

**高容量ニッケル水素電池用異種元素置換
La-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の局所構造解析**
**Local structure analysis of heteroatom-substituted La-Mg-Ni-based
hydrogen storage alloy for high-capacity nickel/metal hydride battery**

綿田正治, 川部佳照, 金本学, 遠藤大輔, 掛谷忠司, 森下正典,
尾崎哲也^a, 境哲男^b
Masaharu Watada, Yoshiteru Kawabe, Manabu Kanemoto^a Daisuke Endo, Tadashi Kakeya,
Masanori Morishita, Tetsuya Ozaki^a, Tetuo Sakai^b

^a(株)ジーエス・ユアサ コーポレーション, ^b産総研関西センター

^aGS Yuasa Corporation,

^bNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Kansai

次世代ニッケル水素電池負極材料として有望な La-Mg-Ni 系合金は高容量と耐久性を両立する組成の探索が課題となっている。La の一部を Nd または Y で置換することにより耐久性が向上することを確認してきたが、放射光 XAFS 測定による局所構造解析の結果、これら異種元素置換により、Ni の電子状態の変化が観測されて、また結晶格子が c 軸方向に局所的に膨張または収縮することで、水素が均一に吸蔵されやすくなる可能性が示唆された。

キーワード： 水素吸蔵合金, ニッケル・水素電池,

背景と研究目的：

近年の地球環境問題への関心の高まりから、ニッケル水素電池は、使い捨て乾電池の代替として、また、排出 CO₂ ガス削減に優れたハイブリット自動車用として、世界的に広く使用されているが、一層の普及のためには、更なる高エネルギー密度化が希求されている。しかしながら、現在、この電池の負極活物質に用いられている AB₅ 系水素吸蔵合金の放電容量はすでに理論容量 (372 mAh/g) の 85% 以上に達しており、これ以上の高容量化は困難である。近年、これに代わる新材料として、1~2 wt.% の高い水素吸蔵容量をしめす La-Mg-Ni 系水素吸蔵合金が注目されているが、電池に適用した場合、充放電サイクルにともなう容量低下が大きく、高容量と耐久性を両立する組成の探索が課題となっている。筆者らは、これまでに La-Mg-Ni 系合金の La の一部を Pr, Nd, Y 等の異種元素で置換することにより、高容量を維持したままで容量低下が抑制されることを明らかにしてきた [1] が、そのメカニズムは解明されていない。本研究は置換元素の異なる水素吸蔵前後の La-Mg-Ni 系合金について放射光 XAFS 測定をおこない、局所構造とサイクル特性との相関を見出すことを目的としている。

実験：

A~D の 4 種類の (La, M, Mg)(Ni, Al)_x (M: Nd, Y; x = 3.3, 3.5) 系合金を高周波誘導溶解法により作製した。合金 A, B は置換元素 M を用いない組成であり、組成比 x は合金 A は 3.5 であり、合金 B は 3.3 である。合金 C, D は x = 3.3 で置換元素 M としてそれぞれ Nd, Y を用いた組成である。XRD パターンのリートベルト解析の結果、合金 A は菱面体晶 Gd₂Co₇ 型 (2 : 7 R) 構造、合金 B, C, D は六方晶 Ce₂Ni₇ 型 (2 : 7 H) 構造がそれぞれ主相であり、主相の存在量比は 81~94 mass% と計算された。いずれの合金も、開放形セルによる単板試験において 360 mAh/g 以上の最大放電容量をしめしたものの、50 サイクルの充放電の後の容量維持率は合金 D > 合金 C > 合金 B > 合金 A の順に向上しており、Nd または Y を置換元素として用いた合金が比較的耐久性にすぐれていた。

各合金についてそれぞれ水素化前、水素化後、充放電サイクル (単板試験) 後の状態のサンプルを作製して XAFS 測定に供した。サンプルは各合金粉末を所定量の窒化ケイ素と混合して、φ 7~10 mm、厚み約 0.5 mm のペレットに成型して、PE 袋中に封入して作製した。水素化後のサン

プルは、合金粉末をジーベルツ形水素吸蔵特性評価装置を用いて水素吸蔵させた後、Ar 置換グローブボックス中において取り出して作製した。また、比較試料として LaNi_5 を用いた。XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 ビームラインにおいて実施した。測定は La-K, Nd-K, Y-K および Ni-K の各吸収端について、それぞれ 38609–40900 eV, 43429–45605 eV, 16714–18533 eV, 8007–9832 eV のエネルギー範囲において Quick XAFS スキャンを用いた透過法によりおこなった。測定時間は 1 サンプルあたり 180 s とした。XANES 領域のバックグラウンド除去と規格化はソフトウェア REX 2000[2]を用いておこなった。また、EXAFS 領域の解析には Athena, Artemis, Atoms, FEFF6[3] が含まれたデータ解析パッケージ Ifeffit 1.2.11[4] を用いた。

