

ニッケル・水素電池用希土類-Mg-Ni系 水素吸蔵合金の開発

Development of Rare Earth-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Alloys for Ni-MH Cells

金本 学* 尾崎 哲也* 川部 佳照* 黒葛原 実*
綿田 正治* 棚瀬 繁雄** 境 哲男**

Manabu Kanemoto Tetsuya Ozaki Yoshiteru Kawabe Minoru Kuzuhara
Masaharu Watada Shigeo Tanase Tetsuo Sakai

Abstract

Various RE-Mg-Ni_x-Co_y-Al_z (RE: rare earth, x + y + z = 3.7 or 3.8) alloys have been prepared to investigate the effect of contained RE element on their crystal structure change, hydrogen absorption ability, and electrochemical potential behavior. Among La_{0.64}RE_{0.20}Mg_{0.16}Ni_{3.45}Co_{0.20}Al_{0.15} (RE: La, Ce, Pr, or Nd) alloy electrodes, Pr- and Nd-substituted alloys gave good cycling capability under flooded electrolyte condition, but non-substituted and Ce-substituted alloys showed early capacity decrease. Synchrotron X-ray analysis suggested that Ce-substituted alloy lacked structural stability derived from relatively large difference in each volume change of composition phases after hydrogen absorption. AA-sized sealed cells with typical capacity of 2100 mAh using the La-Pr-Mg-Ni-based alloys were able to be discharged over 90% of original capacity even at low temperature of 0 °C and maintained over 300 cycles at 1 I_t repetitious charge-discharge cycling test. The cells also showed low self-discharge performance with 65% of remaining capacity after storage for 30 days at high temperature of 60 °C.

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

1 緒言

小形、軽量、および高出力の利点があり、また、環境にやさしいニッケル・水素電池は、デジタルカメラ、ノートパソコン、ハイブリッド電気自動車 (HEV)、電

動工具等の電源として利用されている。さらに、くり返し使用でき、乾電池と互換性があることから、その代替品として需要が拡大している。近年、使用機器の高機能化にともない、高性能な電池に対する市場要求がますます強まっているが、従来の電池材料では大幅な性能向上は望めない状況であり、材料のブレークスルーが必要となっている。そこで、従来の AB₅ 合金と比較して高い水素吸蔵量を示すことが知られている希土類-Mg-Ni系合金の研究が活発におこなわれてい

* 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

る¹⁻⁶⁾。我々もまたこれまでに $AB_{3.6} \sim AB_{3.8}$ (A: 希土類元素または Mg; B: 遷移金属または Al) の組成比の La-Mg-Ni 系合金が 350 mAh g^{-1} 以上の高い放電容量を示すことを報告している。さらに, La の一部を Pr または Y で置換した合金がすぐれた充放電サイクル特性を示すことも見いだしている⁷⁻¹⁰⁾。このような電極特性の変化は結晶構造の変化と関係しているものと考えられるが, 詳しいメカニズムは解明されていない。本報では, 種々の希土類-Mg-Ni 系合金を作製して, 合金組成および相構造が電気化学的特性に与える影響を検討した結果についてのべる。

2 実験方法

種々の合金 (RE, Mg)(Ni, Co, Al)_x (RE: 希土類, x = 3.7, 3.8) を高周波誘導溶解法により作製して, SEM-EPMA による組織観察をおこなった。また, 合金インゴットを粉砕したのち, ジーベルツ装置を用いて 80°C における PCT (圧力-組成-等温線) 特性の測定をおこない, 水素吸蔵量と平衡水素圧とをもとめた。また, 水素吸蔵放出前後の試料について放射光 X 線 (Spring-8 BL19B2) を用いて XRD 分析 (波長 0.070 または 0.075 nm) をおこなった。得られた XRD パターンから生成相の同定をおこない, Rietveld 法 (使用ソフト: RIETAN2000¹¹⁾) により, 各合金相について格子定数を精密化して, 存在割合をもとめた。つぎに, 各合金粉末を用いてペースト式電極を作製して, 焼結式水酸化ニッケル電極を対極とした開放形電池により, 電気化学的容量と充放電サイクル特性を評価した。充放電サイクル前後の試料について粒径分布測定および BET 法による比表面積測定をおこない, 耐微粉化特性を調べた。

