

論文

アモルファス MgNi 電極の充放電特性と それに及ぼす Ar 中での加熱処理の影響

波多野雄治、立川智之、穆 道斌、阿部孝之、渡辺国昭、諸住正太郎

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

Charge/Discharge Characteristics of Amorphous MgNi Electrode and Influence of Heat Treatment in Argon

Yuji Hatano, Tomoyuki Tachikawa, Daobin Mu, Takayuki Abe,
Kuniaki Watanabe and Shotaro Morozumi

Hydrogen Isotope Research Center

Toyama University, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received February 9, 2000; accepted March 31, 2000)

Abstract

An amorphous MgNi alloy was prepared by mechanical alloying, and its charge/discharge characteristics were examined in a 6 M KOH solution at room temperature. The discharge capacity of the alloy was larger than that of conventional AB₅ alloys in the initial stage of charge/discharge cycles, but it decreased promptly with an increase in cycle number. The cell voltage in the charge process increased with the cycles. Degradation in the discharge capacity also occurred owing to immersion in the KOH solution under an open circuit potential. Since the formation of a Mg(OH)₂ layer was observed by X-ray

diffraction analysis, the degradation of the electrode was ascribed to the increase in overvoltage in the charge process by the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ layer formed on the alloy surface through the chemical reaction between the alloy and the KOH solution. The effect of heat treatment on the charge/discharge characteristics was also examined. The discharge capacity of amorphous MgNi and $\text{MgNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ alloys decreased in the initial stage of the cycle test by heating in argon owing to recrystallization. The degradation rates of these alloys, however, were also reduced by heating at $300\text{ }^\circ\text{C}$, and the heated alloys showed large discharge capacity compared with unheated ones after 10 cycles. These results were attributed to the increase in surface area of the alloys brought about by selective evaporation of magnesium.

1. 緒言

水素吸蔵物質の性能を制限する一因として、水素と共存する不純物による表面汚染がある。表面汚染による活性低下を防ぐためには、水素吸蔵物質を多孔質化させ表面積を増大させることが有効である。著者らはこれまでに、 Mg 合金をモデル材料として水素吸蔵物質の性能に対する多孔質化の影響を調べてきた^{(1),(2)}。すなわち、結晶質 Mg_2Ni 粉末を Ar 中で加熱・焼結し、 Mg を選択的に昇華させ多孔質 Ni - 水素電池用電極を作製すると、放電容量の低下速度が著しく減少することを見出した⁽¹⁾。また、充放電に伴い表面に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被膜が形成されることを明らかにした⁽¹⁾。以上のことから、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被膜の形成が放電容量低下の一因となっており、加熱により放電容量の低下速度が著しく減少するのは、焼結により電極の機械的強度が増すと共に、充放電時の電流密度の減少により被膜成長速度が減少するためであると考えた。しかし、電極の劣化機構を完全に明らかにするには至らなかった。また、結晶質 Mg_2Ni は室温付近で水素を吸収・放出しにくいいため、現在電極活物質として用いられている AB_5 合金と比べ著しく小さな放電容量しか得られなかった。

Mg - Ni 基合金をボールミリング等によりアモルファス化し電極を作成すると、室温付近で AB_5 合金より大きな放電容量が得られることが見出されているが、充放

電を繰り返すと放電容量が急激に低下することが問題となっている⁽³⁾⁻⁽¹⁹⁾。しかし、詳細な放電容量低下機構は明らかになっていない。そこで本研究では、メカニカルアロイング(MA)法で作製したアモルファス MgNi 合金電極について、充放電に伴う劣化機構を X 線回折法等により調べた。さらに、アモルファス MgNi 合金電極の充放電特性に及ぼす Ar 中での加熱処理の効果を調べた。

