

希土類—Mg—Ni系(超格子)水素吸蔵合金の実用化と
これを用いた高性能市販用ニッケル水素電池の開発

安岡 茂和

目 次

第1章 序論	1
1. 1 ニッケル水素電池の概要	1
1. 1. 1 ニッケル水素電池の開発経緯	1
1. 1. 2 ニッケル水素電池の原理と技術的特長	2
1. 2 水酸化ニッケル正極の現状とその機構	4
1. 2. 1 水酸化ニッケル正極材料に対する要求事項	4
1. 2. 2 水酸化ニッケル正極の活物質利用率の向上技術	4
1. 2. 3 水酸化ニッケル正極の電極膨潤の防止技術	5
1. 2. 4 水酸化ニッケル正極の高温充電特性の改善技術	6
1. 3 水素吸蔵合金負極の現状と課題	8
1. 3. 1 水素吸蔵負極材料に対する要求事項	8
1. 3. 2 負極用水素吸蔵合金の開発	8
1. 3. 3 水素吸蔵合金の製造方法	10
1. 3. 4 水素吸蔵合金負極の製造方法	12
1. 3. 5 水素吸蔵合金負極の課題	13
1. 4 ニッケル水素電池の現状と市場拡大に向けた課題	13
1. 5 本研究の目的と構成	14
1. 6 参考文献	15
第2章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の実用化研究	17
2. 1 諸言	17
2. 2 実験方法	17
2. 2. 1 水素吸蔵合金の作製	17
2. 2. 2 水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性	18
2. 2. 3 水素吸蔵合金の電気化学容量測定	18
2. 2. 4 円筒型ニッケル水素電池の評価	19
2. 2. 5 水素吸蔵合金（負極）の物性評価	20
2. 3 実験結果と考察	21
2. 3. 1 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 組成合金、及び Co 置換合金のサイクル特性	21
2. 3. 2 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ni 部への置換元素検討	24
2. 3. 3 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の合金成分の適正化検討	29
2. 3. 4 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Mg 量の適正化検討	31

2. 3. 5	RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金と AB5 合金の特性比較	3 2
2. 3. 6	開発したRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金の結晶楮解析	3 5
2. 4	結語	4 1
2. 5	参考文献	4 1
第3章 希土類-Mg-Ni系（超格子）水素吸蔵合金を用いた		
	市販用ニッケル水素電池の開発	4 3
3. 1	諸言	4 3
3. 2	高容量市販用ニッケル水素電池の開発	4 4
3. 2. 1	開発背景	4 4
3. 2. 2	高容量市販用ニッケル水素電池の開発指針	4 5
3. 2. 3	開発した高容量市販用ニッケル水素電池の電池特性	4 6
3. 3	低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の開発	5 0
3. 3. 1	開発背景	5 0
3. 3. 2	低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の開発指針	5 1
3. 3. 3	開発した低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の電池特性	5 3
3. 4	超格子水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池の特徴の考察	5 9
3. 4. 1	超格子水素吸蔵合金と AB5 合金との特性有意差の考察	6 0
3. 4. 2	超格子水素吸蔵合金の保存特性向上のメカニズムの考察	6 5
3. 5	高導電性C o化合物を被覆した水酸化ニッケルの特徴と分析	6 8
3. 5. 1	ニッケル水素電池用高導電性C o化合物を被覆した 水酸化ニッケルの開発背景	6 8
3. 5. 2	高導電性C o化合物を被覆した水酸化ニッケルの作製方法	6 8
3. 5. 3	高導電性C o化合物を被覆した水酸化ニッケル正極の分析解析	6 9
3. 5. 4	抵抗接続放置試験（過放電試験）の挙動の違いの考察	7 5
3. 6	結語	7 6
3. 7	参考文献	7 7

第4章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ni 部の Al 置換効果について	7 9
4. 1 諸言	7 9
4. 2 RE-Mg-Ni 系合金の Al 量の適正化検討	7 9
4. 2. 1 実験方法	7 9
4. 2. 2 実験結果	8 0
4. 2. 3 考察	8 9
4. 3 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ と $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ の結晶構造解析と 水素吸蔵放出特性の挙動調査	9 0
4. 3. 1 実験方法	9 0
4. 3. 2 実験結果	9 3
4. 3. 3 考察	1 0 3
4. 4 結語	1 0 4
4. 5 参考文献	1 0 6
第5章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ce 影響の影響について	1 0 9
5. 1 諸言	1 0 9
5. 2 実験方法	1 0 9
5. 3 実験結果	1 0 9
5. 3. 1 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金の結晶構造の解析	1 0 9
5. 3. 2 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金の水素吸蔵放出特性	1 1 3
5. 3. 3 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金の電気化学容量測定	1 1 5
5. 3. 4 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金の電池評価	1 1 6
5. 4 考察	1 1 8
5. 4. 1 RE-Mg-Ni 系合金の Ce 元素の結晶構造への影響	1 1 8
5. 4. 2 RE-Mg-Ni 系合金の Ce 元素の水素吸蔵特性への影響	1 1 9
5. 4. 3 RE-Mg-Ni 系合金の Ce 元素の電池特性への影響	1 2 1
5. 5 結語	1 2 2
5. 6 参考文献	1 2 3

第6章 RE-Mg-Ni 系合金とこれを用いたニッケル水素電池の今後の展開	1 2 5
6. 1 諸言	1 2 5
6. 2 RE-Mg-Ni 系合金の相平衡の状態図調査	1 2 5
6. 2. 1 RE-Mg-Ni 系合金の試作及び分析方法	1 2 7
6. 2. 2 Ce-Mg-Ni 系合金と Nd-Mg-Ni 系合金の相平衡状態図	1 2 8
6. 2. 3 La, Pr, Sm, Gd の RE-Mg-Ni 系合金の相平衡状態図	1 3 1
6. 2. 4 RE-Mg-Ni 系合金の希土類元素の開発方向	1 3 3
6. 3 工業用ニッケル水素電池への RE-Mg-Ni 系合金の展開	1 3 4
6. 4 HEV用ニッケル水素電池への RE-Mg-Ni 系合金の展開	1 3 7
6. 5 結語	1 3 8
6. 6 参考文献	1 3 8
第7章 総括	1 3 9
謝辞	1 4 3

第1章 序論

1.1 ニッケル水素電池の概要

1.1.1 ニッケル水素電池の開発経緯

二次電池は、車用のエンジンをかけるための鉛電池が代表的であるが、密閉型ニッケルカドミウム電池が実用化されて以降、小型電子機器のモバイル化の波にのり、用途が大きく広がっていった。代表的な用途としては、ビデオカメラ等のAV機器やノートパソコン、携帯電池等の情報機器やシェーバー、クリーナー等の家庭用家電、電動工具等のプロ等機器等、様々な用途に展開されている。

特に携帯電話の発売当初は使用可能時間が短く、ユーザーの長時間使用の要求に応えるため、二次電池への高容量化の要求が益々高まっていた。これに応えるべく新しい電池として開発されたのが、ニッケル水素電池とリチウムイオン電池である。Fig.1-1 は、電池の種類を掲載しているが、二次電池で実際に実用化されているのは、鉛電池とリチウム二次電池(リチウムイオン電池)とアルカリ水溶液を用いたニッケルカドミウム電池とニッケル水素電池である。アルカリ水溶液を用いたアルカリ二次電池としては、負極に亜鉛や鉄を用いた電池も考案されたが、充放電時の金属の溶解析出反応、いわゆるデンドライト形成の問題があり、実用化には至っていない、もしくは市場から消えていった。

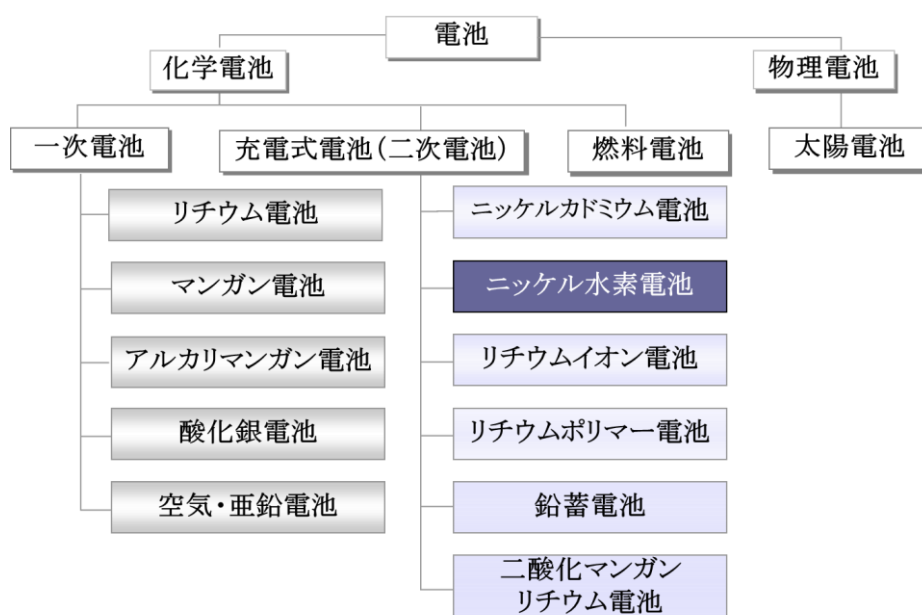


Fig.1-1 主な電池の種類

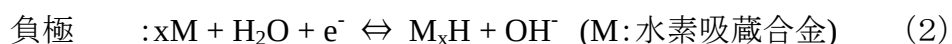
ニッケル水素電池は、1991 年に三洋電機株式会社と松下電器産業株式会社によって最初に実用化され[1-2]、1 年遅れで株式会社東芝が実用化した。ニッケル水素電池は、ニッケルカドミウム電池と互換性が高く、容易に置き換えができるため、携帯電話やノートパソコン等の爆発的な伸びと機器からの高容量化への要求により、2000 年にかけて売り上げを大きく伸ばしてきた。ちなみに三洋電機の登録商標「トワイセル」はニッケルカドミウム電池の 2 倍の容量を意味する「TWICE」から名付けられおり、高容量電池をアピールしていることが伺える。

1. 1. 2 ニッケル水素電池の原理と技術的特長

ニッケル水素電池は、正式にはニッケル金属水素化物電池 (Nickel-Metal-Hydride) と呼ばれる。正極活物質材料には、ニッケルカドミウム電池と同様に水酸化ニッケル Ni(OH)_2 が使用されている。負極には水素吸蔵合金という水素を金属格子内に可逆的に吸蔵・放出できる材料が用いられており、充電時は、金属水素化物になっている点から、ニッケル金属水素化物電池と呼ばれ、水素ガスをボンベに貯留した負極を用いたニッケル水素電池と区別されている。しかしながら、水素ガスボンベを用いた電池は、宇宙用等、限られた用途にしか使用されていないことから、水素吸蔵合金を用いた電池も一般的には、ニッケル水素電池と呼ばれている。

ニッケル水素電池の反応式は式(1)~(3)の通りで、右側への反応が充電反応、左側への反応が放電反応である。

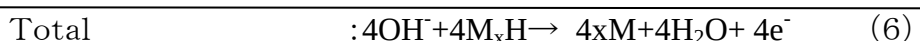
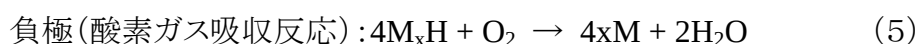
○ニッケル水素電池の反応式



ニッケル水素電池の公称電圧は、IEC61951-2 で約 1.2V と記載されている。ニッケル水素電池は、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池の公称電圧(1.5V)に近いことから、機器側の適切な設計によりアルカリマンガン乾電池と互換性を持たせることができる。電解液には水酸化物イオンを供給するため 10mol/dm^3 程度の濃水酸化カリウム水溶液が主に用いられており、さらに電池の要求特性から、水酸化ナトリウムや水酸化リチウムを添加している。水が溶媒であるため、水の分解電圧が上限となり、非水溶媒で電解液を構成するリチウムイオン電池(約 3.6V)に比べて電池電圧が低い点がデメリットである。しかしながら、逆にこのことがニッケル水素電池をその定格容量を超えて充電(過充電)した場合にも本質的に安全な性質を与える。

ニッケル水素電池は、過充電領域では正極上で式(4)のような酸素発生反応が生じる。負極では通常の充電反応とともに、発生した酸素がセパレータを透過して負極に移動し再び水となる式(5)の反応が起こる。酸素ガス発生及び吸収の Total 反応(6)は、水素吸蔵合金負極(2)の放電反応となるため、過充電時の反応は実質的には相殺されて、全体としては変化がないことになる。すなわち、過充電反応に対して「可逆的に」水が分解生成する反応が生じ充電の電氣的エネルギーは熱として消費される。これが上手く機能するように負極の容量を正極の容量よりも適度に大きく設計することにより、過充電時での安全性を確保できる。

(電池が過充電領域で起こる正極から発生する酸素ガス発生及び吸収の反応式)



このような過充電反応に対する保護機能はニッケルカドミウム電池でも働く。過充電時に負極で起きる酸素ガス吸収反応が発熱反応であることから、電池は過充電時に温度上昇を伴う。この現象を利用して、電池温度の上昇により電池電圧が低下する性質を利用した-ΔV充電方式(ピーク電圧到達後、10mV 低下時に電流を遮断)や温度を測定して遮断する充電方式が採用されている。一方、リチウムイオン電池は 3V 以上の電池電圧を持ちエネルギー密度も高いが、電解液を構成する非水溶媒が過充電領域で不可逆的に変化する反応が生じるため、電池の外部に過充電を防ぐ回路を備える必要があり、電池の充電制御の点ではニッケル水素電池の方が有利と言える。

ニッケル水素電池の正極活物質材料はニッケルカドミウム電池と同じ水酸化ニッケルであるが、負極にはカドミウムに替えて水素吸蔵合金が用いられている。従って、この負極の性質がニッケル水素電池をニッケルカドミウム電池と性能面で差別化しているといえる。ニッケル水素電池の水素吸蔵合金には、実用化当初より LaNi_5 をベースに種々の元素を置換して多元化した $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Mn})_5$ 系合金(Mm: La, Ce, Nd, Pr などの希土類の混合物)が用いられてきた。この水素吸蔵合金は、水素をその金属格子中に取り込んで金属水素化物を形成するため、その単位質量あたりの電気化学的な容量(比容量)は標準的なニッケルカドミウム電池のカドミウム負極容量 320mAh/g に比べて 300mAh/g 以上とほぼ同じであるが、密度は 4.7g/cm^3 に対して約 8g/cm^3 であり、体積あたりでは約 1.5 倍以上と大きくなる。また充電時にカドミウム負極のようなデンドライトが生成し、短絡不良を引き起こす恐れがない、という利点に加え、充放電中にニッケルカドミウム電池のように水の生成、消失がなく電解液濃度が常に一定で安定しているのが特徴である。

1. 2 水酸化ニッケル正極の現状とその機構

1. 2. 1 水酸化ニッケル正極材料に対する要求事項

アルカリ二次電池は、通常の充放電中に水素や酸素を放出させない、いわゆる密閉化するために、正極である水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)の容量を負極の容量よりも少なくし、過充電時に正極から発生する酸素ガスを負極で消費させる構成がとられている。したがって、電池の高エネルギー密度化には、電池容量を支配する正極容量を増加する必要があり、その方策の一つとして正極の活物質利用率を増加することが研究されている[3]。

水酸化ニッケル正極は、水酸化ニッケルを成形し、金属容器に充填したポケット式や、ニッケル焼結体に活物質を含浸させて充填する焼結式が実用化されているが、高容量化する方法として水酸化ニッケル粉末を多孔度 95%以上の発泡ニッケル基体に充填した非焼結式電極が開発された[4]。非焼結電極は、焼結式電極と比較して活物質を多く充填でき、高容量化できることから、ニッケル-水素電池には、開発当初から、非焼結式水酸化ニッケル正極が主に用いられてきた。次に非焼結式水酸化ニッケル正極に用いられている電池特性の改善技術を紹介していく。

1. 2. 2 非焼結式水酸化ニッケル正極の活物質利用率の向上技術

この非焼結式水酸化ニッケル正極において Ni(OH)_2 は、それ自体の電子伝導性が乏しいため、導電剤として Co(OH)_2 や CoO などのコバルト酸化物が添加されている[5]。

押谷らは、種々のコバルト酸化物を検討し、 CoO の添加が活物質利用率の増加に最も効果があることを報告している[6]。 CoO は、電解液にいったん HCoO_2^- イオンとして溶解し、再び $\beta\text{-Co(OH)}_2$ として Ni(OH)_2 粒子表面に析出する。そして、初回の充電時に酸化されて Ni(OH)_2 粒子間に導電性の高い $\beta\text{-CoOOH}$ のマトリクスを形成し、充放電の効率を高め、放電深度を増加させる。しかも、この $\beta\text{-CoOOH}$ の酸化還元電位は Ni(OH)_2 極よりも約 200mV 卑であるため、充電・放電サイクルを繰り返しても導電剤として機能する[7-8]。しかし、 $\beta\text{-CoOOH}$ の導電性でも充分といえず、活物質利用率はそれほど高くはない。これに対して、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ を被覆した水酸化ニッケルを NaOH 水溶液共存下で 60°C 以上の空気で酸化することにより $\beta\text{-CoOOH}$ より導電率が 3 桁高いコバルト酸化物が水酸化ニッケル表面層に合成でき、この高導電性コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケルは、放電深度の増加により活物質利用率を約 10%増大できることが報告されている[9]。

1. 2. 3 水酸化ニッケル正極の電極膨潤の防止技術

ニッケル水素電池の充放電中の寿命劣化モードとして、特に電解液量が制限される密閉型電池において、セパレータ中の電解液が消失、偏在、枯渇した状態(セパレータのドライアウトと一般に呼ばれている)になり、電池の内部抵抗が急激に上昇し、電池容量が十分に取りだせない現象が生じる。これは電池が充放電を繰り返す過程で、ニッケル正極の膨潤によるセパレータ圧迫や負極の水素吸蔵合金の腐食などに起因する。このため、ニッケル水素電池の充放電サイクル寿命を向上させるには、ニッケル正極の膨潤を抑制することが重要になる。

式(7)は正極活物質である水酸化ニッケルの充電反応、式(8)、(9)は放電反応になる。Table 1-1 に充放電時に関与する材料の物性を示す[10]。

電池内で式(7)のように γ -NiOOH が生成すると β -Ni(OH)₂ や β -NiOOH よりも密度が低いため、膨潤する。しかも放電されると式(9)のようにさらに密度が低い α -Ni(OH)₂ が生成して更に膨潤が進む。これを防ぐためには、 γ -NiOOH の生成を抑制する必要がある、電極内の電極反応を均一化させて局部的な過充電を抑えるか、 γ -NiOOH の生成そのものを抑える必要がある。 γ -NiOOH は、Ni(OH)₂ が層状構造を形成しており、過充電時にH₂O や KOH 等のアルカリカチオンが層間にインターカレーションして層間距離を広げるとともに、Ni の価数が高くなることが知られている[6]。

充電反応



充電 過充電

放電反応

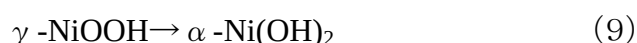
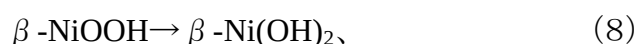


Table 1-1 正極中の充放電時に生成する材料の物性とその特長

充放電生成物	Ni の価数	密度	特徴
α -Ni(OH) ₂	2	2.82g/cm ³	電解液中で不安定で β -Ni(OH) ₂ に変化
β -Ni(OH) ₂	2	3.97g/cm ³	安定
β -NiOOH	3	4.68g/cm ³	安定、導電性高い
γ -NiOOH	3.7 前後	3.79g/cm ³	不安定と安定が混在

このインターカレーションを抑制する方法としては Cd や Zn 等の 2 価の元素の水酸化ニッケルへの添加が有効であることが知られており、ニッケル水素電池では一般的に Zn を固溶体として添加した水酸化ニッケルが正極活物質として使用されている[7]。

1. 2. 4 水酸化ニッケル正極の高温充電特性の改善技術

水酸化ニッケル正極を常温で充電した場合、通常、充電電圧曲線に見られるように、まず水酸化ニッケル Ni(OH)_2 のオキシ水酸化ニッケル (NiOOH) への電気化学的酸化反応(充電反応)が進行し、引き続いて酸素の発生反応(水の電気分解)が生じる。水酸化ニッケル電極の平均酸化電位 (V_{ox}) と酸素発生電位 (V_{O_2}) の電位差 (η 値) をニッケル電極の酸素過電圧の目安値と考え、高温領域では η 値が小さくなり、酸素発生をともないながら充電反応が進行するために、充電効率の著しい低下を生じることになる。充電効率は式(10)で計算される。充電効率を低下する要因を Table 1-2 に示す。

$$\text{充電効率} = \text{放電容量} / \text{充電容量} \quad (10)$$

Table 1-2 正極の充電効率への影響

条件	充電効率低下要因	注意点
温度環境	高温での使用	0℃以下の場合、充電が入らない
充電電流	低電流(レート)充電	5It 程度以下であてはまる
使用領域	高 SOC*	SOC80%以上で低下
休止時間	長時間	なし~1時間で顕著に低下

*SOC(State of Charge):充電量を示し、SOC0%が放電状態、SOC100%が満充電状態

* 注意点:これらは、あくまでも水酸化ニッケル正極から判断される充電効率の傾向であり、水素吸蔵合金負極では、充電電流や温度環境は逆に作用し、0℃以下での大電流充電は、負極の充電が入らず、水素が発生して漏液につながる可能性がある。

この容量の差(充電容量－放電容量)は、正極が充電されずに式(4)の酸素ガス発生反応に使用される。発生した酸素は、式(5)の負極での酸素ガス吸収反応に使用されるため、過充電時と同様に発熱し、電池の温度が上昇する。電池の温度が高くなると充電効率の低下や自己放電の促進に加え、負極中の水素吸蔵合金の酸化を促進するため、エネルギー効率を考えれば、理想的には、SOC80%程度まで使用するのが最も良好な使用条件となる。

正極の充電効率を上げるためには、この電位差(η)を上げる必要がある。具体的な正極及び電解液の向上手段を Table 1-3 に示す。Co を水酸化ニッケルに固溶した場合は、酸素発生電位が低下するが、充電電圧の低下の効果が大きくなり、Co 量が多いほど η が大きくなる。一方、固溶している Zn は、多少の η が大きくなる効果はあるものの、Cd に比べて小さく、あくまでも電極の膨潤を抑制するために使用されている。高温充電特性を上げる手段として、種々の添加剤が検討されており、Cd、Ca、W、Nb の酸化物やフッ化物等の効果があることが報告されているが、最近では、より添加効果の高い Y や Yb 等の重希土類元素の酸化物が一般的に使用されている[10]。ただし、これらの添加物を水酸化ニッケルに固溶させても効果が十分に得られないので、注意が必要である。

アルカリ電解液中のカチオンは、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順で η が上昇するため、Li を添加することにより、正極の充電受け入れ性が向上することが知られているが、電気導電率が逆の $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順になっている。また LiOH は、水への溶解度が小さいため、単独で使用されることはない。このため、高温充電性能を重視する電池設計では Na-Li を中心に、高率放電性能や低温放電性能を重視する設計では K-Li を中心に使用されている。

Table 1-3 水酸化ニッケル正極の充電効率を上げる手段

項目	具体的な向上手段
水酸化ニッケル正極の固溶物	固溶 Co 量増加
水酸化ニッケル正極の添加剤	Ca, Cd, Y, W, Nb の酸化物 重希土類元素(Yb, Tm, Lu, Eu)の酸化物
電解液種	$\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$

1.3 水素吸蔵合金負極の現状と課題

1.3.1 水素吸蔵負極用材料に対する要求事項[11]

ニッケルー水素電池の負極用材料には、水素吸蔵合金と呼ばれる大量の水素を可逆的に吸蔵・放出できる機能材料が用いられる。この水素吸蔵合金が負極用材料として用いられるには、以下の点を満たす必要がある。

- ① 常温、常圧下で電気化学的に水素の吸蔵(充電)・放出(放電)ができる。
- ② 水素の吸蔵・放出の繰り返しに伴う劣化が少ない。
- ③ アルカリ電解液中で化学的に安定であり、耐酸化性に優れる。

特に③は、負極用材料として、本来の水素吸蔵合金の特性に加えて要求される事項である。

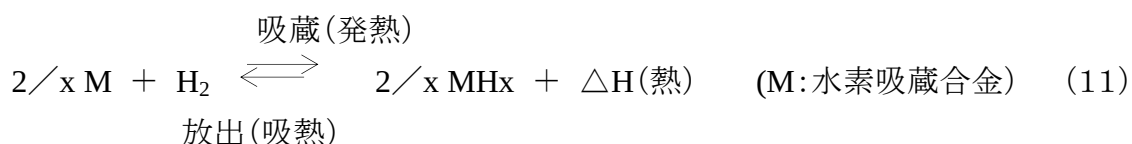
また、工業製品に用いられるという観点では、

- ④ 原材料の資源が豊富で、比較的安価である。
- ⑤ 有害でない。
- ⑥ 品質が安定している。

という点も要求される。製品としての価格競争力を高めるためには、材料技術開発においても性能向上という目的に加え、④の視点での原材料や合金組成の選択が重要である。

1.3.2 負極用水素吸蔵合金の開発

水素吸蔵合金は、式(11)のようにある一定の温度・水素圧力の条件下で水素と反応し、金属水素化物を生成する。この反応は可逆性に優れ、水素の吸蔵・放出の際に大きな発熱・吸熱を伴う。

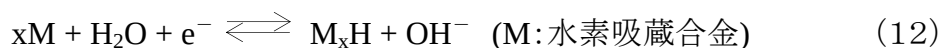


1960年代後半の Mg-Ni 合金や希土類-遷移金属合金の開発を端緒として、様々な水素吸蔵合金が開発され[12-14]、応用面では、自己の体積の約 1000 倍もの大きな水素吸蔵能や大きな反応熱を利用した水素貯蔵・輸送媒体やヒートポンプの研究開発が活発に行われた[3]。開発された水素吸蔵合金の多くは、安定な水素化物を形成しやすい発熱型金属である金属 A (Mg、Ca、希土類元素、Ti、Zr 等)と、水素化物を形成しにくく、水素触媒活性のある吸熱型金属である金属 B (Ni、Co、Fe、Mn 等)の組み合わせからなる合金である。Table 1-4 にその代表例を示す。

Table 1-4 水素吸蔵合金の代表例

AB 比率	金属 A	金属 B	代表的な合金組成	吸蔵量 (mass %)	電気化学容量 (mAh/g)
AB ₅ 型	希土類元素	Ni, Al, Co, Mn	LaNi ₅	1.3	348
AB ₂ 型	Ti, Zr	V, Mn, Cr	ZrMn ₂	1.8	482
AB 型	Ti, Zr,	Ni, Fe, Co, Cr	TiFe	2	536
A ₂ B 型	Mg	Ni	Mg ₂ Ni	3.6	965

水素吸蔵合金の二次電池への応用は、式(11)で示した気体水素を直接吸蔵・放出する反応ではなく、式(12)の電気化学的な水素の吸蔵(充電)・放出(放電)反応を利用している。



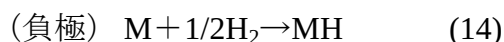
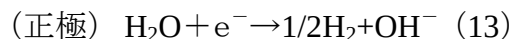
この反応は高濃度のアルカリ電解液を媒体とするため、前節で述べたように水素吸蔵合金にはアルカリ電解液中での耐食性(安定性、耐酸化性)が要求される。この合金の耐食性を高めるためには、水素吸蔵、放出時の合金の体積膨張、収縮に伴う合金の微粉化の抑制に加えて、合金表面の改良による合金表面の劣化を進行させないことが重要である。

水素吸蔵合金が開発された当初はこの要求を満たすことが困難であったが、代表的な水素吸蔵合金の1つである AB₅ 型の LaNi₅ 合金をベースに、金属 A である La を安価で耐食性の高い Mm(ミッシュメタル; La, Ce, Pr, Nd などの希土類元素の混合物)で置換し、金属 B である Ni の一部を Co で置換することにより、アルカリ電解液中での耐食性が大幅に向上することが見出された[15]。このような元素置換による耐食性向上に加え、溶解・ casting や熱処理等の製造方法の適正化による合金組織の均質化等を行うことにより二次電池の負極用材料としての特性改善が進められた結果、1990 年のニッケル-金属水素化物電池の実用化に至った[1-2]。AB₅ 型希土類-Ni 系合金の代表的な組成としては、CaCu₅ 型結晶構造を有する MmNi_{3.3}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.4} 合金が例示される。

一般にニッケル-金属水素化物電池は、正極容量より大きな容量(この過剰量を充電リザーブとよぶ)を持つ負極を用いる電池構成によって、1. 1. 2の示した過充電時に式(4)のように正極から発生する酸素ガスを式(5)に示すような反応により、還元し水に戻すことにより密閉化を可能にしている。また、生成した水や合金は式(2)の充電反応で消費されるため、電池全体では見掛け上、何の反応も起こっていないこととなる。

また、ニッケル－金属水素化物電池は、過放電時に正極から発生する水素ガスについても次式に示す反応により負極内で吸収することができる機能も有する。

過放電時



このようにニッケル－金属水素物電池は、正極から発生するガスを負極で吸収できるため、電池内の圧力を一定に保つことができる。このガス吸収機能の促進や充放電サイクル寿命改善のために、アルカリや酸による合金表面の改質等が試みられている[15-16]。

1. 3. 3 水素吸蔵合金の製造方法

水素吸蔵合金の製造は一般に合金化(溶解、鑄造)→熱処理→粉砕の順で進められる(Fig.1-2)。

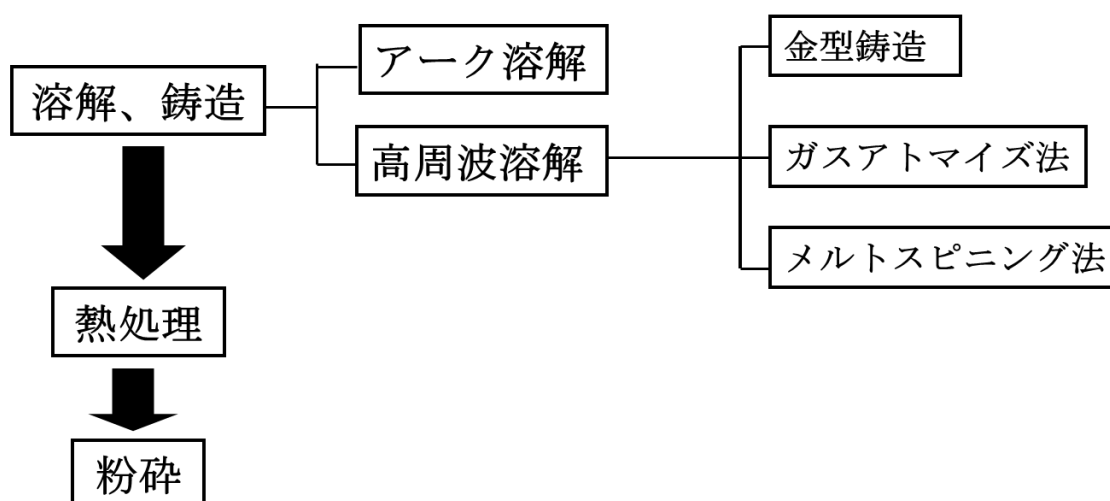


Fig.1-2 水素吸蔵合金の製造方法

溶解方法としては、アーク溶解法と高周波溶解法が挙げられる。アーク溶解法は、プラズマ中の誘電現象により水冷銅るつぼ上と電極上でアークを発生させて、その熱で金属を溶解して合金化する方法である。アーク溶解法では清浄な合金が得られる利点はあるが、1回の作製量が少ないため研究用途に限られ、工業的には用いられていない。

高周波溶解法は、電磁誘導作用により金属の表面に誘導電流を発生させ、被熱体に生じるジュール損失によって直接加熱する方法で、るつぼが一体となった誘導炉内で電磁誘導による溶解、攪拌作用により均質な溶解がなされる。高周波溶解により作製された溶湯は、水冷金型等に流し込まれ、そのまま冷却して固化される(金型鑄造法)。また、金型鑄造法以外に、溶湯をガスとともに噴射して急冷凝固するガスアトマイズ法や、溶湯を回転冷却ロールに噴射して薄帯状の合金を作製するメルトスピニング法がある。

各製法で得られた水素吸蔵合金の特徴を Table 1-5 に示す[14]。メルトスピニング法やガスアトマイズ法では、溶湯の冷却速度が金型鑄造法より速いため、偏析が起きやすい組成でも均質な合金が得られやすい。特にメルトスピニング法は、結晶子が小さいため格子歪みが小さく、微粉化と表面酸化が抑制され、サイクル寿命が向上することが知られている[18]。

Table 1-5 水素吸蔵合金の製造方法の特徴

製造方法	金型鑄造	ガスアトマイズ	メルトスピニング
冷却速度	10K/s	10^2 K/s	10^{4-6} K/s
合金形状	金型の形状 (円盤状等)	球状 (直径 100-150 μ m)	薄帯(フレイク、リボン) (厚み 25-50 μ m)
結晶粒の大きさ	10-100 μ m	数 μ m	1 μ m以下
格子歪み度合	大	大	小

溶解、鑄造により得られた合金は通常、真空中あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で 1000℃以下の合金の融点以下の温度で熱処理され、組成や組織の均質化が図られる。合金の非均質部分は、充放電サイクル中の合金の体積膨張、収縮に伴う微粉化の起点になると考えられており、合金の熱処理工程は合金の耐食性に影響する重要な工程である。

最後に、合金塊や合金薄帯はピンミル等の粉砕機を用いて数十 μ m 程度の合金粉に粉砕され、必要に応じて分級される。合金の粒度・粒度分布は、材料の特性面では合金表面積に依存する反応性やサイクル寿命に影響し、負極の製造面では、負極基板への合金粉末の充填性に影響する重要な管理項目の1つである。

1. 3. 4 水素吸蔵合金負極の製造方法

高い容量の負極を得る、あるいは反応性を高めて充放電サイクル性能の優れた負極を得るためには、合金粉末を基板に均一に塗布し、強く固着させることが必要であり、そのために結着剤や増粘剤等の高分子材料の選択や添加量の適正化は極めて重要である。また、電池自体の品質を安定させるためにも極板の作製工程は重要である。

水素吸蔵合金負極の製造の一例をあげると、水素吸蔵合金粉末に Ni 粉やカーボン粉等の導電助剤やポリビニルアルコール(PVA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン-ブタジエン系ゴム(SBR)等の結着剤、カルボキシルメチルセルロース(CMC)等の増粘剤を混合して調製したスラリーを、Ni スポンジやパンチングメタル等の基板に充填もしくはコーティングし、それを乾燥させた後、所定厚みに圧延して、最終の形状に切断して作製される(Fig1-3)。また、過充電・過放電時に正極から発生するガスの負極での消費反応を改善するために、乾燥させた負極へのフッ素樹脂やカーボンを塗布する方法も行われている[19]。

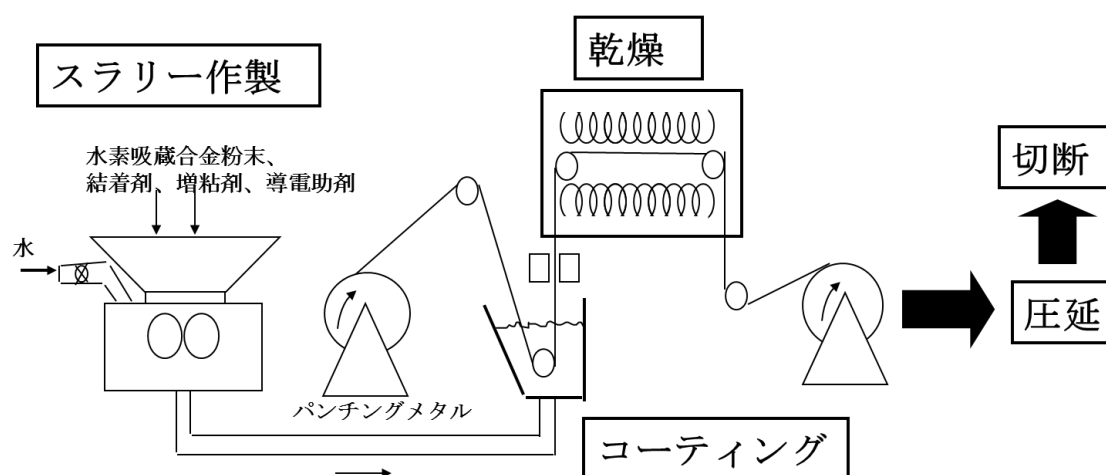


Fig.1-3 水素吸蔵合金負極の製造工程例

1. 3. 5. 水素吸蔵合金負極の課題

水素吸蔵合金負極の主な構成材料は水素吸蔵合金である。ニッケル水素電池の大きな課題として電池組み立て後の水素吸蔵合金の活性度が悪く、低温雰囲気下やハイレート（高率）の放電特性が悪い問題や放電性能と合金の耐食性が不十分である問題があり、根本的な改善としては、水素吸蔵合金の大幅な進化が必要である。

1990 年のニッケル-金属水素化物電池の実用化以降、その負極用の水素吸蔵合金には CaCu_5 型結晶構造の AB_5 型希土類-Ni 系合金が用いられ高性能化が図られてきた[12]。 AB_5 型希土類-Ni 系合金に変わる合金として吸蔵量の大きい Table1-4 に示した AB_2 型合金も幅広く研究されたが、合金の耐食性が悪い等の問題から AB_5 型希土類-Ni 系合金に置き換わるまでには至らなかった[20]。1990 年代後半から、更なる高容量化・高性能化を目指し、bcc 型の Ti-V 系や AB_2 ユニットと AB_5 ユニットを組み合わせた $\text{AB}_{3.4}$ の新しい水素吸蔵合金の探索がなされたが、水素吸蔵合金の初期の活性度が悪く充放電の特性の低下や、合金の耐食性が悪い等問題があり、実用化には至らず、新しい水素吸蔵合金が望まれていた[21-23]。

1. 4 ニッケル水素電池の現状と市場拡大に向けた課題

ニッケル水素電池は、1990 年の実用化から 2000 年までは、ニッケルカドミウム電池と同じ電圧で互換性も高く、容易に置き換え可能であることから、携帯電話やノートパソコンの大幅な普及にも支えられて順調に売り上げを伸ばしてきた。しかしながらこれらの小型携帯機器は、軽量化や長時間使用の要求が強く、リチウムイオン電池の充放電制御方法が浸透してきたことから、小型軽量化が容易なリチウムイオン電池へのシフトが徐々に進み、Fig.1-4 に示すようにニッケル水素電池の売上げは、2000 年をピークに減少に転じた[23]。

一方でニッケル水素電池の電圧は約 1.2 V と乾電池の 1.5 V に近いため、乾電池を使用する機器にもそのまま使用することができる。乾電池と互換性のある市販用ニッケル水素電池の市場は、デジタルカメラを中心とするデジタル機器の市場拡大を背景に、堅調な伸びを示している。三洋電機は、市販用ニッケル水素電池においても 1996 年に公称容量 1300mAh の単 3 型電池を発売して以来、常に高容量化に取り組んでいる。2003 年には、発売当初の約 1.8 倍もの高容量化を達成した公称容量 2300mAh の市販用単 3 型ニッケル水素電池を発売した。

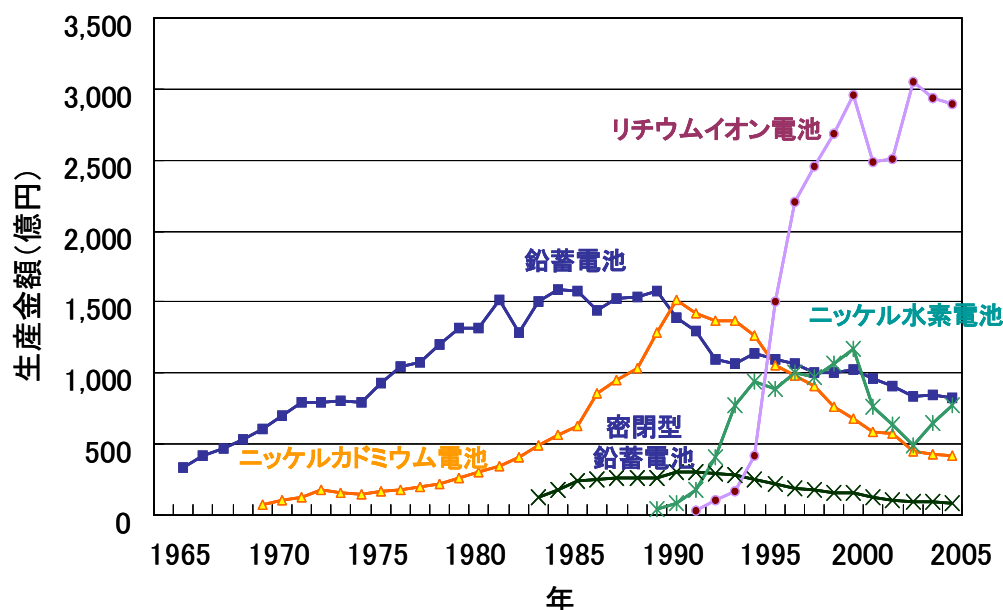


Fig.1-4 二次電池の生産金額推移

しかしながら、従来の電池材料を用いた高容量化は限界に近付きつつあり、更なる高容量化を図るためには、従来の電池材料とは異なる新しい電池材料の開発が必要となっていた。またニッケル水素電池は、ニッケルカドミウム電池に比べると低温放電性能が悪いため、工具用途への採用が進まない等の問題があった。このようにニッケル水素電池の更なる市場拡大を行うためには、従来の CaCu_5 構造の AB_5 型の希土類-Ni 系合金に変わる新しい水素吸蔵合金が必要とされていた。

1. 5 本研究の目的と構成

本研究では、1. 3. 5や1. 4で記述したように、ニッケル水素電池の市場を拡大するには、 AB_5 型希土類-Ni 系合金に代わる新しい水素吸蔵合金の開発が必要であり、その中でも注目されていた希土類-Mg-Ni 系合金系水素吸蔵合金の実用化に向けた開発内容を報告し、開発した希土類-Mg-Ni 系合金系水素吸蔵合金と AB_5 型希土類-Ni 系合金との電気化学特性や物性を比較した結果を第2章で報告する。尚、本報告では、希土類元素を RE (Rare Earths) と略し、新しい水素吸蔵合金を RE-Mg-Ni 系合金とする。

第3章では、開発した RE-Mg-Ni 系合金を採用した市販用ニッケル水素電池の電池特性の特徴を報告し、産業界への貢献を紹介する。また RE-Mg-Ni 系合金がニッケル水素電池に採用した時に、電池特性がどのようなメカニズムで電池特性を改善したかを考察するとともに、ニッケル正極材料である高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルについても同様に電池特性をどのように改善したかを考察したので報告する。

第 4 章では実用化した技術の中で最も重要な電池のサイクル寿命を大幅に改良した Ni 部の一部を Al で置換した合金の改善のメカニズムの解明や水素吸蔵合金の劣化のメカニズムについて結晶構造解析について、京都大学乾研究室や株式会社富士通研究の協力の元、研究した結果を報告する。

第 5 章では、ニッケル水素電池のコストダウンとリスクヘッジの観点から、最も世の中に存在し安価な希土類元素である Ce の検討について京都大学乾研究室と共同で研究した結果を報告する。

第 6 章では、今後の開発指針を得るべく、更なる希土類元素の検討を行った。手法は、希土類元素と Mg, Ni の相平衡の状態図の作成を京都大学乾研究室と共同を行い、希土類元素が相構成にどのように影響したのかを調査した結果を報告する。また、RE-Mg-Ni 系合金に採用した工業用ニッケル水素電池や HEV 用ニッケル水素電池の特徴を紹介する。最後にこれらの研究成果に基づき、ニッケル水素電池の市場拡大に向けた今後の研究開発の方向性について論じる。

第 7 章では、本論文の総括の総括を行う。

1. 6 参考文献

- [1] 生駒宗久、高橋 収、坪井良二、松本功 “密閉型ニッケル・水素蓄電池の工業化” 電気化学および工業物理化学 Vol.61 P.972-P.976 (1993)
- [2] 野上光造、盛岡勇次、石倉良和、古川修弘,”密閉型ニッケル・水素蓄電池の工業化” 電気化学および工業物理化学 Vol.61 P.977-P.981 (1993)
- [3] 松田好晴,竹原善一郎編:“電池便覧”, p.7,丸善(株) (1990).
- [4] I.Matsumoto, S.Ikeyama, T.Iwaki and H.Ogawa:”発泡メタル式ニッケル正極の活物質利用率に関する研究”, Denki Kagaku, Vol.54, p.159(1986).
- [5] P.Oliva, J.Leonadri, J.F.Laurent, C.Delmas and J.J.Braconnier:“Review of the Structure and the Electrochemistry of Nickel hydroxides and Oxy-Hydroxides”, J. Power Sources, Vol.8, p.229(1982).
- [6] M.Oshitani, H.Yufu, K.Takashima, S.Tsuji and Y.Matsumaru: “Development of a Pasted Nickel Electrode with High Active Material Utilization”, J. Electrochem. Soc., Vol.136, p.1590(1989).
- [7] M.Pourbaix:“Atlas of Electrochemical Equilibrium, National Association of Corrosion Engineers”, p.325,Houston(1962).
- [8] M.Pourbaix:“Atlas of Electrochemical Equilibrium, National Association of Corrosion Engineers”, p.333 Houston(1962).
- [9] 小笠原 毅、矢野 睦、馬場 良貴、田所 幹朗、中堀 真介:”Co 酸化物修飾アルカリ蓄電池用 Ni(OH)₂ 正極” 三洋技報, Vol.34 p.94-100 (2002)

- [10] 田村 英雄:”いま注目されているニッケル水素二次電池のすべて” P.79-P.80、P.332-P.340 NTS 出版(2001)
- [11] 山木準一編集 「電池ハンドブック」6.2「ニッケルー金属水素化物電池負極」
- [12] J.J. Reilly and R.H. Wiswall Jr.: ”Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 ”, Inorg. Chem., Vol.7, p.2254-2256 (1968)
- [13] H. Zijlstra and F.F. Westendorp: ”Influence of hydrogen on the magnetic properties of $SmCo_5$ ”, Solid St. Commun., Vol.7,p.857-859 (1969)
- [14] 田村英雄:”水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで” p.39-46,p.250-261, p.417, p.478-497 NTS出版(1998)
- [15] J.J.G. WILLEMS: ”Metal hydride electrodes stability of $LaNi_5$ -related compounds. ”, Philips J. Res. Vol.39,p.1-94(1984)
- [16] 押谷 政彦: ”ニッケル水素電池における材料技術と課題”, 機能材料 Vol.19,No.8,p.13-22(1999)
- [17] T.Imoto, K.Kato, N.Higashiyama, M.Kimoto, Y.Ito, K.Nisio: ”Microstructure and electrochemical characteristics of surface-treated $Mm(Ni-Co-Al-Mn)_{4.76}$ alloy for nickel-metal hydride batteries.”, J. Alloys and Compound, Vol.285,p.272-278(1999)
- [18] 井本輝彦,木本 衛,松浦義典,東山信幸,藤谷伸,西尾晃治:”非化学量論組成 $Mm(Ni_{0.64}Co_{0.20}Al_{0.04}Mn_{0.12})_{4.76}$ ” 電気化学, Vol.66,p432-437(1998)
- [19] 田村英雄:”いま注目されているニッケル水素二次電池のすべて” p.41-56,p.283-298, NTS出版(2001)
- [20] 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城勉: “ Ni/H_2 二次電池用 Laves 相水素吸蔵合金電極”,電気化学,Vol57,p.488-491(1989)
- [21] T.Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, K. Sato, S.Fujitani, I.Yonezu and K. Nisio: ”Microstructure and hydrogen absorbing/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-77.8 ~ 83.2at%Ni”, Acta Materia., Vol.45,p.5213-5221(1997)
- [22] K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara; ”Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from $MgNi_2$ Laves-type layers alternating with AB_5 layers” J. Alloys Comp., Vol.257,p.115-121(1997)
- [23] T.Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda: ”Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: $La_2MgNi_9, La_5Mg_2Ni_{23}, La_3MgNi_{14}$ ”, J. Alloys Compounds., Vol.311, L5-7(2000)
- [24] 社団法人電池工業会 <http://www.baj.or.jp/statistics/01.html> , 他より抜粋

第2章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の実用化研究

2. 1 諸言

第1章で述べたように CaCu_5 構造の RE (希土類)-Ni 系水素吸蔵合金 (本章では、AB5 合金と呼ぶ) に代わる合金として、重量あたりのエネルギー密度の高いラーベス相の AB2 合金や bcc 構造の合金等が検討されてきた。しかしながら、AB₅ 合金に置き換わる合金はこれまで実用化されておらず、ニッケル水素電池の弱点を克服し、新たな市場を開拓するには、新しい水素吸蔵合金の開発が待ち望まれていた。開発されてきたニッケル水素電池用水素吸蔵合金の中でも $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金を代表とする RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、RE-Ni 系合金に Mg を添加することにより、安定な水素吸蔵放出が可能で従来の AB5 合金よりも容量が高いことが報告されている[1-2]。

LaNi_5 合金の理論電気化学容量は 6 水素化物になった場合の 372mAh/g であり、部分置換による改良を施した合金も含め、実質容量は 320～330mAh/g 程度である。これに対し、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金では実測値で 375mAh/g と既に LaNi_5 合金の理論容量を越えており、更に Ni の一部を Co で置換した $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金では 410mAh/g と AB5 合金より約 25% 高容量であることが報告されていた[3]。この合金の特徴は、真密度が AB5 合金の約 8g/cm³ と変わらないため、AB2 合金や bcc 合金とは異なり、体積あたりのエネルギー密度を、損なわずにメリットを享受できる点である。

そこで我々は、東芝のニッケル水素電池事業を 2001 年に買収したことをきっかけに、この新しい RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の開発に着手した。まず初めにこの合金が実用化に至らなかった原因を調査し、この水素吸蔵合金の電池特性における課題を 2. 3. 1 で検証し、2. 3. 2～2. 3. 4 で対策を検討した。

2. 3. 5 では開発した RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金について従来の AB5 合金との電気化学特性を比較し 2. 3. 6 で結晶構造の解析を行い、AB5 合金との違いを確認した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 水素吸蔵合金の作製

水素吸蔵合金は、日本重化学工業株式会社にご協力にいただき作製した。後述する検討対象の水素吸蔵合金組成になるように各元素を秤量し、高周波誘導溶解法を用いて作製し、ICP 測定にて合金組成を確認した。次に、作製した合金インゴットを所定温度 (950℃-1000℃) で 10 時間熱処理を行った。その後、機械粉碎を行い、100 メッシュの篩を通して平均粒径(d50)が約 65 μm の合金粉末を作製した。これらの工程はいずれもアルゴンガス雰囲気下にて行った。

2. 2. 2 水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性

水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性を確認するために、一般的な容量法(シーベルツ法)で圧力-組成等温線(PCT 線)の測定を実施した。(JIS H7201、JIS H7003 参照)測定は、日本重化学工業株式会社で実施した。1サイクル目は、活性化のため、80℃で1MPaまで水素吸蔵を行い、水素を放出した後、40℃で同じ水素吸蔵放出条件で水素吸蔵量を測定。また5サイクルを繰り返し、水素吸蔵量の変化を確認した。

2. 2. 3 水素吸蔵合金の電気化学容量測定

水素吸蔵合金の電気化学容量は、Fig.2-1 に示すようなニッケル正極、水素吸蔵合金負極、酸化水銀(Hg/HgO)電極から構成される3極式試験セルを用いて評価した。

3極式試験セルは、水素吸蔵合金 0.25g に対して導電剤として INCO TYPE255 のニッケルパウダー0.75g を混合して 150MPa で加圧成形を行い、直径 1cm 厚さ 2mm のペレットを作製した。このペレットをニッケルメッシュに包み、ニッケルリードを溶接してペレット状水素吸蔵合金試験極を作製し、対極には焼結式ニッケル極を用いた。電解液には 30wt%の KOH 水溶液を用いた。3極式試験セルでは、主に水素吸蔵合金から取り出せる単位重量あたりの電気化学容量(放電容量)の測定を行った。

○水素吸蔵合金の電気化学容量試験条件

充電:電流値 150mAh/g x 2 時間 50 分(充電量 約 140%)*

休止:なし

放電:電流値 150mAh/g -0.7V(vs 参照極)

これを7サイクル繰り返し、最大容量を電気化学容量とした。

*電気化学容量を 300mAh/g とすると 1/2 の充放電レートで約 140%充電

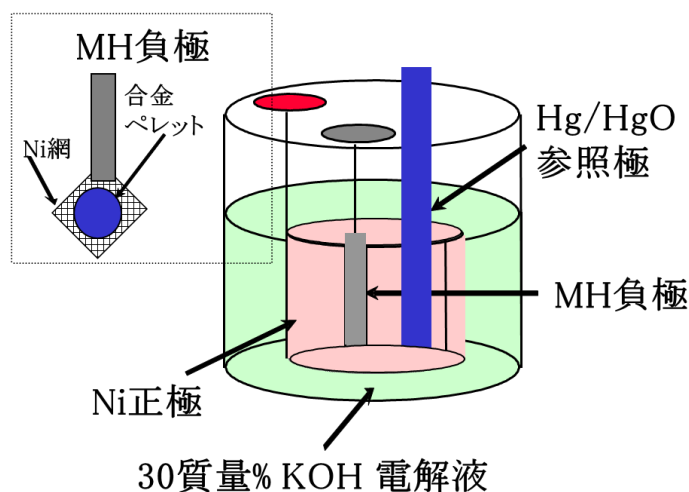


Fig.2-1 水素吸蔵合金の電気化学測定例(3極式試験セル)

2. 2. 4 円筒型ニッケル水素電池の評価

円筒型 AA サイズ(市販電池では、単 3 サイズ)電池は、市販用ニッケル水素電池とほぼ同様の構成で作製した。水素吸蔵合金を結着剤や導電材と混合してスラリー状とし、このスラリーを鋼板に Ni メッキを施したパンチングメタル上に塗布、乾燥、圧延して作製した水素吸蔵合金電極を負極として用い、正極として Ni フォームに水酸化ニッケルや添加剤を混合したスラリーを充填、乾燥、圧延した非焼結式、又は焼結式ニッケル極を用いた。Fig.2-2 に示す通り、正極と負極とをセパレータを介して捲回し、金属ケースに入れ、アルカリ電解液を注液し、安全弁を備えた封口体で封口した電池構成である。試作した電池に容量試験及びサイクル試験を実施した。

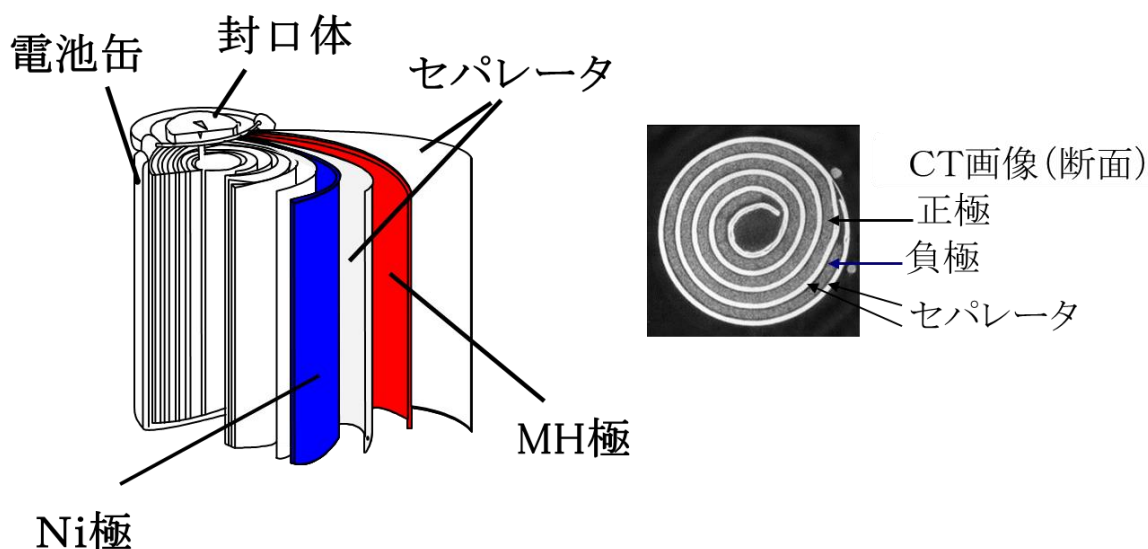


Fig.2-2 円筒形セル(AAサイズ)の構造図及び断面CT画像

○円筒型ニッケル水素電池の容量試験(JIS8708、IEC61951-2 条件)

- ・試験温度:室温(20-25℃)
- ・充電:0.1It の電流値で 16 時間充電
- ・休止:1 時間
- ・放電:0.2It の電流値で電池電圧が 1.0V まで放電