結果および考察：

Fig.1 に各合金の水素化前後の Ni-K 吸収端 XANES スペクトルをしめす。水素化前のスペクトルは 8333 eV 付近にプレピークが観測され、その強度は異種元素置換により変化した。すなわち、異種元素置換していない合金 A, B は同程度の強度をしめたが、La の一部を Nd または Y で置換した合金 C, D は強度が減少した。 LaNi_5 に関する報告[5]からプレピークは 1s 準位から 3d-4p 混成状態への遷移に帰属されるプレピークの強度は非占有の 3d 軌道の割合に依存しており、Nd および Y 置換による強度の減少は LaNi_5 における Ce 置換の場合[5]と同様に d 空軌道の占有率の増加または対称性の低下に関係付けられる。一方、水素化後はいずれの合金もプレピークはほとんど現れなくなり、合金種によるスペクトルの違いは見られなかった。同様な変化は LaNi_5 においても報告されており[5]、電子状態計算結果[6]から、水素化により Ni-H 結合が形成されて、3d 軌道がフェルミ準位以下となりバンド幅が狭くなり、1s-3d 遷移が禁制となるためと考察されている。Nd, Y 置換による電気化学特性の向上は、このような電子構造の変化による水素化物の安定性の変化が影響している可能性がある。

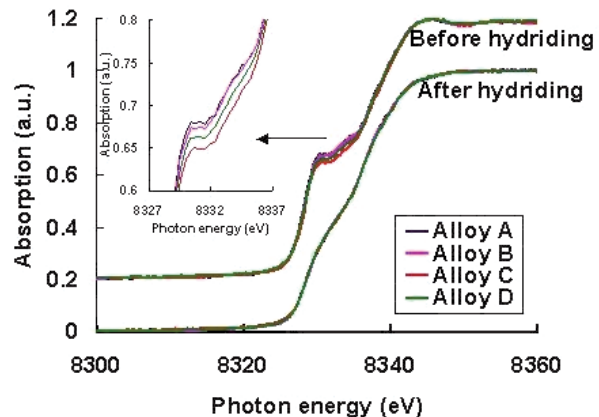


Fig. 1 合金 A~D の水素化前後の Ni-K 吸収端 XANES スペクトル

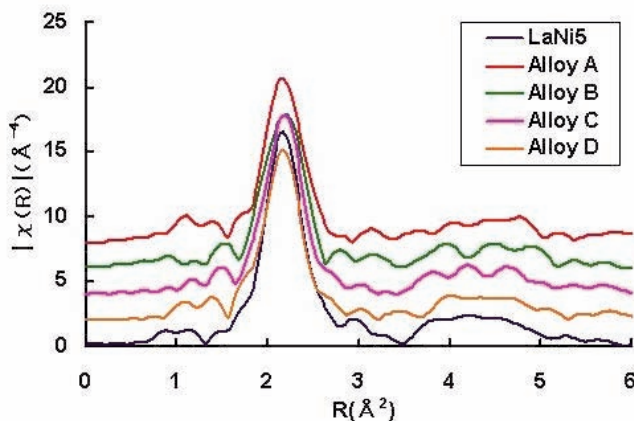


Fig. 2 合金 A~D および LaNi_5 の水素化前の動径構造関数(Ni-K 吸収端)

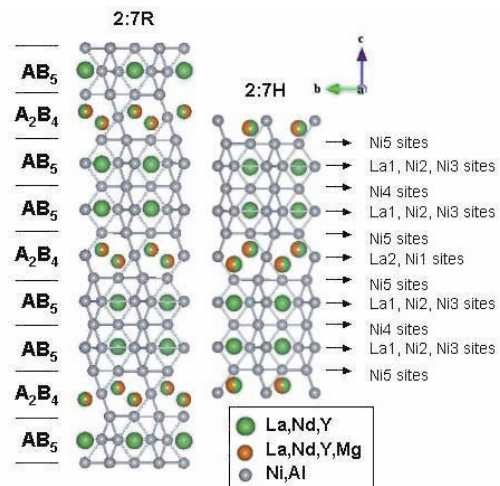


Fig. 3 Gd_2Co_7 および Ce_2Ni_7 型構造の La-Mg-Ni 系合金の結晶構造図

Fig.2 に合金 A~D の水素化前の Ni-K 吸収端の EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数を LaNi_5 の結果とともに示す。合金 A~D のいずれも 2.2 Å 付近を中心とする第一配位圏のピーク、2.7~2.8 Å の第二配位圏のピーク、3.0 Å~3.2 Å の第三配位圏のピークを確認することができる。 LaNi_5 の結果と比較的類似しているが、第二配位圏以遠が異なっている。ソフトウェア VESTA [7] を用いて描画した 2:7R および 2:7H 構造の La-Mg-Ni 系合金の結晶構造図(Fig. 3)から、いずれの構造も CaCu_5 構造の AB_5 ユニットと Laves 構造の A_2B_4 ユニットが 2:1 の割合で c 軸方向に積