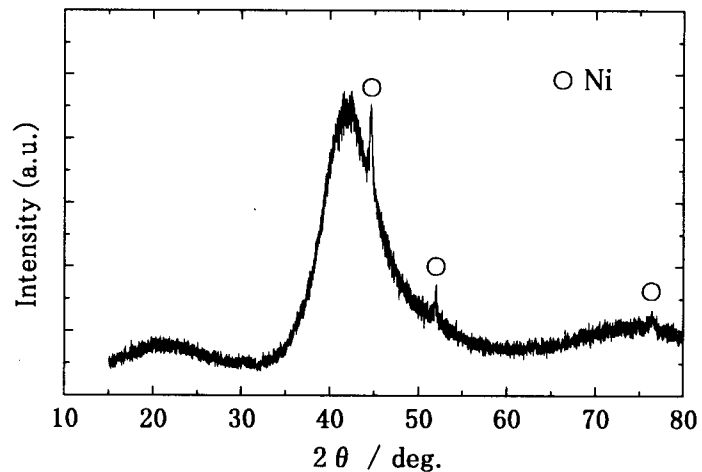


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of amorphous MgNi prepared by mechanical alloying

2. 実験

2.1. MA 法による試料粉末の調製および充放電試験

Mg₂Ni 粉末 1.293 g および Ni 粉末 0.707 g (両者とも 0.012 モル) を直径 5.5 mm のクロム鋼製ボール 18 個と共に Ar 中で内容積 12 cc のクロム鋼製反応容器中に密閉した。その後、遊星型ボールミル (フリッチュ P-5) により 350 rpm において 80 時間ミリングした。調製した粉末の X 線回折パターンの典型的な例を Fig. 1 に示す。他研究者^{(3),(5),(7)-(10),(12)-(16),(20)} によって報告されているようなアモルファス MgNi 特有のブロードなピークが 42° 付近に見られると共に、アモルファス化しきれなかった Ni のピークが見られる。

作製された粉末 0.4 g を 590 MPa においてプレスし、直径 10 mm、厚さ 1 mm のペレットに成形した。このペレットを 2 枚のニッケルメッシュで挟み、周囲をスポット溶接することにより電極を作製した。

得られた電極の充放電特性を 2 電極式の開放型電解槽を用いて調べた。電解液には 6M KOH 溶液を、対極には大過剰の NiOOH/Ni(OH)₂ を用いた。充電は電流密度 100 mA/g において 8 時間行ない、その後 20 mA/g でセル電圧が 1 V になるまで放

電させ、これを 1 サイクルとした。なお、充電時のセル電圧の上限を 1.5 V とし、電圧が 1.5 V に達した時点で定電流制御から定電圧制御へ移行させた。

電極の劣化原因を調べるため、6M KOH 溶液に 100 時間浸漬した試料についても同様に充放電試験を行なった。また、24 サイクル充放電したのち一旦粉碎し、再び加圧成形した電極の試験も行った。さらに、充放電試験後の試料電極を粉碎し、X 線回折法により分析した。

2.2. 多孔質試料の作製

前報^{(1),(2)}と同様に、Ar 中で加熱し Mg を昇華させることにより多孔質化することを試みた。ただし、アモルファス合金を加熱すると結晶化による放電容量の減少が予測されたので、以下のような温度で熱処理し充放電特性の違いを調べた。

アモルファス MgNi を 5 K min^{-1} で加熱すると、 323°C で Mg_2Ni が、 403°C で MgNi_2 が結晶化することが報告されている⁽²⁰⁾。そこで、 Mg_2Ni の結晶化温度以下である 300°C 、 Mg_2Ni のみが結晶化する 375°C および完全に結晶化する 450°C において 90 分間加熱した。

また、Co を添加すると結晶化温度が上昇することが報告されており⁽²⁰⁾、アモルファス状態を保ったまま効率良く多孔質化させるため、Co 添加試料についても同様の試験を行なった。この場合には、 $\text{MgNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ の組成となるように Mg_2Ni 粉末、Ni 粉末、Co 粉末を混合し、前述の手順でメカニカルアロイングした。この合金については、Ar 中で 300°C および 350°C において 90 分間加熱した。

