Mg₂Ni 水素吸蔵合金のアルカリ水溶液中での挙動

中野 博昭^{a,*}, 久慈 俊郎^b, 相澤 龍彦^c

^a 東海大学開発工学部 (〒410-0321 沼津市西野 317)

^b 三井金属鉱業(株)総合研究所 (〒362-0021 上尾市原市 1333-2)

^c 東京大学先端科学技術研究センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)

Behavior of Mg₂Ni Hydrogen-Absorbing Alloy in an Alkaline Solution

Hiroaki NAKANO,^{a,*} Toshiro KUJI,^b and Tatsuhiko AIZAWA^c

^aSchool of High Technology for Human Welfare, Tokai University (317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410-0321, Japan)

^bMitsui Mining & Smelting Co. Ltd. (1333-2 Haraichi, Ageo, Saitama 362-0021, Japan)

^cResearch Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo (4-6-1 Komaba, Meguro, Tokyo 153-8904, Japan)

Received October 2, 2000 ; Accepted December 6, 2000

Two specific phenomena were observed during electrochemical charging and discharging processes for Mg₂Ni alloy electrode at the first cycle, *i.e.*, the decrease of the absorbed hydrogen content (difference between the charged quantity of electricity and the hydrogen gas volume converted to the quantity of electricity) in an alloy during charging process and the discharge capacity larger than the absorbed hydrogen content. In order to investigate these phenomena, the electrochemical behavior of Mg₂Ni alloy powders prepared by casting and bulk mechanical alloying (BMA) was studied in 6M KOH solution and water. It was consequently found that Mg(OH)₂ was formed and at the same time atomic hydrogen was also formed in the solution so that the hydrogen was absorbed into Mg₂Ni alloy. Hydrogen gas was also generated from the alloy surface after hydrogen absorbed was almost saturated in the alloy. Consequently, it was clearly concluded that the specific phenomenon of the former is due to the generation of gaseous hydrogen when Mg₂Ni alloy reacted with H₂O. The latter is also because of the discharge of the hydrogen absorbed into Mg₂Ni by forming Mg(OH)₂, except for discharge of the hydrogen absorbed electrochemically.

Key Words : Magnesium-Nickel Alloy, Behavior in Alkaline Solution, Metal Hydride Electrode, Corrosion of Magnesium

1 緒 言

Mg-Ni 系合金の Ni-MH 電池用負極への応用研究は, Reilly 等¹⁾による Mg₂Ni 合金の発見以来, 30 年を経て活発になってきた. これらの研究では, 単極での充放電特性²⁻⁵⁾や電極電位と水素量の関係から圧力-組成等温線⁶⁾を求める等の基礎的なものが多く, 放電容量はかなり大きい(約 400~500 mAh/g)が, 充放電反復の耐久性能が悪い. しかし, Mg や Ni の一部を Al や Y 等で置換した合金では充放電反復の耐久性がかなり改善されている⁷⁾.

一方, Mg は化学的に活性な金属であるため, その粉末を水中に浸漬すると水素ガスを発生し, 自らは水酸化物 (Mg(OH)₂) となることはよく知られている⁸⁾が, Mg-Ni 系水素吸蔵合金の水中あるいはアルカリ溶液中での挙動に関する詳細な報告例はない.

著者らは, 充電により合金中に吸蔵される水素量 (以下獲得容量と呼ぶ) が減少したり, 放電容量が獲得容量を上回るような電気化学的特異現象をみつけた. これらは, AB₅ 系 (A: La, Mm, B: Ni, Co, Al 等) や AB₂ 系 (A: Zr, Ti, B: V, Ni, Mn 等) ラーベス相合金電極では全く見られない現象である⁹⁻¹²⁾. 本研究では, アルカリ水溶液あるいは

水中で Mg₂Ni 合金粉末および電極の挙動を調べ, これらの電気化学的特異現象を解明することを目的とした. また, 合金作製法 (BMA と casting) の違いが, 電気化学的性質によらず影響についても検討した.

