交流インピーダンス法を用いた水素吸蔵合金の水素吸蔵反応の解析

小浦 延幸*, 武田 賢一, 川島 邦彦, 井手本 康

Studies of Hydrogen Absorbing Reaction for MH Alloys Using the AC Impedance Method

Nobuyuki KOURA*, Kenichi TAKEDA, Kunihiko KAWASHIMA and Yasushi IDEMOTO

Received June 29, 1998; Accepted September 1, 1998

The change in the hydrogen absorbing reaction for various hydrogen absorbing alloys at different charging depths has been investigated using the AC impedance method. The obtained Nyquist plots for LaNi_5 showed two semicircles. The small semicircle in the high frequency region slightly changed with increasing charging depth. However, the large semicircle in the low frequency region decreased at the depth of around 60%. The Nyquist plots were analyzed using the equivalent circuits that are based on the electrochemical reaction model, and then the components of the circuits were studied. According to the curve fitting results, it was found that the hydrogen absorbing reaction of LaNi_5 changes at a depth of around 60% to the competition reaction of hydrogen absorbing and hydrogen gas formation. The impedance of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ were also measured. Based on a comparison of these parameters, it was found that the hydrogen absorbing reaction was strongly affected by the Ni cluster and the diffusion of hydrogen atoms from the surface to the inside of the alloy.

1 緒 言

ニッケル水素電池には、高エネルギー密度、長い充放電サイクル寿命、環境適応性といった多くの利点がある¹⁻³⁾。水素吸蔵合金 (MH) がこの電池の負極に使われているが、充電時に MH 電極上で水素ガス発生反応が起こり、それによって、電池のエネルギーロスが起こる^{3,4)}。これまでに、交流インピーダンス測定により、MH 電極の劣化挙動、導電剤、結着剤による性能の変化等の検討が行われてきた⁵⁻¹¹⁾。しかし、水素ガス発生抑制のための基礎研究を試みた例は少ない。本研究では、MH 電極に交流インピーダンス測定法を適用し、水素ガス発生を抑制するための知見を得ることを目的とした。

2 実 験

MH 電極は以下のように作製した。 LaNi_5 合金の粉末 (粒径 75~150 μm) と、合金重量に対して 10wt% の割合でポリビニルアルコール溶液 (3wt% PVA, $n=2000$) を混合した後、発泡ニッケル集電体 (セルメット 7, 住友電気工業 (株) 製) に充填した。そして、100℃ で 60 分間乾燥させ、100kg $\cdot\text{cm}^{-2}$ で 1 分間圧着させた。

作用極として MH 電極、対極として焼結 Ni 板、参照極として酸化水銀 (Hg/HgO) 電極を用いて電気化学セルを作製した。電解液には 6M KOH を用い、全ての電気化学測定は 0℃ で行った。MH 電極の電気化学的活性化は、定電流電源 (Metronix) を用いて、0.5CmA (20% 過充電) で充電し、開回路で 30 分放置した後、0.25CmA で -0.6V vs. Hg/HgO まで、放電を 5 サイクル行った。

各充電深度での電気化学インピーダンススペクトルは、周波数域 12.5mHz~5kHz、印加電圧 $\pm 10\text{mV}$ として測定した。得られたスペクトルの Nyquist プロットを、作製した等価回路でフィッティングし、等価回路の成分を算出した。そして、水素吸蔵反応機構を、得られた等価回路のパラメータによって検討した。充電深度は 450mAh/g を 100% として示した。各充電深度において、 LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ の充電電位変化を測定し、各々の水素吸蔵反応を比較した。

3 結果および考察

3.1 水素吸蔵反応機構の検討

LaNi_5 電極のインピーダンススペクトルを、各充電深度において測定した。 LaNi_5 電極の Nyquist プロットを Fig. 1 に示す。全ての充電深度において、得られた Nyquist プロットは、高周波数域の小さな半円と、低周波数域の大きな半円の 2 つの半円で構成されていた。高周波数域の半円は、充電深度によって変化はほとんどみられなかった。しかし、低周波数域の半円は、充電深度約 60% で大

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)
Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science
(2641 Yamazaki, Noda, Chiba, 278-8510, Japan)

Key Words: Hydrogen absorbing alloys, The AC impedance method, Nyquist plots.