さらに、全く結晶化させないよう、化学的に多孔質化させることも試みた。すなわち、Al 粉末あるいは NiAl 合金粉末を添加することにより $\text{MgNiAl}_{0.01}$ および $\text{MgNiAl}_{0.02}$ の組成の粉末を前述の手順で作製し電極としたのち、室温で 2 時間 5M NaOH 溶液中に浸漬することで Al を溶出させた。

3. 結果および考察

3.1. アモルファス MgNi 合金の充放電特性とその劣化機構

充放電サイクル初期におけるアモルファス MgNi 合金の充放電曲線の典型的な例

を Fig. 2 に示す。充電開始と共に電圧が上昇し、1.35 V 付近で一旦平坦になった後、再び 1.43 V 付近で平坦になっている。電圧が 1.43 V 付近に達した時点で試料電極からの気泡発生が観察されたことから、前者の平坦部が充電反応の電位に相当し、後者の平坦部が水の電解電位に相当するものと考えられる。第 1 サイクルでは約 20 時間放電が続いており、400 mAh/g の放電容量が得られている。サイクル数が増すと共に 1.35V 付近の平坦部が短くなると同時に、第二の平坦部の電圧が高くなっている。また、放電時間が徐々に短くなっている。放電容量のサイクル数に伴う変化を Fig. 3 に示す。これまでの報告と同様に⁽³⁾⁻⁽¹⁹⁾、サイクル数に伴い放電容量が急激に減少している。以上のことから、充放電試験中に抵抗成分が形成され、これに伴い放電容量が減少したと考えられる。