2 実 験

2.1 使用合金

Mg₂Ni 合金は, バルクメカニカルアロイング (BMA) と casting により作製した. BMA 合金は, 所定量精秤した Mg 粉末と Ni 粉末を BMA 装置の水冷金型に入れ, アルゴン気流中, 最大荷重 500 kN, プロセススケジュール 8 sec/cycle で 2000 サイクル繰り返した試料である¹³⁻¹⁴⁾. 一方, casting 合金は, Mg 塊と Ni 塊を所定量精秤し, アルゴン雰囲気中で高周波溶解したものである. これらの合金の正確な組成はそれぞれ Mg_{1.98}Ni (BMA) と Mg_{1.85}Ni (casting) であり, 熱処理は行わずに用いた. なお, 以下ではこれらの合金組成を便宜上 Mg₂Ni と呼ぶことにする. X 線回折パターンより得られた BMA 合金の結晶構造は, Mg₂Ni (hexagonal) の単相 (格子定数; $a = 5.243 \text{ \AA}$, $c = 13.336 \text{ \AA}$) であり, casting 合金のそれは, Mg₂Ni 相 ($a = 5.220 \text{ \AA}$, $c = 13.274 \text{ \AA}$) 以外に多少

Fig. 1 Relation between charged electric capacity and hydrogen content. Current density 17 mA/g, 25°C, *; AB₅ alloy electrode.

Mg, Ni および MgNi₂ 相を含んだものであった。これらの合金中の Mg₂Ni 相の格子定数は、文献値 ($a=5.212\text{ \AA}$, $c=13.247\text{ \AA}$)¹⁵⁾ とほぼ一致するものであった。

BMA 合金は、TEM 観察より 5~10 nm 程度のナノ構造を持ち^{14,16)}、鋳造合金に比べてかなり柔らかいものであった。

2.2 電極作製および電気化学的測定

充放電試験および自然電極電位測定用電極は、350 メッシュ以下に粉砕した Mg₂Ni 合金粉末、Ni 粉末および PTFE (polytetrafluoroethylene) を 15.4 : 80.6 : 4 wt% の割合で混練したものを、約 20×20×1 mm のポケット型 Ni 網に充填し、 $2\times 10^3\text{ kg/cm}^2$ で 30 分プレスしたものである。

充放電試験にはガスビュレット付きの二槽式セル (6M KOH, 20°C) を用い、電極を浸漬後すぐに 17 mA/g の電流密度で充電を開始した。充電中期までの水素ガスの発生が見られないときは、充電電量はすべて水素化物形成のために用いられるので、獲得容量と充電電量が等しくなる。しかし、合金中の水素量が飽和に達すると、充電電量に相当する水素がガスとして放出されるため、獲得容量を求めるには、充電電量からガスビュレットで捕集した水素ガス量に相当する電量を差し引かなければならない。一方、充電終了 1 分後に 17 mA/g の電流密度で放電を開始し、放電終止電位 -0.60 V vs. Hg/HgO までの容量を放電容量とした。

自然電極電位の測定には、充放電と同様のセル (20°C) を用い、電極を浸漬した状態での電極電位の経時変化を測定した。また、比較のために前述の方法で作製した Mg 電極の自然電極電位も測定した。

2.3 合金粉末の水中での pH 変化と水中および KOH 中での浸漬試料の吸蔵水素量測定

この測定には、350 メッシュ以下に粉砕した BMA あるいは鋳造 Mg₂Ni 合金粉末を 1 g 使用し、6M KOH あるいは蒸留水を 200 ml 用いた。また、容器の上部にはフタをした。所定の時間浸漬した合金粉末は、蒸留水で洗浄し濾過後、アセトン溶液中に保存した。これらの試料を風乾後その 0.2 g を精秤し、水素分析装置 (EMGA-621, 堀場製作所) にて、室温から 600°C までに脱水素したものをその合金の吸蔵水素量とした。また、Mg 粉末も同様の方法で吸蔵水素量を測定した。さらに、水中浸漬溶液の pH 測定は、pH メーター (東亜電波工業(株), HM-20S) により行った。

Fig. 2 Discharge curves. Current density 17 mA/g, 25°C, H- cont; hydrogen content.

