ナノ構造制御による新合金の開発 ～La-Mg-Ni 系水素吸蔵合金～

河野 龍 興*

1. はじめに

近年、携帯電話やデジタルカメラ、PDA といった各種ポータブル電子機器の急速な普及により、二次電池の開発が求められている。水素吸蔵合金を負極材料に用いるニッケル-水素電池は、ニッケル-カドミウム電池の約1.5倍の容量を示し、環境適合性も高いことから、これらの電源として広く普及している。しかし更に長時間駆動が可能な電池の開発が強く望まれており、また最近では大型化によって、商用自動車への搭載が実用化され始めている。

ニッケル-水素電池の特性は負極材料の水素吸蔵合金に大きく影響されているため、様々な合金系において検討が行われ、現在では希土類系 AB_5 合金⁽¹⁾が圧倒的なシェアを有している。しかし、理論容量 372 mAh/g に対して既に85%以上を利用しており、更なる高容量化は厳しい状況である。

2. La-Mg-Ni 系合金

水素吸蔵合金 AB_n は、水素化物を生成する金属 A と水素との親和力を持たない金属 B より構成されている。吸蔵した水素を放出させるため、A と B との比 n を調整し、適切な平衡圧を持たせている。合金設計で最も重要な点は n の設定にある。

現行の $LaNi_5$ 系は $n=5$ であり、放電特性は良好であるものの、容量の不足が問題である。更に吸蔵量の大きな合金を開発するためには以下の方法が考えられる。

(1) n の値を小さくする。

(2) 吸蔵量の大きな元素を A サイトへ置換する。

しかし(1)、(2)の手法で検討された合金系では、吸蔵は可能であっても、水素との結合が強いため、放出は非常に困難という特性を示している。例えば $LaNi_n$ ($n<5$) 系では n が小さくなるに従って吸蔵水素量は増大する⁽²⁾が、放電容量は理論値に対し20～40%という小さな値を示す⁽³⁾⁽⁴⁾。これは、La量の増加とともに水素化物がより安定な状態となり、水素の放出を困難にしていることによる。また、 $LaNi_2$ ($n=2$) では

吸蔵後にアモルファス化するため、可逆に水素を吸蔵・放出することができない⁽²⁾という問題点がある。

マグネシウム系合金は水素を多量に吸蔵するため、放電容量の増大が期待できる。 $Mg-Ni$ 系では潜在的に高容量を有する Mg_2Ni 系合金 ($n=0.5$) が挙げられるが、サイクル特性は現行品には及ばないのが現状である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

そこで「 n を3～3.5付近に設定し、更に Mg を含んだ $La-Mg-Ni$ の3元系であれば容量と放電特性を満足する合金ができるのではないか？」と予測し、この合金系の検討を開始した。その結果、 $La-Mg-Ni_n$ ($n=3\sim3.5$) 系合金において、化学量論組成を有する新規水素吸蔵合金 La_2MgNi_9 、 $La_5Mg_2Ni_{23}$ 、 La_3MgNi_{14} を見出すことに成功した⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。

3. 電極特性

前記3種の合金では、放電容量が著しく増大し、現行合金の理論容量(372mAh/g)を遥かに越える390～410 mAh/gを示すことが明らかとなった。また現行合金とほぼ同様のサイクル特性を示すとともに、大電流での放電特性も良好であり、体積あたりのエネルギー密度で比較しても現行合金の20%以上も上回ることが明らかとなった。

4. 気相吸蔵特性

気相系における吸蔵・放出特性を評価するため、圧力-組成等温線(PCT 曲線)の測定を行った結果を図1に示している。 $La_5Mg_2Ni_{23}$ 系は吸蔵水素量 $H/M=1.1$ と大きな水素吸蔵量を有し、脱蔵特性も良好であり、現行合金に非常に近い水素平衡圧を示すことが明らかとなった。つまり合金中に存在する吸蔵水素の安定性は現行合金とほぼ同様であり、これにより電極特性も優れていると考えられる。

