

次世代ニッケル・水素電池の高容量負極用 希土類 -Ca-Mg-Ni 系合金の開発

Development of Rare Earth-Ca-Mg-Ni-based Alloy for High Capacity Negative Electrode of Next Generation Ni-MH Battery

奥田大輔* 金本学* 掛谷忠司* 渡邊栄人*
尾崎哲也* 児玉充浩* 温田敏之*

Daisuke Okuda Manabu Kanemoto Tadashi Takeya Hideto Watanabe
Tetsuya Ozaki Mitsuhiro Kodama Toshiyuki Nukuda

Abstract

We have developed novel alloys represented as $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$ ($x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2$) for next-generation high capacity negative active material of Ni-MH battery. The developed alloys were found to be mainly consisted of Ce_2Ni_7 -, Gd_2Co_7 -, $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -, and $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ -type phases. These phase abundances depended on yttrium content of the alloys. The developed alloys showed 1.2 times higher capacity (390 mAh g^{-1}) than the conventional MmNi_5 -based alloys (310 mAh g^{-1}) at $0.2 I_t$ discharge to $-0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$. The $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$ ($x=1$) showed 3% higher retained capacity and 5% of higher corrosion resistance than the case of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$ ($x=0$) after 50 cycles under following condition: charge at $0.1 I_t$ for 1.5 hours and discharge at $0.2 I_t$ to $-0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$ for first 10 cycles, $1 I_t$ for 0.75 hours and $0.5 I_t$ to -0.6 V up to 50 cycles. In conclusion, the cycle performance of La-Y-Ca-Mg-Ni-based alloys depends upon their composition, the species of phase, and phase abundances.

Key words: Ni-MH battery; Alloy; Yttrium; High capacity

1 緒言

ニッケル・水素電池は環境にやさしく、高エネルギー密度および高出力密度でありながら、安全性が高い電池として、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。特に、小形円筒形ニッケル・水素電池

は、使用電圧範囲の点で乾電池と互換性があり、繰り返し使用できることから、その代替品としての需要が拡大している。しかしながら、小形円筒形ニッケル・水素電池は乾電池と比較してエネルギー密度が低い点で問題がある。それを克服するために、近年、従来の MmNi_5 系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 RE-Mg-Ni 系合金 (RE: Y を含む希土類)の研究が活発におこなわれている。われわれは、これまでに $\text{AB}_{3.6\sim 3.8}$ の組成比の RE-Mg-Ni 系合金が

* 研究開発センター 第二開発部

350 mAh g⁻¹以上の高い放電容量を示すことを報告した^{1,4}。しかしながら、このような高い水素吸蔵量を示す合金は、寿命が短いという問題がある。そのために、RE-Mg-Ni系合金を形成する結晶相の構成を適正化することによって合金耐食性等を改善し、すぐれた電池特性が得られることを見出してきた¹。今回、新たにLa-Y-Ca-Mg-Ni系水素吸蔵合金のサイクル特性と合金組成、結晶相およびその構成比との関係について詳細に検討したので報告する。

2 実験方法

La-Y-Ca-Mg-Ni系合金(La_{0.7-x}Y_xCa_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.3}, x=0, 0.1, 0.2) および従来形MmNi₅系合金を高周波誘導溶解法により原料を溶解させた後、前者を急冷法、後者を徐冷法により冷却し合金インゴットを作製した。そして、作製したインゴットを粉碎し、ジーベルツ装置を用いて80℃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をもとめた。また、放射光X線(SPring-8 BL19B2)を用いて結晶構造解析(波長0.070または0.075 nm)をおこなった。得られた合金の回折パターンからRietveld法(使用ソフト:RIETAN2000⁵)によって生成相の同定をおこない、合金中の各相の存在割合をもとめた。つづいて、得られた各合金の粉末を用いてペースト式電極を作製し、焼結式水酸化ニッケル電極を対極とし、6.8 M KOHと0.8 M LiOHとの混合水溶液を電解液とした評価用開放形電池を作製し、20℃で50サイクルの充放電サイクル(1~10サイクル目までは0.1 I_tAで1.5時間充電, 0.2 I_tAで-0.6 V vs. Hg/HgOまで放電をおこない, 11~50サイクル目までは1 I_tAで0.75時間充電, 0.5 I_tAで-0.6 V vs. Hg/HgOまで放電をおこなった)によって電気化学的容量と充放電サイクル性能の評価をおこなった¹(I_tはMmNi₅系合金およびLa-Y-Ca-Mg-Ni系合金の実容量を基準とした。その値はそれぞれ310 mAh g⁻¹および390 mAh g⁻¹である)。50サイクルの充放電試験前後の試料についてBET法による比表面積測定をおこない合金耐食性を評価した。なお、開放形電池は、電解液量の制限による影響を受ける実際の密閉形電池と異なり、その影響が小さい。したがって、合金の本質的な劣化を評価することができる。

