

2011B1456

BL02B2

ニッケル水素電池用水素吸蔵合金の結晶構造の解析 Crystal Structure Analysis of Hydrogen Absorbing Alloy for Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Battery

安岡 茂和, 石田 潤, 甲斐 拓也
Shigekazu Yasuoka, Jun Ishida, Takuya Kai

FDK トワイセル株式会社
FDK TWICELL Co., Ltd.

ニッケル水素電池に使用されている A_2B_7 型金属間化合物が主相である超格子水素吸蔵合金の結晶構造の同定を行った。その結果、電池の充放電サイクル寿命改善に著しい効果を示した Ni の一部を Al で置換した超格子水素吸蔵合金は、Al が AB_5 ユニットに優先的に存在することが明らかになった。この結果は、Al の置換が AB_5 相の格子サイズを広げ、 AB_2 相とのミスマッチを小さくすることから、より安定な水素吸蔵放出が可能になり、電池の充放電サイクル寿命が著しく改善された理由と考えられる。

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：

Ni-MH 電池の負極材料として希土類元素 (RE) -Ni 系金属間化合物が広く用いられている。これまでは AB_5 型金属間化合物が用いられてきたが、現在では、高いエネルギー密度や優れた自己放電特性を有する A_2B_7 型金属間化合物が用いられ、我々は超格子水素吸蔵合金と名づけている^[1]。 A_2B_7 型金属間化合物の結晶構造は、図 1 に示す通り、 AB_5 型および AB_2 型ユニットレイヤーの積層構造として記述され^[2]、その特性は、 AB_5 型および AB_2 型ユニットの両方のメリットを有し、高い水素吸蔵量と可逆性を両立した優れた水素吸蔵特性が観察されている。

A_2B_7 型金属間化合物は、希土類元素 (RE) と Mg からなる A 成分と Ni からなる B 成分からなり、異なる添加元素で一部置換される。超格子水素吸蔵合金は、主相が A_2B_7 型 (2H) であるが、図 1 に示すように AB_2 型と AB_5 型のユニットの組み合わせ相は、複数存在することが確認されており^[2]、厳密には単相ではないことから、結晶構造解析が困難であった。

今回、SPring-8 での放射光 X 線回折測定とリートベルト解析を組み合わせることにより、微小な相の比率や元素位置の同定を試みた。超格子水素吸蔵合金で耐食性が大幅に向上することで良好なサイクル寿命が確認されている Ni 部の Al 置換^[1]について結晶構造の変化を調査し、良好なサイクル特性を引き起こす原因を考察した。

実験：

水素吸蔵合金は、金型鋳造法^[3]を用いて作製後、980 度で 10 時間熱処理を行った。水素吸蔵合金を粉砕し、磨り潰して均質な粒径に整えた粉末を内径 0.2~0.3 mm のガラスキャピラリーに封入した。測定は、BL02B2 ビームラインに設置された大型 Debye-Scherrer カメラでイメージングプレートを用いて測定した。X 線の入射エネルギー：24.696 keV、X 線波長：0.4985 Å の条件で測定した。露光時間は 30 分に固定した。

解析する合金は相の均質化および解析を容易にするため、希土類元素を Nd のみにした $Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5}$ を使用し、Ni の一部を Al で 0.1 および 0.2 置換した合金で解析を行った。

結果及び考察：

$Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5}$ 合金と Ni の一部を Al で置換した合金の放射光 X 線の回折ピークを図 2 に示す。また、RIETAN-FP(F. Izumi and K. Momma 2007)を用いて、リートベルト法により解析した結果を表 1 に示す。

