AB₂型 Laves 相水素吸蔵合金電極への La 化合物混合による電極活性の改善

山本 徹*, 山田 敏弘, 辻 庸一郎, 世利 肇, 豊口 吉徳

Improvement of Activation Behaviour of AB₂-Type Laves Phase Hydrogen Absorbing Alloy Electrodes by Addition of La Compounds

Osamu YAMAMOTO*, Toshihiro YAMADA, Yoichiro TSUJI
Hajime SERI and Yoshinori TOYOGUCHI

Received November 15, 1996; Accepted May 28, 1997

Influence of several La compounds added to AB₂ type of Laves phase hydrogen absorbing alloy on electrode properties was investigated. The addition of La(OH)₃ improved charge efficiency in the initial charge-discharge cycles, bringing about higher discharge capacity, while the addition of La₂O₃ and LaF₃ showed small effect. It was considered that hydrogen was absorbed preferentially at the interface between the precipitated La compounds and the alloy. Since the La(OH)₃ could cover the alloy surface uniformly, the charge efficiency was fairly improved. However, LaF₃ could not precipitate into the crack or gap of the alloy, resulting in smaller effect on the charge efficiency. In the case of La(OH)₃, the alloy was self-pulverized even in the first cycle, causing high charge efficiency and high discharge capacity from the earlier cycles.

1 緒 言

ニッケル水素蓄電池用負極水素吸蔵合金には高い水素吸蔵能力と電極活性が要求される。我々は AB₂型 Laves 相合金に着目し、Zr-Mn-V-Ni 系合金において 400 mAh/g を越す高い放電容量が得られることを報告した¹⁻³⁾。しかし、この合金は活性化が遅いという課題があり、最大容量に達するまでに10数サイクルの充放電サイクルが必要となる。活性化を早くするために、即ち初期活性の高い電極を得るために Kimらは合金中に La を添加したり^{4, 5)}、Jungらは La 添加合金のフッ酸処理を試みている⁶⁾。しかしながら、La 添加合

金では微粉化が激しくサイクル特性が低下する課題がある。本報では初期活性に優れ、かつサイクル劣化の少ない電極を得ることを目的に合金中に La を添加するのではなく、電極作製時に合金粉末に各種 La 化合物を混合した時の電極特性に与える影響を検討した^{7, 8)}。

2 実 験

所定量の原料金属を混合し、アルゴンアーク溶解炉で反転させつつ4回溶解し、その後高温真空熱処理(1100℃, 12hrs, 10⁻¹Pa)を行い ZrMn_{0.6}V_{0.2}Cr_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.1}合金を作製した。得られた合金を粉碎、分級し粒径38-75 μm の粉末とし、この合金粉末100重量部と各種 La 化合物(市販試薬)10重量部、さらにポリエチレン粉末3重量部を加え混合し、その後発泡 Ni 芯材(1×1cm²)に充填した。1000kgcm⁻²で加圧成型後、熱処理(130℃, 15min, 10⁻¹Pa)を行ったものを負極とした。また、充放電サイクル試験後の平均粒径変化測定用としてはポリエチレンを加えず試料粉末のみを発泡 Ni 芯材(2×3cm²)に充填し、加圧成形したものを負極に用いた。いずれも正極

松下電器産業(株)中央研究所

(〒570 守口市八雲中町三丁目1-1)

Central Resrch Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

(3-1-1, Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka, 570 Japan)

Key Words: Hydrogen Absorbing Alloys, AB₂ Laves Phase Alloys, Activation Behaviour, La Compounds

には焼結式Ni極を用い、負極の両側からセパレータを介して2枚の正極を当てアクリル板で挟持した。これを円筒形アクリル容器に入れ、電解液(31%KOH)を極板全体が完全に浸漬するまで注入し、ロータリーポンプで1時間真空脱泡した後、充放電サイクル試験を行った。

La化合物としては $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 および LaF_3 をディスク振動ミルで粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで粉碎したものを用いた。

