非化学量論組成 $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金の 金属組織と電気化学的特性

井本 輝彦*, 木本 衛, 松浦 義典, 東山 信幸, 藤谷 伸, 西尾 晃治

Microstructure and Electrochemical Characteristics of Non-stoichiometric Hydrogen-absorbing Alloys with a Composition of $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$

Teruhiko IMOTO*, Mamoru KIMOTO, Yoshinori MATSUURA,
Nobuyuki HIGASHIYAMA, Shin FUJITANI and Koji NISHIO

Received October 3, 1997 ; Accepted January 16, 1998

Four kinds of $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ alloy for a negative electrode of nickel-metal hydride secondary batteries were prepared by induction melting with/without annealing and rapid quenching with/without annealing. Their microstructure and electrochemical characteristics, discharge capacity and charge-discharge cycle performance were examined. The microstructure was observed by using an electron-probe micro analyzer and an X-ray powder diffractometer. Discharge capacity was measured by using a half cell, while charge-discharge cycle performance was measured by using an AA size test cell. As the results the $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ alloy obtained by rapid quenching with annealing was found to have the most homogenized microstructure, flattest plateau slope in the P-C isotherms and largest hydrogen content, which lead to the highest discharge capacity of $328 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the half cell and the best charge-discharge cycle performance of 18 % degradation after 800 cycles in the AA size test cell.

1 緒 言

携帯通信機器やコンピューターの普及と高性能化、多機能化に伴い、その電源である二次電池の高エネルギー密度化と充放電サイクル特性の向上が強く望まれている¹⁾。

ニッケル・水素蓄電池は、ニッケル・カドミウム電池の約2倍のエネルギー密度を持つが、その性能は負極に用いる水素吸蔵合金の特性に大きく影響される。

我々は、ニッケル・水素蓄電池の高エネルギー密度化のため、 CaCu_5 型希土類ニッケル系水素吸蔵合金 $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_x$ の Mm と (Ni-Co-Al-Mn) の化学量論比 x について検討し、量論比 x を 4.76 とすることで、化学量論組成である量論比 x が 5 の場合より約 10 % 大きい約 $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の放電容量が得られることを報告した²⁾。

ところで、化学量論組成の水素吸蔵合金に関する水素吸蔵・放出特性および金属組織の研究は盛んに行われ、凝固速度や熱処理温度が金属組織や水素吸蔵・放出特性に影響を及ぼす³⁻⁶⁾ ことが報告されている。しかし、非化学量論組成を持つ水素吸蔵合金ではこれらの影響は十分に明らかにされていない。

本報では、放電容量とサイクル寿命特性の両方に優れたニッケル・水素蓄電池の開発を目的として、放電容量が最大となる化学量論比 $x=4.76$ ²⁾ の $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金をアーク溶解、急冷および熱処理を組み合わせた種々の方法で作製し、その金属組織と水素吸蔵・放出特性および放電容量、充放電サイクル特性などの電気化学的特性を検討した。

2 実 験

2.1 合金の作製方法

La 25%, Ce 50%, Pr 7%, Nd 18% を含有する Mm (ミッシュメタル) と純度 99.9 % の Ni, Co, Al, Mn を組成比 $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ になるように秤量し、5 N の高純度アルゴン雰囲気中で、アー

三洋電機㈱ニューマテリアル研究所 (〒573-8534 枚方市走谷 1-18-13) New Materials Research Center, SANYO Electric Co., Ltd. (1-18-13 Hashiridani, Hirakata-shi, Osaka, 573-8534, Japan)

Key Words: Hydrogen Absorbing Alloy, Nickel-Metal Hydride Battery, Misch Metal, Microstructure

ク溶解法²⁾によりアーク溶解合金を、単ロール法³⁾により急冷合金をそれぞれ作製した。これらに熱処理を行い、アーク溶解・熱処理合金、急冷・熱処理合金を作製した。熱処理は、5 N の高純度アルゴン雰囲気中で 1273 K、28.8 ks アルミナボード上に試料を保持して行った。

以上のようにして、アーク溶解合金、アーク溶解・熱処理合金、急冷合金、急冷・熱処理合金の 4 種類の試料合金を作製した。

2.2 合金の分析方法

作製した合金を島津製作所製 ICPS-1000 を用いて ICP 発光分光法で分析した結果、目的組成である $\text{Mm}-(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ であることを確認した。金属組織と成分元素の分布は、日立製作所製 X-650 を用いて電子線プローブマイクロ分析法 (EPMA) により観察した。この際、粉碎した試料合金を樹脂に埋め込み、粒径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナによるバフ研磨で得た鏡面を分析面とした。