3 結果と考察

La-Y-Ca-Mg-Ni系合金(La_{0.7-x}Y_xCa_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.3}, x=0, 0.1, 0.2)およびMmNi₅系合金(La_{0.85}Ce_{0.11}Pr_{0.01}Nd_{0.03}Ni_{4.04}Co_{0.86}Mn_{0.32}Al_{0.29})のPCT曲線をFig. 1に示す。図から、La-Y-Ca-Mg-Ni系合金は、MmNi₅系合金と同等以下の低い水素平衡圧を示し、かつ約1.2倍の水素吸蔵量をもつことがわかる。また、その水素平衡圧は、Y置換量が増加するために、上昇することが認められる。これは、La(187.7 pm)の一部を金属結合半径の小さいY(180.1 pm)で置換することによって、水素吸蔵サイトの熱力学的安定性が減少することによるものと考えられる。つぎに、La-Y-Ca-Mg-Ni系合金のXRDパターンをFig. 2に示す。これらの合金には菱面体晶PuNi₃相、六方晶Ce₂Ni₇相、菱面体晶Gd₂Co₇相、六方晶Pr₅Co₁₉相、菱面体晶Ce₅Co₁₉相のピークが確認でき、複数の金属相からなる多相構造であることがわかった。これらの相を模式的にFig. 3に示す。PuNi₃相はCaCu₅ユニットとlavesユニットが1:1、Ce₂Ni₇およびGd₂Co₇相は2:1、Pr₅Co₁₉およびCe₅Co₁₉相は3:1の割合で積層した構造である。さらに、Rietveld法による解析をおこない、これらの合金の相構成をあきらかにした。その結果をFig. 4に示す。図より、x=0およびx=0.1のときには、Ce₂Ni₇相が主相であり、また、x=0.2のときには、Gd₂Co₇相が主相となることがわかる。特に、x=0.1のときには、主相である

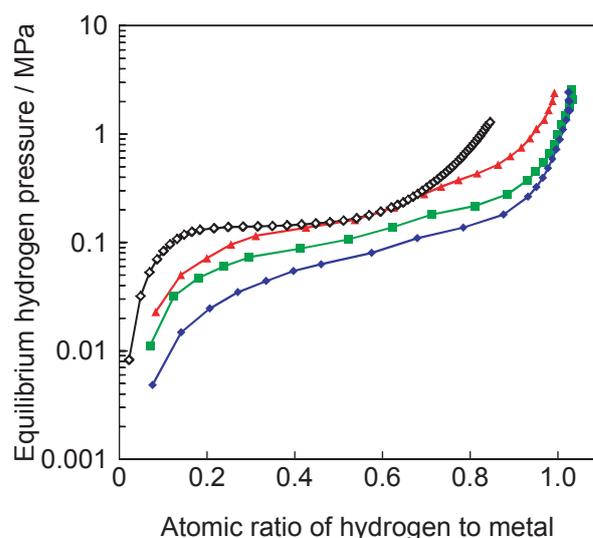


Fig. 1 Comparison of PCT curves at 80 °C for various hydrogen storage alloys. La_{0.7-x}Y_xCa_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.3}: x = 0 (◆), x = 0.1 (■), x = 0.2 (▲); La_{0.85}Ce_{0.11}Pr_{0.01}Nd_{0.03}Ni_{4.04}Co_{0.86}Mn_{0.32}Al_{0.29} (◇).

