

---

**In-situ X-ray Diffraction Study on Negative Electrode for Ni-MH Battery**

Tokuhiko Okamoto

## 要 旨

Ni-MH電池の負極の充・放電過程における状態変化をその場X線回折法によって調べた。新しく考案したその場測定用の特殊試料セルは、水素吸蔵・放出のための反応室と電解液を排除するための加圧室で構成されている。加圧室の内圧を高めて加圧室と反応室との間に設けた高分子薄膜を負極に押しつけることによって、負極 - 高分子薄膜間の電解液を排除した。その結果、充・放電に伴う負極の状態変化を負極を大気中に取り出すことなく測定することができた。

## Abstract

The structural change of the negative electrode of a Ni-MH battery has been studied using a special sample holder for in-situ X-ray diffraction. The special sample holder consists of a reaction cell for charge or discharge, i.e. hydrogen absorption or hydrogen desorption, respectively, and a pressurizer to exclude an electrolyte. Useful X-ray diffraction spectra are required for this study.

By pressing the polymer thin film between the reaction cell and the pressurizer to the negative electrode, the pressure in the pressurizer was increased and the electrolyte between the negative electrode and the polymer thin film was then excluded. As a result, this new holder was found to be a very useful and unique attachment for the in-situ X-ray measurement of the structural change with charging and discharging processes of the negative electrode.

キーワード Ni-MH電池, 負極, 充・放電過程, その場X線回折法, 特殊試料セル

## 1. 緒言

ニッケル - カドミウム電池や鉛電池は二次電池としてすでに実用化されている。また、近年さらに小型、軽量、高出力な電池が要求されるようになり、エネルギー密度の高い二次電池の開発が必要不可欠になってきている。ニッケル - 金属水素化物電池 (Nickel-Metal Hydride電池; 以下Ni-MH電池と言う) はその一つであり、小型化、軽量化、高出力化などのための研究が活発に行われている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、このような優れた性能を有す

る電池を開発するためには、Ni-MH電池の電極が充・放電過程でどのような状態変化をするのか、それが電池の特性とどのような関係があるのかなどを解明することは非常に重要である。それにもかかわらず、現時点では電極の状態変化と電池特性との関係は不明な部分が多く、必ずしも十分に解明されているとは言えない。この原因は、充・放電後の電極は非常に活性で、大気中に取り出すと急激に酸化が進行することにある。これは反応の連続性が失われることを意味している。分析の信頼性を高めるためには、反応容器 (電池) から取

り出すことなく電極を調べることができる「その場測定」が必要である。

筆者らは、電解液中に浸漬したまま電極の結晶構造や歪みなどの変化を調べるにはX線回折法が最も確実な手法であり、その測定方法を確立することは大変意義深いことと考え、試料セルの作製を試みた。

ここでは、新しく考案したその場X線回折用の特殊試料セルを利用し、Ni-MH電池の負極合金の充・放電過程における状態解析に応用した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 特殊試料セル

電極を電解液中から取り出すことなく、充・放電過程における電極の状態変化を調べることができるX線回折用の特殊試料セルを考案した<sup>4,5)</sup>。特殊試料セルの概略図をFig. 1に示す。

### 2.2 試料

試料には次のような2種類のNi-MH電池用の負極を用いた。

(1) 新品の負極。

(2) 充・放電サイクル試験によって容量低下した電池から取り出した負極。

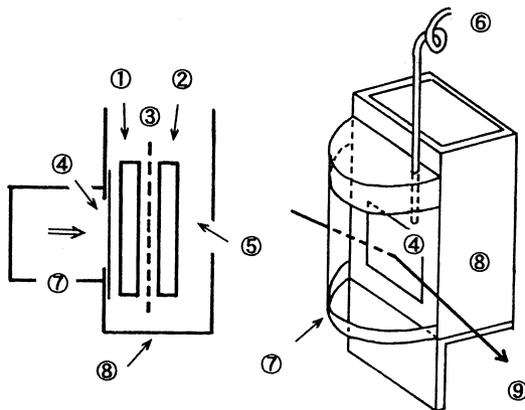


Fig. 1 Schematic diagram of special sample holder for in-situ X-ray diffraction [ ①: negative electrode, ②: positive electrode, ③: separator, ④: plastic thin film, ⑤: electrolyte, ⑥: gas, ⑦: pressurizer, ⑧: sample cell, and ⑨: X-ray, respectively].