図 2 に示す通り、元合金に対して Al で置換しても新たなピークは確認できなかった。

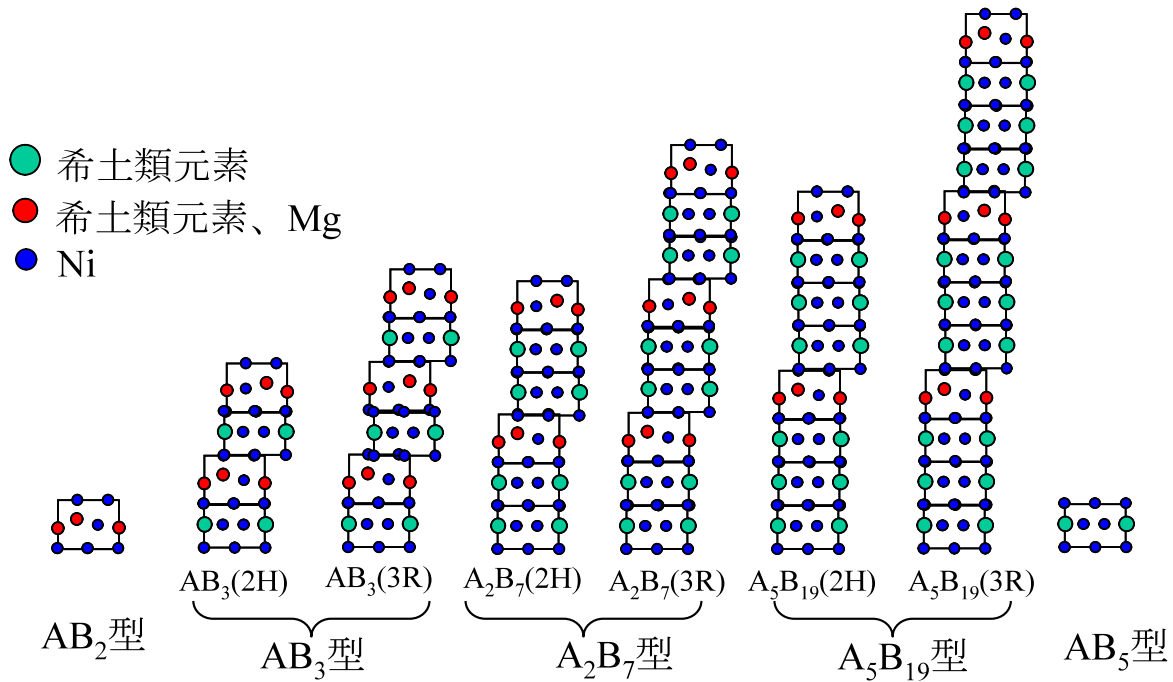


図1. AB₂型とAB₅型のユニットが組み合わせ可能な結晶構造

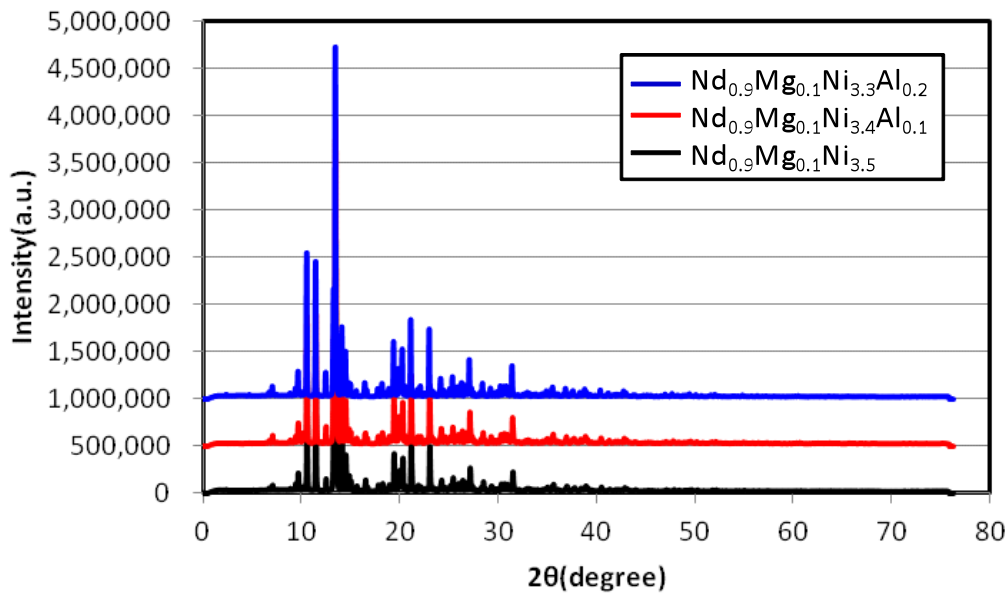


図2. 放射光X線回折のプロファイル

リートベルト法の解析では、相構成として図1で示した相が想定されるため、AB₅相とAB₂相の組み合わせとなる6相とAB₅相の7相と仮定して相構成を算出し、主相のA₂B₇(2H)について、格子定数やBサイトの原子分率を計算した。S値は、 $S = R_{wp}/R_e$ により定義されるgoodness-of-fit^[4]で R_{wp} と R_e は以下の式で定義される。

$$R_{wp} = (\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 / \sum_i w_i (y_i(\text{obs}))^2)^{1/2}, \quad R_e = [(N - P) / \sum w_i (y_i(\text{obs}))^2]^{1/2}$$