さらに, 実用的な電池特性を検討するために, 公称容量が 2100 mAh の密閉形 AA サイズのニッケル・水素電池による評価をおこなった。その負極板は上記合金粉末にメチルセルロース水溶液とスチレンブタジエンゴムとを加えてペースト状としたのち, 穿孔銅板に塗布・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 と Co を固溶体添加した高密度球状水酸化ニッケル粉末の表面をコバルト化合物で被覆したものをを用いて, これにカルボキシメチルセルロース水溶液と PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を加えてペースト状としたのち, 発泡ニッケル基板に充填・乾燥してから, 成形して作製した。セパレータにはスルホン化処理をほどこしたポリオレフィン系

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 の混合アルカリ水溶液を用いた。なお, 正極と負極との容量比は $1.00 : 1.45$ となるように電池を作製した。

3 結果および考察

3.1 希土類部分置換合金の検討

La の一部を Ce, Pr, または Nd で置換した $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.2}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.15}$ (RE: La, Ce, Pr または Nd) 合金の 80°C における PCT 曲線を Fig. 1 に示す。無置換合金はプラトーが二段となるのに対して, Ce, Pr または Nd による部分置換合金はそのプラトーが平坦化して, かつ, 水素吸蔵量が増加することがわかる。また, 平衡水素圧は部分置換元素が La, Pr, Nd, および Ce の順で増加することがわかる。つぎに, これらの合金の XRD 分析をおこない, 相構造を同定した。一例として, Ce 部分置換合金の XRD パターンを Fig. 2 に示す。CaCu₅ 形相 (以下 AB₅ 相), 六方晶 Ce₂Ni₇ 形相 (2:7H 相), 菱面体晶 Ce₅Co₁₉ 形相 (5:19R 相), 六方晶 Pr₅Co₁₉ 形相 (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 La₅MgNi₂₄ 形相 (1:4R 相) の合計 5 種類の回折ピークが検出できることから, この合金は, 多相構造であることがわかる。その他の合金についても Rietveld 解析により相構造の存在割合を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。無置換合金は AB₅ 相の偏析の存在割合が 30% 以上と高いのに対して, Ce, Pr または Nd

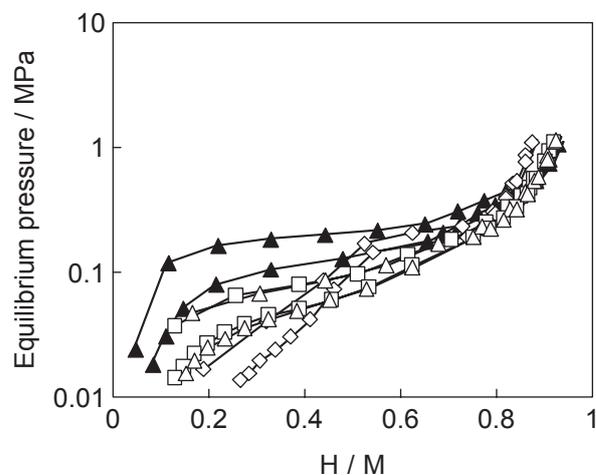


Fig. 1 PCT curves at 80°C for rare earth-Mg-Ni-based alloys of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.2}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.15}$ with RE: La (\diamond); Ce (\blacktriangle); Pr (\square); and Nd (\triangle).

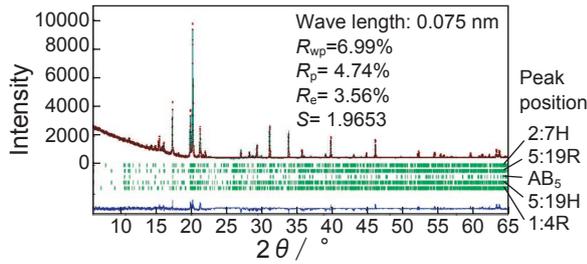


Fig. 2 Result of Rietveld refinement of synchrotron XRD pattern for hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.64}\text{Ce}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$.

