

ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の水素吸蔵放出後の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis after the Hydrogenation and Dehydrogenation 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
Shuuichi Doi^a, Shigekazu Yasuoka^b, Jun Ishida^b, Takuya Kai^b

^a株式会社 富士通研究所, ^bFDK トワイセル株式会社
^aFujitsu Laboratories Ltd., ^bFDK Twicell Co. Ltd.

ニッケル水素電池の負極として用いられる希土類元素(RE)-Mg-Ni 系の各種水素吸蔵合金について、水素吸蔵放出繰り返し前後の結晶構造の変化を、放射光粉末 X 線回折により調べた。置換元素の無い Ni 単体の組成では、水素吸蔵放出の繰返し後に X 線回折プロファイル上に新たなピークが出現し結晶構造が変化した。一方、Ni の一部を Al や Zn で置換した組成では、新たな回折ピークの出現は認められず、結晶構造が安定していることを確認した。Ni の一部を Al で置換することで電池の特性が良くなる原因は、元素置換による結晶構造の安定化の影響と考えられることが分かった。

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、RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金について、材料合成直後と水素化時及び水素の吸蔵放出による劣化状態の結晶構造を、放射光を利用した粉末構造解析により調査した。

実験：

本課題に使用した材料合成直後の水素吸蔵合金は、A サイト元素として Nd と Mg の混合、B サイト元素として Ni 単体または Ni の一部を Al や Zn で置換した 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た。水素吸蔵放出を繰返した合金は、ジューベルト式 PCT(Pressure-Composition-Temperature)特性評価装置を用いて、合成直後の水素吸蔵合金に対し、80°C、1 MPa 水素印加による水素化と、減圧排気による脱水素化を 2 回及び 30 回繰返して作製した。

これらの合金を Ar 雰囲気下で粉碎し構造解析用の粉末試料とした。各粉末試料を 0.2 mmφ のリンデマンガラスキャピラリーに充填し、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、水素吸蔵放出前後のプロファイルの変化を比較した。

結果及び考察：

図 2 に本課題で得られた水素吸蔵放出繰返し前後の粉末 X 線回折プロファイルを示す。図 2 から、水素吸蔵放出を 2 回及び 30 回繰返した試料は、水素吸蔵前に比べ(107)や(109)など一部のピークが低角度側へシフトするとともに、ピーク強度の低下が認められた。シフトしていないピーク

クは c 軸の情報を含まない(110)ピークであるため、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。また、Ni の一部を Al や Zn で置換した組成と Ni 単体組成とでプロファイルの変化が異なり、Ni 単体組成では、PCT サイクル繰返し後に新たなピークの発現が認められたが、Ni の一部を Al や Zn で置換した組成では認められなかった。このような水素吸蔵放出繰返し後の結晶構造変化の違いが、Ni の一部を Al や Zn で置換することによる、安定な水素吸蔵放出特性をもたらしている可能性がある。

現在、Al や Zn の影響を詳細に調査するため、X 線回折プロファイルの解析を進めている。Ni の一部を Al で置換した組成の水素吸蔵前試料の X 線回折データについて、リートベルト解析によって得た各サイトの元素占有率を表 1 に示す。また、表 1 の各原子サイトは、結晶構造において図 3 に示した各サイトに対応する。結晶構造の主相は $A_2B_7(2H)$ 型の Ce_2Ni_7 構造であり、Mg は AB_2 型ユニットの A 元素サイト(REMg1)を優先的に占有し、Al は AB_5 型ユニット間の境界部の B 元素サイト(Ni2)を優先的に占有することを確認した。今後、水素化状態や水素吸蔵放出繰返し後の元素サイトの座標変化を捉え、Ni 単体組成と比較することで、Al 置換の影響を調査する予定である。