100 時間 KOH 溶液中に浸漬したのち充放電を開始した試料の充放電曲線を Fig. 4 に示す。充電開始と共に電圧が急激に上昇し、

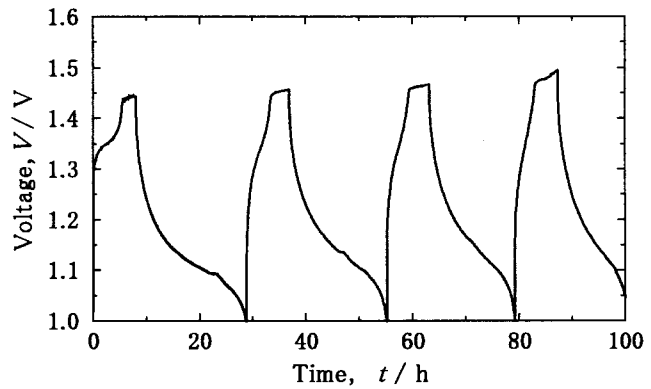


Fig. 2 Charge/discharge curves of amorphous MgNi

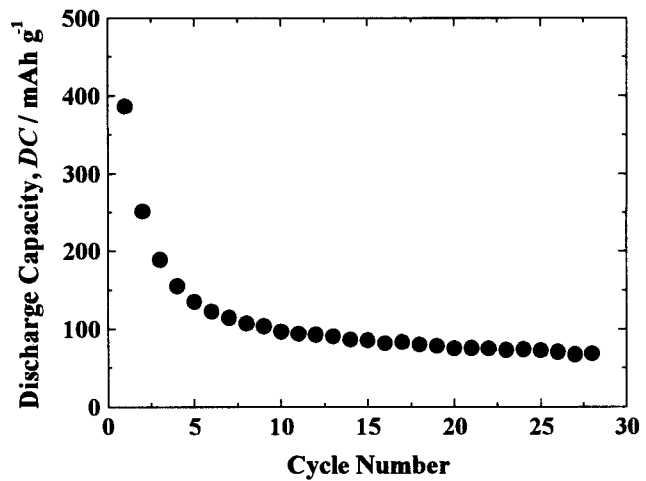


Fig. 3 Change in discharge capacity of amorphous MgNi with cycle number

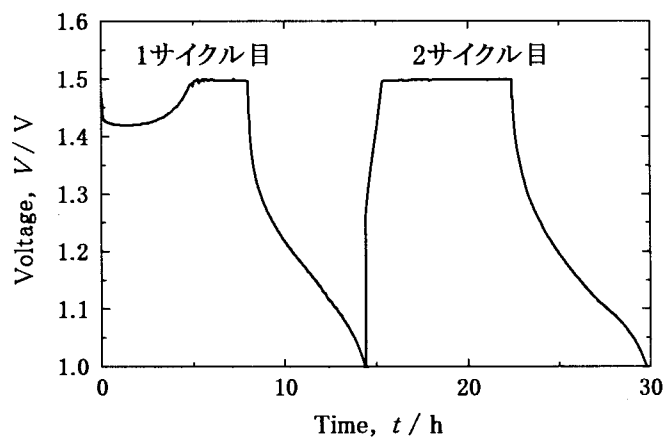


Fig. 4 Charge/discharge curves after immersion in KOH solution for 100h

1.42 V 付近に平坦部が見られた後、充電電圧の上限である 1.5 V に達している。放電時間は 6.3 時間と Fig. 2 に比べて短く、放電容量は 126 mAh/g であった。これは、Fig. 3 の場合の 6 サイクル目における放電容量に相当する。Fig. 3 の試験において 6 サイクル目の充電が開始されるまでの経過時間は 96 時間であり、この場合に KOH 溶液に浸漬していた時間 (100 時間) と近い値となっている。これらのことから、充放電を行なわなくても、ただ KOH 溶液に浸漬しているだけで電極が劣化していることがわかる。また、24 サイクル充放電したのち一旦粉碎し、再び加圧成形した試料の放電容量は 17 mAh/g であり、加圧成形前に比べ小さな値を示した。

1 サイクル、5 サイクル、24 サイクル目の充電後の X 線回折パターンを Fig. 5 に示す。24 サイクル目については充電後と放電後で X 線回折パターンに違いが見られたので、放電後のものも示している。1 サイクル目では充放電を行う前の X 線回折パターン (Fig. 1) と比べほとんど変化はない。しかし、5 サイクル、24 サイクル目の試料では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークが検出されており、電極表面と KOH 溶液との化学反応により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被膜が形成されていることがわかる。また、24 サイクル目の充電後では 23.37° 、 34.92° 、 46.84° 、 60.77° に同定できないピークが見られた。これらのピークは放電後には消失しており、水素吸蔵に起因するピークであることは明らかである。すなわ