5. 結晶構造解析

$La_5Mg_2Ni_{23}$ 系合金は図2のTEM像に見られるように単

* 株式会社東芝研究開発センター給電材料・デバイスラボラトリー研究主務(〒140-0004 東京都品川区南品川3-4-10)

Development of New Hydrogen Storage Alloys by Nano-structural Control: La-Mg-Ni System Alloys; Tatsuo Kohno (Power Supply Materials & Devices Laboratory, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation, Tokyo)

Keywords: hydrogen storage alloy, nickel-metal hydride battery, La-Mg-Ni system, superstructure, nano-structure, ternary system alloy
2002年7月14日受理

図1 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系合金のPCT曲線.

図2 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系合金のTEM像および格子像.

相であり、更に高分解能TEMにより観察した格子像を図2, 3に示している. 格子像では黒色領域と白色領域が規則性をもって配列しており、その間隔、すなわち合金のC軸長が2.05 nmであることが明らかとなった. 構造解析を行った結果、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系合金は図3, 4に示すように

L(黒色部■): La_2Ni_4 のLaサイトにMgが置換した LaMgNi_4 ユニット

C(白色部□): LaNi_5 の AB_5 ユニット

の積層から構成されるLCLCCの規則性を示し、六方晶を有する超格子構造からなることがわかった.

また図4に示すように AB_3 および $\text{AB}_{3.5}$ 系においても同様に、 La_2MgNi_9 ではLC、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ ではLCCの積層構造より成り立っている. 最近では秋葉ら⁽¹⁰⁾により $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ の存在が確認され、LCCCから成る六方晶の超格子構造であることも明らかにされた. 以上より、この組成領域におけるLa-Mg-Ni系合金はラーベス構造を有する AB_2 ユニットと、 CaCu_5 構造を有する AB_5 ユニットによって構成され、2種のユニットが規則的に積層した超格子構造を形成していることが明らかとなった. この系においては、これら以外の組成においても化学量論組成を有す合金が数多く存在すると思われる、現在探索中である.

6. おわりに

ユニットセルの積層というナノレベルでの構造制御を用いることにより、全く新しい合金 La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$,

図3 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系合金の結晶構造図.

図4 La-Mg-Ni_x ($x=3-3.5$) 合金の結晶構造図.

$\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ を見出すことに成功した. La-Ni_n ($n=3, 3.5$) 合金では、水素の放出は困難であるが、これら3元系の合金では容易であり、しかも現行合金以上の特性を示した. これは「合金の結晶構造が吸蔵特性に影響を及ぼしているのではないか?」とも考えられ、詳細な解析を行っている.

このナノレベルでの構造制御を合金開発に用いることにより、化学量論組成を有し、かつ未知の結晶構造からなる合金を更に数多く見出すことができるのではないかと予測され、他分野への応用が期待される.

文 献

- (1) H. Zijlstra and F. F. Westendorp: Solid St. Commun., **7** (1969), 857.
- (2) H. Oesterreicher, J. Clinton and H. Bittner: Mater. Res. Bull., **11** (1976), 1241.
- (3) H. Miyamura, N. Kuriyama, T. Sakai, K. Oguro, A. Kato, H. Ishikawa and T. Iwasaki: J. Less-Common Met., **172** (1991), 1205.
- (4) Y. Li and Y. Cheng: J. Alloys Compd., **223** (1995), 6.
- (5) T. Kohno and M. Kanda: J. Electrochem. Soc., **144** (1997), 2384.
- (6) T. Kohno, M. Yamamoto and M. Kanda: J. Alloys Compd., **293** (1999), 643.
- (7) T. Kohno et al.: J. Alloys Compd., **311** (2000), L5.
- (8) 河野龍興 他: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2000), p. 514.
- (9) 河野龍興 他: 第41回電池討論会講演要旨集, (2000), p. 198.
- (10) 早川 博, 秋葉悦男, 河野龍興, 神田 基: 日本金属学会秋期大会講演概要, (2001), p. 341.