*尚、1It は、JIS8708 で時間率の電流値と定義されており、1It は、電池が満充電状態で 1 時間放電できる電流値。例えば 5 時間の場合は、0.2It と表現される。

○円筒型ニッケル水素電池の充放電サイクル試験

- ・試験条件:室温(20-25℃)
- ・充電:1It の電流値で- ΔV 方式(10mV)で充電
(電池電圧がピーク到達後、ピーク電圧より 10mV 低下時に電流をカット)
- ・放電:1It の電流値で電池電圧が 1.0V でカット
- ・サイクル寿命:電池容量が 1 サイクル目の放電容量に対して 60%に到達時

2. 2. 5 水素吸蔵合金(負極)の物性調査

電池の充放電前後の水素吸蔵合金負極の劣化度合い等の物性を調査するため、電池充放電後や所定回数充放電サイクルを行った電池を解体し、水洗、乾燥後、負極から水素吸蔵合金を取り出した。

○水素吸蔵合金の腐食量測定(酸素濃度測定)

水素吸蔵合金の腐食の程度を確認するために酸素分析装置(LECO 製 416DR)を用いて、水素吸蔵合金を完全燃焼させて合金中の酸素濃度を測定した。

○水素吸蔵合金の粒度測定

水素吸蔵合金の微粉化挙動(割れの程度)を測定するため、レーザー回折式の島津製 SALD-2000 を用いて粒度分布を測定し、d50 値を平均粒径とした。

○水素吸蔵合金の結晶構造測定

水素吸蔵合金の結晶構造を解析のため、リガク製 RINT2000 の装置を用いて以下の条件で粉末 XRD(X-ray Diffraction)測定を行い、相構成を確認した。

X線源:CuK α , 管電圧:10Kev, 管電流:300 μ A, スキャンスピード 1° /min

○水素吸蔵合金の SEM-EDS 分析

走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)の反射電子像(BEI: Backscattered Electron Image 像)で開発した水素吸蔵合金の相構成を確認し、EDS(Energy dispersive X-ray spectrometry)分析装置でその相の元素分析を実施した。組織観察および EDS 分析は日本重化学工業株式会社にて実施した。

○水素吸蔵合金のオージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy) 分析

水素吸蔵合金の表面の酸化物層を定量化するため、走査型オージェ分光装置を用いた。表面からの深さ方向の分布を評価するため、Ar イオン銃を使用しエッチングした。エッチング速度は SiO₂ 換算で 8nm/min とし、エッチング後、各 5 点を測定し平均値を求めた。測定は、UBE 科学技術分析センター(株)に依頼して行った。

○水素吸蔵合金の TEM(Transmission Electron Microscope)解析

水素吸蔵合金の微細組織を透過電子顕微鏡法(TEM)、走査透過電子顕微鏡法(STEM)により調べた。また合金中の各相の結晶構造を制限視野電子回折により確認した。実験は、UBE 科学技術分析センター(株)に依頼して行った。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 組成合金、及び Co 置換合金のサイクル特性

まず、既に報告されている $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 組成、及び $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 組成の水素吸蔵合金の電池用材料としての性能を確認した。比較として従来の市販電池に用いられていた AB5 合金(組成: $\text{MmNi}_{3.7}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}$; Mm ミッシュメタル: La, Ce, Pr, Nd からなる希土類元素の混合物で Ce が約 50%)も含め電池を試作し評価した。電池は、焼結式正極を用いた電池容量 1000mAh の AA サイズの電池を用いて行った。

Fig. 2-3 に充放電サイクル特性の測定結果を示す。いずれの RE(La)-Mg-Ni 系水素吸蔵合金についても比較した AB5 合金よりも充放電サイクル特性が低下した。特に、Ni 元素を Co 元素で置換した $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金は、ベースとなる $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金よりも高い電気化学容量を有することが報告されているが[3]、電池の充放電サイクル特性が 1/2 以下と大幅に劣る結果となった。Ni 部への Co 元素での置換は、AB5 合金では合金の微粉化が抑制されて合金の耐食性が向上するため、充放電サイクル特性の改善に著しい効果が見られることが知られているが[4]、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金においては逆に充放電サイクル特性が低下する結果となっており、AB5 合金とは全く挙動が異なっていた。

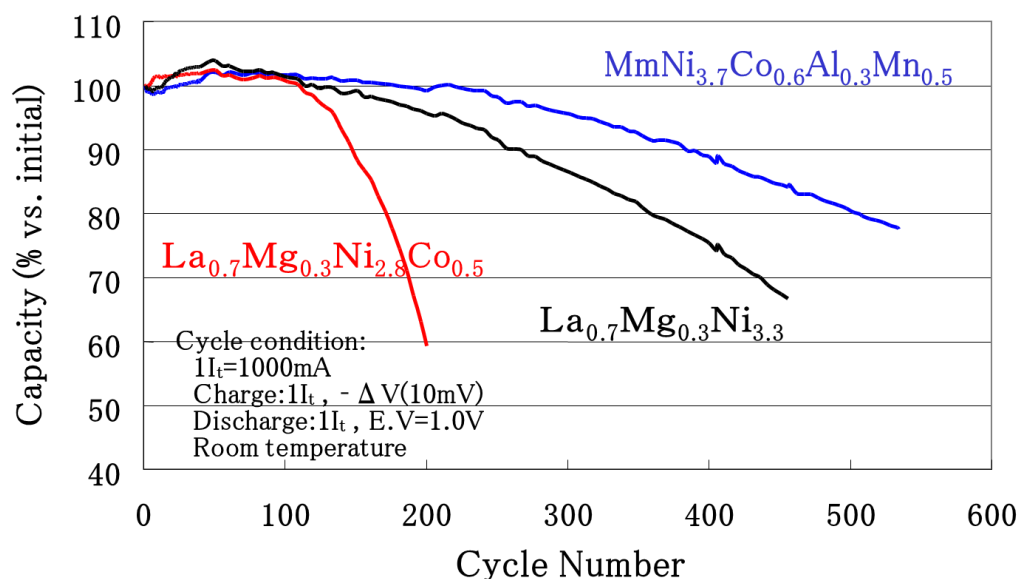


Fig. 2-3 La-Mg-Ni 系合金と AB5 合金の充放電サイクル特性

この原因について、ニッケル水素電池の充放電サイクルによる劣化機構と対照させて考察した。Fig.2-4 にニッケル水素電池の充放電サイクルに伴う、主な劣化モードのメカニズムを示す。正極、負極、その他部材(セパレータ)が原因として考えられるが、負極(水素吸蔵合金)に起因した劣化モードとしては主に2つが考えられる。

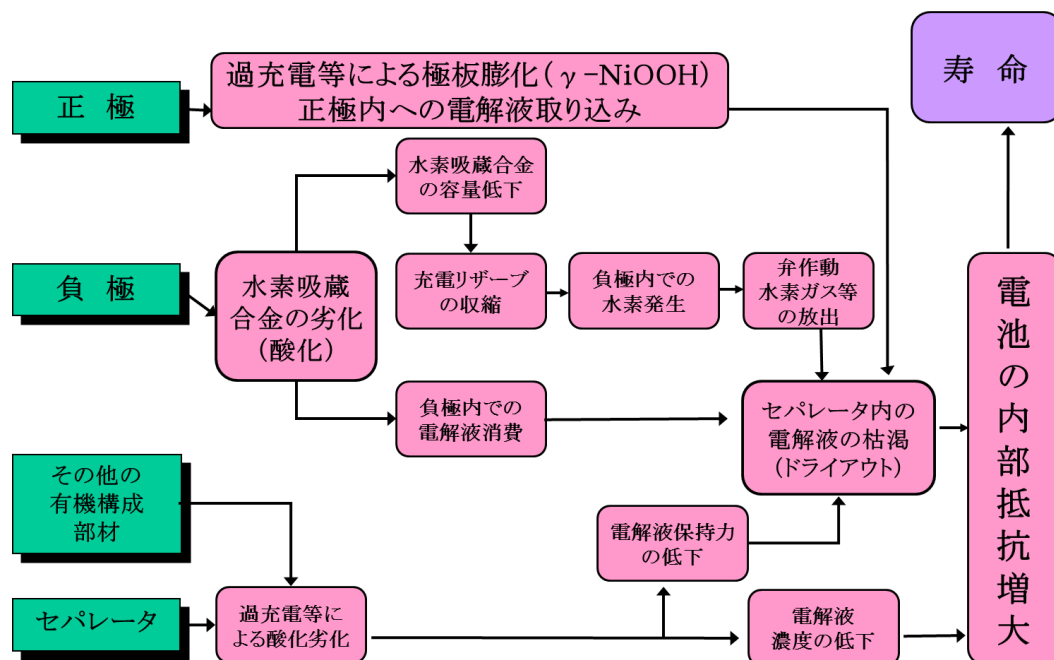
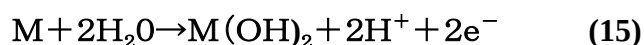


Fig.2-4 ニッケル水素電池の劣化メカニズム

(a) 水素吸蔵合金の電解液消費

式(15)に示す通り、充放電サイクル中に水素吸蔵合金がアルカリ電解液と反応することで酸化され、下記の反応水酸化物を形成することにより、電解液(水)が消費される。その結果、セパレータ中の電解液量が減少して電池の内部抵抗が上昇し、寿命に至る。



(b) 水素吸蔵合金負極の充電リザーブの減少

負極容量には、Fig.2-5 に示すように、通常の充放電で使用する範囲以外に放電リザーブ(電池が完全放電後での負極の残存容量)と充電リザーブ(電池が満充電後での充電可能な負極容量)がある。充放電サイクルに伴う水素吸蔵合金の酸化等により、負極容量の低下や放電リザーブの増加が生じるため、充電リザーブ(負極容量－電池容量－放電リザーブ)が減少する。充電リザーブが減少すると、負極から水素ガスが発生し、電池内部ガス圧力が上昇し、安全弁からガスが放出されやすくなる。ガスは、水素と酸素からなるため水の電気分解と同じであり、結果的に水の消費につながる。また、ガスとともに電解液が電池系外に放出されることもあるため、セパレータ中の電解液が減少して寿命に至る。

充電リザーブ:満充電でも未充電状態
放電リザーブ:完全放電でも充電状態

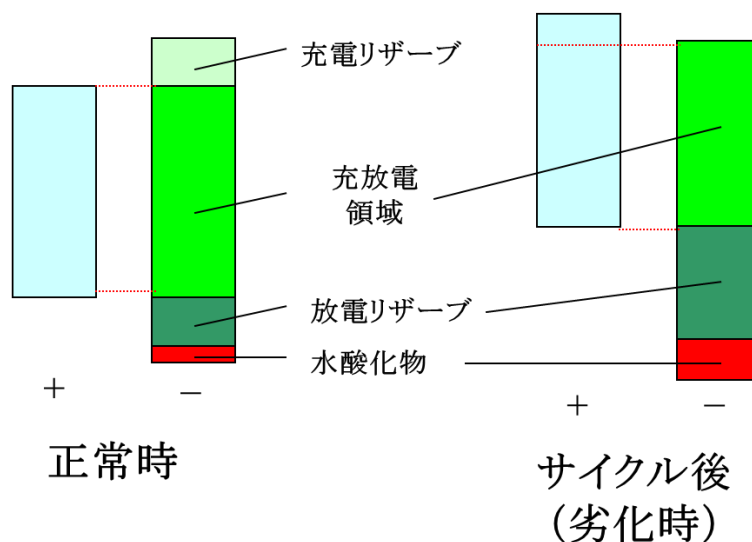


Fig.2-5 ニッケル水素電池の充放電サイクルに伴う、充放電リザーブの変化

(a) (b) のいずれのモードにおいても、水素吸蔵合金の酸化が電解液の減少による内部抵抗の上昇を招き、サイクル劣化に至るのが分かる。そこで、RE (La) -Mg-Ni 系水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池においても、水素吸蔵合金の酸化がサイクル劣化の主要原因ではないかと考え、水素吸蔵合金中の酸素濃度と粒径を測定した。酸素濃度の測定結果を Table 2-1 に示す。

Table2-1 水素吸蔵合金のサイクル前後の酸素濃度と粒度測定結果

合金組成	酸素濃度 (Wt. %)		平均粒径 (μm)
	サイクル前	100 サイクル後	
MmNi _{3.3} Co _{0.8} Al _{0.2} Mn _{0.4}	0.33	1.15	19.4
La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.3}	0.68	1.99	23.4
La _{0.7} Ni _{0.3} Ni _{2.8} Co _{0.5}	0.92	3.30	20.0

これらの結果から、酸素濃度の高い合金を負極として用いている電池ほど充放電サイクル特性が低下する結果となっており、RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池においても、水素吸蔵合金の酸化がサイクル劣化の主たる原因であると考えられる。平均粒径の測定結果では、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金は、 $\text{MmNi}_{3.7}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}$ 組成の AB5 合金に比べて、粒径は大きいものの合金の酸素濃度が高いことから、酸化の進行度合いがより高いことがわかる。

一方、Co で Ni の一部を置換した RE-Mg-Ni 系合金($\text{La}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$)は、ベースとなる RE-Mg-Ni 系合金と比較して平均粒径が小さく、また酸素濃度も高くなっており、微粉化の進行に伴う表面積の増加により合金の酸化が促進され電池寿命に至ったものであると考えられる。一方 AB5 合金は、Co 置換により、合金の微粉化を抑制し、電池寿命を改善することは、良く知られているが、本実験において、RE-Mg-Ni 系合金は、全く逆の挙動を示しており、RE-Mg-Ni 系合金は AB5 合金とは微粉化挙動が異なると考えられる。合金の酸化は、既に述べたように電池の劣化原因として知られていることから、既報の RE-Mg-Ni 系合金が実用化に至らなかった主たる原因は、合金が酸化されやすいことにあると考えられる。

したがって、RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池の充放電サイクル特性を実用レベルまで高めるためには、水素吸蔵合金そのものの耐酸化性を初めとする耐食性を高める必要があり、そのために合金成分の検討を行った。

実用化に向けた耐酸化性改善の開発方針は、以下とした。

- ① 従来のニッケル水素電池に使用されている AB5 合金で用いられている Ni の Al や Mn 等の多元素置換の検討。
- ② RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の合金成分の適正化指針
希土類元素及び Mg 量の適正化検討
- ③ RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Al 量の適正化検討(第 4 章)

2. 3. 2 RE-Mg-Ni 系合金の Ni 部への置換元素検討

前述したように、Ni の Co での置換により充放電サイクル特性が大きく低下していたが、Co と同様に AB5 合金で Ni の置換元素として使用されている Mn, Al 元素による置換についても検討した。

検討に用いた合金は、ベースとなる $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金、及び Mn, Al で Ni の一部をそれぞれ置換した $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Mn}_{0.1}$ 合金、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$ 合金である。これらの合金について 3 極式試験セルで 150mAh/g の充放電電流にて充放電サイクルを 60 回行った後の試験極の酸素濃度の測定を行った。Table 2-2 に測定結果を示す。Mn, Al のいずれの元素で置換した合金も、置換を行わないベース合金に対して酸素濃度は低下しており、

合金の酸化が抑制されることが分かった。なかでも特に Al の酸化抑制効果が高いことが分かった。

Table 2-2 60 サイクル後の合金酸素濃度

合金組成	合金酸素濃度(%)
$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$	2.06
$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Mn}_{0.1}$	1.77
$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$	1.21

○ $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金と $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$ 合金の電池特性評価

酸化抑制の高い効果を示した Al 元素置換合金について、電池容量 1000mAh の AA サイズの電池を用いて充放電サイクル特性の評価を行った結果を Fig.2-6 に示す。Al 元素置換により充放電サイクル特性は大幅に向上しており、Ni を Al で 0.1 置換することで充放電サイクル寿命は約 2 倍まで向上する結果となった。充放電サイクル試験前後での合金の酸素濃度を測定したところ、3 極式試験セルにおける結果と同様、Al を置換した合金は置換を行わないベース合金に対してサイクル前後とも酸素濃度が低下していた (Fig.2-7)。

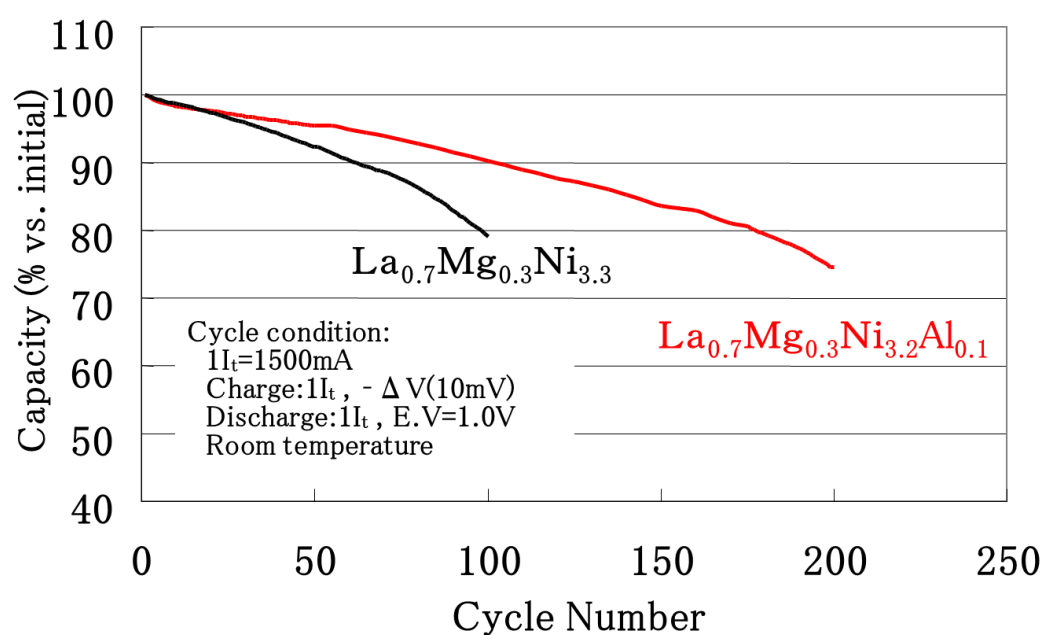


Fig.2-6 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金と $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$ 合金の充放電サイクル特性

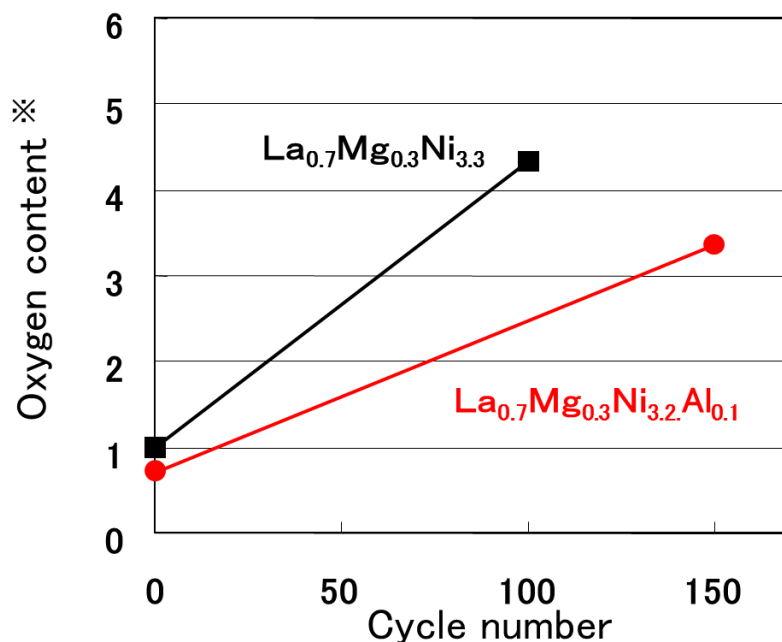


Fig.2-7 充放電サイクル前後の水素吸蔵合金の酸素濃度

* $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金のサイクル前の酸素濃度を 1 とした指数で表示。

Al で置換した合金は、150 サイクル後でも酸素濃度が低く、酸化が進んでないのに対して、置換していないベース合金は 100 サイクル後でも酸化が大幅に進行しており、電池寿命に至っている。一方で合金の粒度を測定した結果、サイクル末期の粒度は、 $31\mu\text{m}$ 前後とほとんど変わらない結果となっていることから、ベース合金の酸化の大幅な進行については合金の微粉化以外の要因が考えられる。そこで合金表面の酸化の進行状態の分析を行った。

酸素分析を実施した同じサンプルについてオージェ電子分光法を用いて、合金粒子の表面から深さ方向への酸素濃度変化を分析した。測定結果を Fig.2-8 に示す。酸素濃度は、いずれの深さにおいても Al 置換した合金のほうが低い値を示す結果となっており、合金表面の酸化物層の生成が抑制されていることがわかった。特徴的な点として、表面から 200nm を越える深さで Al 置換合金の酸素濃度が急激に低下しているのに対して Al を置換していない合金では 700nm まで高い酸素濃度を維持しており Al 置換により、合金表面から深い部分における酸化の進行が抑制されているのが分かる。

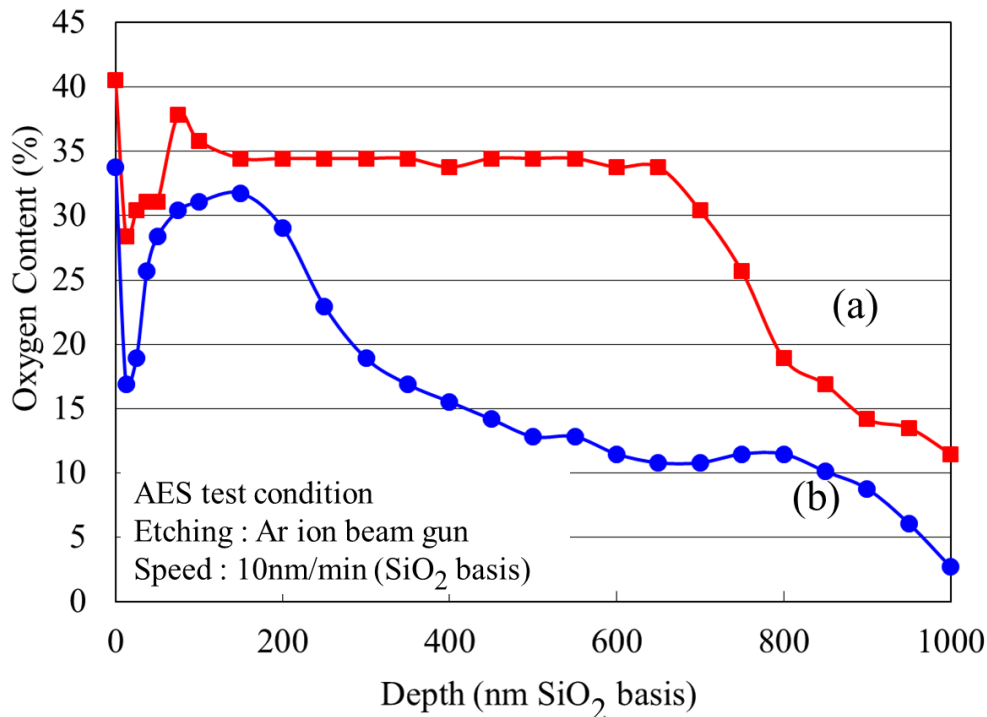


Fig.2-8 サイクル寿命に到達した電池から取り出した合金の酸素濃度の
深さ分析(a) La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3}, (b) La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.2}Al_{0.1}

次にAl置換合金について表面近傍のAlとNi濃度の変化を調べた結果をFig.2-9,2-10に示す。サイクル前の合金では、表面に比較的Al量の多い層が存在し、内部までAlが一様に分布している様子が確認されたが、サイクル後は表面近傍からはAlが完全に失われていることが確認されたことから、Alが充放電過程においてアルカリ電解液に溶出していることを確認した。また、Niについてはサイクル試験前には表面層に酸化物相と思われるNi濃度の低い領域が存在し、その内側にNi濃度の高いバルク合金領域が存在しているのに対し、容量維持率65%の合金では表面にNiリッチな層が生成していることがわかった。Al含有のAB5合金において、アルカリ電解液にAlが溶出し、表面に金属状態のNiが濃縮された層が形成されることがMeliらによって報告されている[5]。またAlは合金表面から成長するウイスキー形状の酸化物の生成を促進する働きがあり、電池反応に活性金属(合金)微結晶の析出層は、合金の酸化を防ぎ、電極の劣化を抑制することが報告されており[6]、RE-Mg-Ni系合金においても同様の現象が起こり、Niリッチ層が保護膜として働いていると考えられる。

これらの結果から、RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐酸化性を向上させるためには、Co 元素ではなく Al 元素で置換を行うことが効果的であることが分かった。Ni 部の Al 置換量の適正化やそのメカニズムの考察については、第4章で述べる

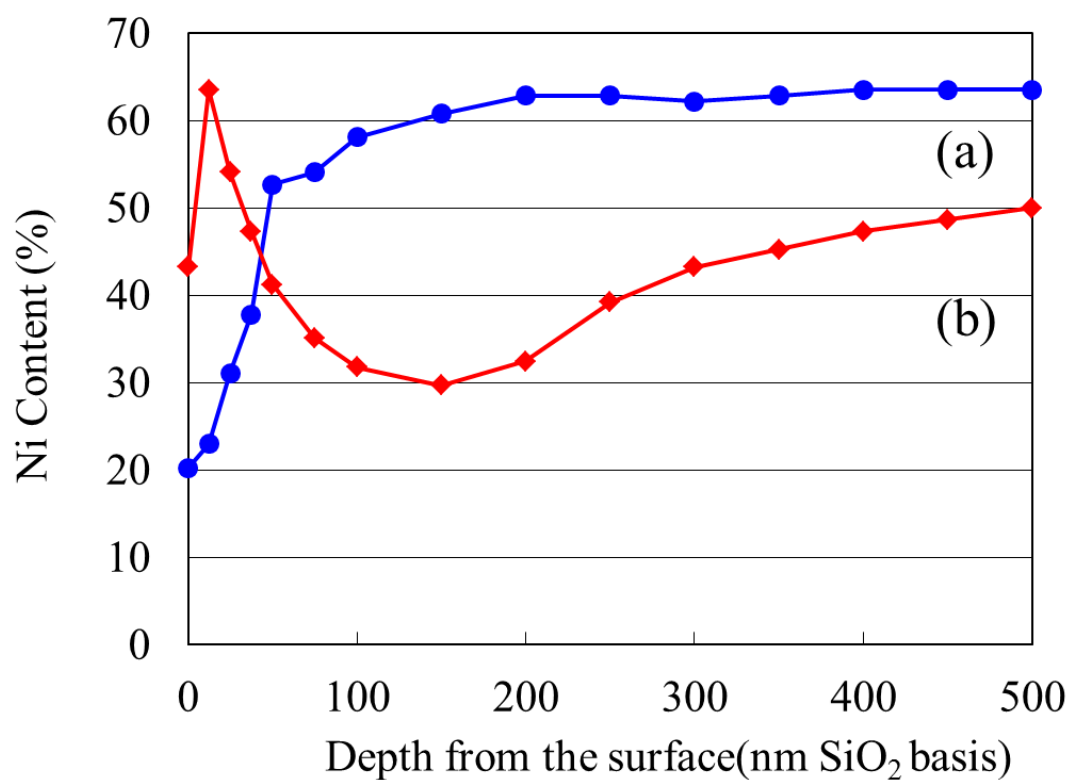


Fig. 2-9 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.2}Al_{0.1} 合金の表面層の Ni 量の深さ方向の分析
(a)サイクル前 (b)サイクル後(電池寿命到達時)

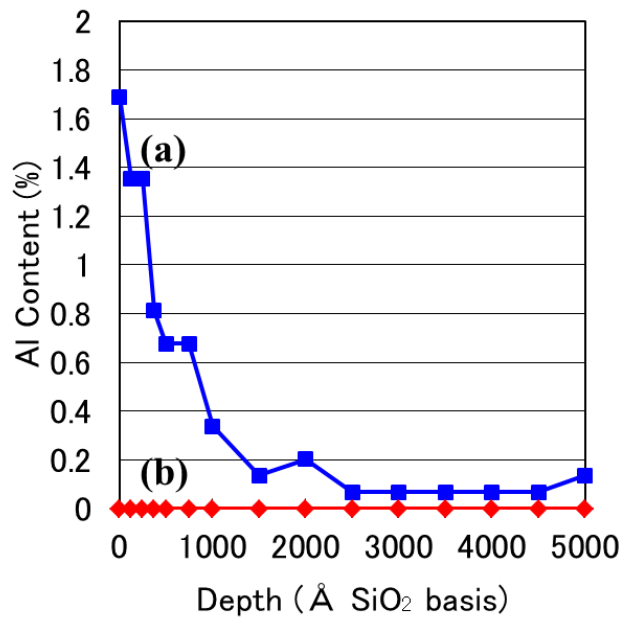


Fig.2-10 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.2}Al_{0.1} 合金の表面層の Al 量の深さ方向の分析

(a)サイクル前 (b)サイクル後(電池寿命到達時)

サイクル後は表面近傍の Al が減少しているのが分かる

2. 3. 3 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の合金成分の適正化検討

・水素吸蔵合金の合金組成の適正化を行う上で注意すべきは、水素吸蔵放出の平衡圧との関係である。例えば水素吸蔵平衡圧が高すぎる場合は、使用している圧力範囲では水素吸蔵放出ができなくなり、アルカリ電解液中での電気化学容量が著しく低下するといった問題がある。また、水素吸蔵平衡圧が低すぎる場合は、電池で使用する際は、放電時の電圧が低くなり、放電容量が小さくなるといった問題がある。特に電流が大きい場合には、放電電圧が低下するため、その影響を受けやすい傾向を示す。

これまでの AB₅ 合金の経験や知見から原子半径が大きい元素が多いと結晶格子が大きくなり、水素吸蔵放出の平衡圧が低下することが知られている。各合金元素の影響を整理すると Table 2-3 の通りになる。

Table2-3 RE-Mg-Ni 系合金の水素吸蔵放出時の平衡圧の調整方法

	変更パラメーター	高平衡圧の条件
希土類元素成分	La,Ce,Pr,Nd 等	Ce>Nd,Pr>La
A 成分中の Mg 量	Mg(RE+Mg)	Mg 量大
Ni 量(B/A 比)	Ni/(RE+Mg)	Ni 量大
置換元素(Al)、量	Al/(RE+Mg)	Al なし or 置換量小

例えば Mg 量を下げた場合に同じ平衡圧を保つには、希土類元素で La の一部を他の平衡圧を高くできる Ce や Nd 等の元素に置換するか、Ni 量を増やす必要がある。従来の AB5 合金において、La の代わりに RE を使用することで充放電サイクル寿命が向上し、さらに RE の各希土類成分の組成を変更することで電池性能を細かく調整できることが知られており[4]、今回も同様な作用が期待されるため、希土類成分を La から La-Pr-Nd に変更し、平衡圧の調整として Mg 量 0.3 を 0.17 にした合金を電気化学容量は前述の 3 極式試験セルを用い、容量が 1500mAh の AA サイズの電池で評価を Table 2-4 に示す。Mg 量を 0.3 から 0.17 に変更し、La を Pr, Nd に変更した合金では、Al 量や B/A 比に若干の違いがあるものの、以下のような結果が得られた。

(希土類成分を La から Pr, Nd に一部置換した特性変化)

1. 電気化学容量が 363mAh/g→345mAh/g に低下する。
2. 電池のサイクル寿命が 2 倍以上増加する。
3. 合金の初期充放電後の粒度が大きく、酸素濃度も小さい。

Table 2-4 希土類元素を変更した時の電気化学特性への影響

合金組成	電気化学容量	初期充放電後		サイクル寿命 60%到達時
		酸素濃度	粒度	
	(mAh/g)	wt. %	μm	
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.4})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.03}\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.10}$	345	1.213	32.8	220
$\text{La}_{0.70}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.15}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.10}$	363	1.357	24.3	100

2. 3. 4 RE-Mg-Ni 合金の Mg 量の適正化検討

B/A が 3~4 である RE-Mg-Ni 合金での Mg の役割は AB5 型の RE-Ni 系合金の水素吸蔵量よりも容量を大きくすることと、Mg 量に依存して充放電可能な容量(水素吸蔵量)を変化させることであると報告されている[7]。そこで、実際の電池の充放電サイクル特性に及ぼす Mg 量の影響を調査した。

Fig.2-11 に $(\text{La-Pr-Nd})_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の Mg 量(x)を 0.17 から 0.3 まで変化させた合金について、電池容量 1500mAh の AA サイズの電池を用いて充放電サイクル特性を測定した結果を示す。Mg 量が小さくなるほど充放電サイクル特性が向上しており、この試験条件においては Mg0.3 合金に対して Mg0.17 合金では約 2.5 倍ものサイクル寿命の向上が見られた。

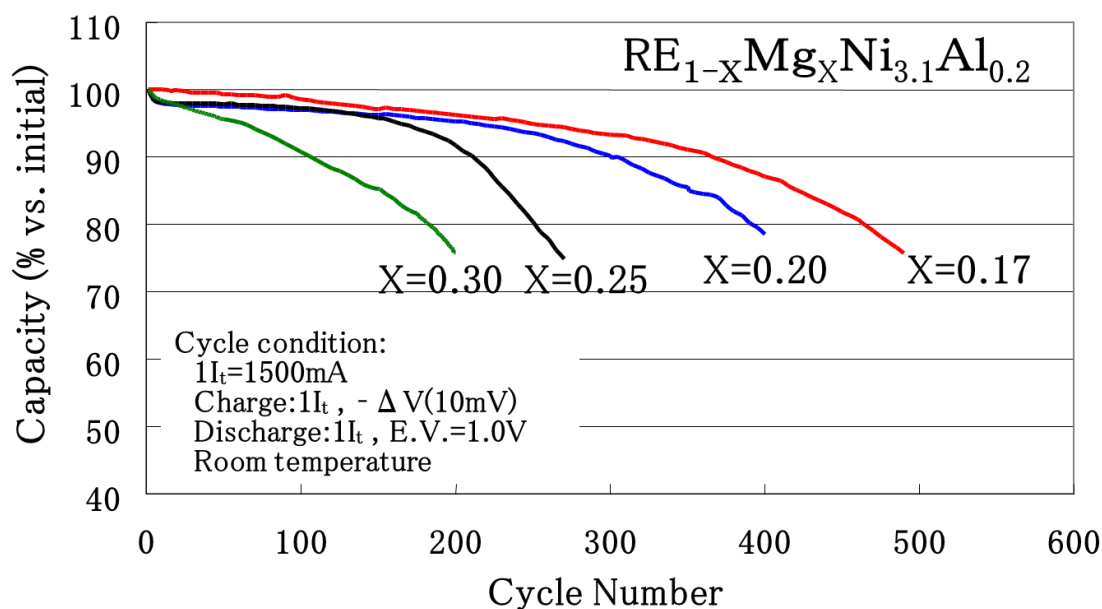


Fig.2-11 $\text{RE}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の充放電サイクル特性

Fig.2-12 に、Mg の置換量を 0.17 から 0.3 まで変化させた合金の、充放電サイクル 100 回後の酸素濃度を測定した結果を示す。Mg0.3 の水素吸蔵合金の酸素濃度を基準として表記している。合金の酸素濃度は、Mg の置換量が小さくなるほど低下していることから、Mg の置換量の低下に伴い合金の耐酸化性が向上し、充放電サイクル特性が向上したと考えられる。また、Mg 置換量 0.2 と 0.17 の合金では、サイクル寿命の向上幅、酸素濃度の低下率とも小さくなっており、これ以上 Mg の置換量を低下させても充放電サイクル特性の大幅な向上は見込めないと考えられる。また、Mg の置換量が下がると合金の放電容量が低下する傾向があるため、Mg の置換量は 0.17 近傍が適正であると考えられる。

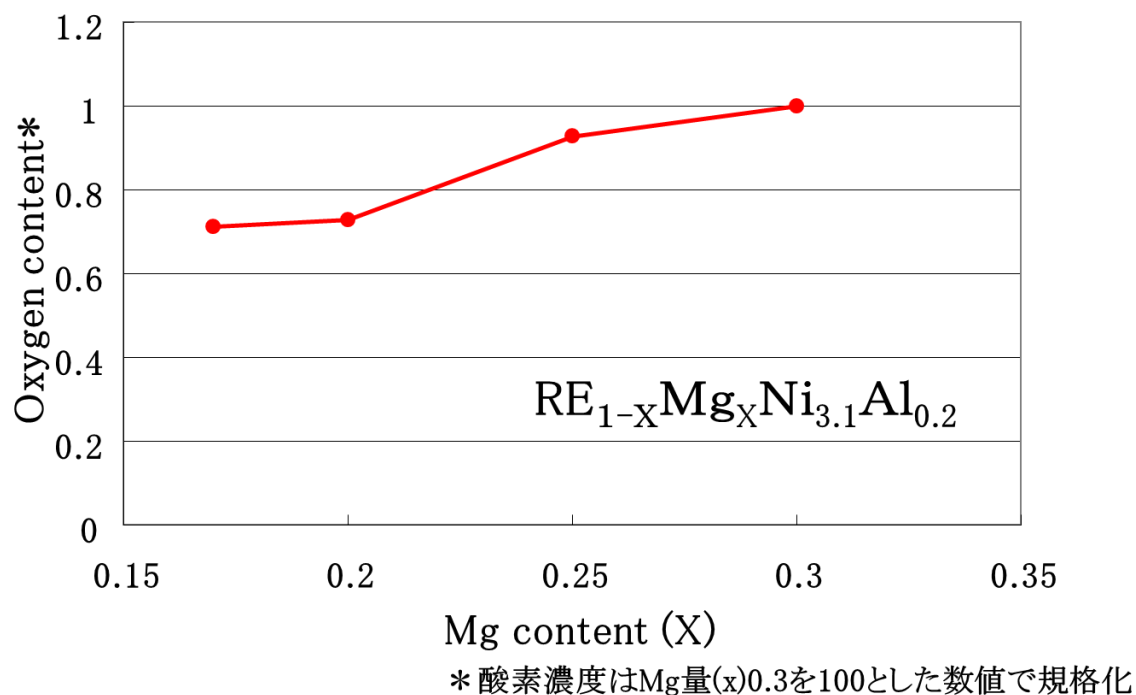


Fig2-12 充放電 100 サイクル後電池の Mg 置換量と合金中の酸素濃度の関係

2. 3. 5 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金と AB5 合金の特性比較

上述したように組成等の適正化を行った $RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.1}Al_{0.2}$ 組成の RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金と一般に使用されている $MmNi_{3.7}Co_{0.9}Al_{0.3}Mn_{0.3}$ 組成の AB5 合金との水素吸蔵放出特性を比較した。40℃での PCT カーブを Fig.2-13 に示す。水素吸蔵量は、開発した $RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.1}Al_{0.2}$ 合金は、 $MmNi_{3.7}Co_{0.9}Al_{0.3}Mn_{0.3}$ 合金よりも約 10%水素吸蔵量が高いことを確認した。

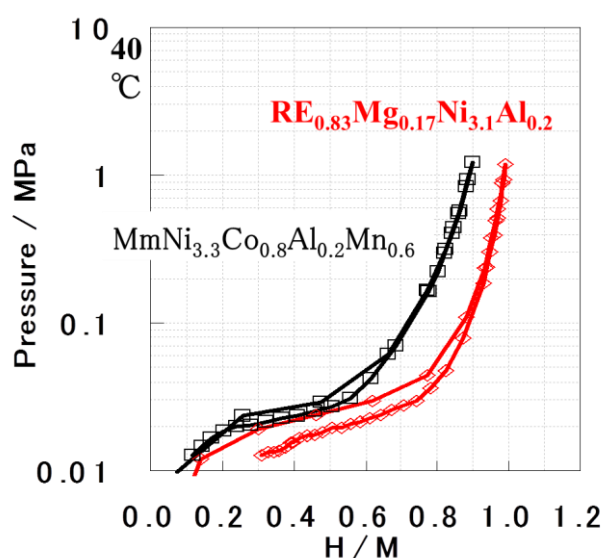


Fig.2-13 開発した RE-Mg-Ni 系合金と AB5 合金との 40℃ PCT カーブ

次に電気化学特性を比較した。水素吸蔵合金の電気化学容量の測定は上述の3極式試験セルを用いて行った。Fig.2-14に測定結果を示す。測定時の充放電電流は150mA/gとした。比較のAB5合金の放電容量が310mAh/gであるのに対し、合金組成の適正化を行ったRE-Mg-Ni系合金の放電容量は340mAh/gであり、約10%高容量であることが分かった。Table2-4に体積エネルギー密度を比較した結果を示す。今回開発した合金の密度を測定した結果、8.05 g/cm³とAB5合金(7.9g/cm³)より同等以上であり、体積エネルギー密度で比較すると約14%の高容量化を実現できた。

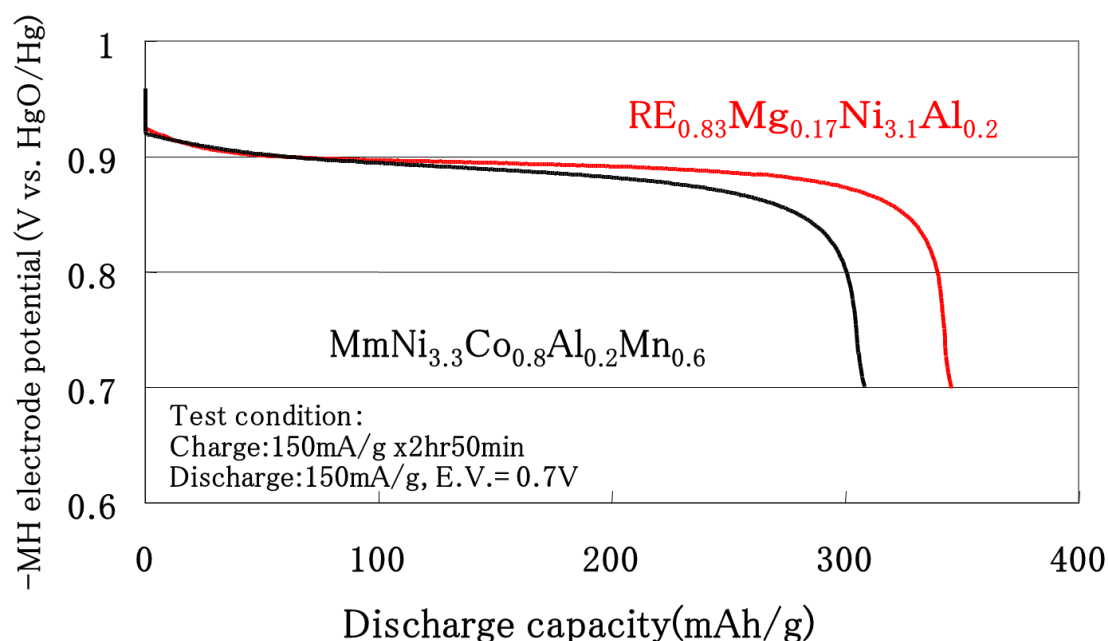


Fig.2-14 開発した RE-Mg-Ni 系合金と AB5 合金との電気化学容量測定時の放電カーブ

Table 2-4 開発した RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金と AB5 合金のエネルギー密度

合金組成	密度 (g/cm ³)	重量エネルギー 密度(mAh/g)	体積エネルギー密度 (mAh/cm ³)
MmNi _{3.3} Co _{0.8} Al _{0.2} Mn _{0.6}	7.90	308	2,430
RE _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.1} Al _{0.2}	8.05 (+2%)	345 (+12%)	2,780 (+14%)

次に電池容量 1700mAh の AA サイズの電池を用いて、充放電サイクル特性を測定した結果を Fig.2-15 に示す。 $\text{MmNi}_{3.7}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 合金は、Fig.2-3 でのサイクル特性の評価で比較として用いた $\text{MmNi}_{3.7}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}$ 合金の Co 量を増やす組成改良を行ったもので、耐酸化性が高く、より長寿命な AB5 合金である。合金組成の適正化を行った RE-Mg-Ni 系合金は、この比較 AB5 合金に比べ、約 1.3 倍も長寿命であった。これらの結果から、今回、開発を行った RE-Mg-Ni 系合金は、従来の AB5 合金よりも高容量、かつ長寿命な合金であることが確認できた。

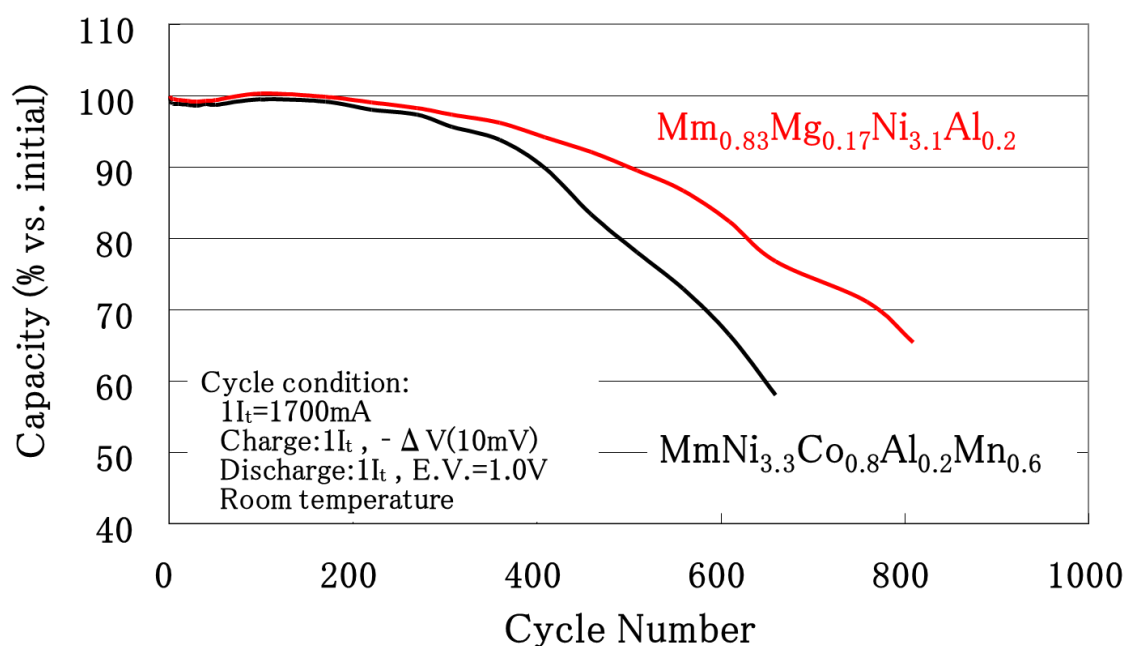


Fig.2-15 開発 RE-Mg-Ni 系合金と従来 AB5 合金との充放電サイクル特性

2. 3. 6 開発した $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の結晶構造解析

粉末 X 線回折法により、今回開発した $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の主相の結晶構造の解析を行った。比較の $\text{MmNi}_{3.7}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 合金、及び今回開発した $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の XRD プロファイルを図.2-16 に示す。 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の XRD パターンは、 CaCu_5 型構造である AB_5 合金のパターンとは大きく異なり、全く異なる結晶構造を持つ相が主相であることが分かった。 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金のパターンは Ce_2Ni_7 型構造と良く一致しており、主相が Ce_2Ni_7 型構造か、あるいはそれに類似する結晶構造であることが分かった。主相の結晶構造を Ce_2Ni_7 型構造であると仮定して格子定数を求めたところ、 $a=0.502\text{nm}$ 、 $c=2.442\text{nm}$ であり、 a 軸長は AB_5 合金とほぼ同じ、 c 軸長は約 6 倍となっていることがわかった。

しかしながら、 A_2B_4 相と AB_5 相の間には A_2B_7 相と同様に A_2B_4 ユニットレイヤーと AB_5 ユニットレイヤーの組み合わせとして記述できる結晶構造を有する A_5B_{19} 相[8]や AB_3 相[7]も存在し、また図.2-17 に示すように AB_3 、 A_2B_7 、 A_5B_{19} 相には、2H 型と 3R 型の構造多形が存在することが報告されている[9]。これらのすべての相の構造多形は、結晶構造の類似性のため、XRD パターンのみからは、一部の強度の非常に弱い固有ピークから構成相の判定できるが、体積分率の評価や格子定数の評価は困難である。

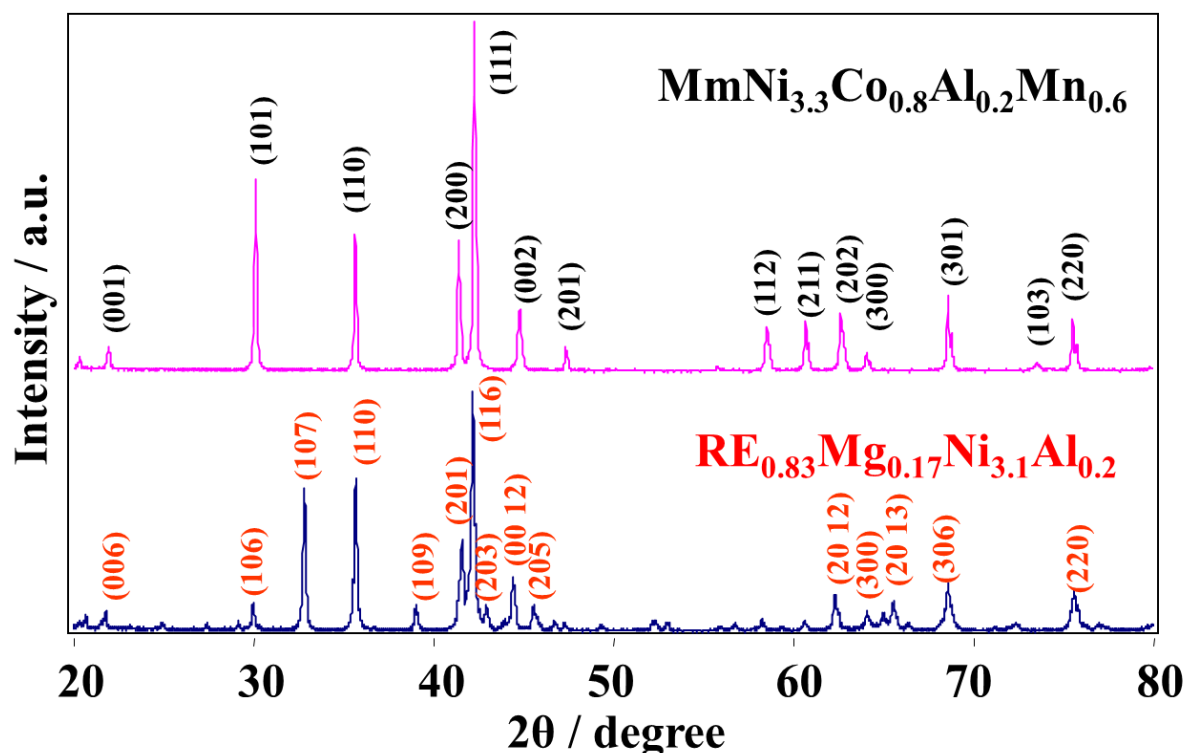


Fig.2-16 RE-Mg-Ni 系合金と従来 AB_5 合金とのXRDパターンの比較

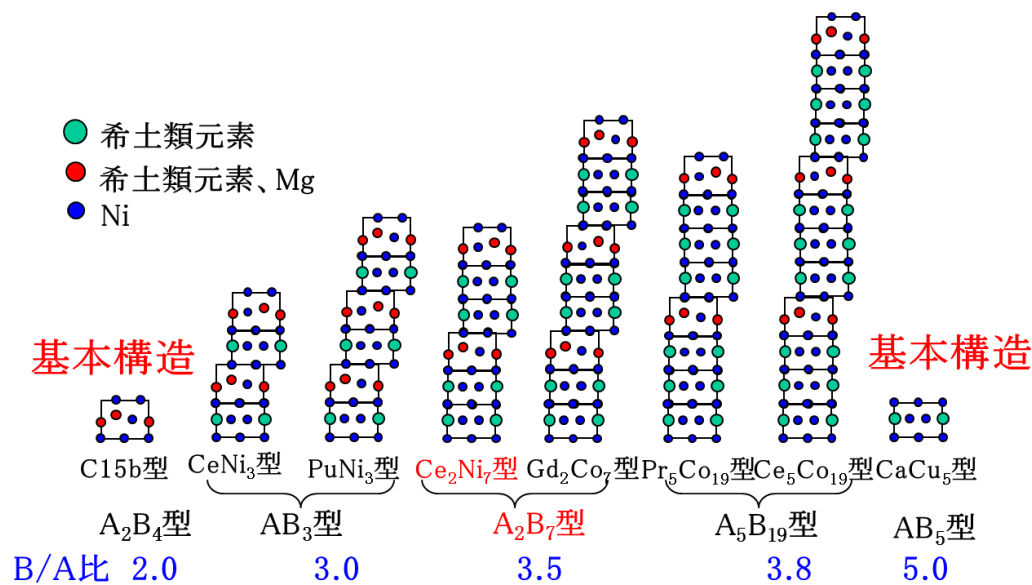


Fig.2-17 A₂B₄ ユニットセルと AB₅ ユニットセルの組み合わせ結晶構造

そこで、以下のアプローチで結晶構造の解析を実施した。

1. SEM の反射電子像や EDS による合金組成 (相構成) の確認。

* B/A が高い相 (Ni が多い相) は、反射電子像で黒く、B/A が低い相は白く見えることから、相分布の把握が可能であり、明るさが異なるそれぞれの相について EDS による元素分析を行うことで、各相の組成の確認ができる。

2. TEM による結晶構造の確認

制限視野電子回折図形から結晶構造の周期性を確認できるとともに、高分解能 STEM 法による直視観察により原子配列構造の確認ができる。

3. 粉末 XRD 解析

各相の構造多形に固有の回折ピークの確認により、構成相の判別ができる。合わせて低角度 XRD での結晶構造の周期性を確認した。

SEM の反射電子像や EDS のマッピング像で全体像の確認を実施した。Fig.2-18 に反射電子 (BEI) 像の結果を示す。BEI 像では、4 つの相が存在することが確認され、それぞれの相で EDS を用いて分析し、全体視野を合金組成として補正をかけたところ、AB₂ 相、AB_{3.5} 相、AB_{3.8} 相、AB₅ 相の 4 つの相が存在していることを確認した。(Table 2-5)。反射電子像と EDS 分析の結果から、この開発した RE-Mg-Ni 系合金は A₂B₇ 相が約 70-80% 程度を占める主相であることを確認した。

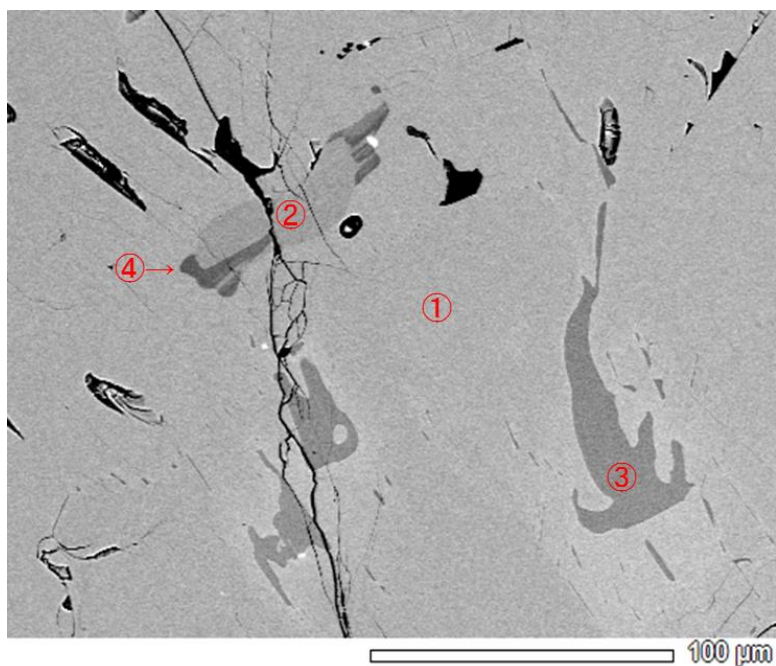


Fig. 2-18 水素吸蔵合金の BEI 像と組成分析結果

Table 2-5 Fig.2-18 の①~④の EDS 分析結果(全体像から組成を補正した値)

	La	Pr	Nd	Mg	Ni	Al	B/A
①	0.19	0.35	0.34	0.13	3.34	0.19	3.51
②	0.16	0.35	0.36	0.13	3.58	0.23	3.81
③	0.11	0.24	0.25	0.40	2.18	0.03	2.22
④	0.18	0.37	0.39	0.06	4.10	0.37	4.48

次に TEM 観察を実施した。STEM 像は不鮮明であったため省略し、制限視野電子回折により確認した結果を Fig.2-19 に示す。制限視野電子回折図形の解析から、主相が c 軸方向に 6 倍の周期を持つ六方晶系 Ce_2Ni_7 型構造を有することを確認するとともに、格子定数が $a=0.44\text{nm}$ と $c=2.45\text{nm}$ と XRD パターンの結果とも良い一致を示すことを確認した。また Fig.2-20 に示すように $2-18^\circ$ の低角度 XRD パターンを拡大して確認した結果、002 面と 004 面のピークを確認しており、主相が Ce_2Ni_7 型構造をとっていることを裏付けている。