粒径の測定には島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-1000、X線回折測定には理学電機製ガイガーフレックスRAD-ⅢA(CuK α)、断面観察およびLaの分布観察にはEDAX DX4(エネルギー分散法、加速電圧25kV)を用いた。ICP分析には日本ジャーレルアッシュ社製IRISを使用した。

3 結果と考察

3.1 各種La化合物の混合効果

$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 および LaF_3 を10重量部混合した負極電極の混合粉末1gに対する放電容量のサイクル変化をFig. 1に示す。比較のためにLa化合物を混合していないブランクと $\text{La}(\text{OH})_3$ のみの値も示す。

合金だけでは最大容量に達するまでに10数サイクルを要した。 La_2O_3 および LaF_3 を混合したものでは2~6サイクルの容量はブランクに対して 50 mAhg^{-1} 程度高くなったが、最大容量まで約10サイクルを要した。

一方、 $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合したものでは1サイクル目から 80 mAhg^{-1} の放電容量を示し、約5サイクルで最大容量に達した。しかし、容量が安定した25サイクル後に

Fig.1 Effect of addition of La compounds on charge-discharge cycle performance of $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$. (charge: $100\text{ mAhg}^{-1} \times 5.5\text{ h}$, discharge: $50\text{ mA } 0.8\text{ V cutoff}$, 25°C)

Added compounds — ○: $\text{La}(\text{OH})_3$, ▽: La_2O_3
△: LaF_3 , ●: blank, ◇: $\text{La}(\text{OH})_3$ only

Fig.2 Cell voltage vs. time curves of the electrodes with La compounds in the first, third and 25th charge cycle for $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$. (charge $100\text{ mAhg}^{-1} \times 5.5\text{ h}$, 25°C)

おいてはブランクとの放電容量差は 5 mAhg^{-1} 程度(合金1g比較では約 30 mAhg^{-1})と小さくなった。

$\text{La}(\text{OH})_3$ 自体の放電容量はほぼゼロであることから、合金表面上に存在する $\text{La}(\text{OH})_3$ (特にLa)が触媒的な働きをして電極活性を向上させたものと考えられる。

$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 、 LaF_3 混合およびブランクの開放系電池での1サイクル、3サイクルおよび25サイクル目の充電時の端子間電圧変化をFig. 2に示す。 $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合したものでは1サイクル目から満充電時の充電電圧が低く、 La_2O_3 、 LaF_3 を混合したものに比べて 50 mV 程度の差が生じ、ブランクとは 70 mV 程度の差を認めた。3サイクル目では $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合したものの充電電圧がさらに下がり充電受け入れ性がより向上した。一方、 La_2O_3 、 LaF_3 混合およびブランクは同じ電圧で $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合に比べて約 100 mV 高くなった。25サイクル後ではLa化合物を混合した電極において満充電時の電圧はほぼ等しくなり、ブランクは約 10 mV 程度高くなった。

これらのことよりLa化合物(特に $\text{La}(\text{OH})_3$)を混合した電極における初期活性向上の要因の一つとして、初期の充放電サイクルにおける充電受け入れ性の改善があることがわかった。

Fig.3 Effect of addition of $\text{La}(\text{OH})_3$ on the average diameter of $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$ during charge-discharge cycles.

(charge: $100\text{mA g}^{-1} \times 5.5\text{h}$, discharge: $50\text{mA } 0.8\text{V}$ cutoff, 25°C) ○: $\text{La}(\text{OH})_3$, □: blank

3. 2 微粉化の影響

初期活性の向上が La 化合物の充電受け入れ性向上効果だけによるものか、微粉化による電極活性な新生面の増加の影響なども付加されたものかを調べるため、サイクル試験による合金粒径の変化を測定した。ブランクおよび合金に10重量部の $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合した電極におけるサイクル試験後の合金粒子の平均粒径変化を Fig. 3 に示す。