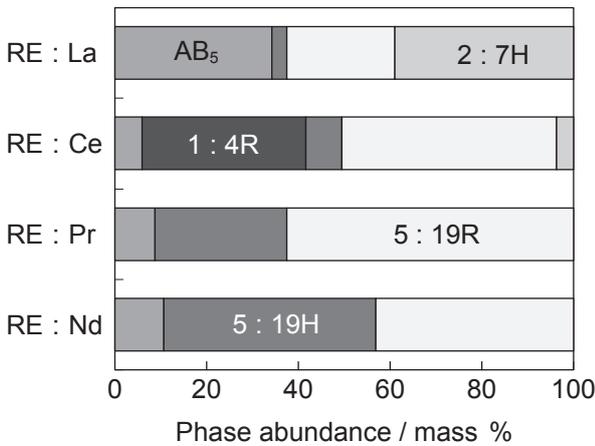


Fig. 3 Phase abundance determined by Rietveld analysis for hydrogen storage alloys of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$ (RE: La, Ce, Pr, and Nd).

部分置換合金はいずれも AB_5 相が 15% 以下と低く、5:19H, 5:19R, 1:4R 相などの積層構造相が 80% 以上を占めることがわかる。また、これらの合金インゴットについて EPMA により各元素の濃度分布を観察した結果を Fig. 4 に示す。無置換合金は Mg が高濃度で Co および Al が低濃度の領域と Mg が低濃度で Co および Al が高濃度の領域が存在しており、各元素の偏析が確認できる。それに対して、Ce, Pr または Nd 部分置換合金は各元素がいずれも均質に分布することが確認できる。この結果は、PCT 特性の測定でのプラトー性および Rietveld 解析による積層構造相の存在割合とよく一致する。これは、La と比較して原子半径の小さい Ce, Pr および Nd が La サイトを不規則に占有することによって、希土類面間の格子空間に余裕ができ、そこに存在する Ni サイトに Al が選択的に固溶するためと考えられる。また、それによって 5:19H, 5:19R 相等の積層構造相が安定化して、それらの存

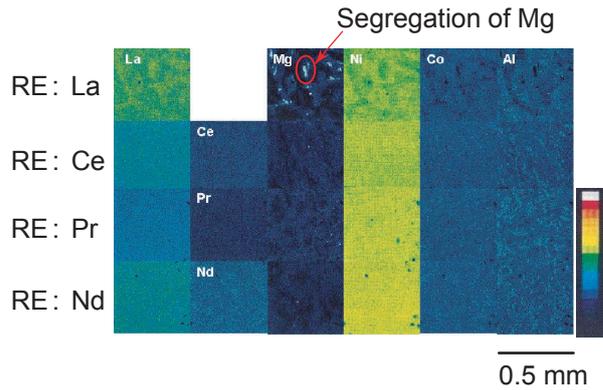


Fig. 4 EPMA mapping images of hydrogen storage alloys of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$ (RE: La, Ce, Pr, and Nd).

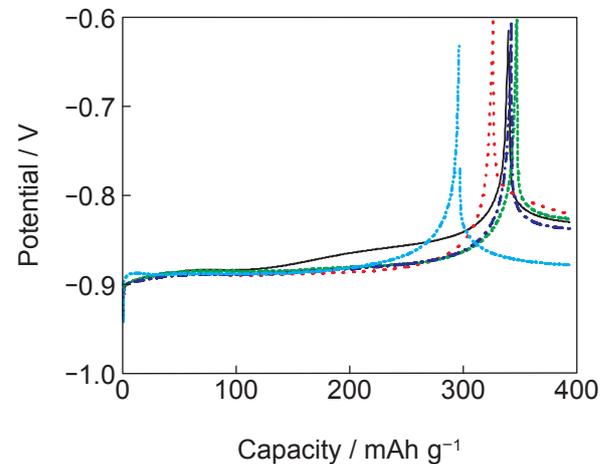


Fig. 5 Discharge characteristics for negative electrodes using hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$ with RE: La (—); Ce (⋯); Pr (---); Nd (-.-.); and conventional $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ (---) at 20 °C under flooded electrolyte condition.

Charge : 0.1 I_t A for 15 h.
Rest : 1 h.
Discharge : 0.2 I_t A to -0.6 V (Hg/HgO).