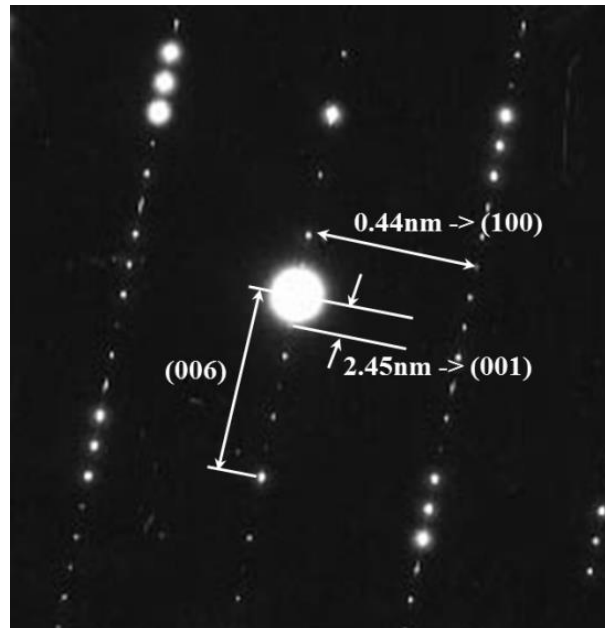


Fig.2-19 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の電子回折像

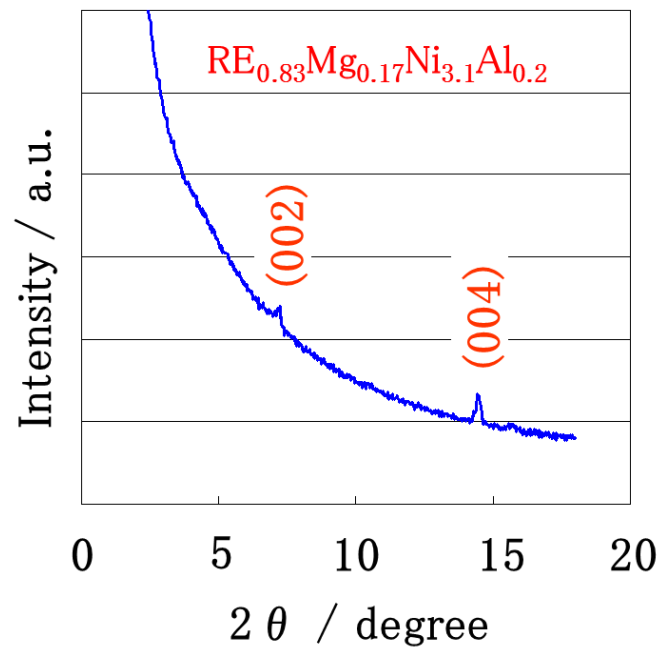


Fig.2-20 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の低角度 XRD パターン

これらの結果から、Fig.2-21 に示すように $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金は、 CaCu_5 型のユニットと、C36 ラーベス相である MgNi_2 の一部を構成するユニットが、Fig.2-18 のような規則性で配置する Ce_2Ni_7 構造が主相の水素吸蔵合金であることがわかった。格子定数の計算結果から、a 軸長は AB5 合金とほぼ同じで、c 軸長は約 6 倍の長さとなっていることから、この CaCu_5 型のユニット部分は、従来の AB5 合金と類似した構造の特徴を有していると考えられる。また、 MgNi_2 合金自体は通常水素を吸蔵しないが[10]、 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の結晶構造中の Mg を含むサブセルは、Mg サイトの一部が原子半径の大きい希土類元素で置換されて格子体積が大きくなり、水素吸蔵が可能となり、合金全体の高容量化に寄与しているものと考えられる。

河野らの報告[3]では、 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.3}$ 合金が Fig.2-22 に示すような AABAB (A は AB_5 ユニット、B は A_2B_4 ユニット)と記述される積層構造を有していることが報告されており、今回開発した $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金がそれとは異なる結晶構造をとっていることがわかる。これまでに RE-Mg-Ni 系合金への Al 添加により、相構成や結晶構造が変化することが報告されている[11]。したがって、本研究で開発した合金が優れた特性を示した原因の一つとして、開発合金が河野らの合金と比較して Mg 量の低減、Ni の Al 置換、希土類成分の変更 ($\text{La} \rightarrow \text{La-Pr-Nd}$)といった点で異なっていることから、このような合金組成やわずかな添加元素の違いより主相の結晶構造が変化したことが影響を及ぼしている可能性が考えられる。

開発した RE-Mg-Ni 系合金の主相が、従来の CaCu_5 型構造の AB5 合金とは全く異なり CaCu_5 型構造の 6 倍の長周期性をもつ Ce_2Ni_7 型構造をとることから、‘超格子水素吸蔵合金(super lattice hydrogen absorbing alloy)’と名付け、従来 AB5 合金に代わる新しい水素吸蔵合金として発表した。[12-14]

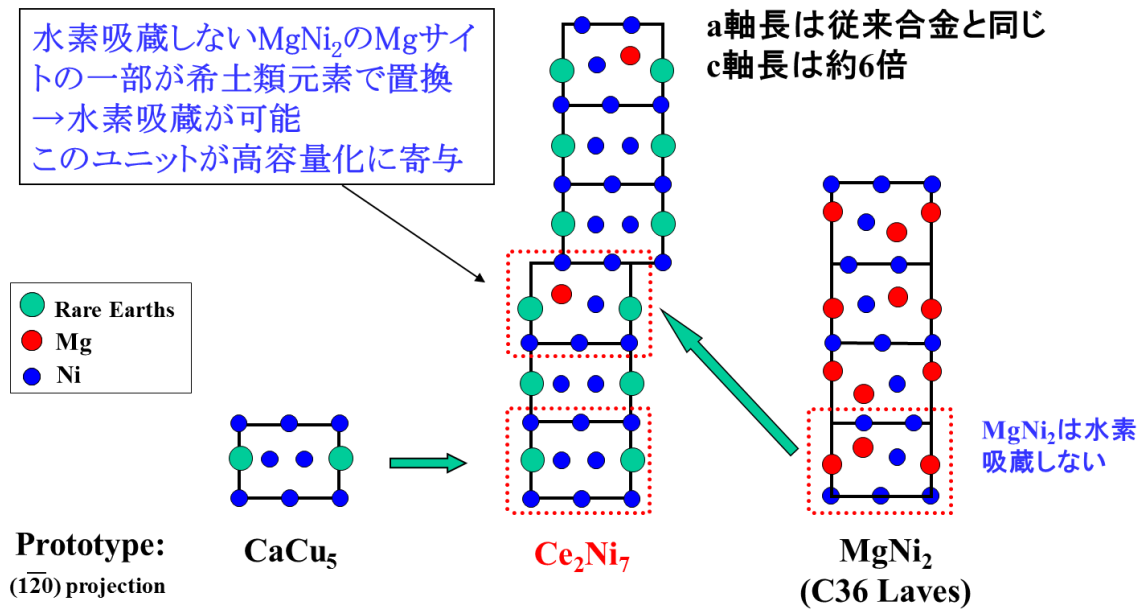
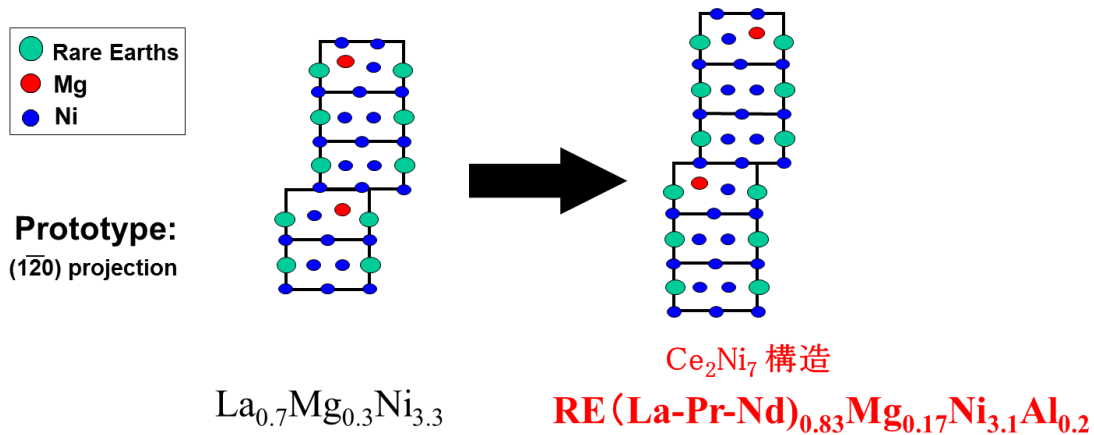


Fig.2-21 開発した水素吸蔵合金の結晶構造



合金組成の適正化①希土類元素変更(La→La-Pr-Nd)

②Mg量減

③Al置換及び置換量最適化

→合金組成の適正化によりCe₂Ni₇構造を主相とする

水素吸蔵合金を開発し、Al置換により大幅に耐食性向上

Fig.2-22 河野氏らの発表合金と開発した水素吸蔵合金の結晶構造

2. 4 結言

市販用ニッケル水素電池の負極材料として、従来の AB5 合金に代わる希土類元素、マグネシウム、ニッケルを主体とする新たな RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の開発に成功した。RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の合金組成の適正化を行った結果、Al 元素による置換、及び Mg 置換量の適正化により大幅に耐食性(耐酸化性)が向上し、従来の AB5 合金を採用したニッケル水素電池よりも充放電サイクル特性を向上させることに成功した。この開発した RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、従来の AB5 合金に比べて約 10 %の高容量化を実現し、主相の結晶構造が AB5 合金の CaCu_5 型構造とは全く異なる Ce_2Ni_7 型構造をとることを確認した。この RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、超格子水素吸蔵合金と名付けられ、1990 年のニッケル水素電池の発売以降に開発された、従来の AB5 合金に代わる新しい水素吸蔵合金として実用化に成功し、市販用ニッケル水素電池の高容量化に貢献した。この RE-Mg-Ni 系合金(超格子水素吸蔵合金)を用いた市販用ニッケル水素電池の電池特性やその特長は第3章で述べる。

2. 5 参考文献

- [1] Kadir K, Sakai T, Uehara I. “Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB_5 layers.” Journal of Alloys and Compounds Vol/257:p.115-121 (1997)
- [2] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, Inaba T, Sakai I, Yamamoto M, Kanda M. “Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$.” Journal of Alloys and Compounds Vol.311:L5-L7 (2000)
- [3] 河野龍興:“新規3元系合金 La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ の水素吸蔵特性”, 電池技術, 第15巻, p.79-87 (2003).
- [4] 田村英雄監修:“いま注目されているニッケル-水素二次電池のすべて”, p.48-49, エヌ・ティー・エス(2001).
- [5] Meli F, Schlappbach L, “Surface analysis of AB_5 -type electrodes.” Journal Less-Common Metals, Journal Less-Common Meeting, Vol.172-174 p.1252-1259(1991).
- [6] Ikawa K, Horiba T, Ogura T, Nomura Y, Electrochemistry Vol.62 p.822-829(1994).

- [7] Denys R.V., Riabov B, Delaplane R.G., Sato M. “Hydrogen storage properties and structure of $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y)_3$ intermetallics and their hydride.” Journal of alloys and compounds Vol.446-447 p.166-172(2007)
- [8] Yamamoto T, Inui H, Yamaguchi M, Sato K, Fujitani S, Yonezu I, Nishino K. “Microstructure and hydrogen absorbing/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-77.8～83.2at%Ni.” Acta Materia Vol.45: p.5213-5221 (1997)
- [9] 早川 博、秋葉悦男、後藤みどり、河野龍興、”La-Mg-Ni(x=3~4)系水素吸蔵合金の結晶構造”、日本金属学会誌 Vol.69,p.170-178(2005)
- [10] 大角泰章:“水素吸蔵合金ーその物性と応用ー”, p.145-153, アグネ(1999).
- [11] Jingjing Liu, Shumin Han, Yuan Li, Shuqin Yang, Lu Zhang, Yumeng Zhao. “Effect of Al incorporation on the degradation in discharge capacity and electrochemical kinetics of La-Mg-Ni-based alloys with A_2B_7 -type super-stacking structure.” J. Alloys and Compounds Vol.619 p.778-787(2015)
- [12] Yasuoka S, Magari Y, Murata T, Tanaka T, Ishida J, Nakamura H, Nohma T, Kihara M, Baba Y, Teraoka H. Development of high capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys, Journal of Power Sources Vol.156 p.662-666(2006).
- [13] 村田徹行、曲佳文、石田潤、木原勝、安岡茂和、”超格子水素吸蔵合金を用いた高容量ニッケル水素電池”三洋技報、Vol.37 p.62-68 (2005)
- [14] 三洋電機ニュースリリース(2004.7.6 発表)
”負極材料に新構造の「超格子合金」を採用 世界最高レベルの高容量 単3形、単4形ニッケル水素電池を新発売」

第3章 希土類-Mg-Ni系(超格子)水素吸蔵合金を用いた市販用ニッケル水素電池の開発

3.1 諸言

ニッケル水素電池は、第1章でも述べたように 1990 年から 2000 年は携帯電話やノートPCの旺盛な需要に支えられて順調に売り上げを伸ばしてきたが、エネルギー密度が高いリチウムイオン電池がこれらの機器への採用が進み、徐々に売り上げが低下していた。一方、ニッケル水素電池は、電池電圧が 1.2V と乾電池の 1.5V と互換性があり、デジタルカメラ等のデジタル機器への採用により順調に売り上げを伸ばした。またリチウムイオン電池の電圧が約 3.6V と乾電池の 1.5V と電圧が異なるため、そのまま市場に参入することは困難でありニッケル水素電池の独自市場とも言える。このような中、市販用ニッケル水素電池は、ユーザーからの要望により、年々、高容量化されてきたが、既存の水酸化ニッケルや水素吸蔵合金を用いた電池を高容量化するには、既に限界に近づいていた。

このような中、開発した希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金(本章では、開発した希土類-Mg-Ni 水素吸蔵合金を超格子水素吸蔵合金と呼ぶ)は、AB5 合金よりも電気化学容量が高いだけでなく、耐食性に優れており、高容量と高耐食性を両立した電池材料である。

本章では、この新しい電池材料である超格子水素吸蔵合金を用いて開発した高容量市販用ニッケル水素電池の特長を3.2で紹介するとともに、この新しい電池材料の特長を生かして開発した低自己放電タイプの市販用ニッケル電池の特長を3.3で紹介する。

3.4では、これら開発した市販用ニッケル水素電池の特長から見えてきた超格子水素吸蔵合金の特長をまとめ、そのメカニズムを考察したので報告するとともに、3.5では、高性能ニッケル水素電池で用いている高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルについてコバルト化合物を添加した水酸化ニッケルと比較するために、分析解析を行い、その特長とそのメカニズム考察した。

3. 2 高容量市販用ニッケル水素電池の開発

3. 2. 1 開発背景

乾電池との互換性を有する市販用ニッケル水素電池の市場は、デジタルカメラを中心とするデジタル機器の市場拡大を背景に、堅調な伸びを示している。旧三洋電機製市販用ニッケル水素電池を例に挙げると、市販及び機器同梱を合わせた販売数量は 2003 年度に1億本の大台に乗り、2004 年度では約 1.4 億本にまで達している。この数量の伸びは、使い捨ての乾電池と比較して、繰り返し使用可能なニッケル水素電池の経済性が高いことに加え、ユーザーの環境意識の高まりも反映していると考えられる。

旧三洋電機は、1990 年よりニッケル水素電池事業に参入しており、市販用ニッケル水素電池においても 1996 年に公称容量 1300mAh の単 3 形電池を発売して以来、常に高容量化に取り組んでいる (Fig. 3-1)。2003 年には、発売当初の約 1.8 倍もの高容量化を達成した公称容量 2300mAh の市販用単 3 形ニッケル水素電池を発売している。しかしながら、従来の電池材料を用いた高容量化は限界に近付きつつあり、更なる高容量化を図るためには、従来の電池材料とは異なる新しい電池材料の開発が必要となっていた。開発した超格子水素吸蔵合金は、高容量と長寿命を両立する材料であり、高容量電池にとって最も重要な特性を兼ね備えた電池材料と言える。

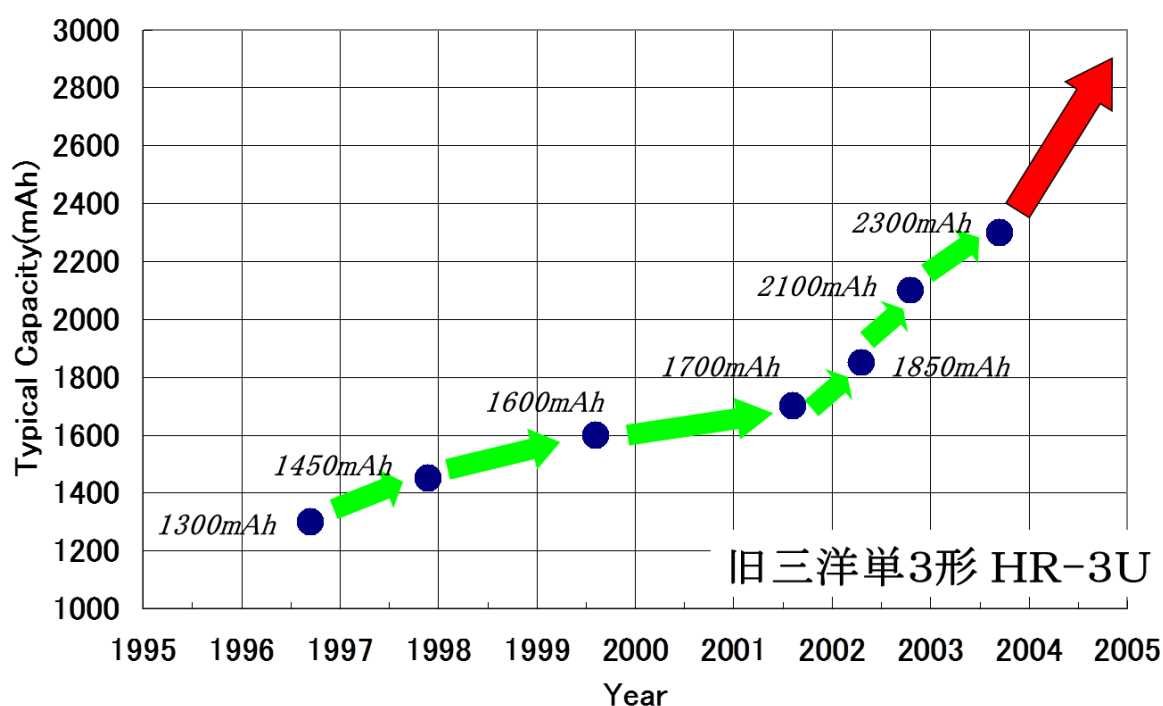


Fig.3-1 市販用ニッケル水素電池の電池容量推移

3. 2. 2 高容量市販用ニッケル水素電池の開発指針

小型市販用ニッケル水素電池は、IEC61951-2 や JISC8708 で電池サイズが規定されており単 3(AA)サイズで直径 13.5-14.4mm、高さ 49.2-50.5mm である。通常、電池のエネルギー密度は質量あたり(Ah/g)と体積あたり(Ah/m³(L))が使用されているが、既存電池での重要視するのは、体積エネルギー密度であり、Fig.3-1 で示したように同サイズの電池の高容量化は、規格の範囲内で電池の径を変えない限り、そのまま体積あたりのエネルギー密度になる。

体積あたりの電池のエネルギー密度を上げる方法は、次の 3 つが考えられる。

① 高エネルギー密度の材料(正極、負極)を使用する。

正極材料である水酸化ニッケルの利用率を高め、添加剤等の直接、反応に寄与しない材料を極力、減らすことが重要である。水酸化ニッケルは3. 5で後述する高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルを用い[1]、負極材料には、今回、開発した高エネルギー密度の超格子水素吸蔵合金を用いることにより高容量化が実現できる。

② 電池内の材料を効率良く使用する。

正負極容量比(負極容量／正極容量)を減らし、電池容量の支配極である正極の比率を高める。そのためには、Fig.3-2 で示す放電リザーブ量を減らすことが重要である。その方法としては、3. 5で後述する高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルのようにコバルト化合物を予め酸化させる方法がとられている[1]。一方で、直接、反応に寄与しない(正極と対向しない)負極の再外周部分の水素吸蔵合金を極力、塗布しない方法がとられている[2,3]

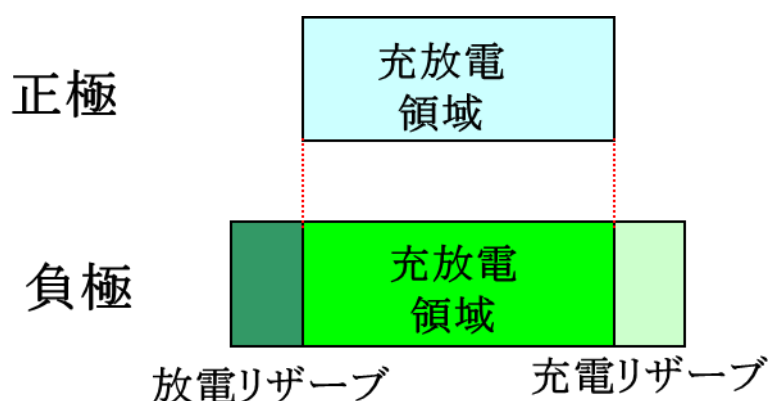


Fig.3-2 ニッケル水素電池の電極容量の内訳

③ 電池内空間を有効に活用し、材料を詰め込む。

高充填性の球状水酸化ニッケル等を用いた高容量密度電極の検討や厚みの薄い電池缶等の採用等が検討されており[4]、また電池組立工程の最後に電池の外径を絞る工程が採用されている。

3. 2. 3 開発した高容量市販用ニッケル水素電池の電池特性

我々は、開発した超格子水素吸蔵合金を用い、この新材料の能力を最大限に発揮させる正極材料や電池設計の検討を行った結果、従来の単3サイズの高容量市販用ニッケル水素電池は 2300mAh であったものが、2500mAh と高容量化に成功した。

超格子水素吸蔵合金を用いた Ni-MH2500 と従来の AB5 合金を使用した以前のモデルである Ni-MH2300 との電池特性を比較した結果を報告する。

(試験方法)

○電池容量測定

充放電試験条件: JIS8708(IEC61951-2)での条件

充電 : 0.1It 電流にて 16 時間(充電量 160%)

休止時間: 1 時間

放電 : 0.2It で 1.0V まで放電した時の容量

○ハイレート(高率)放電特性

充放電試験条件 充電 : 1It 電流値にて ΔV 方式(10mV)にてカット

休止時間: 3 時間

放電 : 3It の放電電流で 1.0V までの容量

○低温放電特性

充放電試験条件 充電 : 1It の電流値で ΔV 方式(10mV)にてカット

休止時間: 0°C になってから 3 時間休止

放電 : 0°C で 1It の放電電流で 1.0V までの容量

○保存特性(自己放電特性)

試験条件: 充電: 1It の電流値で ΔV 方式(10mV)にてカット

放置: 40°C で 14 日間放置

放電: 0.2It で 1.0V まで放電した容量を測定

保存容量計算 = 放置後容量 / 放置なしの放電容量

○負荷接続放置特性(過放電特性)

試験条件:放電状態の電池を 1Ω 抵抗に接続し 60°C で 14 日間放置を実施

充放電試験条件は、保存試験と同じ

回復容量計算＝放置後容量／放置前容量

○充電温度試験

試験条件:休止: 60°C になってから 3 時間放置

充電: 0.1It 電流で 16 時間充電(160%) at 60°C

休止: 25°C になってから 3 時間放置

放電: 0.2It 電流で 1.0V までの容量を測定

充電温度特性計算＝ 60°C 充電時の放電容量／ 25°C 充電時の放電容量

(試験結果)

① 電池容量試験

Fig.3-3 に電池容量試験時の放電カーブを示す。従来の AB_5 合金を使用した Ni-MH2300 に比べて超格子水素吸蔵合金を用い開発した Ni-MH2500 は 200mAh の高容量化を達成した。

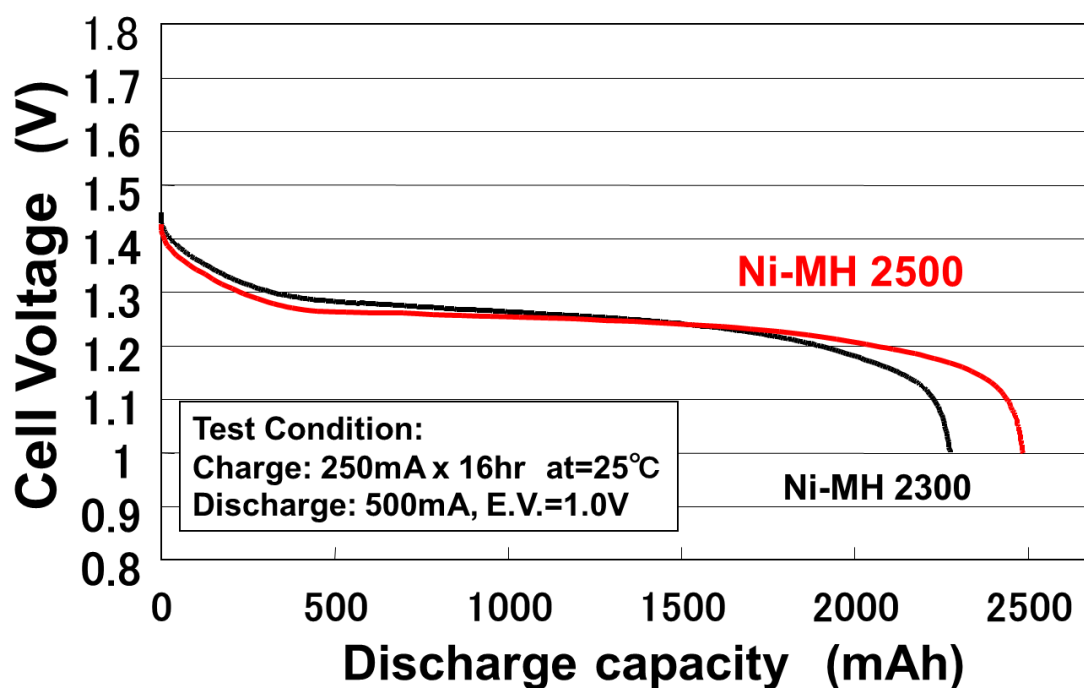


Fig.3-3 Ni-MH2500(超格子水素吸蔵合金)とNi-MH2300(AB_5 合金)の放電カーブ

② 電池の初期特性

Fig.3-4 に 3It 放電のカーブを、Fig.3-5 に 0℃の 1It 放電カーブを示す。超格子水素吸蔵合金を用いた Ni-MH2500 電池は、3It の高率放電及び 0℃放電とも同等以上の容量を保有し、特に 0℃の放電電圧は Ni-MH2300 よりも高い良好な電池特性を示した。

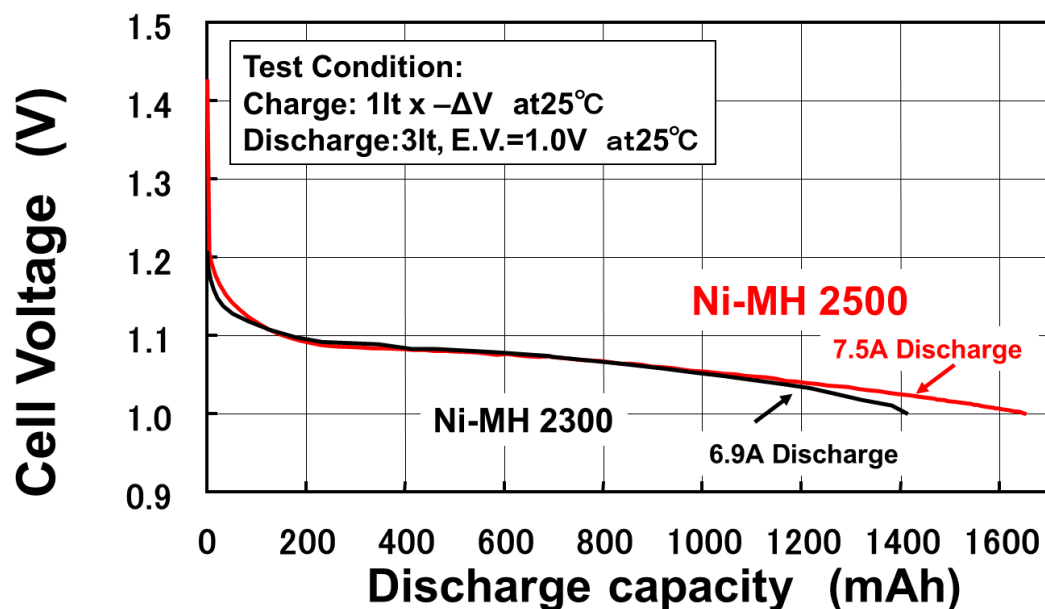


Fig.3-4 Ni-MH2500(超格子水素吸蔵合金)とNi-MH2300(AB5 合金)の高率放電(3It)カーブ

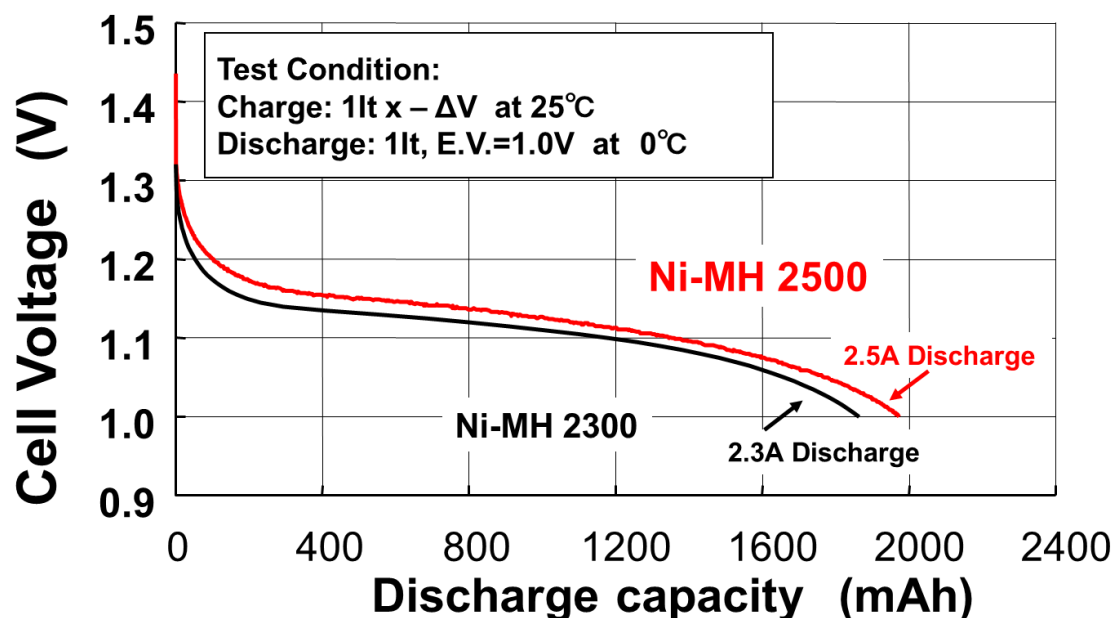


Fig.3-5 Ni-MH2500(超格子水素吸蔵合金)とNi-MH2300(AB5 合金)の0℃ 1It 放電カーブ

○電池特性のまとめ

Fig.3-6 に Ni-MH2300 を 100 とした指数で示した先に示した電池容量、高率放電特性、低温放電に加え、保存特性、負荷接続放置特性、充電温度を比較したレーダーチャートを示す。超格子水素吸蔵合金を用いた Ni-MH2500 は、保存特性、負荷接続放置特性、充電温度のいずれの電池特性も Ni-MH2300 を上回っている、特に自己放電特性や負荷放置特性が向上しており、超格子水素吸蔵合金を用いた電池の特長と言える。

従来の AB5 合金を用いた電池では、電池容量を上げるためには、サイクル寿命等の他の特性を落とす必要があったが、新しい結晶構造を有する超格子水素吸蔵合金を用いた場合は、AB5 合金を用いた電池に比べて全ての電池特性が優れていた。

この高容量・高耐食超格子水素吸蔵合金の市販用電池への採用により、1990 年の Ni-MH 電池の商品化以来、AB5 合金に代わる新合金を初めて実用化することに成功し、世界最高容量の Ni-MH2500/900 シリーズ(単 3 形 typ.2500mAh 単 4 形 typ.900mAh)を商品化した。市販用高容量ニッケル水素電池は、更なる進化を遂げ Fig.3-7 に示す通り、翌年に Ni-MH2700/1000 シリーズ(単 3 形 typ.2700mAh 単 4 形 typ.1000mAh)の開発にも成功している。

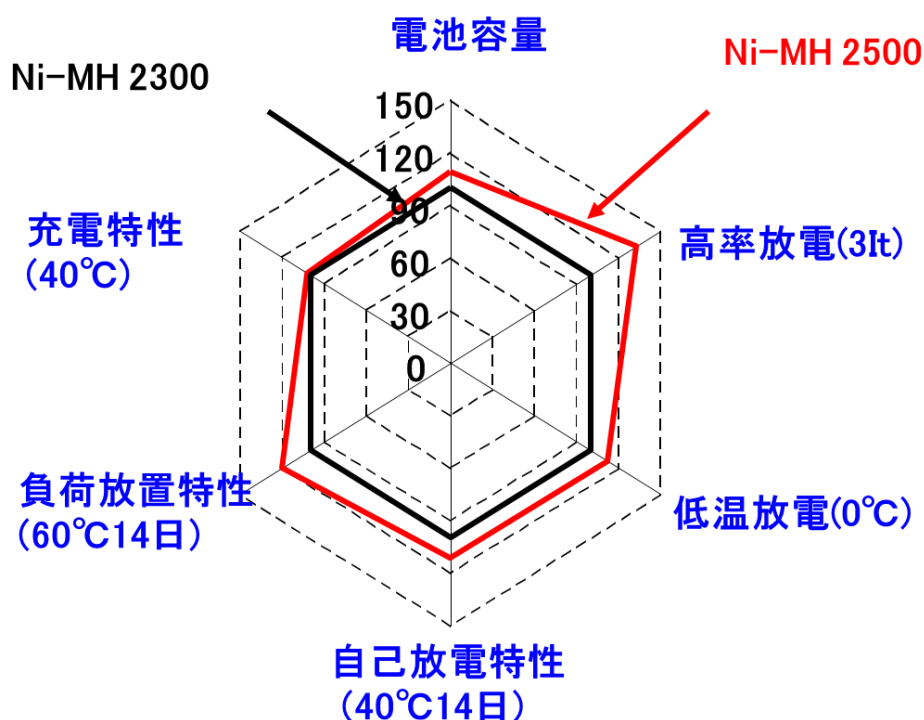


Fig.3-6 Ni-MH2300(AB5 合金)を 100 とした Ni-MH2500(超格子水素吸蔵合金)の各電池特性

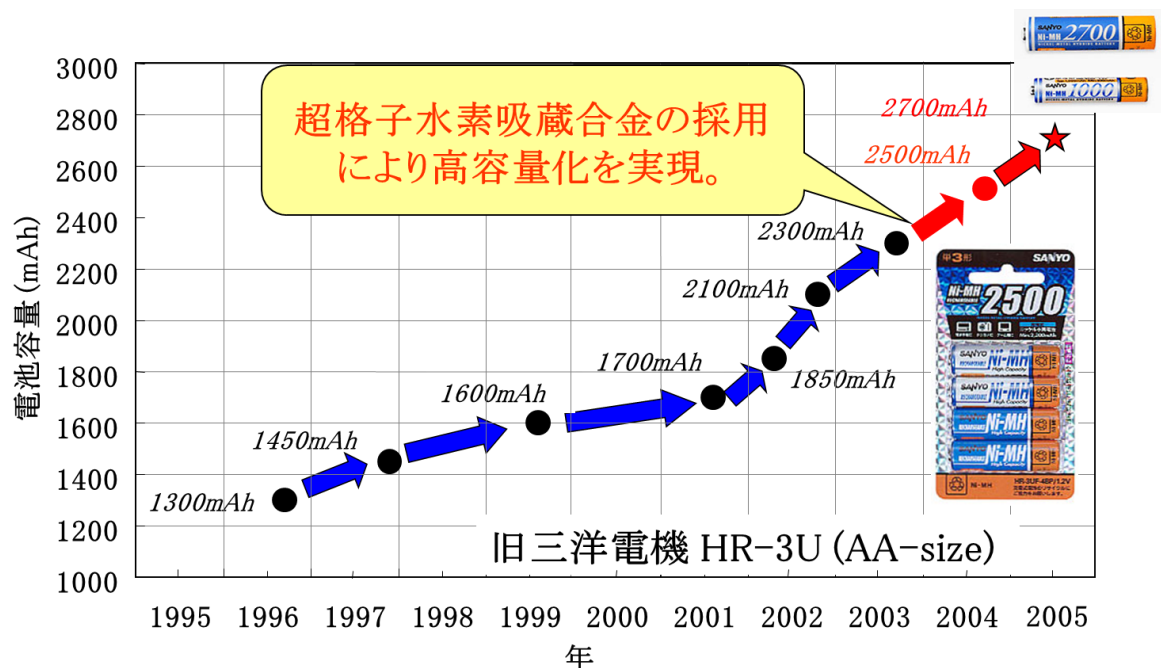


Fig.3-7 単3型(AA サイズ)高容量タイプの市販用ニッケル水素電池の容量推移

3.3 低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の開発

3.3.1 開発背景

市販用ニッケル水素電池の市場は、大電流が必要なデジタルカメラを中心としたデジタル機器の市場拡大に加え、電池の高容量化により大きく伸張してきた。しかしながら、日本における市販用ニッケル水素電池の販売数量は、乾電池の1%にも満たない。更なる市場拡大には、乾電池の特長を備えたニッケル水素電池を開発する必要があった。

ユーザーアンケートを Web で行った結果 (Fig.3-8)、充電電池の不満として乾電池に比べて自己放電が大きい点があった。電池には、蓄えられているエネルギーが徐々に減っていく性質 (自己放電) がある。ニッケル水素電池などの水溶液系の充電電池では、乾電池と比べて、特にこの傾向が大きい。そのため、乾電池のように「お客様が購入した時点で、すぐ使える」充電電池が実現できず、利便性で劣る問題があった。そこで、充電電池の課題である自己放電の改良を試みた。

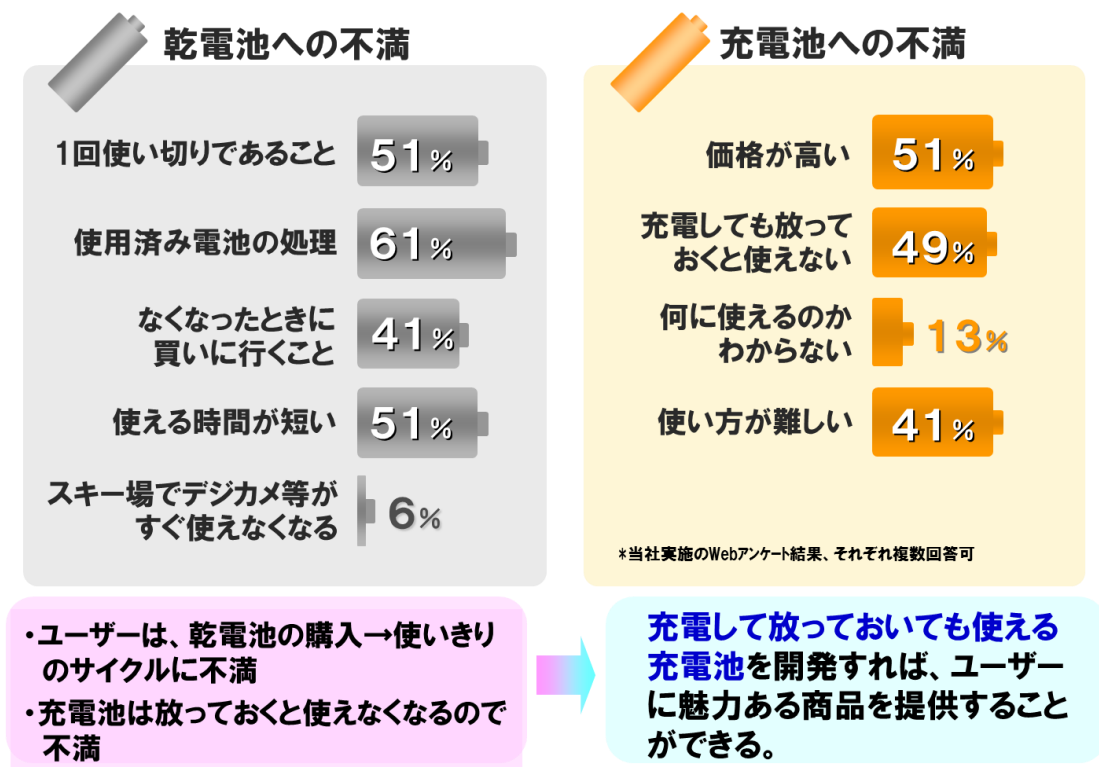


Fig.3-8 ユーザーアンケート結果 (web より集計)

3. 3. 2 低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の開発指針

低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は、使い勝手の向上として、Fig.3-9 に示すように保存特性(自己放電)の改善に加え、電池を放置した後の電池の放電電圧が低下し使えないと言った2つの課題を解決するべく、対策を検討した。

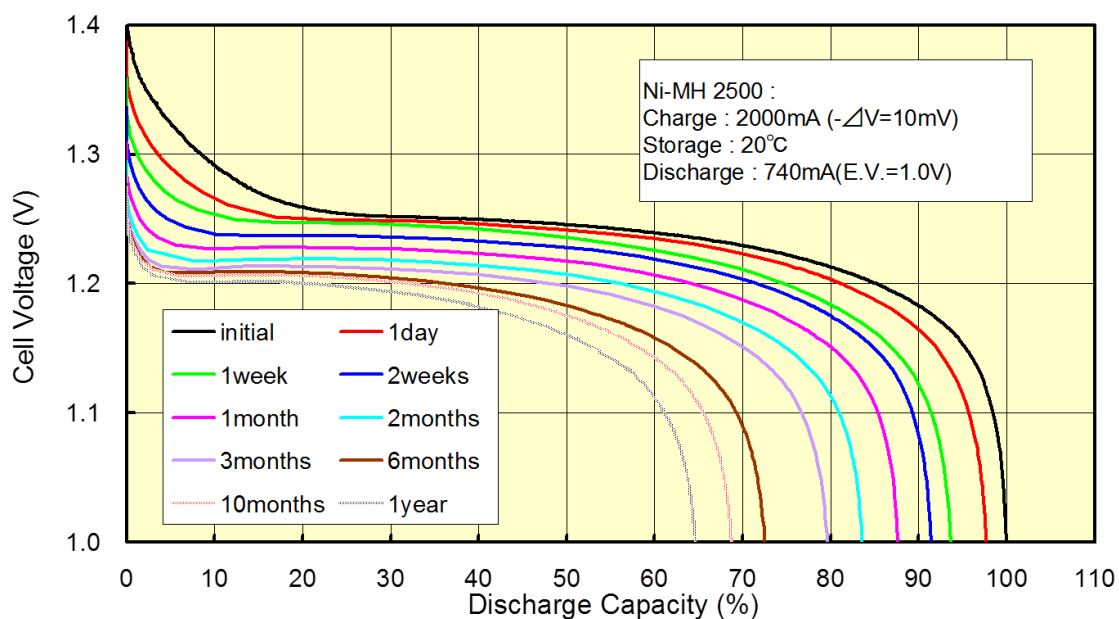


Fig.3-9 ニッケル水素電池の長期間の放置による放電容量と電圧の低下

○ニッケル水素電池の保存特性(自己放電性能)の改善検討

ニッケル水素電池の自己放電は、Fig.3-10 に示す 4 つのモードが複合しており、それぞれに対して検討を実施した。

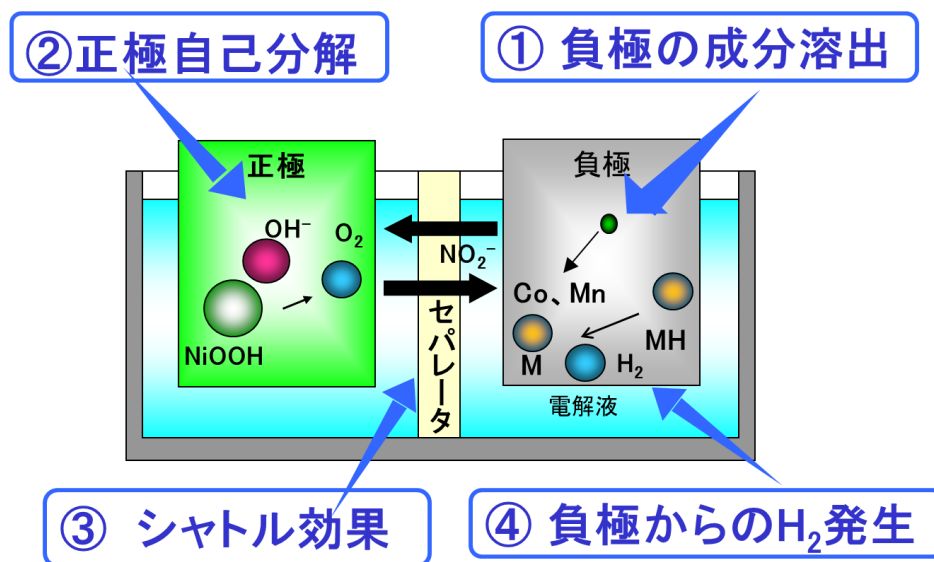


Fig.3-10 ニッケル水素電池自己放電反応の主要因

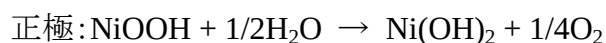
(1) 負極中の水素吸蔵合金成分の溶出による正極還元

従来のニッケル水素電池の負極に用いられる AB5 型水素吸蔵合金は、電池での充放電サイクル特性を確保するため、通常 Co や Mn 等のアルカリ電解液に容易に溶ける成分が含まれる。これらが電解液に溶出し、正極やセパレータに析出することが報告されている[5]。Co や Mn が正極で酸化析出する際に、正極活物質が還元される。また、セパレータに析出した微小短絡が発生し、自己放電を加速する働きがある。

これに対し、高容量市販用ニッケル水素電池に採用した超格子水素吸蔵合金は、Co や Mn が含まれていないため、自己放電の加速を防止できる。AB5 水素吸蔵合金は Co、Mn を低減あるいは除去すると電池寿命等が低下し、実用上、大きな問題があるが、超格子水素吸蔵合金は Co、Mn を添加しなくても十分な電池特性が得られる特長を有している。

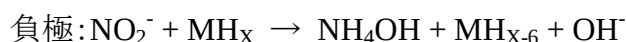
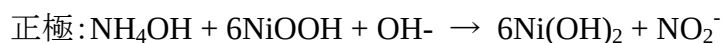
(2) 正極の自己分解反応

電池電圧が 1.23V(水の電解電位) 以上の場合、正極内で以下の酸素発生反応を伴う自己分解反応が起こり、放電状態に戻る性質がある。これに対し、正極の酸素過電圧を向上させる添加剤と電解液組成の適正化により改善を検討した。



(3) 窒素化合物による正極還元(シャトル反応)

ニッケル水素電池の正極に用いられる水酸化ニッケルの製造時に混入する窒素化合物等が電池内に持ち込まれることで、以下のような反応が起こる。この反応は窒素化合物が正極/負極上で電子を授受(放電)しながら、両極間を行き来するため、途中で止まることがない。これに対し、正負極間を絶縁しているセパレータに表面処理を施し、窒素化合物を捕捉する官能基を付けることで反応を抑制した。



(4) 水素吸蔵合金負極からの水素ガス発生

水素吸蔵合金負極からの水素ガス発生は、水素吸蔵放出時の平衡圧に影響される。平衡圧を下げると水素吸蔵合金負極からの水素ガス発生は抑制し、自己放電特性は改良されるが、電池の放電電圧が下がり、使い勝手が低下する問題があり、バランスが大事である。実際の取り組みは3-3-3で報告する。

3. 3. 3 開発した低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の電池特性[6,7]

低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は、電池の各要素を見直し、以下の技術を採用している。採用した技術の特性改善効果例は以下の通り

- ① 負極への超格子水素吸蔵合金の採用 ……Fig.3-11
- ② 正極への Y 酸化物の添加剤の採用 ……Fig.3-12
- ③ 電解液の Na 主体電解液の採用 ……Fig.3-13
- ④ セパレータの親水化処理方法の変更品の採用 ……Fig.3-14

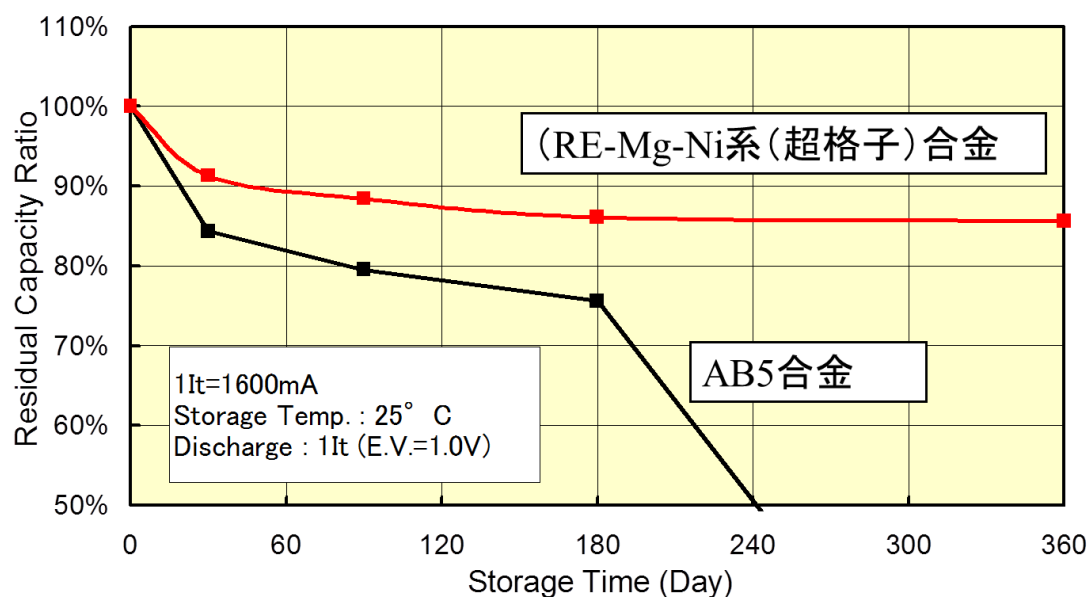


Fig.3-11 超格子水素吸蔵合金の採用による保存特性の改良

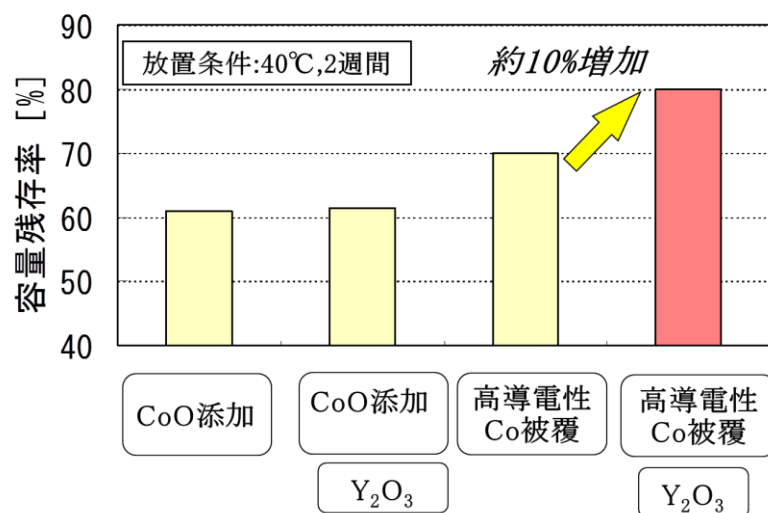


Fig.3-12 Y₂O₃ 添加による保存特性の改良

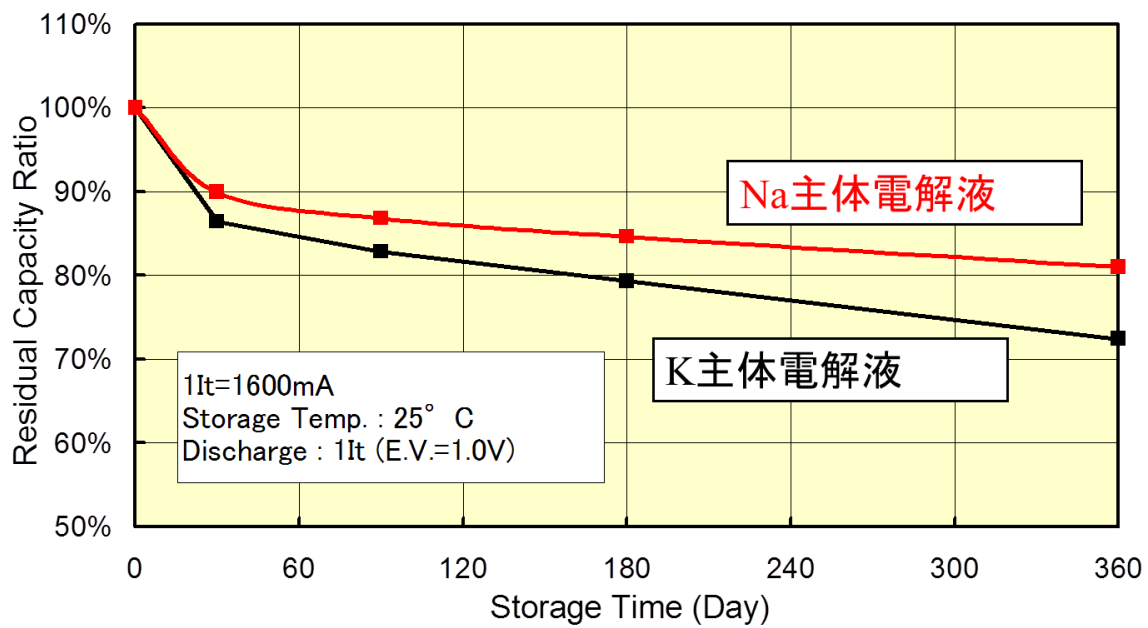


Fig.3-13 電解液変更 (K 主体→Na 主体) による保存特性の改良

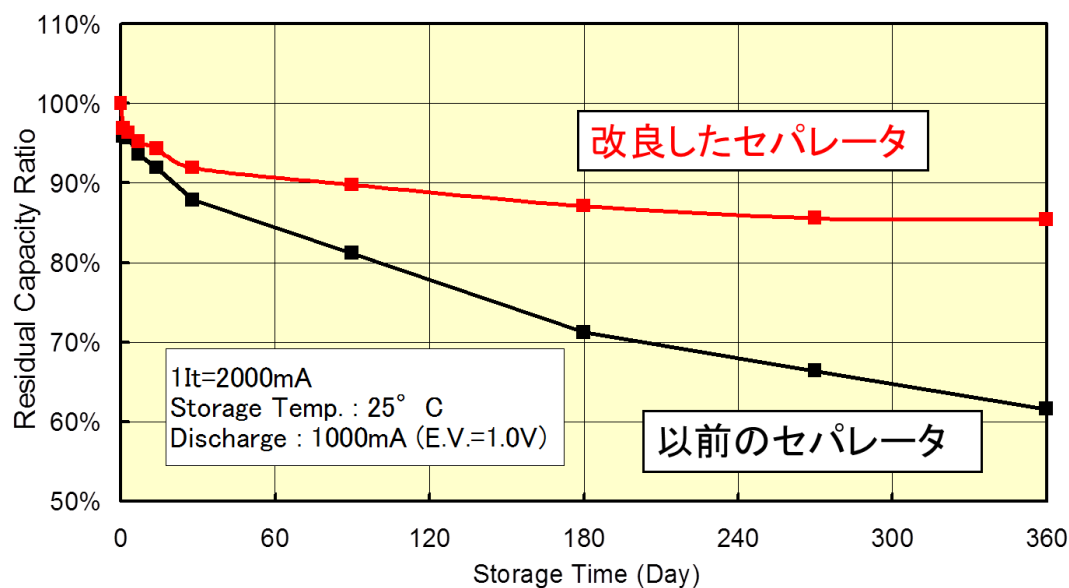


Fig.3-14 セパレータ表面処理方法変更による保存特性の改良

保存(自己放電)特性の改良に加えて、放置によるもう一つの問題点として、放電時の電圧低下がある。これについては超格子水素吸蔵合金の組成を適正化し、高平衡圧化することにより、放電電圧を向上させた。Fig.3-15 からも分かるように、組成適正化により、放電中間電圧(作動電圧)が以前のものに比べて約 15mV 向上した。従来の AB_5 型水素吸蔵合金では、作動電圧を向上させるような組成適正化を行うと、合金の電気化学容量が低下するという問題点があったが、超格子水素吸蔵合金を採用することで、合金の電気化学容量と放電時の電圧の両立を実現できた。