Fig. 1 Nyquist plots for LaNi₅ electrode.

Depth of charge : ○ : 25.0% □ : 48.3% △ : 57.5% ● : 62.5% ■ : 71.7%

Fig. 2 Change of electrode potential with depth of charge for LaNi₅.

さく変化した。

次に、各充電深度での LaNi₅ 電極の充電電位を測定した。LaNi₅ 電極の充電電位の変化を Fig. 2 に示す。充電電位は、充電深度 60% 付近で単な方向に推移していた。これらの結果から、電極反応は充電深度 60% 付近で変化があると考えられる。そこで、この変化を詳細に検討するために、電極表面の電気化学反応モデルを想定し、等価回路を作成した。

想定した電極界面モデルを Fig. 3 に示す。F.Meli らが行った表面分析の結果^[12)~15]より、LaNi₅ の表面は、水や酸素による金属状 Ni の偏析が起こっていると考えられている。表面近傍の La は合金表面に拡散し、そこで次式のような不可逆反応により、酸化されて La₂O₃ または La(OH)₃ となり、同時に金属状 Ni を生じる ((1), (2) 式)^[12)~15]。

その結果、合金表面に Ni クラスターが形成され、この Ni クラスター上において、(3) 式に示す Volmer 反応^[16)~18]によって、水分子から水素原子が生ずる反応が起こることから、この表面上の Ni クラスターの存在は重要である^[19)~21]。

Ni クラスター上で生成した水素原子は、合金表面から内部へ拡散、吸蔵される ((4) 式の水素吸蔵反応) か、あるいは吸蔵されずに水素分子としてガス発生する ((5) 式の Tafel 反応及び (6) 式の Heyrovsky 反応) と考えられる^[3)~4]。

このような電極界面モデルを基に作成した等価回路を、Fig. 4 に示す。

この等価回路は、まず、電極の構成因子である水素吸蔵合金と集電体間の接触抵抗 R_1 とその間の容量 C_1 、水素吸蔵合金粒子間の接触抵抗 R_2 とその間の容量 C_2 をそれぞれ並列に配したものを直列に結合した⁷⁾。さらに、水素吸蔵合金電極表面上の反応を考慮した上で、Ni クラスター上に吸着した水素原子が水素吸蔵合金内へ吸蔵される割合 χ ($0 < \chi < 1$) も導入した。すなわち、Volmer 反応によって水素原子が生成する際に、その生成した水素原子は水素吸蔵反応によって吸蔵されるのか、あるいは Tafel 反応、Heyrovsky 反応によって水素ガスを発生するのかを区別した。これを踏まえて、吸蔵される水素原子の生成反応抵抗 (R_d/χ) と合金内部への水素原子の拡散を示すワールブルグ係数 (σ/χ) の直列回路と、これと並列に水素ガスを生成する水素原子の生成反応抵抗 ($R_d/(1-\chi)$) とガス

Fig. 3 Electrochemical reaction model of the surface of hydrogen absorbing alloy.

Fig. 4 Equivalent circuit of MH electrode.

R_1, C_1 : contact resistance and capacitance between hydrogen absorbing alloy and current collector

R_2, C_2 : contact resistance and capacitance between particles of hydrogen absorbing alloy

C_{dl} : double layer capacitance

R_{sol} : solution resistance

R_{ct} : reactive resistance of hydrogen atoms

R_{gas} : resistance of the hydrogen evolution

σ : Warburg coefficient of diffusion of hydrogen atoms

χ : absorbing ratio of hydrogen atoms ($0 < \chi < 1$)