ち、水素の吸蔵放出を繰り返すことによりアモルファス合金が不均化し結晶質水素化物を形成したものと考えられる。

電極が劣化する機構としては、一般に(1) 水素の吸蔵・放出に伴い体積膨張と収縮が繰り返され、電極が機械的

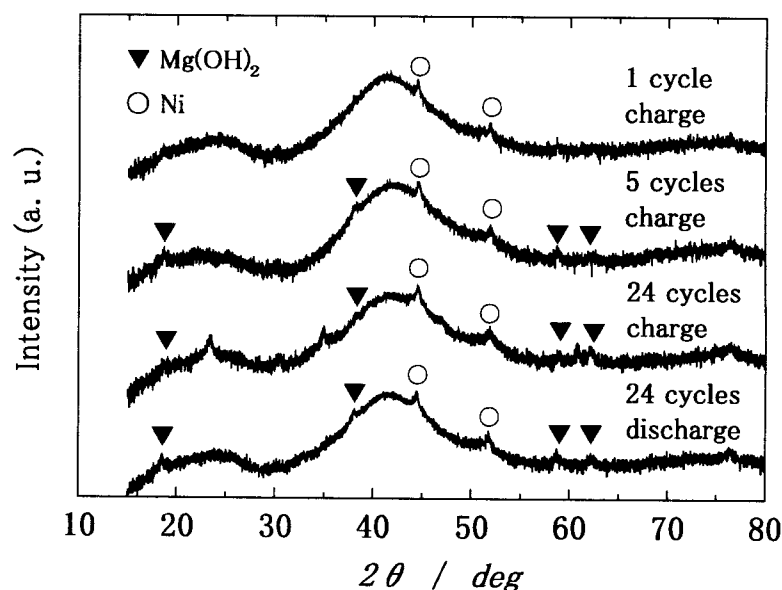


Fig. 5 X-ray diffraction patterns after charge/discharge cycle test

に破壊される、(2)水素の吸蔵・放出に伴い不均化やアモルファス合金の結晶化が起こる、(3)表面に被膜が形成され活性が低下する、などが挙げられる。本実験条件においては、24 サイクル充放電を繰り返したのち再び加圧成形しても放電容量は回復しなかったことから、(1)の寄与は小さいと考えられる。また、24 サイクル充電後には水素化物らしきピークが観察されたが、放電容量が大きく減少している 1~5 サイクルでは水素化物や新たな結晶相のピークは見られなかった。さらに、24 サイクル充電後に見られた水素化物のピークも放電後には消失していた。これらの結果は、放電容量低下に対する結晶化の寄与は小さいことを示している。KOH 溶液に浸漬しているだけで、すなわち水素の吸蔵・放出を伴わない状態で電極が劣化していることから、(3)のメカニズムが支配的であると考えられる。

KOH 溶液に浸漬してただけで充放電時とほぼ同じ速度で電極が劣化していたことは、充放電時の電流密度が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被膜の成長速度に大きな影響を与えないことを示している。結晶質 Mg_2Ni の場合にも電流密度が被膜成長速度にほとんど影響を与えないと仮定すると、前報⁽¹⁾において加熱処理により放電容量の低下速度が減少したのは、多孔質化に伴う単位表面積当たりの電流密度減少により被膜の成長速度が低下したためではないと考えられる。Fig.1 に示した結果を考慮すると、前報⁽¹⁾において放電容量の低下速度が減少した機構を以下のように説明できる。前述のようにセル電圧が水素吸収挙動に大きな影響を与え、セル電圧が 1.43 V 以上になると水素ガスの発生が支配的となり水素吸収が起こりにくくなる。多孔質化すると電流密度が減少するため、被膜が形成されても過電圧の上昇が小さく、充電時に水素が効率良く吸収され続け得る。この効果により放電容量の低下速度が減少したのと考えられる。また、本研究では前述のように電極が機械的に破壊されることはなかったが、前報⁽¹⁾では電極の作成方法が異なっており、充放電を多数回繰り返した場合には亀裂や活物質の剥離が観察された。従って、前報⁽¹⁾の場合には、焼結による機械的強度の増大も放電容量低加速度の減少に寄与していると考えられる。

3.2. Ar 中で加熱した試料の充放電特性

Ar 中で加熱した MgNi 合金の充放電特性を Fig. 6 に示す。375°C および 450°C に

加熱した場合には、放電容量は著しく低下している。これは、アモルファス相が Mg_2Ni や MgNi_2 に結晶化したためであると考えられる。300°Cに加熱した場合には、充放電試験初期における放電容量は低下しているが、放電容量の低下速度も減少し、10 サイクル以降では加熱していないものに比べやや大きな放電容量を示している。充放電試験初期の放電容量の低下は、300°Cにおいても 90 分間この温度に保っている間に結晶化が進行したためであると考えられる。放電容量の低下速度が減少したのは、300°Cという比較的低温でも若干量の Mg が昇華することにより表面積が増大し、過電圧の増大が小さくなったためであると考えられる。

$\text{MgNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ 試料の充放電特性を Fig. 7 に示す。Co を添加することにより Ar 中で加熱していない試料でも放電容量が低下しており、Co が悪影響を及ぼしていることがわかる。300°Cに加熱した場合には、MgNi 合金と同様に充放電試験初期の放電容