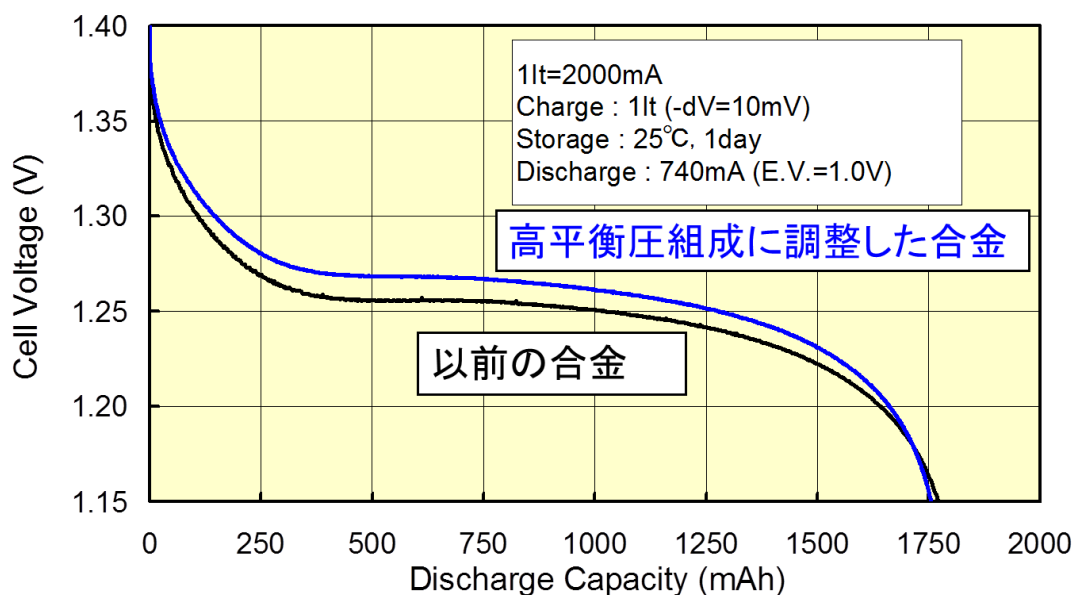


Fig.3-15 水素吸蔵合金の組成適正化による放電電圧向上

開発した低自己放電タイプの市販用ニッケル電池(eneloop)では、これまでに述べてきた自己放電抑制技術、放電電圧向上技術に加え、当社でこれまでに培ってきた、高容量化技術(高密度電極製造、電池構成技術、薄型部品技術)を採用することにより、単 3 サイズで 2000mAh の電池容量を実現した。Fig.3-16 に満充電状態、20℃環境下で長期間、放置した後、740mA で放電した時の残存容量と放電中間電圧を高容量タイプの Ni-MH2500 と比較した結果を示す。20℃・1 年後放置後の容量残存率 85%以上、放電中間電圧も 1 年放置後で約 35mV の向上を達成することができた。次に JIS8708-2 に規定されている代表的な充放電試験条件で充放電を繰り返した時の結果を Fig.3-17 に示す。低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は Ni-MH2500 電池に比べて 2 倍近い、約 1000 サイクルの充放電が可能であった。このように開発した低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は高容量タイプの市販用ニッケル電池より長寿命であり、繰り返し使えるというニッケル水素電池のメリットを更に高めていることがわかる。Fig.3-18 には、電池特性を比較したレーダーチャートの結果を示す。3It の大電流での放電特性、0℃での低温放電特性、抵抗接続放置後の回復特性など、容量以外の様々な電池特性で従来の高容量ニッケル水素電池より優れていることが分かる。

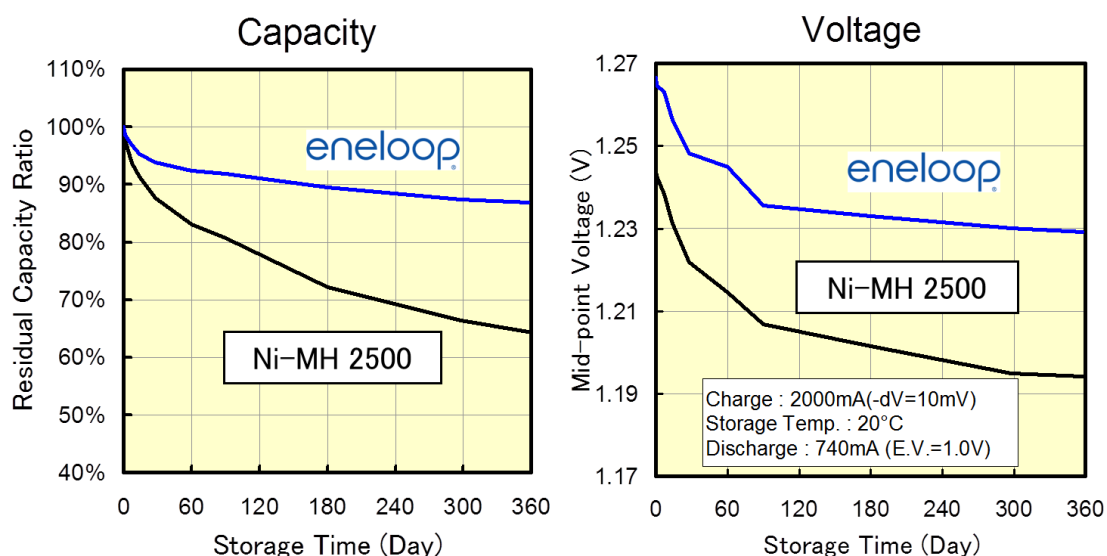


Fig.3-16 高容量タイプ(Ni-MH 2500)と低自己放電タイプ(eneloop)の
20℃放置後の残存容量と放電中間電位の推移

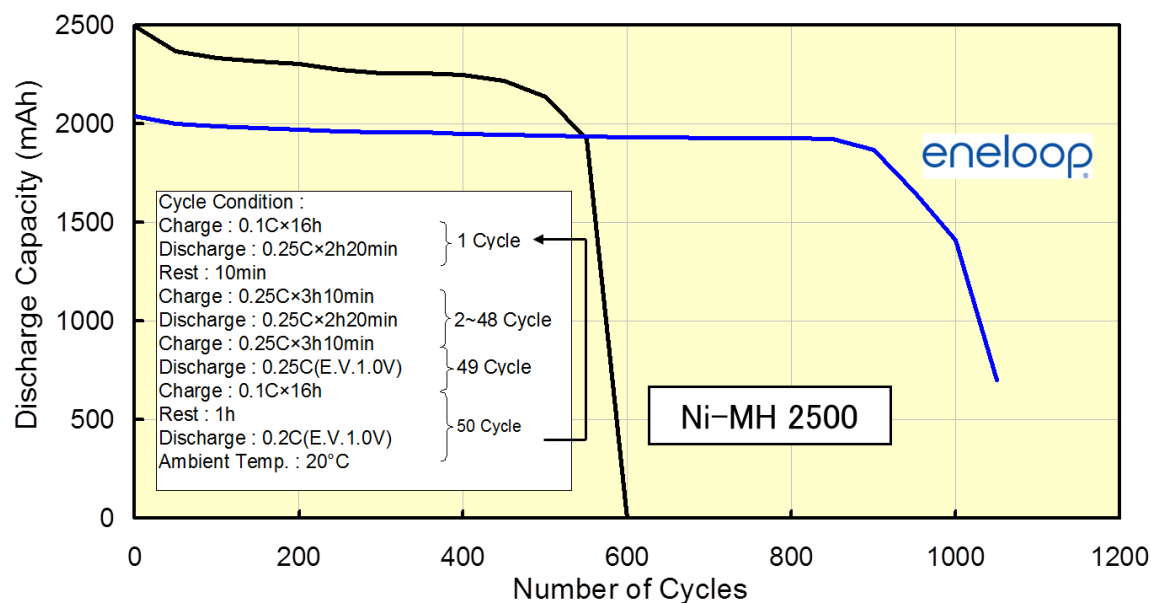


Fig.3-17 高容量タイプ(Ni-MH 2500)と低自己放電タイプ(eneloop)の充放電サイクル特性の比較

この低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は、2005年11月より旧三洋電機から市販用ニッケル水素電池“eneloop”として発売され、Fig3-19に示すように、“eneloop”は買ってすぐ使える乾電池のメリットと、1000回以上繰り返し使える充電電池のメリットの両方を有しており、ニッケル水素電池の新しい可能性を示すことができた。この電池は、ニッケル水素電池の経済性や環境適合性に加え、一度充電すれば必要な時にすぐに使えるという利便性を備えるため、乾電池を置き換える電池として期待できる。超格子水素吸蔵合金を用いた高容量市販用ニッケル水素電池や低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池の商品化により、市販用ニッケル水素電池の売上高は、Fig.3-20に示すように販売数量を大幅に増やし、発売前の2003年に対して4年後の2007年には3倍にまで伸長しているのが分かる。

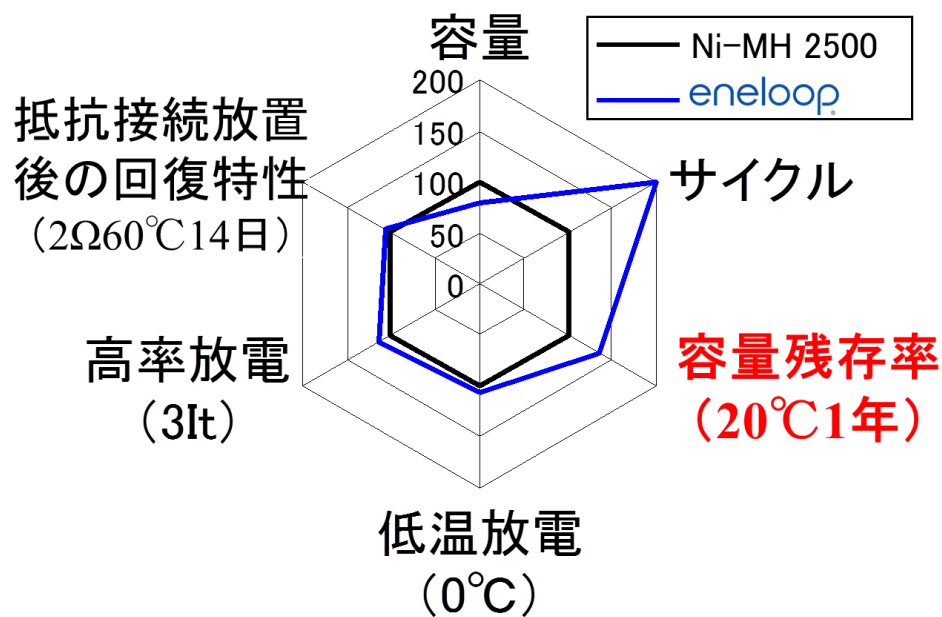


Fig.3-18 低自己放電タイプ(eneloop)と高容量タイプ(Ni-2500)の特性比較



Fig.3-19 低自己放電タイプ(eneloop)の特徴

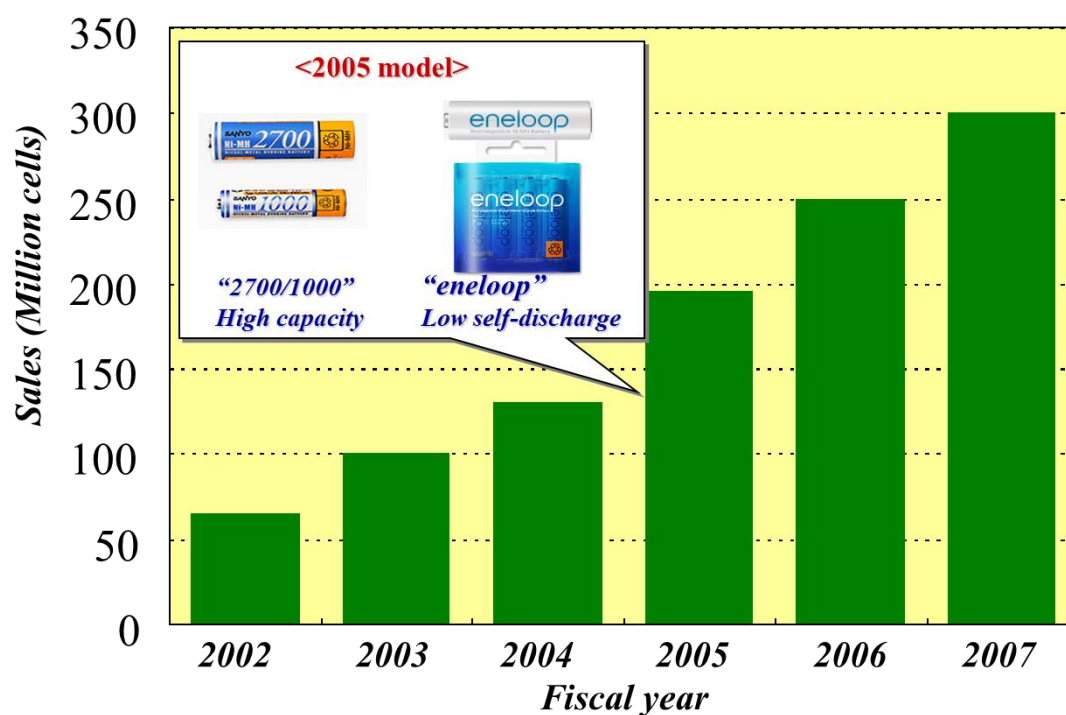


Fig.3-20 (旧) 三洋製市販用ニッケル水素電池の販売数量

2004 年の超格子水素吸蔵合金を採用した電池の販売以来、4 年で 3 倍に売上高が上昇

3. 4 超格子水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池の特徴の考察

3. 4. 1 超格子水素吸蔵合金と AB5 合金との特性有意差の考察

超格子水素吸蔵合金を用いた電池は、3－3でも述べたように高容量化に加えて、低温放電特性や高率放電特性等が優れた点がある。この理由について考察した。Fig.3-21 は代表的な AB5 合金($\text{MmNi}_{3.3}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}$)と超格子水素吸蔵合金($\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$)を 2 章と同様な 3 極試験セルを用いて、水素吸蔵合金の電気化学容量を測定し、サイクルによる容量の推移を示したものである。超格子水素吸蔵合金は、1 サイクル目から容量が大きく、2-3 サイクル目で容量が最大に達しているが、AB5 合金は、1 サイクル目の容量が小さく、6 サイクル目でようやく最大に達している。

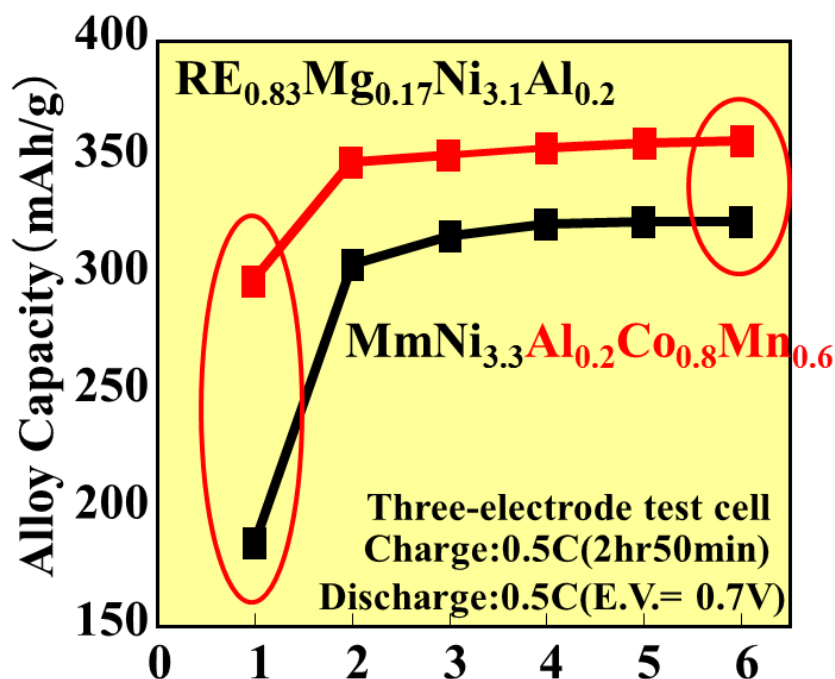


Fig.3-21 超格子水素吸蔵合金と AB5 合金の電気化学容量推移

ニッケル水素電池の設計では、密閉化するために水素吸蔵合金負極の容量は水酸化ニッケル正極よりも大きく設計しており、電池で充放電する際は、通常の充放電試験では、水素吸蔵合金負極が満充電されることはないのも更に負極の活性化が遅くなる。このため、AB5 合金を用いた電池では、初期の活性度が低く、低温放電や高率放電特性がニッケルカドミウム電池より悪い問題があった。この初期からの水素吸蔵合金の活性度を上げるために、活性化工程と呼ばれる工程で電池を組み立て後、充放電条件の適正化により、負極の活性度を向上させたり[8]、合金表面の活性度を上げる方法として水素吸蔵合金をあらかじめ塩酸などの溶液に浸漬して合金表面に金属 Ni 粒子を形成させたりする方法が報告されている[9]。これに対して超格子水素吸蔵合金を用いた電池では、組み立て直後からの合金の活性度が高く、活性化工程の短縮や電池でも初期の出荷状態から、優れた高率放電特性や低温放電特性が得られる。

この理由を調査するため、第2章で実験した方法と同様に水素吸蔵合金に水素吸蔵放出を 40℃で 50 サイクル繰り返した後、水素吸蔵合金の粒子形状を SEM で測定した結果を Fig.3-22 に示す。SEM 像からも分かるように超格子水素吸蔵合金は AB5 合金の粒子が大きいことが分かる。しかも合金表面を観察すると多くのクラックが入っているのが分かる。水素吸蔵合金は、水素吸蔵放出により微粉化が進むと、電極の導電性が低下する問題があるが、微粉化を抑制することで、導電性低下を抑制する。

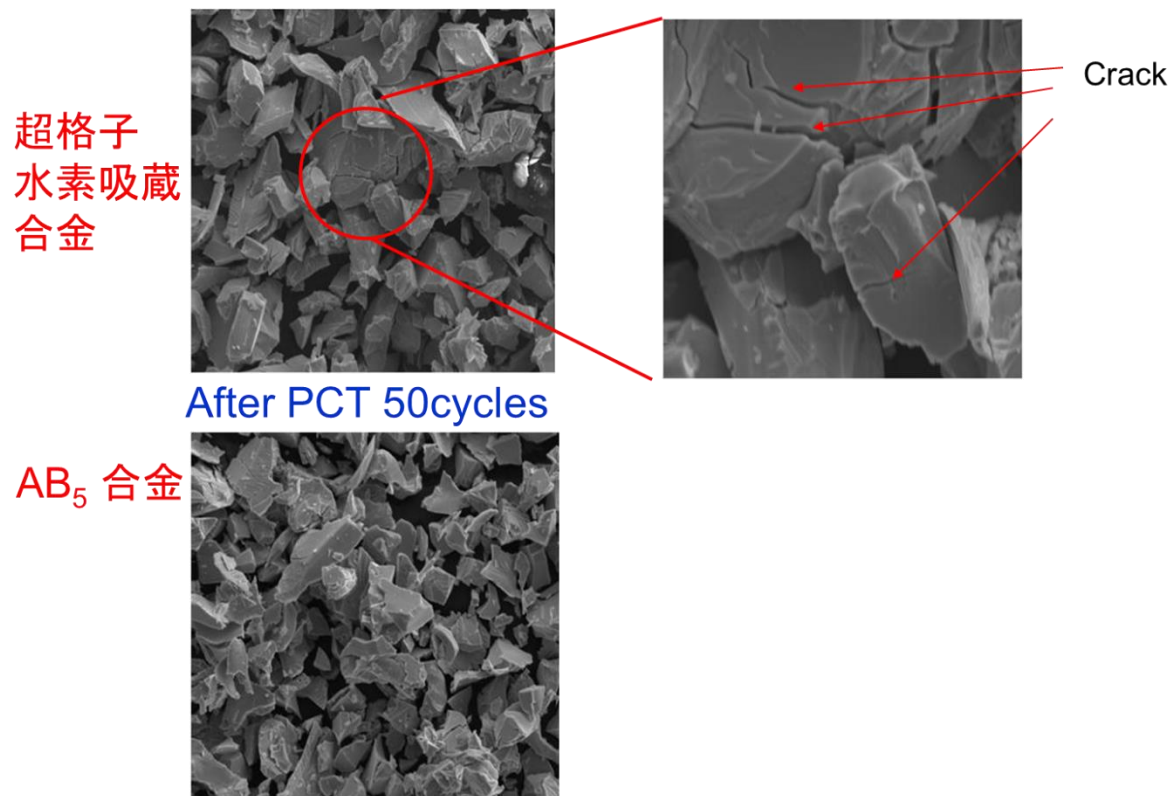


Fig.3-22 PCT50 サイクル後の SEM 像比較

この理由は、共同研究先である京都大学) 乾研究室より、 $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ 合金は微粉化しづらく、この La_2Ni_4 ユニットを持つ La_2Ni_7 構造の水素吸蔵合金は、 La_2Ni_4 ユニットと LaNi_5 ユニットのブロック層の構成比のバランスが最も良いことが報告されている (Fig3-23)。[10]



ブロック層構成比と水素吸蔵特性の相関①

ユニットレイヤーの特性を反映した特性

- プラトーが低圧と高圧に現れる
 - LaNi_5 ユニットレイヤーの水素吸蔵量は LaNi_5 単体と同等 (LaNi_3 はアモルファス化のため少ないと考えられる)
 - La_2Ni_4 ユニットレイヤーに吸蔵された水素は放出されない
 - 水素化に伴って結晶が壊れアモルファス化する (La_2Ni_7 を除く)
 - 微粉化が抑制される
- } $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ の特性

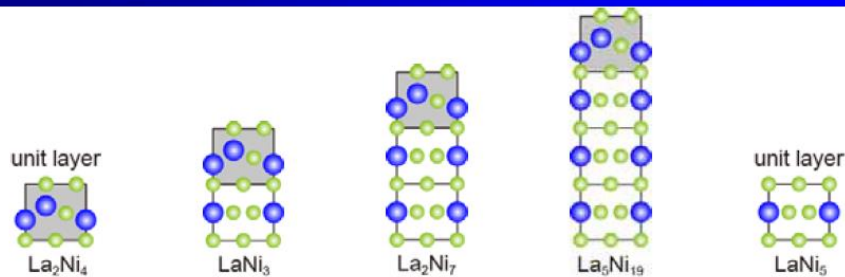
化合物になることで現れる特性

- La_2Ni_4 ユニットレイヤーの水素吸蔵量は増加する
- LaNi_5 ユニットレイヤーが inner と outer に分かれて、高圧に2段のプラトーを示す
- LaNi_5 ユニットレイヤーの格子体積と解離圧の対数との線形関係の傾きが非常に小さくなる

H/M	$\text{La}_7\text{Ni}_{16}$	LaNi_3	La_2Ni_7	$\text{La}_5\text{Ni}_{19}$	LaNi_5
LaNi_5 -unit	—	0.70	0.98	0.96	0.98
La_2Ni_4 -unit	0.92	1.46	1.44	1.52	—



ブロック層構成比と水素吸蔵特性の相関②



- LaNi_5 ユニットレイヤー数の増加に伴って可逆的な水素吸蔵量が増加する ($\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ はアモルファス化によって徐々に減少)

- La_2Ni_4 ユニットレイヤー数の増加に伴って、残留水素量が増加する
 - 微粉化が進行しない
 - アモルファス化しやすくなると予想されたが、 La_2Ni_7 はほとんどアモルファス化しない
- La_2Ni_7 は La_2Ni_4 , LaNi_5 -inner, LaNi_5 -outer のブロック層構成比のバランスが最も良い

Fig.3-23 La_2Ni_4 ユニットと LaNi_5 ユニットが複合した構造の特徴 (京都大)

希土類元素の一部を Mg に置換した RE-Mg-Ni 系合金(超格子水素吸蔵合金)でも同様の挙動が今回、確認されたことから、 Ce_2Ni_7 結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金を用いた電池は、初期より優れた放電性能が得られ、かつ長寿命な電池である。

次に実際の電池で、同様の現象が発生しているか確認した。同じ平均粒径が $65\mu\text{m}$ の AB5 合金と超格子水素吸蔵合金を用いて、1500mAh 容量の AA サイズの電池を作製し、1It で $-\Delta V$ 方式 ($\Delta V=10\text{mV}$) で充電し、1It で放電する充放電サイクルを繰り返した時の粒度の比表面積を測定した結果を Fig.3-24 に示す。超格子水素吸蔵合金は AB5 合金よりも電池で最初に充放電した後(サイクル前)の BET 値は高いが、粒度は大きいことが分かる。サイクルを繰り返しても粒径は小さくなるが、AB5 合金との粒径差は維持しており、BET 値の差は、更に広がっているのが分かる。実際に合金の割れ具合を調査したところ、超格子水素吸蔵合金は、Fig.3-24 に示すように合金の内部までクラックが入るものの、完全に離れず、粒子は大きいままである。この結果は、前に示した固気でサイクルした結果と一致していた。

電池内で合金粒子の微粉化が進むと、合金の酸化が進み電極の導電性が著しく低下し、十分な電気化学容量が得られない問題が生じるが、合金が完全に離れずにクラックだけが入る場合は、高い比表面積(BET 値)を確保しつつ、導電性も確保されるため、低温放電や高率放電等の放電性能を確保できるものと考ええる。

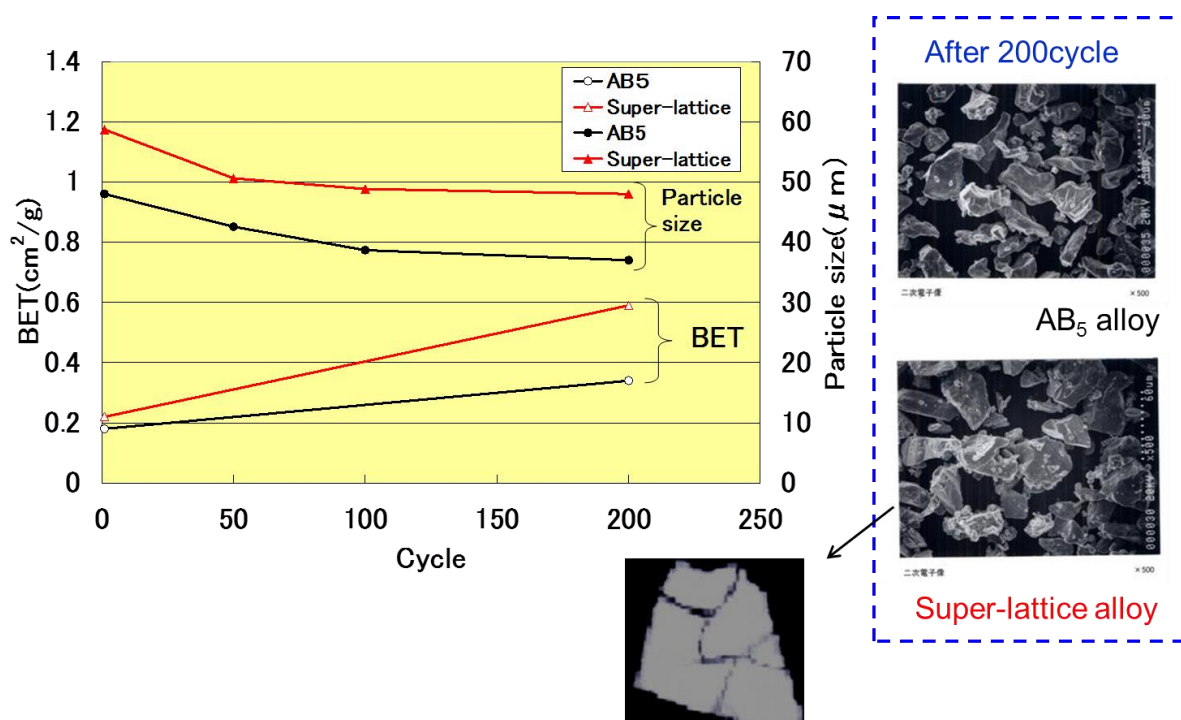


Fig.3-24 AB5 合金と超格子水素吸蔵合金(super-lattice)の微粉化挙動の違い

Table3-1 には、我々がこれまで研究してきた AB_2 ユニットと AB_5 ユニットから構成される結晶構造の水素吸蔵放出特性や電池でのサイクル寿命の検討結果を示す[11]。 乾研究室からの報告の通り AB_2 構造の合金は、水素吸蔵量が大きいものの可逆性に難点があり、水素吸蔵放出速度が低い問題があった。これに対して、 AB_5 合金は、水素吸蔵合金の可逆性は、良好であるものの、微粉化しやすく電池では酸化を受けやすく耐食性に問題があった。しかし A_2B_7 構造を主体にもつ希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が大きく微粉化しやすい AB_2 ユニットと AB_5 ユニットの両方の特長を持つ優れた結晶構造であり、この結晶構造が放電特性と充放電サイクル寿命の両方を向上させていると考えられる。

Table3-1 水素吸蔵合金の結晶構造の違いによる水素吸蔵放出特性の違い

結晶構造(B/A 比)	AB_2 (2)	AB_3 (3)	A_2B_7 (3.5)	A_5B_{19} (3.8)	AB_5 (5)
構成 AB_2 ユニット数	1	1	1	1	0
構成 AB_5 ユニット数	0	1	2	3	1
電気化学容量 (吸蔵量)	◎	△	○	○	△
合金の微粉化、酸化	○	○	○	X (容易)	X (容易)
水素吸蔵放出の可逆性	X (遅い)	△	○	○	◎
電池サイクル寿命	X	△	◎	△	○

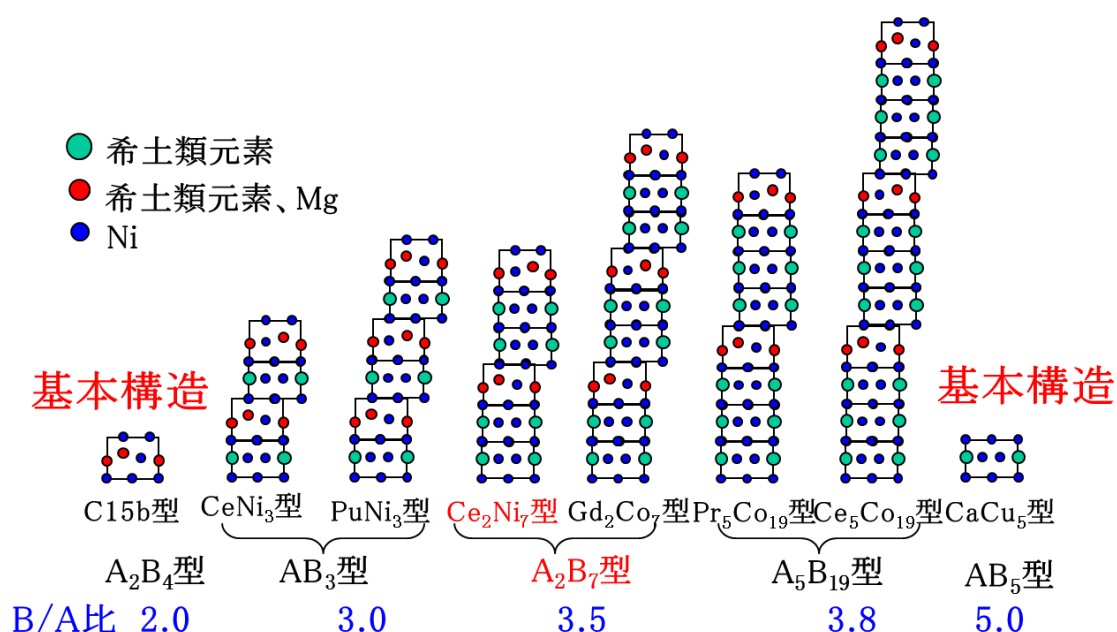


Fig.3-25 AB_2 ユニットと AB_5 ユニットから構成させる結晶構造

3. 4. 2 超格子水素吸蔵合金の保存特性向上のメカニズムの考察

超格子水素吸蔵合金を用いた電池が保存特性に優れる理由を調査した。AB5 合金を用いた電池では、充放電サイクルを繰り返すと、保存特性が低下する報告がなされており[5]、AB5 合金と超格子水素吸蔵合金を用いた電池で、充放電サイクル経過による保存特性の影響について確認した。Fig.3-25 に示すように、0(容量確認後)、150、300 サイクル後とも超格子水素吸蔵合金を用いた電池が、AB5 合金を用いた電池に比べて放置後の残存容量が高いことを確認した。AB5 合金を用いた電池は、充放電サイクルが進むにつれ放置後の残存容量の低下が著しいが、超格子水素吸蔵合金を用いた電池では、150 サイクル後は、0 サイクル後とほぼ同等であり、300 サイクル後でも 60%以上を維持しており、超格子水素吸蔵合金を用いた電池の保存特性が AB5 合金を用いた電池より優れ、サイクル数が増えるにつれて、差が広がることを確認した。

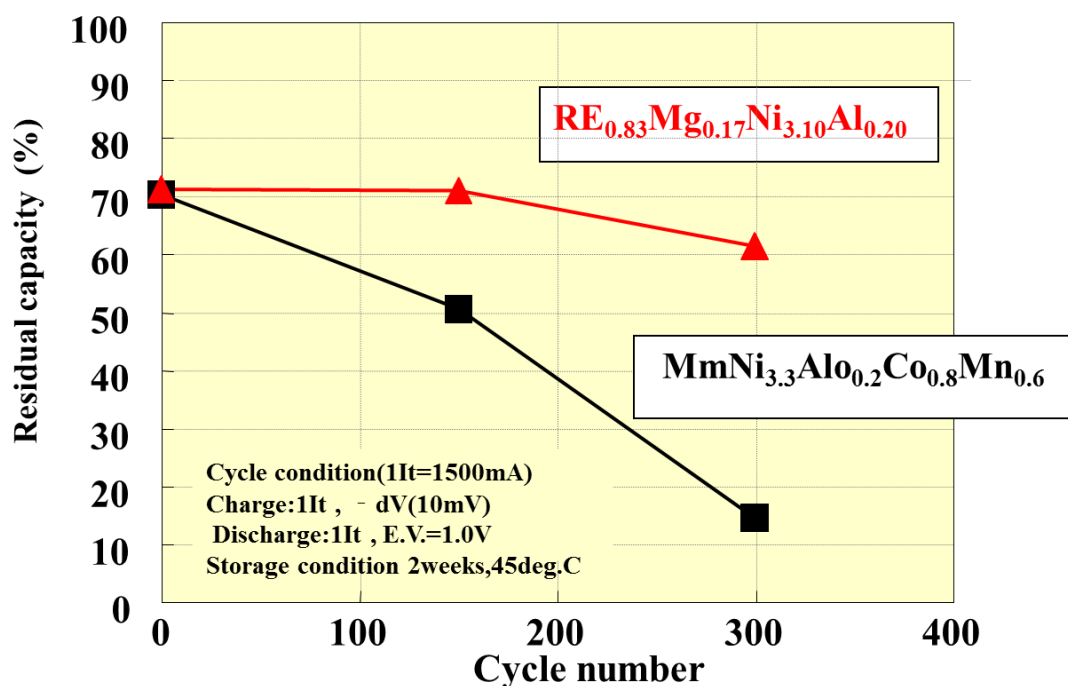


Fig.3-25 充放電サイクル経過に伴う、希土類—Mg—Ni系(超格子)合金と AB5 合金を用いた電池の容量残存率の推移

AB5 合金を用いた負極で合金からの Coや Mn の溶出物がセパレータや正極に析出により自己放電を加速し、保存特性が低下する報告されている[5]。今回の実験でも同様なことが発生しているのではないと考え、サイクル前と 300 サイクル後電池について、充電後電池の電圧挙動を確認した結果を Fig.3-26 に示す。4 日までは、ほぼ同じ電圧挙動を示したが、4 日以降は、AB5 合金を用いた 300 サイクル後電池のみ徐々に電圧が低下しており、微小短絡している挙動が発生していることを確認した。

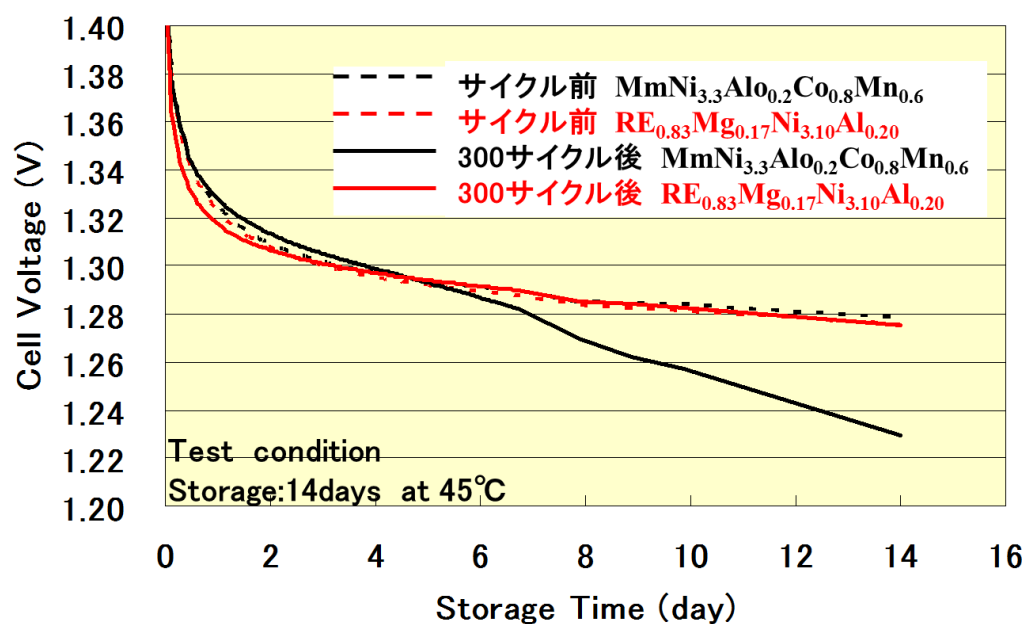


Fig.3-26 サイクル前と 300 サイクル後の充電終了後の電池電圧挙動

充放電サイクル後の電池を分解しセパレータを観察したところ、AB5 合金を用いた電池はサイクルが進むにつれて、正負極対向部のセパレータの色は徐々に変色し、Fig.3-27 に示すように、300 サイクル後の電池から取り出したセパレータは、茶褐色に変色し、EDS-マッピング分析でMnがセパレータ全面に析出しているのを確認した。一方、Fig.3-28に示すように超格子水素吸蔵合金を用いた電池のセパレータの変色は、ほとんど認められなかった。CoとZnについても同様に300サイクル後電池を解体し取り出したセパレータをEDS-マッピング分析で比較したところ、AB5 合金を用いた電池でCoやZnが多く析出し、特にCoはMnと同様にセパレータ1面に析出していた。AB5 合金のCo量は超格子水素吸蔵合金の50倍、Zn量は150倍析出していた。超格子水素吸蔵合金はCo、Mnを含まないため、セパレータに析出物が少なく、AB5 合金で発生するCoやMnの溶解析出が生じないため、超格子水素吸蔵合金を用いた電池は、充放電を繰り返しても良好な保存特性を維持しているものと考えられる。

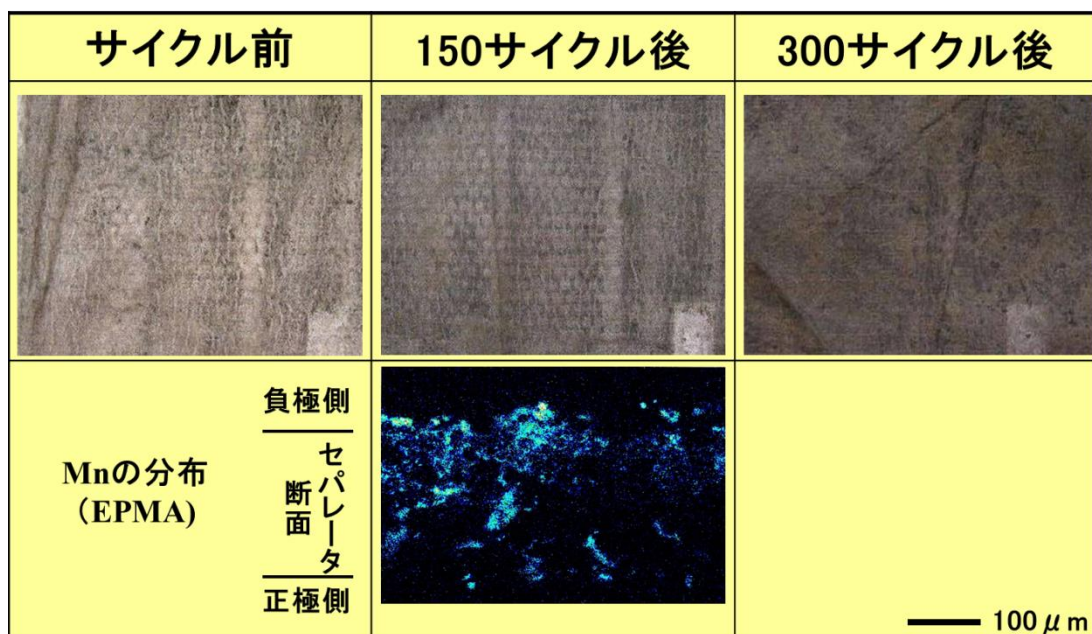


Fig.3-27 AB5 合金を用いた電池のサイクル経過に伴う、セパレータの変化

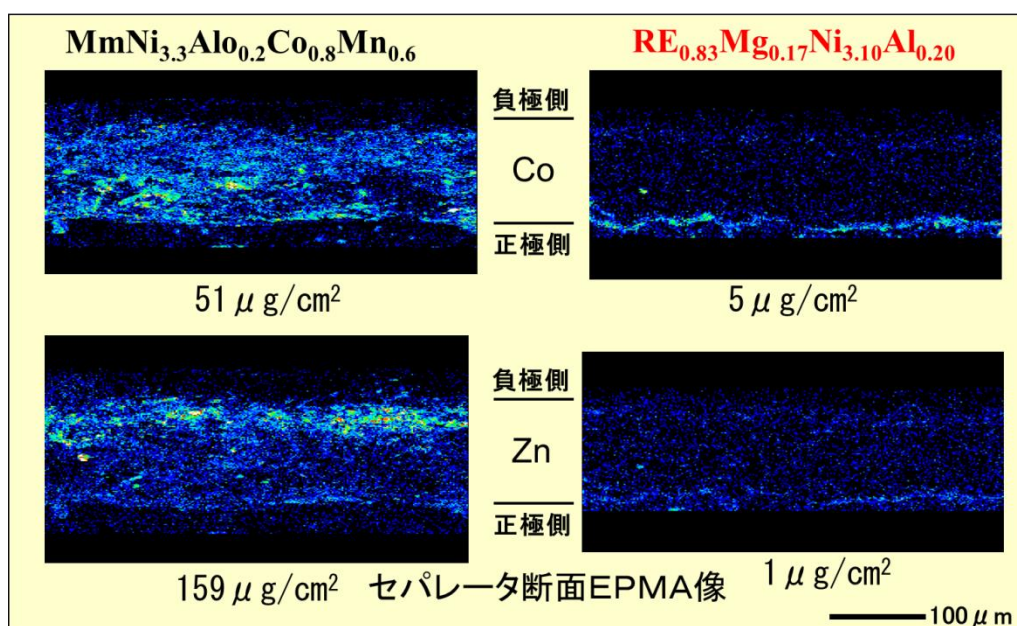


Fig.3-28 AB5 合金と超格子水素吸蔵合金を用いた 300 サイクル後電池から取り出したセパレータの析出物の EPMA 像

3. 5 高導電性Co化合物を被覆した水酸化ニッケルの特徴と分析

3. 5. 1 ニッケル水素電池用高導電性Co化合物を被覆した水酸化ニッケルの開発背景

1. 2で述べたようにニッケル水素電池に用いられている水酸化ニッケル正極は、非焼結式正極が主に用いられている。非焼結式正極に用いる Ni フォームは多孔度が高く、十分な電気化学容量を取り出すには、導電性が十分でないため、水酸化コバルト等のコバルト化合物を水酸化ニッケルに添加している。しかしながら、コバルト化合物を安定した状態で作用させるには、添加量を約10%必要であり、コストの面や高容量化を阻害する要因となっていた。また、電池での初回充電時にコバルト化合物が充電されると正極はその分は、放電できないため、負極は、充電されたままになり、放電リザーブ量が増加するため、その分、負極容量を増加される必要があった。これを解決する方法として、水酸化ニッケルにあらかじめ高導電性コバルト化合物を被覆することで余分な負極活物質を削減し、高容量化している。

3. 5. 2 高導電性コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケルの作製方法

Fig.3-30 は、高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルの作製プロセスと一般的な水酸化コバルト等の Co 化合物を添加もしくは、被覆した例である[1]。一般的な水酸化コバルト等の Co 化合物を添加した場合は、電池組み立て時の電解液を注液した後、正極中の電解液に Co 化合物が溶解し、水酸化ニッケル粒子表面に析出する。しかしながら、注液後の電池は、正極中の電解液は均質に分布しておらず、粒子表面に均質につけることは、困難である。一方、高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは、ベースとなる水酸化ニッケル表面に水酸化コバルト層を被覆する。水酸化ニッケルは、均一な Co 化合物のコーティング層を有するため、コバルトの添加量を大幅に削減できる。例えば、通常 10%添加のものでは、水酸化コバルト被覆の場合、6-7%程度で十分な正極の放電容量が得られる。

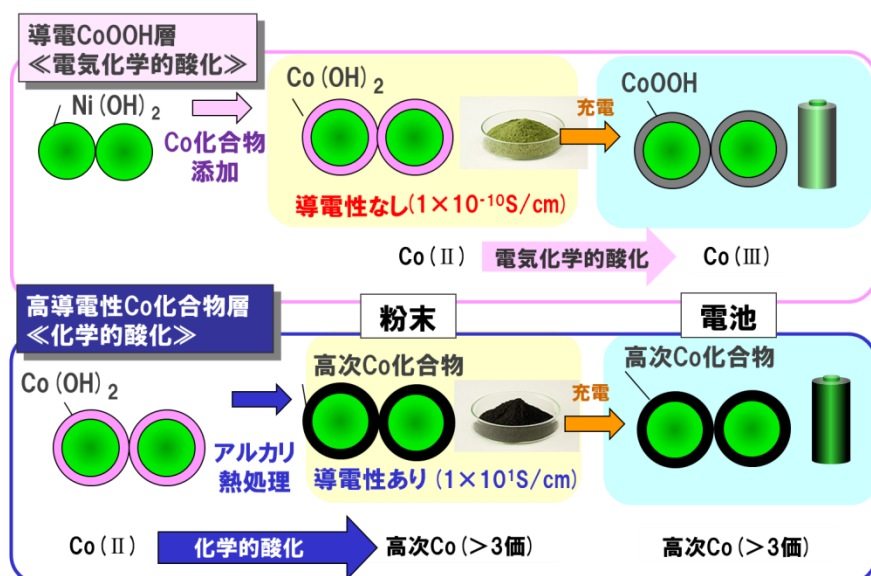


Fig. 3-30 高導電性 Co 化合物を被覆した Ni(OH)₂ の作製プロセス

次に被覆したコバルト化合物を酸化させて、高導電性処理を行う。酸化方法は、Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルに NaOH 水溶液を噴霧しながら、空気と合わせて混合し作製する。このプロセスでの Co の酸化方法は化学酸化となるが、Co 化合物を添加した正極を用いた電池は、初回の充電時に Co 化合物が酸化されるため、このプロセスは電気酸化となり、酸化方法が異なっている。

3. 5. 3 高導電性コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケルと水酸化コバルトを添加した水酸化ニッケル正極の分析解析

Fig.3-31 は、2Ω 抵抗を電池に接続し 25°C、14 日間放置後、電池容量を測定するサイクルを繰り返した時の電池容量の低下を確認した結果である。このような抵抗接続放置を繰り返すと、Co 化合物を添加した水酸化ニッケルを用いた電池は、容量の低下が著しいのに対して、高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルを用いた電池は容量の低下を抑制し、安定していた。そこでこの原因を調査するため、Spring8 などの放射光 X 線装置を用いて放射光 XRD (X-ray Diffraction) と XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) の測定を実施し、Co 化合物層の物としての違いを確認した。

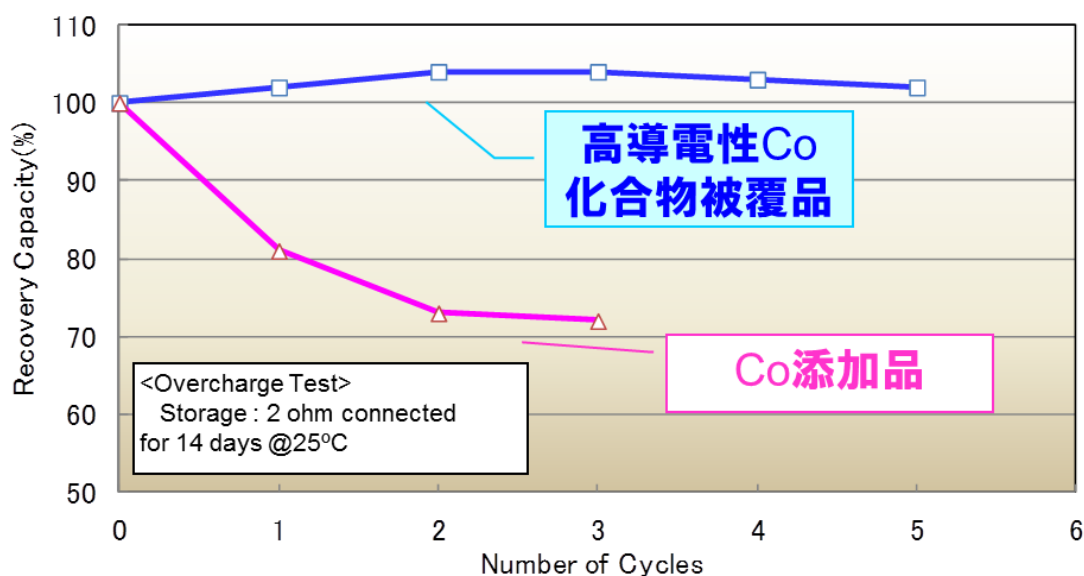


Fig.3-31 それぞれの正極材料を用いた電池の抵抗接続試験(過放電)後の容量推移

(実験方法)

○測定試料の準備

高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル粉末はそのまま測定し、比較の Co 化合物を添加した水酸化ニッケル粉末は、充放電前に取り出すのは困難なため、酸化処理する前の水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケルを測定した。充放電後の正極活物質は、容量試験を3回繰り返した後、電池を解体し、正極を取り出し水洗乾燥を行った。

○放射光X線測定

放射光X線は、(株)富士通研究所の協力の元、Spring8 のサンビームラインで実施した。XRD 測定は、高輝度 X 線を利用できる BL16XU において、 $E=20$ keV の条件で多次元検出器 PILATUS 100K(カメラ長 1156 mm)を用い、PILATUS の回折像を回折像に数値処理を施し、角度と回折強度のデータに変換した XRD パターンとして比較した。

XAS 測定は、Co の価数状態を確認するために BL16B2 において Co K 吸収端について行った。厚さ 100 nm の Co 化合物被膜からの吸収シグナルを感度良く測定するため、測定方法として転換電子収量法を採用した。

○TEM 装置での分析

高導電性コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケルの表面を観察するために株式会社富士通研究所に測定を依頼し JEM-2010F TEM/STEM (JEOL 製)を用い、200 KeV で観察し、EDX で元素マッピングを実施した。

(測定結果)

Fig.3-31 に Co K-edge の XANES (X-ray absorption near-edge structure) のバックグラウンド処理を行ったあと、エッジジャンプの強度で規格した結果を示す。エッジジャンプの位置や形状から、電池で充放電した後の2つの XRD パターンと電池で充放電していない高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは、おおよそ CoOOH とほぼ形状が一致していた。また、水酸化 Co を被覆した正極は、 Co(OH)_2 とほぼ一致していた。このことから、水酸化ニッケルに Co 化合物が添加した正極では、電池で充放電した後では、Co の価数が $2 \rightarrow 3$ へ変化していることが分かる。これに対して高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル正極は、ほぼ同じであることが分かった。

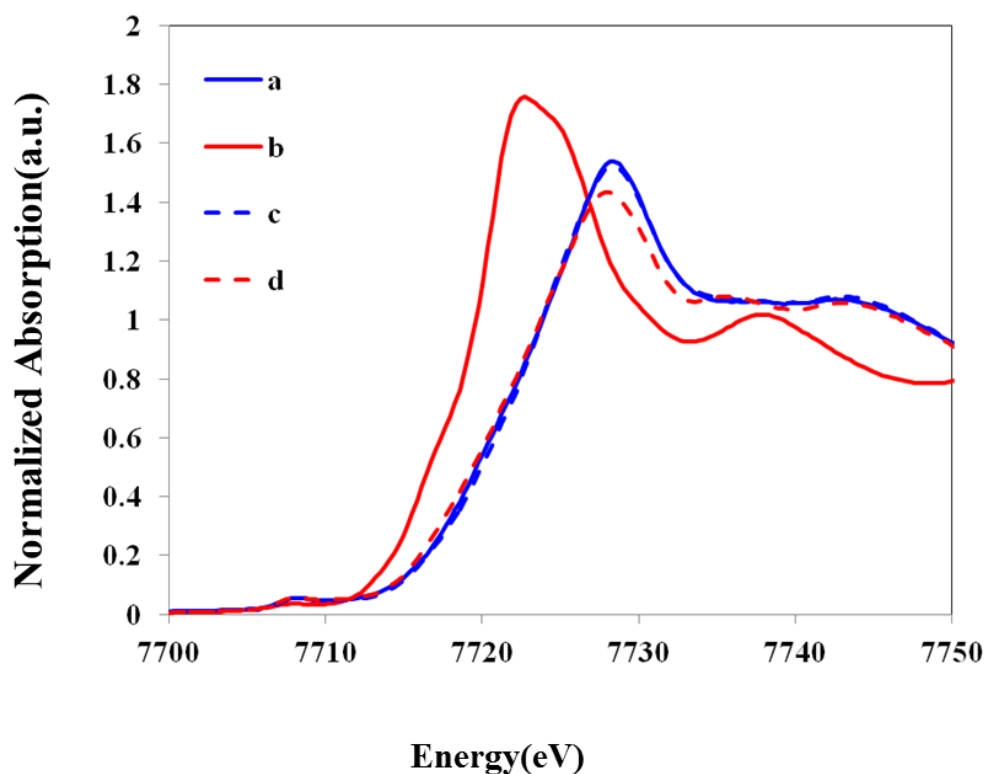


Fig.3-31 充放電前後の Co-Kedge の XANES 領域のスペクトル
 (a)高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル粉末(b)Co 化合物を被覆した
 水酸化ニッケル粉末(c):(a)の電池状態, (d):(b)の電池状態

詳細に解析するために、それぞれの電池で充放電した後の拡大した XANES 領域のスペクトルを Fig.3-32 に示す。A の高導電性 Co を被覆した水酸化ニッケルは、ピーク位置が比較より高エネルギー側にわずかにシフトしているのが分かる。また比較の(b)で見られた 7736eV 付近の小さなピークは、確認できなかった。Co(OH)₂ の Co 価数を 2 とし、CoOOH=3 として規格化した Co 価数を Table 3-1 に示す。高導電性 Co 化合物は、粉末状態でも Co が 3.09 と CoOOH の 3 価より高く、電池で充放電後の活物質は 3.23 と更に高くなっていた。これに対して Co(OH)₂ を被覆した正極は、充放電前後で 2.00 から 3.09 に変化した。高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルの Co の価数は充放電後も高いことが今回の実験で確認できた。