ここで w_i は統計的加重、 $y_i(\text{obs})$ は観測強度、 $y_i(\text{calc})$ は理論回折強度、 N は全データ数、 P は精密化するパラメータの数である。

表 1. リートベルト法による解析結果

組成式		Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5}		Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.4} Al _{0.1}		Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2}	
R因子	Rwp	4.07		4.20		4.36	
	Re	1.37		1.23		1.27	
収束値	S	2.98		3.42		3.43	
重量分率	A ₂ B ₇ -2H	84.1%		74.5%		91.2%	
	A ₅ B ₁₉ -3R	4.8%		11.5%		3.5%	
	AB ₅	1.3%		4.1%		2.4%	
主相A ₂ B ₇ (2H) 格子定数	a(Å)	4.993		4.996		5.006	
	増減値	0.000		0.003		0.013	
	c(Å)	24.297		24.329		24.405	
	増減値	0.000		0.031		0.108	
	AB ₂ -c(Å)	4.165		4.145		4.165	
	増減値	0.000		-0.019		0.000	
	AB ₅ -c(Å)	3.992		4.010		4.019	
	増減値	0.000		0.018		0.027	
	格子体積(Å ³)	524.5		525.9		529.7	
主相のBサイト 原子分率 (atom)	Bサイト元素	Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al
	Ni1	100.0%	0.0%	99.5%	0.5%	98.5%	1.5%
	Ni2	100.0%	0.0%	91.5%	8.5%	81.4%	18.6%
	Ni3	100.0%	0.0%	100.0%	0.0%	95.7%	4.3%
	Ni4	100.0%	0.0%	100.0%	0.0%	100.0%	0.0%
	Ni5	100.0%	0.0%	99.5%	0.5%	94.5%	5.5%

各相の重量分率の上位3相を表に示しているが、主相の比率が74.5-91.2%と全体的に低く、バラツキが大きい問題があった。一般的にS値は1に近いほど解析精度が高いとされ、今回の測定でS値は2.98-3.43とデータの絶対値の信頼は高くないが、Alを置換した時の結晶構造の変化とAlを置換した時の性能データとの相関について議論する。Alを置換した合金は、Al量0.1の合金では主相のA₂B₇(2H)の比率が置換していない合金に比べて、10%低下し74%と低いが、Al量0.2の合金は、主相の比率が91%と高く、Al量が0.1と0.2では、主相の比率については、逆の結果となった。Al量0.1の合金は、AB₂ユニットのc軸長が縮小し、他の合金とは異なる結果となっていた。

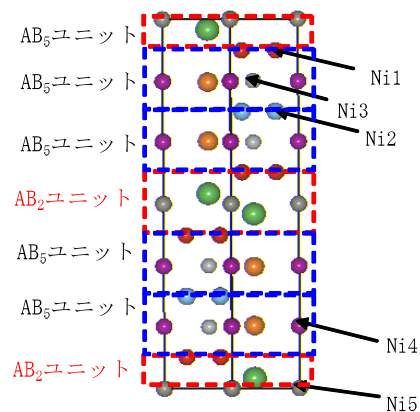


図 3. A₂B₇(2H)結晶格子

原因として合金製造時の相の均質化を行う熱処理に問題があり、主相比率が低下し、結晶構造に影響した可能性がある。全体としても収束値が3前後に留まっている原因のひとつであると考えられ、今後、熱処理をはじめとする製造条件や測定条件等の検討が必要であると考えられる。

各水素吸蔵合金の格子サイズの変化を見ると、Alの置換により、格子サイズは、a軸、c軸とも伸張しており、水素吸蔵量を測定するPCT(圧力組成等温)線でAl置換により平衡圧が低下する結果とも一致している。元素の占有サイトを算出した結果、Alは図3に示すAB₅ユニット間の原子位置(Ni2)に多く配置していた。Alは主にAB₅ユニットに入り、結晶格子を大きくする傾向が認められた。AlがAB₅ユニットに優先的に挿入された結果、AB₂ユニットとAB₅ユニットの格子の大きさの差が小さくなる結果となった。