3 結果及び考察

3.1 電気化学的特異現象

一般的に、AB₅ 系、AB₂ 系ラーベス相および Ti-Ni 系合金電極の充電過程では、電気化学的に合金に吸蔵された水素量を表す獲得容量と充電電量の関係¹³⁻¹⁵⁾は、Fig. 1 の * 印のようになる。すなわち、充電開始より獲得容量が飽和に達するまでは電流効率がほぼ 100% (充電電量 = 獲得容量) で合金中に水素が吸蔵されるが、合金中の獲得容量が飽和に達すると充電電量のすべてが水素ガスの発生に使われるので、充電電量が増加しても獲得容量は変化せず一定値となる。一方、放電過程では、合金に吸蔵された水素が放電するが、水素化物生成エンタルピー ($-\Delta H$) が適当に小さく (合金と吸蔵水素の結合が比較的弱く)、しかも電流密度が小さいならば、完全充電状態での獲得容量の大半あるいはすべてが放電する。しかし、放電容量が獲得容量を上回ることはいずれもない。

これに対して、Mg₂Ni 合金電極では初回充放電において、次のような 2 つの電気化学的特異現象が見られた。

1. Fig. 1 に示すように、BMA および鋳造 Mg₂Ni 合金において、獲得容量が最大値 (BMA; 243, 鋳造; 241 mAh/g) に達した後、ほぼ直線的に減少したことである。これらの獲得容量の減少率は、BMA 合金の方が多少大きかった。
2. Fig. 2 に示すように、BMA 合金の放電容量 (415 mAh/g) が、獲得容量 (243 mAh/g) より 172 mAh/g も大きくなったことである。

しかし、鋳造合金では、放電容量が 94 mAh/g となり、2 の現象が見られなかった。

このような特異現象は、前述した Mg の場合と同様に、Mg₂Ni 合金でもアルカリ水溶液中で水素が発生し、その水素が合金成分である Ni を介して吸蔵されることに起因することが予想される。このような現象が起きるならば、アルカリ水溶液中での Mg₂Ni 合金の電極電位は、水素を吸蔵していない合金の電位よりも水素化物の電極電位 (合金の電極電位よりも卑側) に近づくであろう。このようなことから、Mg₂Ni および Mg 電極の 6M KOH 溶液中での自然電極電位を調べた。

3.2 KOH 中での自然電極電位の変化と浸漬後の放電容量

自然電極電位の測定は 44 時間行っているが、電位が大きく変化した浸漬初期約 3 時間までを Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Change in mixed potential in 6M KOH with immersing time at 25°C.

Fig. 4 Discharge curves after immersed during 44 hr in 6M KOH. Current density 17 mA/g, 25°C.

BMA 合金電極では、浸漬開始から電位が急激に卑側に移動し、2.5分で約 -0.90 V vs. Hg/HgO となり、その後は逆に貴側に变化して約40分で -0.83 V vs. Hg/HgO となった。それ以降はまた徐々に卑側に移行して、44時間で約 -0.88 V vs. Hg/HgO となった。なお、この浸漬中での電極からのガス発生は浸漬直後に 0.1 ml 以下程度観察されたが、それ以降は観察されなかった。

鑄造合金電極の場合も BMA 電極とほぼ同様に变化し、浸漬後約11分では極小値 -0.84 V vs. Hg/HgO となり、44時間では約 -0.80 V vs. Hg/HgO となった。この合金電極でのガス発生量およびその傾向は、BMA 合金と同様であった。

一方、比較のために Mg 電極でも調べたが、自然電極電位は単調に変化して44時間後約 -0.79 V vs. Hg/HgO となり、 Mg_2Ni 合金の変化とは異なっていた。