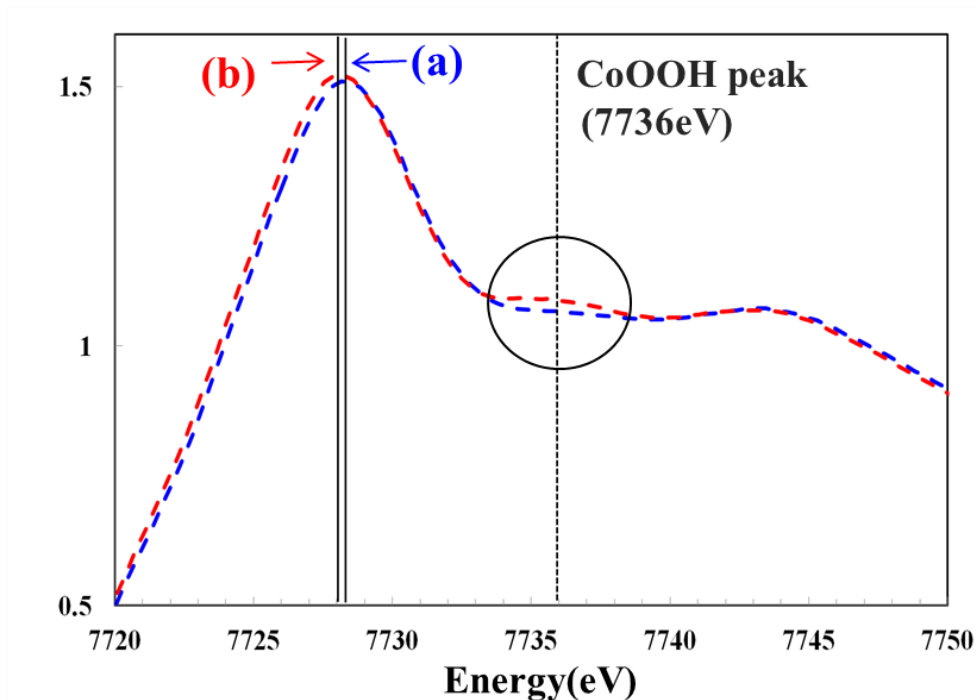


Fig.3-32 充放電後電池での XANES スペクトル (a)高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル(b)Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル

Table3-1 各状態での表面層の Co 化合物の価数測定結果

Co 化合物の種類	粉末状態(充放電前)	電池で充放電後
(a)高導電性 Co 化合物被覆	3.09	3.21
(b)Co 化合物被覆	2.00	3.09

Fig.3-33 に、Co k-edge の EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 動径を示す。Co-O 結合は $1.6 \text{ \AA}$ 、Co-Co 結合は $2.5 \text{ \AA}$ となっており、Co-O は、ほぼ同じであったが Co-Co は変化していることを確認した。Fig.3-34 に放射光 XRD パターンを示す。XRD パターンは Ni(OH)_2 とほぼ一致しているが、 25.1° 付近に CoOOH の(110)面に帰属するピークが (a)から確認された。これに対し、高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは 25.3° 付近に新たなピークを検出しており、 CoOOH とは異なる結晶構造であることが分かった。

Fig.3-35 に高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル粒子表面の STEM 像と EDX のマッピング像の結果を示す。

水酸化ニッケル粒子表面の状態を観察すると、粒子表面に Co 元素が均質に被覆されていることを確認した。元素では、Na が Co とほぼ同じ場所に位置しており Na を含んだ Co 化合物を合成されていることが確認された。

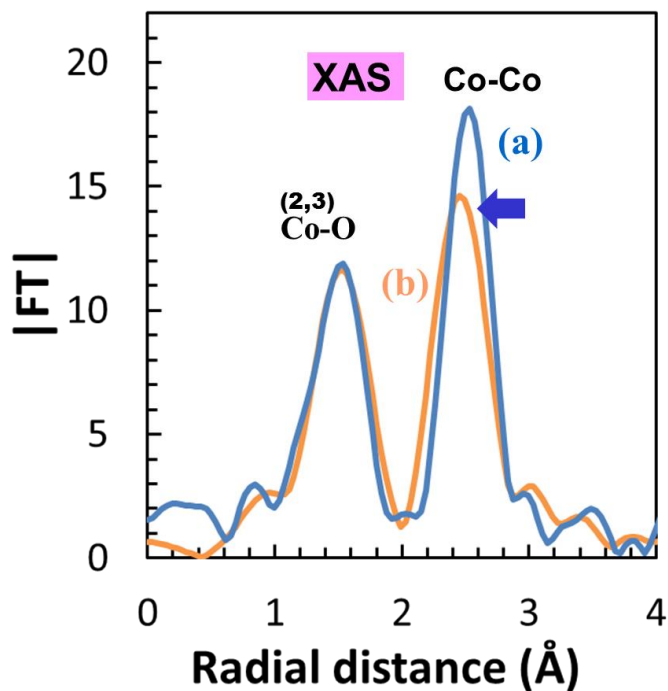


Fig.3-33 EXAFS での動径解析結果 (a)高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル
(b)Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル

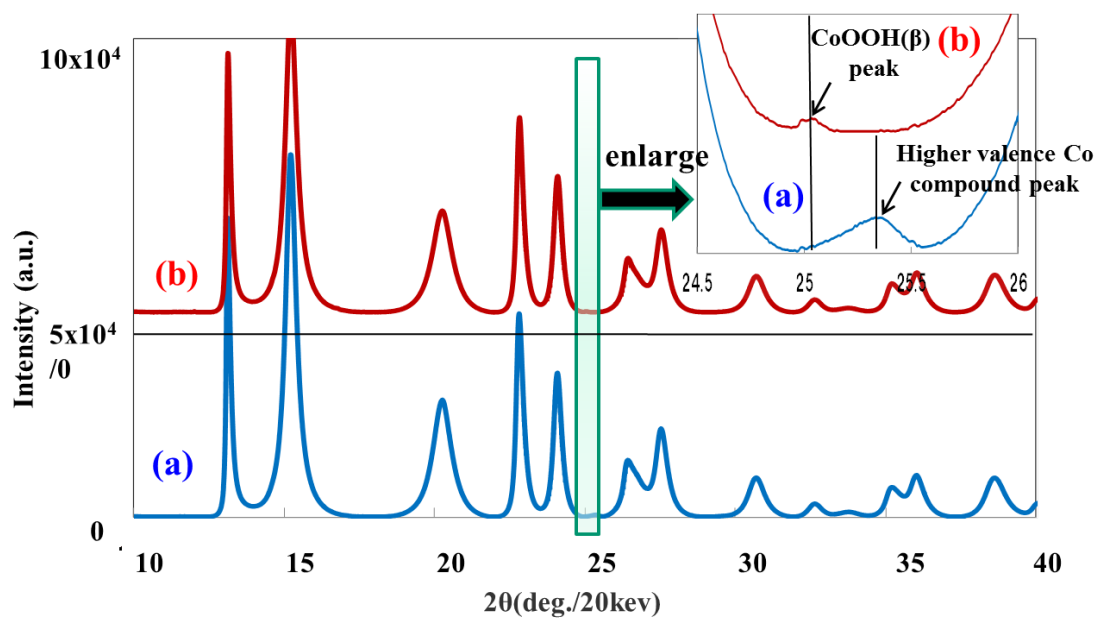


Fig.3-34 電池充放電後の XRD パターン比較 (a)高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル(b)Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル

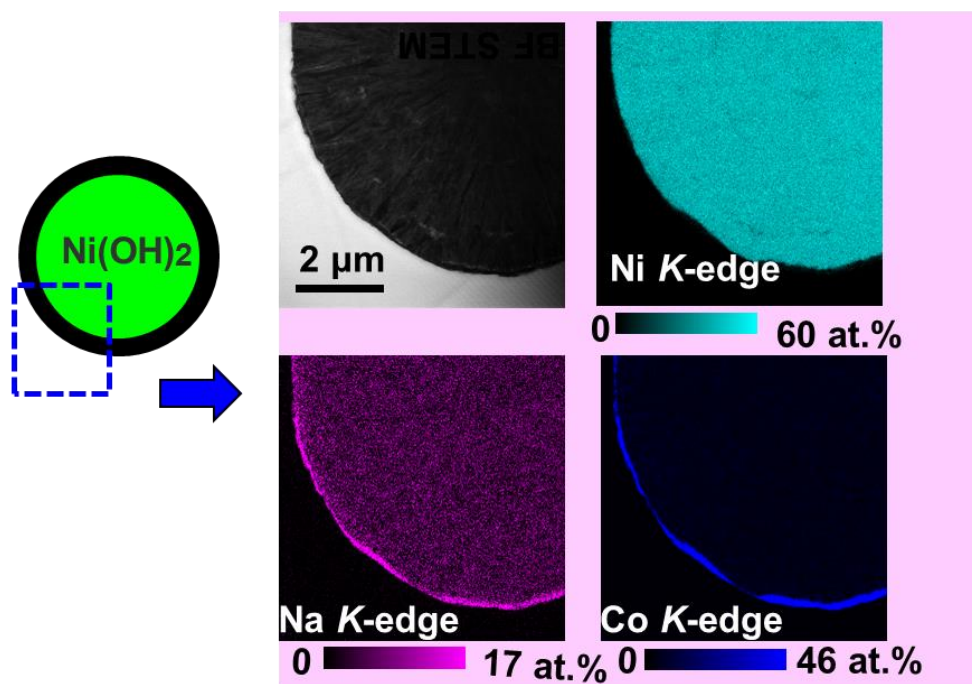


Fig.3-35 高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケル粉末の STEM 像と EDX 分析結果

(高導電性 Co 化合物の結晶構造の考察)

これまでの XAS 分析や XRD の結果から Co-Co 間の結合距離は、伸びており、XRD での 110 面のピークシフトや Na が Co と同じ位置にあることから、Fig.3-36 に示すように Na が層間に入っており、Co の価数が高くなっているものと考えられる。

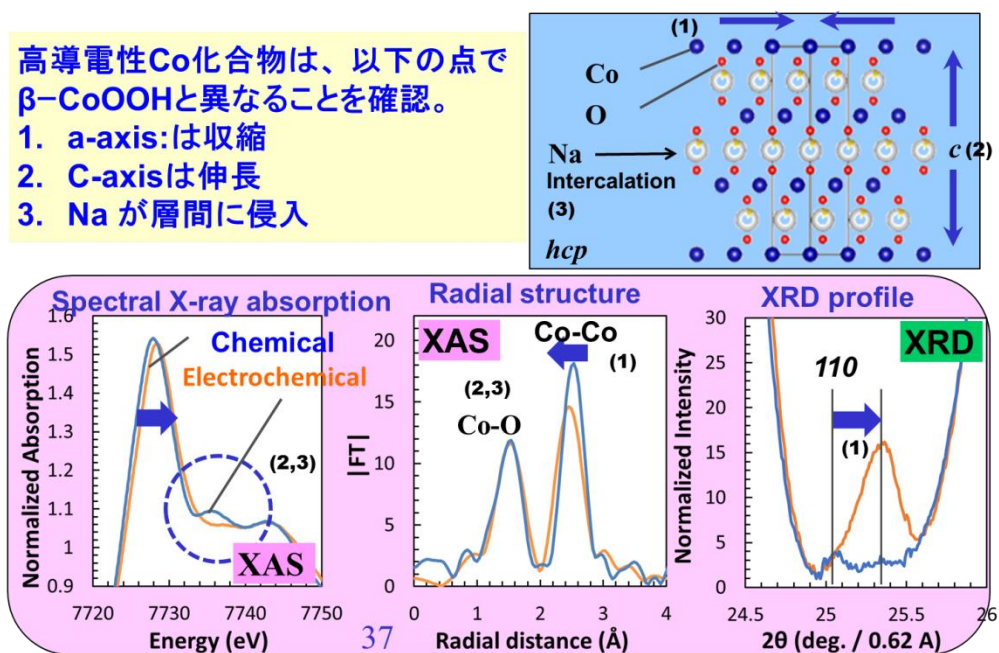


Fig.3-36 高導電性 Co 化合物層の結晶構造の考察

3. 5. 4 抵抗接続放置試験(過放電試験)の挙動の違いについて

電池を機器に組み込んで使用する場合、使用時は、放電されて容量がなくなると機器が停止する。そのまま機器に接続されたままの状態でも長期間、放置されると電池の自己放電に加えて、機器の漏れ電流により徐々に放電され、しかも非常に小さい電流で放電されるため、電池電圧が 0V まで放電され保持されることがある。この後、充放電を行うと電池容量が小さくなり容量劣化が起こる。これは 0V まで放電され、0V で保持されるため、正極の導電剤である Co 化合物が還元され、正極の導電性が失われるためである。この現象を模擬するため、電池に抵抗を接続して放置する試験を行った。試験条件は 1It 充電($\Delta V=-10\text{mV}$)/0.2It 放電($E.V=1\text{V}$)で 3 回充放電を行い、3 回目の容量を初期容量とした。その後、 2Ω の抵抗を接続し、 80°C で放置した後、回復容量として上記同条件で充放電を行い、初期容量の比率で回復率を算出した。また容量確認後の電池を解体して表面の Co 化合物層を XAS 分析で Co 価数を測定した。測定した結果を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 抵抗接続放置試験結果及び Co 価数分析結果

	Co 化合物被覆品	高次 Co 化合物被覆品
80°C 3 日間放置の容量回復率	75%	100%
回復容量後 Co 価数	3.05(-0.02)	3.23(+0.02)

高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルを用いた電池の容量は低下していないが、比較品の容量は 75%まで低下していた。回復後の電池を調査した結果、高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは、放置後でも表面の Co の価数が高く良好であるのに対して、比較はわずかに低下していた。元々、Co の価数が低い比較品は、Co の価数が更に低下して導電性が低下したと考えられる。これは抵抗接続放置により、Co 化合物が一度、放電され、その後の充電時に Co の酸化が不十分で導電性が低下し、電池容量が低下したものと考えられる。これに対して Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは、元々、高い Co の価数を有し、過放電下でも Co 化合物は、放電されずに安定しているため、良好な抵抗接続放置後の電池特性が得られたと考える。高導電性 Co 化合物を用いた電池の放置後の電池特性向上の理由は、水酸化ニッケルの表面を被覆している Co 化合物の価数の影響と考えられる。

3.6 結語

超格子水素吸蔵合金(RE-Mg-Ni 系合金)を用いたニッケル水素電池は、高容量化だけでなく、これまでニッケル水素電池の弱点とされてきた低温環境下での放電性や自己放電特性を改善することができ、ニッケル水素電池の新たな可能性を示すことができた。

超格子水素吸蔵合金を採用した市販用ニッケル水素電池は、高容量タイプ以外にアルカリ乾電池とアルカリ二次電池の両方の特長を兼ね備えた低自己放電タイプの電池にも展開され、市販用ニッケル水素電池の売上げを大幅に伸ばすことができた。

超格子水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池は優れた電池特性を有しているが、その理由を考察した結果、AB5 合金とは本質的な違いである Ce_2Ni_7 結晶構造を有する点と Co、Mn を使用していない点を確認できた。これは、今後、超格子水素吸蔵合金を改良しても主相の結晶構造の変化や Co や Mn を使用しない限り、有意性を確保できるものと考え、超格子水素吸蔵合金の新たな可能性を示したと言える。

ニッケル水素電池の水酸化ニッケル正極に含まれる Co 化合物について、放射光X線装置を用いて分析した結果、我々が使用している高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルは、通常、Co 化合物を添加した水酸化ニッケル活物質に対して Co の価数や結晶構造が異なることを明らかにした。この高導電性 Co 化合物は、Na を結晶構造に取り込み、Co が高次化したことにより、Co 化合物の導電性が向上し、過放電等の過酷な試験でも安定した充放電が可能である原因を明らかにした。

3. 7 参考文献

- [1] 小笠原 毅、矢野 睦、馬場 良貴、田所 幹朗、中堀 真介、「Co 参加化物修飾アルカリ蓄電池用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極 三洋技報 Vol.34, p.94-100、(2002)
- [2] 田口 幸治、“円筒型ニッケル水素蓄電池“日本特許第 4179943 号
- [3] 前田 泰史 “円筒型アルカリ蓄電池“日本特許第 4359100 号
- [4] 新田 泰裕、菊山 亨、宮原 亜希子、後藤 浩之、青木 健一、小西 始、
‘高容量市販用ニッケル・水素蓄電池 Super350’ 松下技報 Vol.44, p.43-49(1998)
- [5] Katsuhiko Shinyama, Yoshifumi Magari, Hiroyuki Akita, Kiyoshi Kumagae, Hiroshi Nakamura, Shigeki Matsuda, Toshiyuki Nohma, Masao Takee, Koji Ishiwa “Investigation into the deterioration in storage characteristics of nickel-metal hydride batteries during cycling J.Power Source Vol.143, p.265-269 (2005)
- [6] 安岡 茂和、米津 育郎、藤谷 伸、“eneloop とニッケル水素電池の進化”日本粉体工業技術協会 2007年度 第三回 電池製造技術分科会要旨集、(2008)
- [7] 米津 育郎、安岡 茂和、北岡 和洋、長江 武江 正夫, “Advanced Ni-MH Batteries for Hybrid Electric Vehicles Using Super-lattice Alloys as a Negative Electrode Material” Proceeding of Advanced Battery Technology(2008)
- [8] 松本 孝直、石倉 良和、金川 育生 “アルカリ蓄電池の製造方法”特許第 2983577 号
- [9] Teruhiko Imoto, Kikuko Kato, Nobuyuki Higashiyama, Mamoru Kimoto, Yasuhiko Itoh, Koji Nishio, “Microstructure and electrochemical characteristics of surface-treated $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_{4.76}$ alloys for nickel metal hydride batteries J. alloys and compounds Vol.285, p.272-278 (1999)
- [10] Yuki Iwatake, Kyosuke Kishda, Haruyuki Inui, Crystal Structure Evolution of La_2Ni_7 during Hydrogenation, Material Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1516, (2013)
- [11] 甲斐 拓也、石田 潤、安岡 茂和、武野 和太,“水素吸蔵合金の結晶構造によるニッケル水素電池の特性の影響について”第54電池討論会予稿集 p.210、(2013)

第4章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ni への Al 置換効果について

4. 1 諸言

第2章で述べたように RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金中の Ni の一部を Al で置換することで、水素吸蔵合金の耐久性が大幅に向上し、採用した電池のサイクル寿命を伸ばすことができ、実用化に成功した。Ni の一部を Al 置換した RE-Ni 系水素吸蔵合金 (AB5 合金) や RE-Mg-Ni 系合金では、電池の充放電時に合金中の Al の一部がアルカリ電解液に溶出し、水素吸蔵合金の表面に保護膜を形成することで水素吸蔵合金の腐食(酸化)を抑制することが知られている[1-4]。また RE-Mg-Ni 系合金では、Ni の Al 置換による水素吸蔵放出特性への影響について報告されている[5-14]。

本章では、実用化した RE-Mg-Ni 系での①Al 置換量の適正化とそれに伴う、結晶構造の変化や水素吸蔵放出特性への影響について研究を行い、Al 置換量と水素吸蔵放出特性への調査を行うとともに、放射光 XRD や TEM 観察を行い、②Al 置換による結晶構造への影響や結晶構造の変化が、水素吸蔵放出特性にどう影響したのかを考察した結果について報告する。

4. 2 RE-Mg-Ni 系合金の Al 量の適正化検討

第2章で述べた実用化した水素吸蔵合金を基準として Al 置換量を変化させた (La-Pr-Nd)_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x 合金 (x:0.1-0.2) 合金について Al 置換量による相構成の変化と水素吸蔵放出特性への影響について検討した。本実験では便宜的に La-Pr-Nd を RE と省略して記載する。

4. 2. 1 実験方法

水素吸蔵合金の作製及び作製した水素吸蔵合金の XRD 及び SEM-EDS 分析、水素吸蔵合金の水素吸蔵量の測定は、日本重化学業株式会社にて実施した。

○水素吸蔵量の測定

水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性を確認するために、一般的な容量法(シーベルツ法)で圧力-組成等温線(PCT 線)の測定を実施した。(JIS H7201、JIS H7003 参照)測定温度は 80℃で 1MPa まで水素吸蔵を行い、水素を放出した後、温度のみを 40℃に変えて水素吸蔵量を測定した。また 80℃で PCT 5 サイクルを繰り返し、水素吸蔵量の変化を確認した。

○電気化学特性の測定

水素吸蔵合金の電気化学容量は、第2章と同様に水酸化ニッケル正極とペレット状に成形したペレット状水素吸蔵合金負極と酸化水銀電極からなる 3 極式セルを用いて第2章と同様の条件にて測定した。

電池特性は、単 3 サイズ(AA)の容量(0.2C 放電時)1500mAh 円筒型ニッケル水素電池を用いて試験した。試作した電池について、まず繰り返し充放電による活性化処理を行うことで十分に電池特性が引き出せる状態にした。その後、1C の条件で- ΔV 充電方式でピーク電圧から 10mV まで低下したところで充電を停止し、その後、4C の高率放電特性と-10°Cでの低温放電特性を測定した。また 1C で- ΔV 充電方式で充電電圧がピークに達した後、ピーク電圧から 10mV まで低下したところで充電を停止させたのち、1C で 1V まで放電するという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60%まで低下時点を電池のサイクル寿命として評価した。

4. 2. 2 実験結果

○Ni への Al 置換量による結晶構造(相構成)解析

作製した $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ 合金の粉末 XRD 測定を行った。Fig.4-1 に XRD のパターンを示す。いずれの合金の XRD パターンも Ce_2Ni_7 型のものとはほぼ一致をしていることから、Al の置換による主相の結晶構造変化がないことがわかった。今回の XRD 測定の結果では、いずれの Al 量の合金についても AB_5 相や AB_2 相等のマイナー相に対応する強度の弱い固有ピークを明確には確認することはできず、マイナー相の同定はできなかった。

そこで実際の相の構成をより詳細に調査するため、第 2 章と同様に SEM 観察と EDS 分析により実際の相構成を調査した。Al 量の変化が相構成へ与える影響を確認するため、SEM 反射電子像観察と EDS の Mg, Ni, Al, La の元素マッピングを行った結果を Fig.4-2 に示す。Al 量が 0.10-0.13 の合金では Mg や Al の元素分布が比較的均質であるが、Al 量が 0.15 以上では、Al 量が増えるに従い、Mg の偏析領域の形成が顕著になっている。また Al 量が 0 あるいは 0.05 の合金においては Mg の分布が一様でなく、異なる Mg 組成を有する2つの相にわかれる傾向を確認した。このように Al 量により相の構成が大きく変わり、特に Al 量が多い場合には Mg がリッチの AB_2 相と Mg 量が少ない AB_5 相に分離しやすい傾向を示すことが分かった。

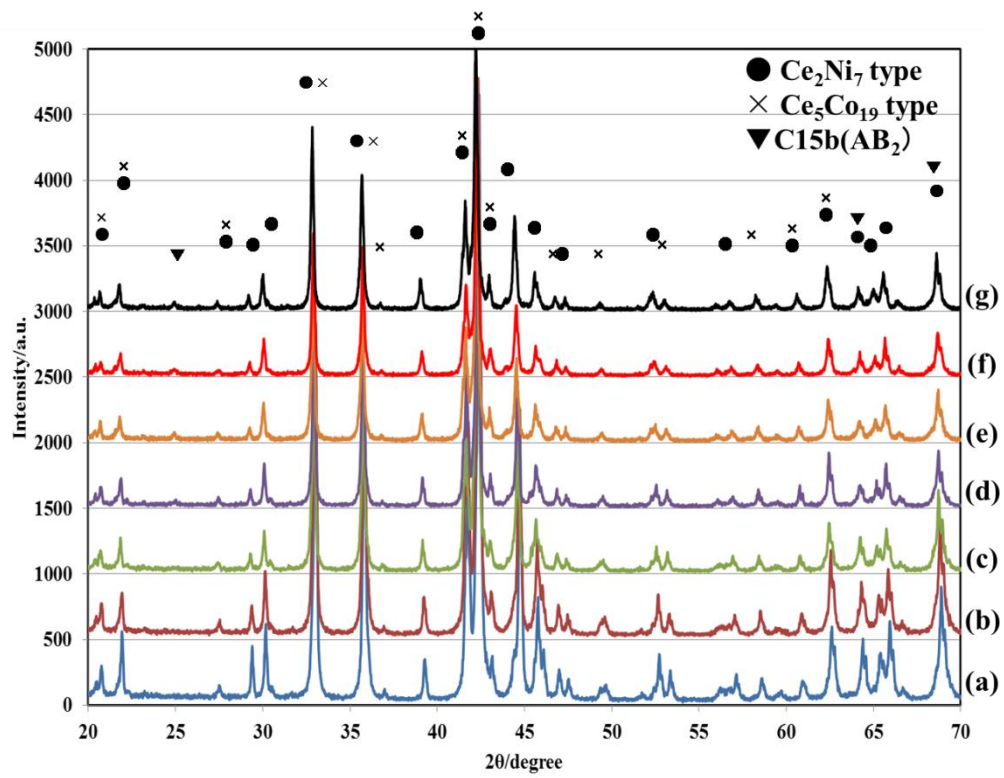


Fig.4-1 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ ($x=0-0.2$)合金の XRD パターン
 (a)Al0, (b)Al0.05, (c)Al0.1, (d)Al0.13, (e)Al0.15, (f)Al0.17, (g)Al0.20

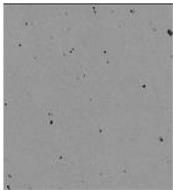
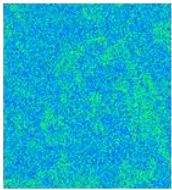
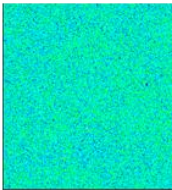
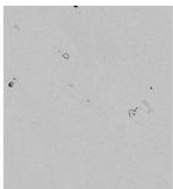
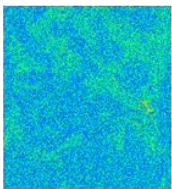
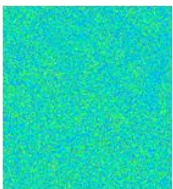
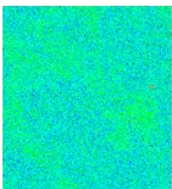
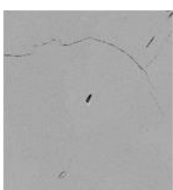
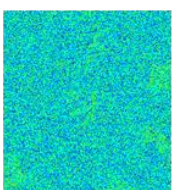
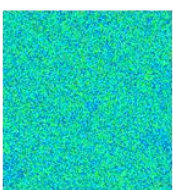
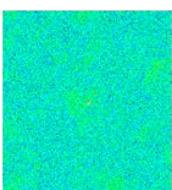
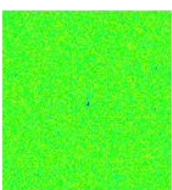
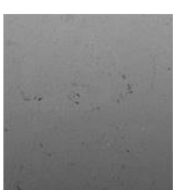
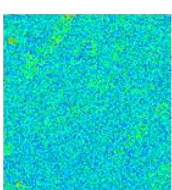
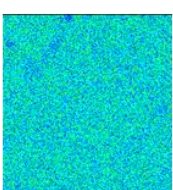
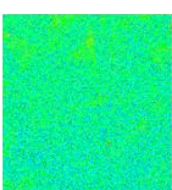
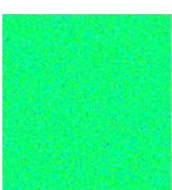
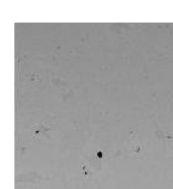
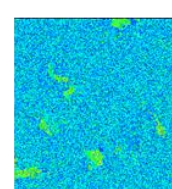
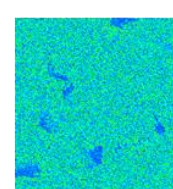
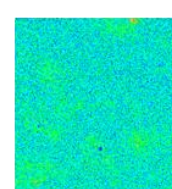
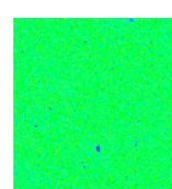
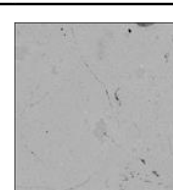
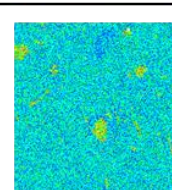
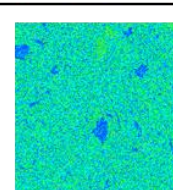
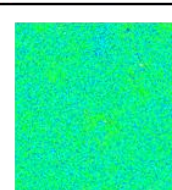
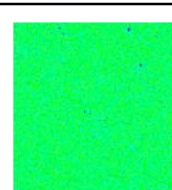
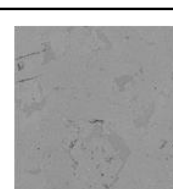
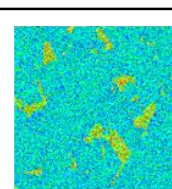
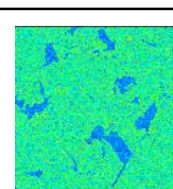
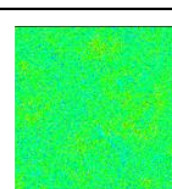
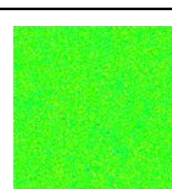
	反射電子像	Mg	Al	La	Ni
Al=0					
Al=0.05					
Al=0.10					
Al=0.13					
Al=0.15					
Al=0.17					
Al=0.20					

Fig.4-2 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x (x=0-0.2)$ 合金の反射電子像と EDS 分析結果

○水素吸蔵放出特性

水素吸蔵放出特性を40℃PCT測定にて評価した。40℃での測定に先立ち80℃で水素吸蔵放出処理を行った後、40℃において測定した1サイクル目のPCTカーブをFig.4-3に示す。Al量0.1の合金の水素吸蔵量が最も高く、Al量が0.2と0の合金が共に低い値をとる結果となった。またAl量が少ない合金ではPCTのプラトーが2つ存在するが、Al量が0.1より大きい合金では1つのプラトーのみが観察される。またAB₅合金と同様にAl量が多くなると平衡圧が低下しているのが分かる。

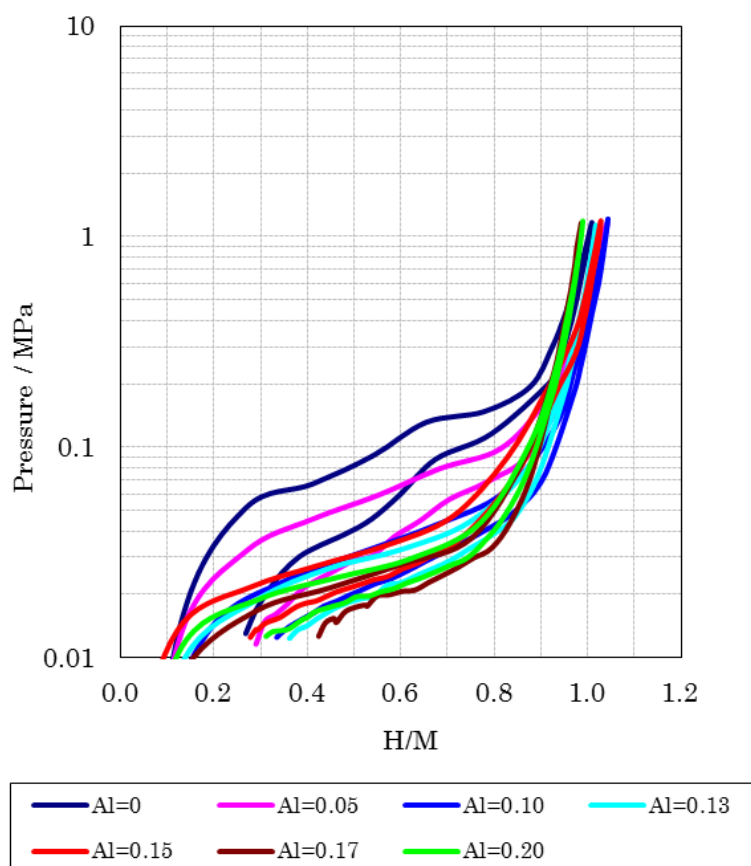


Fig.4-3 RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x(x=0-0.2)合金の1サイクル目PCTカーブ(40℃)

次にAl量が0.1から0.2の合金について80℃でのPCTサイクルを5回行い、水素吸蔵量の変化を確認した。Fig.4-4にAl量0.1合金とAl量0.2合金のサイクルによるPCTカーブの形状変化を、Fig.4-5にAl量変化と水素吸蔵量のサイクル変化を示す。Al量が0.1から0.2に増加させた場合、水素吸蔵量は減少するが、サイクルを繰り返した時の吸蔵量の低下の低下は抑制されており、5サイクル目の容量はAl量0.2合金において最も高い値となった。Al量0.1合金はサイクルを繰り返すとプラトー部分が小さくなり、PCTカーブの傾斜の傾きが大きくなっているが、Al0.2合金は、比較的良好なPCTカーブを維持していた。

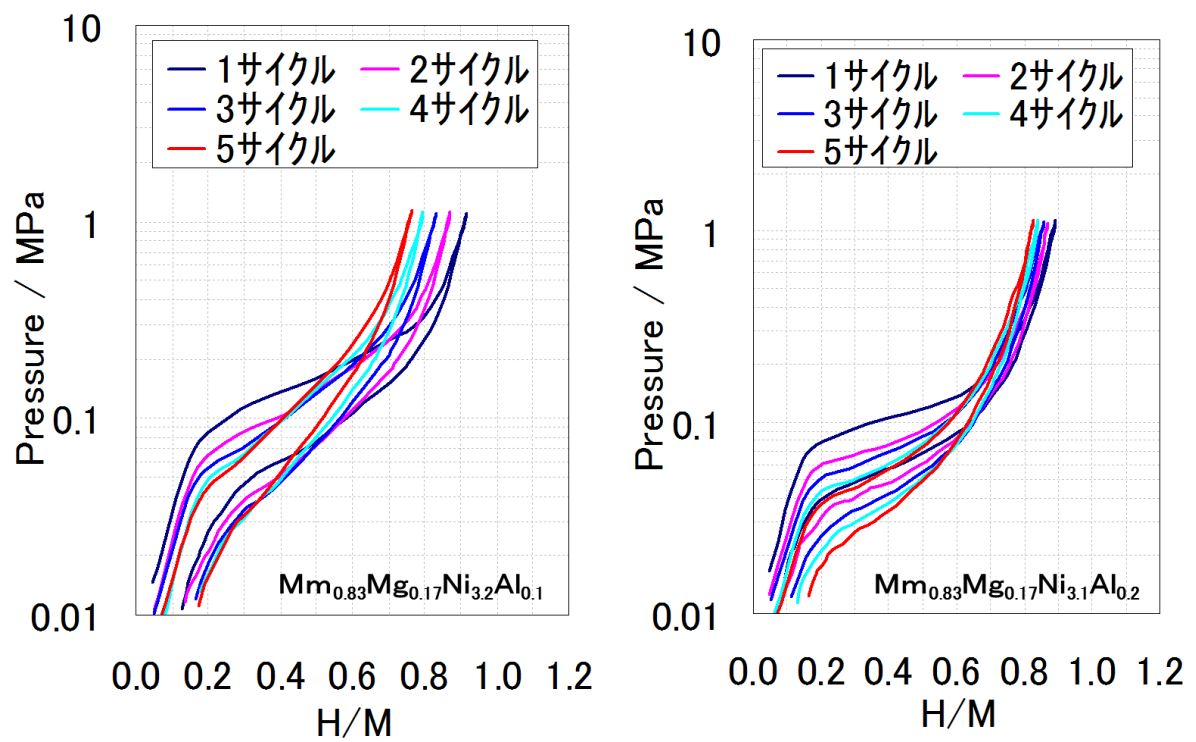


Fig.4-4 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$ 合金と $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金の 80°C PCT サイクル時の PCT カーブ比較

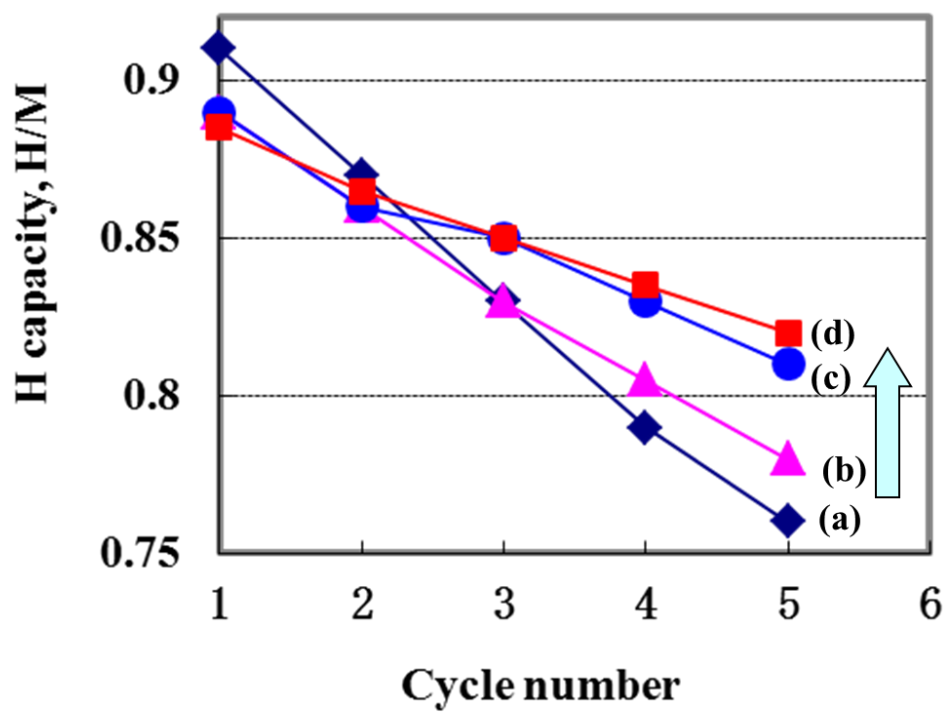


Fig.4-5 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ ($x=0.1-0.2$) 合金の 80°C 水素吸蔵量推移

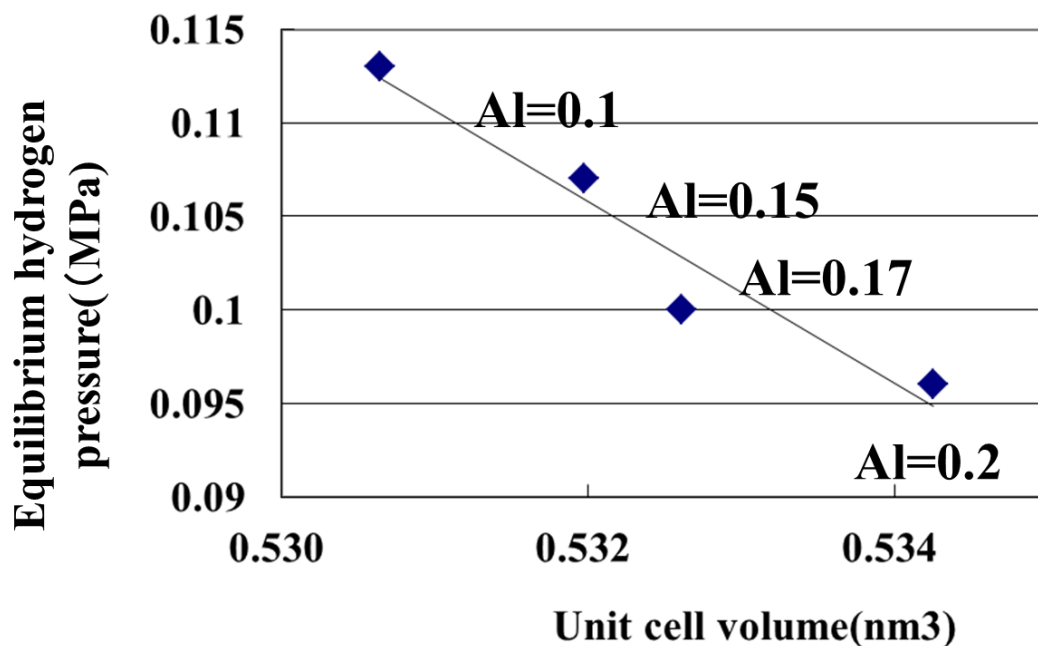


Fig.4-6 RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x(x=0.1-0.2)合金の 80℃水素吸蔵量推移

80℃で PCT 測定時の 1 サイクル目の Al 量が 0.1-0.2 の各合金について 0.4MPa 時の水素吸蔵圧と結晶格子の体積をプロットした結果を Fig.4-6 に示す。Al 量が多いと格子体積が大きくなり、平衡圧が小さくなっている。

Al0.1 合金と Al0.2 合金で PCT サイクル前後の合金について測定した XRD パターンを Fig.4-7 に、30-40° の角度範囲を拡大した XRD パターンを Fig.4-8 に示す。20-80° の角度範囲からの XRD パターンでは、回折ピーク形状の変化は、ほとんど確認できなかったが、30-40° を拡大したパターンを確認すると Al0.1 合金は、(0012)面を初め、c 軸成分を含む由来の前後でのピークシフトが大きい、Al0.2 合金はピークシフトが大きくなっている。これは、Al0.1 合金のサイクル後の結晶格子が c 軸方向に膨張しているが、Al0.2 合金は、膨張が小さい。c 軸長が膨張している理由として考えられる点は、水素が放出されずに残っているか、c 軸が膨張したまま、元に戻らないことが考えられる。

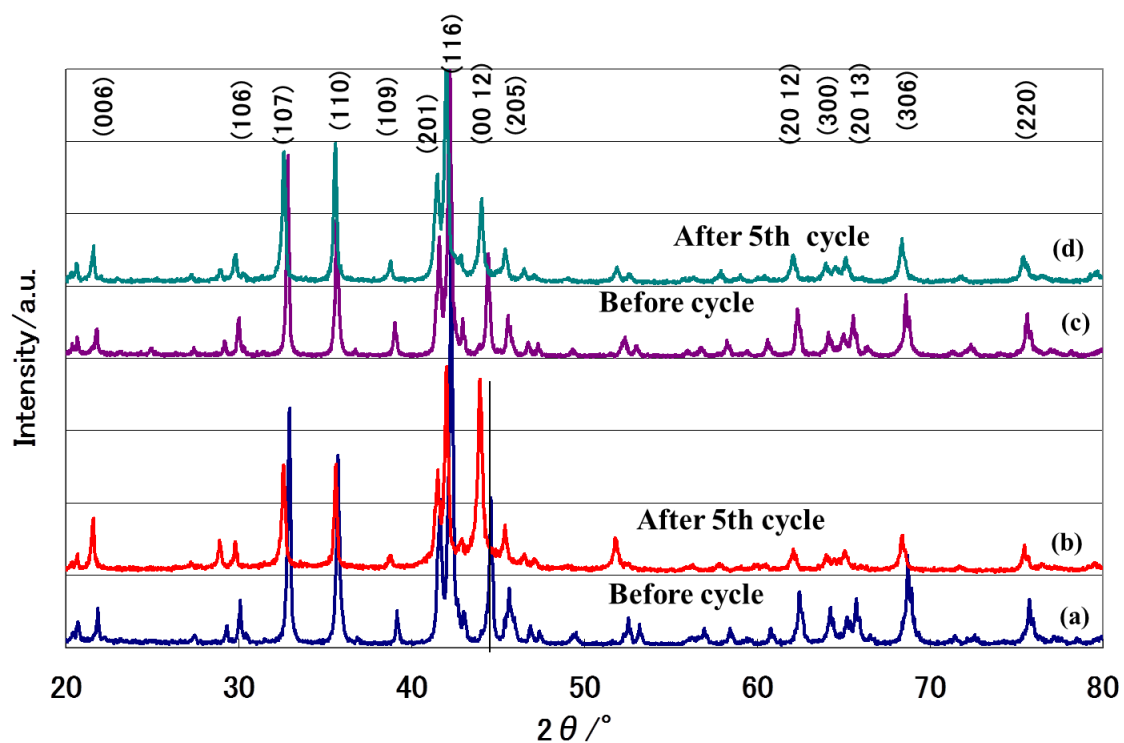


Fig.4-7 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.2}\text{Al}_{0.1}$ 合金(a)と $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 合金(c)と
5 サイクル後 (b, d) の XRD パターン比較

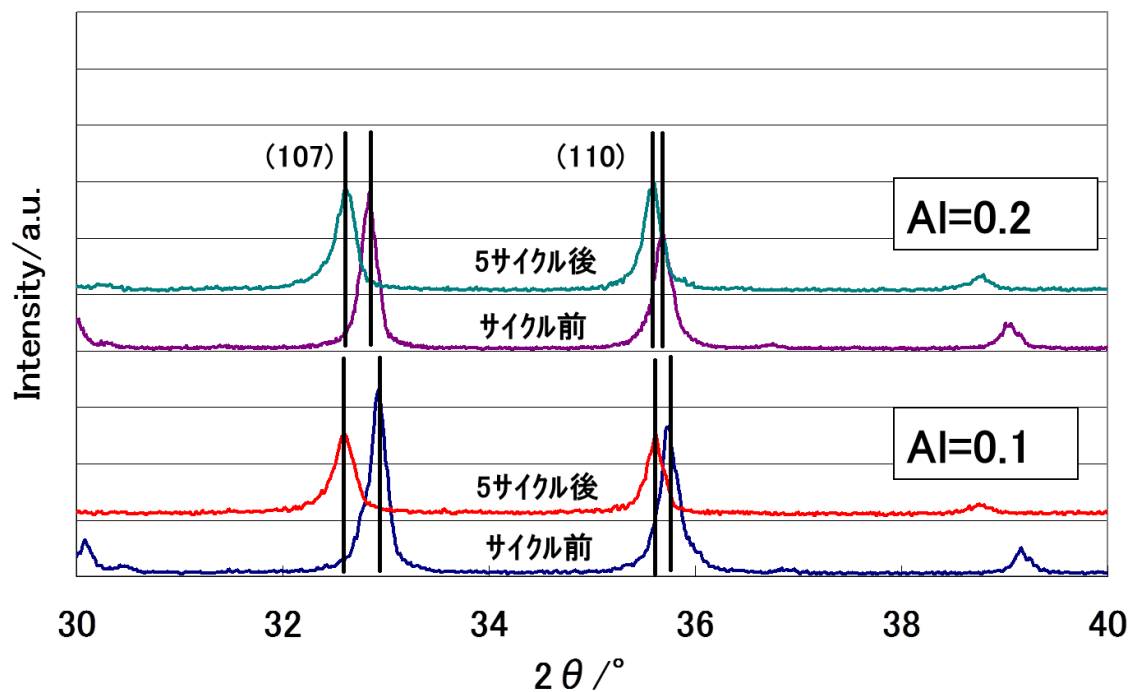


Fig.4-8 Fig.4-7 の 2θ 30-40° を拡大した XRD パターン

○水素吸蔵合金の電気化学容量測定

実際に電池内で使用する水素吸蔵合金について、Ni 導電剤3に対して水素吸蔵合金1の比率で混合したペレットを作製し、3極試験セルを用いて電気化学容量を測定した結果を Fig.4-9 に示す。水素吸蔵合金の最大電気化学容量は Al0 合金が最も高いものの、サイクル数の増加に伴う容量低下が大きく、50 サイクル目の容量で比較すると、Al0.17 合金の容量が最も高かった。また Al0.17 合金はサイクルに伴う容量低下量が小さくサイクル特性が比較的安定していた。Al0.2 合金は初期の容量が比較的小さく、またサイクル推移は安定しているものの、Al0.17 合金よりも小さく、Al0.15 合金とほぼ一緒の結果となった。

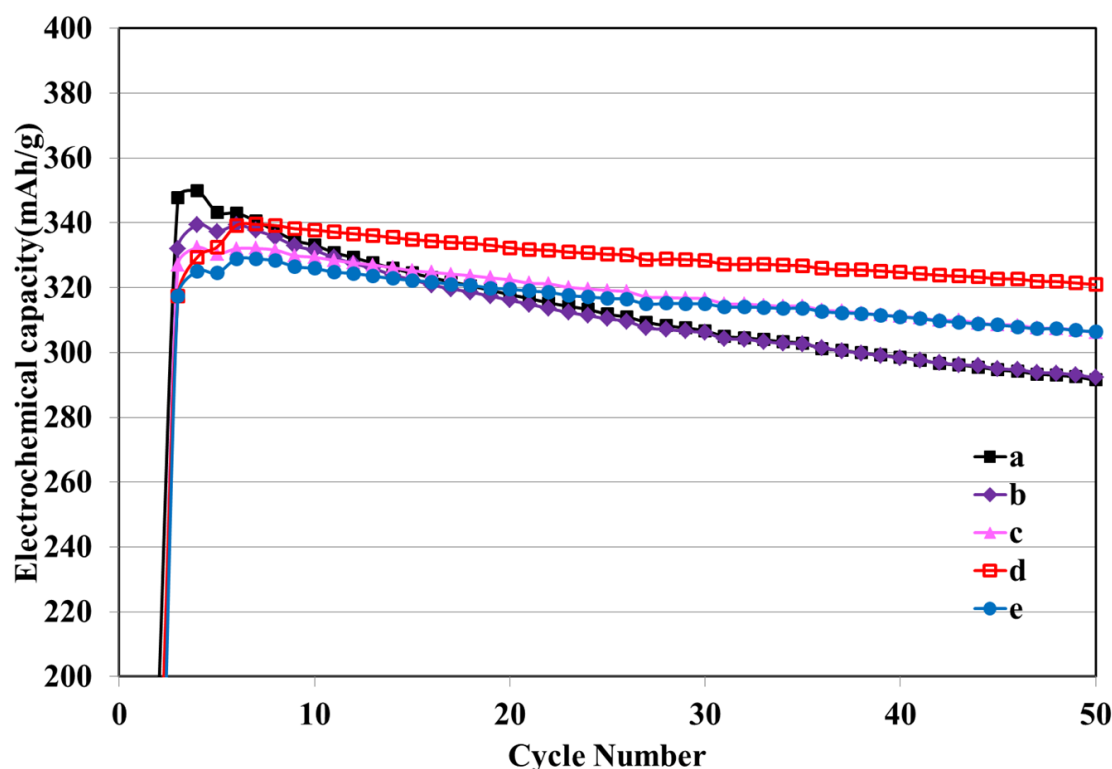


Fig.4-9 RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x(x=0-0.2)合金の電気化学容量推移
a:x=0、b:x=0.1、c:x=0.15、d:x=0.17、e:x=0.20

○電池での特性評価

次に AA サイズの 1500mAh の電池を作製し充放電サイクル試験を実施した。Fig.4-9 に Al0.1 合金を用いた電池に対する値を 100 としてプロットした結果を示す。Al 量が増加するに従いサイクル寿命(a)が改良され Al0.17 合金が最大となり、Al 量 0.2 合金は、若干低下していた。一方、-10℃での低温放電特性(b)は、Al 0.1 合金が最も放電性が低下し、Al 量がそれ以上では、良化する結果となった。一方、4C の高率放電は、Al 量が 0 から 0.15 までは、ほとんど変化しないが、それ以上では低下していた。

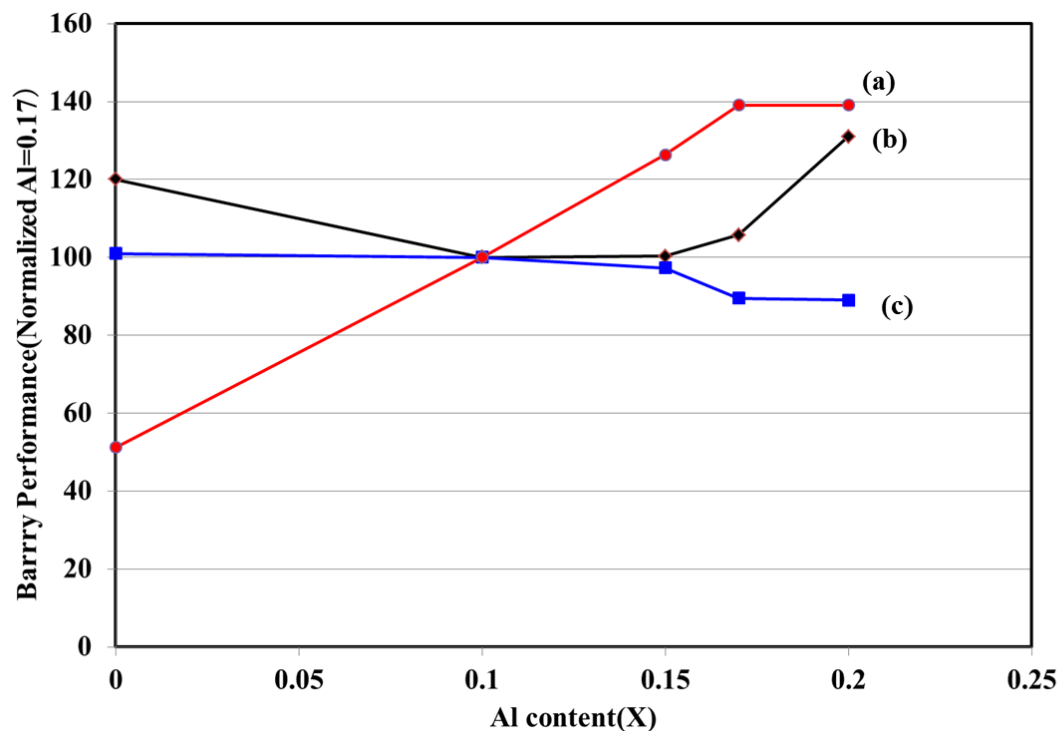


Fig.4-10 $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ ($x=0-0.2$) 合金を用いた電池特性
(a) サイクル (b) -10°C 放電 (c) 4C 放電

この原因を調査するため、充放電サイクル試験後の電池を解体し、取り出した合金の平均粒径と酸素濃度を測定した。結果を Fig.4-10 に示す。平均粒径 (d_{50}) は、Al 量が増えるに従い、小さくなっており、割れやすい傾向が認められた。粒度酸素濃度は Al 量が増加するに従い低下するが、サイクル前では、Al 量 0.17 合金が最も小さく、サイクル後では、Al 量 0.15 合金が最も小さくなっており、サイクル寿命とほぼ一致しているものの、Al 量 0.15 合金は酸素濃度が小さいにもかかわらず電池寿命が短い結果となった。

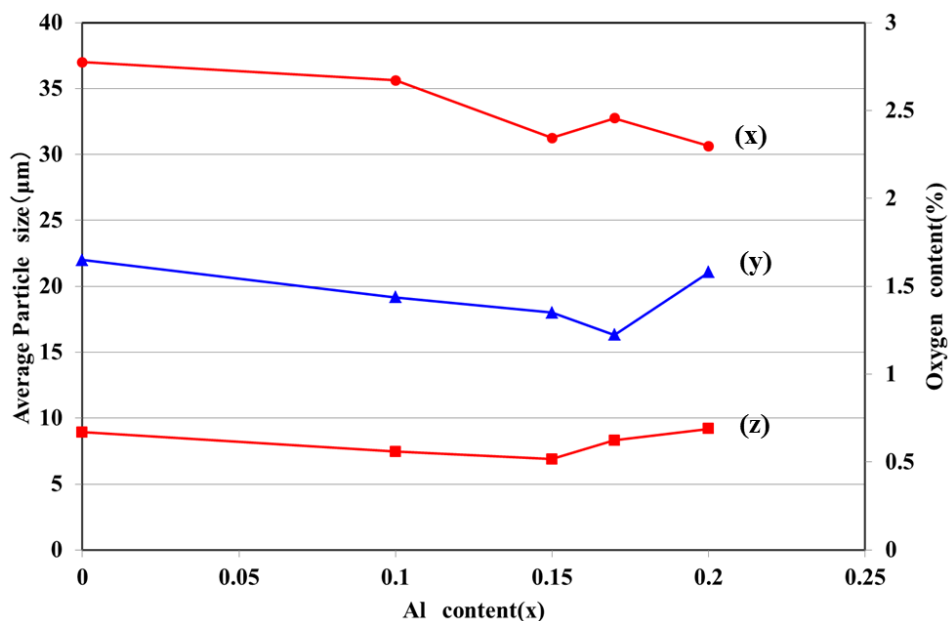


Fig.4-11 RE_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.3-x}Al_x(x=0-0.2)合金の(x)粒径(サイクル前)、酸素濃度(サイクル前(z)、150 サイクル後(y)の測定結果)

4. 2. 3 考察

RE-Mg-Ni 系合金の Ni 部の一部を Al で置換することにより、PCT サイクル(気固反応)でも安定な吸蔵放出が可能になった。Al 置換量が増えるほど、水素吸蔵サイクルは安定化し、5 サイクル後水素吸蔵量は、Al 置換量 0.2 合金が最も高い結果となった。電気化学容量のサイクル特性も同様な結果となっているが、Al_{0.17} 合金が 50 サイクル後の容量が最も高い結果となっており、PCT の結果とは異なっていた。電池から取り出した水素吸蔵合金の酸素濃度(腐食の程度)を見ると Al_{0.20} 合金が Al_{0.17} 合金よりも高くなっていたことから、アルカリ水溶液中で合金の酸化が進行した結果、容量が低下したものと考えられる。

SEM-XRD の結果から、Al 置換量が 0.15 以上になると AB₅ 相や AB₂ 相等が生成しやすく、主相の比率が低下し多相化し、水素吸蔵放出時に微粉化しやすく、電池内では充放電中に酸化されやすくなる。Al 量 0.17 合金が 150 サイクル後で最も酸化が抑えられ、電池の充放電サイクルが良好な結果となっているが、これは、2. 3. 2で述べたように Al による耐アルカリ性の防触効果は Al 量が多いと効果が高いため、Al_{0.17} 合金は、防触効果と微粉化のバランスがよく、最も酸化を抑制しているものと考えられる。

