

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-135104

(P2017-135104A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017. 8. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 A	4K018
C22C 19/00 (2006.01)	C22C 19/00 F	5H050
C22C 14/00 (2006.01)	C22C 14/00 A	
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00 M	

審査請求 有 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 84 頁)

(21) 出願番号	特願2017-1020 (P2017-1020)	(71) 出願人	599163621
(22) 出願日	平成29年1月6日 (2017. 1. 6)		オヴォニック バッテリー カンパニー
(62) 分割の表示	特願2015-551838 (P2015-551838)		インコーポレイテッド
原出願日	平成26年1月7日 (2014. 1. 7)		アメリカ合衆国、48309 ミシガン州
(31) 優先権主張番号	13/735, 634		、ロチェスター・ヒルズ、ウォータービュー
(32) 優先日	平成25年1月7日 (2013. 1. 7)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(31) 優先権主張番号	13/735, 372		ンハルト
(32) 優先日	平成25年1月7日 (2013. 1. 7)	(74) 代理人	100098501
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森田 拓
(31) 優先権主張番号	13/735, 696	(74) 代理人	100116403
(32) 優先日	平成25年1月7日 (2013. 1. 7)		弁理士 前川 純一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

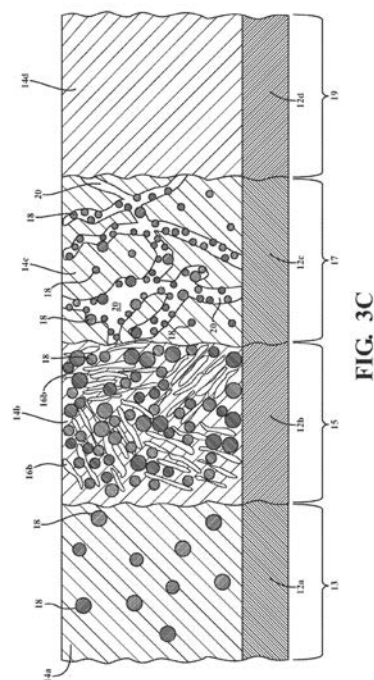
(54) 【発明の名称】 金属水素化物合金

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 A B x 型金属水素化物合金材料であって、再充電可能電池セルにおける低温での電気化学的性能を増加させる水素貯蔵合金材料の提供。

【解決手段】 電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti, Ni, Si, Mo, Y, Sn, Sb から選択される 1 または 2 以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、前記電気化学的電池はカソード、電解質を包含し、前記水素貯蔵材料は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成する界面酸化物領域を有し、前記界面酸化物領域には内部表面を有するチャンネルが分散され、前記界面酸化物領域は前記チャンネルの内部表面上に形成されたニッケルを含む金属触媒粒子の存在を特徴とし、前記チャンネルの内部表面上の金属触媒粒子の少なくともいくつかは前記チャンネルの内部において前記電解質に直接さらされる水素貯蔵合金材料。

【選択図】 図 3 C



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バルク領域及び界面領域を有する水素貯蔵合金材料であって、
前記界面領域には、複数の触媒チャンネルが貫通するように画定され、
前記チャンネルの断面寸法は 25～250 オングストロームの範囲、例えば 25～150 オングストロームの範囲であり、かつ、その長さは前記断面寸法よりも長く、
前記チャンネルは、その表面に画定された複数の触媒サイトを含み、
前記サイトのニッケル濃度は、前記合金の残りにおけるニッケル濃度よりも高く、
前記界面領域における前記チャンネルの体積分率は 5 % を超える水素貯蔵合金材料。

【請求項 2】

バルク領域及び界面酸化物領域を有する水素貯蔵材料であって、
前記界面領域は、担体マトリクス及び空隙によって担持された金属触媒粒子を含み、
前記金属触媒粒子及び前記空隙は、前記界面領域の少なくとも一部分にわたって分散され、
前記界面領域における前記空隙の体積分率は 5 % を超え、
前記空隙は、断面寸法が 20 オングストロームを超えかつ長さが前記断面寸法よりも長い細長いチャンネルである水素貯蔵材料。

【請求項 3】

電気化学的電池用の水素貯蔵材料であって、
金属であるバルク領域と、
少なくとも 2 つの異なる領域を含む界面酸化物層と
を含み、
前記界面層の異なる領域はそれぞれ、前記少なくとも 2 つの領域の他の少なくとも一つの形態とは異なる形態を有し、
前記形態は、触媒材料なしの構造、触媒材料ありの構造、触媒材料ありの多孔性構造、複数の相互接続チャンネルを含むが前記チャンネルには触媒材料が配置されていない多孔性構造、及び、複数の相互接続チャンネルを含んで前記チャンネルの少なくとも一部分には触媒材料が配置される多孔性構造からなる群から選択される材料。

【請求項 4】

前記少なくとも 2 つの領域の一つの化学的組成及び／又は結晶状態は、前記少なくとも 2 つの領域の他の少なくとも一つの化学的組成及び／又は結晶状態とは異なる請求項 3 の材料。

【請求項 5】

カソード及び電解質も含む電気化学的電池においてアノードとして使用される水素貯蔵材料であって、
バルク領域と、
前記バルク領域の中に分散されたチャンネルを有する界面酸化物領域と
を有し、
前記チャンネルは内部表面を有し、
前記界面領域は、前記チャンネルの表面上に形成された金属触媒粒子の存在を特徴とし、
前記水素貯蔵材料は、低温における低い電荷移動抵抗を特徴とし、
前記チャンネルの表面上の触媒ニッケル粒子の少なくともいくつかは、前記チャンネルの内部において前記電解質に直接さらされ、
前記電解質は、まるで酸化物界面が存在していないかのように前記触媒の表面上で反応する材料。

【請求項 6】

前記バルク領域は AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料からなる請求項 1～5 のいずれか一項の材料。

【請求項 7】

前記バルク領域は、それぞれが AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料である少な

10

20

30

40

50

くとも2つの異なる相からなる請求項1～6のいずれか一項の材料。

【請求項8】

前記酸化物領域はマトリクス部分を形成し、
前記マトリクス部分の中には前記触媒チャンネル部分同士が離間した関係で配置され、
前記チャンネル部分の中には、前記触媒チャンネルが一定濃度で画定される請求項1～7のいずれか一項の材料。

【請求項9】

前記材料のマトリクス部分の組成は、前記チャンネル部分の組成とは異なる請求項8の材料。

【請求項10】

触媒粉末であって、
担体マトリクスを含み、
5～15オングストロームの平均粒子サイズ、例えば7～12オングストロームの平均粒子サイズを有する金属触媒ニッケル及び／又はニッケル合金粒子が、前記担体マトリクスの全体にわたって分散されて存在することを特徴とする触媒粉末。

【請求項11】

隣接粒子間の近接性は約300オングストロームである請求項10の触媒粉末。

【請求項12】

前記マトリクスは、Ni、Co、Mn、Ti、Zr、Fe、希土類元素、及び／又はこれらの一以上の酸化物からなる群から選択された少なくとも一つ元素を含む請求項10又は11の触媒粉末。

【請求項13】

前記粉末は水素貯蔵材料から形成される請求項10～12のいずれか一項の触媒粉末。

【請求項14】

再充電可能電池セルの中に組み入れられる AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金の低温での電気化学的性能を改善する方法であって、
Si、Mo、Y、Sn、Sb、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された元素を、
前記合金に添加することを含み、前記元素は、前記合金の表面積を、2倍を超えるだけ、
例えば少なくとも4倍だけ、及び／又は、前記合金の触媒能力を、20%を超えるだけ増加させるべく作用する方法。

【請求項15】

前記元素はSiを含む請求項14の方法。

【請求項16】

前記合金は AB_2 ラーベス相合金である請求項14又は15の方法。

【請求項17】

前記金属水素化物合金はニッケルを含み、
前記元素は、前記ニッケル金属水素化物合金において前記ニッケルの一部分を置換する請求項14～16のいずれか一項の方法。

【請求項18】

前記元素はゼロを超える量かつ10原子パーセントまでの範囲、例えばゼロを超える量かつ5原子パーセントまでの範囲で存在する請求項14～17のいずれか一項の方法。

【請求項19】

ニッケルカソード、セパレータ、電解質及びアノードを有する再充電可能電気化学的電池であって、
前記アノードは AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料を含み、
前記電池は、低温電気化学的性能の改善がされたことを特徴とし、
前記改善は、前記合金への元素の添加を含み、
前記元素は、(i) 前記合金の表面積及び／又は触媒能力を増加させるべく作用し、かつ、
(ii) Si、Mo、Y、Sn、Sb、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

10

20

30

40

50

前記元素は、前記元素の添加がない前記合金の表面積及び／又は触媒活性と比べて、前記合金の表面積を、2倍を超えるだけ及び／又は前記合金の触媒活性を、20%を超えるだけ増加させる電池。

【請求項20】

前記合金はTi、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Si、Sn及びAlを含む請求項19の電池。

【請求項21】

前記合金は、原子パーセントベースで、 $Ti_{1.2}Zr_{2.1.5}V_{1.0}Cr_{7.5}Mn_{8.1}Co_{8.0}Ni_{3.2.2-x}Si_xSn_{0.3}Al_{0.4}$ を含み、ここでxは0を超えかつ4以下である請求項19の電池。

10

【請求項22】

複合 AB_x ($1 \leq x \leq 5$)型金属水素化物材料を作る方法であって、

前記材料は、

第1マトリクス部分と、

前記マトリクス部分において離間した関係で配置された複数の第2チャンネル部分とを含み、

前記チャンネル部分は、その中に画定された一定濃度の触媒チャンネルを有し、

前記チャンネルは、25～250オングストロームの範囲の、例えば25～150オングストロームの範囲の断面寸法と、前記チャンネルの断面寸法よりも大きな長さとを有し、

前記チャンネルは、その表面上に画定された触媒サイトを有し、

20

前記方法は、

第1 AB_x マトリクス材料を与えるステップと、

第2 AB_x 金属水素化物材料を与えるステップと、

前記第2材料を活性化するステップと、

前記第2材料を前記第1材料の中に分散させて前記複合材料を得るステップと

を含み、

前記第2材料は、Si、Mo、Y、Sn、Sb、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された添加剤元素を含み、

前記元素は、前記第2材料の電気化学的活性表面積を、2倍を超えるだけ、及び／又は前記第2材料の触媒能力を、20%を超えるだけ増加させるべく作用する方法。

30

【請求項23】

バルク領域及び界面酸化物領域を有する水素貯蔵材料であって、

前記酸化物領域は、5～15オングストロームの平均粒子サイズ、例えば7～12オングストロームの平均粒子サイズを有する金属触媒ニッケル粒子を含み、

前記粒子は前記酸化物全体に分散される水素貯蔵材料。

【請求項24】

前記ニッケル粒子は一以上のニッケル合金からなる請求項23の水素貯蔵材料。

【請求項25】

前記界面酸化物領域はさらに、断面寸法が20オングストロームを超えるチャンネルを含む請求項23又は24の水素貯蔵材料。

40

【請求項26】

前記チャンネルの長さは、その断面寸法よりも大きい請求項25の水素貯蔵材料。

【請求項27】

前記ニッケル粒子の少なくとも一部分が、前記チャンネルの中に延び及び／又は前記チャンネルの内部において担持される請求項23～26のいずれか一項の水素貯蔵材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合金材料及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、水素の吸脱着能力を有する金属水素化物合金材料に関する。特定例において、本発明は、再充電可能電池

50

のセルに組み込まれた場合に、改善された低温での電気化学的性能を現す AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料に関する。他例において、本発明は金属水素化物合金材料に関し、当該合金表面の少なくともいくつかの領域が、複数の相互接接触媒チャネルを含む形態を有する。

【背景技術】

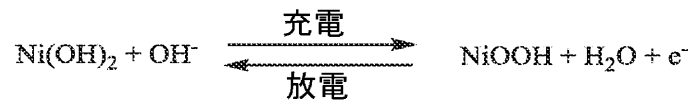
【0002】

業界で知られるように、一定の金属水素化物合金材料は、水素を吸脱着することができる。かかる材料は、燃料電池、及び金属水素化物／空気電池システムを含む金属水素化物電池のための水素貯蔵媒体として及び／又は電極材料として使用することができる。

【0003】

金属水素化物セルにおけるカソード及び金属水素化物アノード間に電位が適用されると、負極材料 (M) が、水素の電気化学的吸着及び水酸化物イオンの電気化学的放出によって充電され、放電時には、貯蔵された水素が解放されて水分子が形成かつ電子が放出される。ニッケル金属水素化物セルの正極において生じるこの反応は、可逆的でもある。ほとんどの金属水素化物セルは、水酸化ニッケル正極を使用する。引き続いての充電及び放電反応が、水酸化ニッケル正極において生じる。

【化1】

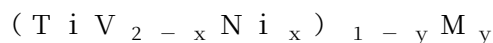


【0004】

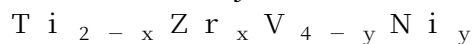
水酸化ニッケル正極及び水素貯蔵負極を有する金属水素化物セルにおいて、当該電極は典型的に、不織布、フェルト、ナイロン又はポリプロピレンのセパレータによって分離される。電解質は通常、例えば20～45重量パーセントの水酸化カリウムのようなアルカリ性電解液である。

【0005】

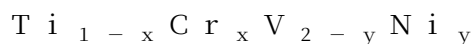
金属水素化物電池システムにおいて有用性がある金属水素化物材料の一つの特定の群は、メンバー成分の元素が占有する結晶サイトを基準とする AB_x クラスの材料として知られる。 AB_x 型材料は、例えば、その開示がここに参照として組み入れられる特許文献1及び2に開示される。かかる材料は、改質された LaNi_5 型及び TiVZrNi 型活物質を含むがこれらに限られない。かかる材料は、水素を貯蔵するべく可逆的に水素化物を形成する。かかる材料は、少なくとも Ti 、 V 及び Ni が、 Cr 、 Zr 及び Al の少なくとも一以上とともに存在する総称 Ti-V-Ni 組成物を利用する。かかる材料は、 C14 及び C15 型結晶構造を備えた一以上の TiVZrNi 型相を含むがこれに限られない多相材料である。いくつかの特定の定式化配合は以下を含む。



ここで、 x は0.2～1.0、 y は0.0～0.2、及び $\text{M} = \text{Al}$ 又は Zr 、



ここで、 Zr は一部が Ti に置換され、 x は0.0～1.5、及び y は0.6～3.5、並びに



ここで、 Cr は一部が Ti に置換され、 x は0.0～0.75、及び y は0.2～1.0である。

【0006】

他の Ti-V-Zr-Ni 合金は、再充電可能水素貯蔵負極にも使用される。こうした材料ファミリーの一つは、 Ti 、 V 、 Zr 、 Ni 及び第5の成分 Cr を含む当該 Ti-V-Ni-Zr 合金の特定のサブクラスである。特定例において、当該合金は組成