在割合が増加するものと考えられる。

開放形電池を 20 °C, 0.1 I_t A で 15 時間充電したのち、0.2 I_t A で放電 (Hg/HgO 参照極基準で -0.6 V 終止) したときの放電特性を Fig. 5 に示す。希土類部分置換合金の放電容量は 350 mAh g^{-1} 以上となり、従来の AB_5 合金と比較して約 20% 高い容量を示すことがわかる。つぎに、20 °C における 0.2 I_t A の充放電サイクル特性を Fig. 6 に示す。Pr または Nd 置換合金は 50 充放電サイクル後も 95% 以上の容量維持率を示すが、

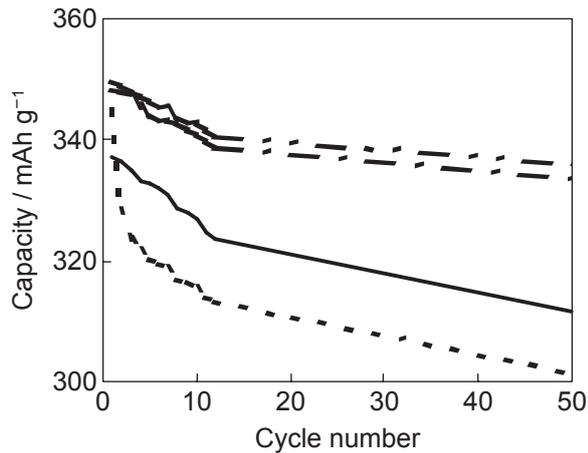


Fig. 6 Cycle performance for negative electrodes using hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$ with RE: La (—); Ce (·····); Pr (— · — ·); and Nd (— · — ·) at 20 °C under flooded electrolyte condition.

Charge : 0.1 I_t A for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_t A to -0.6 V (Hg/HgO).

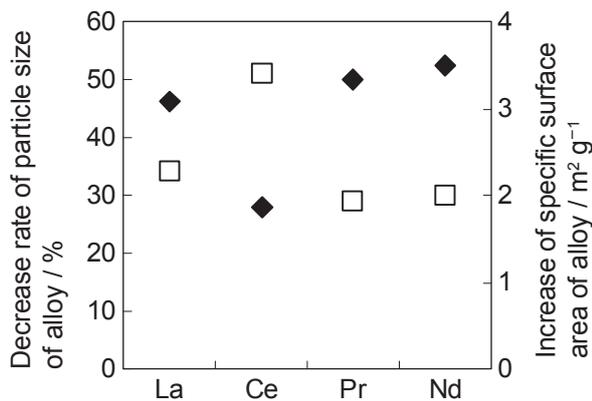


Fig. 7 Change in particle size (◆) and specific surface area (□) of $\text{La}_{0.64}\text{RE}_{0.20}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.15}$ alloy after 50 cycles.

Charge : 0.1 I_t A for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_t A to -0.6 V (Hg/HgO).

無置換合金, Ce 置換合金は早期の容量低下が観察できる。その劣化の要因を調べるために充放電サイクル試験後の合金粉末について、粒径分布および比表面積を測定した結果を Fig. 7 に示す。とくに Ce 置換合金は充放電サイクル後の粒径の減少および比表面積の増加が他の合金と比較して顕著であることがわかる。そこで、合金の微粉化の原因を調べるために、各合金について水素化前後での XRD 分析をおこない、各相ご

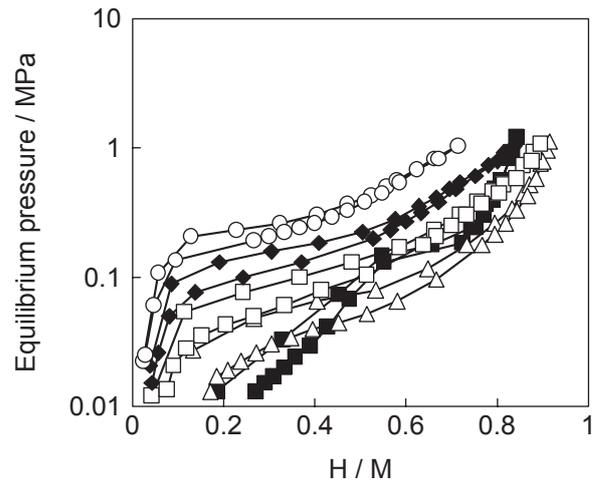


Fig. 8 PCT curves at 80 °C for rare earth-Mg-Ni-based alloys of $\text{La}_{0.84-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}$ with $x = 0$ (■), $x = 0.24$ (△), $x = 0.44$ (□), $x = 0.64$ (◆), and $x = 0.84$ (○).