結晶構造は、島津製作所製 XD-100 を用い、グラファイト製モノクロメーターを通した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いてディフラクトメータ法による粉末 X 線回折法で分析した。

充放電サイクル試験前後の合金の粒度分布の測定は、島津製作所製 SALD-2000 を用いて、レーザ回折法により測定した。合金の酸素濃度の測定は、LECO 社製 RO-416DR を用いて、合金を 3273 K で 100 s 加熱し、合金に含有する酸素を二酸化炭素に変換した後、二酸化炭素を赤外検出器で検量する方法で測定した。

2.3 P-C-T 特性曲線の測定方法および解析方法

水素吸蔵合金の水素平衡圧力-組成等温特性 (P-C-T 特性) は、ジーベルツ装置を用いて容積法で測定した。試料合金は、粒径を 100~250 μm に調整し、ステンレススチール製の反応容器に封入した。水素ガスは、5 N の高純度品を用いた。

初期活性化は、353 K でのロータリーポンプによる真空排気と 298 K での 1 MPa の水素加圧を 3 回繰り返す処理により行った。測定前には、353 K で 3.6 ks のロータリーポンプによる真空排気を 1 Pa まで行い、これを水素吸蔵量の原点として 313 K で水素吸蔵曲線を測定した。また、水素吸蔵量は P-C-T 特性曲線において、プラトー領域を超えた水素平衡圧力が 0.5 MPa の時の値とした。

測定した P-C-T 特性曲線は、藤谷⁷⁾らが提案したモデルにより解析した。プラトー領域は 1 項の正規型累積度数分布関数で定式化し、プラトー領域の平坦性を表すパラメーター σ_p を求めた。

2.4 単極セルの作製および放電容量の測定方法

試料合金の放電容量は、単極試験セル²⁾を用いて測定した。ベレット状の水素吸蔵合金電極²⁾を試験極とし、対極には試験極の 5 倍の電極充放電容量を持つ焼結式ニ

ッケル電極⁸⁾を、参照電極には電極充放電容量の 50% まで充電を行った焼結式ニッケル電極を用いた。電解液には 30 mass% 水酸化カリウム水溶液を用い、また、セル内部は 0.5 MPa の窒素ガス雰囲気にした。

放電容量は、最初に 50 mA/g の電流で 28.8 ks 充電して 300 s 休止した後、50 mA/g の電流で放電し、電極電位が参照電極に対し -1.0 V に達するまでの電気量から求めた。なお、試験温度は 298 K とした。

2.5 試験電池の作製と充放電サイクル寿命特性の測定方法

各々の試料合金を負極に用いて電池容量 1000 mAh の正極支配型の AA サイズの密閉型試験電池を作製し、その充放電サイクル寿命特性を測定した。負極である水素吸蔵合金電極は、平均粒径が約 75 μm の試料合金に合金重量に対して 5 mass% のポリエチレンオキシド水溶液を結着剤として重量比 5:1 に混合、ペースト化し、これをニッケル製パンチングメタル芯体の両面に塗着し室温で乾燥させた後、所定の寸法に切断、圧延して作製した。正極は単極試験と同じ焼結式ニッケル極⁸⁾を、セパレーターは耐アルカリ性のナイロン製の不織布を、また、電解液は 30 mass% 水酸化カリウム水溶液を用いた。

この試験電池を 1500 mA (1.5 C) の電流値で正極が完全に充電状態となった後に生じる電池電圧の降下 ($-\Delta V$) が 10 mV となるまで充電した。次に 1500 mA の電流値で放電終止電圧が 1.0 V まで放電し、これを 1 サイクルとした。このサイクルを 800 サイクルまで繰り返して、1 サイクル目の放電電気量 C_1 と 800 サイクル後の放電電気量 C_{800} の比、すなわち容量維持率 C_{800}/C_1 を求めた。なお、充放電サイクル試験は 298 K で行った。