発生抵抗 ($R_{gas}/(1-\chi)$) の直列回路を想定した。その他、液抵抗 R_{sol} と電気二重層容量 C_{dl} を考慮した。そして、この回路のインピーダンス (Z) は、等価回路の各部分のインピーダンス $Z_1 \sim Z_5$ の和として、次のように計算された ((7) ~ (12) 式)。

$$Z_1 = R_1 / \{1 + (\omega C_1 R_1)^2\} - j \{ \omega C_1 R_1^2 / (1 + (\omega C_1 R_1)^2) \} = X_1 + j Y_1 \quad (7)$$

$$Z_2 = R_2 / \{1 + (\omega C_2 R_2)^2\} - j \{ \omega C_2 R_2^2 / (1 + (\omega C_2 R_2)^2) \} = X_2 + j Y_2 \quad (8)$$

$$Z_3 = (R_{ct}/\chi + \sigma \omega^{-1/2}/\chi) + j (-\sigma \omega^{-1/2}/\chi) = X_3 + j Y_3 \quad (9)$$

$$Z_4 = R_{ct}/(1-\chi) + R_{gas}/(1-\chi) = X_4 \quad (10)$$

$$Z_5 = \{1/(X_3 + j Y_3) + 1/X_4 + j \omega C_{dl}\}^{-1} = X_5 + j Y_5 \quad (11)$$

$$Z = (R_{sol} + X_1 + X_2 + X_5) + j (Y_1 + Y_2 + Y_5) \quad (12)$$

そして、この回路を用いて、パラメータフィッティングを行った。パラメータフィッティングの結果を Fig. 5 に曲線を用いて示した。全ての周波数域において、各充電深度における計算値は実験値 (各プロット) に良く一致した。よって、等価回路は妥当であると考えられ、パラメータによる電極反応機構の検討が可能となった。カーブフィッティングにより得られたパラメータを、Table 1 に示した。表中のパラメータは、本フィッティングにおける有効数字を考慮して示した。

Fig. 5 The result of curve fitting for LaNi₅ electrode.

Depth of charge (experimental data) :

○ : 25.0% □ : 48.3% △ : 57.5% ● : 62.5% ■ : 71.7%

Depth of charge (calculated curves based on equivalent circuit parameters):

———— : 25.0% - - - - - : 48.3%

- - - - - : 57.5% ——— : 62.5%

····· : 71.7%

集電体と合金粉末との間の部分と、合金粉末間の部分の接触抵抗を比較すると、前者が大きくなっている ($R_1 > R_2$)。それゆえに、 C_1 と C_2 は区別できる ($C_1 > C_2$)。電極表面での原子状水素の生成反応抵抗 R_{ct} は、充電深度約 60% を境に低下がみられ、充電初期と比較して、充電末期には 29% の減少がみられた。これは、充電により水素が吸蔵され、合金粒子が膨張することによって²²⁾、合金表面に新たなマイクロクラックを生じ、合金の表面積が増加して、反応面積が増大し、Ni クラスタが増加したため、反応抵抗が低下したものと考えられる。水素の拡散を示す σ は、充電深度 60% を境に上昇し、充電初期に比べ、充電末期には 23% の増加がみられた。逆に、水素ガス発生反応抵抗 R_{gas} 、水素原子の吸蔵される割合 χ は低下し、充電初期に比べ、充電末期ではそれぞれ 79%、43% 減少していた。充電深度 60% 以上では、水素原子の合金内への拡散が困難となるため、 σ は大きくなると考えられる。従って、水素ガスが発生しやすくなり、 R_{gas} が低下して、水素の吸蔵される割合 χ が低下したと考えられる。これは、充電の進行に伴い、水素を円滑に吸蔵する固溶層と金属水素化物層が共存し、効率よく水素を吸蔵できる ($\alpha + \beta$) 層から、もはや水素を吸蔵しない β 層へと転移する^{3), 4), 23)} ためと考えられる。すなわち、充電深度 60% 付近を境に、電極反応は水素吸蔵反応から、水素吸蔵反応と水素ガス発生反応の競争反応へと移行するものと考えられる。なお、電気二重層容量 C_{dl} は充電深度 62.5% まで上昇し、その後低下が見られた。これは、合金表面への原子状水素の吸着の影響と考えられ、充電末期には合金内部へ原子状水素が吸蔵されにくくなり、吸着した水素原子や水素分子が増加したため、 C_{dl} が低下したと考えられる。

Table 1 Simulated parameters of the equivalent circuit of LaNi_5 .