との格子体積膨張率を比較した。その結果、Ce 置換合金は各相の膨張率が 14.4 ~ 21.6% と差が大きいのに対して、Pr および Nd 置換合金は 17.5 ~ 20.9% と比較的小さいことがわかった。すなわち、Ce 置換合金はそれぞれの相の膨張率差が大きく異なるために、ひずみが生じやすくなり微粉化をおこしやすくなるものと考えられる。以上の結果より、均質性および水素吸蔵時の安定性にすぐれた Pr または Nd 置換合金は、良好な充放電サイクル特性を示すが、水素吸蔵時の構造安定性に劣る Ce 置換合金や偏析相の存在割合が大きい無置換合金は、腐食による充放電サイクル劣化がおこりやすくなるものといえる。

3.2 La/Nd 比の検討

特性がすぐれる Nd 部分置換 $\text{La}_{0.84-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}$ ($x = 0, 0.24, 0.44, 0.64, 0.84$) 合金を用いて、La/Nd 比の影響を検討した。これらの合金の 80 °C における PCT 曲線を Fig. 8 に示す。La のみの合金 ($x = 0$) は二段のプラトーが観察されたものの Nd 部分置換によりプラトーの平坦化が確認できる。その平衡水素圧は、Nd 量の増加により上昇して、水素吸蔵量は $x = 0.24$ で最大となり、それ以上の Nd 量で減少することがわかる。つぎに、Rietveld 解析により求めた各合金相の存在割合を Fig. 9 に示す。La のみの合金は AB_5 相の偏析の存在割合が約 30% と高いのに対して、Nd 置換合金はいずれも AB_5 相が 20% 以下となることがわかる。とくに $x = 0.24$ のとき、 AB_5 相の存在割合が 5% 以下となり、5:19H, 5:19R 相などの積

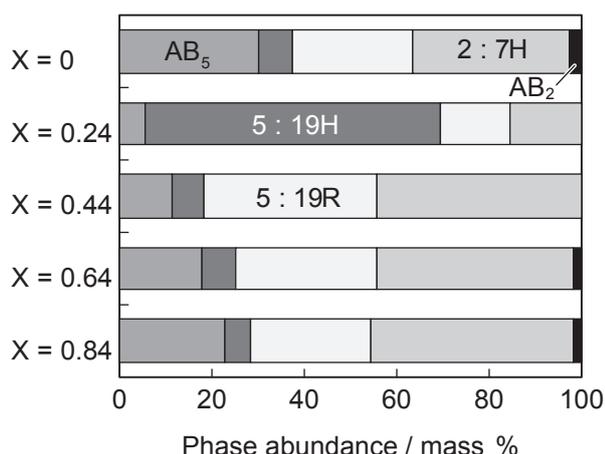


Fig. 9 Phase abundance determined by Rietveld analysis for hydrogen storage alloys of $\text{La}_{0.84-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}$ ($x = 0, 0.24, 0.44, 0.64,$ and 0.84).

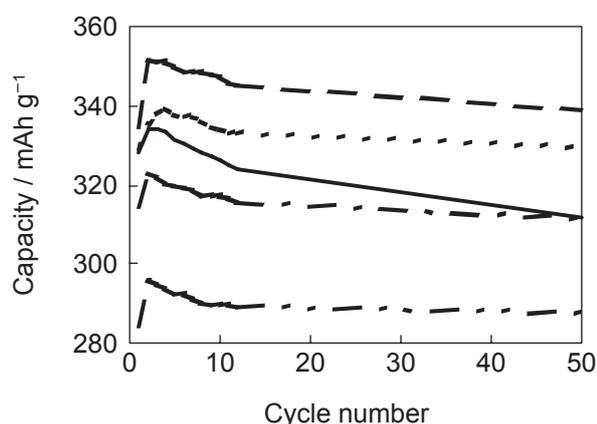


Fig. 10 Cycle performance for negative electrodes using hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.84-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}$ with $x = 0$ (—); $x = 0.24$ (-----); $x = 0.44$ (.....); $x = 0.64$ (---); and $x = 0.84$ (-----) at $20\text{ }^\circ\text{C}$ under flooded electrolyte condition.

Charge : $0.1\text{ I}_t\text{A}$ for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : $0.2\text{ I}_t\text{A}$ to -0.6 V (Hg/HgO).