また、Al と同様に水素吸蔵放出後に新たなピークの発現しない Zn 置換についても占有サイトと劣化への影響を調査していく予定である。

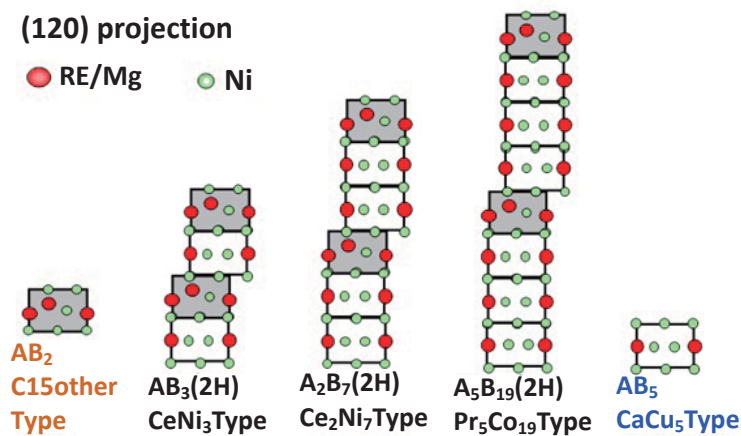


図 1. AB_2 型と AB_5 型のユニットを組合せた結晶構造

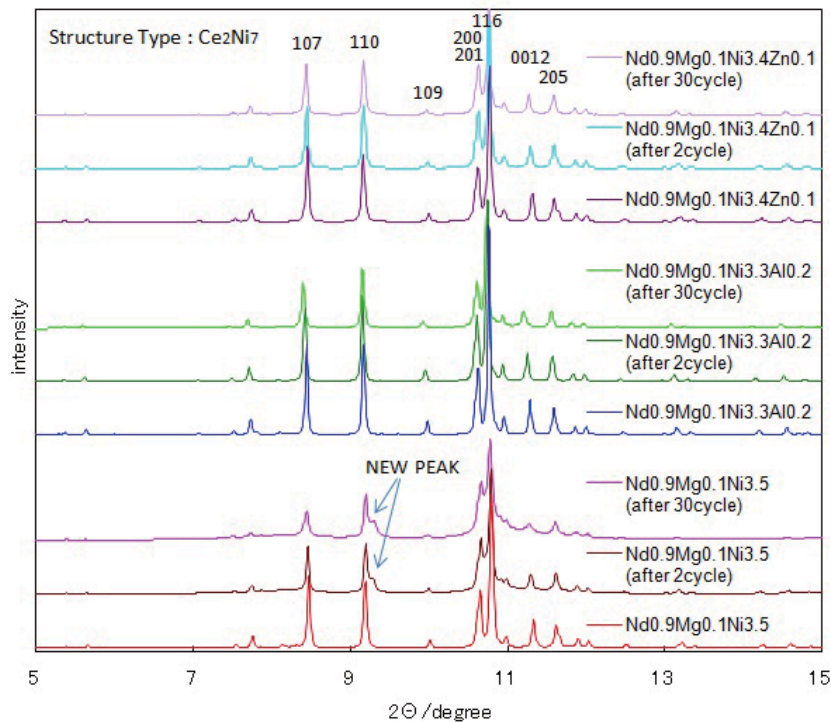


図 2. 水素吸蔵放出前後の放射光 X 線回折プロファイル

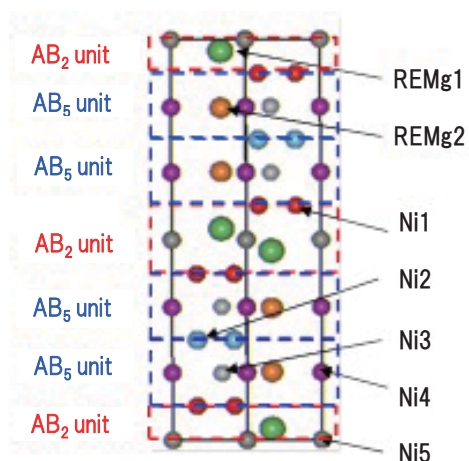


図 3. 各元素サイトと名称

表 1. Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 組成のリトベルト解析による元素占有率

	Nd (atomic %)	Mg (atomic %)		Ni (atomic %)	Al (atomic %)
REMg1	81.1	18.9	Ni1	97.7	2.3
REMg2	100.0	0.0	Ni2	80.4	19.6
			Ni3	100.0	0.0
			Ni4	96.3	3.7
			Ni5	100.0	0.0

今後の課題：

今後、水素化物、水素吸蔵放出を繰り返した試料のリトベルト法による結晶構造解析を実施する。なお、2014A2 期の課題番号 2014A1808 の課題実験では、本課題に続いて、電池での充放電による水素吸蔵合金の結晶構造変化の測定を実施した。今後、両課題で得たデータの解析を行うことによって、固気反応と充放電反応による水素吸蔵放出に伴う結晶構造の変化について議論する予定である。

参考文献：

[1] S. Yasuoka et al., *J. Power Sources.*, **156**, 662 (2006).