を含む。ここで、 x は0.00～1.5、 y は0.6～3.5、及び z は0.20未満の

10

20

30

40

50

有効な量である。かかる合金は、化学量論的には 80 原子パーセントの V-Ti-Zr-Ni 部分及び 20 原子パーセントまでの Cr を含むとみなされる。ここで、(Ti+Zr+Cr+随意的改質剤)の(Ni+V+随意的改質剤)に対する比は 0.40~0.67 である。かかる合金は、Ti、V、Zr、Ni 及び Cr 成分を超越した添加剤及び改質剤を含み得る。

【0007】

V-Ti-Zr-Ni 合金ファミリーは、前述の合金よりも本質的に高い放電率性能を有する。これは、V-Ti-Zr-Ni 材料から作られた電極のための金属/電解質界面の、実質的に高い表面積の結果である。V-Ti-Zr-Ni 合金の表面粗さ係数(全表面積を幾何学的表面積で割ったもの)は約 10,000 である。この値は、極めて高い表面積を示し、かつ、かかる材料の固有的に高率の性能によってサポートされる。この金属/電解質界面の特徴的な表面粗さは、当該材料の無秩序性の結果である。構成元素すべて並びに多くの合金及びその相は、当該金属全体に存在するので、表面においても、及び金属/電解質界面に形成されるクラックにおいても代表される。すなわち、特徴的な表面粗さが、アルカリ環境におけるホスト金属の並びに合金及び当該合金の結晶学的な相の物理及び化学的特性の相互作用を記述する。水素貯蔵合金材料内にある個々の相の、これらの微視的化学、物理及び結晶学的パラメータは、その巨視的な電気化学的特徴を決定する上で重要であると信じられている。

【0008】

観測されているのは、粗い表面の物理的性質に加え、V-Ti-Zr-Ni 合金が、定常状態にある表面組成及び粒子サイズに到達する傾向があるということである。この定常状態表面組成は、相対的に高い金属ニッケル濃度を特徴とする。かかる観測は、当該表面からのチタン及びジルコニウム酸化物の、析出を介した相対的に高率の除去、並びに、かなり低率のニッケル可溶化と合致する。これらは、当該表面に一定の多孔度を与える。結果的な表面は、水素貯蔵負極のバルク組成からの予測よりも高濃度のニッケルを有するように見える。金属状態にあるニッケルは導電性かつ触媒性であり、これらの特性が当該表面に付与される。その結果、水素貯蔵負極の表面の触媒性及び導電性は、当該表面が高濃度の絶縁性酸化物を含むとした場合よりも高くなる。

【0009】

上述の Ti-V-Zr-Ni 系合金とは対照的に、改質 LaNi₅ 型の合金は一般に、Ti-V-Zr-Ni 合金と比べて異なる化学性及びマイクロ構造を有しかつ異なる電気化学的特徴を示す「秩序性」材料と考えられている。しかしながら、分析によれば、初期の未改質 LaNi₅ 型合金は秩序性材料であり得たが、最近開発されている高改質 LaNi₅ 合金はそうではない。初期の秩序性 LaNi₅ 材料の性能は劣っていた。しかしながら、現在使用される改質 LaNi₅ 合金は、高度の改質(すなわち元素の改質剤の数及び量が増加するにつれて)を有し、かつ、かかる合金の性能は著しく改善されている。これは、改質剤が寄与する無秩序性、並びに当該改質剤の電気的及び化学的特性に起因する。

【0010】

特許文献 1 は、水素貯蔵合金の組成的なマイクロ構造を詳細に考慮し、水素貯蔵合金の組成が、公称又はバルク組成によって示唆されるものよりも複雑であると認識している。特定のには、特許文献 1 は、水素貯蔵合金において典型的に存在する表面酸化物質層と、その充放電プロセスへの影響との重要性を認識している。電気化学的に駆動されるプロセスでは、例えば、酸化物質層は、電解質とバルク水素貯蔵合金との界面を構成するので、界面層又は領域と称してもよい。酸化物質層は典型的に絶縁性なので、一般には、金属又は金属合金を利用する電極の性能を阻害する。電気化学的反応に先立ち、金属又は金属合金の電極は典型的に、性能を改善するべく表面酸化物質層を除去、低減又は改質するプロセスによって活性化される。活性化のプロセスは、例えば、過剰な酸化物又は水酸化物を除去又は改変するエッチング、電気的形成、事前コンディショニング、又は他の適切な方法によって達成される。例えば、特許文献 3 を参照のこと。その開示はここに参照として組み入れられる。

【0011】

特許文献1は、Ovshinskyの原理を水素貯蔵材料の酸化物層にまで拡張することにより、改善された触媒活性を実証した。特定的には、Ni豊富触媒領域を酸化物層に有する水素貯蔵合金に、高い触媒活性が存在することが示されている。Ni豊富触媒領域は、例えば、水素貯蔵合金のNi以外の元素が優先的に腐食されて酸化物層全体に約50～70オングストロームで金属ニッケル合金が分散された領域がもたらされる活性化プロセスを介して調製することができる。Ni豊富触媒領域は、高活性の触媒サイトとして機能する。特許文献1のNi豊富触媒領域を形成することは、活性化前熱アニーリングステップによって促進される。アニーリングステップは、水素貯蔵合金の表面領域をコンディショニングするべく作用して当該表面領域を、活性化中におけるNi豊富触媒領域の形成を受けやすくする。

10

【0012】

その開示がここに参照として組み入れられる特許文献3はとりわけ、ニッケル金属水素化物電池の負極を形成するバルク合金材料を電解質（例えばKOH）から分離する相対的に薄い非常に高密度の表面酸化物界面層を改変するべく、金属水素化物貯蔵材料を活性化プロセスを開示する。この活性化プロセスにおいて、薄い表面酸化物は、電解質にさらされてさらに酸化されるにつれて厚くなる。しかしながら、この酸化物は多孔性にもなるので、電解質がバルク金属と相互作用することも許容し、かつ、当該化学反応のための、特にバルク金属合金から電解質への水素イオンの輸送のための経路を与える。

20

【0013】

特許文献3の開示を抜本的に改善するべく、特許文献1は、特許文献3が教示する活性化プロセスによって形成された厚い多孔性表面酸化物を抜本的に変える。その発明者は、驚くべきことに、特許文献3の定常状態表面酸化物が、相対的に高い濃度の金属ニッケルを有することを特徴とし得ることを発見した。特許文献1の一側面は、金属水素化物合金を相対的に長いKOH溶液の浸漬に高温でさらすことにより、かかるニッケル領域の発生頻度が著しく増加し、かつ、当該領域の局在化がより明白になることにある。詳しくは、特許文献1の材料は、豊富ニッケル領域が直径50～70オングストロームで酸化物界面全体に分散され、領域ごとに2～300オングストローム、好ましくは50～100オングストロームの近接性でばらつく。かかるニッケル領域の発生頻度増加の結果、特許文献1の材料は、触媒作用及び伝導度の増加を示す。

30

【0014】

特許文献1のNi領域密度増加により、豊富Ni表面を有する粉末粒子が得られる。特許文献1に先立ち、マイクロカプセル化を使用するNi豊富化が試みられたが失敗した。Niマイクロカプセル化の方法は、金属・電解質界面に厚さ約100オングストロームのNi層堆積をもたらす。かかる量は過剰なため、性能特徴の改善が得られない。

【0015】

特許文献1のNi豊富領域は、以下の製造ストラテジを介して形成することができる。すなわち、活性化中に表面領域が優先的に腐食される合金を特定の割合でNi豊富領域をもたらすことである。特許文献1に述べられるように、Niは、特定の表面領域においてAlのような元素と関連性があり、かつ、この元素が活性化中に優先的に腐食して特許文献1のNi豊富領域を残すと信じられている。ここ及び特許文献1において使用される「活性化」とは、例えば特許文献3に記載されるような、水素輸送速度を改善するべく電極合金粉末に、完成した電極に、又は両者間の任意の時点に適用される過剰酸化物を除去する「エッチング」又は他の方法を言及する。

40

【0016】

特許文献1のNi豊富触媒領域は、別個の領域である。Ni豊富触媒領域の触媒活性は、当該領域のサイズ、隔離性、化学的組成及び局所的なトポロジーを制御することによって制御可能である。特許文献1の一実施形態において、別個のNi豊富触媒領域は、直径が50～70オングストローム以下の、距離が2～300オングストロームだけ互いから離れた金属Ni粒子を含む。Ni豊富触媒領域は、酸化物層全体に分散される。Ni豊富

50

触媒領域又は触媒金属Ni粒子を取り囲む酸化物層部分は、担体マトリクス、担持マトリクス、担持酸化物、酸化物担体等と言及される。このように、Ni豊富触媒領域は、担体マトリクスによって又は担体マトリクスの中に担持される。担体マトリクスは、水素貯蔵合金組成に存在する金属元素の一以上の細かい及び粗い粒状酸化物並びに／又は水酸化物を含み、さらには、いくつかがマイクロ結晶、ナノ結晶又はアモルファスであり得る多相も含む。

【0017】

特許文献1の合金に対するさらなる改善は、特許文献4に開示される。その開示は参照としてここに組み入れられる。ここでは、以下の一以上によって、優れた触媒作用及び高率放電性能を達成できることが教示される。すなわち、1)合金の触媒金属サイトが、単なるNiではなくNiMnCoTiのようなニッケル合金から形成されることと、2)合金の触媒金属サイトが、元素置換によって、先行技術のNiサイトのBCC構造からFCC構造に変換されることと、3)合金の触媒金属サイトのサイズが、先行技術の合金のNiサイト(50~70オングストローム)よりもかなり小さく(10~50、好ましくは10~40、最も好ましくは10~30オングストローム)、かつ、細かく分散される(密な近接性)ことと、4)合金の触媒金属サイトが、先行技術のNiサイトを取り囲むZrTi酸化物とは対照的に、恐らくは触媒でもあると信じられている多原子価材料(MnO_xを含む)の酸化物によって取り囲まれることと、5)酸化物も、MnCoTi酸化物マトリクス内に細かく分散された非常に小さな(10~20オングストロームの)Ni粒子を備えた多相であり得ることと、6)酸化物が、細かく分散された触媒金属サイトを備えた細かい及び粗い粒状酸化物の混合物であり得ることと、7)アルミニウムによる合金改質が、大きな(50~70オングストロームの)触媒金属サイト(近接性が100オングストローム)から望ましい「触媒雲」(サイズが10~20オングストロームかつ近接性が10~20オングストローム)への核生成を抑制し得ることと、8)NiMn酸化物が、酸化物における支配的マイクロ結晶相であり、かつ、触媒金属サイトがNiMn酸化物によって被覆され得ることである。

【0018】

特許文献4の合金の酸化物表面は、先行技術の合金と同じ厚さである。しかしながら、当該合金の改質は、いくつかの有益な態様で酸化物表面に影響を与えると記載されている。第一に、酸化物のアクセス能力が影響を受ける。すなわち、合金への添加剤が、酸化物の多孔度及び表面積を増加させていた。これは、Al、Sn及びCoによって引き起こされると示唆される。合金に添加された改質剤は容易に電解質に可溶となるので、合金材料の表面外へと「溶解」することにより、電解質及びイオンが容易に拡散し得る低密度かつ高多孔性の表面を残すと信じられている。第二に、特許文献4の発明者が気づいたのは、誘導体合金が先行技術の合金よりも高表面積であり、合金の機械的特性(すなわち硬度、延性等)が影響を受けていると信じられている。これにより、材料を容易に破砕することが許容され、かつ、生産中に合金材料に微小なクラックが形成され、さらには、電気化学的形成中に微小なクラックがそのまま容易に形成される。最後に、特許文献4の発明者が気づいたのは、その合金は、先行技術の合金よりも触媒活性が高いということである。これは、触媒活性が高い酸化物表面層によって引き起こされると信じられている。この表面層は、いくつかの先行技術の材料(例えばFetcenko等への特許文献1参照)に当てはまることだが、ニッケル粒子を中に含む。かかるニッケル粒子は、合金に表面触媒活性を与えると信じられている。特許文献4の合金において、その発明者が信じているのは、触媒表面活性の当該増加を引き起こす一定数の因子が存在するということである。第一に、その発明者が信じているのは、ニッケル粒子は小さく、かつ、当該合金材料の酸化物表面に均等に分散されるということである。ニッケル粒子は、10~50オングストロームのオーダーの粒子サイズで存在すると信じられている。第二に、その発明者が信じているのは、ニッケル粒子はまた、コバルト、マンガン及び鉄のような他の元素も含み得るということである。これらの添加元素は、ニッケル粒子の触媒活性を、恐らくはニッケル触媒サイト自体の粗さ及び表面積を増加させることによって高め得る。第三に、特許文献4

10

20

30

40

50

の発明者が信じているのは、酸化物層自体がマイクロ結晶であり、かつ、先行技術の酸化物よりも小さな微結晶を有するということである。これは、粒界を酸化物自体の中に設けて水素イオン及び水酸化物イオンのようなイオンが、当該粒界内に存在するニッケル触媒粒子へと当該粒界に沿って自由に動くことができるようにすることにより触媒活性を増加させると信じられている。最後に、当該発明者が気づいていたのは、酸化物表面におけるコバルト、マンガン及び鉄の濃度が、バルク合金よりも高く、かつ、酸化物層における予測よりも高いことである。

【0019】

特許文献4の合金の表面積は、処理中に約4倍だけ表面積が増加するが、大きな合金表面積は、かかる合金の高触媒特性の一因にすぎない。ACインピーダンス測定が実証したように、当該発明の合金表面の良好な触媒活性も、その向上した触媒挙動に寄与する。

10

【0020】

したがって、特許文献4の合金の改善された電力及び高率性能は、ニッケル触媒粒子の、先行技術の材料よりも小さなサイズ及び細かな分散ゆえの、表面酸化物内の高表面積と酸化物内で改善された触媒活性との結果であることが示唆される。高解像度走査型透過電子顕微鏡(STEM)による観測には、10~30オングストローム範囲のサイズと、10~20及び10~50オングストロームの距離のオーダーの極めて密な近接性とを有するニッケル触媒「雲」の存在が含まれていた。特許文献4の合金が示す改善された触媒作用に寄与する他の因子は、Ni粒子が存在する担持酸化物の変換である。

20

【0021】

他の先行技術の材料において担持酸化物は主に、希土類又はTiZr系酸化物であり得るが、特許文献4の材料の場合、今度は担体酸化物が少なくともNiCoMnTi「超触媒」領域から構成される。これはまた、TiZr酸化物によって取り囲まれたNiMn領域でもあり得る。かかる超触媒は、電子エネルギー損失分光法(EELS)に基づく、驚くべき酸素の欠乏を示す。かかる領域は、部分的に金属又は低酸化状態である可能性もある。