Ce₂Ni₇相の割合が85%となり、その値がもっとも増加することが認められる。

各種合金を用いた開放形電池の20℃における0.2

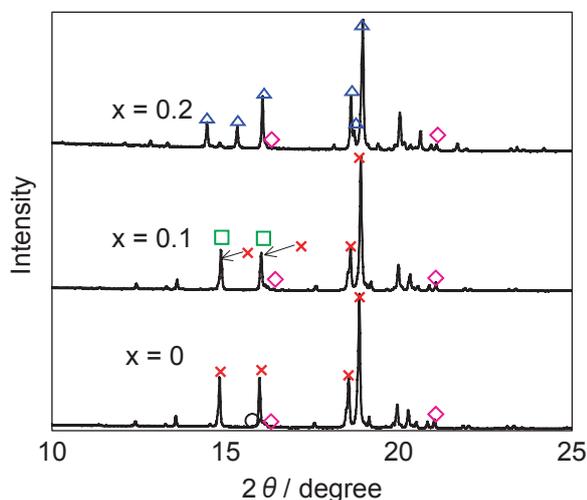


Fig. 2 XRD patterns for hydrogen storage alloys of La_(0.7-x)Y_xCa_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.3} (x = 0, 0.1, 0.2) containing various phases of Pr₅Co₁₉ (○), Ce₅Co₁₉ (□), Ce₂Ni₇ (×), Gd₂Ni₇ (△), and PuNi₃ (◇).

I_tA 放電特性を Fig. 5 に示す. 図から, La-Y-Ca-Mg-Ni 系合金は従来の MmNi₅ 系合金と同等の電位でプラトー領域を示し, 約 1.2 倍の 390 mAh g⁻¹ の放電容量を示すことがわかる. これは PCT 測定において, La-Y-Ca-Mg-Ni 系合金と MmNi₅ 系合金とが PCT 曲線において同等の水素平衡圧を示すこと, および La-Y-Ca-Mg-Ni 系合金が MmNi₅ 系合金の約 1.2 倍の水素吸蔵量を示すこととよく一致するといえる. さ

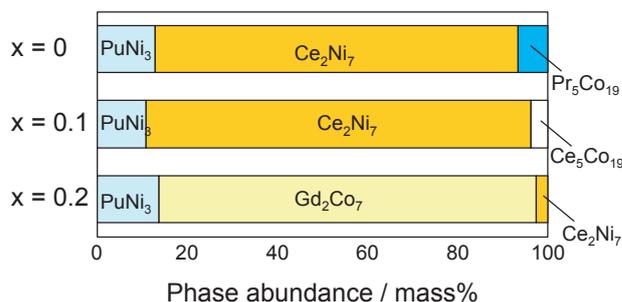


Fig. 4 Phase abundance determined by Rietveld analysis for hydrogen storage alloys of La_(0.7-x)Y_xCa_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.3} (x = 0, 0.1, 0.2).