3 結果と考察

3.1 P-C-T 特性と金属組織

3.1.1 P-C-T 特性 各製法により作製した試料合金の P-C-T 特性曲線を Fig. 1 に示す。ここで水素吸蔵量の単位 H/M は合金中の金属原子 (M) 1 mol に対する水素原子 (H) の比を表す。0.5 MPa 時の水素吸蔵量は、(a) アーク溶解合金が 0.83 H/M、(b) アーク溶解・熱処理合金が 0.88 H/M、(c) 急冷合金が 0.88 H/M、(d) 急冷・熱処理合金が 0.90 H/M であり、急冷・熱処理合金の水素吸蔵量が最大となった。

プラトー領域の平坦性を表すパラメーター σ_p は、(a) アーク溶解合金が 0.546、(b) アーク溶解・熱処理合金が 0.084、(c) 急冷合金が 0.088、(d) 急冷・熱処理合金が 0.067 であり、急冷・熱処理合金が最も平坦なプラトー領域を示した。このプラトー領域の平坦化により、急冷・熱処理合金では、水素吸蔵・放出量が増加し

Fig. 1 P-C isotherms at 313 K of (a) induction-melted, (b) induction-melted and annealed, (c) rapidly quenched and (d) rapidly quenched and annealed Mm (Ni-Co-Al-Mn)_{4.76} alloys.

たものと考えられる。

3.1.2 金属組織 CaCu₅型構造を持つLa-Ni-Mn系合金においては、Mnが偏析し易く、これがP-C-T特性に大きく影響する⁹⁾ことが知られている。そこで、特にMnについてその分布の均一性をEPMAにより観察した。Fig. 2にEPMAで合金中のMnを線分析した結果を示す。この線分析プロファイルを用いて任意の60 μmの範囲で2 μmごとに反射強度をサンプリングし、Mn濃度の標準偏差 σ_{Mn} を求めた。この σ_{Mn} が小さいほど、Mnの分布が均一であると言える。

σ_{Mn} は、(a)アーク溶解合金が2.20、(b)アーク溶解・熱処理合金が0.51、(c)急冷合金が0.49、(d)急冷・熱処理合金が0.35であり、急冷・熱処理合金の σ_{Mn} が最も小さかった。このように、急冷と熱処理はMnの偏析を抑制し、合金組織を均質化させる効果が認められた。

次に、Alなどの他の合金成分の偏析の影響を含めた合金組織の均質性を粉末X線回折による半価幅で評価した。粉末X線回折パターンをFig. 3に示す。いずれの試料合金の回折ピークもCaCu₅型六方晶構造に帰属

された。一方、合金の作製法の違いにより、回折プロファイルのブロードニングに差が認められた。一般に回折ピークの半価幅は合金の均質性を評価する指標となる¹⁰⁾ことが知られている。そこで、各作製法の合金の回折パターンについて、強度の大きい4つのピーク(101)(110)(200)(111)の半価幅の平均値FWHM. aveを求め、これを均質化の指標とした。

FWHM. aveは、(a)アーク溶解合金が0.35 deg、(b)アーク溶解・熱処理合金が0.20 deg、(c)急冷合金が0.24 deg、(d)急冷・熱処理合金が0.18 degであり、急冷・熱処理合金のFWHM. aveが最も小さかった。この序列は、「3.1.1 P-C-T特性」で示したプラトー領域の平坦性を表すパラメーター σ_p の序列と一致している。したがって、プラトー領域の平坦性は主に合金の均質性に影響されるものと考えられる。また、急冷合金を除けばMn偏析の度合いとほぼ対応している。これは、急冷することにより凝固時に結晶格子に歪みが導入されたため¹¹⁾と考えられる。これに熱処理を行うことで、結晶格子の歪みが除去され、FWHM. aveは急冷合金の0.24 degから急冷・熱処理合金の0.18 degまで

Fig. 2 EPMA line analysis profiles of Mn for (a) induction-melted, (b) induction-melted and annealed, (c) rapidly quenched and (d) rapidly quenched and annealed Mm (Ni-Co-Al-Mn)_{4.76} alloys.