【0022】

特許文献4の材料に関する他の観測は、先行技術の酸化物内のニッケル触媒領域は、当該発明の材料が FCC 配向を有すると観測されていた制限視野電子回折(SAED)に基づく、BCC結晶学的配向であったというものである。Niの触媒領域の一部がCo、Al、Mn、Sn又は他の元素によって置換されて結晶学的配向をシフトさせていた可能性もある。実際にあり得ることだが、BCCからFCCへのNiのシフトは高度の置換を反映する。特許文献4の発明者が理論化したのは、NiCoMnTi領域と併用されるFCCのNiとTiZr酸化物とが、イオンの拡散及び反応をさらに促進させ得る超格子を形成する可能性もあるということである。分析上の証拠に基づくさらに他の理論は、金属Ni粒子がMn酸化物担体内に存在することを示す。Mn酸化物の存在は、 MnO_x が多原子価であり、かつ、充電/放電反応中に酸化物状態の変化を介して触媒作用を促進し得る点で興味深い。

30

【0023】

最後に、特許文献4の分析上の証拠の他の解釈は、多相表面酸化物をも示す。金属Ni又はNi合金に加え、細粒状及び粗粒状双方の担体酸化物も存在しているようである。示唆されていることだが、表面にとっての粗粒状の様相が、TiZr先行技術スタイルの酸化物によって支配される一方、材料において現れる細粒状担体酸化物は MnO_x 又はNiMnCoTi酸化物若しくはMnCoTi酸化物であり得る。

40

【0024】

担持マトリクス及びその触媒サイトはさらに、Fetcenko、Ovshinsky及びその同僚の特許文献5において議論されている。特許文献5は、Ni豊富領域の追加的な改質が触媒活性のさらなる改善をもたらすことを教示する。特許文献5が教示するのは、金属粒子だけではなく、Co、Cr、V、Pt、Pd、Au、Ag、Rh、Ti、Mn又はAlの一以上を有するNi合金、及び他の金属合金(例えばPtAu)のような金

50

属合金粒子をも含む触媒活性金属豊富領域の形成である。特許文献 5 がさらに教示するのは、合金形成が、特許文献 1 の金属 N i 粒子の B C C 構造の代わりに、F C C 構造を有する粒子をもたらし得るということである。

【0025】

当該発明は、水素貯蔵合金の酸化物担体層の性質をさらに考慮し、かつ、改善された性能の電気化学的かつ熱的水素貯蔵合金を得るべく O v s h i n s k y の原理を担体マトリクスのミクロ構造にまで拡張することに特に関する。水素貯蔵材料の性能は、触媒サイトの固有活性、触媒サイトの数、触媒サイト同士の相互作用、触媒サイトと水素貯蔵サイトとの相互作用、水素貯蔵サイトの数、及び水素貯蔵サイトの安定性を含む因子に基づく。これらの因子は、水素貯蔵材料の水素貯蔵容量、熱力学的特性及び反応速度に影響を与える。上述された先行特許は、触媒サイトの活性、触媒サイトの数、水素貯蔵サイトの数、及び水素貯蔵サイトの安定性を改善するための様々な方法を実証している。

10

【0026】

その開示がここに参照として組み入れられる特許文献 6 は、水素貯蔵材料の性能にとって有益な、担体マトリクス及び／又は触媒金属領域若しくは粒子の追加的な特徴を議論する。詳しくは、特許文献 6 は、水素貯蔵合金の表面における又は当該表面近くの領域の有益な改質に関する。水素貯蔵合金の表面における又は当該表面近くの領域は、ここでは、表面又は界面領域、表面又は界面層、表面又は界面酸化物等も言及し得る。表面又は界面領域は、電気化学的水素貯蔵合金の電解質とバルク部分との界面を構成する。特許文献 6 の一実施形態において、界面領域は、オングストロームスケールの寸法を有する触媒金属又は金属合金粒子を含む。これらは、以前に知られていた金属水素化物合金よりも多孔度が高い周囲担体マトリクスによって担持される。そこに記載されていることだが、表面領域における触媒金属又は金属合金粒子と担体マトリクスとの相対比は、当該水素貯蔵合金の組成及びプロセス処理によってばらつく。

20

【0027】

特許文献 6 は、反応物種が触媒サイトにアクセスすることと、生成物種が界面領域内の空隙又はチャンネルを通して触媒サイトから離脱することとを容易にするオープンなネットワーク構造をもたらすべく、水素貯蔵合金の界面領域における担体マトリクスのミクロ構造を調整するプロセスを記載する。（充電又は放電プロセスに）参加する反応物種に対して十分なサイズの空隙及びチャンネルは、当該反応物種の移動度を高めるところ、反応物空隙又はチャンネルとして言及することができる。当該合金の界面領域における反応物空隙又はチャンネルの存在は、特に低温での触媒サイトの利用率増大及び改善された性能をもたらし得る。特許文献 6 の他の側面は、触媒サイトの密度を高めるべく水素貯蔵合金の界面領域のミクロ構造を調整することに集中する。水素貯蔵合金の所与体積における多数の触媒サイトにより、全体的な触媒反応性が増加する。

30

【0028】

以下に詳述されるように、本発明は、上述の技術を組み入れかつ当該技術の上に成り立ち、とりわけ、先行技術の教示の上に成り立つ結果、表面形態、ひいては一般的には水素貯蔵合金材料の三次元構成及び触媒活性、特定的にはその表面界面領域がさらに改善される。しかしながら、当該発明者が教示する改善は自明ではない。ミクロ構造的に調整された対象界面表面に対して行われた分析によれば、界面表面層は最初は全体が同じわけではないことが明らかである。水素貯蔵合金材料の一粒子が莫大な表面積を有し、ひいては莫大な量の界面表面が電解質にさらされる。これまでのところ、表面酸化物の様々なエリアの分析によれば、表面形態が同一であること、すなわち、金属ニッケル合金粒子の密度及び表面酸化物内への空隙若しくは細孔又はチャンネルの密度が近似的に同じことは明らかである。出願人は初めて、界面表面の隣接領域の形態を変更した。チャンネルの平均サイズの変更により、特定的には低温条件下での合金の性能が向上する。本発明の合金は、元素、ミクロ構造調整元素、ミクロ構造改質剤、担体マトリクス改質剤、担持酸化物改質剤、表面又は界面領域改質剤等を改質するものとして以下に言及される改質剤を含み得る。化学式改質剤が他の元素と組み合わせて存在することにより、当該発明の有益なミクロ構造的

40

50

及び多孔度効果を与える全体的な合金定式化配合が得られる。

【0029】

当該発明に係るミクロ構造調整が不在では、ベース合金は、特許文献1、6及び5に記載されるニッケル、ニッケル合金、及び他の金属又は金属合金からなる触媒活性粒子を含む金属豊富触媒領域を有し得る。

【0030】

当該発明に係るミクロ構造調整により、触媒活性粒子を取り囲む界面層の形態、特定的には三次元構造の制御が許容されるので、合金材料に対する電気化学的又は熱的な充電又は放電プロセスにおいて関連分子又は分子種の移動度が高められる。当該合金のミクロ構造は、特定的に構成された空隙又はチャンネルを有する。当該空隙又はチャンネルは、表面領域内における触媒粒子若しくは領域への又は当該触媒粒子若しくは領域からの反応物種のアクセスを容易にする三次元構造を画定する。当該空隙又はチャンネルは、その中に高密度の触媒金属粒子を含む。

【0031】

先行技術に係る水素貯蔵材料の触媒金属豊富領域を取り囲む担体マトリクスの改質の特徴及び範囲は、完全に最適化されているわけではない。触媒及び水素貯蔵サイトの性能及び数を改善するべく意図された効果の結果による担体マトリクスの偶発的なばらつきが言及されているが、担体マトリクスの三次元形態を意図的に改質することの教示は提示されていない。例えば、特許文献1において、Ni豊富領域の形成は、ある程度の多孔性担持酸化物をもたらすと信じられていた。他の例として、特許文献5においては、多原子価MnO_x成分を、当該多原子価成分が触媒特性を有し得る酸化物層に与えるべく、水素貯蔵合金のバルク組成にMnを包含させることが提案された。

【0032】

本発明に係る材料の酸化物界面層にあるチャンネルの三次元構造及び触媒サイトの調整により、電気化学的及び熱的水素貯蔵材料の性能を最適化するための追加的な自由度が得られる。上述された触媒サイト、水素貯蔵サイト及び周囲材料間の固有活性、数及び相互作用に加え、高性能のためにはさらに、水素ガス又は水のような水素担持源が触媒サイトへのアクセス能力を有する必要がある。アクセス能力の概念はさらに、充電中に形成された副生成物又は放電中に形成された生成物が触媒サイトから離脱することにより当該サイトをさらに利用可能とする能力へと拡張される。

【0033】

例えば、金属豊富触媒領域を含む電気化学的水素貯蔵合金は、当該合金が、水性電解質が存在するときに再充電可能電池の負極として包含されることができると考えることができる。充電時、水は、金属豊富触媒サイトにアクセスして貯蔵対象の原子水素及び水酸化物イオン副生成物を形成する。この充電プロセスが行われることを目的として、金属豊富触媒サイトを取り囲む担体マトリクスは、電解質からの水分子が当該金属豊富触媒サイトにアクセスすることを許容する程度に十分にオープン又は多孔性とする必要がある。追加的に、金属豊富触媒サイトにおける連続的な効果触媒作用を目的として、担体マトリクスは、充電中に形成された水酸化物イオンの触媒サイトからの移動、拡散又は離脱を許容することにより、さらなる水分子の当該触媒サイトへのアクセスが水酸化物イオンの存在によって邪魔又はブロックされないようにする必要がある。同様の考慮は放電にも当てはまる。放電時、貯蔵された水素は、触媒サイトにおいて水酸化物イオンと結合して水を形成する。高放電率を達成するには、担体マトリクスが、放電時に形成された水分子の触媒サイトからの容易な離脱が許容される程度に十分に多孔性であることが好ましい。水分子の離脱が担体マトリクスによって阻害されると、触媒サイトは事実上ブロックされて追加的な放電が阻害される。最適な放電のためには、生成物の急速な形成だけではなく、生成物（及び存在すれば副生成物）の触媒サイトからの急速な離脱又は輸送の結果、当該サイトのさらなる放電反応への参加が可能となることも必要となる。反応物、生成物及び副生成物に加え、電解質におけるイオンの触媒サイト、水素貯蔵サイトへの、及び水素貯蔵材料内でのアクセス能力及び移動度も、充電及び放電反応の全体的な性能及び効率に関連する。

【0034】

担体マトリクスの不十分な多孔度及び／又は不適當な細孔形態は、例えば、開口又はチャネルが小さすぎて分子種の触媒サイトへの及び／又は触媒サイトからの容易な移動を与えることができない構造を提示することにより、触媒サイトへのアクセス及び触媒サイトからの離脱を阻害し得る。このようにして、（例えば金属豊富触媒領域又は触媒金属粒子の中の）特定の触媒サイトが高活性、充電及び放電の高速な反応速度等を有していても、反応物分子又は電解質種が触媒サイトにアクセスできないこと、又は生成物分子又は電解質種が触媒サイトから離脱できないことが、水素貯蔵材料の性能に対して悪影響をもたらし得る。

【0035】

触媒サイトへのアクセス又は触媒サイトからの離脱に関連付けられた構造的障壁に加え、担体マトリクスもまた、立体的、電子的又は他の障壁を提示し得る。電子的障壁は一般に、担体マトリクスと、移動し又は拡散する分子又は化学種との間に存在し得る分子間引力又は斥力から生じる。移動のための十分に大きな構造的経路が担体マトリクス内で利用可能であっても、静電、ファンデルワールス、結合等の相互作用が、移動又は拡散を妨げるべく作用し得る。ここで使用される多孔度の概念は、起源とは無関係に、充電又は放電プロセスに参加する種の移動又は拡散に対して担体マトリクスがもたらす障壁又は阻害要因を広く包含するものを意図する。高多孔度の担体マトリクスが、移動又は拡散に対する障壁をほとんどもたらさない一方、低多孔度又は高密度の担体マトリクスは、移動又は拡散に対する実質的な障壁をもたらす。

【0036】

分子又は他の化学種が触媒サイトにアクセスし又は触媒サイトから離脱する能力はまた、担体マトリクス内の又は担体マトリクスに対する分子の移動度とも言及し得る。高移動度の分子又は化学種は、担体マトリクスを通った又は担体マトリクス内の容易な浸透、貫通移動、拡散又は輸送が可能である。高移動度は、充電中における反応物の触媒サイトへの大きなアクセス能力、及び放電中における生成物の触媒サイトからの大きな離脱能力を意味する。高い移動度はまた、充電及び放電のいずれか又は双方の間に副生成物が触媒サイトから離れる能力が高いことを意味する。担体マトリクスを通る種の高移動度は、担体マトリクスが、移動又は拡散に対する障壁（構造的、立体的、電子的等）をほとんどもたらさないことを意味する。電解質種の輸送も同様に、高移動度をもたらす担体マトリクスを介して容易となる。現象学上、種の移動度及び触媒サイトへのアクセス能力は、電気化学的に駆動されるプロセスの特に低温における電荷移動抵抗に現れ得る。電荷移動抵抗は、電気化学的反応の基本電子輸送プロセスの容易性の尺度である。高い電荷移動抵抗は、阻害された電子輸送プロセスを意味する。阻害に寄与する因子は、触媒サイトが少数であること、触媒サイトが低活性であること、又は関連分子及び分子種の触媒サイトへのアクセス若しくは触媒サイトからの離脱ができないことを含む。高密度の酸化物担体マトリクスは、触媒サイトへのアクセス及び／又は触媒サイトからの離脱を妨げることによって電荷輸送プロセスを阻害する。この阻害が大きな電荷移動抵抗に寄与するので、電気化学的プロセスの反応速度が遅くなる。材料の多孔度及び三次元形態が増加するにつれて、種の移動度及び触媒サイトへのアクセス能力が改善されるので電荷移動抵抗が減少する。多孔度及び形態が最適化されると、担体マトリクスはもはや、電荷移動抵抗を決定する支配因子ではなくなる。その代わり、触媒サイトの数及び／若しくは活性又は反応種の濃度が支配的となり得る。

【0037】

担体マトリクスに対する分子又は他の分子種の移動度は、温度のような外部因子によって影響を受ける。温度は、分子の熱エネルギーを制御するので、関連考慮事項である。高温により、触媒サイトにアクセスし又は触媒サイトから離脱する分子及び分子種は高い熱エネルギーを得るので、担体マトリクスがもたらす移動度に対する構造的、立体的、電子的又は他の障壁を良好に克服することができる。特定の充電又は放電プロセスに対して一つの温度における十分な移動度を与える担体マトリクスは、低温において十分な移動度