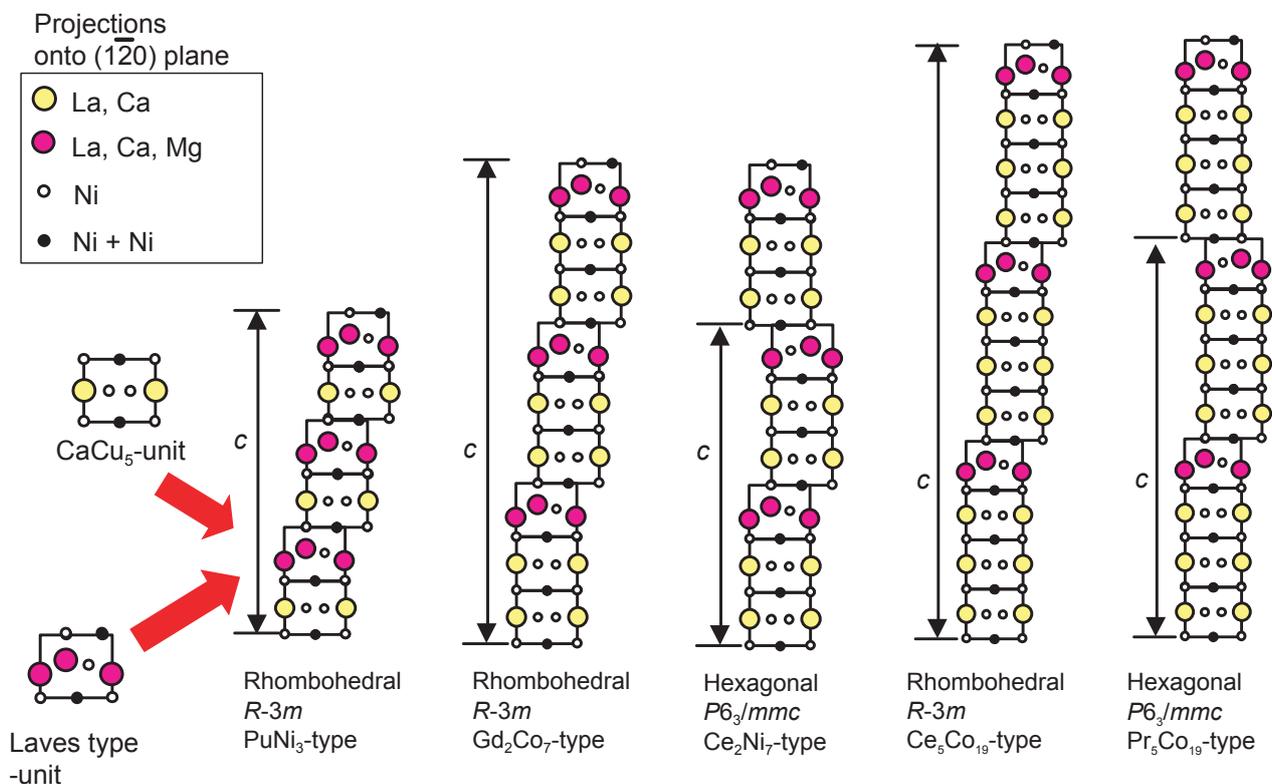


Fig. 3 Schematic images of poly phase structures consisted of CaCu₅-unit and laves type-unit in La-Y-Ca-Mg-Ni-based alloy.

らに、充放電サイクル数と放電容量との関係を Fig. 6 に示す。Y 置換することにより、容量維持率が向上することがわかる。これは、主相の割合が増加し、合金の耐久性が向上するためであると考えられる。

50 サイクル充放電後の開放形電池を解体し、La-Y-Ca-Mg-Ni 系合金の比表面積を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。サイクル試験前の値が約 $0.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、サイクル試験後の電極から得られた値に比べ非常に小さいことがわかる。この値の増加は、充放電サイクル中に合金表面に生成する希土類水酸化物によるものと考えられ¹、比表面積値は希土類水酸化物の生成量すなわち合金腐食量の指標として利用できる。図から、 $x = 0$ のものと比較して、 0.1 のものは、比表面積値が小さいことがわかる。一方、 $x = 0.2$ のものは $x = 0$ のものと比べ比表面積が大きいことが認められる。これは、 $x = 0$ および 0.1 の主相である Ce_2Ni_7 相の耐腐食性が、 $x = 0.2$ の主相である Gd_2Co_7 相に比べ、高いことに起因するものと考えられる。そして、単相に近い合金ほど耐食性が向上することから、耐食性は、組成だけでなく相構成も重要であるといえる。

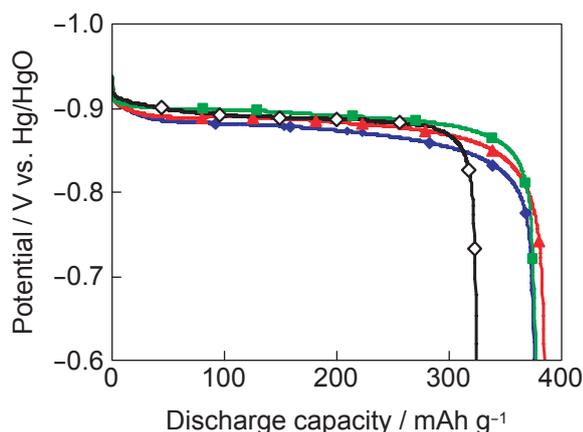


Fig. 5 Representative 0.2 I_t discharge characteristics of metal hydride negative electrodes with various hydrogen storage alloys at 20°C in the mixed electrolyte of 6.8 M KOH and 0.8 M LiOH .

$\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$: $x = 0$ (◆), $x = 0.1$ (▲), $x = 0.2$ (■); $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.11}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Ni}_{4.04}\text{Co}_{0.86}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.29}$ (◇).