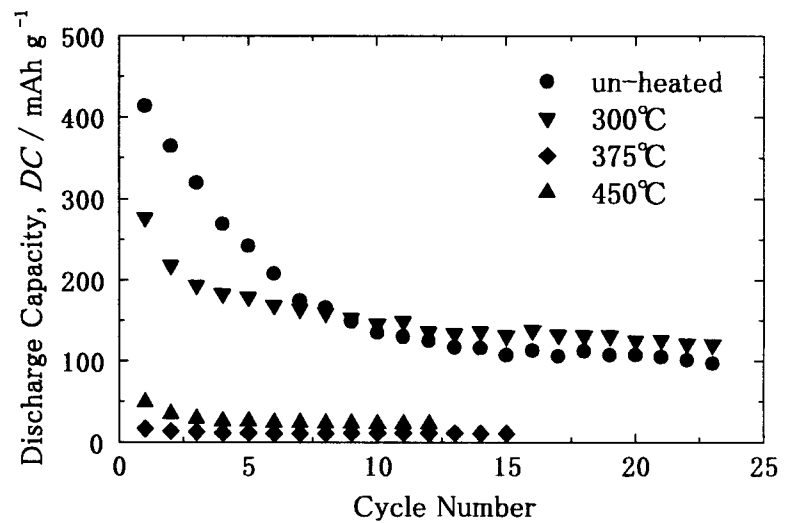


Fig. 6 Discharge characteristics of MgNi after heat treatment in Ar

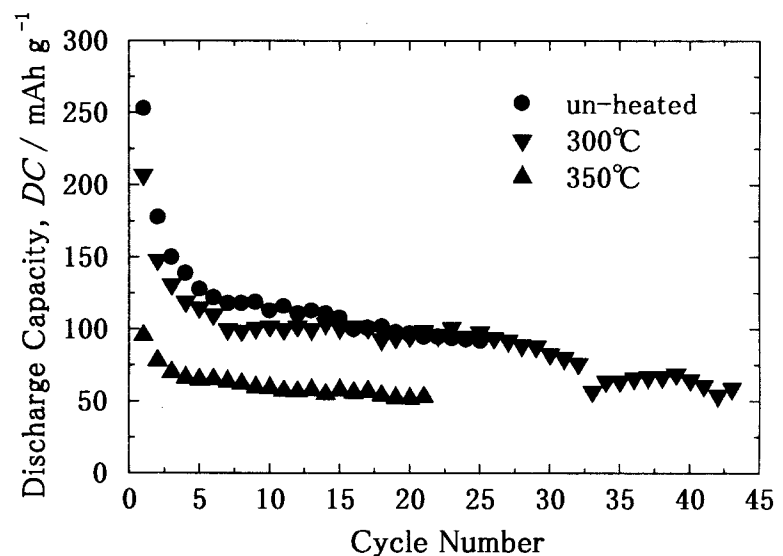


Fig. 7 Discharge characteristics of amorphous $\text{MgNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ heated in Ar

量が小さくなり、放電容量の低下速度が減少する傾向が見られている。350°Cに加熱した場合には放電容量が著しく減少している。これは結晶化によるものと考えられ、Co の添加によっても Mg を効率よく昇華させられるような温度条件での結晶化の抑制が困難であることがわかる。

Al を添加した合金については、若干の放電容量の低下が見られたのみで、充放電特性の改善は見られなかった。これは、NaOH 溶液中で Al を溶出させた際に Mg(OH)₂ 層が形成され、この Mg(OH)₂ 層の影響が表面積増大の効果を上回ったためだと考えられる。