減少したものと考えられる。このように、急冷および熱処理は合金成分の偏析と結晶格子の歪みを低減する効果が認められた。

3.2 放電容量と充放電サイクル寿命特性

3.2.1 単極の放電容量 各作製法で得た合金の放電曲線を単極試験セルで測定した結果を Fig. 4 に示す。横軸は合金の単位重量あたりの放電容量 (mAh · g⁻¹)、縦軸は参照極に対する試験極の放電電位を示す。放電容量は、(a) アーク溶解合金が 304 mAh · g⁻¹、(b) アーク溶解・熱処理合金が 321 mAh · g⁻¹、(c) 急冷合金が 322 mAh · g⁻¹、(d) 急冷・熱処理合金が 328 mAh · g⁻¹ であった。特に急冷・熱処理合金では、放電容量はアーク溶解合金に比べて約 9% 増加し、最も大きい放電容量を示した。この序列は、「3.1.1 P-C-T 特性」で示した 0.5 M Pa 時の水素吸蔵量の序列とほぼ一致している。したがって、放電容量の増加は、P-C-T 特性曲線におけるプラトー領域の拡大と平坦化により、水素吸蔵・放出量が増加したためと考えられる。

3.2.2 密閉型試験電池の充放電サイクル寿命特性

各々の試料合金を負極に用いた AA サイズの密閉型試験電池の充放電サイクル寿命特性を Fig. 5 に示す。1 サイクル目の放電容量 C_1 と 800 サイクル後の放電容量

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a) induction-melted, (b) induction-melted and annealed, (c) rapidly quenched and (d) rapidly quenched and annealed Mm (Ni-Co-Al-Mn)_{4.76} alloys.

Fig. 4 Discharge capacity of (a) induction-melted (---), (b) induction-melted and annealed (----), (c) rapidly quenched (—) and (d) rapidly quenched and annealed (—) Mm (Ni-Co-Al-Mn)_{4.76} alloys.

C_{800} の比である容量維持率 C_{800}/C_1 は、(a) アーク溶解合金が 42%、(b) アーク溶解・熱処理合金が 61%、(c) 急冷合金が 69%、(d) 急冷・熱処理合金が 82% であった。特に、急冷・熱処理合金では、アーク溶解合金と比較して約 2 倍の容量維持率を示し、充放電サイクル寿命に最も優れていた。なお、容量維持率の序列は、「3.

1.2 金属組織」で示した Mn の偏析から見た合金組織の均質性と一致している。すなわち、合金組織が均質なほど充放電サイクル寿命は良好であると言える。また、急冷凝固により導入された結晶格子歪みの大きい急冷合金がアーク溶解・熱処理合金よりも高い容量維持率を示すことから、結晶格子歪みは必ずしも充放電サイクル寿命特性を劣化させる支配的な要因ではないと言える。

ここで、負極では充放電による合金の水素吸蔵・放出反応において、P-C-T 特性曲線のプラトー領域でセル体積の異なる水素固溶体相 (α 相) と水素化物相 (β 相) が共存しながら、両者の比率が変化していくために大きな応力が生じ、これが合金を微粉化させる¹²⁾。充放電サイクルにより、この微粉化が進行し、新表面が新たに形成される。この新表面は、正極から発生する酸素ガスにより合金表面は酸化される。この微粉化による表面酸化により負極容量を減少させ、試験電池の容量を減少させる要因^{13,14)}と考えられる。そこで、合金の作製法による合金組織の均質性の違いが合金の微粉化挙動に及ぼす影響を検討した。

500 サイクルの充放電後、試験電池より合金を取り出し、粒度分布および合金表面と合金内部を含めた合金全体の酸素濃度を測定した結果を Fig. 6 に示す。いずれの合金も充放電サイクル前は、平均粒径 $75\ \mu\text{m}$ 、酸素濃度は $0.1\ \text{mass}\%$ であったが、500 サイクルの充放電後では、(a) アーク溶解合金が平均粒径 $23\ \mu\text{m}$ 、酸素濃度 $5.5\ \text{mass}\%$ 、(b) アーク溶解・熱処理合金が平均粒径 $32\ \mu\text{m}$ 、酸素濃度 $4.2\ \text{mass}\%$ 、(c) 急冷合金が平均粒径 $33\ \mu\text{m}$ 、酸素濃度 $4.1\ \text{mass}\%$ 、(d) 急冷・熱処理合金が平均粒径 $41\ \mu\text{m}$ 、酸素濃度 $3.8\ \text{mass}\%$ であり、急冷・熱処理合金において、微粉化と酸化が最も抑制されていた。これらの結果は、微粉化による表面積の増加が合金表面の酸化を促進することを示している。一方、この序列は、「3.1.2 金属組織」で示した Mn の偏析か

Fig. 5 Discharge capacity ratio C_{800}/C_1 of test cells for $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_{4.76}$ alloys (C_{800} : discharge capacity after 800 cycles, C_1 : initial discharge capacity).