負極に用いられている水素吸蔵合金の組成をTable 1に示す。また、代表的な水素吸蔵合金である $\text{LaNi}_5$ と $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ およびこれらの水素化物( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ および $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_{4.5}$ )の格子定数など<sup>6)</sup>をTable 2に示す。

### 2.3 測定

測定には理学電機製X線回折装置(RU-B型, Cu-K $\alpha$ 線, 40kV-150mA)を用い、そのゴニオメータの試料台位置にFig. 1に示した特殊試料セルをセットした。実験に先立ち、試料セルの高分子薄膜側から負極、セパレータ、正極の順に組み込み、次に電解液(6NKOH-1NLiOH)を注入した。また、試料セル壁と正極との間に高分子板を挿入するなどして負極、セパレータ、正極を固定した。実際の測定に際しては、所定の条件で充電または放電を行った後に反応を停止させた。その後、直ちに高分子薄膜と負極との間に残存する電解液を排除するために、加圧室の内圧を上げ高分子薄膜を負極に押しつけた。この操作によって、負極を大気中に取り出す事なく充・放電に伴う負極の状態変化を測定することができた。

## 3. 結果と考察

Ni-MH電池の負極の充・放電過程における状態変化をその場X線回折用の特殊試料セルを用いて調査した。得られた結果は次のようである。

Table 1 Composition of alloy (wt.%).

Ni	Co	Mn	Al	La	Ce	Pr	Nd
53.2	10.6	2.60	1.87	17.9	9.51	1.95	2.44

Table 2 Lattice constants of alloys and its hydrides.

	Lattice const.(nm)		$c_0/a_0$
	$a_0$	$c_0$	
$\text{LaNi}_5$	0.5017	0.3982	0.794
$\text{LaNi}_5\text{H}_6$	0.5440	0.4310	0.792
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	0.5049	0.4021	0.796
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_{4.5}$	0.5340	0.4201	0.787

### 3.1 特殊試料セルの有効性

Fig. 1に示した特殊試料セルの加圧室内を加圧せずに測定したところ、非晶質物質特有のハローなスペクトルが得られるのみで負極合金からの回折線を得ることはできなかった。これは、負極と高分子薄膜との間に存在する電解液によってX線が強く吸収されることに起因すると考えることができる。例えば、Cu- $k\alpha$ 線を垂直入射させた場合の電解液(6N KOH-1N LiOH)の半減厚さは約 $250\mu\text{m}$ と計算される。これは、通常の測定範囲( $10 < \theta < 40^\circ$ )での有効半減厚さが約 $40 \sim 160\mu\text{m}$ であることに対応する。すなわち、電極の状態変化をその場X線回折法によって調べる場合には、負極-高分子薄膜間に存在する電解液層の厚さを極めて薄くすることが必要である。

このような必要条件を満足するために、本実験では高分子薄膜の外側に設けた加圧室内の圧を高めることによって負極-高分子薄膜間に存在する電解液を排除することを試みた。すなわち、Fig. 1に示した特殊試料セルは、加圧室と反応室との間に比較的柔軟なポリエチレン薄膜(厚さ約 $10\mu\text{m}$ )を設けてあり、加圧室内の加圧によって同薄膜を電極に押しつけるとともに負極-高分子薄膜間に存在する電解液を排除しようとするものである。このような試料セルを試作し、その有効性を調査した。その結果、電解液による影響を非常に小さくするとともに負極合金に由来する回折線を得ることができることがわかった。これらの結果をFig. 2に示す。

### 3.2 充・放電過程における負極合金の格子定数の変化

#### 3.2.1 サイクル試験と格子定数

充電 放電を約50回繰り返すサイクル試験を行い、サイクル試験過程での負極合金の格子定数の変化を調べた。その結果をFig. 3に示す。同図から、

充電によって生成する水素化物の格子定数はサイクル試験とともに増加し、10-20サイクル後にはほぼ飽和する。

充電過程で増加した格子定数は放電後にはサイクル試験前のそれとほぼ同じ値になる。などがわかる。

本結果から、サイクル試験前と約50回のサイクル試験によって十分に活性化された負極合金の単位体積がそれぞれ約 $0.089\text{nm}^3$ 、約 $0.107\text{nm}^3$ であり、充電(水素吸蔵)によって約20%体積膨張したことがわかる。一方、Table 2に示した $\text{LaNi}_5$ 合金および $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵に伴う体積膨張率がそれぞれ約25%および約17%と計算されることから、本試料セルを用いてほぼ正しい格子定数を得ることができることがわかる。また、これらの合金の水