今回、測定した合金ではないが、既に実用化されているMm_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3}でNi部をAlで置換した水素吸蔵合金Mm_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x(x=0-0.20)の結果と比較し考察する。尚、MmはMisch Metalの略でLa, Ce, Pr, Ndの混合物である。Al置換量を変化させた水素吸蔵合金を用いて単3サイズの1500mAhのニッケル水素電池を試作し、1500mAの電流でピーク電圧から10mV低下した時点で充電を切り離し、1500mAの電流で電池を1.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、1サ

イクル目の容量に対して容量が 60%に達した時のサイクル数と Al 置換量の関係についてプロットした結果を図 4 に示す。尚、60%に達した時のサイクル数は、Al がいない合金のサイクル数を 100 とした指数で示している。

図 4 の結果からも分かるように Ni 部の一部を Al で置換することにより電池の充放電サイクル寿命が向上し、Al 量が増加するにつれてサイクル寿命が向上した。これは Al が AB_5 ユニットに入り、 $Al_{0.2}$ では、 AB_5 ユニットの c 軸長を 0.027 \AA 広げて AB_2 ユニットとの c 軸長差を小さくしており、格子のミスマッチを小さくすることで安定な水素吸蔵放出が可能になったことが原因のひとつであると考えられる。

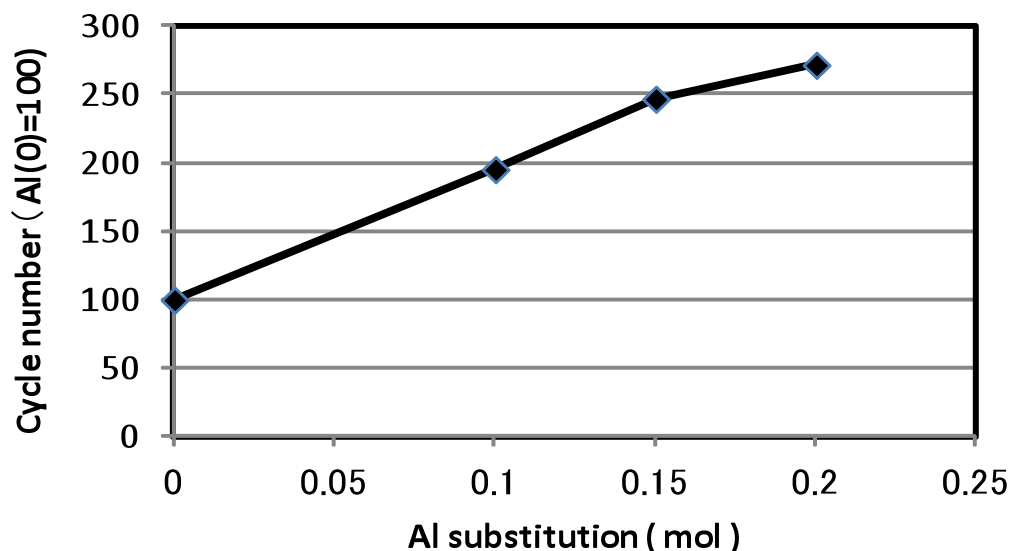


図 4. $Mm_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3}Al_x$ 合金の Al 置換量と電池サイクル寿命の関係

今後の課題：

測定試料の均質化の検討と再測定。解析精度の向上。他元素組成での解析展開を行い、測定および解析の有効活用を検討していく。

参考文献：

- [1] S. Yasuoka et.al., *J.Power.Sources*. **156**, 662 (2006).
- [2] 早川 博 他、日本金属学会誌、**61(1)**, 170 (2005).
- [3] 石田 潤 他、第 48 回電池討論会予稿集、**48**, 304 (2007).
- [4] 田村英雄：“水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで” P.250-P.261,NTS 出版(1998)
- [5] R. A. Young, “The Rietveld Method”, ed. Oxford University Press, Oxford(1993), pp.1-38.

©JASRI

(Received: July 5, 2014; Early edition: September 30, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)