4. 結言

- (1) アモルファス MgNi 合金で作成した電極は、充放電試験の初期は大きな放電容量を示したが、サイクル数の増大と共に放電容量は急激に減少した。
- (2) 充放電後の試料を X 線回折法により分析したところ、Mg(OH)₂ 被膜が形成されていることがわかった。
- (3) 充放電を行わず KOH 溶液中に浸漬しているだけで、充放電を行った場合とほぼ同様の速度で充放電特性が劣化した。
- (4) KOH 溶液と Mg との化学反応に伴う Mg(OH)₂ 層の形成により充電時の水素吸収量が減少することが、放電容量がサイクル数の増大と共に減少する主たる原因であると考えられる。
- (5) アモルファス MgNi 合金についても Ar 中で加熱すると放電容量の低下速度が減少する傾向が見られた。しかし、アモルファスの状態を保ったまま表面積を著しく増大させる有効な方法を見つけるには至らず、今後さらなる検討が必要である。

謝辞

本研究は文部省科学研究費補助金特定領域研究「サブナノ格子物質におけるプロチウム新機能」の補助を受けて行われた。また、Mg₂Ni 合金粉末は日本重化学工業株式会社より、NiOOH/Ni(OH)₂ 電極は松下電器産業株式会社より提供していただいた。アモルファス試料の調製方法について、大阪府立大学の岩倉千秋教授ならびに

広島大学の藤井博信教授にご助言をいただいた。ここに深く謝意を表する。

参考文献

- (1) K. Watanabe, W. M. Shu, K. Mizukami, K. Kobayashi, Y. Hatano and S. Morozumi, *J. Alloys and Compounds*, **263-295**(1999)626.
- (2) Y. Hatano, T. Tachikawa, K. Kobayashi, K. Mori, K. Watanabe and S. Morozumi, *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999)919.
- (3) Y. Lei, Y. Wu, Q. Yang, J. Wu and Q. Wang, *Z. Phys. Chem.*, **Bd.183**(1994)s.379.
- (4) D. Sun, Y. Lei, W. Liu, J. Jiang, J. Wu and Q. Wang, *J. Alloys and Compounds*, **231**(1995)621.
- (5) W. Liu, Y. Lei, D. Sun, J. Wu and Q. Wang, *J. Power Source*, **58**(1996)243.
- (6) C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue and Y. Fukumoto, *Chem. Commun.*, (1996)1831.
- (7) T. Kohno, S. Tsuruta and M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996)L198.
- (8) T. Kohno and M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)2384
- (9) W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, *J. Alloys and Compounds*, **252**(1997)234.
- (10) S. Nohara, N. Fujita, S. G. Zhang, H. Inoue and C. Iwakura, *J. Alloys and Compounds*, **267**(1998)76.
- (11) C. Iwakura, H. Inoue, S. G. Zhang and S. Nohara, *J. Alloys and Compounds*, **270**(1998)142.
- (12) C. Iwakura, H. Inoue, S. G. Zhang, S. Nohara, K. Yorimitsu, N. Kuramoto and T. Morikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1999)1659.
- (13) L. Sun, P. Yan, H. K. Liu, D. H. Bradhurst and S. X. Dou, *J. Alloys and Compounds*, **293-295**(1999)536.
- (14) S. G. Zhang, Y. Hara, T. Morikawa, H. Inoue and C. Iwakura, *J. Alloys and Compounds*, **293-295**(1999)552.

- (15) T. Kohno, M. Yamamoto and M. Kanda, *J. Alloys and Compounds*, **293-295(1999)643**.
- (16) J. Chen, P. Yao, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, *J. Alloys and Compounds*, **293-295(1999)675**.
- (17) C. Iwakura, H. Inoue, S. G. Zhang and S. Nohara, *J. Alloys and Compounds*, **293-295(1999)653**.
- (18) S. -C. Han, P. S. Lee, J. -Y. Lee, A. Züttel and L. Schlapbach, *J. Alloys and Compounds*, **306(2000)219**.
- (19) X. Jianshe, L. Guoxun, H. Yaoqin, D. Jun, W. Chaoqun and H. Guangyong, *J. Alloys and Compounds*, **307(2000)240**.
- (20) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii and K. Yamamoto, *J. Alloys and Compounds*, **260(1997)143**.