Depth of charge	R_1 ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_1 ($\text{F}\text{-cm}^2$)	R_2 ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_2 ($\text{F}\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ms} ($\Omega\text{-cm}^2$)	σ ($\Omega\text{-cm}^2\text{-s}^{1/2}$)	χ	C_{dl} ($\text{F}\text{-cm}^2$)
25.0%	0.49	0.0105	0.105	0.0064	3.64	4.975	0.44	0.90	0.0270
48.3%	0.50	0.0105	0.105	0.0066	3.64	4.975	0.44	0.90	0.0292
57.5%	0.57	0.0094	0.133	0.0070	3.55	4.825	0.44	0.92	0.0296
62.5%	0.54	0.0116	0.184	0.0069	2.64	1.070	0.57	0.55	0.0320
71.7%	0.50	0.0116	0.181	0.0070	2.60	1.060	0.57	0.51	0.0179

3.2 金属置換した水素吸蔵合金の水素吸蔵反応への影響

LaNi_5 は電気化学的な水素の吸蔵、放出が可能であり、活性化も容易であるなど、ニッケル水素電池用水素吸蔵合金として適している。しかし、反面、水素の吸蔵、放出による合金粒子の微細化が起こりやすい問題がある。そこで、 LaNi_5 の Ni の一部を Al や Co 等で置換し、 LaNi_5 の特性の改善を行っている。Al による置換は、合金の格子を広げ、平衡水素解離圧を下げるほか、合金の耐食性を向上させ、Co による置換は、平衡水素解離圧を下げ、また、合金粒子の微細化を抑制するため、寿命が改善されるということが良く知られている^{3), 4)}。そこで、 LaNi_5 の Ni の一部を、Al または Co で置換した水素吸蔵合金 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ を用いて、同様のインピーダンス測定を行った。なお、初期活性化処理は、 LaNi_5 と同様の条件で行った。 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ (Fig. 6)、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ (Fig. 7) の Nyquist プロットとも、いずれも LaNi_5 電極と同様に、高周波数域の小さな半円と低周波数域の大きな半円という、2つの半円で構成されていた。低周波数域の半円は、

Fig. 6 Nyquist plots for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ electrode and the result of curve fitting.

Depth of charge (experimental data) :

○ : 25.0% □ : 41.6% ● : 52.4% ■ : 57.4% ▲ : 62.4%

Depth of charge (calculated curves based on equivalent circuit parameters) :

————— : 25.0% - - - - - : 41.6%

- - - - - : 52.4% - - - - - : 57.4%

- - - - - : 62.4%

Fig. 7 Nyquist plots for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ electrode and the result of curve fitting.

Depth of charge (experimental data) :

○ : 25.8% □ : 46.7% △ : 67.5% ● : 75.0%

Depth of charge (calculated curves based on equivalent circuit parameters) :

————— : 25.8% - - - - - : 46.7%

- - - - - : 67.5% - - - - - : 75.0%

$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 電極では充電深度 55% 付近で、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ 電極では充電深度 65% 付近で、それぞれ小さくなっていた。しかし、高周波数域の半円は、充電深度によってほとんど変化しなかった。

次に、充電深度による電極電位の変化を、Fig. 8, 9 にそれぞれ示した。 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 電極では充電深度 55% 付近で、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ 電極では充電深度 65% 付近で、電極電位が単にシフトすることが分かった。以上より、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 電極では充電深度 55% 付近、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ 電極では充電深度 65% 付近で、電極反応に変化が生ずるものと考えられた。これらの電極についても、電極表面においては LaNi_5 の場合と同様に、水素原子の生成、水素原子の水素吸蔵合金内への拡散、水素ガスの発生という反応が起こっていると考えられるので、Fig. 4 に示した等価回路を用いて、それぞれの Nyquist プロットについて、パラメータフィッティングを行った。パラメータフィッティングの結果 (計算値) を、同じく Fig. 6, 7 に、曲線で重ねて示し

Fig. 8 Change of electrode potential with depth of charge for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$.

