical Review*, **37**(1), 62 (2005).
- 9) 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 尾崎哲也, 境哲男, 2005年電気化学秋季大会講演要旨集, p.68 (2005).
- 10) 尾崎哲也, 北野保行, 棚瀬繁雄, 境哲男, 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 2005年電気化学秋季大会講演要旨集, p.68 (2005).
- 11) M. Kanemoto, T. Kakeya, M. Kuzuhara, M. Watada, T. Ozaki, and T. Sakai, *208th Meeting of The Electrochemical Society*, Abs.852 (2005).
- 12) T. Ozaki, Y. Kitano, S. Tanase, T. Sakai, M. Kanemoto, T. Kakeya, M. Kuzuhara, and M. Watada, *208th Meeting of The Electrochemical Society*, Abs.861 (2005).
- 13) 掛谷忠司, 金本学, 黒葛原実, 綿田正治, 尾崎哲也, 北野保行, 棚瀬繁雄, 境哲男, 日本金属学会2005年秋期大会講演要旨集, p.217 (2005).
- 14) 尾崎哲也, 北野保行, 棚瀬繁雄, 境哲男, 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 日本金属学会2005年秋期大会講演要旨集, p.216 (2005).
- 15) 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 尾崎哲也, 境哲男, 第46回電池討論会講演要旨集, p.416 (2005).
- 16) 尾崎哲也, 北野保行, 棚瀬繁雄, 境哲男, 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 第46回電池討論会講演要旨集, p.414 (2005).
- 17) 尾崎哲也, 北野保行, 棚瀬繁雄, 境哲男, 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 日本金属学会2006年春期大会講演要旨集, p.222 (2006).
- 18) 金本学, 掛谷忠司, 黒葛原実, 綿田正治, 尾崎哲也, 棚瀬繁雄, 境哲男, 電気化学会第73回大会講演要旨集, p.292 (2006).
- 19) 掛谷忠司, 金本学, 黒葛原実, 綿田正治, 尾崎哲也, 棚瀬繁雄, 境哲男, 第23回希土類討論会要旨集, p.46 (2006).
- 20) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).