を与えるわけではない。触媒領域にアクセスし又は触媒領域から離脱する必要がある一以上の分子又は分子種にとって利用可能な熱エネルギーが低減するからである。担体マトリクスが与える移動度障壁の活性化エネルギーに対する移動可能分子又は種の熱エネルギーは、充電及び放電の有効性に影響を与える。

【0038】

当該発明は、好ましい三次元担体マトリクスのミクロ及びマクロ構造と、関連分子及び分子種の移動度を向上させる触媒能力とを有する水素貯蔵材料を与える。移動度の向上は、高温、室温及び低温において得られる。移動度の向上は、特定の構成された触媒活性チャンネルの、合金の表面領域における包含又は形成によって得られる。好ましい実施形態において、当該水素貯蔵材料は、ニッケル金属水素化物電池の負極において、0℃未満の温度での優れた放電反応速度をもたらす活物質として利用される。

10

【0039】

多孔度改質に加え、加速されかつ方向を与えられた優先的な腐食もまた、表面において又は表面の近傍において、腐食を受けにくい一以上の元素の濃度の関連する局所的向上をもたらし得る。上述された参照として組み入れられる特許においてと同様、一以上の金属の濃度の局所的な向上により、触媒金属粒子を含む金属豊富領域の形成を容易となり得る。

【0040】

理論に束縛されるのを望むわけではないが、当該発明者は、当該発明が与える界面層のチャンネル構造の改善された形態並びに／又は触媒金属粒子の増加した密度及び／若しくは最適化されたサイズが、当該水素貯蔵合金の少なくともいくつかの実施形態において相乗的に生じると信じている。すなわち、担体マトリクスの多孔度及び三次元構造の増加により触媒金属粒子の形成が促進され、かつ、当該形成の促進により当該多孔度及び三次元構造が増加する。当該発明は、先行技術においてのように酸化物マトリクスに担持された触媒粒子を含む局所金属豊富領域を与えるだけではなく、三次元のスポンジ状形態を画定する一シリーズの入り組みかつ相互接続された空隙又はチャンネルを含む担体マトリクスも与える。加えて、かかる相互接続チャンネルの内部表面の少なくとも複数部分は、触媒活性であり、かつ、それゆえに一定数の触媒金属粒子を中に含む。

20

【0041】

本発明の鍵となる作用的特徴は、空隙と触媒との間にアクセスを与えることにある。一以上の非改質剤元素の導入及び／又は一以上の化学的プロセスの実装が、当該発明の有益な三次元構造及び多孔度効果をもたらすべく作用し得ることも可能である。かかる元素及びプロセスは、担体酸化物元素の一以上を選択的に攻撃するべく意図された化学的事前処理を含み得る。例えば、HFが、最終的な所望の酸化物多孔度をもたらし得る。読者が理解すべきなのは、本発明が、多数の態様で、本出願人が最も近い先行技術であると考える特許文献6の譲受人によって開示された発明を全体的に画定するということである。第一に、増加した多孔度は、チャンネルの断面積サイズの変化だけではなく、表面酸化物を貫通して延びるそうしたチャンネルの三次元形状にも起因する。出願人はチャンネルサイズを記載する分析を与えているが、開口のサイズは、合金の定式化配合と、優先的な腐食濃度、持続時間及び温度のようなプロセス条件とに基づいて変化する。すなわち、出願人は、当業者が使用することができる追加的なミクロ及びマクロ構造的調整ツールを供給している。第二に、大きな三次元チャンネルは、全体に分散された触媒金属ニッケル合金粒子を有する。この型の構造は、特許文献6を検討することによっては示されず、教示されず、又は明らかでもない。第三に、バルク合金に存在する追加的な改質剤は今や、金属ニッケル合金粒子において見出されている。これらは自明な差異というわけではない。出願人自身が、自分たちが見た電気化学的結果の改善の理由を理解するべくTEM分析を行ったときにその存在を知って驚いたのである。本発明に係る材料の、大幅に改善されたミクロ及びマクロ構造並びに触媒活性ゆえの電気化学的結果により、大きな三次元チャンネルに部分的に起因する莫大な動作温度範囲と、表面酸化物の外部及び内部を覆うニッケル合金粒子の触媒作用が改善されたことによる莫大な電流密度を受容かつ送達できる能力とを備えたNiM

30

40

50

H電池は、電池技術の最前線へと向かう。

【0042】

当該発明に係るミクロ構造調整にとって適切な水素貯蔵材料は、一以上の遷移金属又は希土類を含むベース水素貯蔵合金、及びミクロ構造調整元素と組み合わせられたベース合金を含む。 AB 、 AB_2 、 AB_5 又は A_2B の化学式型及びこれらの混合物を有するベース合金が、当該発明の範囲内である。ここで、成分A及びBは、遷移金属、希土類又はこれらの組み合わせである。成分Aは一般に、成分Bよりも水素化物を形成する傾向が強い。

【0043】

ベース AB 水素貯蔵組成物において、Aは好ましくはTi、Zr、V又はこれらの混合物若しくは合金であり、Bは好ましくはNi、V、Cr、Co、Mn、Mo、Nb、Al、Mg、Ag、Zn又はPd、及びこれらの混合物又は合金からなる群から選択される。ベース AB 組成物は、ZrNi、ZrCo、TiNi及びTiCo、並びにこれらの改質形態を含む。当該発明の範囲内にある代表的なベース AB 組成物及びその改質形態は、上述において参照として組み入れられた特許文献7、8、1及び5、並びに、その開示がここに参照として組み入れられる特許文献9に記載されるものを含む。

【0044】

ベース A_2B 組成物は、 Mg_2Ni と、Mg及びNiの双方又はいずれか一方が完全に又は部分的に多軌道改質剤によって置換されるOvshinskyの原理に係るその改質形態とを含む。

【0045】

ベース AB_2 組成物は、ラーベス相化合物であり、かつ、AがZr、Ti又はその混合物若しくは合金でありかつBがNi、V、Cr、Mn、Co、Mo、Ta、Nb又はその混合物若しくは合金である組成物を含む。当該発明は、上述されたOvshinskyの原理によって改質されたベース AB_2 組成物を含む。当該発明の範囲内にある代表的なベース AB_2 組成物は、上述において参照として組み入れられた特許文献9において議論されている。

【0046】

ベース AB_5 組成物は、Aがランタニド元素又はその混合物若しくは合金でありかつBが遷移金属元素又はその混合物若しくは合金であるものを含む。 $LaNi_5$ は、プロトタイプのベース AB_5 化合物であり、かつ、その特性を改善するべく様々な方法で改質されている。Niは、Mn、Co、Al、Cr、Ag、Pd、Rh、Sb、V又はPt、これらの組み合わせを含む元素によって部分的に置換することができる。Laは、Ce、Pr、Nd、又はこれらの組み合わせを含む他の希土類を含む元素によって部分的に置換することができる。ミッシュメタルも、完全に又は部分的にLaを置換する。当該発明は、上述されたOvshinskyの原理によって改質されたベース AB_5 組成物も含む。当該発明の範囲内にある代表的なベース AB_5 組成物は、上述において参照として組み入れられた特許文献9及び1において議論されている。

【0047】

その開示がここに参照として組み入れられる特許文献10及び11に記載されるもののような改質Mg系合金も、当該発明の範囲内である。

【0048】

当該発明のベース合金は、Ovshinskyの原理の適用によって達成された非化学量論的組成物も含む。非化学量論的組成物は、元素比が小さい整数の単純な比では表現することができない組成物である。代表的な非化学量論的組成物は、 $AB_{1 \pm x}$ 、 $AB_{2 \pm x}$ 、 $AB_{5 \pm x}$ 及び $A_2B_{1 \pm x}$ である。ここで、xは、非化学量論的組成偏差の尺度である。当該発明のベース合金は多相材料も含む。ここで、多相材料は、異なる化学量論、ミクロ構造及び／又は構造相を有する材料の組み合わせ又は混合物である。構造相は、結晶相、ミクロ結晶相、ナノ結晶相及びアモルファス相を含む。

【0049】

いくつかの実施形態において、増加した担体マトリクス多孔度及び／又は増加した触媒

10

20

30

40

50

金属粒子密度は、ベース合金組成に改質元素を包含させることからもたらされる。他の実施形態において、ベース合金組成の一以上元素の量を低減することと組み合わせて改質元素を包含させることが、増加した担体マトリクス多孔度及び／又は増加した触媒金属粒子密度をもたらす。さらに他の実施形態において、マイクロ構造調整は、上述された形成、プロセス、処理、活性化又は動作ステップを介して行われる。

【0050】

当該水素貯蔵合金は、溶融鋳造、誘導溶融、急速凝固、機械的合金化、スパッタリング及びガス噴霧を含む様々な方法によって調製することができる。多くの水素貯蔵合金に係る調製プロセスの重要な側面は、調製中に形成された材料がアニーリング処理を受ける形成後アニーリングステップである。アニーリング処理は、十分な時間をかけて高温まで材料を加熱することを含む。アニーリングの効果は、材料が、上述された加速されかつ方向を与えられた優先的な腐食プロセスに対して感受性又は反応性となるように、水素貯蔵材料の表面を改変又はコンディショニングすることにある。これにより、オングストロームスケールの触媒金属又は金属合金粒子、並びに表面領域における大きな空隙体積分率及び改善された三次元形態の形成がもたらされる。加速されかつ方向を与えられた優先的な腐食が、活性化中にオングストロームスケールの触媒粒子を形成する程度は、表面の又は表面近傍の局所的な組成によって影響を受ける。上述において参照として組み入れられた特許文献1及び5の材料において、表面領域における局所的なニッケルの豊富化が、活性化のときにオングストロームスケールの触媒ニッケル又はニッケル合金粒子の形成を可能とし又は容易にすることが観測されている。適切なアニーリングステップは、ニッケル濃度が、水素貯蔵合金の化学式単位から予測される統計的濃度に対して豊富となる表面領域条件を誘発する。適切な条件下でのアニーリングは、バルクから離れかつ表面領域に向かうニッケル偏析を開始させてニッケル豊富表面領域をもたらす。

【0051】

理論に束縛されるのを望むわけではないが、当該発明者が信じているのは、十分な高ニッケル濃度を有する表面領域の形成が、活性化のときにオングストロームスケールの触媒ニッケル又はニッケル合金粒子の形成を可能にするということである。高ニッケル濃度に加え、ニッケル豊富表面領域はまた、オングストロームスケールの触媒ニッケル又はニッケル合金粒子の形成を容易にするマイクロ構造的特徴も含む。アニーリングに誘発された偏析は、例えば、活性化中にオングストロームスケールの触媒ニッケル又はニッケル合金粒子の形成に貢献する表面領域の相、構造、結晶化度、粒、界面等の局所的变化を伴い得る。特許文献1の材料に関連して、当該発明者は、オングストロームスケールの触媒ニッケル又はニッケル合金粒子が、アニーリングステップを受けていない材料の活性化のときには形成されないことを実証している。未酸化の金属ニッケル又はニッケル合金粒子の代わりに、未アニーリング材料の表面領域は、 Ni^{n+} 豊富酸化物相の態様にある酸化ニッケルを含む。

【0052】

特許文献1の材料をアニーリングするときに観測された偏析効果は、例えば特許文献6に記載されるように、マイクロ構造調整の影響を受けて向上すると信じられている。マイクロ構造調整元素を包含させることは、例えば、当該水素貯蔵合金において、特許文献1又は5の水素貯蔵合金よりも多大なニッケル偏析及び多大なニッケル濃度の局所的豊富化をもたらし得る。Coのような他の金属又はマイクロ構造調整元素自体の局所的豊富化も生じ得る。

【0053】

ニッケル金属水素化物電池は、環境問題及び一般的に改善された性能の特徴ゆえに、多数のアプリケーションにおいてニッケルカドミウム電池を置換している。なお、本開示を目的として、用語「(複数の)電池」及び「(複数の)セル」は、一つの電気化学的電池を言及する場合に互換的に使用されるが、用語「(一の)電池」もまた、複数の電氣的に相互接続されたセルを言及し得る。

【0054】

ニッケルカドミウム電池は、ほとんどの点において一般にニッケル金属水素化物電池よりも劣るが、超低温（典型的に -30°C 以下）においては優れた性能特徴を示す。それゆえ、ニッケル金属水素化物電池の超低温性能を改善するべく、先行技術において一定数の試みが行われている。かかる先行技術のアプローチは一般に、ベース合金を、一以上のミクロ構造調整元素によって改質することを含む。当該一以上のミクロ構造調整元素は、担持マトリクスの特性を、高濃度の触媒金属粒子をもたらしかつ当該触媒金属粒子に多大なアクセス能力の反応種を与えるように都合よくあつらえる作用をする。ミクロ構造調整元素は、活性化又は動作中における担体マトリクスの加速されかつ方向を与えられた優先的な腐食を容易にすることによって、高い多孔性かつアクセス性の担体マトリクスをもたらし。当該担体マトリクスは、水素貯蔵合金の表面領域全体に分散された局所的に豊富な濃度の触媒金属粒子も含む。担体マトリクスが高多孔性かつ低酸化性になると、触媒金属粒子は少なくとも部分的に自立性となる。ミクロ構造調整元素はCu、Fe、Al、Zn及びSnを含む。一般に、先行技術においてかかるアプローチにより達成された結果は、ある程度限定的であり、かつ、AB₅クラスに属する金属合金に主に制限されていた。

【0055】

現在のところ、金属水素化物電池システムにおいてAB₂型合金を利用することに著しい興味が存在する。これは、AB₅合金材料とは異なり、AB₂型材料には一般に、著しい量の高価な希土類元素が組み入れられないという事実起因する。さらに、軽量金属を利用するAB₂材料組み入れ電池は一般に、高い重量測定的貯蔵容量を示す。しかしながら、業界はいまだ、AB₂型合金材料の超低温性能を増加させる方法又は材料を見出すに至っていない。したがって、（1）一般的なクラスのAB_x型合金材料の低温性能を改善することができる方法及び材料の必要性が業界に存在することと、（2）AB₂型金属水素化物合金材料の超低温での性能を特に改善することができる方法及び材料の特定の必要性が存在することとが認識される。

【0056】

以下に詳述されるように、本発明は、AB_x型金属水素化物合金材料であって、当該合金の表面積及び／又は触媒能力を増加させることにより、再充電可能電池セルにおける低温での電気化学的性能を増加させるべく作用する改質剤元素を中に含む合金材料に関する。本発明のこれらの及び他の利点が、以下の図面、議論及び説明から明らかとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0057】