BMA および鑄造合金電極の44時間浸漬後の自然電極電位は、 AB_5 および AB_2 合金電極の6M KOH 中での自然電極電位 (-0.70 V vs. Hg/HgO 前後) よりも、これらの合金電極を6M KOH 中で完全充電後十分放置した状態での電極電位 (-0.94 V vs. Hg/HgO 前後) に近い。以上の結果は、これらの電極が、浸漬するだけで水素を吸蔵する可能性を示している。

そこで、44時間 KOH 中に浸漬後のこれら3つの電極を 17 mA/g で放電させた。Fig. 4 に示すようにいずれも放電可能であり、放電容量は BMA 合金電極が 298 mAh/g、鑄造合金および Mg 電極がそれぞれ 15 および 10 mAh/g であった。これらの放電カーブは、Fig. 2 と同様の傾向を示したことから、水素の放電であると推定できる。また、BMA 合金

Fig. 5 Change in hydrogen content in as-cast powders with immersing time. KOH or H_2O 200 ml, alloy powder 1 g, 20°C.

と鑄造合金では放電容量が大きく異なったが、これは BMA 合金では水素化物生成エンタルピー ($-\Delta H$: 低温相 31.4 kJ/mol H_2 , 高温相 62.6 kJ/mol H_2)¹⁶⁾ の小さな低温相水素化物が形成され、その水素が放電したのに対して、鑄造合金では低温相が出現しないために金属-水素間の結合が強い高温相からの放電であり、吸蔵水素が安定なために放電可能な水素が少ないことが原因と考えられる。

以上のことから、KOH 溶液中で Mg_2Ni 合金が水と反応することにより発生した水素を吸蔵したと考えられるため、 Mg_2Ni 合金粉末を KOH および水中に一定時間浸漬し、乾燥後合金中の水素量を直接測定した。

3.3 KOH および水中への浸漬による吸蔵水素量

Fig. 5 に、各浸漬時間での6M KOH 中および水中の吸蔵水素量の変化を示す。鑄造合金粉末の KOH 中での吸蔵水素量は、浸漬時間が長くなるにつれて増加し、44時間で 81.1 mAh/g ($H/M=0.11$) であった。一方、44時間浸漬した BMA 合金粉末の吸蔵水素量は、 80.5 mAh/g ($H/M=0.11$) であり、鑄造合金とはほぼ同じであった。なお、BMA 合金粉末の水素量は、先の KOH 溶液に44時間浸漬後の放電容量 (Fig. 4) よりも小さいが、これは試料が異なるためである。また、Mg 粉末の場合は、図には示していないが、44時間浸漬後の吸蔵水素量は 6 mAh/g ($H/M=0.005$) であった。

一方、蒸留水に浸漬した鑄造合金粉末の吸蔵水素量は、KOH 溶液中と同様に浸漬時間が長くなるにつれて増大したが、KOH 溶液中よりも約 $1.7\sim 1.9$ 倍大きくなった (Fig. 5)。

KOH 溶液あるいは水中に44時間浸漬中、鑄造および BMA 合金を攪拌すると小さな気泡が観察された。この気泡は、ガスクロ分析より水素であることが確認された。また、Mg 粉末をこれらの溶液に浸漬した場合は、KOH 中では初期数分間、水中では数十分間しか水素の気泡が観察されなかった。

鑄造合金粉末と Mg 粉末をそれぞれ蒸留水 ($pH=5.90$) に浸漬したときの pH の変化を Fig. 6 に示す。鑄造合金では、浸漬と同時に pH が上昇し、3分で 11.44 に到達した。その後は徐々に減少して、44時間で 10.99 となった。一方、Mg 粉末でも同様の傾向が見られ、最大 pH 値 11.19 に達した後、44時間で 10.93 となった。これらの最終 pH 値は、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ の溶解度 (1.68×10^{-4} mol/l, $18^\circ C$)¹⁷⁾ から計算した pH 値 ($pH=10.5$) にほぼ一致した。

以上のことから、合金粉末を KOH あるいは水中に浸漬することによる水素発生および合金への水素吸蔵のメカニズム

Fig. 6 Change in pH in H₂O with immersing time. H₂O 200 ml, alloy powder 1 g, 20°C.