層しており、Niのみからなる面(Kagome net)とLa, Mg, Niからなる面(Mixture net)が交互に存在していることがわかる。一方LaNi₅はCaCu₅構造のみからなる。2:7R, 2:7H構造とも非等価な5種類のNiサイトと2種類のLaサイトが存在している。5種類のNiサイト(Ni1~Ni5)を中心原子として、それぞれFEFFにより原子座標モデルを作成してXAFSスペクトルの理論計算をおこなったところ第一配位圏のピークはMixture netのNi1, Ni2, Ni3サイトとKagome netのNi4, Ni5サイトの間をつなぐNi-Ni間距離およびKagome net内のNi4-Ni4, Ni5-Ni5間距離に関係しており、第二配位圏のピークはMixture net内のNi2-Ni3間距離とNi-La間距離の一部、第三配位圏は残りのNi-La間距離に対応する結果となった。La-K, Ni-K吸収端の実測データと各La, NiサイトのFEFF計算結果を用いてR空間でフィッティングをおこなったところ、Nd, Y置換によりNi2-Ni5, Ni3-Ni5間の距離が2.38Åから2.46Åへ増大して、Ni2-Ni4, Ni3-Ni4間の距離が逆に減少した。すなわち、c軸方向にA₂B₄ユニットが収縮して、AB₅ユニットが膨張する結果となった。水素占有サイトの分布から水素の拡散はCaCu₅構造ではab面方向であり、Laves構造は逆にc軸方向であると予想される[8]。したがって、c軸方向にA₂B₄ユニットが収縮して、AB₅ユニットが膨張することにより水素が均一に吸蔵されるようになり、ひずみの生成が抑制されると考えられる。

Fig. 4に合金Aの水素化前後のNi-K吸収端の動径構造関数をしめす。水素化後にピーク高さは大きく減少しており、LaNi₅に関する過去の報告[9]からデバイワラー因子の増加によると考えられる。水素化により、局所的なNi-NiおよびLa-Ni原子間距離の変化が確認されており、現在、詳細な解析を実施中である。

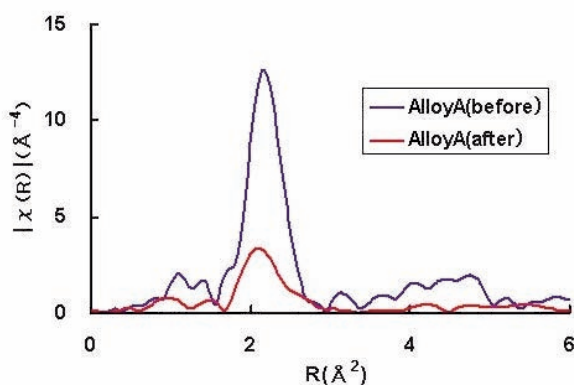


Fig. 4 合金Aの水素化前後の動径構造関数(Ni-K吸収端)

今後の課題：

La-Mg-Ni系合金においてLaの一部をNdまたはYで置換することにより、局所構造が変化することが明らかになり、合金の耐久性へ影響を与えている可能性が示唆された。現在、水素化後のサンプルのEXAFSデータの解析を進めており、元素置換、局所構造、水素吸蔵に対する耐久性の相関をさらに詳細に考察して、耐久性改善のメカニズムを明らかにしたいと考えている。また、XANES領域のプレピークの変化についても電子状態計算等による理論付けをおこないたいと考えている。

謝辞：

今回のXAFS実験に際し、財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室の陰地 宏様、高垣昌史様にご指導とご協力頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献：

- [1] T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Kakeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Alloys Compds.*, **446-447**, 620-624 (2007).
- [2] T. Taguchi, T. Ozawa, and H. Yashiro, *Physica Scripta*, **T115**, 205-206 (2005).
- [3] S. I. Zabinsky et al. S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, and A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995-3009 (1995).
- [4] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 322-324 (2001).
- [5] S. Mukerjee, J. McBreen, J. J. Reilly, J. R. Johnson, and G. Adzic, K. Petrov, M. P. S. Kumar, W. Zhang, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2278 (1995).
- [6] M. Gupta, *J. Less-Common Met.*, **130**, 219-227 (1987).
- [7] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653-658 (2008).
- [8] K. Young, T. Ouchi, and M.A. Fetcenko, *J. Alloys Compds.*, **480**, 428-433 (2009).
- [9] T. Suenobu, H. Sakaguchi, G. Adachi, H. Kanai, and S. Yoshida, *J. Alloys Compds.*, **190**, 273-277 (1993).