- 【特許文献1】米国特許第5, 536, 591号明細書
- 【特許文献2】米国特許第6, 210, 498号明細書
- 【特許文献3】米国特許第4, 717, 088号明細書
- 【特許文献4】米国特許第6, 740, 448号明細書
- 【特許文献5】米国特許第6, 270, 719号明細書
- 【特許文献6】米国特許第6, 830, 725号明細書
- 【特許文献7】米国特許第4, 623, 597号明細書
- 【特許文献8】米国特許第5, 840, 440号明細書
- 【特許文献9】米国特許第5, 096, 667号明細書
- 【特許文献10】米国特許第5, 616, 432号明細書
- 【特許文献11】米国特許第6, 193, 929号明細書

【0058】

開示されるのは、再充電可能電池に組み入れられるAB_x（ $1 \leq x \leq 5$ ）型金属水素化物合金の低温での電気化学的性能を改善する方法である。方法は、合金に対し、当該合金の表面積及び／又は触媒能力を増加させるべく作用可能な元素を添加するステップを含む。特定例において、元素は、合金の表面積を、2を超える倍率だけ増加させ、かつ、合金の触媒能力を、20%を超えるだけ増大させる。いくつかの例において、元素は、合金の表面積を、少なくとも4倍だけ増加させ、特定例においては元素は、当該合金の表面積及

び触媒活性双方を増加させるべく作用する。元素は、いくつかの例において、Si、Mo、Y、Sn、Sb及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。特定例において、元素はSiを含む。元素の量はゼロよりも大きく、典型的には少なくとも0.1原子パーセント、特定例においては少なくとも0.5原子パーセントである。いくつかの例において、元素は、合金を10原子パーセントまで含み、特定例においては元素の量は、当該合金の5原子パーセントまでの範囲にある。

【0059】

合金は、 AB_2 合金、 AB_5 合金、 A_2B_7 合金及びこれらの組み合わせを含み得る。特定例において、合金は AB_2 ラーベス相合金である。合金はニッケル金属水素化物合金を含み、元素は当該合金のニッケルの一部分を置換する。

10

【0060】

いくつかの例において、添加剤は、優先的な腐食及び／又は他の構造的再配置を促進し、かつ、触媒作用が高いサイトが表面に配置されたチャンネル又はトンネル状経路を含む特定の表面マイクロ構造の形成を可能とする。

【0061】

さらに開示されるのは、本発明の方法によって作られた特定の材料である。かかる材料は、一様なバルク組成を有するか又は2以上の異なる型の合金の複合物からなる。さらに開示されるのは、本発明の合金及び複合物を含む電池構造である。

【0062】

本発明の他の側面は、再充電可能電池用の新規な水素貯蔵合金材料である。前記材料は、バルク合金と、その露出表面上の界面層とを含み、前記界面層は、少なくとも2つの隣接領域を含む。界面層の各隣接領域は、前記少なくとも2つの領域の他方の少なくとも一つの形態とは異なる形態を有する。特定例において、形態は、触媒材料なしの構造、触媒材料ありの構造、触媒材料ありの多孔性構造、複数の相互接続チャンネルを含むが前記チャンネルには触媒材料が配置されていない多孔性構造、及び、複数の相互接続チャンネルを含んで前記チャンネルの少なくとも一部分には触媒材料が配置される多孔性構造からなる群から選択される。

20

【0063】

ここに開示されるさらに重要な発明において、再充電可能電池用の貯蔵材料が記載される。前記材料は、露出表面上に界面層を有する多元素バルク合金材料を含む。バルク合金は一を超える相を有し、界面層は少なくとも2つの隣接領域を有する。界面層の各隣接領域は、前記少なくとも2つの領域の他方の少なくとも一つの形態及び／又は化学的組成とは異なる形態及び／又は化学的組成を有する。当該異なる領域はそれぞれ、バルク合金材料の当該相の一つに関連付けられる。

30

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】先行技術の一の水素化物材料のマイクロ構造の模式的描写である。

【図2】先行技術の他の水素化物材料のマイクロ構造の模式的描写である。

【図3A】本発明の第1材料のマイクロ構造の模式的描写である。

【図3B】異なるマイクロ構造の複数の領域を含む本発明の他の材料の模式的描写である。

40

【図3C】異なるマイクロ構造複数の領域を含む本発明のさらに他の材料の模式的描写である。

【図4】図4Aは本発明の材料の粒子の模式的描写であり、図4Bは従来の金属水素化物材料の粒子の模式的描写である。

【図5】図5A～5Eは、本発明に係る複合金属水素化物材料の模式的描写である。

【図6】本発明により調製された材料群のX線回折データパターンを示すグラフである。

【図7】図6に描かれた合金の格子定数及びC14単位セル体積を示すグラフである。

【図8】一シリーズの水素化物合金材料における様々な添加剤の含有量の関数としての、電荷移動抵抗のグラフである。

【図9】図8の材料の添加剤含有量の関数として二重層キャパシタンスを示すグラフであ

50

る。

【図 10】図 8 及び 9 の材料の、その触媒能力を実証する電荷移動抵抗と二重層キャパシタンスとの積のグラフである。

【図 11】本発明に係る材料の表面酸化物層の、2 つの異なる部分の構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 12】本発明に係る材料の表面酸化物層の、2 つの異なる部分の構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0065】

本発明は、 AB_x 型の金属水素化物合金材料に関し、いくつかの特定例においては AB_2 型金属水素化物合金材料に関する。これは、金属水素化物電池セルに組み入れられた場合に、改善された超低温電気化学的特性を現す。理解すべきことだが、本明細書の文脈において、本発明の水素貯蔵合金材料は、一以上の相内に存在する単一の化学的組成であり得るか、又は、当該合金材料は、2 以上の異なる化学的組成物の複合物であり得る。本発明の合金は、当該合金の形態を制御し及び／又は改善された低温性能をもたらす改質剤元素を含む。憶測に束縛されるのを望むわけではないが、本発明者が信じているのは、改質剤元素が、合金材料の格子を拡張し及び／若しくは合金材料の表面積を増加させ、並びに／又は特定の表面形態の形成を可能にするべく作用するということである。代替的に又は追加的に、改質剤元素の存在により、金属水素化物電池セルにおける合金材料の触媒活性が増加する。特定例において、合金の表面積は、2 倍を超える倍率だけ、いくつかの例においては 4 倍を超え、及び、いくつかの特定例では少なくとも 5 倍だけ増加する。当該材料の触媒活性は、20% を超えるだけ増加する。憶測に束縛されるのを望むわけではないが、触媒活性の増加が、少なくとも部分的には、合金の格子拡張及び／又は表面積増加による結果的な形態をもたらすと仮定される。

【0066】

いくつかの例において、本発明の材料が、一定数のトンネル状チャネル又は虫食い穴の存在を特徴とするマイクロ構造を現すことが見出されている。かかるチャネルは、近似的に 25~150 オングストローム、いくつかの例においては 50~150 オングストローム、及び特定例においては近似的に 100 オングストロームである断面寸法を有する。いくつかの例において、チャネルは、断面が近似的に円形であり得る一方、他例においては、楕円形状又はある程度平らにされた形状のような不規則的な形状であり得る。こうした理由により、その幅寸法は、直径というよりむしろ、断面寸法として特徴付けられる。さらに、この用語は、円形断面についてだけでなく不規則断面についても包括的に解釈される意図であると理解すべきである。

【0067】

かかるチャネルは、合金材料の自由表面から開始し、その少なくともいくつかは、金属合金のバルクの中に延びる。チャネルは、三次元構造を示すことにより少なくとも部分的に相互接続され、結果的にスポンジ状形態を画定するネットワークを形成する。チャネルは、微量分析により、その壁上に配置された相対的に高密度の触媒サイトを含むことが示される。かかるサイトは、ニッケル豊富であり、かつ、金属ニッケル及び／又はニッケル酸化物のようなニッケル化合物を含む。

【0068】

憶測に束縛されるのを望むわけではないが、本発明者は、この新規なチャネル及び触媒構造が、本発明の材料に現れる高度の触媒活性の原因となると信じている。この点において、チャネルの三次元相互接続性は、その中に包含される触媒粒子の、電解質及びこれに包含される反応種の連続的な高体積流への直接的な暴露をもたらす。チャネル構造はまた、電解質及び反応種の、合金のバルク金属への高体積流を許容する。この態様において、触媒の活性及び効率は、触媒材料の多くが表面界面層の酸化物成分によって有害的に遮蔽される先行技術の構造よりも大幅に増加する。かかるトンネル状触媒チャネルの構成及び性質が、本発明に係る合金材料の低温性能の向上の少なくとも一因であることも推定され

る。低温条件下では、電池システムの電解質材料は、粘性が大幅に増加（かつ、いくつかの例においては凍結）して水素、 H^+ 、 OH^- 等のような電気化学的活性種の移動度が損なわれるので、活性サイトに接触することが妨げられる。本発明の形態によって達成された高体積電解質流は、活性種の移動度を持続させる。これにより、本材料の触媒活性が向上するので、低温動作の向上がもたらされる。

【0069】

上述された型の先行技術の材料もまた、材料の表面積を増加させる空隙又は他の特徴を現し得る。しかしながら、かかる特徴は典型的に、5～20オングストロームの範囲のサイズにあるので、本発明に係る材料の三次元相互接続形態を示さず、かつ、触媒サイトの存在も現さない。それゆえ、特許文献6の材料のような先行技術の材料は、本発明に係る材料の、大きな直径のトンネル状触媒チャネルとは対照的である。

10

【0070】

図1及び2は、先行技術の材料の表面ミクロ構造の模式的描写である。図3Aは、本発明に係る一般化された材料の表面ミクロ構造の模式的描写であり、図3B及び3Cは、本発明に係る異なるミクロ構造を有する隣接領域を含むいくつかの材料の表面ミクロ構造及びマクロ構造の模式的描写である。

【0071】

図1は、特許文献1に示される型の、先行技術のニッケル金属水素化物材料を示す。これは、公称材料組成のバルク合金部分12を含む。バルク合金部分の上に配置されるのは、表面材料の本体である。これは、大部分が、バルク12を含む様々な金属の酸化物14の混合体を含む。図は、この酸化物本体14を一様な場であるように示す。しかしながら、材料のミクロ構造が、濃度が変動する領域を含み得ることを理解すべきである。酸化物本体14の中に配置されるのは、一定数の触媒サイト18である。これは一般に、ニッケル系材料のような金属材料のクラスターを含むと信じられている。それゆえ、かかるクラスターは、元素ニッケル及び／又はニッケル酸化物等を含み得る。上述のように、この酸化物本体には、電解質材料がある程度は浸透可能である。しかしながら、微視的分析によっても、細孔又はチャネル構造がはっきりとは見えない。それゆえ、かかる型の材料は、「しきい多孔性」のみを有すると考えられる。したがって、その触媒サイトは、少なくともある程度は、電解質材料との直接的な接触が遮蔽されるので、触媒活性を阻害する。

20

【0072】

図2は、例えば特許文献6に示される材料のような、この型の後発世代材料の模式的描写である。図1にもあるように、材料は、バルク合金部分12及び表面酸化物部分14を含む。なお、酸化物部分14は、一定数の細孔又は空隙16も中に含む。かかる空隙は、酸化物部分14の表面積を大幅に増加させる。図2の材料の空隙16は、いくつかの例において、酸化物本体14の頂面と連通する。しかしながら、空隙16は相対的に直線構造であり、この点において、実質的に二次元のマクロ構造を有すると考えることができる。図2の材料の酸化物本体14の中に配置されるのは、一定数の触媒サイト18である。これらは一般に、前述したものと同様である。図2からわかることだが、図2の材料の細長い二次元空隙16は、少なくともある程度は触媒サイト18と連通する傾向があり、それゆえ図1の材料と比べ、水素、水素イオン及び水酸化物イオンのような反応種への触媒サイトの良好なアクセスが許容されると信じられている。

30

40

【0073】

ここで図3Aを参照すると、本発明に係る材料の対応する模式的描写が示される。図1及び2にあるように、材料は、バルク合金部分12と、その外表面上に配置された酸化物本体14とを含む。しかしながら、図3Aの材料は、表面酸化物本体14を通るように画定された一シリーズの触媒活性チャネル（「トンネル」又は「虫食い穴」とも言及される）を含む。かかるチャネル20は、少なくともある程度は互いに連通し合ってネットワークを形成する。ネットワークは、材料の外部表面と及びバルク金属合金と連通する三次元マクロ構造を画定する。図3Aのチャネル20は一般に、2の先行技術の材料の空隙よりも断面寸法が大きい。さらに、触媒活性サイト18が、チャネル20の内部壁上の少なく

50

とも一部に配置される。本発明の特定側面において、触媒サイト 18 は、先行技術のものよりもかなり小さい。この点において、触媒サイトは、サイズが 5 ～ 15 オングストロームの範囲であり、いくつかの特定例では、10 オングストローム未満である。かかる小さな触媒サイトの存在は、先行技術に示され又は示唆されていないが、少なくとも一部が、本発明の材料により現れる高度の触媒活性の原因となると信じられている。

【0074】

図 3 A の材料の三次元形態により許容されるのが、反応種の触媒サイトへの及び合金のバルクへのアクセス性の大幅な向上である。これにより、電気化学的反応が向上しかつ容易となる結果、合金材料の性能、特に低温性能が向上する。このように、チャンネル 20 及び触媒サイト 18 は、材料の性能、特に低温性能を向上させるマクロ触媒サイトを画定するべく、相乗的に協働かつ相互作用をする。

10

【0075】

いくつかの例において、触媒活性チャンネルは、合金材料の表面全体にわたり一様に分散される。重要なことだが、本発明の他実施形態において、チャンネルの特徴は、離間した材料領域に存在し、それゆえ、低温動作又は放電率のような残りの合金の特性を高める活性化中心として機能する別個のマクロ触媒サイトと考えることができる。憶測に束縛されるのを望むわけではないが、本発明者は、異なる表面形態の別個の離間したサイトが、異なる構造及び／又は組成の領域が本発明に係る材料のバルクの中に存在することによってもたらされ得ると信じている。例えば、材料は、チャンネル化が優れた AB_2 材料の第 1 数の領域であって、 AB_5 材料のような非チャンネル化の又はチャンネル化が劣った材料の領域が散在した領域を含む。他例において、異なる領域は、ラーベス相材料の異なる相である。いくつかの例において、領域の結晶化度は異なる。例えば、領域のいくつかは結晶又はミクロ結晶である一方、他領域はアモルファスである。かかる構造的及び／又は組成的な相違は、活性化時に異なる表面形態をもたらす。本発明のこの特定側面を具体化する材料は、合金の表面形態及びその界面層が全体にわたって実質的に均一な、特許文献 6 の材料のような先行技術の材料とはさらに対照的である。

