Relation between electrochemical capacity and molding pressure for pseudobinary Laves phase alloy electrodes of Zr-Ti-V-Ni system

Zr-Ti-V-Ni系擬二元Laves相水素吸蔵合金電極の充放電容量とプレス圧の関係

Hiroaki NAKANO, Ichiro WADA*, Shinjiro WAKAO*

School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University

317 Nishino, Numazu, Shizuoka, 410-03 JAPAN

TEL: 0559-68-1111 FAX: 0559-68-1154

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

TEL: 0463-58-1211 FAX: 0463-58-1812

(Received 26, November 1992 Accepted 1, February 1993)

ABSTRACT

It was found that the charge/discharge capacities and charging efficiency for pseudobinary Laves phase alloy electrodes increase with increasing molding pressure. A molding pressure of 9-10 ton/cm² was necessary to reach the largest discharge capacity (398mAh/g) for Zr_{0.5}Ti_{0.5}(V_{0.375}Ni_{0.625})₂ electrode. The increase of the contact surface area of alloys and Ni yields increasing capacity.

Key words: Battery, Laves phase, Hydrogen absorbing alloy, Charge-discharge capacity

1. 緒 言

ZrV₂やZrMn₂をNi、Co、Ti等を添加して多元化することによって得られる擬二元Laves相水素吸蔵合金は、ニッケル-カドミウム二次電池の代替負極として、最近注目されている高容量をもつ合金である。^{1,2}しかし、このZr-Ti-V-Ni-Mn系Laves相水素吸蔵合金を負極とした二次電池電極の開発に当たり、合金の持つ電気化学的性質の改良や電極の作製方法に多くの問題がある。

ここでは、電極作製時の成形圧と電気化学的性質の関係を検討した。

2. 実 験

充放電容量の測定に用いた電極は、200-400メッシュのLaves相水素吸蔵合金、ニッケル粉およびPTFE(結着剤)から成り、重量比でそれぞれ24:72:4の割合で含まれている。電極作製に当たり、これらの粉末は乳鉢でよく混合し、板状にしたものを粉末化した後、金型に入れて直径13mm、厚さ1mm程度に加圧成形した。このときのプレス圧は1~10t/cm²で15分間行なった。この加圧成形物の片側からリード線を取り付け、この片面をエポキシ

樹脂で固めて電極とした。

この電極を30wt.% KOH電解液に22時間浸漬後、約3mA/cm²(17mA/g)の電流密度で充電を行なった。充電中に発生する水素ガスは、ガスビュレットにより捕集し、通電電流量からこのガス量(電流量に換算)を差し引くことにより、負極合金に吸蔵された水素量(獲得容量)を算出した。充電により合金中に充分水素が吸蔵され、飽和に達した状態を最大獲得容量とした。また、充電効率は、全充電電流量に対する獲得容量の割合である。

放電は、約3mA/cm²(17mA/g)の電流密度で行い、放電容量は終止電位を-0.60V vs. Hg/HgOとした時の値である。なお、測定温度は25°Cとした。

3. 結果および考察

Zr(V_{0.10}Ni_{0.55}Mn_{0.30}Co_{0.05})_{2.1}合金電極の充電効率と最大獲得容量をFig. 1に、放電カーブをFig. 2に示す。充電効率は、プレス圧が1ton/cm²のとき39.6%であるが、9ton/cm²になると90.6%に増加した。ま

た、獲得容量は、プレス圧の増加に伴って 363mAh/g から 413mAh/g へと増大し、水素ガスとして発生する量が少なくなった。

一方、放電電位は、Fig. 2 に示すように、同一電流密度であるにもかかわらず、9 ton/cm² の圧力でプレスした方がプラトー部分での電位が卑側にあり、放電容量も 389.8mAh/g と低圧でプレスした電極に比べて 60mAh/g 程大きくなった。

次に、Zr_{0.5}Ti_{0.5}(V_{0.375}Ni_{0.625})₂ 合金電極のプレス圧と最大獲得容量および放電容量の関係を Fig. 3 に示す。最大獲得容量は、若干のばらつきはあるが 3 ton/cm² で 360mAh/g であるが、9 ton/cm² までほぼ直線的に増大した。その後、9~10 ton/cm² でほぼ一定となり、396~398mAh/g となった。

一方、放電容量も最大獲得容量に比べて 3.6% 程減少するが、同様の傾向を示し、9~10 ton/cm² で一定値 384~386mAh/g となった。このように、充電効率、最大獲得容量、および放電容量は、プレス圧によって変化する。この原因については、次のように考えられる。

これらの測定に用いられた電極は、合金重量の 3 倍のニッケル粉（カルボニルニッケル）を含み、極めて電気伝導性が優れているにもかかわらず、プレス圧に大きく依存していることから、プレス圧を増せば合金や Ni 粉の接触抵抗が下がり、電気伝導性が向上したことによる。

4. 結 語

Zr-Ti-V-Ni 系擬二元 Laves 相水素吸蔵合金電極の充電効率、獲得容量、および放電容量は、プレス圧を増すことにより直線的に増大し、9~10 ton/cm² で一定となったことから、成形圧は 9~10 ton/cm² の圧力が必要となる。

REFERENCES

1. 太田璋, 松本功, 生駒宗久, 森脇良夫, 電気化学, 60, 688 (1992) .
2. 宮村弘, 境哲男, 栗山信宏, 小黑啓介, 加藤明彦, 石川博, 第31回電池討論会予稿集, p. 135 (1990) .

Fig.1 Relation between charge capacity and hydrogen content in electrode.

alloy; Zr(V_{0.10}Ni_{0.55}Mn_{0.30}Co_{0.05})_{2.1}
(a); 1 ton/cm² (b); 9 ton/cm²

Fig.2 Discharging curves for Zr(V_{0.10}Ni_{0.55}Mn_{0.30}Co_{0.05})_{2.1}.

(a); 1 ton/cm² (b); 9 ton/cm²

Fig.3 Relation between capacities and molding pressure of electrode for Zr_{0.5}Ti_{0.5}(V_{0.375}Ni_{0.625})₂.

(a); hydrogen content charged
(b); discharge capacity