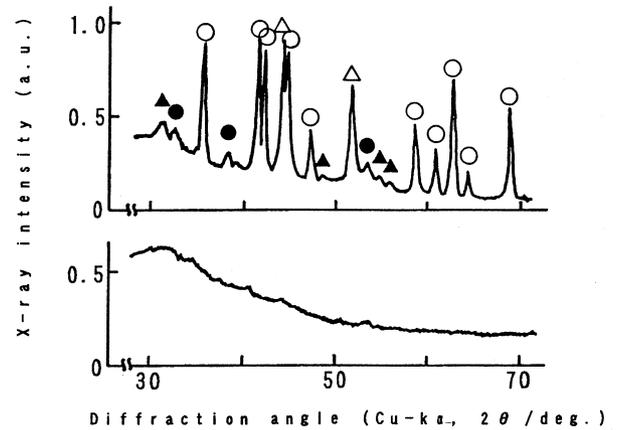


Fig. 2 Results of X-ray diffraction [upper ; with special sample holder, lower ; without special sample holder, respectively].  
(○ :  $\text{LaNi}_5$ , △ : Ni, □ :  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ● :  $\text{La}(\text{OH})_3$ )

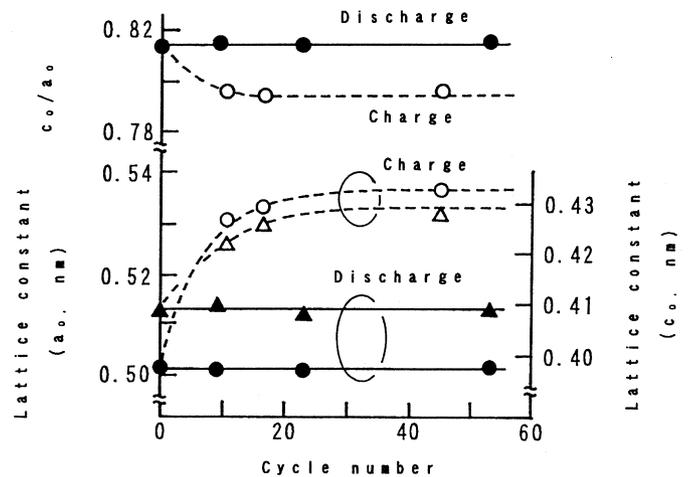


Fig. 3 Change of lattice parameters with cyclic charge and discharge.

素化物中の水素と金属との比 (H/M) がそれぞれ約 1.0 および約 0.75 であること<sup>6)</sup>, および本研究に用いた合金の高圧水素ガス雰囲気中での水素吸蔵量 (H/M) が約 0.85 であることから, 本研究に用いた負極の充電後の組成 (H/M) は約 0.8 であると推定される。

### 3.2.2 充電率と格子定数

サイクル試験によって十分に活性化した電極を用いて, 充・放電過程における充電率と格子定数との関係を調査した。その結果, 格子定数は充電または放電によって可逆的に変化するが, 充電過程と放電過程でのそれは互いに異なりヒステリシスを描くことがわかった。充電率と格子定数との関係を Fig. 4 に示す。

ヒステリシスを描く理由の一つとして, 負極の厚さ方向の電流分布が正極側の表面で最大で, 深さの増加とともに減少することをあげることができる。すなわち, 本研究では Fig. 1 に示した配置で充・放電を行っており, 正極に対向した側に比べて高分子薄膜側の負極表面の電流量は少ない。これは, 合金粒子間の接触抵抗や電解液中で生成した粒子表面の腐食生成物による抵抗の増大などにも起因しており, 合金中に吸蔵される水素量が高分子薄膜側で減少することを意味している。これに対して放電過程では, 負極の正極側表面の放電