20

【0076】

本発明者は、上述された特許文献 6 及び他の特許の合金のような先行技術の合金の分析により、かかる合金の表面が、本発明者のミクロ構造に対し、均一であると示されることに注目している。すなわち、先行技術に係る合金の表面の任意の一領域は、細孔、チャンネル、触媒サイト等の存在の点で任意の他領域と実質的に同一である。先行技術における異なる形態の別個のエリアを極力もたらすようにする唯一の方法は、パターンニング、マスキング等を含む所定型の異なる処理プロトコルによるものだろうが、本発明者は、先行技術において示され又は議論されたかかる処理について何も気づいていない。憶測に束縛されるのを望むわけではないが、本発明者は、改質剤元素の存在が、材料における異なる相の生成を促進し得ると信じている。かかる相は、組成及び／又は構造が異なり、活性化条件にさらされる場合に、表面形態が異なる領域を形成する。したがって、本発明の材料において、表面界面層のいくつかの領域が、三次元かつ高度に触媒性のチャンネル形態を有し得る一方、他の領域は、細孔が存在せず又はしきい多孔性を有し若しくは二次元細孔形態を有し得る。上述されたマクロ触媒サイトのいくつかは、高度に向上した電気化学的活性の結果、材料のバルクの電気化学的活性を開始し及び／又は電解質の流動性を維持するべく機能することによって合金のバルクの低温性能を向上させる局在化された加熱サイトとして作用することができる。

30

40

【0077】

ここで図 3 B を参照すると、ミクロ構造が異なる領域を含む本発明に係る合金材料の、特に表面界面層の、ミクロ及びマクロ構造の模式的描写が示される。わかることだが、材料は、形態が図 3 A に関連して記載されたものと一般に類似する表面界面層を有する第 1 領域 17 を含む。図 3 A にあるように、この表面界面層は、バルク材料の本体 12 上に形成され、触媒サイト 18 が表面上に画定された複数の三次元構造触媒チャンネル 20 を含む。図 3 A の実施形態にあるように、バルク酸化物材料 14 は、特定例において、中に画定

50

されたいくつかの触媒サイト 18 も含む。第 1 領域 17 に隣接するのは、バルク合金材料の本体 12' 上に形成された酸化物材料の本体 14' を含む第 2 領域 19 である。上述のように、この第 2 領域及び／又はその結晶構造におけるバルク合金 12' の組成は、第 1 領域 17 におけるバルク合金 12 のものとは異なる。かかる相違の結果、第 2 領域 19 における表面酸化物層 14' の形態は、第 1 領域 17 における表面酸化物層 14 の当該形態とは異なる。図からわかることだが、第 2 領域 19 における酸化物の本体 14' は、チャンネルを何ら含まない。しかしながら、別個の空隙を何も現さない一方で、しきい多孔性は有し得る。さらに、材料 19 は、先の図面におけるサイト 18 のような別個の触媒サイトを何ら含まない。ただし、中に分散されたニッケルのようないくつかの触媒材料は含み得る。上述のように、出願人は、形態の相違は、活性化条件にさらされたときの 2 つの領域の異なる挙動に起因すると信じている。上述のように、高度にチャンネル化された触媒活性高表面積部分 17 は、バルク合金全体の、低温特性のような特性を向上させるマクロ触媒サイトとして機能することができる。

10

【0078】

本発明の範囲内において、さらに他の形態が可能である。図 3C は、本発明に係る合金材料の形態の模式的描写である。これは、4 つの分離された領域 13、15、17 及び 19 を含む。図 3C の実施形態において、第 1 領域 13 は、バルク合金材料の本体 12a 上に形成され、かつ、前述された触媒サイト 18 が中に形成されたバルク表面酸化物材料の本体 14a を含む限りにおいて図 1 のものと一般に類似する表面形態を有する。それに隣接するのは、バルク合金材料の本体 12b 上に形成された第 2 領域 15 である。この第 2 領域は、図 2 の表面酸化物と一般に類似する表面酸化物 14b を含む。表面酸化物 14b は、その関連で、いくつかの例においてチャンネル 16b と連通し得る一定数の触媒サイト 18 を含むとともに、二次元幾何形状を有する一定数の相対的に小さな細長いチャンネルが中に形成される。

20

【0079】

図 3C の材料は、表面酸化物層 14c が上に形成されたバルク合金材料の本体 12c 上に形成された第 3 領域 17 を含む。第 3 領域 17 は、図 3A に示されるものに一般に類似するミクロ構造を有する。第 3 領域 17 の表面酸化物層 14c は、先の実施形態にあるように、当該バルクの中にいくつかの触媒サイト 18 も含む。材料はさらに、バルク合金材料 12d 上に形成された第 4 領域 19 も含み、かつさらに、その上に形成された酸化物材料の第 4 本体 14d も含む。この領域の酸化物層は、図 3B に示されるものに一般に類似する構成を有し、かつ、別個の触媒サイト又は細孔を何ら含まない。

30

【0080】

図 3B の実施形態においてのように、バルク合金材料部分 12a～12d は、化学的組成及び／又は結晶構造が異なるので、異なる表面酸化物層を形成するべく作用する。図 3C は、本発明に係る、特定の順序で配置された 4 つの異なる隣接領域を含む合金材料を示すが、この構造は例示であることを理解すべきである。本発明の材料は、これよりも多い又は少ない数の分離された領域を含み、その領域の順序も同様に異なる。本発明の重要な特徴は、非常に異なる構造及び特性を備えた領域を含むように材料をあつらえることができる能力を与えることにある。これにより、材料の全体的な特性を、特定の性能特徴を達成するべく調整することができる。例えば、本発明の合金材料は、低温性能を促進する一定数のサイトを、高放電容量を与える一定数のサイト及び／又は高密度の電力貯蔵を与える一定数のサイトとともに含むように構成することができる。

40

【0081】

いくつかの例において、本発明の原理はまた、高度にチャンネル化されたマクロ触媒合金材料が、当該高度にチャンネル化された材料と同じベース組成又は異なる組成の金属水素化物材料のバルク内に分散された複合物を作るべく使用することもできる。かかる実施形態も本発明の範囲内にある。例えば、本発明の原理は、 AB_2 金属水素化物材料の、高度にチャンネル化された本体を調整するべく用いることができる。その高度にチャンネル化された本体は次に、 AB_5 材料又は他の AB_2 材料のような AB_x 材料のバルク全体に分散され

50

る。

【0082】

ここで図4Aを参照すると、本発明に係る高度にチャネル化されたマクロ触媒材料の粒子24の模式的描写が示される。これは、図3Aを参照して記載されたように、バルク部分12と、触媒活性チャネルが中に画定された外部表面26とを含む。ここに記載されることだが、かかるチャネルは、材料をアルカリ材料のようなエッチング剤によって処理することで形成することができる。図4Bは、図4Aの材料のバルク合金部分と同じ又は異なる組成のバルク合金部分12を含む二次材料28の粒子28を示す。上述のように、バルク合金部分12は、先行技術によれば典型的に酸化物材料である表面層30を有する。

【0083】

図4A及び4Bの粒子24及び28はそれぞれ、その後結合してバルク材料を形成する。当該バルク材料の特性は、当該2つの粒子の相対比を制御することにより制御することができる。この点において、低温性能特徴が良好な高触媒性の材料は、低温性能及び効率を最適化するべく、バルク貯蔵容量が良好な低活性の物質と混合され得る。

【0084】

粒子は、いくつかの例において、図5Aに示されるバルク材料をもたらしべく単純に物理的に一緒に混ぜ合わせることができる。他例において、混合物は、図5Bに示されるように少なくとも部分的に焼結することができる。さらなる他例において、粒子を少なくとも部分的に機械的に合金化するべく、ボールミル粉碎、衝撃粉碎、磨砕機粉碎等のような機械的合金化プロセスを利用することができる。さらなる他例において、図5Cに示される複合材料を製造するべくプラズマ溶射法を用いることができる。この点において、第1の材料の複数粒子を、第2の材料の複数粒子にプラズマ溶射することができる。または、当該プロセスのバリエーションにおいて、複合物を製造するべく一の材料のプラズマ溶射に、他の材料のプラズマ溶射を衝突させることができる。さらなる他例において、本発明に係る活物質の層を従来の先行技術の材料の本体上に堆積させることにより、少なくとも部分的に当該本体を被覆して触媒活性表面を設けるべく、電気めっき又は無電解めっきのようなプロセスを用いることができる。図5Eに示されるさらに他のアプローチにおいて、当該成分の一方を溶融して他方をその中に分散させることによって複合物を調製することもできる。例えば、従来の水素化物材料28が、本発明に係る材料の融点よりも低い融点を有する場合、当該材料を、従来の材料の溶融した本体に添加して複合物を製造することもできる。

【0085】

本発明の上記記載は主に電池システムに関連していたが、ここに記載の方法が、非常に小さなサイズの触媒サイトを有する触媒材料をもたらし得るという事実は、触媒材料一般に関連して重要である。本発明の材料は、(元素ニッケル又はニッケル合金のような)触媒ニッケル材料が担持されたマトリクスを含む触媒組成物とみなすことができる。上述されたことだが、触媒ニッケル材料は、例えば7~12オングストロームの範囲にあるサイズ、特定例においては10オングストロームを超えるサイズのような、1~15オングストロームの範囲にあるサイズを有する粒子の態様で存在する。かかる非常に小さなサイズの粒子に基づく触媒は、先行技術において知られていなかった。本発明のかかる触媒は、非常に活性であるから、例えば水素添加又は還元触媒のような、様々な電気化学的及び化学的プロセスにおいて使用することができる。

【0086】

かかる触媒のマトリクス材料は、ニッケル金属水素化物合金及び/又はその上の形成された表面界面層を含み、その点において、図4Aの粒子24のような粒子が触媒として使用可能である。他実施形態において、マトリクス材料は、炭素のような二次材料を含む。かかる例において、本発明に係るニッケルサイトが豊富な材料が、二次材料に混入されて触媒組成を形成する。特定例において、本発明に係る触媒活性チャネルを含む水素貯蔵合金が調製される。この材料はその後、粉碎されて二次マトリクス材料と混合される。このプロセスの他のバリエーションにおいて、金属水素化物材料の層が最初に活性炭のような

10

20

30

40

50

担体上に堆積され、その後、触媒チャンネルが形成されるように処理される。

【0087】

ここに説明される教示に鑑み、本発明の材料を組み入れる複合物を作るさらに他の方法及び技術は、当業者には容易にわかる。いずれの例においても、触媒活性チャンネルを形成するための本発明に係る材料の活性化は、当該材料が、さらなる材料を備えた複合物又は触媒に組み入れられる前又は後のいずれかで行うことができる。

【0088】

本発明の実施において使用可能な一定数の改質剤元素が存在し、一般には、当該改質剤元素が触媒チャンネルの形成を促すべく作用するのは、酸化物の、当該チャンネルに対応するパターンでの優先的な腐食を促進することによってであると信じられている。最も有効な改質剤元素は、金属水素化物電池のアルカリ電解質において相対的に高い溶解度を現す。典型的な金属水素化物電池電解質はpHが近似的に15であり、かかる電解質における、本発明に係る改質剤元素の酸化生成物の典型的な溶解度は、少なくとも 1×10^{-6} Mである。例えば、 SiO_3^{2-} 、 H_3VO_7^- 、 HMoO_4^- 、 SnO_3^- 及び SbO_3^- に対するかかる量はそれぞれ、 9.1×10^{-6} 、 1.3×10^{-12} 、 5.0×10^{-11} 、 2.0×10^{-6} 及び 1.7×10^{-11} である。さらに信じられているのは、高度に有効な改質剤元素は、溶液において1価イオンを生成する傾向もあるということである。本発明において有用な一つの特定の改質剤元素はケイ素を含む。いくつかの他の改質剤元素はMo、Y、Sn及びSbを含む。改質剤元素の選択は、少なくとも部分的には、利用される特定合金の組成及び／又は電解質の組成に依存する。ここではいくつかの特定の改質剤元素について述べられているが、さらに他の改質剤元素も、改質剤の溶解度特性及び作用に関連してここに説明される教示に鑑み、当業者には容易にわかる。

【0089】

さらに、改質剤元素は単一で又は組み合わせて使用することが可能であり、かつ、特定の合金材料が一以上改質剤元素を含み得ることも理解すべきである。典型的に、改質剤元素は、合金において相対的に小さな量で存在する。特定例において、改質剤元素（複数可）は、合金材料の少なくとも0.1原子パーセントかつ10原子パーセント以下の量で存在し、いくつかの特定例では、合金の5原子パーセント以下である。

【0090】

憶測に束縛されるのを望むわけではないが、改質剤元素は、基本 AB_x 合金材料の元素の一以上を、特に当該合金のB元素を置換することができると思われている。例えば、ニッケル系材料において、改質剤元素ケイ素は、電気陰性度がニッケル（1.91）と類似する1.90であるから、合金のBサイトにあるニッケルを置換することができる。この型の合金におけるケイ素の金属半径（1.669オングストローム）は、Tiの金属半径（1.614オングストローム）とZrの金属半径（1.771オングストローム）との間にあり、Aサイトにおける置換を許容し得る通常のBサイト元素であるNi（1.377オングストローム）、Co（1.385オングストローム）、Cr（1.423オングストローム）、Mn（1.428オングストローム）及びV（1.491オングストローム）のような元素よりもはるかに大きい。同様の関係が、上述された他の特定の改質剤元素にも当てはまることを見出されるので、当業者であれば、特定の合金材料に対して適切な改質剤元素を容易に選択することができる。

【0091】

本発明に係るいくつかの典型的な合金は、ニッケルを、ケイ素、スズ、モリブデン、イットリウム及びアンチモンを含み得る改質剤元素を伴うチタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、コバルト及びアルミニウムの一以上を含む他の材料とともに含む。かかる材料は、 AB_2 合金を含み、かつ、単相又は多相の合金である。かかる合金はさらに、 AB_5 合金及び A_2B_7 合金も含む。

【0092】

実験

【0093】

10

20

30

40

50

一シリーズの5つの AB_2 金属水素化物合金が調製され、本発明の原理を例示する一実験シリーズとの関連において評価された。合金は基本型、すなわち、 $Ti_{1.2}Zr_{2.1}V_{0.5}Cr_{7.5}Mn_{8.1}C_{8.0}Ni_{3.2}Si_xSn_{0.3}Al_{0.4}Ni_{2-x}$ であった。ここで、 x は0～4の範囲にある。かかる合金において、 Si が Ni を置換し、その関連で、さもなくば Ni が占有する格子サイトを占有する。材料は、業界周知のアーケ溶融プロセスによって調製された。溶融は、非消耗性のタングステン電極及び水冷銅トレイを使用して、連続アルゴン流のもとで行われた。各試行の前に、一片の犠牲チタンが、システム内の残留酸素濃度を低減するべく一定数の溶融／冷却サイクルを受けた。そのようにして調製された合金試料化学的組成が、Varian社のLiberty100誘導結合プラズマ発光分光計（ICP-OES）を使用して業界周知の原理により決定された。合金のマイクロ構造が、Philips社のX'PertProX線回折計、及びエネルギー分散分光法（EDS）能力を備えたJEOL-JSM6320F走査型電子顕微鏡を利用して研究された。各試料の気相水素貯蔵特性が、鈴木商館の多チャンネル圧力－濃度－温度（PCT）システムを使用して測定された。PCT分析において、各試料は最初に、25気圧 H_2 圧力における300℃から室温までの範囲の2時間の熱サイクルによって活性化された。30℃及び60℃におけるPCT等温線がその後測定された。ACインピーダンス測定が、Solartron社の、振幅が10mV及び周波数範囲が10MHz～10kHzの正弦波による1250周波数応答アナライザを使用して行われた。測定に先立ち、電極は、Solartron社の1470セル試験ガルバノスタットを使用して0.1Cの速度で一回の完全充／放電サイクルを受け、80%の充電状態まで放電され、その後、－40℃まで冷却された。