ブランクでは平均粒径が2サイクルまでほとんど変わらず、5サイクル後で $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度平均粒径が小さくなった。 $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合したものでは1サイクル目から微粉化が始まり、5サイクル後では $6\text{ }\mu\text{m}$ 程度粒径が細くなった。しかしながら、25サイクル後では両者の平均粒径は約 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ とほぼ等しくなった。

これらのことより $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合電極における電極活性のメカニズムを以下のように考える。 $\text{La}(\text{OH})_3$ を混合した電極においては、1サイクル目から充電受け入れ性が良く、水素が水素吸蔵合金中に吸蔵される。このため合金粒子は体積膨張を起こし微粉化を始め、電極活性に優れた新生面が現れ3サイクル付近においては合金表面に存在する $\text{La}(\text{OH})_3$ 自身の活性効果と新生面による活性効果が加算されて充電受け入れ性がさらに向上する。しかし、充放電サイクルを繰り返すに従い微粉化が進み、新生面に起因した活性効果の寄与の方が大きくなり、ブランクとの差は徐々になくなっていくものと推察する。

25サイクル後では両者において約 5mAh g^{-1} (合金 1g 比較では約 30mAh g^{-1}) の放電容量の差まで縮まった。この差は合金の平均粒径が $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合とブランク

とでほぼ等しく、新生面による電極活性は殆ど同じとみなせることより合金表面の $\text{La}(\text{OH})_3$ (特に La) による電極活性の差が現れたものと考ええる。

合金中に La を含有した La 添加合金で同様の微粉化実験を行なった結果、25サイクル後で $13.1\text{ }\mu\text{m}$ まで微粉化が進んだ。 La 添加合金では $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合と同様、合金表面に存在する La 部から水素が吸蔵されサイクル初期から電極活性は高い。また、合金中に偏析している La 部分を起点としてクラックが生じ、微粉化は小さい粒径まで進行し電極活性が向上する⁶⁾。しかし反面、細かく微粉化した合金表面で腐食を引き起こしサイクル寿命が悪くなる傾向を認めた。 $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合電極では初期活性に優れ、充放電サイクルによる微粉化も少ないためサイクル寿命にも優れる利点が見られた。

3. 3 水素吸蔵合金の表面分析

La 化合物を混合することによって充電受け入れ性が改善されることがわかった。その効果は $\text{La}(\text{OH})_3$ 混合では大きく、 La_2O_3 や LaF_3 混合ではあまり大きくなかった。この電極活性 (充電受け入れ性) の差がどこからくるのか分析を行なった。

各種 La 化合物を 25°C 蒸留水および $31\text{wt}\%\text{KOH}$ 中に24時間放置した後の La^{3+} の溶出量を ICP 分析した結果を Table 1 に示す。蒸留水に対して La_2O_3 の場合は La^{3+} を検出したが、 $\text{La}(\text{OH})_3$ および LaF_3 の場合は La^{3+} を検出しなかった。一方、 KOH 溶液中に浸漬した場合は、いずれの La 化合物からも La^{3+} を検出なかった。

Figure 4 に $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 および LaF_3 粉末を 25°C 、 $31\text{wt}\%\text{KOH}$ 中に24時間浸漬した後の X 線回折パターンを示す。 $\text{La}(\text{OH})_3$ および La_2O_3 の場合は $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークを観測した。また LaF_3 の場合は LaF_3 の鋭いピークが現れた。これらのことより KOH 中においては $\text{La}(\text{OH})_3$ および LaF_3 は溶出せずそのまま存在する。一方、 La_2O_3 の場合は KOH 中に溶解するが、直ちに $\text{La}(\text{OH})_3$ となって析出し、このため ICP 分析で La^{3+} が検出されなかったものと推測する。

また、 $\text{La}(\text{OH})_3$ の X 線回折ピークがあまり鋭くないのは $\text{La}(\text{OH})_3$ が KOH 中でゲル化を起こしており、水和物を形成したためと考える。

Table1 Solubility of $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 and LaF_3 for H_2O or $31\text{wt}\%\text{KOH}$ solution at 25°C .