Fig. 9 Change of electrode potential with depth of charge for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$.

Table 2 Simulated parameters of the equivalent circuit of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$.

(a) $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$									
Depth of charge	R_1	C_1	R_2	C_2	R_{ct}	R_{gas}	σ	χ	C_{dl}
($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$)		($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)
25.0%	0.21	0.0244	0.09	0.0188	2.43	4.99	0.275	0.92	0.0346
41.6%	0.21	0.0262	0.11	0.0202	2.33	4.93	0.245	0.91	0.0370
52.4%	0.26	0.0195	0.13	0.0138	2.03	4.63	0.195	0.90	0.0386
57.4%	0.31	0.0162	0.13	0.0115	1.24	0.95	0.725	0.44	0.0320
62.4%	0.31	0.0162	0.13	0.0115	1.09	0.95	0.800	0.43	0.0320
(b) $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$									
Depth of charge	R_1	C_1	R_2	C_2	R_{ct}	R_{gas}	σ	χ	C_{dl}
($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	($\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$)		($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)
25.8%	0.75	0.0088	0.12	0.0054	3.38	4.85	0.375	0.91	0.0224
46.7%	0.70	0.0110	0.17	0.0068	3.38	4.85	0.350	0.90	0.0272
67.5%	0.73	0.0110	0.31	0.0062	2.73	3.70	0.460	0.80	0.0250
75.0%	0.66	0.0089	0.26	0.0050	2.15	1.78	0.600	0.63	0.0202

た。実測値とパラメータフィッティングによる計算値は良く一致しており、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ についても、Fig. 4で示した等価回路は妥当であると考えられる。また、得られた各パラメータをTable 2にまとめて示した。

LaNi_5 の場合と同様に、電極反応に関与する因子 (R_{ct} , σ , R_{gas} , χ) について考察し、電極反応機構の解析を試みた。また、同時に3種類の水素吸蔵合金の比較、検討も行った。

Table 2より、電極表面での水素原子の生成反応抵抗 R_{ct} は、充電初期と比較して充電末期には $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ それぞれ55%、36%の減少がみられ、減少の割合は $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_5$ という結果で、また、それぞれの大きさは、 $\text{LaNi}_5 > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ の順であった。F. MeliらのXPSの結果¹⁴⁾によれば、水素

吸蔵合金表面の金属状Ni (Niクラスター) の占める割合は、大きい順に $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_5$ となることから、 R_{ct} の変化は、水素吸蔵合金表面のNi量による反応表面積の大小の影響が大きいと考えられた。

一方、水素原子の合金表面から内部への拡散を示すワールブルグ係数 σ は、充電初期と比較して充電末期には、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ でそれぞれ66%、38%の増加がみられ、水素ガス発生反応抵抗 R_{gas} では、それぞれ81%、63%の減少がみられた。3種類の水素吸蔵合金における、 σ や R_{gas} の変化の割合を比較した結果、合金表面から内部への水素原子の拡散のしにくさは、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_5$ の順であり、水素ガスの発生のしやすさは $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} > \text{LaNi}_5 > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ の順であることが考えられた。これは、酸化によって水素吸蔵合金の表面に

形成された絶縁性の酸化皮膜により、水素原子の合金表面から内部への拡散が阻害されるためと考えられる。特に、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ では、Alが添加されたことにより、合金の表面に安定で緻密な酸化皮膜ができやすくなり^{24), 25)}、水素原子の合金内部への拡散が阻害され、その結果、水素ガスが発生しやすくなったと考えられる。また、 σ の変化の割合は、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_5$ であるが、XPSの結果¹⁴⁾より、 LaNi_5 は合金表面よりかなり深くまで酸化されているが、Coの添加は酸化の抑制に効果を持っている²⁶⁾ことが良く知られている。さらに、 LaNi_5 は、充電初期から σ は比較的大きな値を示しており、充電末期では LaNi_5 と $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ がほとんど同じ程度であることなどを考慮すれば、 LaNi_5 内より $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ 内の方が、水素原子の拡散が容易であると考えられる。なお、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ それぞれにおいて、充電深度55%、65%付近でそれぞれ σ が大きく変化したのは、 LaNi_5 と同様に、その充電深度において、水素吸蔵量が飽和に近づき、水素を容易に吸蔵できる($\alpha+\beta$)層から、もはや水素を吸蔵しない β 層へ転移し始めたためと考えられる。