このように Al 置換合金において、AB₅ 合金で報告されているものと同様のアルカリ電解液への防食効果に加えて、水素吸蔵放出の安定化効果を確認できた。この水素吸蔵放出の安定化の理由が、結晶構造に由来していると考え、放射光 XRD 装置を用いて精密な結晶構造を検討したので、4-3で報告する。

4. 3 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ と $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ の結晶構造解析と

水素吸蔵放出特性の挙動調査

Al 置換合金で水素吸蔵放出特性の改善や化学的作用による電池での充放電したサイクル寿命の改善を確認したが、何故、Al 置換すると水素吸蔵放出特性が安定するかは不明である。そこで、株式会社富士通研究所の協力の元、放射光 XRD 装置を用いて、相の構成の定量化や格子サイズの影響を調査するとともに、水素吸蔵放出の劣化機構について考察した。使用する合金は、過去の知見から Ce_2Ni_7 型構造を有する主相の比率が高い Nd を希土類元素とした $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金に Al を 0.2 置換した合金とした。

4. 3. 1 実験方法

○放射光 XRD 測定

各粉末試料を Ar 雰囲気下で粉砕した後、0.2 mm ϕ のリンデマンガラスキャピラリーに充填し、真空グリースで封止し、測定試料を準備した。株式会社富士通研究所と共同で Spring8 の 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 線回折パターンについて、置換元素の影響と電池での充放電回数による変化を比較した。得られた XRD プロファイルについて RIETAN-FP software [15]を用いてリートベルト解析を実施した。

○TEM 観察

株式会社富士通研究所と共同で TEM 観察を行った。PCT サイクルを 30 サイクル繰り返した時の水素吸蔵合金を取り出して STEM 像の明視野像と暗視野像を観察し、結晶格子内の欠陥構造を確認した。詳細な結晶構造の調査は、株式会社富士通研究所所有の JEOL 製の JEM-2100F TEM/STEM を用いて、high-angle bright field (HABF) や high-angle annular dark field (HAADF) STEM 像の観察を実施した。[16-18]. 200 keV で操作し、 C_s -corrector (CEOS, Germany) [19] を使用した。

4. 3. 2 実験結果

○Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} 合金と Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金の結晶構造解析

Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} と Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金について Spring8 の放射光 XRD を用いて測定を行った結果を Fig.4-12 に示す。XRD パターンからは、Al の有無に関わらず、主相の結晶構造に大きな違いはなかったが、○Ce₂Ni₇ 型(A₂B₇(2H))以外に□CaCu₅ 型(AB₅)、▲Ce₅Co₁₉ 型(A₅B₁₉(3R)) △La₅Ni₁₉(A₅B₁₉(2H))にそれぞれ由来する回折ピークが観測された。次に第 2 章と同様に SEM の反射電子像(BEI)と EDS の組成分析を実施した。結果を Fig.4-13 に示す。

反射電子像からは、相はおおよそ 3 つに分類され、組成分析から A₂B₇ 相、A₅B₁₉ 相、AB₅ 相であることを確認した。A₅B₁₉ 相、AB₅ 相は体積分率が低く定量が困難であったが、主相(A₂B₇相)の比率は、第 2 章で解析した実用化合金よりも高く 80-90%程度になっていた。

上述の XRD のプロファイルにて観察された固有のピークと SEM-EDS の結果から、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} 合金は、A₂B₇ (2H)、A₅B₁₉ (2H)、A₅B₁₉ (3R) 、AB₅ の4相で構成されるのに対し、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金は A₅B₁₉ (2H) 相をほとんど含まず、A₂B₇ (2H)、A₅B₁₉ (3R) 、AB₅ の 3 相からなることが分かった。

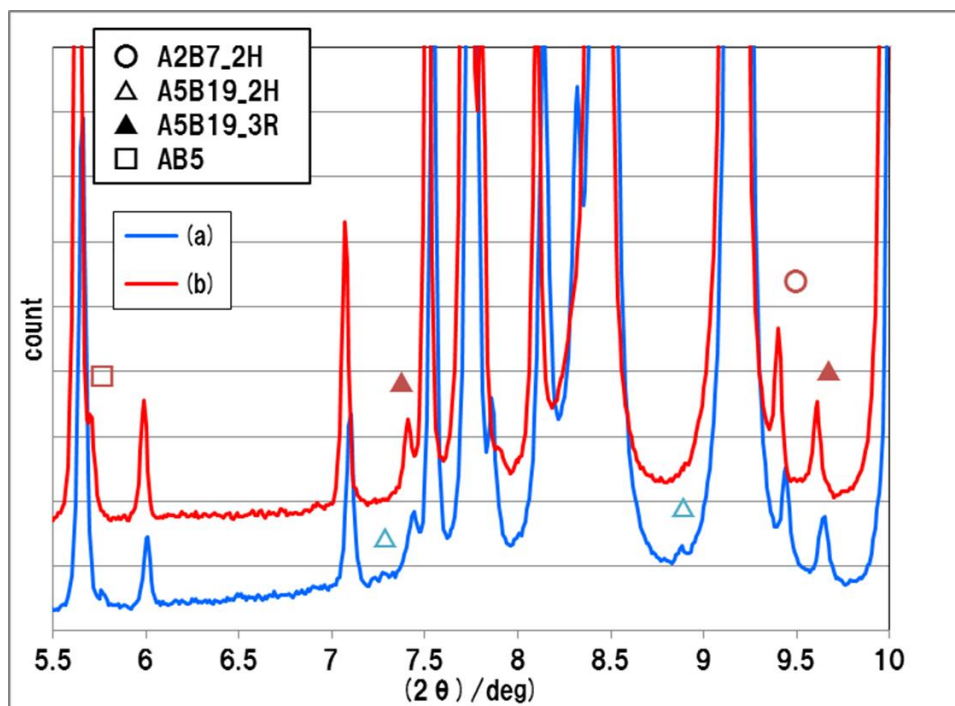


Fig.4-12 (a) Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} 合金(b) Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金の XRD パターン

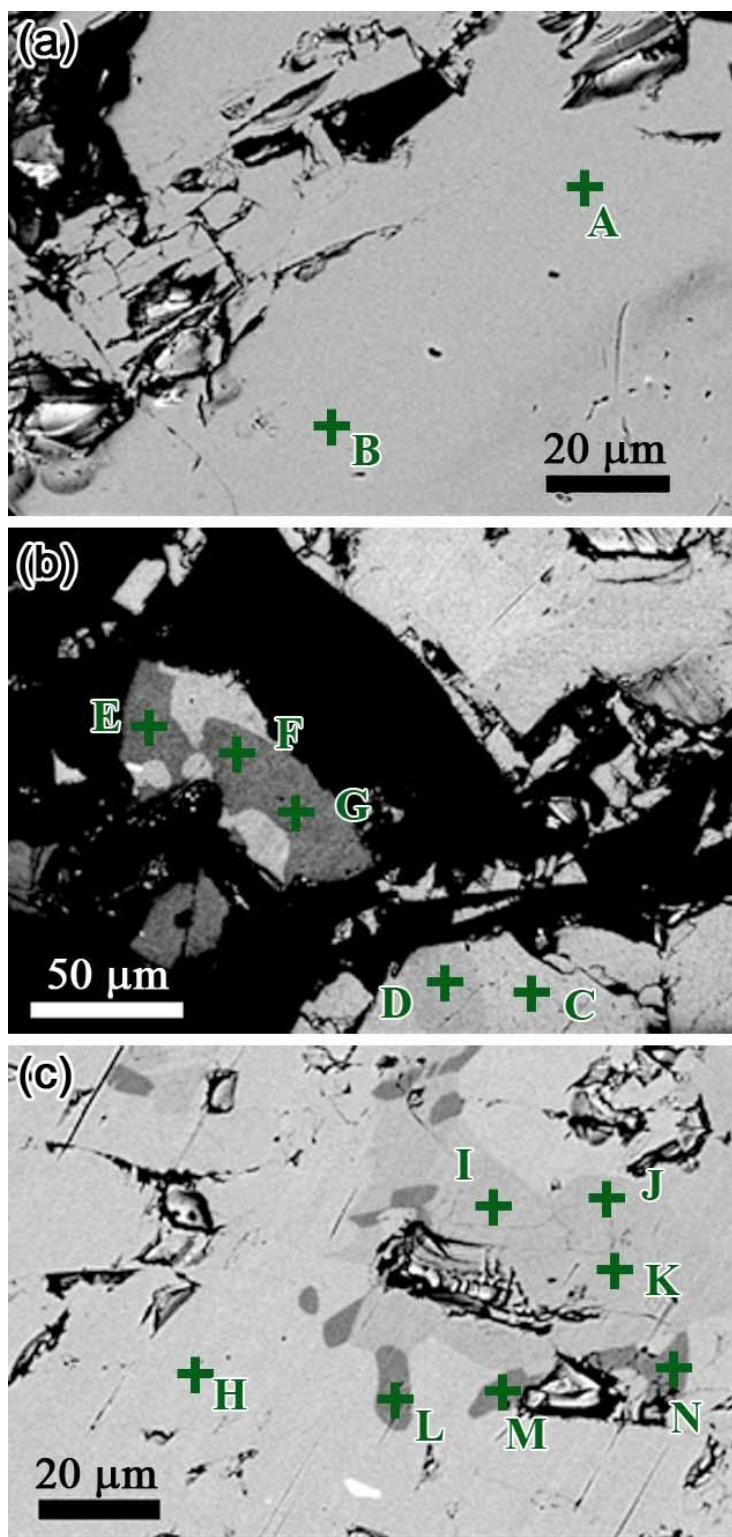


Fig.4-13 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金(a)、(b)と $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金(c)の反射電子像
 (a)領域が大部分を占め、(b)領域が局部的に存在。

Table 4-1 Fig.4-13 に示した各点の EDS 分析による元素比率と推定される構成相

Alloy	Analysis Point	Composition (at.%)				[B]/[A]	Phase
		Mg	Al	Ni	Nd		
Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5}	Fig. 2(a)-A	1.40	-	77.5	21.1	3.44	A ₂ B ₇
	Fig. 2(a)-B	1.43	-	77.8	20.8	3.49	A ₂ B ₇
	Fig. 2(b)-C	1.44	-	77.5	21.0	3.45	A ₂ B ₇
	Fig. 2(b)-D	0.86	-	79.4	19.8	3.85	A ₅ B ₁₉
	Fig. 2(b)-E	0.00	-	82.3	17.7	4.64	AB ₅
	Fig. 2(b)-F	0.30	-	82.3	17.4	4.64	AB ₅
	Fig. 2(b)-G	0.09	-	82.4	17.5	4.69	AB ₅
Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2}	Fig. 2(c)-H	1.39	3.58	73.7	21.3	3.41	A ₂ B ₇
	Fig. 2(C)-I	1.16	4.29	74.2	20.4	3.64	A ₅ B ₁₉
	Fig. 2(c)-J	0.82	4.52	74.5	20.1	3.78	A ₅ B ₁₉
	Fig. 2(c)-K	1.32	3.98	74.4	20.3	3.62	A ₅ B ₁₉
	Fig. 2(c)-L	0.16	7.43	74.8	17.6	4.62	AB ₅
	Fig. 2(c)-M	0.35	7.38	74.6	17.7	4.55	AB ₅
	Fig. 2(c)-N	0.00	7.52	75.0	17.5	4.72	AB ₅

XRD プロファイルや SEM-EDS の結果に基づき、RIETAN-FP を用いて、リートベルト解析を実施した。結果を Table 4-2 に示す。また、リートベルト解析結果に基づく XRD パターンと測定した XRD パターンの差分を計算した結果を Fig.4-13 に、また Fig.4-15 に Ce₂Ni₇ 型構造を持つ主相内の各原子位置を示す。リートベルト法の解析により、各構成相の質量分率を算出するとともに、主相の A₂B₇(2H) について、格子定数や各 A、B サイトの原子の占有率を計算した。S 値は、 $S = Rwp/Re$ により定義される goodness-of-fit で Rwp と Re は以下の式で定義される。

$$Rwp = (\sum i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 / \sum i w_i (y_i(\text{obs}))^2)^{1/2}$$

$$Re = [(N-P) / \sum w_i (y_i(\text{obs})^2)^{1/2}]$$

ここで w_i は統計的重み、 $y_i(\text{obs})$ 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ーの数である。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 of S 値は 2.74 と 2.81 と高めであるが、Fig.4-14 の解析結果と実測データの差は小さく、十分に議論できるレベルと考える。リートベルト解析の結果は以下のようにまとめられる。

・ $A_2B_7(2H)$ 相の質量分率は $Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 合金で 92.3%と $Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5}$ 合金で 87.5%と SEM の反射電子像から観察された結果は、90%で $Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ の方が副相が少ない結果となっていることから、ほぼ一致していることを確認した。 AB_5 相は非常に少なく、多い $Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 合金でも 2%程度であった。

・ $A_2B_7(2H)$ の格子定数を計算した結果、Al 置換により a 軸及び c 軸とも長くなることを確認した。各ユニットレイヤーの c 軸長を見てみると、 AB_2 ユニットはほとんど差がないのに対し、 AB_5 ユニットのものは長くなっていた。また Al 原子は AB_5 ユニット間の Ni サイトを優先的に占有していることがわかった。これらの結果から AB_5 ユニットの c 軸長の変化は Al 置換の効果によるものといえる。また Mg は AB_2 ユニット内の B サイトを優先的に占有しており、Denys らが報告している結果と同様の結果であった[20]。

Table 4-2 リートベルト解析結果

Alloy Composition			$Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5}$		$Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2}$	
		Rwp	5.12		4.94	
		Re	1.87		1.76	
		S	2.74		2.81	
		A2B7_2H	87.5%		92.3%	
		A5B19_2H	4.6%		-	
Weight(%)		A5B19_3R	7.5%		5.7%	
		AB5	0.4%		2.0%	
	lattice	a-axis	0.4994		0.5007	
	parameter	c-axis	2.4309		2.4405	
A2B7_2H Phase	(nm)	AB_2 c-axis	0.4162		0.4165	
		AB_5 c-axis	0.3996		0.4019	
	Cell Volume (nm ³)	Total	0.5251		0.5299	
		AB_2 unit	0.0899		0.0904	
		AB_5 unit	0.0863		0.0873	
	Occupied element	A element	Nd	Mg	Nd	Mg
		RE1	80.3%	19.7%	80.5%	19.5%
		RE2	99.8%	0.2%	100.0%	0.0%
		B element	Ni	-	Ni	Al
		Ni1	100.0%	-	95.9%	4.1%
		Ni2	100.0%	-	80.8%	19.3%
		Ni3	100.0%	-	99.9%	0.1%
		Ni4	100.0%	-	94.9%	5.1%
		Ni5	100.0%	-	100.0%	0.0%

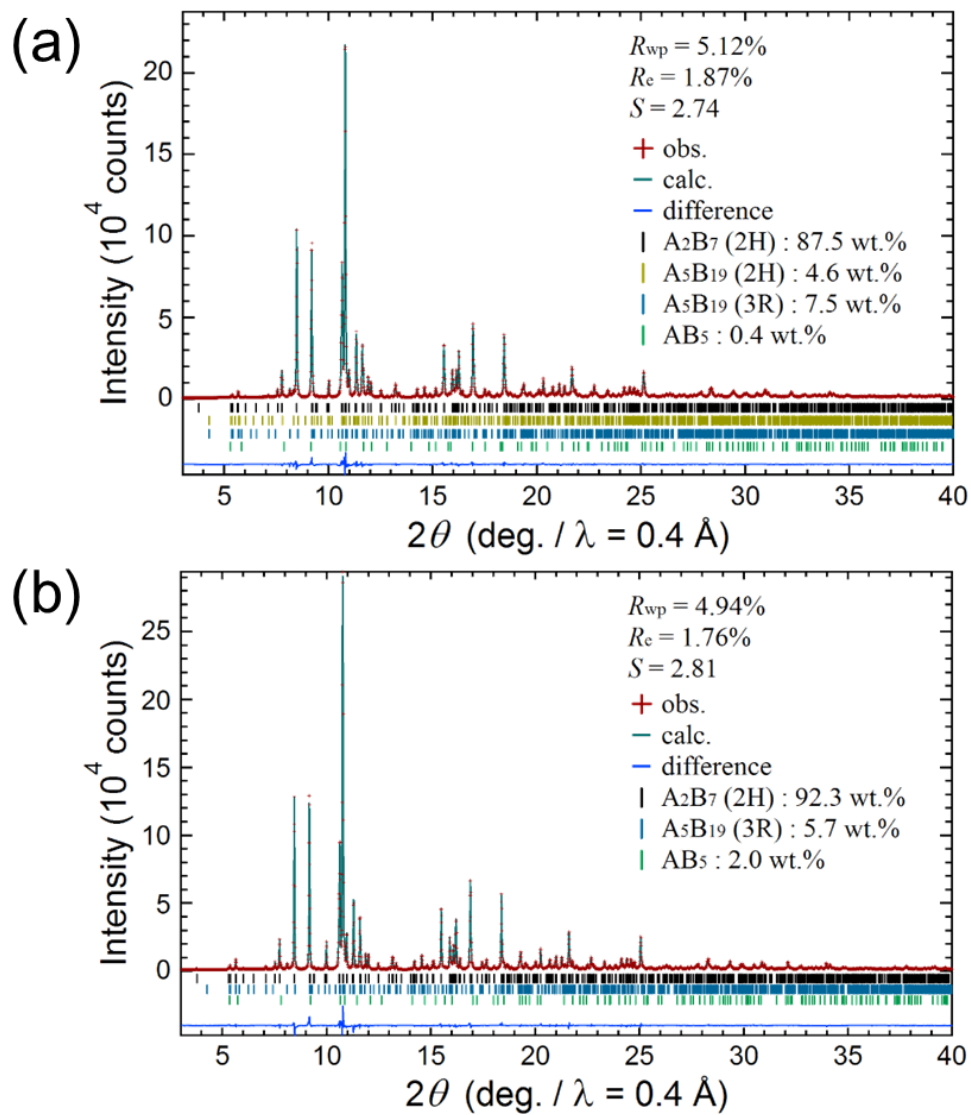


Fig.4-14 リートベルト解析結果とXRDパターンとの比較図

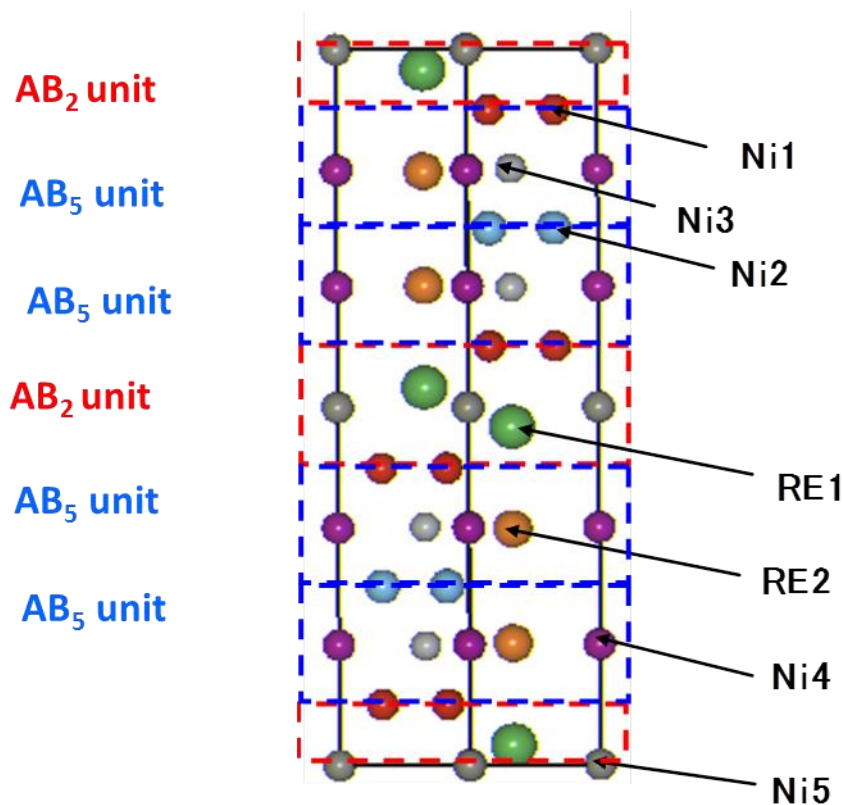


Fig.4-15 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7(\text{A}_2\text{B}_7 \cdot 2\text{H})$ 結晶構造元素占有位置

○水素吸蔵放出特性

これらの水素吸蔵合金の水素吸蔵放出特性について、4-2と同様に 80°C での PCT サイクルを 30 サイクルまで繰り返した時の吸蔵量の変化を測定した。Fig.4-15 に 1 サイクル目と 30 サイクル目の水素吸蔵放出時のカーブを Table4-3 に水素吸蔵量の変化を示す。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金は平衡圧が高い影響もあり、この条件では吸蔵量が $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金に比べて小さい結果となった。しかし 30 サイクルを繰り返した結果では、水素の吸蔵量が小さいにも関わらず、30 サイクル後の $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金の容量維持率が 64%と $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金の 88%と大幅に劣っていた。

$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金の1サイクル目は 2 つのプラトーが確認されたが、サイクルにより 2 つのプラトーが消え、PCT カーブのプラトーがなくなり、傾きが急になる結果となっており、結晶構造が変化している可能性がある形状になっていた。

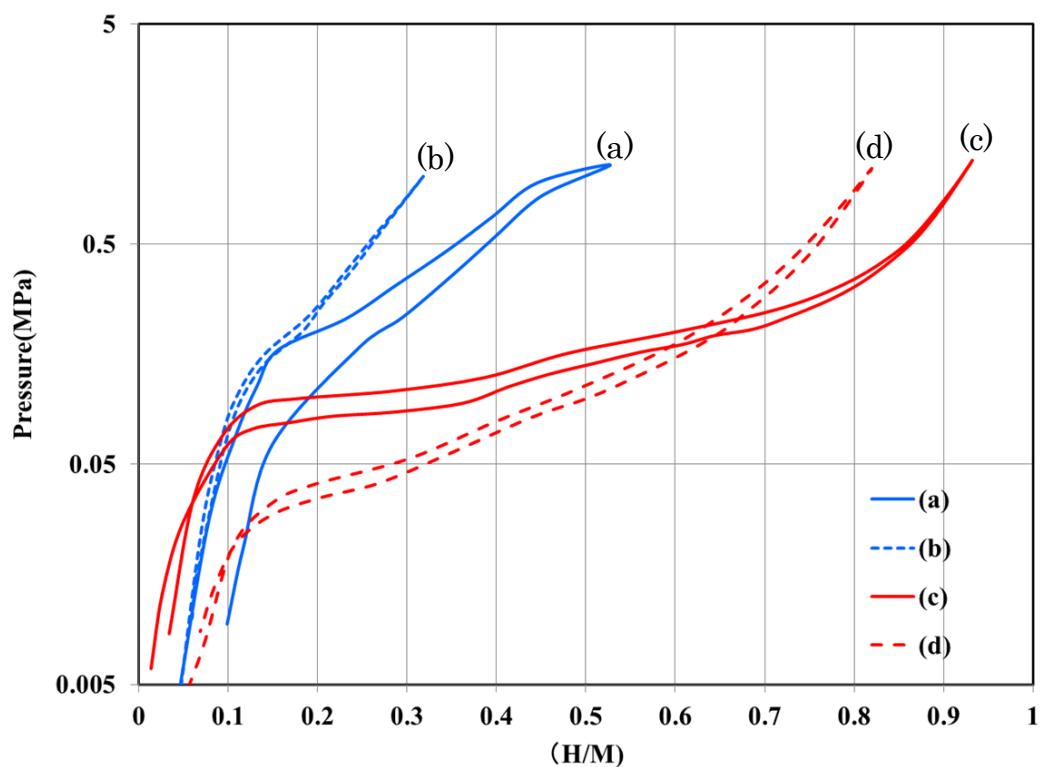


Fig.4-16 1 サイクル目と30 サイクル目の PCT カーブの比較

$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金(a:1 サイクル目、b:30 サイクル目)

$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金(c:1 サイクル目、d:30 サイクル目)

Table 4-3 PCT サイクル時の水素吸蔵量の変化

Alloy composition /Cycle number	1	3	10	30
$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ (H/M)	0.488	0.382	0.348	0.316
VS 1cycle	100.0%	78.3%	71.3%	64.8%
$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ (H/M)	0.919	0.885	0.863	0.811
VS 1cycle	100.0%	96.3%	93.9%	88.2%

○水素吸蔵放出(PCT)サイクル後の劣化挙動調査

PCT サイクル後の劣化状態を確認するため、1,2,30 サイクル後の水素吸蔵合金について放射光粉末 XRD の測定を行った。Fig.4-17 に XRD パターンを示す。

$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金の 30 サイクル後は、バックグランドが大きく上がり結晶格子が大きく乱れていることを示唆する結果が得られ、サイクル数の増加につれてその傾向が増加する傾向が認められた。ピークのシフトを確認するために(107)と(110)ピークの領域を拡大したものをFig.4-18に示す。(107)ピークは2つの合金ともサイクルするに従い低角側にシフトしたのに対し、(110)ピークはほとんどシフトせず、(c)においてのみピーク強度の低下と新しいピークの発現が確認された。これに対して $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金はバックグランドの上昇もなくピーク形状もほぼ変化がないが、一部のピークでシフトが確認された。

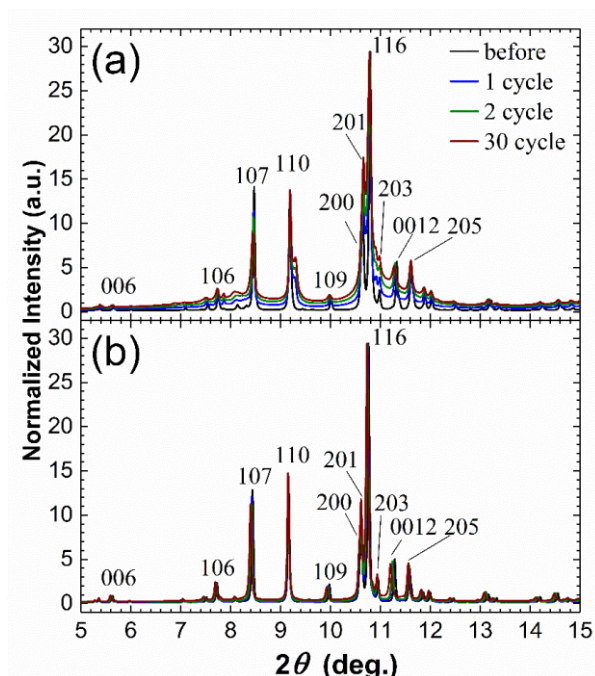


Fig.4-17 PCT サイクル中の水素吸蔵合金の結晶構造変化

(a) $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ (b) $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$

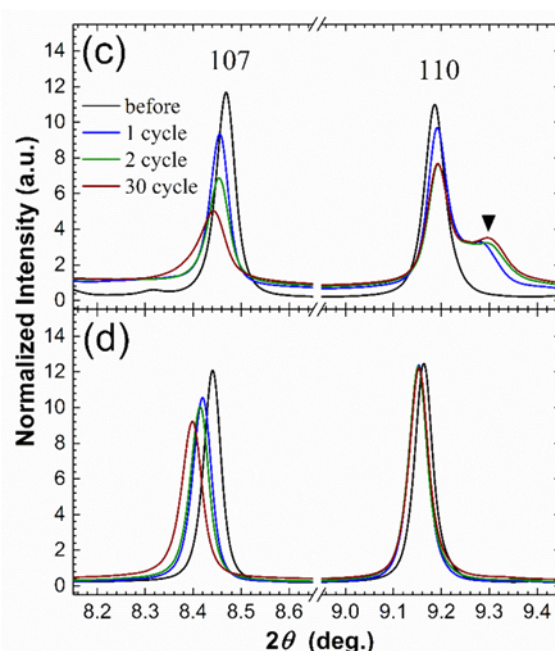


Fig.4-18 PCT サイクル中の水素吸蔵合金の結晶構造変化(107)、(110)の拡大

(c) $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ (d) $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 、

(107)、(0012)、(220)の各ピークについてピークシフト量と積分強度を計算した結果をFig.4-19に示す。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金と $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金で大きく挙動が異なり、 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金はピーク積分強度が大きく低下しているのに対し、 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金は $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金より積分強度が小さいが、c 軸成分を含むピークにおいて顕著なシフトが観察された。c 軸成分を含まない (220)ピークは2つの合金ともピークシフト量が小さいことから、c 軸方向に異方的に格子が膨張していることが分かる。PCT 前と PCT30 サイク

ル後の水素吸蔵合金について、Reitan FP を用いてリートベルト解析を実施した結果を Table4-4 に示す。Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金は、c 軸方向に膨張しており、特に AB₂ ユニットの c 軸方向への膨張が AB₅ ユニットより大きいことを確認した。しかし c 軸方向への膨張量は 1%程度と非常に小さかった。

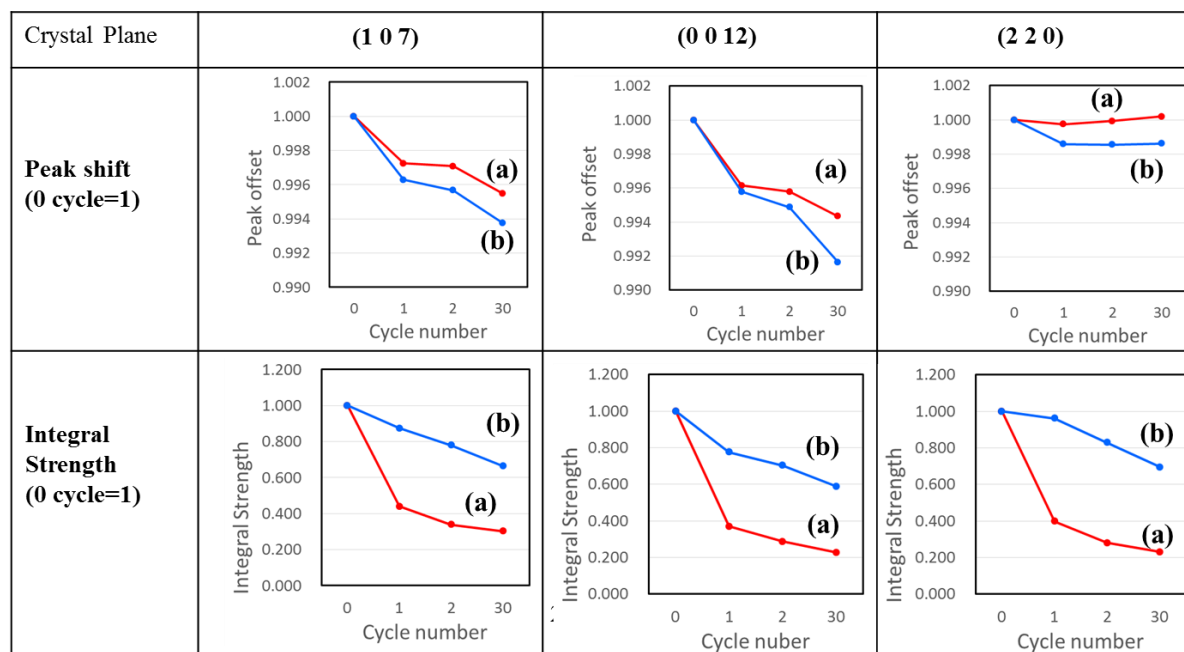


Fig.4-19 PCT サイクル中の各ピークの挙動

(a) Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} Alloy (b) Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} Alloy

Table 4-4 PCT サイクル前後の結晶格子の変化

Compound	Before PCT cycles (Raw materials)			After PCT 30 cycles	
	Nd _{1.0} Ni _{3.5} [22]	Nd _{0.9} Mg _{0.1} N i _{3.5}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} N i _{3.3} Al _{0.2}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2}
<i>a</i> (Å)	5.001	4.9945	5.0071	4.9905	5.0114(0)
<i>c</i> (Å)	24.437	24.3091	24.4047	24.4364	24.5910(38)
<i>V</i> (Å ³)	529.288	525.215	529.879	527.044	534.831(11)
<i>d</i> _{AB2} (length of AB ₂ unit along <i>c</i> axis) (Å)	4.2374	4.1622	4.1649	4.1776	4.2074
<i>d</i> _{AB5} (length of AB ₅ unit along <i>c</i> axis) (Å)	3.9906	3.9962	4.0187	4.0203	4.0441
<i>V</i> _{AB2} (Å ³)	91.779	89.915	90.429	90.103	91.507
<i>V</i> _{AB5} (average) (Å ³)	86.433	86.329	87.255	86.710	87.955
<i>V</i> _{AB2} / <i>V</i> _{AB5}	1.062	1.042	1.036	1.039	1.040

Compound	Before PCT cycles (Raw materials)			After PCT 30 cycles	
	Nd _{1.0} Ni _{3.5} [22]	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5}	Nd _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2}
D $a/a(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	—	—	—	—
D $c/c(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	-0.52	-0.13	—	—
D $V/V(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	-0.77	0.11	—	—
D $d_{\text{AB}_2}/d_{\text{AB}_2}(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	-1.77	-1.71	—	—
D $d_{\text{AB}_5}/d_{\text{AB}_5}(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	0.14	0.71	—	—
D $V_{\text{AB}_2}/V_{\text{AB}_2}(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	-2.03	-1.47	—	—
D $V_{\text{AB}_5}/V_{\text{AB}_5}(\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5})$	—	-0.12	0.95	—	—
Lattice expansion induced by hydrogen absorption/desorption (%)					
D $a(\text{After})/a(\text{Before})$	—	—	—	-0.08	0.08
D $c(\text{After})/c(\text{Before})$	—	—	—	0.52	0.76
D $V(\text{After})/V(\text{Before})$	—	—	—	0.35	0.93
D $d_{\text{AB}_2}(\text{After})/d_{\text{AB}_2}(\text{Before})$	—	—	—	0.37	1.02
D $d_{\text{AB}_5}(\text{After})/d_{\text{AB}_5}(\text{Before})$	—	—	—	0.60	0.63
D $V_{\text{AB}_2}(\text{After})/V_{\text{AB}_2}(\text{Before})$	—	—	—	0.21	1.19
D $V_{\text{AB}_5}(\text{After})/V_{\text{AB}_5}(\text{Before})$	—	—	—	0.44	0.80

PCT30 サイクル後の水素吸蔵合金について STEM 像で合金の結晶構造の変化を確認した。Fig.4-20 に 30 サイクル後の Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} 合金表面の STEM 像とその FFT 図形を示す。30 サイクル後の合金表面近傍領域では、結晶構造が大きく乱れ、アモルファス化しており、そのようなアモルファス領域の形成が内部まで進行していた。これは、Fig.4-17 で示した XRD のバックグランドが上昇している結果と一致しているものと考えられる。この挙動は、La₂Ni₇ 相が水素吸蔵放出後にアモルファス化するという過去の報告例とも一致している[21]。

一方、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金では、Fig.4-21 に示すように合金表面近傍に明るさの異なる 2 種類の領域、すなわち Dark 領域と Bright 領域がストライプ状に存在していた。更にサイクルが 15 サイクル、30 サイクルと進行するにつれてストライプ状の領域が内部まで進行し、特に Dark 領域が広がっているのが分かる。ストライプ状の領域の元素比率を測定した結果、Ni:Nd:Al:Mg=73:22:3.7:1.7(重量比)とほぼ一定で変化はなかった。このことから Dark 領域の形成は、元素比率の差によるものではなく、結晶性が乱れたことが原因と考え、原子尺度での構造を HAADF 観察により確認した。その結果を Fig.4-22 に示す。Fig.4-22(c)の Bright 領域を拡大した(e)および(g)は、水素吸蔵前の合金状態と同じ、Ce₂Ni₇ 型構造を維持しており、結晶構造の乱れは確認されなかった。一方 Dark 領域(d)は、局部的に結晶構造が乱れて黒くなっている領域が存在することを確認した。この領域を更に拡大した(f)では AB₂ ユニットの c 軸方向に膨張しているのを確認した。このように Al を置換した Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金の劣化は、Nd_{0.9}Mg_{0.1}Ni_{3.5} 合金のようにアモルファス化領域の発達によるものではなく、AB₂ ユニットの c 軸方向への膨張が局部的に発生することと関連しており、Al 置換により水素吸蔵放出時の劣化機構が大きくことなっているものと考えられる。

$\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金の劣化領域が合金粒子表面で局部的に発生した結果、リートベルト解析により合金全体の平均値として求めた c 軸方向への膨張が 1%程度の増加という数値になったと考えられる。

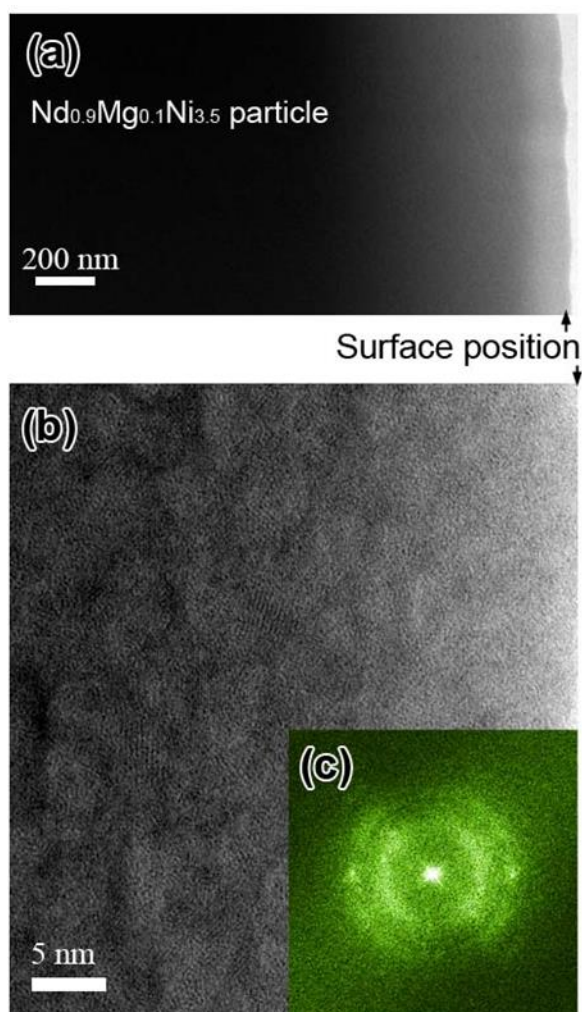


Fig.4-20 PCT30 サイクル後の $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金の表面層の STEM 像とその拡大図と回折像

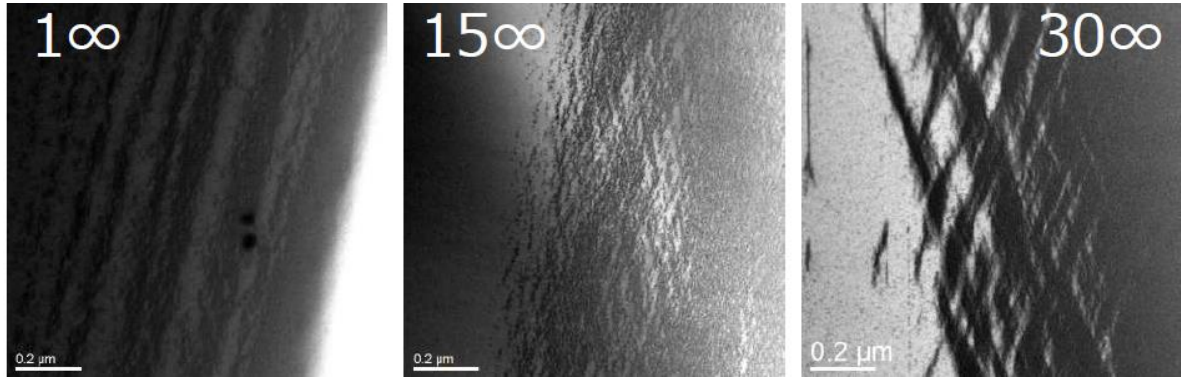


Fig.4-21 PCT1,15,30 サイクル後の $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{0.1}$ 合金の表面層の STEM 像

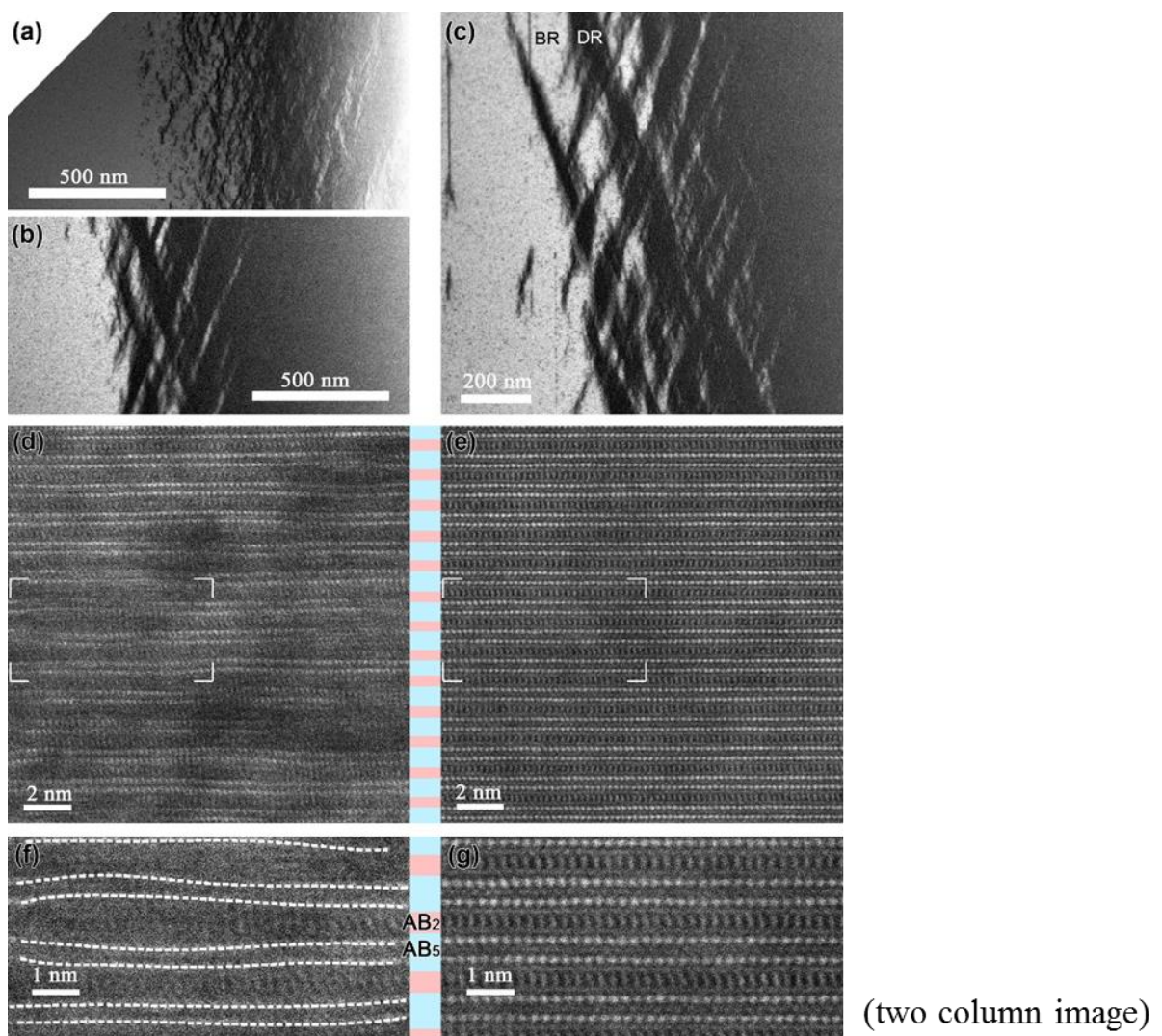


Fig.4-22 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金の(a)15 サイクル後と(b) 30 サイクル後の STEM 像(c) サイクル後の拡大図(d)(c)の黒い部分の拡大図(e)(c)の白い部分の拡大図、(f)(d)の拡大図(g) (e)の拡大図

4. 3. 3 考察

① Al 置換による結晶構造への影響

・Al 有及び Al なし合金についてリートベルト解析した結果、Al は AB_5 ユニットに多く占有し、Mg は AB_2 ユニットに占有していることが分かった。Fig.4-23 に Mg と Al が置換した時の結晶構造のモデルを示す。

Mg については、Mg が AB_2 ユニットの希土類元素を一部、置換することで AB_2 ユニットが小さくなり、高容量な水素吸蔵合金が実現できたとする Deny らの報告結果[21]と同様の結果が得られた。これは Mg が $1.60 \text{ \AA}$ と Nd の $1.82 \text{ \AA}$ 等の希土類元素に比べて原子半径が小さいため、 AB_2 ユニット中の A(Nd)サイトを Mg が優先的に占有することでユニットの体積を小さくしているものと考えられる。一方、Al は AB_5 ユニット間の境界部の B サイトに多く存在しており、 AB_5 ユニットの境界部を拡大する作用がある。これは Al の原子半径が $1.43 \text{ \AA}$ と Ni の原子半径 $1.25 \text{ \AA}$ より大きいこと点から理解することができ、結果として水素吸蔵放出時の平衡圧を下げる点も以前の AB_5 合金の知見とも一致している。

つまり Mg が AB_2 ユニット中の A サイトを優先的に占有することによる AB_2 ユニットの縮小と、Al が AB_5 ユニット中の B(Ni)サイトを優先的に置換することによる AB_5 ユニットの膨張により、量ユニット間のミスマッチが解消された結果、安定した水素吸蔵放出が可能になったと考えることができる。

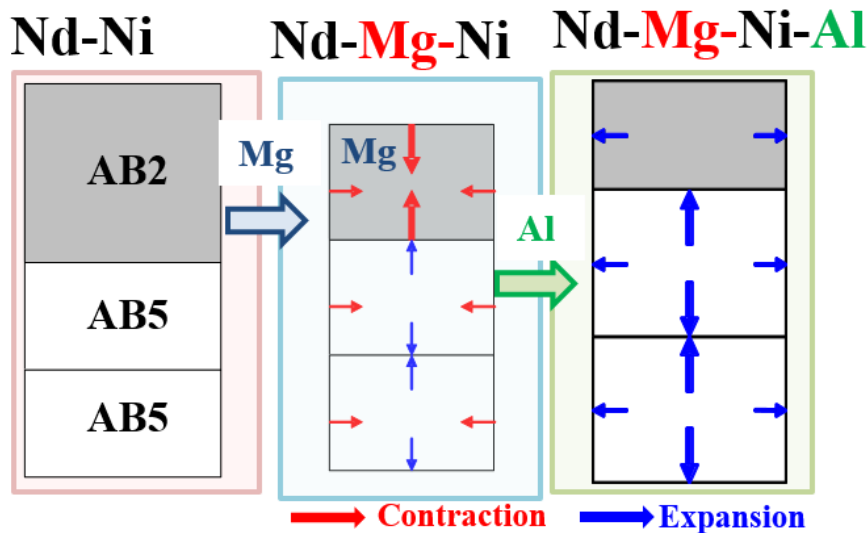


Fig.4-23 RE (Nd)-Mg-Ni 合金における Mg と Al による格子の変化

② Al 有無による水素吸蔵放出サイクル時の劣化挙動

Al を含まない $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金では表面から深い領域まで合金劣化が進み、著しく結晶構造が乱れていた。岩瀬らにより同じ結晶構造を持つ $\text{Nd}_{1.0}\text{Ni}_{3.5}$ 合金が、水素化した状態では、合金全体で大きく結晶構造が乱れるという報告がなされているのに対し [22]、 $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ 合金の水素吸蔵放出サイクル後の合金表面は同様の構造の乱れが観察されるが、合金内部の結晶構造の乱れはほとんどなく結晶構造を維持していた。この差は Deny らの報告 [21] のように Mg で Nd の一部を置換したことで、Fig.4-23 に示すように AB_2 ユニットと AB_5 ユニットの格子体積近くなった結果、水素吸放出が安定化したことと関連しているものと考えられる。更に Ni の一部を Al で置換した場合、ユニット間の格子のミスマッチがさらに小さくなったことで、 80°C での PCT サイクルを繰り返しても結晶構造の乱れが小さく、水素吸蔵放出反応の可逆性がさらに向上したと考えられる。Al 置換した合金では、局部的に AB_2 ユニットが c 軸方向に伸びるような結晶の乱れが観察されているが、更なるサイクル寿命の改善には、 AB_2 ユニットの水素吸蔵放出が安定化されるような格子体積の適正化が必要であると考えられる。

4. 4 結語

RE-Mg-Ni 系合金の Ni の一部を Al で置換することにより、RE-Mg-Ni 系合金のサイクル寿命が大きく伸びる原因を調査した結果、以下のことが明らかになった。

① Al 置換による主相の結晶構造 (Ce_2Ni_7 型構造) への影響

- Ni の一部を Al に置換した場合、Al が AB_5 ユニット中の B サイトを優先的に占有することで AB_5 ユニットの体積を大きくし、これにより AB_2 ユニットとの格子体積の差が小さくなった結果、水素吸蔵放出に伴う結晶構造の乱れた領域の発達を抑制し、安定な水素吸蔵放出が可能になった。また、Mg は AB_2 ユニット中の A サイトを優先的に占有することで AB_2 ユニットの体積を小さくしており、Al 置換と同様の効果をもたらしている。

- 水素吸蔵放出に伴う劣化層については、Al を含まない合金では表面から深い範囲まで劣化層が広がっているのに対して、Al 置換合金では、劣化層が表面近傍に局所的に生成していることを明らかにした。

- AB_5 合金等で報告されているように水素吸蔵合金中の Al が溶解して合金表面に Al 化合物が析出して保護膜として作用し、水素吸蔵合金の酸化を防止できていることを明らかにした。

② Al 置換量の影響

•Al 置換量を変化させた場合、主相の結晶構造は Ce_2Ni_7 型構造のまま変化しないが、副相の相構成が変化する。Al 置換量が多くなると Mg 量を多く含む AB_2 相と Al 量が多い AB_5 相が生成する。これは Al 量が、 Ce_2Ni_7 型構造の固溶限界以上に添加すると Ce_2Ni_7 型構造の AB_5 ユニットと AB_2 ユニットが分離し、 AB_5 構造と AB_2 構造を取ると考えられる。この結果は、①の Mg は AB_2 ユニートを占有し、Al は AB_5 ユニートに多く占有している結果とも一致している。

• Ce_2Ni_7 型構造の Al 固溶限界量は、結晶格子サイズの影響を受けるため、水素吸蔵合金の希土類元素の種類や Ni 量でも変化し、 $(\text{La-Pr-Nd})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ 合金が Al 量 0.10-0.13 で均質であるのに対して、Nd が 100%の $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ は Al 量が 0.2 と多いにも関わらず主相が約 90%を示している点からも分かる。

•Al 量が増加し、合金中に AB_5 相や AB_2 相等の他の相が生成すると水素吸蔵時の膨張度が異なるため、水素吸蔵放出を繰り返すと割れやすくなり $\text{RE}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.3-x}\text{Al}_x$ では Al 量が 0.15 以上で微粉化が進む。一方で Al は第 2 章の結果でも分かるように電解液防食効果を有しているため、電池内での合金酸化を抑制し、Al 量が多いほど、効果が高くなるため、合金の微粉化挙動と、合金の防食性、水素吸蔵合金の安定性から Al が 0.17 で合金の酸化が最も小さく、耐食性が高く、電池寿命が向上したと考えられる。

このように水素吸蔵合金で Al 置換量のように合金の成分(組成)を最適化する際には、結晶構造の解析で全体的な相構成の挙動を確認することも重要であるが、電池で使用する場合は、アルカリ水溶液での耐食性等の他の要因でも効果が変わるため、実際に電極を作製し、電池特性評価をする必要がある。

4.5 参考文献

- [1] Percheron-Guégan F, Lartigue C, Achard J.C, Germi A, Tasset F, Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides). *Journal Less-Common Metals* Vol.74, p.1-12(1991).
- [2] Meli F, Schlapbach L, Surface analysis of AB_5 -type electrodes. *Journal Less-Common Metals* Vol.172-174, p.1252-1259(1991).
- [3] Ikawa K, Horiba T, Ogura T, Nomura Y, Method of Surface Treatments on MmNi_5 -based Hydrogen Storage Alloys and Their Electrochemical Characteristics. *Denki kagaku* Vol.62, p.822-829(1994)
- [4] Liu Y, Pan H, Gao M, Miao H, Lei Y, Wang Q. Function of Al on the cycling behavior of the La-Mg-Ni-Co-type alloy electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 33, p.124-133(2008).
- [5] Miao H, Liu Y, Lin Y, Zhu D, Jiang L, Pan H. A study on the microstructures and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45-x}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}(x=0.00-0.20)$ hydrogen storage electrode alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 33, p.134-140(2008).
- [6] Liu Y, Xu L, Jiang W, Li G, Wei W, Guo J. Effect of substituting Al for Co on the hydrogen-storage performance of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.6}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5-x}$ ($x = 0.0-0.3$) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol.342, p.986-2991(2009)
- [7] Cheng L, Wang Y, Wang R, Pu Z, Zhang X, He D. Microstructure and electrochemical investigations of $\text{La}_{0.76-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.24}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.245}\text{Al}_{0.105}$ ($x[0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4]$) hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol.34, p.8073-8078(2009)
- [8] Zhao Y, Gao M, Liu Y, Huang L, Pan H. The correlative effects of Al and Co on the structure and electrochemical properties of a La-Mg-Ni-based hydrogen storage electrode alloy. *Journal of Alloys and Compounds* Vol.496, p.454-461 (2010)
- [9] Shang G, Han S, Hao J, Liu Y, Zhu X, Li Y, Xie D. Study on self-discharge property of $\text{Nd}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.10+x}\text{Al}_{0.20}$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) hydrogen storage alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol.493, p.573-576(2010)
- [10] Liu Y, Cao Y, Huang L, Gao M, Pan H. Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol.509, p.675-686(2011).
- [11] Liu J, Han S, Li Y, Yang S, Zhang L, Zhao Y. Effect of Al incorporation on the degradation in discharge capacity and electrochemical kinetics of La-Mg-Ni-based alloys

- with A_2B_7 -type super-stacking structure. *Journal of Alloys and Compounds* Vol.619, p.778-787(2015).
- [12] Young K, Ouchi T, Wang L, Wong DF. Wong. The effects of Al substitution on the phase abundance, structure and electrochemical performance of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5-x}Al_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) alloys. *Journal of Power Sources* Vol.279, p.172-179 (2015)
- [13] Zhiqiang L, Wenqi P, Shuying F, Wenlou W, Ningyan W, Jin G. Study on the hydrogen storage and electrochemical properties of $Mm_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_{0.2}Al_x$ ($x = 0.0-0.4$) alloys. *Journal of Alloys and Compounds* Vol.623, p.311-316 (2015)
- [14] Zhou W, Zhu D, Wang Q, Wu C, Ma Z, Wu Y, Chen Y. Effects of Al content on the electrochemical properties of $La_{0.78}Ce_{0.22}Ni_{3.95-x}Co_{0.65}Mn_{0.3}Si_{0.1}Al_x$ alloys at 20–80 °C, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol.40, p.10200-10210(2015).
- [15] F. Izumi and K. Momma, Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction, *Solid State Phenomena* Vol.130, p.15-20(2007).
- [16] Nishibori E, Takata M, Kato K, Sakata M, Kubota Y, Aoyagi S, Kuroiwa Y, Yamakata M, Ikeda N. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A* Vol.467-468,p.1045(2001).
- [17] Pennycook SJ, Nellist PD. Impact of electron and scanning probe microscopy on materials research. Dordrecht: Kluwer (1999).
- [18] Watanabe K, Kikuchi Y, Yamazaki T, Asano E, Nakanishi N, Kotaka Y, Okunishi E, Hashimoto I. Lattice imaging in low-angle and high-angle bright-field scanning transmission electron microscopy. *Acta Cryst A*. Vol.60, p.591-597(2004).
- [19] Yamazaki T, Kotaka Y, Itani T, Yamazaki K, Kataoka Y. Detailed analysis of the silicon surface under low-energy oxygen bombardment at atomic resolution. *Phys Rev B* Vol.86, P.085438(2012).
- [20] Oesterreicher H, Clinton J, Bittner H. Hydrides of La Ni compounds. *Material Research Bulletin* Vol.11, p.1241-1247(1976).
- [21] Denys RV, Riabov AB, Yartys VA, Sato M, Delaplane RG. Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the $La_2Ni_7-H(D)_2$ system. *Journal of Solid State Chemistry* Vol.181, p.812-821(2008)
- [22] Iwase K, Mori K, Crystal structure and hydrogen storage property of Nd_2Ni_7 superlattice alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol38, p.5316-5321(2015)

第5章 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の Ce の影響について

5. 1 諸言

RE-Mg-Ni 系合金は、高容量かつ初期状態からの活性度が高く、耐食性も高い等、様々な優れた特長があるが、希土類成分として資源的に豊富で入手が容易なミッシュメタル (Mm) は、使用していない。その理由は、水素吸蔵合金の耐食性が大幅に低下し、電池でのサイクル寿命が短いという問題点にある。Mm に主要成分として含まれているのが Ce であり、採掘地によってバラツキがあるが、50%程度を占めている。Ce については、RE-Mg-Ni 系合金でもいくつか報告されており[1-4]、水素吸蔵合金の電気化学容量が小さい、電池でのサイクル寿命が短い等の問題がある。そこで Ce を含んだ RE-Mg-Ni 系合金の電気化学的特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、この原因について京都大学) 乾研究室と共同で結晶構造の視点から、相構成と水素吸蔵放出等の関係について調査を行った結果を報告する。

5. 2 実験方法

希土類元素中の Ce の影響を確認するために $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.22}$ 合金をベースに希土類元素(RE)中の La と Nd の一部を Ce に置換し、RE 中の Ce 量を 0,0.1,0.2,0.4 とした水素吸蔵合金を作製した。この章では便宜的に以下のように呼び、対応する合金組成は以下の通りである。

Ce0 合金 (Ce/RE=0) : $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$

Ce0.1 合金 (Ce/RE=0.1) : $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.45}\text{Ce}_{0.1})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$

Ce0.2 合金 (Ce/RE=0.2) : $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ce}_{0.2})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$

Ce0.4 合金 (Ce/RE=0.4) : $(\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.4})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$

水素吸蔵合金のサンプル作製及び 80°C PCT 測定は、第 2、4 章と同様に日本重化学工業株式会社にて実施した。水素吸蔵合金の電気化学測定及び電池での充放電試験も第 2 章と同様に実施した。

水素吸蔵合金の結晶構造解析は、XRD 測定や SEM 装置を用い第 2 章と同様に測定した。水素吸蔵放出後の劣化状態や SEM 等の分析解析については、共同研究者である京都大学) 乾研究室と共同で実施した。

5. 3 実験結果

5. 3. 1 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce/RE}=0-0.4)$ 合金の相構成

Ce を含んだ合金の結晶構造とその相構成を確認するために、粉末 XRD 測定と SEM 観察と組成分析 (EDS) を行った。まず Ce0 と Ce0.4 の水素吸蔵合金について BEI (反射電子) 像で相構成を確認した。結果を Fig.5-1 に示す。

BEI 像からは、3つのコントラスト像（明るい灰色、中間の灰色、暗い灰色）が観察された。これらの3つの相について代表点について EDS の点分析した結果を Table5-1 に示す。2つの水素吸蔵合金とも主相の明るい灰色の相は A_2B_7 相であり、中間の灰色の相は、 A_5B_{19} 相、暗い灰色相は、 AB_2 相であることを確認した。 AB_2 相は RE : Mg : Ni の比率が約 1:1:4 になっていた。希土類元素成分で見ると Ce が AB_2 相に存在しやすく、Nd, La の順になっていた。また A_2B_7 相や A_5B_{19} 相では、La と Nd が組成によらず、ほぼ 1:1 に存在しており、偏りは確認されなかった。

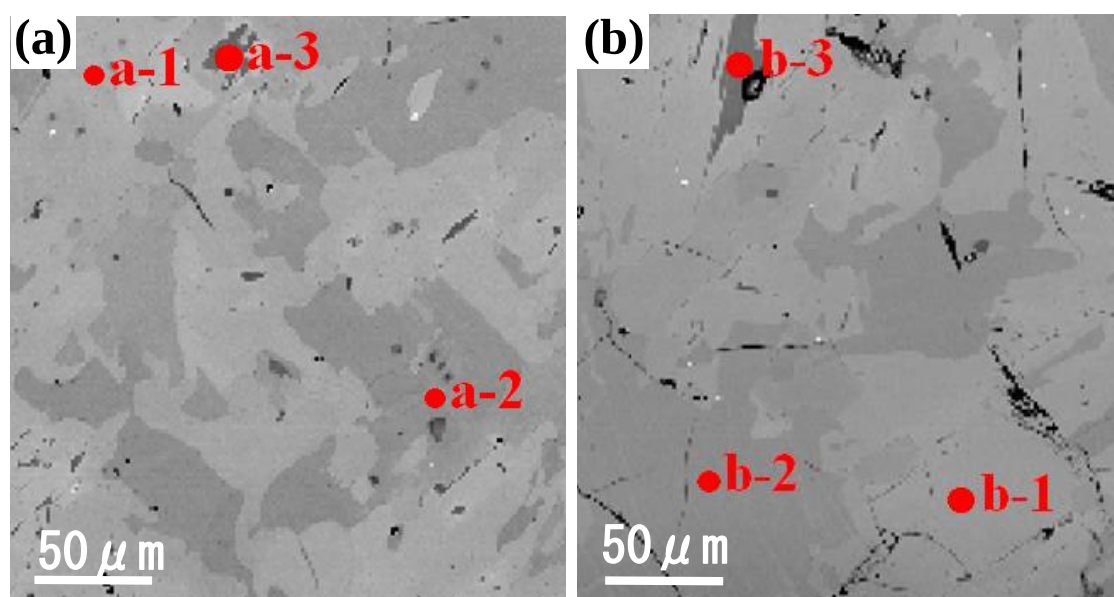


Fig. 5-1. (a)Ce0 合金と (b) Ce0.4 合金の BEI 像

A_2B_7 相(Light gray): a-1 and b-1; A_5B_{19} 相 (medium gray): a-2 and b-2;

AB_2 相 (dark gray): a-3 and b-3

Table 5-1. Fig. 5-1 で示した Ce0 と Ce0.4 合金の 3つの領域の EDS 分析結果。

体積分率は、Fig.5-5 の XRD パターンより計算した数値.