10

20

【0094】

以下の表1は、上述のとおり調製された5つの合金試料の組成データである。表は、設計組成、及びICPによって測定された実際の組成を列挙する。

Table 1

設計 (Design) 組成 (太字) 及び ICP の結果 (原子%)

	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Si	e/a	B/A
Si0	Design 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	32.2	0.3	0.4	0.0	6.82	1.99
	ICP 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	32.2	0.4	0.3	0.0	6.82	1.99
Si1	Design 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	31.2	0.3	0.4	1.0	6.76	1.99
	ICP 12.0	21.3	10.1	7.5	8.2	8.0	31.4	0.3	0.4	0.7	6.77	2.00
Si2	Design 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	30.2	0.3	0.4	2.0	6.70	1.99
	ICP 12.2	21.4	10	7.3	8.1	8.0	30.6	0.3	0.5	1.5	6.72	1.97
Si3	Design 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	29.2	0.3	0.4	3.0	6.64	1.99
	ICP 12.3	21.4	10.1	7.2	8.1	8.0	29.8	0.3	0.5	2.0	6.66	1.96
Si4	Design 12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	28.2	0.3	0.4	4.0	6.58	1.99
	ICP 12.2	21.5	10.2	7.5	8.1	8.0	28.4	0.3	0.5	3.2	6.59	1.96

5つの合金に対するX線回折パターンが図6に示される。大きなピークのすべては、六方晶C14 ($MgZn_2$) 構造にフィッティングすることができる。41.5°付近のピークは、B2構造のTiNi二次相に対応する。これは、 Zr_xNi_y 二次相へのさらなる固体状態変態の前駆体である。図1からわかることだが、TiNi相は、Si含有合金において顕著である。C14構造格子定数であるa及びcは、X線回折パターンから計算されて表2に列挙され、かつ、ケイ素含有量の関数として図7にプロットされる。

【表 2】

Table 2

合金Si0～Si4のXRD分析による格子定数 a 及び c 、 a/c 比、C14格子体積、(103)反射ピークの半波高全幅値(FWHM) (2θ (度))、並びに対応する微結晶サイズ

	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	a/c	$V_{\text{C14}}, \text{\AA}^3$	FWHM(103))	微結晶サイズ $\text{\AA}$	C14 存在比 %	C15 存在比 %	TiNi 相存在比 %
Si0	4.9667	8.0974	0.613	172.99	0.199	634	96.7	3.1	0.2
Si1	4.9695	8.1132	0.613	173.52	0.254	436	93.9	3.4	2.7
Si2	4.9708	8.1158	0.613	173.67	0.260	423	91.7	4.6	3.7
Si3	4.9706	8.1245	0.612	173.84	0.242	467	92.3	4.6	3.1
Si4	4.9729	8.1134	0.613	173.76	0.233	494	92.0	5.0	3.0

ケイ素の量が増加するにつれて、Siの、置換対象のNiよりも大きな原子半径ゆえに a 及び c は双方とも増加する。これは、合金の結晶構造の少なくとも一部においてSiがB

10

20

30

40

50

サイトを占有するという事実を示す。しかしながら、高濃度の S i 4 合金の格子定数 c は、この増加傾向に追従しないことがわかる。憶測に束縛されるのを望むわけではないが、出願人は、合金の S i 含有量が増加するにつれて、一定の S i が A サイトを占有し始めることにより当該合金の格子サイズがわずかに低減すると結論づけている。各合金の C 1 4 単位セル体積が、格子定数から計算され、表 2 に列挙されるとともに図 7 にプロットされる。このデータからわかることだが、合金の S i 含有量が増加しても、a / c アスペクト比は変わらないので、かかる合金は、サイクル中の粉砕における S i の存在による悪影響を何ら実証しない。

【0096】

各合金の微結晶サイズが、シェラーの式の使用により評価されて表 2 に挙げられる。わかることだが、S i 含有合金の微結晶サイズは、S i 不含有合金の微結晶サイズ以下であり、これは、T i N i 二次相の密度の増加に起因し得る。表 2 はさらに、合金の相存在比を列挙する。わかることだが、S i を合金定式化配合に添加すると、C 1 5 相存在比がわずかに増加する。双方の相が大量の水素を貯蔵することができるが、水素金属結合強度が弱い方（相対的に低い V 含有量及び C 1 5 構造を備えた A B ₂₋₁）が触媒相として作用し、他方は主要貯蔵相として作用する。これらの相は、これらの合金の H R D 性能に反映されるように、水素の吸着／脱着中に相乗的に作用する。

【0097】

各合金の放電容量が、部分的に事前充電された N i (O H) ₂ 正極に当接する浸水セル構成において測定された。半電池測定の前に、アルカリ事前処理は適用されなかった。各試料電極は、50 m A / g の定数電流密度で 10 時間充電され、その後、12 及び 4 m A / g の 2 回の引き出しの後に 50 m A / g の電流密度で放電された。3 サイクル内ですべての合金が安定容量に到達したことがわかり、かつ、合金に低レベルの S i が添加されたときに容量の上昇が生じることがわかった。容量は最終的に、ケイ素含有量が増加するにつれて減少する。近似的に 1 ～ 3 原子パーセントのケイ素を合金に組み入れたことによる容量上昇の結果は、当該合金の表面積が活性化時に増加した結果であると信じられている。これにより、合金内の貯蔵相は、ファンネル効果がなくなることによりアクセス性が増す。この表面積増加は、ケイ素及びその酸化物が、当該合金の他の成分よりも電解質での溶解度が高いという事実によると信じられている。

【0098】

合金の温度特性が、-40 °C において行われる A C インピーダンス測定を使用して評価された。図 8 は、合金材料の電荷移動抵抗を添加剤含有量の関数として示すコイル・コイルプロットである。このプロットでは、A B ₅ 材料はベンチマークとして考慮された。わかることだが、ケイ素添加剤の添加により、電荷移動抵抗は少なくとも 5 分の 1 だけ低減された。図 9 は、合金の二重層キャパシタンスを添加剤含有量の関数として示すグラフである。二重層キャパシタンスが、ケイ素添加の結果、少なくとも 3 倍だけ増加することがわかる。理解されるように、この増加は、合金材料の反応表面積に比例し、上述のように、ケイ素の溶解度に起因する表面積増加の結果であると信じられている。

【0099】

図 10 は、電荷移動抵抗と二重層キャパシタンスとの積を添加剤含有量の関数として描くグラフである。それゆえ、図 8 及び 9 のデータがまとめられている。図 10 からわかることだが、ケイ素添加剤を含有させることにより、合金の触媒活性が、電気化学的活性よりも 20 % を超える倍率だけ増加する。改質剤を含有させた結果としての、合金の触媒活性の増加及び／又は表面積の増加は、合金の性能を、特に低温条件において大幅に向上させる。

【0100】

本発明に係る合金のミクロ構造がさらに、図 11 及び 12 に示されるように、透過電子顕微鏡 (T E M) によって検証された。分析は、上述された型のケイ素改質合金に対して行われ、2 つの異なる型の表面酸化物が存在することが示された。図 11 は、2 つの T i N i 二次相粒間の酸化物領域を撮影した T E M 顕微鏡写真である。図 11 は、三次元のチ

10

20

30

40

50

ャネル相互接続構造を示す。これは、主にZr及びTiの酸化物に基づく表面界面層において形成されている。図11は、Ni金属ナノ粒子がチャネルを内張りしていることも明確に示す。酸化物の他の型が、TiNi相の表面を撮影したTEM顕微鏡写真である図12からわかる。この図が示すのは、表面酸化物が、金属Ni含有物（明るい格子画像）、空隙（暗い領域）、及び他元素の酸化物（灰色領域）からなるということである。ここで見出されたNi含有物は、15～25オングストロームもの小ささであり得る。

【0101】

上述の実験シリーズが、特定の合金ファミリーに及び特定の改質剤すなわちケイ素の使用に関連したが、ここに説明される教示に鑑みれば、本発明の利益を達成するべく当業者は、他の改質剤元素も、電解質システムにおける当該元素の溶解度及び合金システムの特

10

【0102】

上述に鑑み、本発明の他の修正例及び変形例も実装できることを理解すべきである。上述の図面、議論及び説明は、本発明のいくつかの特定の実施形態を例示するが、その実施の際の制限を意味しない。すべての均等なものを含む以下の特許請求の範囲こそが、本発明の範囲を画定する。

【図1】

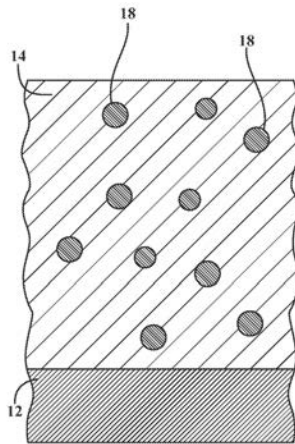


FIG. 1
先行技術

【図2】

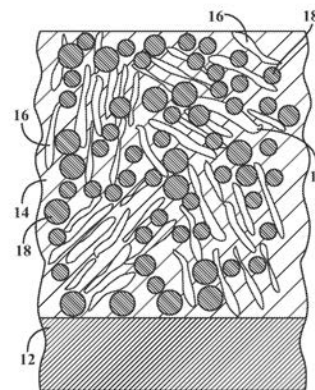


FIG. 2
先行技術

【図 3 A】

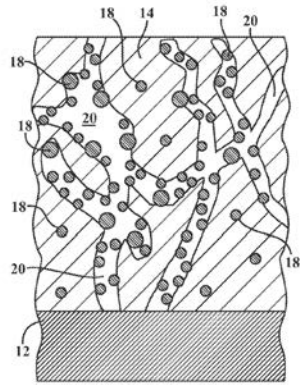


FIG. 3A

【図 3 B】

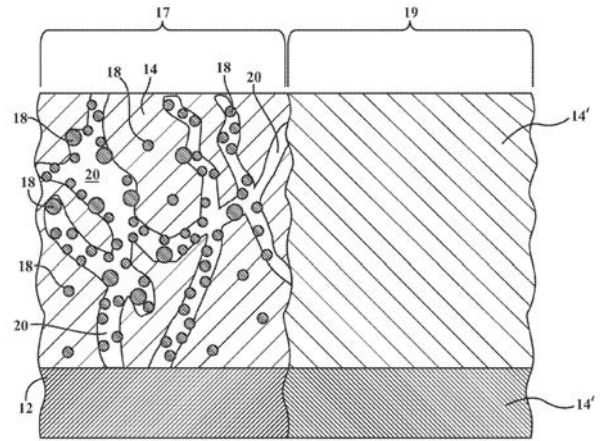


FIG. 3B

【図 3 C】

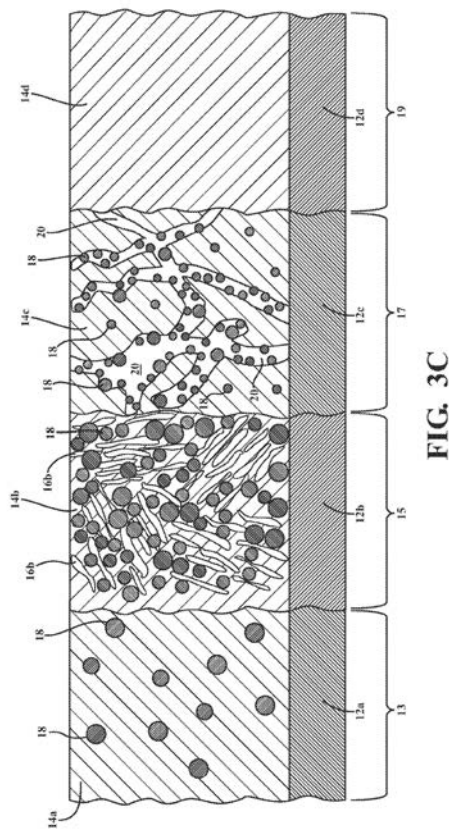


FIG. 3C

【図 4】

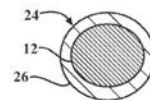


FIG. 4A

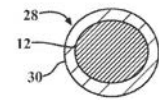


FIG. 4B

【図 5】

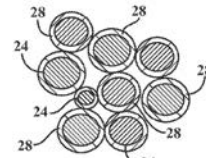


FIG. 5A

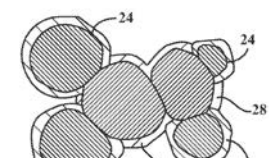


FIG. 5B

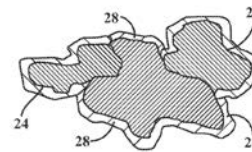


FIG. 5C

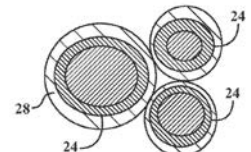


FIG. 5D



FIG. 5E

【図 6】

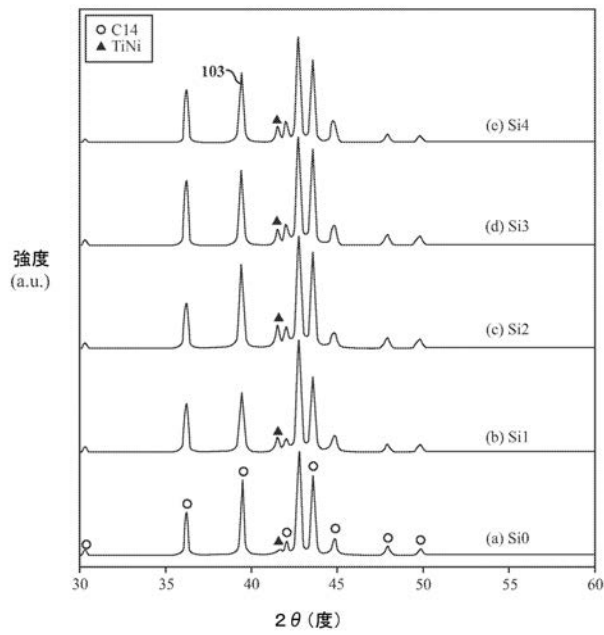
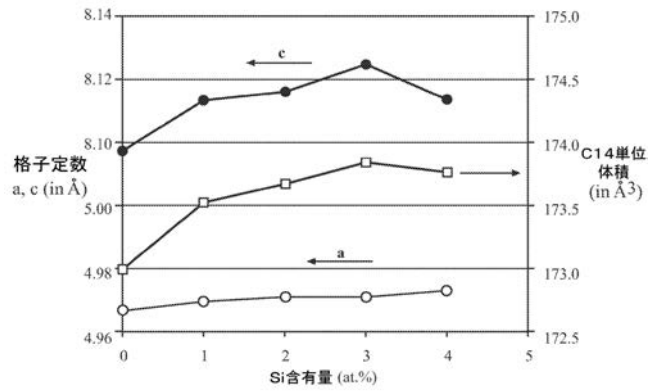