は、次のように考えられる。

今、1 mol の Mg₂Ni 合金の内 x mol が水と腐食反応を起こすと、式(1)に示すように、Mg(OH)₂、Ni および水素(合金表面に吸着した状態: H_{ad}) が生成する。

この水素は、 $(1-x)$ mol の合金中に吸蔵されるが、合金中の吸蔵水素量が飽和値に達するとガスとして合金表面から発生することになる。このような腐食反応は、電気化学的に充放電を行っている間でも生じているはずであり、特にアノード分極(放電)時はより起こりやすいであろう。

したがって、特異現象1の原因は、Fig.7に示すように、本来獲得容量(HC-1)が積算電気量からピュレットで捕捉された充電に伴う水素ガス量に相当する電気量(H₂-1)を差し引くことにより計算されるが、本合金では腐食に伴って発生した水素(式(1))に相当する電気量(H₂-2)もピュレットで同時に捕捉されるため、この水素量まで差し引く結果になったためである。このような場合、獲得容量は正確には計算できない。同様に、特異現象2は、獲得容量の計算値(HC-1)が実際の値(HC-1+HC-2)よりも小さくなったことが主原因と考えられるが、式(1)で生成した水素(H_{ad})が直接あるいは再度吸蔵された後で放電することによって、より放電容量が増加したことも影響している可能性がある。

次に、合金粉末の水中浸漬時の吸蔵水素量が KOH 溶液中のそれよりも大きかった原因については、次のように考えられる。

電位-pH 図⁸⁾によれば、Mg は pH が約 12 以上では不動態を形成し、それ以下では腐食領域となっている。このことから、Mg 粉末の浸漬時の水素発生時間が KOH 溶液中よりも水中の場合が長かったことは、金属が腐食領域にあるためと考えられる。したがって、合金を水中に浸漬した場合でも同様に腐食領域にあるため、アルカリ中よりも腐食が進行しやすく、その結果式(1)に基づく水素生成量が多くなったことが吸蔵水素量が増加した原因と考えられる。さらに、水素吸蔵の触媒作用¹⁸⁻²⁰⁾を有する合金中の金属状 Ni は、水中

Fig. 7 Electrochemical behavior of Mg₂Ni alloy. (1) Total hydrogen generation, (2) Total hydrogen content in alloy, (3) Discharge capacity, HC-1(mAh/g), Hydrogen content(charging process), HC-2(mAh/g), Hydrogen content(corrosion), H₂-1(mAh/g), Hydrogen gas(charging process), H₂-2(mAh/g), Hydrogen gas(corrosion), DC(mAh/g), Discharge capacity.

では pH 値が低いのでニッケルの酸化物を形成しにくく、アルカリ中よりも多数存在するはずである。したがって、これら2つの原因が相まって、水中での合金の水素吸蔵量が KOH 溶液中のそれよりも増加したものと考えられる。

一方、合金作製法(BMAと casting)の違いは、先に議論したように放電容量に顕著に見られるが、それ以外にも充電時に最大獲得容量に達した後の獲得容量の減少率(BMAの方が大きい)および合金電極の自然電極電位の極小値への到達時間(BMAの方が速い)に見られた。これらの原因は、鑄造合金の結晶粒径が数十 μm 程度であるのに対して、BMA合金のそれは5~10 nm であることから、BMA合金の単位重量当たりの実効表面積が鑄造合金のそれよりも格段に大きいことが、腐食の進行を速めたと推定される。

以上のことから、Mg₂Ni 合金を Ni-MH 電池の負極に応用するには、水溶液中での合金の腐食反応を抑制しない限り不可能であると考えられる。また、電気化学的方法により、合金電極の平衡電位から圧力-組成等温線(P-C-Tカーブ)を求めることは、式(1)による吸蔵水素量の変化を伴い、そのために平衡電位も変化するもので正確とは言えない。