水素原子が吸蔵される割合 χ は、充電初期と比較して充電末期には、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ でそれぞれ53.2%、30.8%の減少が見られ、減少の割合が $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3} > \text{LaNi}_5 > \text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ という結果が得られた。この結果には、 σ の変化が大きく影響しており、水素吸蔵合金内の水素原子の拡散速度が遅くなったことより、特に $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ では水素が吸蔵されにくくなったものと考えられる。

以上より、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3} > \text{LaNi}_5 > \text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ の順で水素が効率よく吸蔵されることが分かった。また、Niクラスターや合金表面の酸化皮膜が、水素吸蔵反応に影響していると考えられ、これらの改善により、水素吸蔵効率を改善できるものと考えられる。

4 結 論

本研究では、 LaNi_5 系合金電極の水素吸蔵反応を、交流インピーダンス法を用いて解析を行った。

LaNi_5 電極では、充電深度60%を境として、インピーダンス挙動に変化が見られた。そこで電極界面モデルを想定した等価回路によりパラメータフィッティングを行った。

パラメータフィッティングより、水素吸蔵反応は、水素吸蔵合金表面から内部への水素原子の拡散の難易に大きく影響されることが明らかとなり、これが水素ガス発生に結びつくことが分かった。

LaNi_5 のNiの一部を置換した $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ においても、同様な傾向が得られた。また、Niクラスターや酸化皮膜が、水素吸蔵反応に影響していると考えられた。

文 献

- 1) M. Matsuoka, M. Terashima and C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, **38**, 1087 (1993).
- 2) M. Yamashita, H. Higuchi, H. Takemura and K. Okuno, *Denki Kagaku*, **61**, 729 (1993).
- 3) 大角泰章, 水素吸蔵合金 その物性と応用, アグネ技術センター (1993).
- 4) 若尾慎二郎, 水素吸蔵合金, パワー社 (1993).
- 5) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L72 (1992).
- 6) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara and H. Ishikawa, *J. Alloys Compd.*, **192**, 161 (1993).
- 7) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J. Alloys Compd.*, **202**, 183 (1993).
- 8) W. Zhang, M. P. S. Kumar and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2935 (1995).
- 9) D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370C (1952).
- 10) H. R. Thirsk and J. A. Harrison, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, London (1972).
- 11) H. Yang, Y. Thang, Z. Zhou, J. Wei, G. Wang, D. Song and X. Cao, *J. Alloys Compd.*, **231**, 625 (1995).
- 12) F. Meli and L. Schlapbach, *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 1252 (1991).
- 13) F. Meli, A. Zuttel and L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.*, **190**, 17 (1992).
- 14) F. Meli, A. Zuttel and L. Schlapbach, *Z. Phys. Chem.*, **183**, 371 (1994).
- 15) F. Meli, A. Zuttel and L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.*, **202**, 81 (1993).
- 16) H. Tamura, C. Iwakura and T. Kitamura, *J. Less-Common Met.*, **89**, 567 (1983).
- 17) T. Kitamura, C. Iwakura and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **27**, 1723 (1982).
- 18) T. Kitamura, C. Iwakura and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **27**, 1729 (1982).
- 19) P. Selvam, B. Viswanathan, Z. S. Swamy and V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **16**, 23 (1991).
- 20) B. E. Conway and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 47 (1993).
- 21) A. Wieckowski, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1247 (1991).
- 22) J. J. G. Willems, *Philips J. Res.*, **39**, No. 1 (1984).
- 23) W. Zhang, S. Srinivasan and H. J. Ploehn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 4039 (1996).
- 24) T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro, H. Ishikawa and C. Iwakura, *J. Less-Common Met.*, **159**, 127 (1990).
- 25) T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 795 (1990).
- 26) 石川 博, 工業レアメタル, **100**, 87 (1990).