

中性子構造解析によるニッケル水素電池用 高容量水素吸蔵合金の水素トラップ機構解明

利用者 今瀬 肇¹, 尾崎哲也², 遠藤大輔², 川部佳照²

所属 ¹茨城県企画部, ²株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション

1. はじめに

(RE, Mg)(Ni, Co, Al)_x (RE; 希土類, $x = 3.6-3.8$)の組成比で表される希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、約360 mAh/gの高い放電容量をしめし耐微粉化特性にもすぐれていることから、次世代ニッケル水素電池用負極材料として期待されている¹⁾。しかしながら、60 以上で水素吸蔵状態で長期間保存した場合や、水素吸蔵放出を繰り返した場合に一部の水素が放出されにくくなるがわかっている。結晶構造解析により、水素が合金中のどの部分にトラップされているかを同定することができれば、構造を制御することにより、水素放出を容易にして高温保存後および高温サイクル後の不可逆容量を減少することが可能と考えられる。そこで、本研究では完全に重水素化されたサンプルおよび部分的に重水素がトラップされた合金サンプルについて中性子回折をおこない、結晶構造解析により、重水素トラップ挙動を調べた。

2. 実験方法

(La, Pr, Mg) (Ni, Co, Al)_{3.6}合金は高周波誘導溶解法により作製し、熱処理の後、粉碎した。この合金粉末をジーベルツ型水素吸蔵特性評価装置を用いて、活性化後、80 1.0 MPaの圧力下で重水素を吸蔵させ重水素化サンプルを作製した。これとは別に同じ合金粉末について、80 で重水素の吸蔵放出を10サイクル繰り返した後、30分間真空引することで重水素が部分的にトラップされたサンプルを作製した。両サンプルについてAr置換グローブボックス中でバナジウム製容器(9 mm)に充填して、原子力科学研究所の研究用原子炉JRR3のHRPD装置を用いて中性子回折測定をおこなった。得られた回折データからRIETAN2000²⁾を用いてリートベルト解析をおこなうことで、各結晶相の格子定数を精密化した。

3. 実験結果

重水素化サンプルおよび重水素トラップサンプルの中性子回折パターンをFig. 1に示す。重水素化サンプルは六方晶Ce₂Ni₇型、六方晶Pr₅Co₁₉型、菱面体晶Ce₅Co₁₉型の結晶相から構成されることがわかった。これはX線回折パターンから調べた元合金のサンプルの相構造と同一であり、結晶構造を保ったまま重水素を吸蔵して格子膨張することがわかった。また、重水素化によるピーク強度の低下、ブロードニングは観察されず、ひずみの生成は小さいと考えられる。元合金と重水素化サンプルについてX線回折パターン、中性子回折パターンからそれぞれリートベルト解析により格子定数を精密化した。重水素化による格子の膨張は各相ともa軸方向(a/a)が6.6~6.7%, c軸方向(c/c)が7.9~8.5%, 体積膨張率(V/V)は22.6~23.5%であり、ほぼ等方的に格子膨張することがわかった。

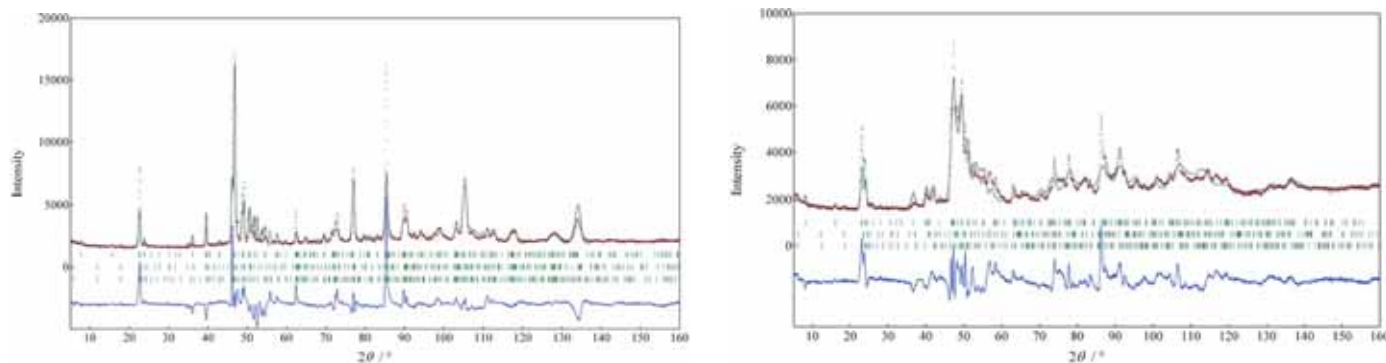


Fig. 1 (La, Pr, Mg) (Ni, Co, Al)_{3.6}合金の(a)重水素化サンプルおよび(b)重水素トラップサンプルのXRDパターン

一方、重水素トラップサンプルは重水素化サンプルに比べて各ピークの強度が小さくブロード化しており、ひずみが形成していることが示唆された。また、元合金と重水素化サンプルにない新たなピークが出現しており、対称性が低下している可能性があるが、同じ結晶構造を仮定して、格子定数の精密化をおこなったところ、格子定数は元合金に比べて依然として大きく、重水素が合金中に残っていることが示唆された。膨張挙動は相によって異なり、Ce₂Ni₇型相は a/a が5.1%, c/c が7.4%, V/V が18.7%と重水素化サンプルとの違いが小さく、多くの重水素が残っていることが推察されるのに対して、Pr₅Co₁₉型相は a/a が0.6%, c/c が4.1%とc軸方向に異方的に膨張しており、 V/V も5.3%と小さく重水素の残存量は小さいと考えられる。すなわち、重水素トラップサンプルでは一部の相に重水素が多く残存していることがわかった。

4. まとめ

これまでの解析結果から重水素トラップサンプルでは一部の相の重水素残存量が多いことが示唆された。このことから水素トラップ現象のメカニズムとして、高温で水素吸蔵状態で保持された場合、または水素吸蔵放出サイクルを繰り返した場合に、相と相の界面にひずみが蓄積されやすくなり、相間の水素サイトエネルギーの差が大きくなり特定の相に水素が残りやすくなることが考えられる。現在、リートベルト解析により重水素占有サイトの同定とトラップサイトの特定を進めている。

参考文献

- 1) T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Takeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Alloys Compds.*, **446-447**, 620-624 (2007).
- 2) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).