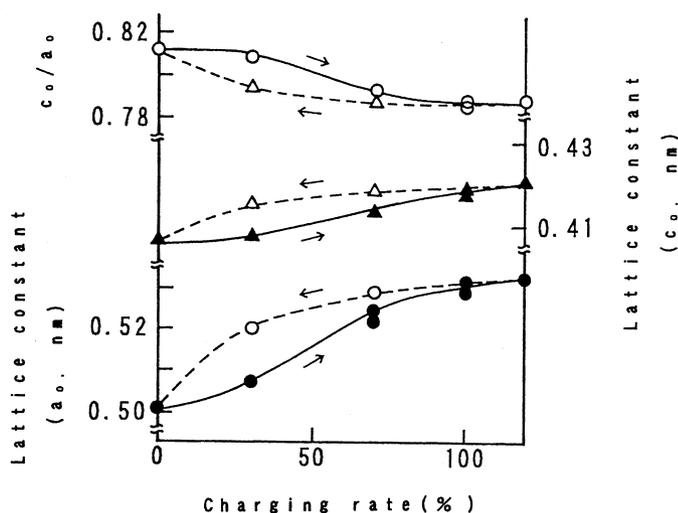


Fig. 4 Change of lattice parameters with charging rate.

(水素の放出) が高分子薄膜側のそれよりも先行する。それゆえ, 例えば, 放電率 70% のときの格子定数は充電率 30% の時のそれに比べて小さいことになる。電極の断面模型を Fig. 5 に示す。

次に, 得られた格子定数 ( $a_0, c_0$ ) から軸比 ( $c_0/a_0$ ) を求めた。また, その結果を基にして充・放電過程における水素の拡散経路について考察した。軸比の計算結果を Fig. 4 中に併記する。同図から, 充電過程では,

(a) 充電初期に吸蔵された水素原子は a 軸 (= b 軸) 方向の格子定数を優先的に増大させるため, 軸比は初期値 (約 0.81<sub>5</sub>) よりも減少する。

(b) 一定の充電量を超えると格子定数の変化はほぼ等方的になり, 軸比も一定値 (約 0.79<sub>0</sub>) を示すことがわかる。

これに対して放電過程では,

(a) 放電初期の格子定数の変化はほぼ等方的で, 軸比はほぼ一定 (約 0.79<sub>0</sub>) である。

(b) その後の放電によって軸比は急激に増加し, 完全に放電されると充電前の値 (約 0.81<sub>5</sub>) に戻る。ことがわかる。

これらの結果は, 充・放電過程での結晶格子の膨張・収縮が結晶学的異方性を有することを示している。異方性の原因は次のように考えることができる。すなわち, 本合金 [ 結晶構造; 最密六方晶 (hcp), 空間群; P6/mmm ] 中への水素原子の可能な侵入位置としては, 単位胞当り 4 個の四面体位置 (T; Tetrahedralsite) と 8 個の八面体位置 (O :

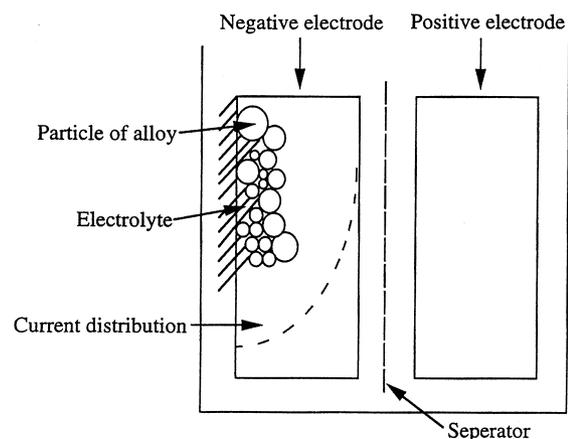


Fig. 5 Schematic diagram of negative electrode.

Octahedralsite) があり, 試料表面に吸着した水素原子はその後解離して結晶内部に拡散してゆく。水素の拡散経路は, 一般に直接移動経路 ( $O_1 - O_2$ ) と間接移動経路 ( $O_1 - T_1 - O_2$ ) の2通りある<sup>7, 8)</sup>ことが知られている。いずれの経路を経由して拡散するにしても, 充電(水素吸蔵)の初期には水素原子は結晶の稜線上(a軸およびc軸上)にある八面体位置( $O_1$ )に最初に侵入し, a軸およびb軸を優先的に膨張させる。次に, 水素原子はもう一方の侵入位置であるc面内の八面体位置( $O_2$ )および結晶内部の四面体位置( $T_1$ )に拡散する。結晶内部の四面体位置に拡散した水素は, ほぼ等方的に結晶格子を膨張させる。一方, 放電(水素放出)過程では水素原子は最初に結晶の稜線およびc面内にある八面体位置(それぞれ $O_1$ および $O_2$ )から系外に放出される。そして, これらの空になった八面体位置は, 結晶の内部の四面体位置( $T_1$ )にある水素原子の $O_1$ または $O_2$ への拡散によって直ちに補充される。すなわち, 放電初期は等方的に格子定数が減少(軸比はほぼ一定)するが, 放電深度が深くなるととも結晶内部の四面体位置の水素原子の影響よりも八面体位置にある水素の影響が支配的になってくる。負極に用いられている水素吸蔵合金は,  $\text{LaNi}_5$ 合金と同一の結晶構造を有している。 $\text{LaNi}_5$ の結晶構造模型およびLa, Ni, Hの可能な存在位置をFig. 6に示す。