Charge : 0.1 I_t for 15 h.

Rest : 1 h.

End of discharge : $-0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$.

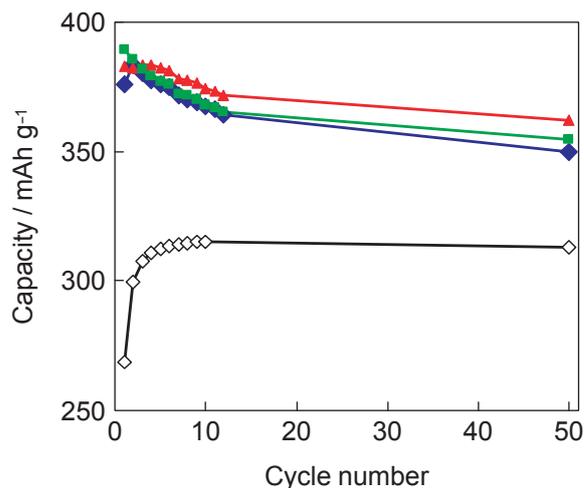


Fig. 6 Representative charge-discharge cycle performance of metal hydride negative electrodes with various hydrogen storage alloys at 20°C in the mixed electrolyte of 6.8 M KOH and 0.8 M LiOH .

$\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$: $x = 0$ (◆), $x = 0.1$ (▲), $x = 0.2$ (■); $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.11}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.03}\text{Ni}_{4.04}\text{Co}_{0.86}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.29}$ (◇).

Test condition

Charge : 0.1 I_t for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_t to $-0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$.

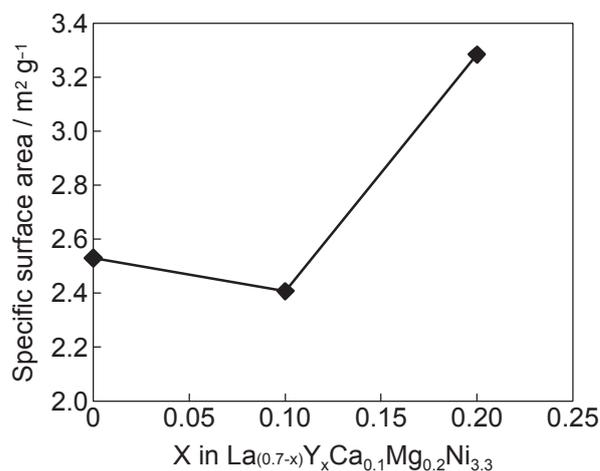


Fig. 7 Dependence of specific surface area for hydrogen storage alloys of $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.3}$ on Y content after 50 charge-discharge cycles at 20°C in the mixed electrolyte of 6.8 M KOH and 0.8 M LiOH .

Test condition

Charge : 0.1 I_t for 15 h.

Rest : 1 h.

Discharge : 0.2 I_t to $-0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$.

4 まとめ

La-Mg-Ni系合金のLaの一部をCaで置換したLa-Ca-Mg-Ni系合金は、従来用いられているMmNi₅系合金の約1.2倍にあたる390 mAh g⁻¹の高い放電容量を示すことをあきらかにした。さらに、Laの一部をYで置換したLa-Y-Ca-Mg-Ni合金について、Yの置換量に応じて、合金を構成する結晶相の種類やその構成比が変化し、合金結晶構造に影響をあたえることがわかった。また、La-Y-Mg-Ca系合金の問題であった耐食性は、合金の結晶相ならびにその相構成比に依存し、たとえば、Laの一部をYで10%置換することによって、その耐食性は、無置換のものに比べて約5%向上し、50サイクル充放電後の容量維持率は、約3%高くなることがわかった。

文献

1. Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Tetsuya Ozaki, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, and Tetsuo Sakai, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 20-25 (2006).
2. Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *J. Alloys Compds*, **446-447**, 620-624 (2007).
3. Yasuyuki Kitano, Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Masao Komatsu, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *Mater. Trans.*, **48** (8), 2123-2127 (2007).
4. Tetsuya Ozaki, Manabu Kanemoto, Tadashi Kakeya, Yasuyuki Kitano, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, *ITE Letters*, **8** (4), B24 (2007).
5. Fujio Izumi and Takuji Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).