層構造相が90%以上を占めることがわかる。

開放形電池を $20\text{ }^\circ\text{C}$, $0.1\text{ I}_t\text{A}$ で15時間充電したのち、 $0.2\text{ I}_t\text{A}$ で放電 (Hg/HgO 参照極基準で -0.6 V 終止) したときの充放電サイクル特性を Fig. 10 に示す。Nd 置換合金は50 サイクル後も96%以上の容量維持率を示したが、La のみの合金はこれよりも顕著な容量低下が観察できる。放電容量は $x = 0.24$ で最大 350 mAh g^{-1} となり、Nd 量の増加とともに減少すること

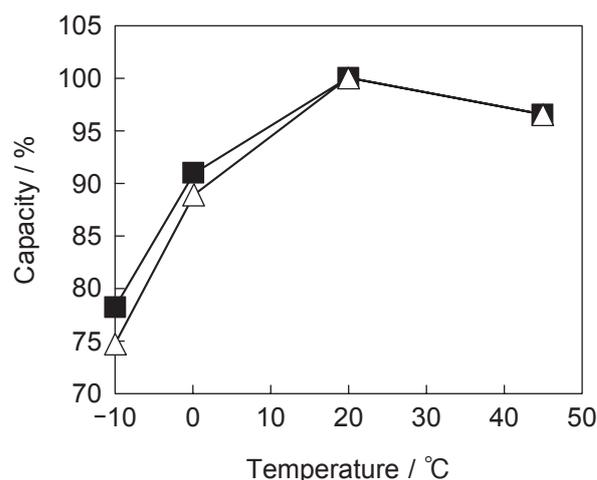


Fig. 11 Dependence of discharge capacity on environmental temperature for newly developed AAC2100 type sealed cells with hydrogen storage alloy of $(\text{LaNdMg})(\text{NiCoAl})_{3.7}$ (■) and conventional cells with AB_5 alloy (△).

Charge : $0.1\text{ I}_t\text{A}$ for 16 h at $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Rest : 3 h at various temperatures.

Discharge : $1\text{ I}_t\text{A}$ to 1.0 V at various temperatures.

がわかる。また、充放電サイクル後の合金粉末について、粒径および比表面積を測定した結果、 $x = 0.24$ の合金がもっとも粒径の変化と比表面積の値が小さく、合金の劣化が抑制できていることがわかった。以上の結果より、La と Nd との比を最適化して生成相を制御することにより、高容量であるにもかかわらず、耐微粉化性および耐腐食性にすぐれた合金が得られることがわかった。

3.3 AA サイズの密閉形ニッケル・水素電池

本研究で開発した合金および従来の AB_5 系合金を用いた AAC2100 電池を雰囲気温度 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $45\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ I}_t\text{A}$ で放電したときの放電容量比率を Fig. 11 に示す。この図から、本研究で開発した合金を用いた電池は低温の放電性能がすぐれていることがわかる。これは開発した合金の反応面積が従来の合金よりも大きいためであると考えられる。つぎに、雰囲気温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$, $0.1\text{ I}_t\text{A}$ で16時間充電したのち、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ の雰囲気中で保存したときの残存容量率を Fig. 12 に示す。従来の合金を用いた電池と比較して高い残存容量率を示すことがわかる。これは、従来の合金よりも平衡水素圧の低い合金とすることによって水素の放出が抑制できること、および溶出元素である Co と Mn の含有量が削減できることによるものと考えられる。さらに、雰囲気温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ における $1\text{ I}_t\text{A}$ の充電 ($-dV = 5\text{ mV}$ 検出制御方式), $1\text{ I}_t\text{A}$

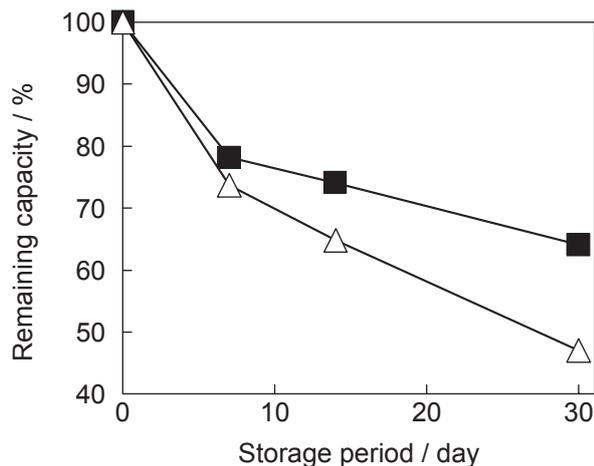


Fig. 12 Representative storage characteristics for newly developed AAC2100 type sealed cells with hydrogen storage alloy of $(\text{LaNdMg})(\text{NiCoAl})_{3.7}$ (■) and conventional cells with AB_5 alloy (△).
 Charge : $0.1 I_1$ A for 16 h at 20°C .
 Storage : 7, 14, 30 days at 60°C .
 Discharge : $0.2 I_1$ A to 1.0 V at 20°C .