4 結 論

鑄造および BMA により作製した Mg₂Ni 合金の水溶液中での挙動を、KOH 溶液に浸漬時の自然電極電位変化とその後の電気化学的放電、KOH あるいは水中に浸漬した合金粉末試料の水素分析および合金粉末の水中浸漬時の pH 変化から、次のような結論を得た。

- (1) Mg₂Ni 合金は、水あるいは KOH 水溶液中で、合金の構成元素の1つである Mg の腐食 (Mg(OH)₂ の生成) により生成した水素を吸蔵することができる。また、この吸蔵水素は、放電可能であった。
- (2) 特異現象1(充電中の獲得容量の減少)は、電気化学的充電による水素ガスの発生の発生以外に、合金中の Mg と水の反応により生成した水素の内、合金中に吸蔵しきれなかった水素がガスとして発生したために起きたものである。
- (3) 特異現象2(獲得容量<放電容量)は、積算充電電気量からその間に発生した水素ガス量に相当する電気量を差し引いて獲得容量を求めるために、本合金のように腐食による水素生成を伴う場合、計算された獲得容量が実際の値より

りも小さくなったことが主原因と考えられる。

- (4) 合金作製法の違いは、充電により形成される水素化物相にみられ、鑄造合金では $-\Delta H$ の大きな高温相が、BMA合金では $-\Delta H$ の小さな低温相が生成したことであり、この低温相の形成がBMA合金の放電容量を増加させた。また、BMA合金の実効表面積が鑄造合金のそれよりも大きいことがアルカリおよび水中での腐食を促進したものと考えられる。

文 献

- 1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., BNL-50023, *Brookhaven Nat. Lab.*, 1966, p.36.
- 2) 河野龍興, 神田 基, MH利用研究会9月特別講演会(平成8年9月19日), p.9.
- 3) C. Iwakura, S. Hazui, and H. Inoue, *Electrochimica Acta*, **41**, 471(1996).
- 4) C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue, and Y. Fukumoto, *Chem. Commun.*, **1996**, 1831.
- 5) W. Liu, Y. Lei, Q. Wang, and J. Wu, *J. Alloys Comp.*, **261**, 289 (1997).
- 6) 折茂慎一, 藤井博信, 第2回水素と材料機能共同研究会資料「水素吸蔵合金中の水素占有サイトとハイブリッドEV用電池」1997年11月28日(東京・芝マイプラザ), p.7.
- 7) N. Cui, J. L. Luo, and K. T. Chuang, *J. Alloys Comp.*, **302**, 218 (2000).
- 8) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National association of corrosion engineers, Houston, Texas, USA (Cebelcor, Brussels), p.139.
- 9) 若尾慎二郎, 島田 紘, 産研報告(東海大学), **9**, 13 (1978).
- 10) H. Nakano, I. Wada, and S. Wakao, *J. Advanced Sci.*, **4**, 242 (1992).
- 11) H. Nakano, S. Wakao, and T. Shimizu, *J. Alloys Comp.*, **253-254**, 609 (1997).
- 12) H. Nakano and S. Wakao, *J. Alloys Comp.*, **231**, 587 (1995).
- 13) 相澤龍彦, 資源・素材学会粉体精製工学部門委員会主催「メカニカルアロイングと資源エネルギー関連材料」に関するシンポジウム資料(平成10年3月13日), p.70.
- 14) T. Aizawa, T. Kuji, and H. Nakano, *J. Alloys Comp.*, **291**, 248 (1999).
- 15) K. H. J. Buschow, *Solid State Commun.*, **17**, 891 (1975).
- 16) T. Kuji, H. Nakano, and T. Aizawa, *Materials Sci. Forum*, **350-351**, 311 (2000).
- 17) 日本化学会, 化学便覧基礎編(丸善), p.646 (1972).
- 18) 河野龍興, 鶴田慎司, 神田 基, 日本金属学会春期大会講演概要, p.176 (1996).
- 19) 若尾慎二郎, 電気製鋼, **66**, 115 (1995).
- 20) F. Meli and L. Schlapbach, *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 1252 (1991).