Alloy	Analysis Point	Composition (at. %)						B/A	Phase	Volume fraction
		La	Ce	Nd	Mg	Ni	Al			
Ce0	a-1	10.53	—	9.57	2.90	72.68	4.66	3.41	A_2B_7	71.0%
	a-2	9.20	—	9.57	2.65	73.87	4.76	3.67	A_5B_{19}	27.4%
	a-3	8.41	—	10.73	14.25	66.04	0.58	2.00	AB_2	1.6%
Ce0.4	b-1	5.77	7.74	5.45	3.34	73.49	4.21	3.48	A_2B_7	64.8%
	b-2	5.34	7.36	5.25	2.66	74.42	4.97	3.85	A_5B_{19}	28.9%
	b-3	3.84	8.94	4.64	14.48	67.53	0.57	2.14	AB_2	6.3%

Fig.5-2 に Ce0 合金と Ce0.4 合金の A_2B_7 相と AB_2 相の境界領域を拡大した BEI 像を示す。2つの合金とも AB_2 相の大きな塊と同様のコントラストの微細な線が一方向に配列しているのが観察される。EDS の組成分析の結果、主相結晶粒の内部に析出した板状の AB_2 相であった。Ce0.4 合金は、Ce0 合金と比較してより高密度の板状 AB_2 相の形成が見られた。(Fig.5-2(b))

次に Ce0, Ce0.1, Ce0.2, Ce0.4 合金の結晶構造を同定するために、粉末 XRD 測定を行った。XRD プロファイルを図 5-3 に示す。いずれの合金も第 2 章で解析した Ce_2Ni_7 型構造を持つ相が主相で、副相として Ce_5Co_{19} 型 A_5B_{19} 相と $(Ni+Al)/(Mg+RE)$ が約 2 の C15b 型 AB_2 相を確認した。XRD パターンでは、Ce0 合金の C15b 型 AB_2 相のピークは認められなかったが、Ce0.1, Ce0.2, Ce0.4 合金では観察されており、Ce を含むことにより C15b 型 AB_2 相が多くなっていることがわかる。また、 Ce_5Co_{19} 型 A_5B_{19} 相からのピーク強度には顕著な差は認められなかった。Ce0 合金と Ce0.4 の XRD パターンからリートベルト解析した結果を先ほどの EDS の結果の Table 5-1 に示す。リートベルト解析の結果より SEM-EDS の結果と同様に A_2B_7 相が 60% 以上の主相であることがあり、Ce0.4 合金は Ce0 合金よりも A_2B_7 相が少なく、 AB_2 相が多い結果となっており、SEM-EDS の結果とも一致していた。

これら 2 種類の試料の比較から、Ce 添加により、 AB_2 相の量が増加する傾向を示すことが明らかとなった。Ce 添加による AB_2 相の増加は、 A_2B_7 相と AB_2 相間の平衡が相対的に B-poor(Ni-poor)側にずれたことに対応していると考えられる。したがって、 AB_2 相の量を減少させるためには、Ni 量を増加させることが有効であると考えられる。

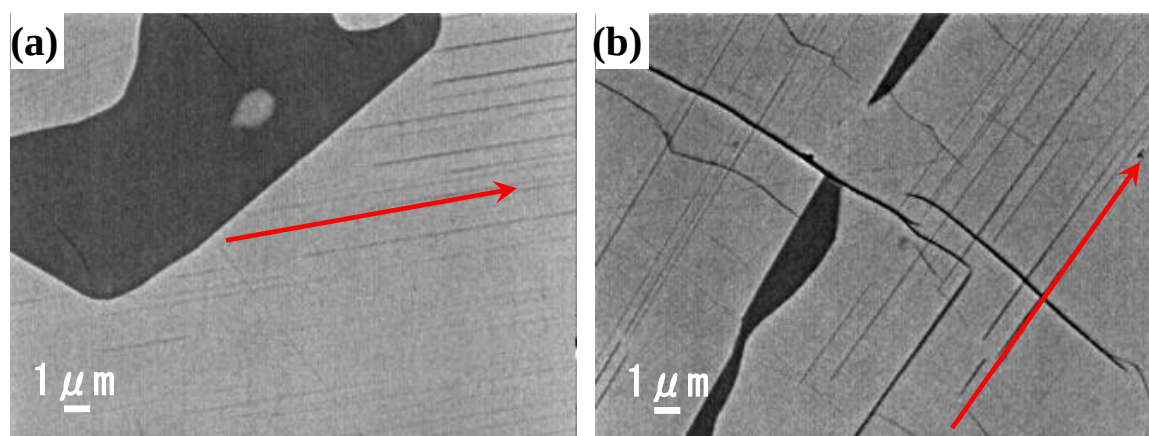


Fig. 5-2. A_2B_7 相と AB_2 相の境界領域での BEI 像の拡大図
(a) Ce0 合金 (b) Ce0.4 合金

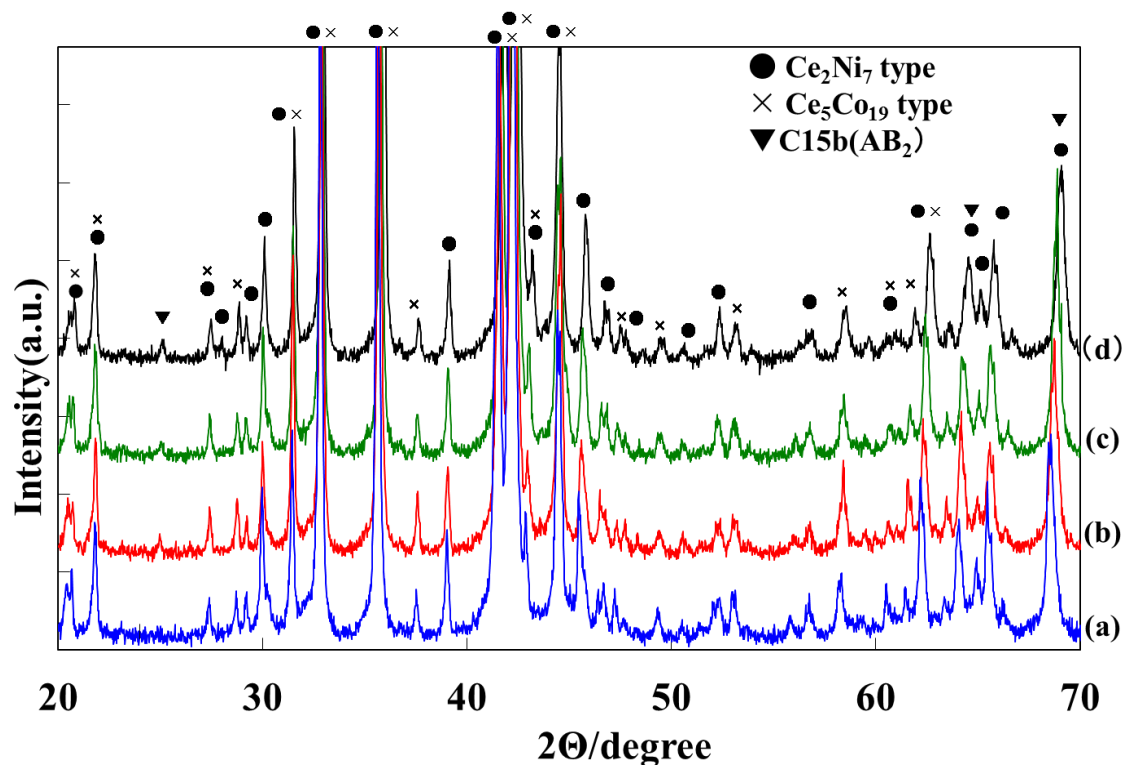


Fig.5-3 RE_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.1}Al_{0.2} 合金の XRD パターン (a) Ce/RE=0, (b) Ce/RE=0.1, (c) Ce/RE=0.2, (d) Ce/RE=0.4

次に主相の Ce₂Ni₇ 結晶構造の相の格子定数を計算した結果を Fig5-4 に示す。Ce 量が多いほど、a 軸長は減少し、c 軸長は、ほぼ変化しておらず、Ce を多く含むことでより縦長の結晶構造をとることが確認された。Ce の原子半径が 0.1825nm と La の 0.1879nm より小さいことを考えると、Ce 置換により格子定数が小さくなることは定性的に理解できる、一方で La-Ce-Mg-Ni の場合は、a 軸と c 軸の両方が縮むことが報告されている[5-7]。これは La に加えて Nd を置換しており Nd の原子半径は、0.1821nm と Ce に近いことが影響していることが考えられる。

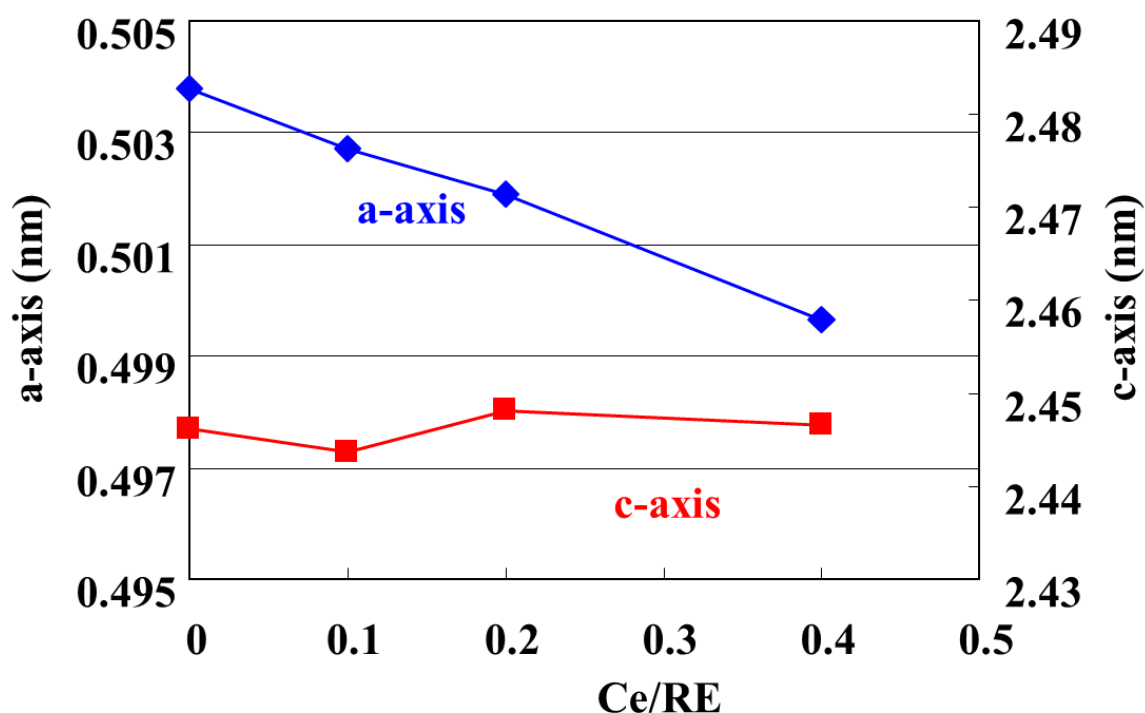


Fig.5-4 RE_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.1}Al_{0.2} 合金 (Ce/RE=0-0.4) の Ce₂Ni₇ 相の格子定数の変化

5. 3. 2 Ce0 合金と Ce0.4 合金の水素吸蔵放出特性

Fig.5-5 に Ce0 合金と Ce0.4 合金の PCT カーブを示す。Ce0.4 合金は、Ce0 合金に比べて、水素吸蔵量が低下し、PCT 線のプラト一部平衡圧が上昇している。また、Ce0.4 合金は、Ce0 合金に比べて吸蔵側と放出側の平衡圧の差（ヒステリシス）が大きくなっており、水素吸蔵放出時に大きな応力が発生し、格子歪みを発生していると考えられる[8-10]。この Ce0.4 合金にみられるヒステリシスの発生は、CaCu₅ 型合金で Ce がヒステリシスを大きくする現象とほぼ一致している[11-12]。

今回の 80℃測定で文献[12]と同じ方法（ $\Delta P = (P_a(\text{吸蔵}) - P_b(\text{放出})) / P_b$ ）で計算した値は、Ce/R=0.4 合金で 2.00 と文献[12]で示された La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_{5.0} 合金(25℃で 1.6)に比べて、更に大きくなっている。

Ce/R=0.4 合金を用いて PCT の 1 サイクル時の吸蔵後の合金について、割れ具合を 2 次電子(SEI)像と反射電子(BEI)像で観察した。(Fig.5-6) SEM 像や BEI 像から、AB₂ 相と主相の A₂B₇ 相の境界で亀裂が発生しているのが確認された。

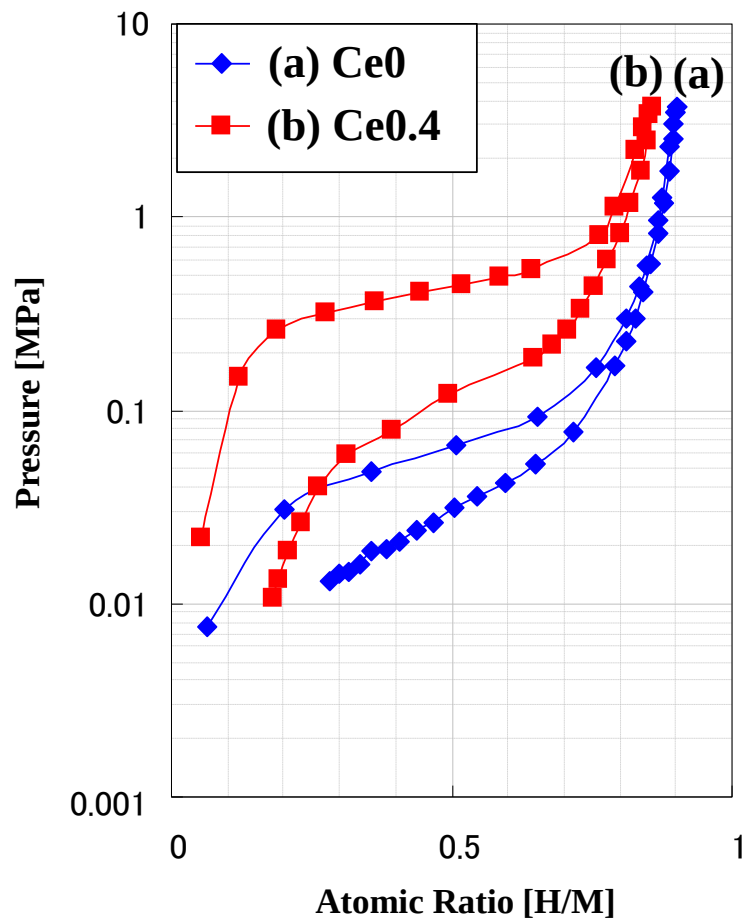


Fig. 5-5. 80°C 1 サイクル目の PCT カーブ ((a) Ce0 and (b) Ce0.4 合金)

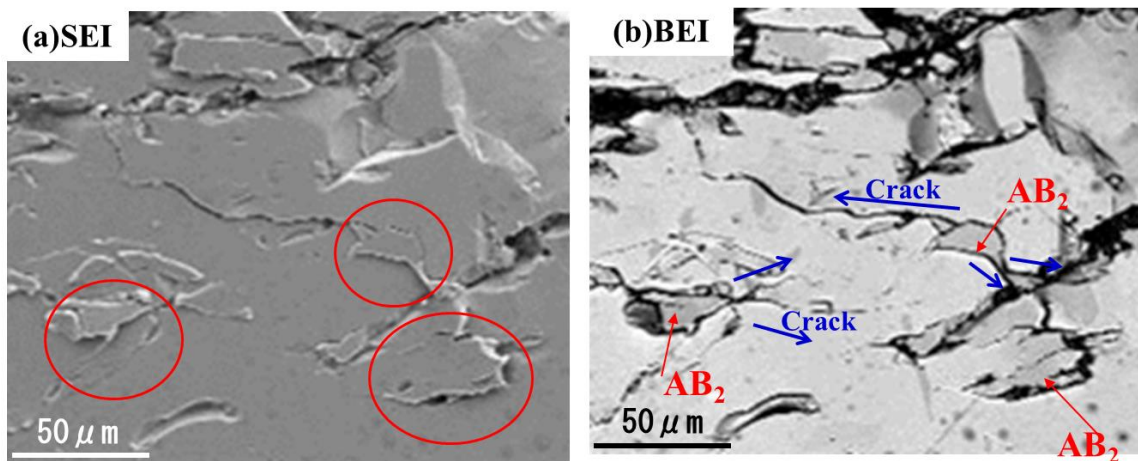


Fig.5-6 水素吸蔵放出を1サイクル時の Ce0.4 合金(a) SEI and (b) BEI 像.

(a)の赤円は、合金表面から AB₂ の塊が浮き出ている。

(b)の青線は、AB₂/A₂B₇ の境界領域から割れが生じているのが分かる。

5. 3. 3 RE_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.1}Al_{0.2}(Ce/RE=0-0.4)合金の電気化学容量測定

Fig.5-7 に Ce/RE=0,0.1,0.2,0.4 合金の電気化学容量の推移を Table5-2 に最大値、充放電を 25 回繰り返した時の容量と最大値からの容量維持率を示す。Ce/RE 量が多くなると、水素吸蔵合金の電気化学容量が低下し、例えば Ce/RE=0.4 合金は Ce/RE=0 合金に対して 20%も容量低下する。25 サイクルを繰り返した容量の最大値からの容量維持率は Ce/RE=0 合金は 96.9%に対して Ce/RE 量が増加するに従い、95.1, 91.6, 87.6%と Ce/RE 量が多いほど容量低下が大きく、25 サイクル時の Ce/RE=0.4 合金の電気化学容量は、Ce/RE=0 合金の 75%と小さい。このように電気化学容量も PCT 測定結果と同様の傾向を確認した。

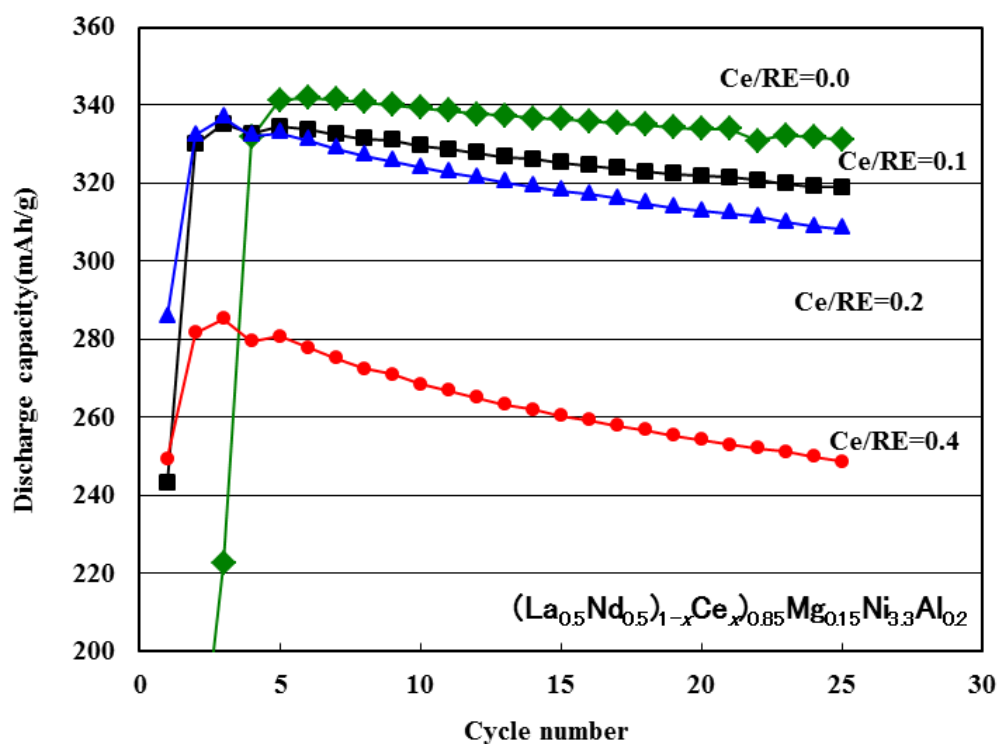


Fig.5-7 ((La_{0.5}Nd_{0.5})_{1-x}Ce_x)_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2} 合金の電気化学容量推移

Table5-2 RE_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.1}Al_{0.2}(Ce/RE=0-0.4)合金の電気化学測定結果

Alloy	最大容量, C_m (mAh/g)	25 サイクル時容量, C_{25} (mAh/g)	25 サイクル時容量維持率 (v.s. C_m) (%)
Ce0	342	331	96.9
Ce0.1	335	319	95.1
Ce0.2	336	308	91.6
Ce0.4	285	249	87.2

5. 3. 4 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金の電池評価

希土類元素中の Ce 量を 0,0.1,0.2,0.4 の合金について、電池での特性を確認するために、合金以外は同じ仕様の負極、及び AA サイズの電池を作製した。尚、電池の設計は、実験室用の設計で行い電池容量(0.2C)は、1500mAh とした。試作した電池について充放電を繰り返す活性化処理を行い、十分に電池特性が引き出せる電池について、4C の高率放電と -10°C の低温放電特性を測定した。また 1C で $-\Delta V$ 充電方式でピーク電圧から 10mV まで低下した時点で充電を停止し、1C で 1V まで放電する充放電サイクル特性を評価した。Fig.5-5 に示すように、RE 中の Ce 量が増えるに従い、充放電を繰り返した時の放電容量の低下が大きくなっている。特に Ce/RE=0.4 合金の電池では、サイクル初期から容量低下が大きく、Ce/RE=0 合金の電池に比べて 80%でみるとサイクル寿命が、約 1/5 程度と大幅に低下していた。

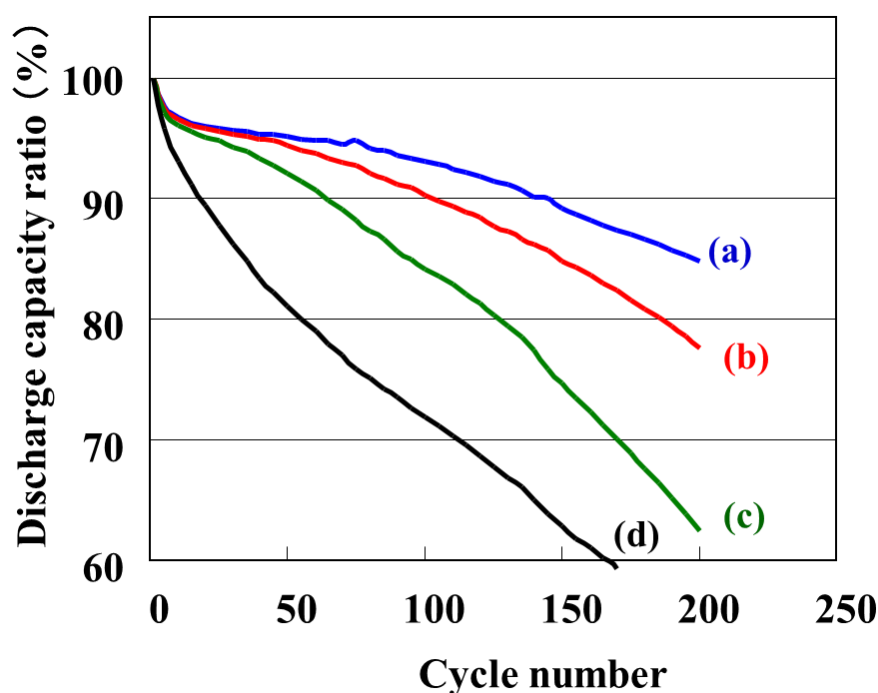


Fig.5-8 $\text{RE}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}(\text{Ce}/\text{RE}=0-0.4)$ 合金を用いた AA 電池の放電容量推移
(a)Ce/RE=0、(b)Ce/RE=0.1、(c)Ce/RE=0.2、(b)Ce/RE=0.4

次に Ce を含んだ水素吸蔵合金を用いた電池の放電特性を測定した。充放電サイクル特性と同様の充電を行い、4C 放電と -10°C で 1C 放電を行った結果を先ほどのサイクル結果も含め、横軸に Al 量を電池特性の相関を取った結果を Fig.5-9 に示す。Ce を含んだ Ce0.1-0.4 の水素吸蔵合金は、Ce0 合金に比べて放電特性は向上していたが、Ce0.1 合金が最も良好で、Ce を更に増やすと放電特性は、低下していた。これは、低温放電

特性の低下が大きいことから、Ce0.1 合金で反応面積は十分確保されており、その後、合金の酸化等で導電性が低下したことにより放電特性が低下したものと考えられる。

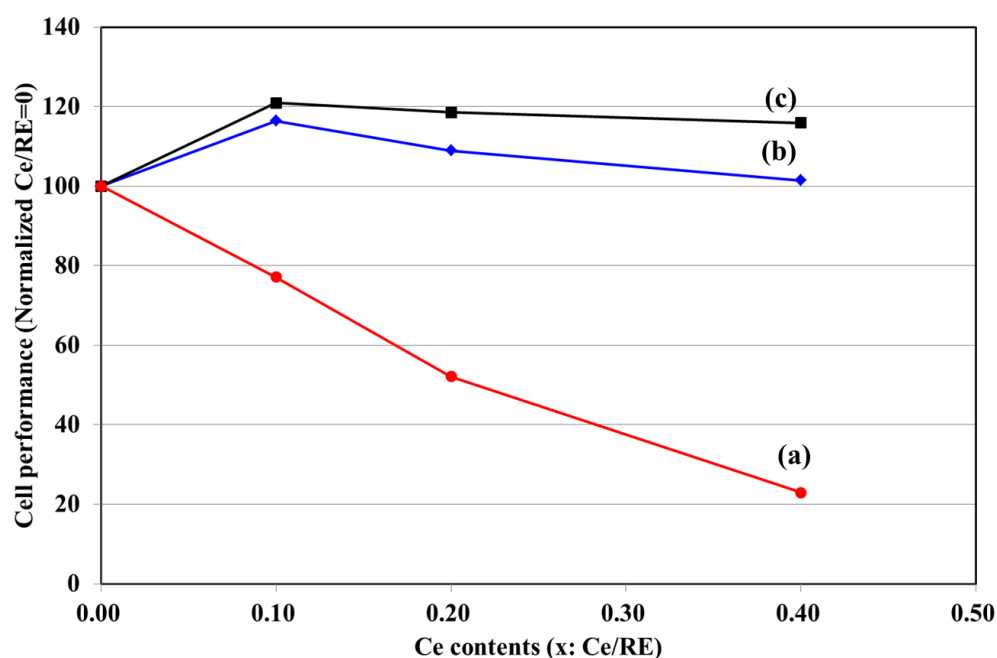


Fig. 5-9. $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金負極を用いた時の AA 電池特性
(a) cycle life, (b) -10°C discharge, and (c) 4 C discharge.

これらの電池の特性変化や電池劣化原因を調査するために、70 サイクル後の電池質量と内部インピーダンスを測定し、サイクル開始前と比較した。結果を Table5-3 に示す。Ce 量が多いほど、電池質量の減少が大きく、電池の内部抵抗も Ce/R 量が多いほど、高くなっており、電池の質量減少が Ce を含む合金の電池寿命の低下の一つとなっている。

次に充放電サイクル前と 70 サイクル後電池を解体し、負極から水素吸蔵合金を取り出し、水素吸蔵合金中に含まれる酸素量と平均粒度を測定した。Table5-3 に 70 サイクル後の電池のサイクル前後の質量減少と電池インピーダンスを Table5-4 にサイクル前後の平均粒度と合金中の酸素量を測定した結果を示す。Ce 量が多くなるにつれて平均粒度は小さくなり、Ce/RE=0 合金では $29\mu\text{m}$ であったが、Ce/RE=0.4 合金で $22\mu\text{m}$ まで小さくなっており、Ce を含むことにより、合金の微粉化を加速していることが分かる。また合金中の酸素濃度も Ce/RE 量が多いほど、増加しており、Ce/RE=0.4 合金では、Ce/R=0 合金に比べて約 1.7 倍の 2.8%まで上昇しており、Ce を含むと合金が微粉化し、酸化を促進している。2. 2. 5でも説明したように、電池内の水素吸蔵合金は、酸化される時、電解液を消費するため、電池内の電解液が消失し、電池の内部抵抗が上昇し、電池寿命の低下の一つとなっている。

Table5-3 70 サイクル後電池の状態確認

合金	電池質量減少(mg)	電池インピーダンス(mΩ)
Ce0	9	23.2
Ce0.1	60	30.6
Ce0.2	72	37.2
Ce0.4	92	50.4

Table 5-4. サイクル前と 70 サイクル後の電池から取り出した
水素吸蔵合金の酸素濃度と粒径(D50 値)

合金	合金中の酸素濃度 (wt. %)		平均粒径(μm)	
	Before cycle	After 70 cycles	Before cycle	After 70 cycles
Ce0	1.302	1.721	35.2	29.4
Ce0.1	1.734	2.292	30.4	25.2
Ce0.2	1.879	2.423	25.4	23.4
Ce0.4	2.389	2.830	26.8	22.0

5. 4 考察

5. 4. 1 RE-Mg-Ni 系合金の Ce 元素の結晶構造への影響

(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}をベースに Ce/RE 量を 0.1-0.4 に変化させた水素吸蔵合金の結晶構造は、Ce₂Ni₇ 型、Ce₅Co₁₉ 型、C15b 型の 3 つ相で構成されており、Ce を含むことによる新たな相は観察されなかった。RE 中の Ce 量が多くなると Fig.5-4 で示したように主相である Ce₂Ni₇ 型 A₂B₇ 相の格子サイズが変化し、a 軸長のみが短くなり c 軸が変化しない点に加えて、AB₂ 相 (C15b 型) の体積分率が増える傾向にある。AB₂ 相中に Ce が多く存在していることから、Ce を含むと AB₂ 相が形成しやすくなるものと考えられる。

5. 4. 2 RE-Mg-Ni 系合金の Ce 元素の水素吸蔵特性への影響

RE 中の Ce が多くなると PCT 測定での吸蔵量や電気化学容量が減少し、吸蔵放出を繰り返した場合の電気化学容量の容量維持率も低下した。その原因の一つとして主相の A_2B_7 相の格子サイズが影響していると考えられ、 c/a 軸比と Table.5-1 で測定した 25 サイクル時の最大容量に対する容量維持率の相関性を確認したところ、相関係数 (R^2) は、0.997 と極めて高い相関を示した。(Fig.5-10) 希土類元素中の Ce が多いと a 軸長が短くなり、格子に歪みが生じ、可逆的に安定な吸蔵放出ができずに水素の吸蔵量が低下したものとする。これは PCT 測定で Ce を含むことによるヒステリシスが大きい結果とも一致している。

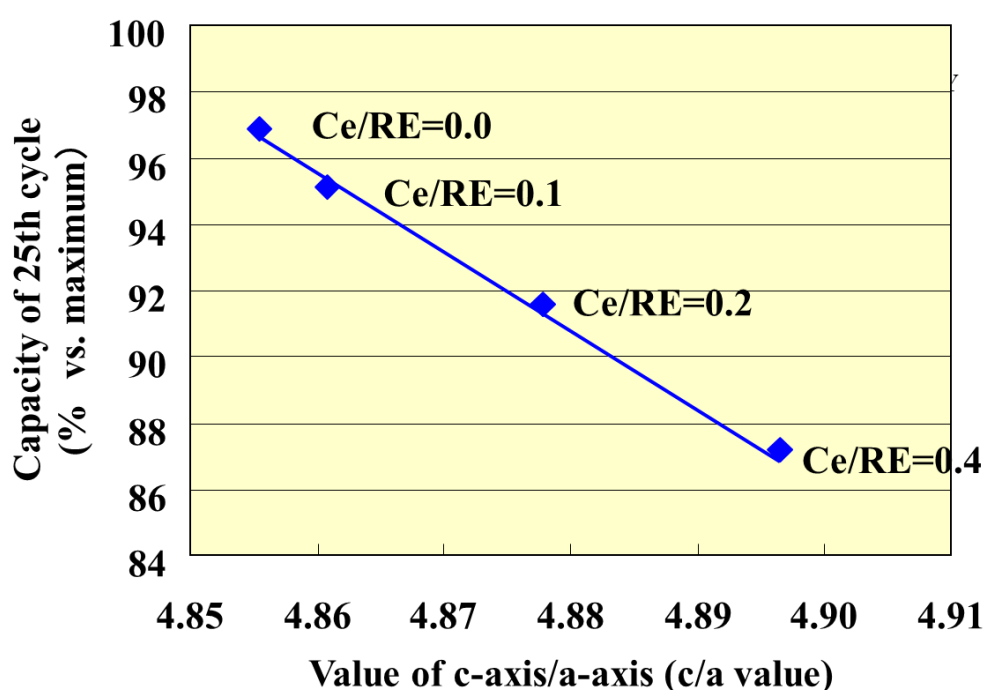


Fig.5-10 c/a 軸長比と電気化学容量測定 25 サイクル時の劣化率との相関

水素吸蔵合金の副相である AB_2 相について実際の副相の電気化学特性に悪影響を及ぼすかを確認するために、Table 5-2 の測定結果を元に、Ce/RE=0 合金（組成 e）と Ce/RE=0.4 合金（組成 f）を作製し、結晶構造と電気化学特性を確認した。

Ce/RE=0：組成 e($La_{0.43}Nd_{0.57}$) $Mg_{0.58}Ni_{2.00}Al_{0.02}$

Ce/RE=0.4：組成 f($La_{0.23}Ce_{0.51}Nd_{0.26}$) $Mg_{0.55}Ni_{2.10}Al_{0.02}$

粉末 XRD で結晶構造を確認したところ、Fig.5-11 に示す通り、これらの合金は、●で示した特定不明なピークが少し認められるものの、△で示した C15b のピークに帰属されており、狙い通りの C15b 型の AB_2 合金を得ることができた。

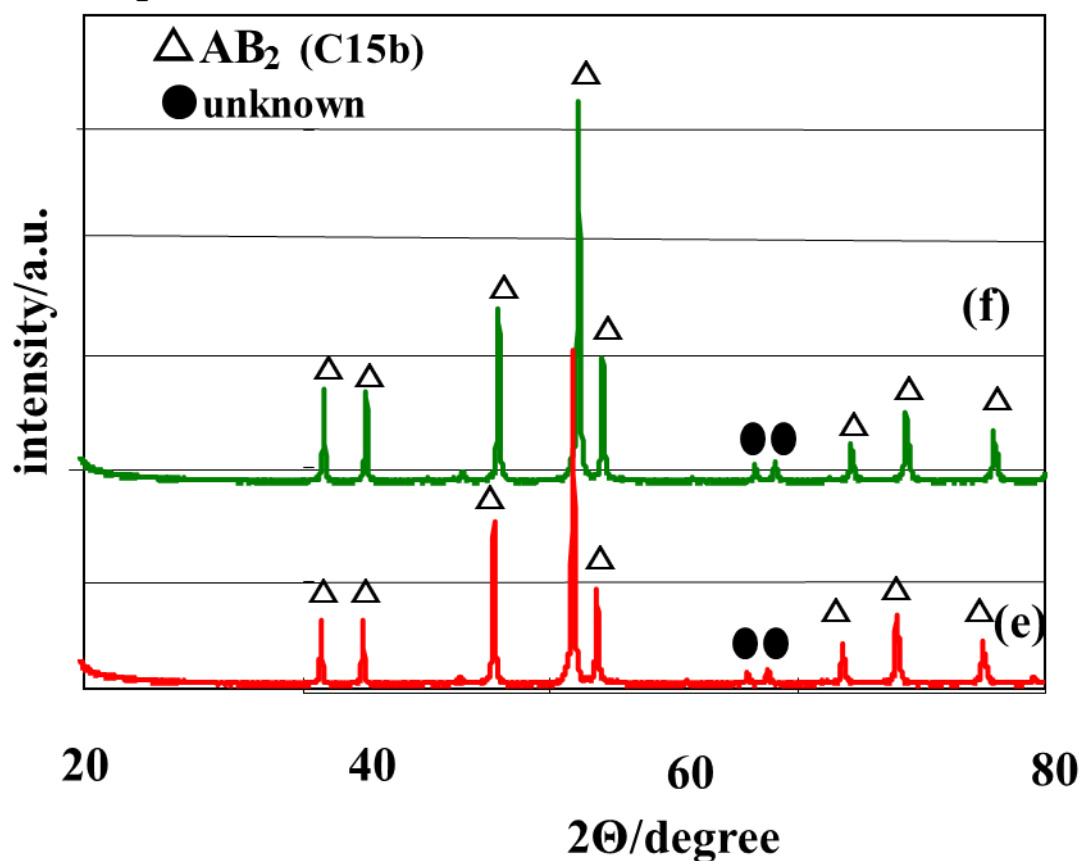


Fig.5-11 試作した水素吸蔵合金粉末の XRD パターン

(e) $(\text{La}_{0.43}\text{Nd}_{0.57})_{0.58}\text{Mg}_{0.42}\text{Ni}_{2.00}\text{Al}_{0.02}$ 、(f) $\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.51}\text{Nd}_{0.26})_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{Ni}_{2.10}\text{Al}_{0.02}$ alloys

これらの合金について電気化学容量を測定したところ、Fig.5-12 に示す通り、 $\text{Ce}/\text{RE}=0$ の元々の合金(c)が 342mAh に対して Ce なしの AB_2 合金(組成 e)が 151mAh、 $\text{Ce}/\text{R}=0.4$ の AB_2 合金(組成 f)が 29mAh と AB_2 合金の電気化学容量が小さく、とくに Ce を多く含むと、ほとんど電気化学容量が取り出せないことが確認された。つまり Ce を多く含んだ合金は、可逆的に吸蔵放出ができない AB_2 相を多く含むことに加え、 AB_2 合金自体の電気化学容量も低下しており、合金の電気化学容量が大きく低下している原因であると考えられる。

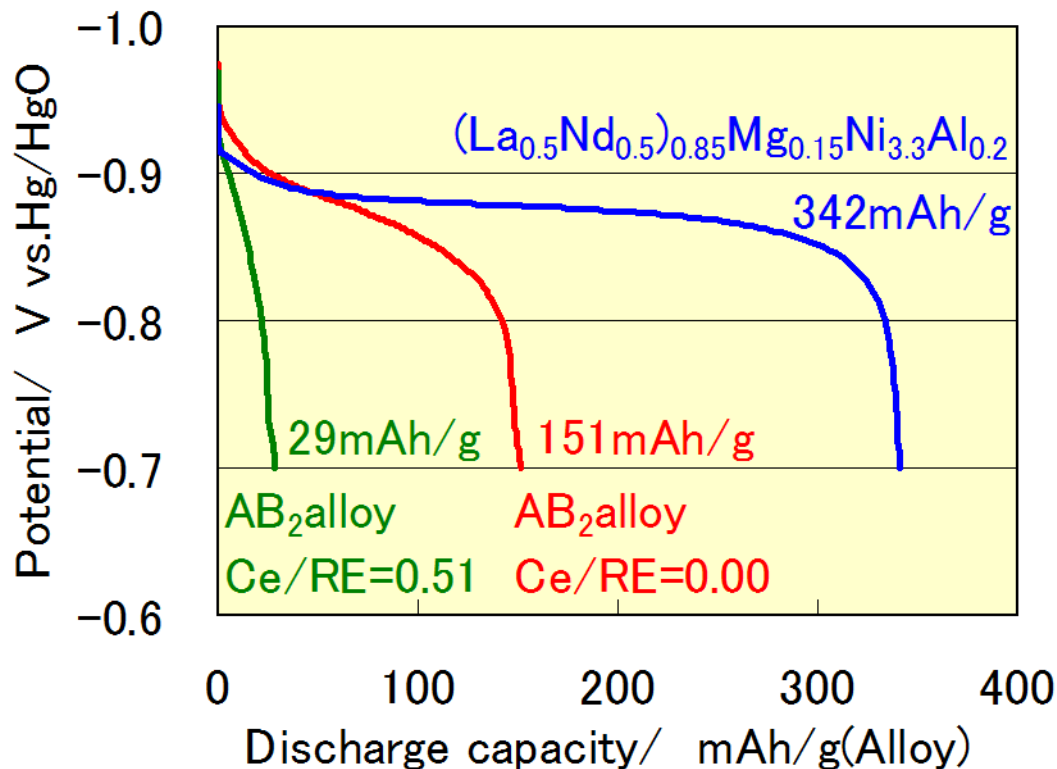


Fig.5-12 水素吸蔵合金の電気化学容量測定時の放電カーブ

5. 4. 3 Ceを用いた RE-Mg-Ni 系合金の電池特性への影響

RE 中の Ce 量が多くなると電池のサイクル劣化が大きくなっており、この原因は 2 つ考えられる。ひとつは、Ce を多く含んだ合金は、電気化学容量が小さく、充放電の繰り返しによる電気化学容量の減少も大きいことから、充放電に伴い MH 負極の容量が減少し、充電リザーブがなくなり、MH 負極から水素ガスが発生して弁作動して電解液が枯渇して寿命に至る。

もうひとつは、RE 中の Ce 量が多くなると AB₂ 相が多く存在し、AB₂ 相の吸蔵量も著しく低下したため、Fig.5-4 に示すように AB₂ 相を基点にして微粉化が促進され合金の酸化が大きくなる。合金の酸化は、電解液の消費を伴うため、電池内の電解液が枯渇して、寿命が短くなったものと考えられる。

いずれの場合にも Ce を含んだ合金を特性改善には、AB₂ 相を低減する必要がある。この手段としては、文献[13-15]に示しているような合金作製時に 1,000-10,000°C/s の速度で急冷凝固させて水素吸蔵合金の相構成を変える方法が考えられる。また Ce を含んだ合金は吸蔵と放出時の差が大きいいわゆるヒステリシスが大きく[16]、水素吸蔵放出が安定しない物がある。これを解決する方法としては、文献 [17]のように Ni の一部を Co で置換することが考えられる。

5. 5 結語

Ce を含んだ希土類-Mg-Ni 系合金は、水素吸蔵放出量が小さく、更に水素吸蔵放出を繰り返すと微粉化しやすいことから、電池での劣化が大きいことを明らかにした。

詳細な相構成の解析結果から、Ce を含むことにより AB_2 相が主相の A_2B_7 相の中に生成しており、相平衡的に AB_2 相が生じやすく、 AB_2 相が増えることにより、微粉化促進や水素吸蔵放出量が低下していることを明らかにした。

また AB_2 相の出現以外にも、主相である A_2B_7 相の a 軸長が収縮し、結晶構造歪みにより、安定な水素吸蔵放出が困難にあり、水素吸蔵放出量の低下が生じていることを明らかにした。

Ce を含む希土類-Mg-Ni 系合金の特性を改善するには、 AB_2 相の出現量を減らし、主相の A_2B_7 相の a 軸長を伸張させる組成の適正化や置換元素の検討が必要であると考ええる。これを解決する手段としては、従来の鑄造に変えて急冷で水素吸蔵を作成し AB_2 相を減らすことや分析でも報告されているように Ni 部への Co 置換により水素吸蔵放出の安定化が期待できるが、Co を添加すると希土類-Mg-Ni 系合金の Co を使用しない特徴が損なわれるため、注意が必要である。

5. 6 参考文献

- [1] Cheng LF, Wang YX, Wang RB, Pu ZH, Zhang XG, He DN, Microstructure and electrochemical investigations of $\text{La}_{0.76-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.24}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.245}\text{Al}_{0.105}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.34, p.8073-8078(2009).
- [2] Shen X, Chen Y, Tao M, Wu C, Deng G, Kang Z, The structure and high-temperature (333 K) electrochemical performance of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($x = 0.00-0.20$) hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.34, p.3395-3403(2009).
- [3] Dong Z, Ma L, Wu Y, Wang L, Shen X, Microstructure and electrochemical hydrogen storage characteristics of $(\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($x = 0-0.20$) electrode alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.36, p.3016-3021. (2011)
- [4] Ozaki T, Kanemoto M, Kakeya T, Kawabe Y, Kuzuhara M, Watada M, Tanase S, Sakai T, Development of 5-19 type rare earth-Mg-Ni-based alloy and its application to Ni-MH battery. PRiME, Hawaii, p.399(2008).
- [5] Cheng LF, Wang YX, Wang RB, Pu ZH, Zhang XG, He DN, Microstructure and electrochemical investigations of $\text{La}_{0.76-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.24}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.245}\text{Al}_{0.105}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.34, p.8073-8078. (2009)
- [6] Shen X, Chen Y, Tao M, Wu C, Deng G, Kang Z, The structure and high-temperature (333 K) electrochemical performance of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($x = 0.00-0.20$) hydrogen storage alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.34, p.3395-3403. (2009)
- [7] Dong Z, Ma L, Wu Y, Wang L, Shen X, Microstructure and electrochemical hydrogen storage characteristics of $(\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($x = 0-0.20$) electrode alloys, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.36, p.3016-3021(2011).
- [8] Yamamoto T, Inui H, Yamaguchi M, Sato K, Fujitani S, Yonezu I, Nishino K, Microstructure and hydrogen absorbing/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-77.8~83.2at%Ni, Acta Materialia, Vol.45, p.5213-5221(1997)
- [9] Inui H, Yamamoto T, Hirota M, Yamaguchi M, Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on P-C characteristics in some intermetallic compounds, Journal of alloys and compounds, Vol.330-332, p.117-124(2002)
- [10] Yamamoto T, Inui H, Yamaguchi M, Deformation of LaNi_5 by uniaxial compression and hydrogenation, Intermetallics, Vol.9, p.987-991(2001)
- [11] Yamamoto T, Hirota M, Inui H, Yamaguchi M, Changes in Microstructure and Absorption-Desorption Pressures during Hydrogen Cycling in Some Intermetallic Compounds, Metals and Materials, Vol.6, p.609-615(2000)

- [12] Osumi Y, Suzuki H, Kato A, Oguro K, Kawai S, Kaneko M. Journal of the Less-Common Metals Vol.89,:p.287-292 (1983)
- [13] Kaneko A, Patent No. WO1997/003213 (JP3688716B).
- [14] Hasebe H, Isozaki Y, Kanda M, Inada S, Electrochemical Properties of Rapidly Solidified Hydrogen Absorbing Alloy Electrode, Battery Symposium, Hiroshima, p.235-236. (1993)
- [15] Yanghuan Z, Zhonghui H, Ying C, Feng H, Yan Q, Dongliang Z, Electrochemical hydrogen storage behaviour of as-cast and as-spun RE-Mg-Ni-Mn based alloys applied to Ni-MH battery, International. Journal Material Research, Vol. 107 (9), p.824-834 (2016).
- [16] Dayan D, Mintz MH, Darie MP, Hysteresis effects in cerium-containing LaNi_5 -type compounds, Journal of the Less-Common Metals, Vol.73, p.15-24(1980).
- [17] Wang L, Young K, Meng T, Ouchi T, Yasuoka S, Partial substitution of cobalt for nickel in mixed rare earth metal based superlattice hydrogen absorbing alloy – Part 1 structural, hydrogen storage and electrochemical properties, Journal of alloys and compounds, Vol.660, p. 407-415(2016).