ら見た合金組織の均質性と「3.2.2 密閉型試験電池の充放電サイクル寿命特性」と一致している。したがって、金属組織の均質性が高いと微粉化と表面積の増加が抑制され、その結果、表面活性の低下や合金の分解を伴う合金表面の酸化が低減され、容量維持率が向上するものと考えられる。

以上のように、金属組織の均質性が高い急冷・熱処理合金は、充放電による水素吸蔵・放出に対して優れた寿命特性を示し、しかも、この時の電気化学的水素吸蔵・放出量も、アーク溶解合金より約 9% 多い、優れたニッケル・水素蓄電池の負極用水素吸蔵合金材料であると言える。

4 結 論

化学量論比 x が 4.76 の $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金をアーク溶解、急冷および熱処理を組み合わせた種々の方法で作製し、その金属組織が水素吸蔵・放出特性および放電容量、充放電サイクル特性などの電気化学的特性に与える影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金を急冷後、さらに熱処理することにより、Mn の偏析と結晶格子の不均一歪みが減少し、合金組織および結晶格子が均質化する。
- (2) $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金を急冷後、さらに熱処理することにより、P-C-T 特性におけるプラトー領域の平坦化と拡大により、水素吸蔵・放出量と放電容量が増加する。

Fig. 6 Average diameter and oxygen concentration of (a) induction-melted ($\square$), (b) induction-melted and annealed ($\circ$), (c) rapidly quenched ($\diamond$) and (d) rapidly quenched and annealed ($\bullet$) $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_{4.76}$ alloys after 500 cycles.

(3) $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金を急冷後、さらに熱処理することにより、合金組織が均質化されて、充放電サイクルに伴う微粉化と合金表面の酸化が抑制され、充放電サイクル寿命特性が向上する。

以上、 $\text{Mm}(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.12})_{4.76}$ 合金を急冷後、さらに熱処理することにより、アーク溶解により作製した合金と比較して、放電容量が約9%増加の $328 \text{ m Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ 、800 サイクル後の容量維持率が約2倍の82%に向上し、放電容量および充放電サイクル寿命特性を兼ね備えたニッケル・水素蓄電池用負極材料を開発できた。

今後、この合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池について、長期の充放電サイクル寿命特性や保存特性などの種々の電池特性を検討する予定である。

文 献

- 1) P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams, *J. Alloys Comp.*, **231**, 604 (1995).
- 2) 野上光造, 田所幹朗, 木本 衛, 近野義人, 伊勢忠司, 古川修弘, *電気化学*, **61**, 1088 (1993).
- 3) R. Mishima, H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama, H. Ishikawa and I. Uehara, *J. Alloys Comp.*, **192**, 176 (1993).
- 4) Y. Osumi, A. Kato, H. Suzuki, M. Nakane and Y. Miyake, *J. Less-Common Met.*, **66**, 67 (1979).
- 5) M. N. Mungle, K. N. Rai, R. Balasubramaniam and K. P. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 603 (1992).
- 6) M. N. Mungle, K. N. Rai, R. Balasubramaniam and K. P. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 607 (1992).
- 7) S. Fujitani, H. Nakamura, A. Furukawa, K. Nasako, K. Satoh, T. Imoto, T. Saitoh and I. Yonezu, *Z. Phys. Chem.*, **179**, 29 (1993).
- 8) D. E. Holl, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 317 (1983).
- 9) 藤谷 伸, 安山茂幸, 古川明男, 米崎孝広, 名迫賢二, 米津育郎, 齊藤俊彦, *日本金属学会誌*, **56**, 965 (1992).
- 10) 藤谷 伸, 中村 宏, 中村優美子, 渡辺浩志, 磯野隆博, 米津育郎, *日本金属学会誌*, **57**, 1465 (1993).
- 11) Y. Nakamura, H. Nakamura, S. Fujitani and I. Yonezu, *J. Alloys Comp.*, **210**, 299 (1994).
- 12) J. R. Van Beek, H. C. Donkersloot and J. J. Willems, *Power Sources*, Vol. 10, (Ed., L. J. Pearce), Brighton, p. 317 (1985).
- 13) T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa, *J. Alloys Comp.*, **180**, 37 (1994).
- 14) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 境 哲男, 石川 博, 小黒啓介, *電気化学*, **53**, 722 (1985).