一方, この過程で得られる水素化物は一相のみ

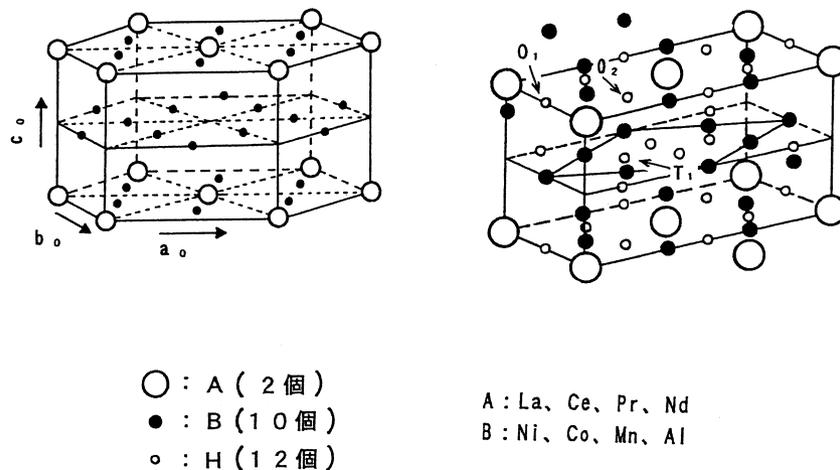


Fig. 6 Crystal structure model of  $\text{LaNi}_5$  and atomic sites of La, Ni and H in  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ .

でなく, 2相以上が同時に生成していることがわかった。得られたX線回折図形をFig. 7に示す。充・放電の過程において水素濃度の異なる複数の水素化物が生成する原因としては,

合金粒子が広い粒度分布を持つ。

負極合金の充填密度が不均一である。

電解液と合金粒子との接触面積にバラツキがある。

などが考えられる。

これらは全て電極の不均一反応の原因となる。負極中の合金粒子と電解液が不均一な分布を持つ原因は次のように考えられる。負極合金は粉碎後250メッシュの篩で篩ったのみであり, 均一な粒径を有する粉末粒子で構成されているわけではない。それゆえ, 負極中の合金粒子と電解液とが均一に分布しているとは言えず, 部分的に電解液が少ない箇所が存在する。電解液の少ない部分では効率的な充・放電が行われ難い。これは, 充・放電時の水素吸蔵・放出反応が負極全体を通して一様に行われないことを意味している。すなわち, 本実験で得られた2相以上の水素化物が同時に生成するという事実は, 負極構成材料と電解液との不均一分布に基づくと考えることができる。

### 3.3 特殊試料セルの応用例

実電池を用いて充・放電サイクル試験を行ったところ, 一部の電池で放電容量が10~15%低下した。この電池を窒素ガスで置換したグローブボッ

クス内で分解した。取り出した負極を本試料セルに組み込み所定条件で充・放電させた。容量低下した負極の充・放電にともなう状態変化を測定し、正常品と比較した。測定結果をFig. 8に示す。同図から、容量低下した負極は次のような点で正常品と異なることがわかる。

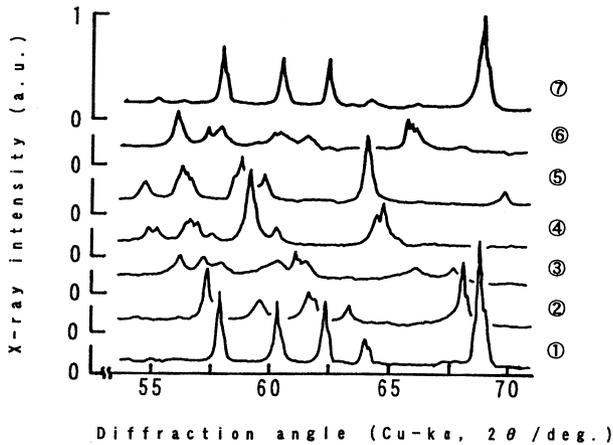


Fig. 7 Change of X-ray diffraction spectra of charging and discharging process [ ①:120% discharge, ②:30% charge, ③:70% charge, ④:100% charge, ⑤:120% charge, ⑥:70% discharge, and ⑦:120% discharge, respectively].