第6章 RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池の今後の展開

6. 1 諸言

RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、第3章で報告したように市販用ニッケル水素電池で採用され、これを用いた電池は、AB5合金を用いた電池より優れた電池特性を有している。しかし第5章で報告した通り、AB5合金で用いているMmの主成分であるCeは、合金の耐食性が悪く使用できておらず、開発当初は、高価なNdやPrを多く使用していた。このためRE-Mg-Ni系(超格子)水素吸蔵合金は、Coを使用しない点では、低コストのメリットがあるものの高い希土類元素を使用しているため、低コストの効果を打ち消していた。また、NdやPrは中国でほとんど採掘されており、材料調達の点でリスクの大きい材料である。

そこで6.2では、京都大学と共同で研究した希土類元素とNiとMgの3相の相平衡の状態図を作成し、今後のRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金の開発方向を検討した。

6.3では工業用ニッケル水素電池への展開、6.4ではHEV用ニッケル水素電池への展開による超格子水素吸蔵合金による電池特性への効果を述べ、6.5で超格子水素吸蔵合金の導入によるニッケル水素電池のメリットを総括し、今後の展開を検討した。

6. 2 RE-Mg-Ni系合金の相平衡の状態図調査

AB₅型RE-Ni系合金は、主にMmと呼ばれる希土類の混合物が使用され、Mmの成分は、採掘地によって変わるがCe含有量が約50%前後になっている。しかしながらRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、第5章で報告したようにCeを使用すると合金の耐食性が著しく低下し使用できておらず、NdやPrの希土類元素も高い材料を使用している問題があった。追い打ちをかけるように、HEV用等に使用される強力な磁石にNd-Fe-Bの合金が使用されており、Ndの高騰がRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を本格採用した2007年度頃から始まった。(Fig.6-1,2)。RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金のメリットを生かし、他社電池やLiイオン電池や鉛電池に対抗するには、水素吸蔵合金のコストダウンが必要である。研究開発の方向付けをするために、京都大学) 乾研究室と共同で希土類元素による水素吸蔵合金の相構成への影響を調査するため、共同研究を開始した。

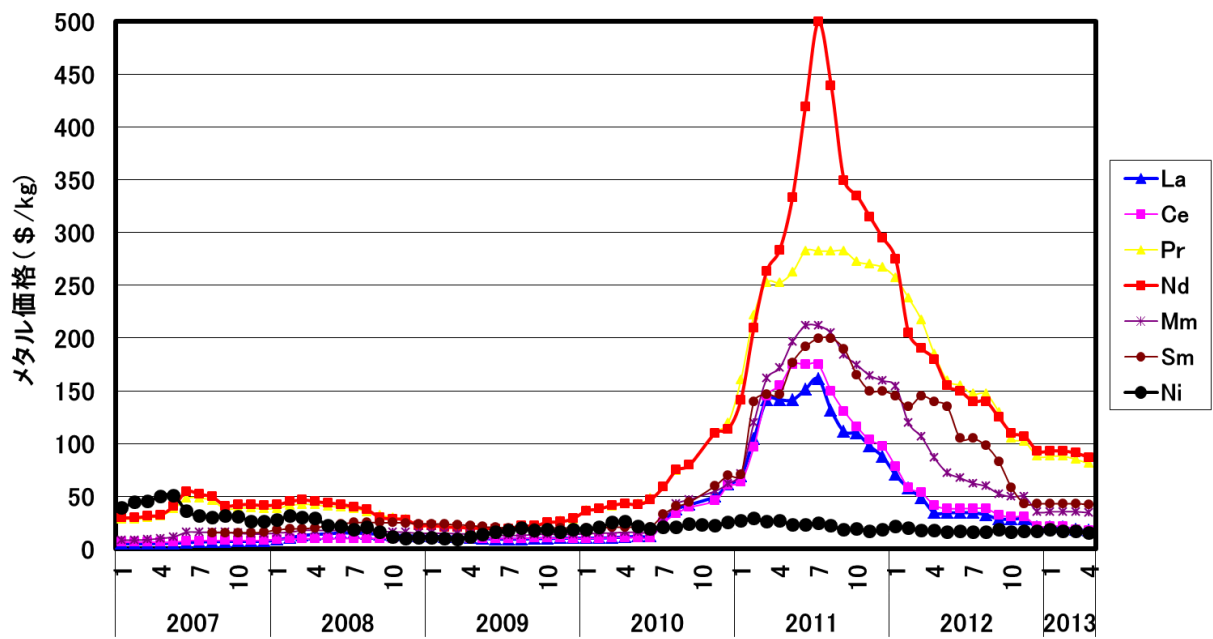


Fig.6-1 レアアース、Ni の価格推移

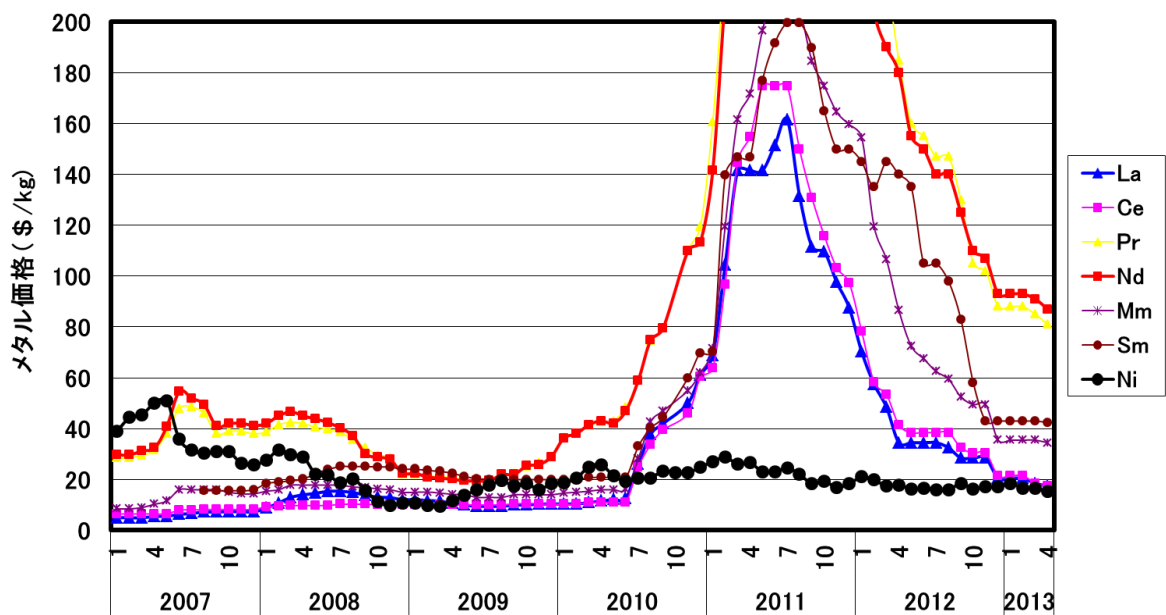
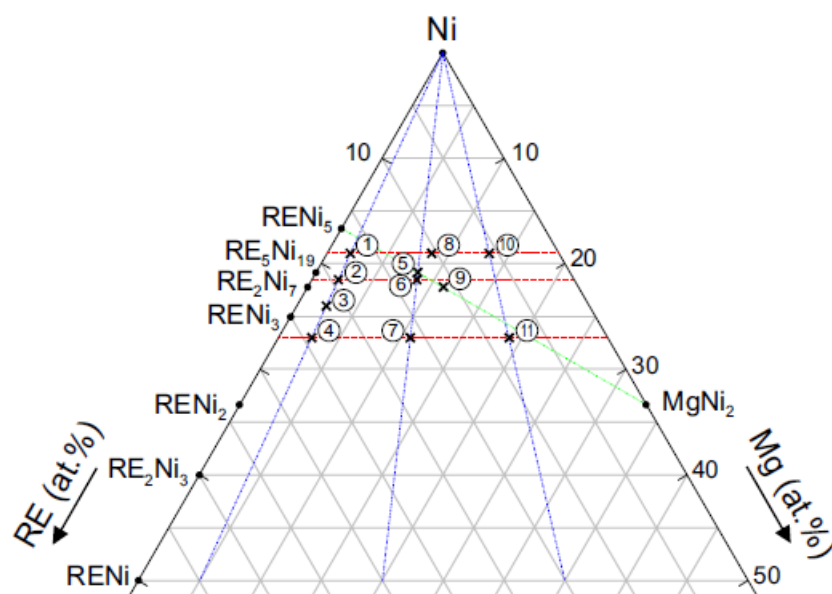


Fig.6-2 レアアース、Ni の価格推移(0-200 \$ /kg に拡大)

6. 2. 1 RE-Mg-Ni 系合金の試作及び分析方法

各状態図を作成するために下記の 11 組成の合金サンプルを日本重化学工業（株）で水素吸蔵合金を試作した。その水素吸蔵合金を京都大学で所定の温度で 720 時間の追加熱処理を行い、均質化し、試作した水素吸蔵合金を XRD、TEM で構造解析を行い、SEM,EDS,TEM で相観察を行った。



サンプル番号・名	モル分率		
	RE	Mg	Ni
1. $(\text{RE}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{0.190}\text{Ni}_{0.810}$	0.171	0.019	0.810
2. $(\text{RE}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{0.215}\text{Ni}_{0.785}$	0.1935	0.0215	0.785
3. $(\text{RE}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{0.240}\text{Ni}_{0.760}$	0.216	0.024	0.760
4. $(\text{RE}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{0.270}\text{Ni}_{0.730}$	0.243	0.027	0.730
5. $(\text{RE}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_5\text{Ni}_{19}$	0.125	0.083	0.792
6. $(\text{RE}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_{0.215}\text{Ni}_{0.785}$	0.129	0.086	0.785
7. $(\text{RE}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_{0.270}\text{Ni}_{0.730}$	0.162	0.108	0.730
8. $(\text{RE}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{0.190}\text{Ni}_{0.810}$	0.1045	0.0855	0.810
9. $(\text{RE}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_2\text{Ni}_7$	0.111	0.111	0.778
10. $(\text{RE}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})_{0.190}\text{Ni}_{0.810}$	0.057	0.133	0.810
11. $(\text{RE}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})_{0.270}\text{Ni}_{0.730}$	0.081	0.189	0.730

RE = Nd, Ce, Mm

Fig.6-1 試作した水素吸蔵合金サンプルの組成

6. 2. 2 Ce-Mg-Ni 系合金と Nd-Mg-Ni 系合金の相平衡状態図

Fig.6-2 に Ce-Mg-Ni 系相平衡(650°C)を Fig.6-3 に Nd-Mg-Ni 系相平衡(650°C) を示す。本内容は、(京都大学) 乾教授より報告いただいた内容を抜粋している[1]。

Ce-Ni 2 元系, Nd-Ni 2 元系いずれにも, $RENi_5$ 相および $RENi_2$ 相以外に、それらの構造単位に組み合わせ以外からなる RE_5Ni_{19} , RE_2Ni_7 , $RENi_3$ が存在する。いずれの 3 元系も, $RENi_5$ 相に対する Mg の固溶度は、殆どなく、 $RENi_2$ に対する Mg の固溶度はかなり大きい。一方, RE_5Ni_{19} , RE_2Ni_7 , $RENi_3$ 相に対する Mg の固溶度は、RE が Ce か Nd かにより異なる。例えば, Ce-Mg-Ni 3 元系での Mg の固溶度は Ce_2Ni_7 相に対して大きく $CeNi_3$ 相に対して小さいが, Nd-Mg-Ni 3 元系で、の Mg の固溶度は反対に Nd_2Ni_7 相に対して小さく $NdNi_3$ 相に対して大きい。 RE_2Ni_7 相に対する Mg の固溶度を比べると, Ce 系よりも Nd 系で大きい。また, いずれの 3 元系でも $RENi_5$ 相と $MgNi_2$ 相の間に形成される 3 元化合物は AB_3 相に対応する $REMg_2Ni_9$ 相のみで, A_5B_{19} , A_2B_7 相に対応する 3 元化合物は形成されない。すなわち, 本研究での対象としている A_2B_7 型合金は, $RENi_5$ と $MgNi_2$ 相の間に形成される 3 元化合物 $REMgNi_7$ 相ではなく, RE-Ni 2 元系に形成される RE_2Ni_7 相に Mg が固溶したものである。Ce-Mg-Ni 3 元系および Nd-Mg-Ni 3 元系いずれの場合も, Mg が固溶した RE_2Ni_7 相は Ni-rich 側に組成がずれば, Mg が固溶した RE_5Ni_{19} 相と 2 相共存することになるが, Ni-poor 側に組成がずれば, その相平衡は RE が Ce か Nd かに異なる。

Ce-Mg-Ni 3 元系では, Mg の固溶度が Ce_2Ni_7 相に対して大きく $CeNi_3$ 相に対して小さいため, RE_2Ni_7 (Ce_2Ni_7)相は 3 元化合物である $CeMgNi_4$ 相とも平衡することとなる。これに対して, Nd-Mg-Ni 3 元系では, Mg の固溶度が Nd_2Ni_7 相に対して小さく $NdNi_3$ 相に対して大きいため, RE_2Ni_7 (Nd_2Ni_7)相は Mg が固溶した $RENi_3$ ($NdNi_3$)相と 2 相共存することになる。また, RE_2Ni_7 相に対する Mg の固溶度を越えて Mg を添加しても, Ce-Mg-Ni 3 元系では RE_2Ni_7 (Ce_2Ni_7)相は $CeMgNi_4$ 相および RE_5Ni_{19} (Ce_5Ni_{19}) 相と 3 相共存するが, Nd-Mg-Ni 3 元系ではこのような 3 相共存は見られない。すなわち, 状態図から Ce-Mg-Ni 3 元系における RE_2Ni_7 (Ce_2Ni_7)相は $CeMgNi_4$ 相と非常に共存しやすいことがわかる。一方, Nd-Mg-Ni 3 元系では, RE_2Ni_7 (Nd_2Ni_7)相に対する Mg の固溶度も大きく, $NdMgNi_4$ 相との共存はある限られた組成のみしか起こらないことがわかる。上記のように Nd と Ce で Mg の固溶限界が大きく異なり、Ce-Mg-Ni 3 元系は、 RE_2Ni_7 (Ce_2Ni_7)相は $CeMgNi_4$ 相と非常に共存しやすいことを確認した。この結果は、第 5 章で報告した Ce を含んだ RE-Mg-Ni 系合金は A_2B_4 相が生成しやすく、微粉化しやすい結果とも一致している。次に Ce と Nd 以外の希土類元素 (La, Pr, Sm, Gd) の調査を行った。

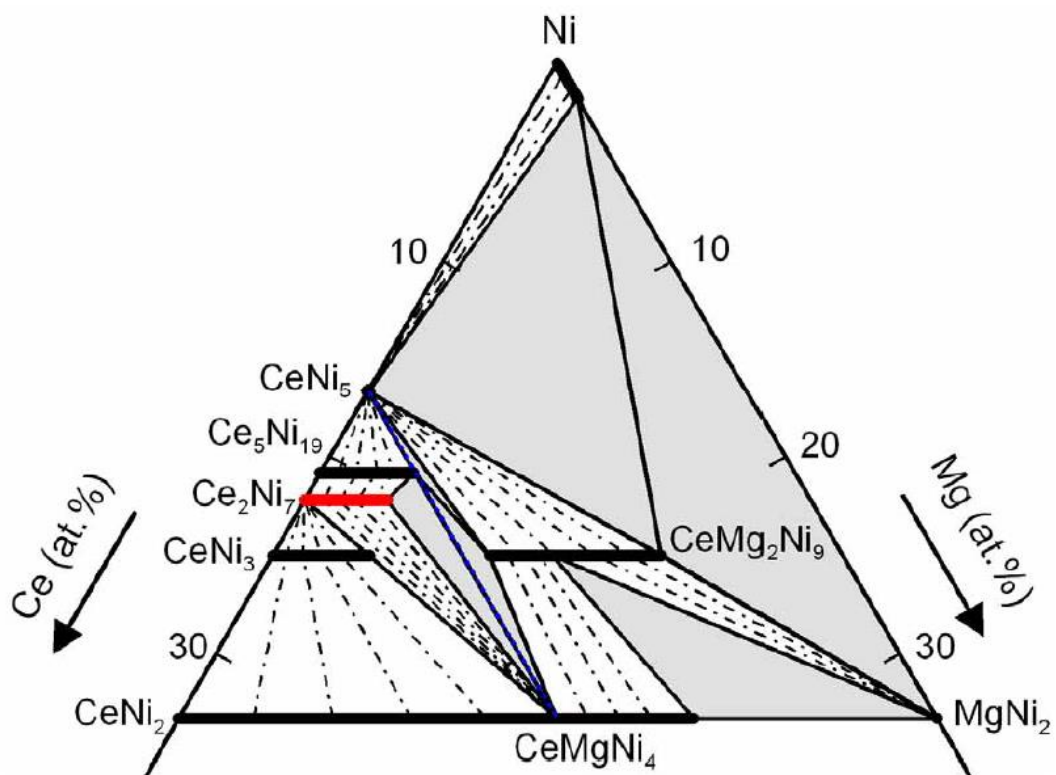


Fig.6-2 Ce-Mg-Ni 系相平衡(650°C)

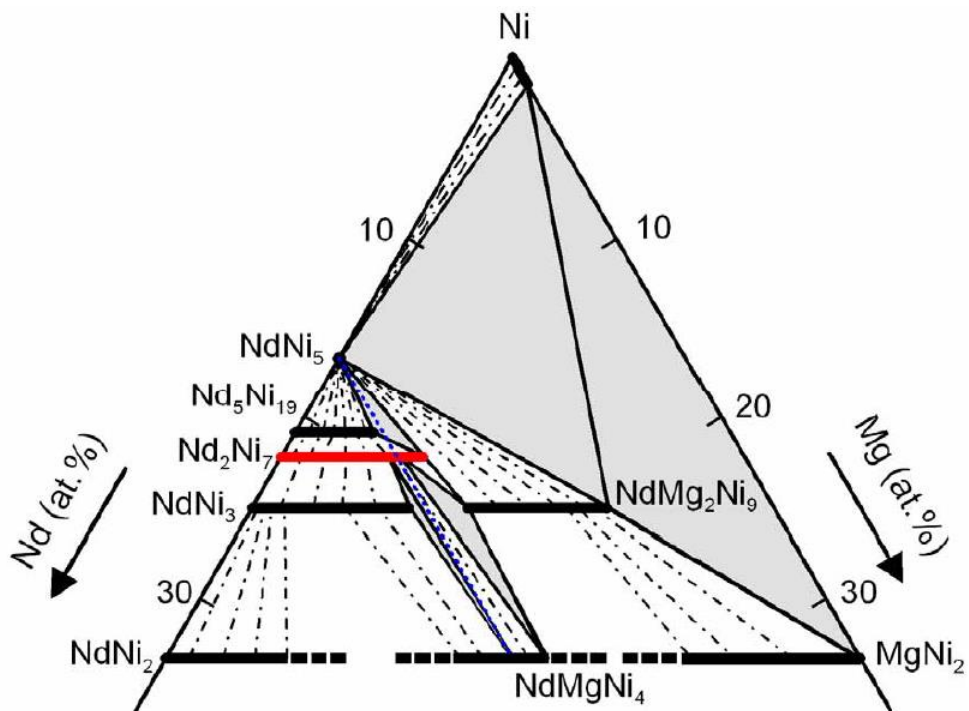


Fig.6-3 Nd-Mg-Ni 系相平衡(700°C)

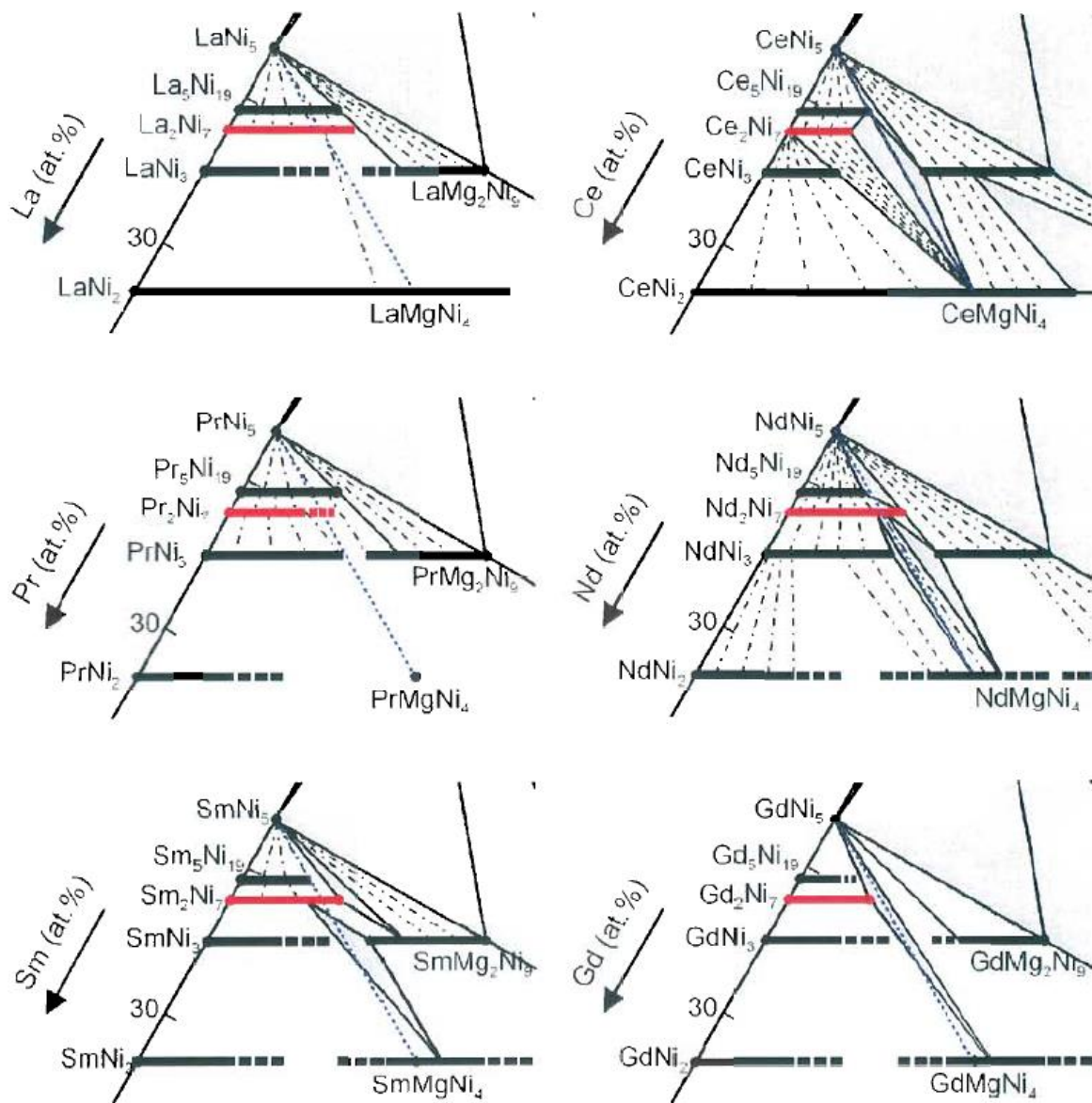


Fig.6-4 RE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) -Mg-Ni 系合金の相平衡状態図

6. 2. 3 La, Pr, Sm, Gd の RE-Mg-Ni 系合金の相平衡状態図

Ce と Nd 以外の希土類元素 (La, Pr, Sm, Gd) についても同様に、相平衡の状態図について乾研究室と共同で実施した。Fig.6.4 は Ce, Nd を比較した結果を示す。尚、本内容も (京都大学) 乾教授 平成 20 年度報告書より抜粋したものである[2]。

Fig.6-5 に各希土類元素の RE_2Ni_7 相への Mg 固容量を示す。Fig.6-5 中の矢印は、本研究において Mg 固溶限界量が決定しなかったため、さらに固容量が大きくなる可能性があることを意味している。Fig.6-5 に見られる Ce と Gd の類似性を考えるにあたり、結晶構造の観点から RE_2Ni_7 相の単位格子の体積に注目する。まず、Fig.6-6 に各元素の 3 価イオンのイオン半径を示す。次に Fig.6-7 に RE_2Ni_7 相を構成する RENi_5 ユニットレイヤーと RENi_2 ユニットレイヤーおよび $\text{RE}_2\text{Ni}_7(2\text{H})$ ブロックレイヤーの体積を格子定数から計算し、元素ごとに並べたものを示す。

Fig.6-6 及び Fig.6-7 から Ce 元素の単位格子体積は、イオン半径の相関に反して小さくなり、Ce と Gd の単位格子体積はほぼ同じになることがわかる。すなわち、結晶中においては Ce 原子と Gd 原子の大きさはほぼ等しく、このことと Mg 同容量には相関があると考えられる。

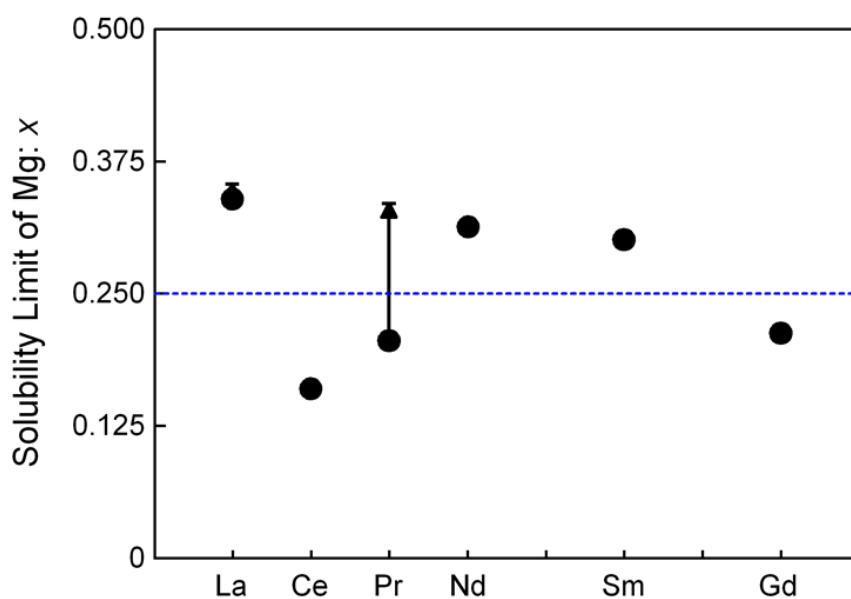


Fig6.5 RE_2Ni_7 相への Mg 固容量(X:A 成分中量)

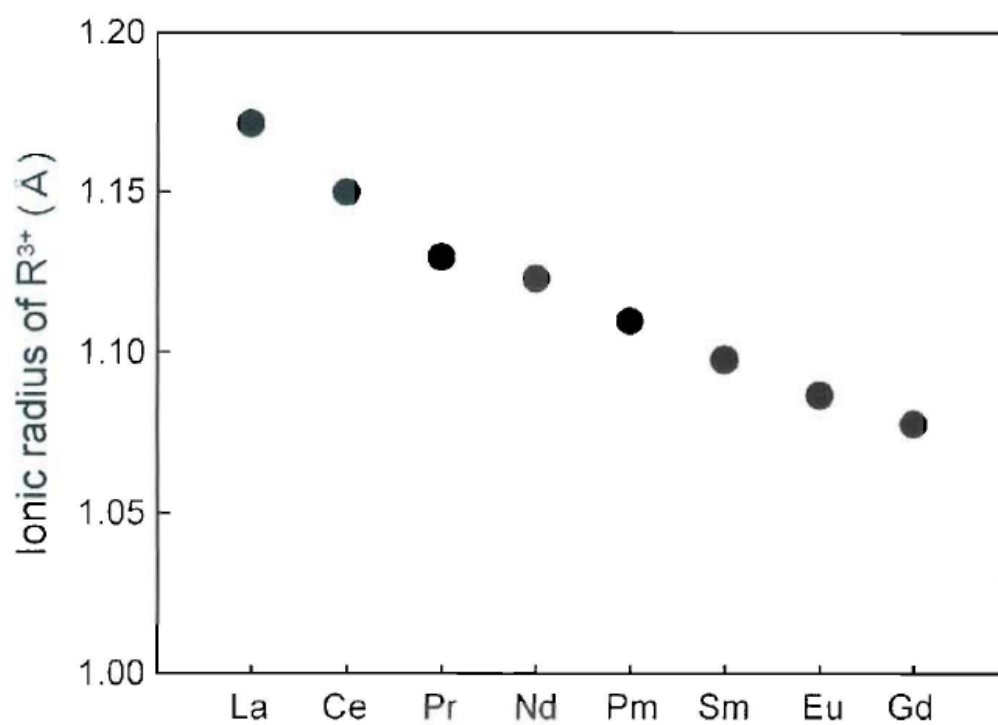


Fig.6-6 希土類元素の3価イオン半径

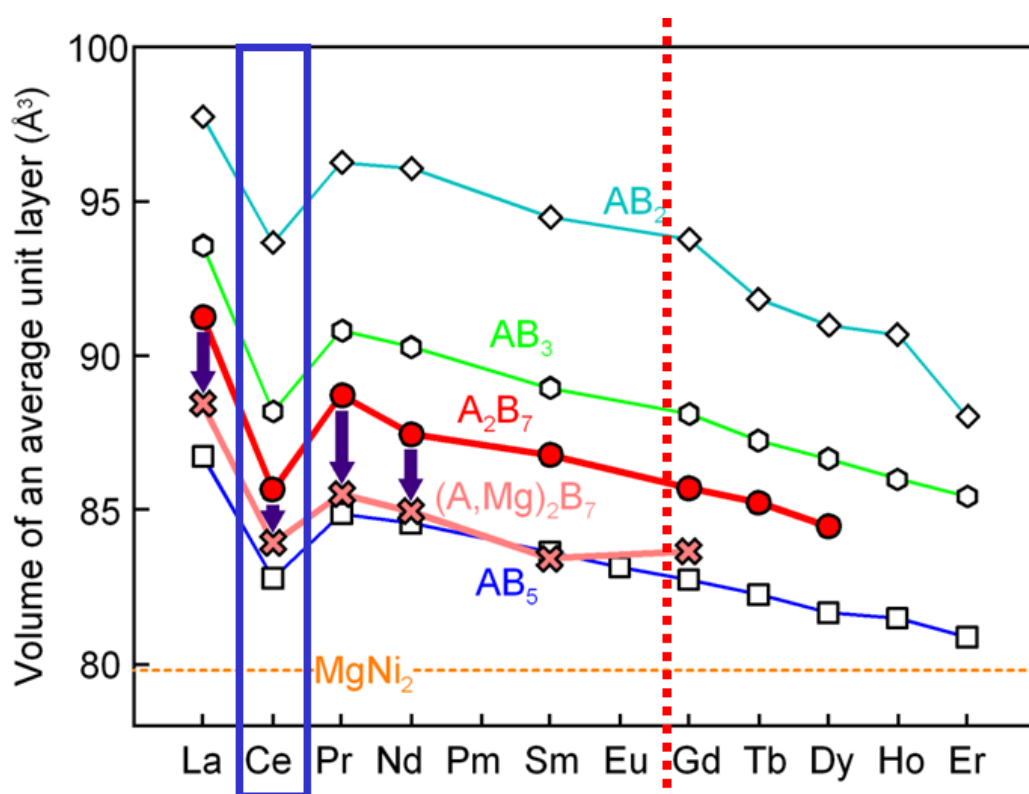


Fig.6-7 結晶格子の体積

6. 2. 4 RE-Mg-Ni 系合金の希土類元素の開発方向

京都大学) 乾研究室の協力の元、希土類元素を変更に伴う、相構成を調査した結果、以下の知見を得た。

- ① Ce は、La, Pr, Nd とは、明らかに異なる挙動を示し、 RE_2Ni_7 相の Mg 固溶量が小さく、 REMgNi_2 相が共存しやすい。
- ② Sm は、La, Pr, Nd とほぼ同じ挙動を示し、代替となる可能性があるが、Gd 以降は Ce と同じ挙動を示しており、代替としては難しい。

これらの検討結果から Nd や Pr に代わる希土類元素としては、既に使用している La に加え、Sm が有望であることが分かった。特に Sm は、La のように平衡圧を落とすことはなく Nd に近い平衡圧を有していることから、Nd の代替に可能性があり、実際に電池で評価した結果でも良好な結果が一部、得られており、Fig.6-8 から考察した結果、Nd の代替として Sm の使用を本格検討した。

希土類-Mg-Ni系 (超格子) 水素吸蔵合金

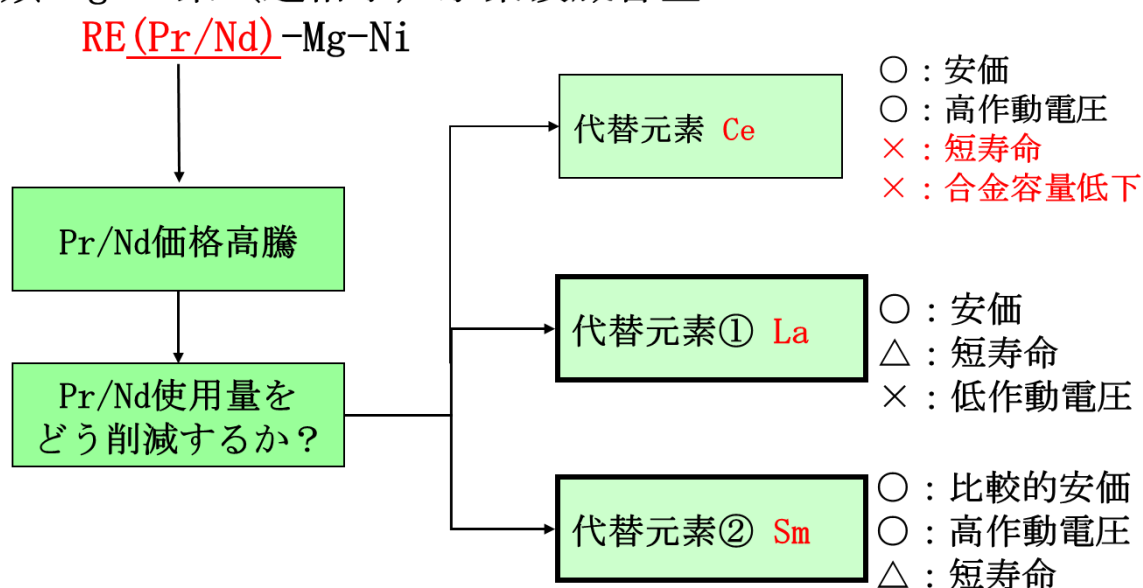


Fig.6-8 希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金における希土類元素の開発方向性

Nd の一部を La や Sm で置換した RE-Mg-Ni 系合金の 4/3FA サイズのニッケル水素電池のサイクル結果を Fig.6-9 に示す。この結果からも分かるように La と Sm を組み合わせることで Nd100% の RE-Mg-Ni 系合金に匹敵する実用合金を開発できた。この合金の開発により kg あたりの価格が 3/4 程度まで低減できた (2008.1 時点での試算結果)。Fig.6-1 から分かるように Nd は尖閣諸島問題の時に 500\$/kg まで高騰したが、

Sm の使用により影響を小さくすることができた。直近では、更に Nd を減らし、La を増やす合金組成を検討している。2016.3 時点でも Sm : 約 14\$/kg、Nd : 約 57\$/kg、と Sm は優位性を保っているが、Sm は生産量が少なくリスクが高い点や La 約 5\$/kg は更に安く、今後、La の使いこなしが重要である。

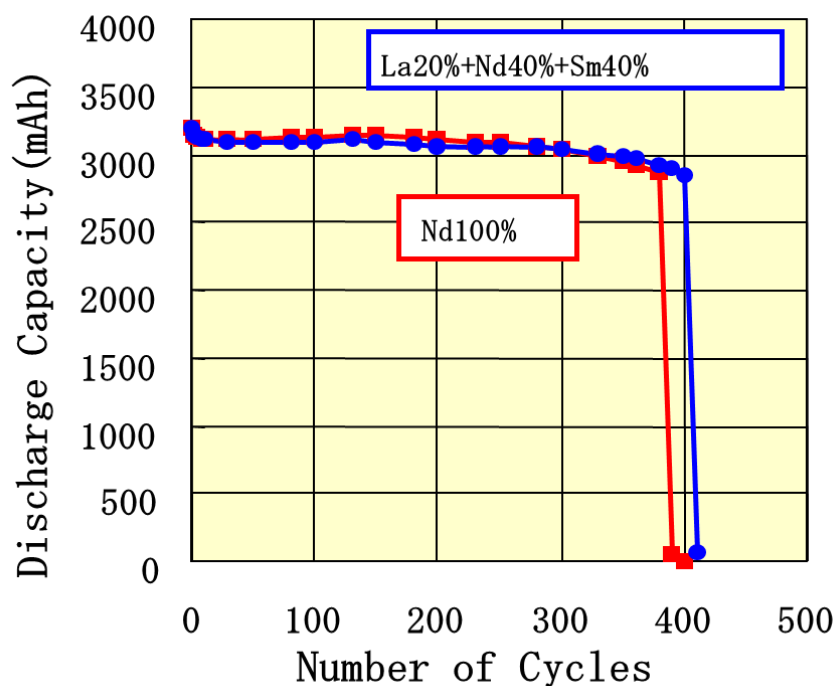


Fig.6-9 希土類元素を変えた時の 4/3FA サイズのニッケル水素電池のサイクル性能

6. 3 工業用ニッケル水素電池への RE-Mg-Ni 系合金の展開

ニッケル水素電池は、一般ユーザーが直接、店頭で購入する乾電池互換タイプの市販と予め機器に組み込まれている工業用途がある。工業用途は、単セルで使用されることは少なく、通常は、直列や並列の組電池で使用されることが多い。

工業用電池は、その機器に専用に使用されることが多いため、その用途により、低温で使用するための低温放電特性や大電流で使用する高率放電特性や長期間の使用が必要とされる長寿命がある。これまでのニッケル水素電池は、ニッケル・カドミウム電池比べて、低温放電特性やサイクル寿命に劣る問題があり、置き換えが進まず、Liイオン電池に直接、移行する問題があった。この主原因は、水素吸蔵合金にある。

ニッケル水素電池で一般に使用されている CaCu_5 型の水素吸蔵合金は、初期の放電特性を得るには、サイクル寿命が悪く、逆にサイクル寿命を伸ばすには、初期の放電

特性が低下していた。これは、初期に合金を割り、反応面積を増やすと初期の放電特性が向上するが、合金の酸化進行が進むため、合金が酸化されてしまい、サイクル寿命が低下していた。これに対して開発した超格子（RE-Mg-Ni 系）水素吸蔵合金を用いた場合は、第3章でも考察したように低温放電特性とサイクル寿命のトレードオフの関係を崩し、両立ができる。例として超格子水素吸蔵合金の採用に加え、電池設計の最適化を行った低温放電改善を Fig.6-10 にサイクル寿命改善を Fig.6-11、12 に示す。これらの結果からも分かるように超格子水素吸蔵合金を用いることにより、ニッケル水素電池の特性を大幅に向上された[4,5]。次にHEV用電池への適応例を示す。

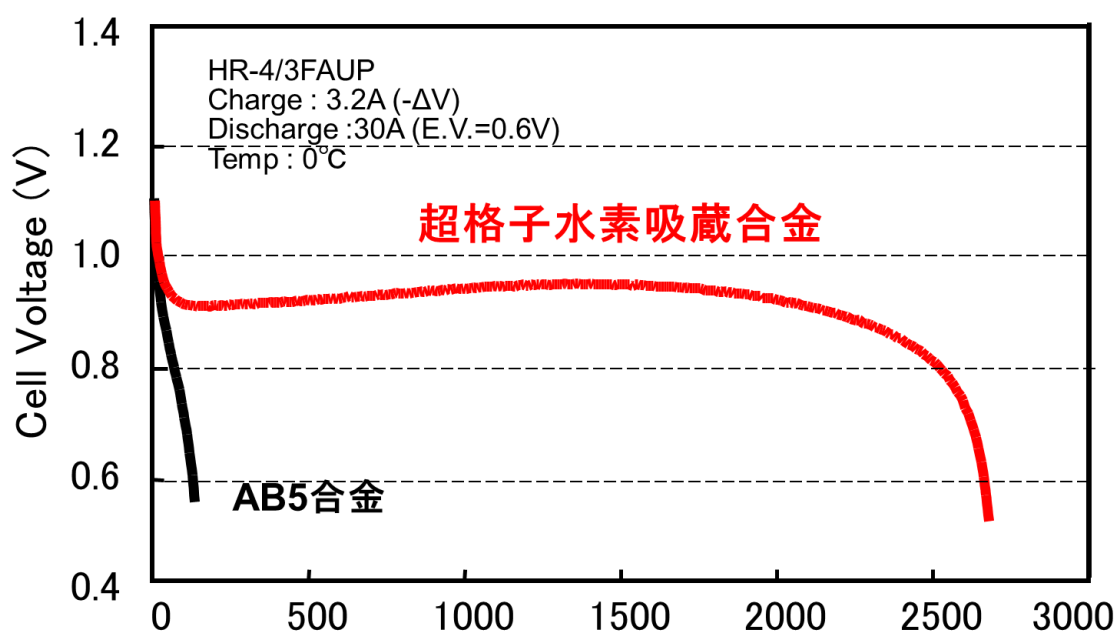


Fig.6-10 RE-Mg-Ni 系合金の採用によるニッケル水素電池の低温放電性能の改善例

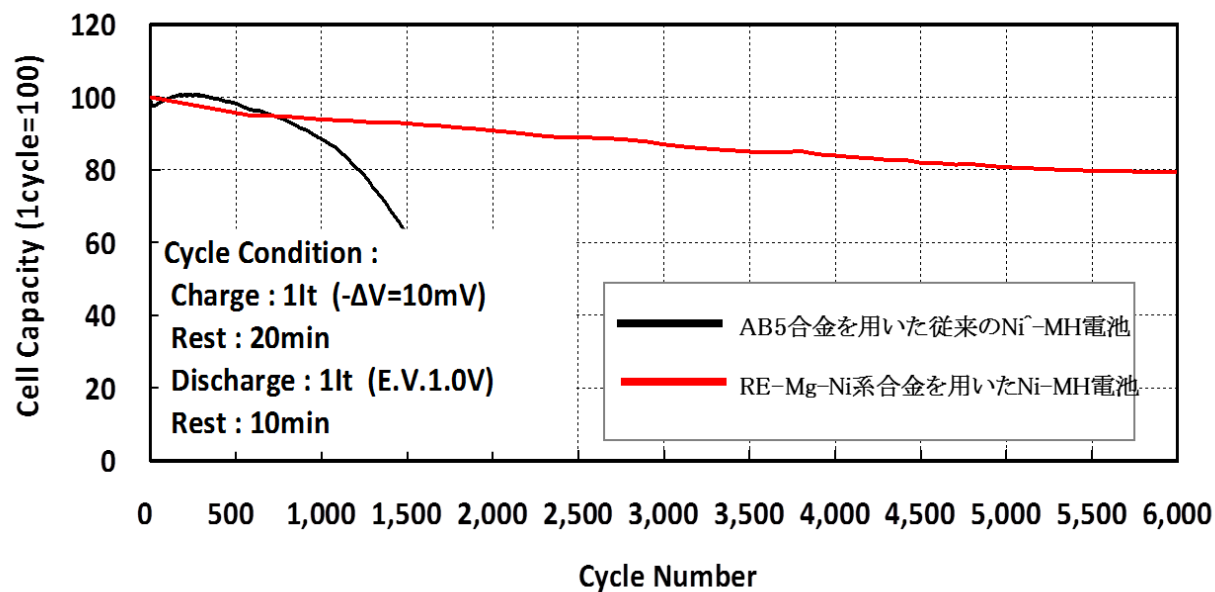


Fig.6-11 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の採用によるニッケル水素電池の電池寿命改善例① 室温 (25℃) でのサイクル特性

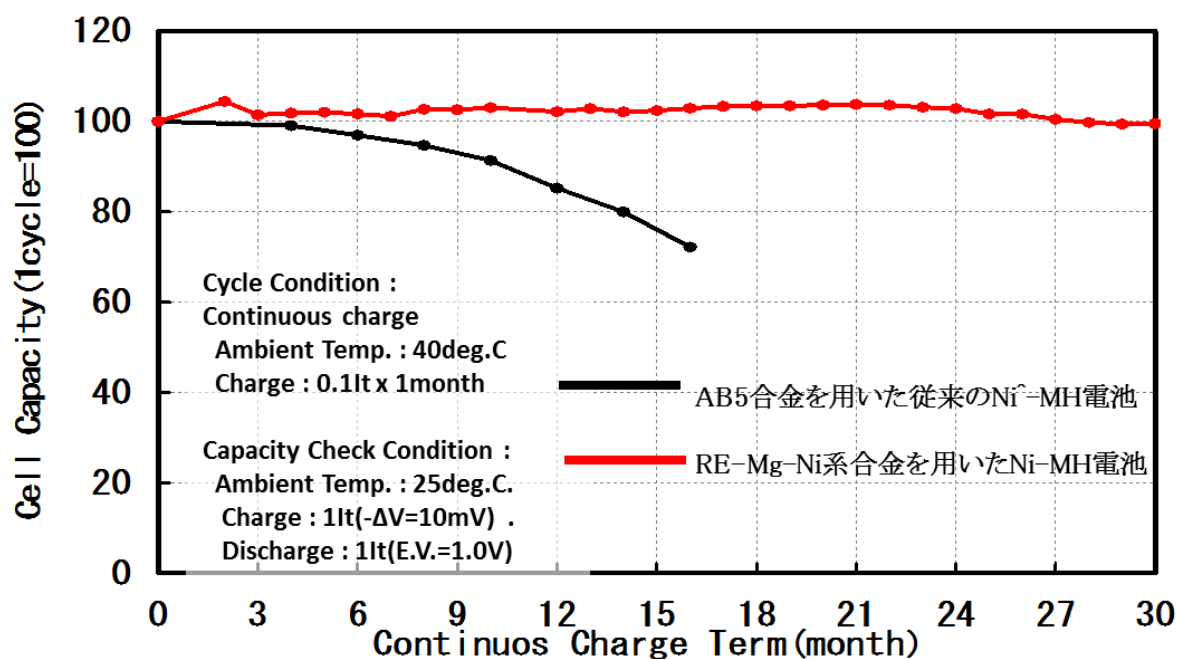


Fig.6-12 RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の採用によるニッケル水素電池の電池寿命改善例② 40℃のサイクル特性

6. 4 HEV用ニッケル水素電池へのRE-Mg-Ni系合金の展開

RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池は、優れた放電性能と長寿命性能を有することから、HEV用ニッケル水素電池にも採用されている。HEV用途では車の加速する際に高率放電性能、始動時には低温での放電性能が要求される。更に車は10年以上の耐久性が必要とされるため、優れた放電性能と長寿命性能を有するRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金は非常にメリットがある材料と言える。

RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を用い、電池設計を最適化した電池は、Fig.6-13に示すように前述の保存特性に加えて、出力特性が大きく向上することが報告されている[6,7]。従来のHEV用ニッケル水素電池では、充放電耐久や放置耐久に伴い、電圧維持特性や容量維持特性の低下に課題があったが、これを解決する手段としてRE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を採用した。第3章で報告したように従来のAB5合金は、CoやMnを含有しており、電池の充放電中や放置時に正極やセパレータ中に導電性の複合酸化物として再析出するため、長期間経過すると正負極間に微小短絡パスが生じて電圧や容量が維持できない問題があったが、RE-Mg-Ni系水素吸蔵合金を用いることでこれを解消するとともに、放電性能と長寿命性能を両立させる材料である。

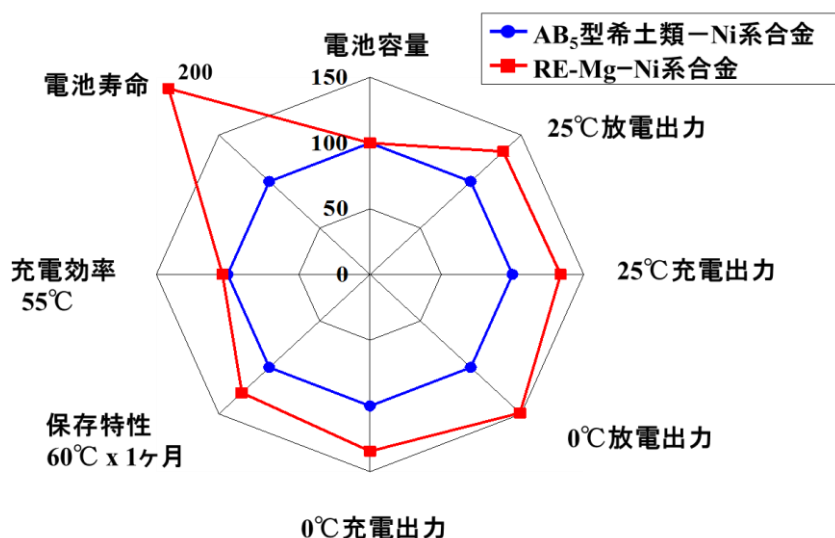


Fig. 6-13 RE-Mg-Ni系合金導入によるHEV用ニッケル水素電池の特性改良

6. 5 今後の展開

第3章及び6. 3, 6. 4で述べたように実用化した超格子水素吸蔵合金 (RE-Mg-Ni系合金) を採用したニッケル水素電池は、優れた放電性能と長寿命性能を有することから、市販用ニッケル水素電池に採用され、大幅な売り上げ増に貢献することができた。また市販用以外にも工業用途や HEV 用途にも採用され、ニッケル水素電池の新たな可能性を示し、その用途は広がっている。RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を採用した低自己放電タイプの市販用ニッケル水素電池は、これまでのニッケル水素電池の弱点性能である放置した後にすぐに使えない等のユーザーの不満を解消した新たなコンセプトの電池であり、今まで弱点とされてきた放置特性や高耐久性を要求される用途等に展開できる材料である。RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、Nd や Pr を多く使用していたが、La や Sm での置換が可能であることを見出し、希土類元素の選択制を広げ、かつ低コスト化を実現できた。

ニッケル水素電池は Li イオン電池に比べて起電力が約 1/3 と低く、重量が重い課題があるが、アルカリ水溶液の安全性や溶解析出反応を伴わないため、長期にわたり電池特性が安定しており、更なる高耐久化を進めることで、長期信頼性が必要な蓄電用途にも参入でき、Li イオン電池等との棲み分けも可能であると考えられる。

このように実用化した RE-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、ニッケル水素電池の将来への可能性を広げる可能性をもった材料であり、工業的な価値は大きいと言える。

6. 6 参考文献

- [1] 田中清泰, 京都大学工学部物理工学科(材料科学コース)特別研究報告書
題目: Ce-Mg-Ni および Nd-Mg-Ni 三元型合金の相平衡と水素吸蔵特性
平成 20 年 2 月提出
- [2] 北村友賢, 京都大学工学部物理工学科(材料科学コース)特別研究報告書
題目: Mg 添加 RE₂Ni₇ 基合金(RE=La,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd)の相平衡と水素吸蔵特性
平成 21 年 2 月提出
- [3] 甲斐 拓也、石田 潤、安岡 茂和、武野 和太、「水素吸蔵合金の結晶構造によるニッケル水素電池の特性の影響について」 電池討論会予稿集(2013)
- [4] Teraoka H, “Development of Low Self-Discharge Type Ni-MH Batteries with High Recovery Technology”, Proceeding of The 31st International Battery Seminar & Exhibit (2014)
- [5] 越智 誠、杉井 裕政、長江 輝人、北岡 和洋、前田 礼造、武江 正夫、“ハイブリッド電気自動車 (HEV) 用高性能ニッケル水素電池の開発 ‘Panasonic Technical Journal Vol.57 p46-51(2012)’
- [6] 山木準一編集 「電池ハンドブック」 6.2 「ニッケル—金属水素化物電池負極」

第7章 総括

本研究の総括を行う。

第1章は、ニッケル正極や水素吸蔵合金負極の材料に求められる要求事項や開発状況をまとめ、ニッケル水素電池の現状と課題に加え、新たな市場を生み出す新しい水素吸蔵材料として希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の研究開発に着手した経緯と本研究の目的を記載した。

第2章は、既報の希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐食性(耐酸化性)の低さがニッケル水素電池のサイクル劣化の主要因であることを明らかにし、合金組成の最適化、とりわけ Ni サイトへの Al 置換ならびに Mg 添加量の最適化が耐食性の大幅な改善に有効であることを見出している。また耐食性を向上させた新規合金の主相が従来の AB5 合金の CaCu_5 型構造とは異なる Ce_2Ni_7 型構造を有し、従来の AB5 合金より高い重量及び体積あたりのエネルギー密度を備えていることを明らかにした。

第3章は、第2章で開発した新しい希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を採用した高容量市販用ニッケル水素電池が、従来型のニッケル水素電池に比べて、高容量だけでなく、放電特性や容量保存特性(低自己放電性)も良好であることを明らかにし、開発合金が良好な電池特性を示す原因について、 Ce_2Ni_7 型結晶構造が AB2 合金と AB5 合金の両方の長を有していることに起因していることを明らかにした。開発した希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、従来の AB5 合金の特性制御のための必須元素である Co や Mn を開発合金が含まないことが電池の保存特性の改善の原因になっていることを明らかにした。またニッケル水素電池で重要な正極材料である高導電性 Co 化合物を被覆した水酸化ニッケルについて、電池特性が向上するメカニズムを明らかにした。

第4章は、Al 置換合金では、Al は主に AB5 ユニット中の Ni を置換し、これにより AB5 ユニットと AB2 ユニットとの体積差が小さくなったことが、合金の水素吸蔵放出の可逆性向上の一因であること明らかにした。ニッケル水素電池サイクル寿命に対する Al 置換量の影響は、①多相化に伴う微粉化傾向、②水素吸蔵放出時の結晶構造の可逆性、③アルカリ電解液に対する防触効果に現れ、最適 Al 置換量はこれらのバランスで決定されることを明らかにした。また水素吸蔵放出を繰り返した時の水素吸蔵放出特性の劣化は、合金表面近傍領域における AB2 ユニットの局所膨張を伴った結晶内部への水素残留量の増加によるものであり、改善するには、合金組成の調整による AB2 ユニットサイズの適正化が重要であることを明らかにした。

第5章は、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金はCe添加によりを含むことでAB₂相の生成が促進され、水素吸蔵量の減少や微粉化の促進を引き起こすことを明らかにした。さらにCeを含むことにより水素吸蔵放出時の主相の結晶構造の可逆性が低下し、ヒステリシスが増大することを明らかにし、ニッケル水素電池での充放電サイクルの低下を引き起こすことを明らかにしていた。

第6章は、第5章の結果を踏まえ、さまざまな希土類-Mg-Ni系3元型系水素吸蔵合金の希土類成分を変更した時の相構成について調査し、La、Pr、Nd、Sm、Gdに比較して軽希土類元素ではCeのみが特異的にAB₂相が生成しやすいことを明らかにした。得られた結果をもとにまた実用化合金に用いられるPrやNdの代替として、(La+Sm)が有望であり、低コスト化に加えて、希土類元素の調達リスクを低減できることを明らかにした。開発した希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、市販用ニッケル電池に加えて、工業用途やHEV用途のニッケル水素電池でも高出力や長寿命特性等の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の特長を発揮できることを明らかにし、今後の可能性について述べた。

本研究に基づく成果は、開発した希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、従来のAB₅合金に代わる新しい材料として実用化し、高容量タイプの市販用ニッケル水素電池「Ni-MH2500/900」（2004年）を初め、この開発合金の特徴を活かした低自己放電タイプ「eneloop」に採用された。この低自己放電タイプの新型市販用ニッケル水素電池は、乾電池と二次電池の両方の特長を兼ね備える新しいコンセプトのニッケル水素電池として広く普及したことで、ニッケル水素電池の新たな可能性を示し、その功績から、電気化学会「技術賞」を受賞することができ、産業界にも大いに貢献できたと考えられる。

本業績に関わる発表

(提出論文)

- ① 「Development of high capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys」
Shigekazu Yasuoka, Yoshifumi Magari, Tetsuyuki Murata, Tadayoshi Tanaka, Jun Ishida, Hiroshi Nakamura, Toshiyuki Nohma, Masaru Kihara, Yoshitaka Baba, Hirohito Teraoka
Journal of Power Sources Vol.152 P.662-665 (2006)
DOI : 10.1016/j.powsour.2005.05.054
関係する章 : 第 2 章、第 3 章
- ② 「Effects of Cerium on the Hydrogen Absorption-Desorption Properties of Rare Earth-Mg-Ni Hydrogen-Absorbing Alloys」
Shigekazu Yasuoka, Jun Ishida, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui
Journal of Power Sources Vol.346 P.56-62 (2017)
DOI : 10.1016/j.powsour.2017.02.008
関係する章 : 第 5 章
- ③ 「Function of Aluminum in crystal structure of rare earth-Mg-Ni hydrogen-absorbing alloy and deterioration mechanism of $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}$ and $\text{Nd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.2}$ alloys」
Shigekazu Yasuoka, Jun Ishida, Takuya Kai, Takeshi Kajiwara, Shuuichi Doi, Takashi Yamazaki, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui
International Journal of Hydrogen Energy Vol.42 P.11574-11583 (2017)
DOI : 0.1016/j.ijhydene.2017.02.150
関係する章 : 第 4 章

(本件に関わる受賞)

- 平成 18 年度日本希土類学会技術賞 (藤森賞)
「超格子水素吸蔵合金を用いた高容量ニッケル水素電池の開発」
安岡茂和、木原勝
- 平成 19 年度電気化学会技術賞 (棚橋賞)
「超格子水素吸蔵合金を用いた高容量ニッケル水素電池の開発」
安岡茂和、木原勝、遠藤賢大、馬場良貴、曲佳文、中村宏

(本件に関わる学会発表)

○第45回電池討論会(2004.11 京都)

「超格子水素吸蔵合金を用いた高容量ニッケル水素電池の開発」

安岡茂和、曲佳文、村田徹行、田中忠佳、石田潤、中村宏、能間俊之、
木原勝、馬場良貴、寺岡浩仁

関係する章：第1,2,3章

○216th ECS meeting(2009.11 Vienna abstract #268)

「Development of low self-discharge Ni-MH battery using new
super-lattice hydrogen absorbing alloy.」

S. Yasuoka, Y. Magari, T. Tanaka, M. Kihara, T. Endo, T. Yanagawa

関係する章：第3章

○227th ECS meeting(2015.5 Chicago)

「Development of highly durable Ni-MH batteries through introduction of
highly conductive Co compound-coated Ni(OH)₂ technology」

S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno,
H. Yanagawa,

ECS Transaction、Vol.66 P19-27(2015)

関係する章：第3章

(本研究に関わるニュースリリース 発表元：三洋電機株式会社)

○発表日：2003.11.27

内容：「新規電極材料「超格子合金」ニッケル水素電池用に開発・実用化へ」

関係する章：第2章

○発表日：2004.7.6

内容：「負極材料に新構造の「超格子合金」を採用

世界最高レベルの高容量 単3形、単4形ニッケル水素電池を新発売」

関係する章：第3章

○発表日：2005.11.1

「Think GAIA」第一弾商品 乾電池にかわる21世紀の

新電池「e n e l o o p」を11月14日から発売」

関係する章：第3章

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、懇切丁寧なご指導を賜りました京都大学教授 乾晴行博士に深甚なる感謝の意を示します。また、本研究のとりまとめや論文投稿について、終始、ご指導いただきました京都大学 准教授 岸田 恭輔博士に厚くお礼を申し上げます。

本研究は、三洋電機が2000年に東芝グループのニッケル水素電池事業を取得したことをきっかけに、東芝グループで既に検討していた新しい水素吸蔵合金をもう一度、開発を進めようと2002年4月より、三洋電機(株) モバイルエナジーエナジーカンパニー エナジー研究所(現 パナソニック(株) オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社)とニッケル水素電池事業部(現 FDK(株) ニッケル水素電池事業部)が一体となって開発を開始しました。また、本研究には、水素吸蔵合金の試作に協力いただき、共同開発をした日本重化学工業(株)の皆様や2006年度より共同研究を開始した京都大学 乾研究室の皆様、2013年度より結晶構造解析で協力いただいた(株)富士通研究所の皆様と社内外の多くの人の協力をいただきましたものを代表してまとめあげたものです。

研究成果の発表を許可されました、FDK(株) 執行役員 池田 憲俊事業部長、塚田 正純特別顧問に厚く御礼申し上げます。

旧エナジー研究所で激励いただいた、米津 育郎博士、能間 俊之博士、故藤谷 伸博士や超格子水素吸蔵合金を共同で開発した旧HPアルカリ電池グループの中村 宏博士や曲 佳文博士、村田 徹行氏、田中 忠司氏、石田 潤氏や実験を補助していただいた堀 喜善氏、楠川 正男氏に厚く感謝します。

当時、共同で開発したニッケル水素電池事業部で激励くださった中堀 真介氏や高崎工場で共同開発した寺岡 浩仁氏、武野 和太氏、馬場 良貴氏、木原 勝氏、遠藤 賢大氏を初めとする高崎工場の皆様に感謝いたします。

またFDK(株)に三洋電機(株)のニッケル水素電池事業が譲渡されてからも、共同研究を許可されましたFDK(株)宮崎 徳之氏、田所 幹朗氏、柳川 浩章氏や水素吸蔵合金の結晶構造解析や論文執筆で、ご協力いただいた甲斐 拓也氏、梶原 剛史博士や(株)富士通研究所 片岡 祐二博士、土井 修一氏、山崎 貴志博士に厚く御礼を申し上げます。

(役職は、時間を経過している関係で一部の方を除き、省略させていただきました)