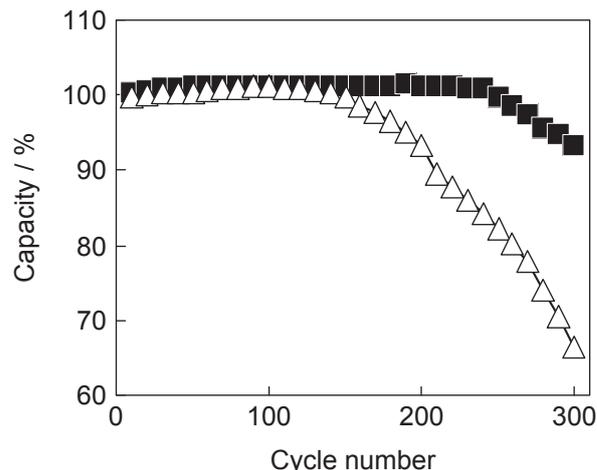


Fig. 13 Representative cycle performance for newly developed AAC2100 type sealed cells with hydrogen storage alloy of $(\text{LaNdMg})(\text{NiCoAl})_{3.7}$ (■) and conventional cells with AB_5 alloy (△).
 Charge : $1 I_1$ A to $-dV = 5 \text{ mV}$ at 20°C .
 Rest : 0.5 h at 20°C .
 Discharge : $1 I_1$ A to 1.0 V at 20°C .

の放電 (1 V 終止) の充放電サイクル特性を Fig. 13 に示す。開発した合金を用いた電池は安定した放電容量を維持しており、すぐれた充放電サイクル特性を示すことがわかる。

4 まとめ

放射光 X 線分析を用いて結晶構造の解析をおこなうことにより、相構造が電極特性にあたる影響を解明して、希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金における希土類部分置換の効果を明らかにできた。また、La の一部を Pr, Nd で置換した合金は、従来の合金よりも約 20% 高い 350 mAh g^{-1} 以上の放電容量を示し、かつ、高耐久性を示すことがわかった。さらに、本研究の組成では、La と Nd との比が約 3 : 1 で AB_5 相の存在割合が減少するとともに、微粉化がもっとも抑制できることがわかった。さらに、今回開発した合金を用いた密閉電池はすぐれた放電、保存、および充放電サイクル特性を示すことがわかった。

文献

- 1) Karim Kadir, Tetsuo Sakai, and Itsuki Uehara, *J. Alloys Compds.*, **257**, 115 (1997).
- 2) Karim Kadir, Tetsuo Sakai, and Itsuki Uehara, *J. Alloys Compds.*, **287**, 264 (1999).
- 3) Karim Kadir, Tetsuo Sakai, and Itsuki Uehara, *J. Alloys Compds.*, **302**, 112 (2000).
- 4) Tatsuoki Kohno, Hideki Yoshida, Fumiyuki Kawashima, Takamichi Inaba, Isao Sakai, Masaaki Yamamoto, and Motoya Kanda, *J. Alloys Compds.*, **311**, L5 (2000).
- 5) Hiroshi Hayakawa, Etsuo Akiba, Midori Gotoh, and Tatsuoki Kohno, *Mater. Trans.*, **46**, 1393 (2005).
- 6) Shigekazu Yasuoka, Yoshifumi Magari, Tetsuyuki Murata, Tadayoshi Tanaka, Jun Ishida, Hiroshi Nakamura, Toshiyuki Nohma, Masaru Kihara, Yoshitaka Baba, and Hiroto Teraoka, *J. Power Sources*, **156**, 662 (2006).
- 7) Manabu Kanemoto, Tadashi Takeya, Tetsuya Ozaki, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, and Tetsuo Sakai, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 20-25 (2006).
- 8) Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Takeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *J. Alloys Compds.*, **446-447**, 620-624 (2007).
- 9) Yasuyuki Kitano, Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Masao Komatsu, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *Mater. Trans.*, **48** (8), 2123-2127 (2007).

- 10) Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *ITE Letters*, **8** (4), B24 (2007).
- 11) Fujio Izumi and Takuji Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).