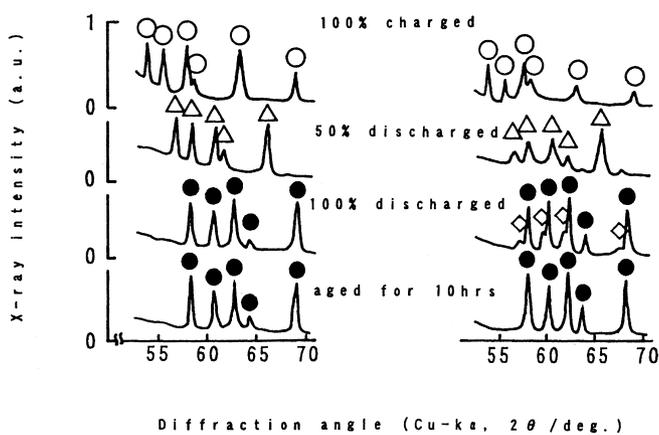


Fig. 8 Results of X-ray diffraction ( left ; normal electrode, right ; worsen electrode.)  
( ①:  $AB_5$ , ②:  $AB_5H_{5.5}$ , ③:  $AB_5H_{2.5}$ , ④:  $AB_5H_{0.5}$  )

放電後の負極には水素化物が残存する。残存水素化物はその格子定数から $AB_5H_{0.5}$ で表すことができるものである。ここで、AはLa, Ce, Pr, Ndで、BはNi, Co, Mn, Alである。また、残存水素化物量はその積分強度比から約10%と評価される。

この水素化物は放電後10数時間電解液中に放置すると消滅し、もとの合金組成に戻る。

すなわち、容量低下した負極には、吸蔵した全ての水素を放出することができないような変化、例えば、電解液中での腐食のために負極合金の一部の組成が変化し準安定な水素化物を生成した、または充・放電過程で生じた腐食生成物のために周辺の合金から絶縁された、などが考えられる。

#### 4. まとめ

電解液中から電極を取り出すことなくその状態変化を調べることができた。本セルをNi-MH電池負極の充・放電にともなう状態変化の解析に応用したところ、

(1) 充・放電にともなう水素の吸・放出は可逆的に行われるが、飽和水素量に達するまでには10-20回の充・放電が必要である。

(2) 充・放電にともなう結晶格子の軸比は可逆的に変化する。

(3) 充・放電過程では2相以上の水素化物が共存する。

(4) 放電容量が低下した実電池の負極には水素化物が残存する。

などがわかった。

これらの結果は、全て新しく考案した特殊試料セルを利用することによって初めて明らかにされた事柄である。

本試料セルは、ここで報告した負極以外に正極の状態変化の解析にも応用し幾つかの知見を得ている。また、液体が関与するさまざまな反応過程の測定・解析に応用することができる。

謝辞

本研究は、当所と(株)豊田自動織機製作所との共同研究の中で行われたものである。関係各位に感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 石川博: "Ni水素電池用水素吸蔵合金の将来展望", 日本金属学会, (1995)
- 2) 大川和史, ほか: Nat. Tech. Rep., 40(1994), 53
- 3) 岩倉千秋, ほか: 科学と工業, 65(1991), 305
- 4) 岡本篤彦: 特願平7-266299
- 5) 岡本篤彦, 木下恭一: 第32回X線分析討論会講演予稿集, (1996), P13
- 6) Mendelsohn, M. H., et al. : J. the Less-Common Metals, 63(1979), 193
- 7) Vykhodets, V. B., et al. : Phys. Met. Metall., 25(1968), 133
- 8) 大谷南海男: "金属と水素", 日本金属学会セミナー, (1974), 68

## 著者紹介



岡本篤彦 Tokuhiko Okamoto

生年: 1943年。

所属: ミクロ解析研究室。

分野: X線・電子線等による分析, 解析。  
X線吸収スペルトル法による局所構造解析。

学会等: 日本金属学会, 日本分析化学会,  
X線分析研究懇談会会員。  
理学博士。