(mg l^{-1})

	$\text{La}(\text{OH})_3$	La_2O_3	LaF_3
H_2O	< 1.5	4.2	< 1.5
KOH	< 1.5	< 1.5	< 1.5

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of LaF_3 , La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ after being stored in 31wt% KOH for 1 day at 25 °C.

(40kV/40mA, RS=0.3mm)

Fig.5 Cross-sectional SEM and EPMA pictures of the electrodes with LaF_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ additives after 25 charge-discharge cycles.

25 サイクル充放電試験後の $\text{La}(\text{OH})_3$ および LaF_3 の混合電極の断面電子顕微鏡写真(左)およびEPMA(電子線マイクロ分析)によるLaの分布(右)を Fig. 5 に示す。

EPMAにおいて白い部分はLaの存在を表す。混合前の両La化合物の粒径は約5 μm程度で変わらなかったが、充放電サイクル後において LaF_3 の場合は粒子状態のままで合金粒子間にかたまって存在することがわかった。

一方、 $\text{La}(\text{OH})_3$ の場合は微粉化した合金間にも均質に存在しており溶解・析出による平衡反応が合金粒子表面で優先的に起こったか、KOH中で膨潤・ゲル化し動き易くなった $\text{La}(\text{OH})_3$ が合金粒子間に移動したものと考える。

$\text{La}(\text{OH})_3$ 混合電極では合金粒子表面に均一に $\text{La}(\text{OH})_3$ が存在するため LaF_3 混合電極に比べ合金表面当たりのLa活性点の数が増える。この差がサイクル初期での電極活性(充電受け入れ性)の差として現れたものと推察する。

4 結 論

以上のようにLa化合物、特に $\text{La}(\text{OH})_3$ の粉末を電極作製時に混合するだけで大幅な初期活性の向上と最大容量の改善が見られた。その効果は(1)合金粒子表面でのLaの触媒活性点としての働きによる充電受け入れ性の向上、(2)充電受け入れ性の向上で充電時の水素吸蔵に伴う合金粒子の膨張・微粉化で生成される新生面の増加、(3) $\text{La}(\text{OH})_3$ では合金表面を均一に覆い合金表面当たりのLa活性点が多い事、によるものであると考える。

La添加合金では合金内部に存在するLa部から発生するクラックが原因で微粉化が非常に細かい粒径まで進むが、La化合物混合電極ではLaが合金表面にのみ存在するため、充放電サイクルが進んでも微粉化はblankと同程度で止まる。このためLa化合物混合電極においては初期活性と共にサイクル特性にも優れる。

今後、電極活性のメカニズムをさらに詳しく解明することで、さらなる電極特性向上の手掛かりが見つかるものと考ええる。

文 献

- 1) Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri and T. Iwaki, *J. Less-Common Met.*, 172-174, 1211 (1991).
- 2) 世利 肇, 山村康治, 辻庸一郎, 山本 徹, 豊口吉徳, 電気化学協会'94秋季大会講演要旨集, 263 (1994).
- 3) 世利 肇, 辻庸一郎, 山田敏弘, 山本 徹, 豊口吉徳, 電気化学協会'95秋季大会講演要旨集, 174 (1995).
- 4) S.R. Kim and J.Y. Lee, *J. Alloys Comp.*, 185, L1 (1992).
- 5) S.R. Kim and J.Y. Lee, *J. Alloys Comp.*, 205, 225 (1994).
- 6) J.H. Jung, K.Y. Lee and J.Y. Lee, *J. Alloys Comp.*, 226, 116 (1995).
- 7) 山田敏弘, 世利 肇, 辻庸一郎, 山本 徹, 豊口吉徳, 電気化学協会'95秋季大会講演要旨集, 174 (1995).
- 8) 辻庸一郎, 山本 徹, 世利 肇, 山田敏弘, 豊口吉徳, 山村康治, 第36回電池討論会要旨集, 401 (1995).