FIG. 6

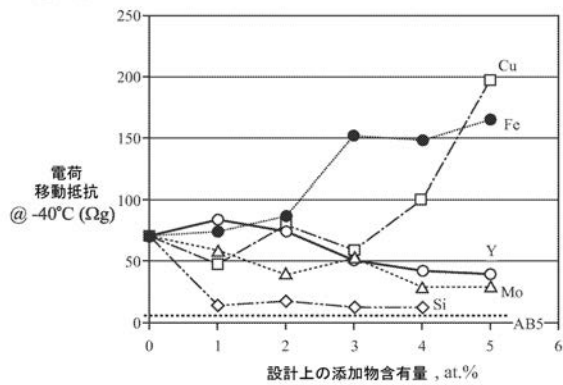
【図 7】

FIG. 7



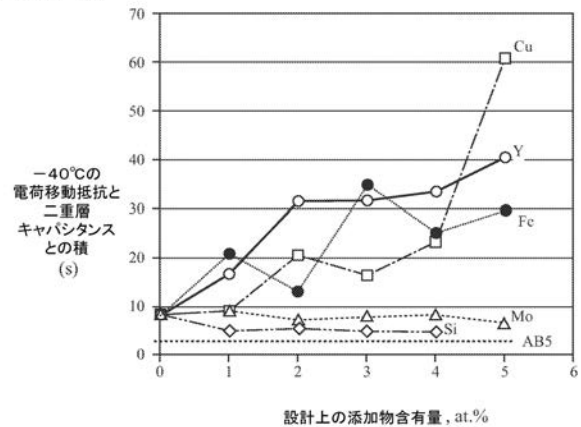
【図 8】

FIG. 8



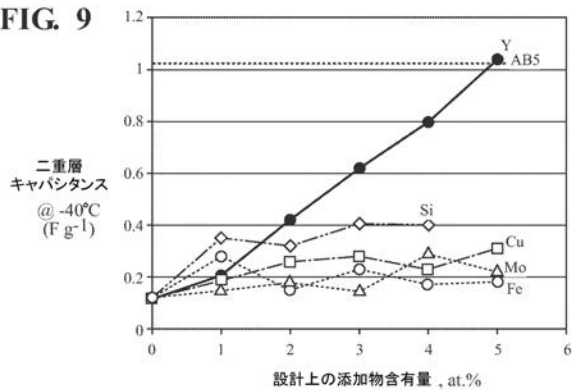
【図 10】

FIG. 10



【図 9】

FIG. 9



【図 1 1】

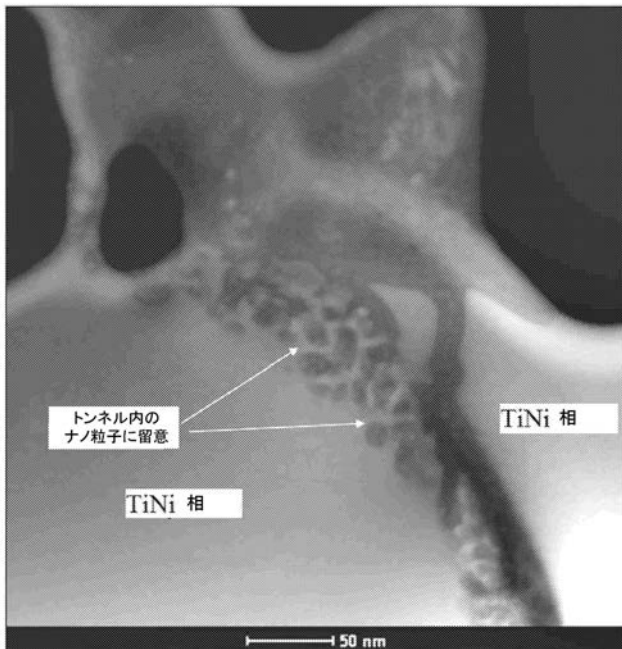


FIG. 11

【図 1 2】

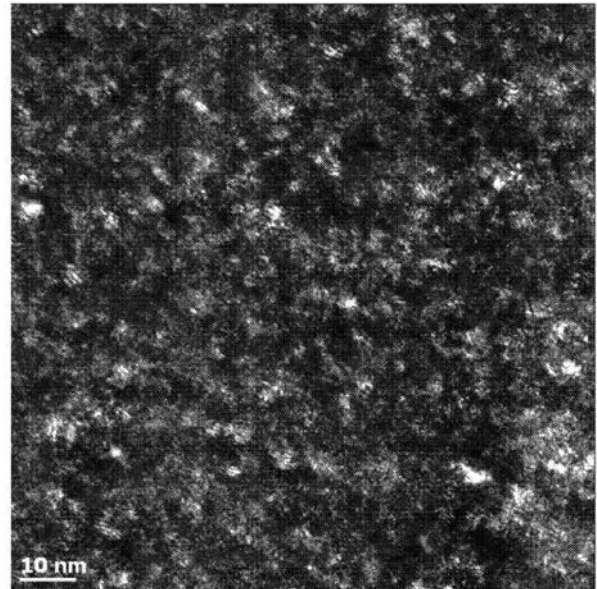


FIG. 12

【手続補正書】

【提出日】平成29年1月6日(2017.1.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、

前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、

前記水素貯蔵材料は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成する界面酸化物領域を有し、

前記界面酸化物領域には、内部表面を有するチャンネルが分散され、

前記界面酸化物領域は、前記チャンネルの内部表面上に形成された、ニッケルを含む金属触媒粒子の存在を特徴とし、

前記チャンネルの内部表面上の前記金属触媒粒子の少なくともいくつかは、前記チャンネルの内部において前記電解質に直接さらされる水素貯蔵材料。

【請求項 2】

前記チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームであり、かつ、長さ寸法が前記断面積寸法よりも大きい請求項1の水素貯蔵材料。

【請求項 3】

前記ニッケルを含む金属触媒粒子の平均寸法は5～15オングストロームである請求項

1 の水素貯蔵材料。

【請求項 4】

前記水素貯蔵材料は、 AB_2 、 AB_3 、 AB_5 又は A_2B_7 からなる群から選択される
請求項 1 の水素貯蔵材料。

【請求項 5】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、 Ti 、 Ni 、並びに Si 、 Mo 、 Y 、 Sn 及び Sb からなる群から選択される 1 または 2 以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、
前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、
前記水素貯蔵材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、
前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成し、
前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、
前記触媒チャンネルは、断面積寸法が $25 \sim 150$ オングストロームの範囲であり、かつ、
長さが前記断面積寸法よりも大きく、
前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる複数の、ニッケルを含む触媒粒子を含む水素貯蔵材料。

【請求項 6】

前記触媒粒子のニッケル濃度は、前記水素貯蔵材料の残り部分におけるニッケル濃度よりも高い請求項 5 の水素貯蔵材料。

【請求項 7】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、 Ti 、 Ni 、並びに Si 、 Mo 、 Y 、 Sn 及び Sb からなる群から選択される 1 または 2 以上の改質剤元素を含む AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型の金属水素化物材料であって、
前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、
前記金属水素化物材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、
前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記金属水素化物材料のバルクとの界面を構成し、
前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、
前記触媒チャンネルは、断面積寸法が $25 \sim 150$ オングストロームの範囲であり、かつ、
長さが前記断面積寸法よりも大きく、
前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる金属触媒粒子を有する金属水素化物材料。

【請求項 8】

前記界面酸化物領域は、一定濃度で画定された前記触媒チャンネルが離間した関係で配置されたマトリクス部分を形成する請求項 7 の金属水素化物材料。

【請求項 9】

前記金属水素化物材料の前記マトリクス部分の組成は、前記少なくとも一つの触媒チャンネル部分の組成とは異なる請求項 8 の金属水素化物材料。

【請求項 10】

AC インピーダンス測定による電荷移動抵抗が、 $-40^\circ C$ において $50 \Omega / g$ 以下である請求項 1 の水素貯蔵材料。

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月7日(2017.3.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、

前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、

前記水素貯蔵材料は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成する界面酸化物領域を有し、

前記界面酸化物領域には、内部表面を有するチャンネルが分散され、

前記界面酸化物領域は、前記チャンネルの内部表面上に形成された、ニッケルを含む金属触媒粒子の存在を特徴とし、

前記チャンネルの内部表面上の前記金属触媒粒子の少なくともいくつかは、前記チャンネルの内部において前記電解質に直接さらされる水素貯蔵材料。

【請求項2】

前記チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームであり、かつ、長さ寸法が前記断面積寸法よりも大きい請求項1の水素貯蔵材料。

【請求項3】

前記ニッケルを含む金属触媒粒子の平均寸法は5～15オングストロームである請求項1の水素貯蔵材料。

【請求項4】

前記水素貯蔵材料は、 AB_2 、 AB_3 、 AB_5 又は A_2B_7 からなる群から選択される請求項1の水素貯蔵材料。

【請求項5】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、

前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、

前記水素貯蔵材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、

前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成し、

前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、

前記触媒チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームの範囲であり、かつ、長さが前記断面積寸法よりも大きく、

前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる複数の、ニッケルを含む触媒粒子を含む水素貯蔵材料。

【請求項6】

前記触媒粒子のニッケル濃度は、前記水素貯蔵材料の残り部分におけるニッケル濃度よりも高い請求項5の水素貯蔵材料。

【請求項7】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む AB_x ($1 \leq x \leq 5$)型の金属水素化物材料であって、

前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、

前記金属水素化物材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、

前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記金属水素化物材料のバルクとの界面を構成し、

前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、

前記触媒チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームの範囲であり、かつ、長さが前記断面積寸法よりも大きく、

前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる金属触媒粒子を有する金属水素化物材料。

【請求項8】

前記界面酸化物領域は、一定濃度で画定された前記触媒チャンネルが離間した関係で配置

されたマトリクス部分を形成する請求項 7 の金属水素化物材料。

【請求項 9】

前記金属水素化物材料の前記マトリクス部分の組成は、前記少なくとも一つの触媒チャンネル部分の組成とは異なる請求項 8 の金属水素化物材料。

【請求項 10】

AC インピーダンス測定による電荷移動抵抗が、 -40°C において $50\ \Omega/\text{g}$ 以下である請求項 1 の水素貯蔵材料。

【請求項 11】

バルク領域及び界面領域を有する水素貯蔵合金材料であって、
前記界面領域には、複数の相互接続触媒チャンネルが貫通するように画定され、
前記チャンネルの断面寸法は $25\sim 250$ オングストロームの範囲であり、かつ、その長さは前記断面寸法よりも長く、
前記チャンネルは、その表面に画定された複数の触媒サイトを含み、
前記サイトのニッケル濃度は、前記合金の残りにおけるニッケル濃度よりも高く、
前記界面領域における前記チャンネルの体積分率は 5% を超える水素貯蔵合金材料。

【請求項 12】

前記バルク領域が、 AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料を含む請求項 11 の材料。

【請求項 13】

前記バルク領域が、それぞれが、 AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料である少なくとも 2 つの異なる相を含む請求項 11 または 12 の材料。

【請求項 14】

前記酸化物領域はマトリクス部分を形成し、
前記マトリクス部分の中には前記触媒チャンネル部分同士が離間した関係で配置され、
前記チャンネル部分の中には、前記触媒チャンネルが一定濃度で画定される請求項 11 または 12 の材料。

【請求項 15】

前記材料のマトリクス部分の組成は、前記チャンネル部分の組成とは異なる請求項 14 の材料。

【請求項 16】

前記界面領域は、 $5\sim 15$ オングストロームの平均粒子サイズを有する金属触媒ニッケル及び／又はニッケル合金粒子が、全体にわたって分散されて存在していることを特徴とする請求項 11 または 12 の材料。

【請求項 17】

隣接粒子間の近接性は約 300 オングストロームである請求項 16 の材料。

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 5 月 15 日 (2017.5.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バルク領域及び界面領域を有する水素貯蔵合金材料であって、
前記界面領域には、複数の相互接続触媒チャンネルが貫通するように画定され、
前記チャンネルの断面寸法は $25\sim 250$ オングストロームの範囲であり、かつ、その長さは前記断面寸法よりも長く、
前記チャンネルは、その表面に画定された複数の触媒サイトを含み、
前記サイトのニッケル濃度は、前記合金の残りにおけるニッケル濃度よりも高く、

前記界面領域における前記チャンネルの体積分率は5%を超える水素貯蔵合金材料。

【請求項2】

前記バルク領域が、 AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料を含む請求項1の材料。

【請求項3】

前記バルク領域が、それぞれが、 AB_x ($1 \leq x \leq 5$) 型金属水素化物合金材料である少なくとも2つの異なる相を含む請求項1または2の材料。

【請求項4】

前記酸化物領域はマトリクス部分を形成し、
前記マトリクス部分の中には前記触媒チャンネル部分同士が離間した関係で配置され、
前記チャンネル部分の中には、前記触媒チャンネルが一定濃度で画定される請求項1または2の材料。

【請求項5】

前記材料のマトリクス部分の組成は、前記チャンネル部分の組成とは異なる請求項4の材料。

【請求項6】

前記界面領域は、5～15オングストロームの平均粒子サイズを有する金属触媒ニッケル及び／又はニッケル合金粒子が、全体にわたって分散されて存在していることを特徴とする請求項1または2の材料。

【請求項7】

隣接粒子間の近接性は約300オングストロームである請求項6の材料。

【請求項8】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、
前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、
前記水素貯蔵材料は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成する界面酸化物領域を有し、
前記界面酸化物領域には、内部表面を有するチャンネルが分散され、
前記界面酸化物領域は、前記チャンネルの内部表面上に形成された、ニッケルを含む金属触媒粒子の存在を特徴とし、
前記チャンネルの内部表面上の前記金属触媒粒子の少なくともいくつかは、前記チャンネルの内部において前記電解質に直接さらされる水素貯蔵材料。

【請求項9】

前記チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームであり、かつ、長さ寸法が前記断面積寸法よりも大きい請求項8の水素貯蔵材料。

【請求項10】

前記ニッケルを含む金属触媒粒子の平均寸法は5～15オングストロームである請求項8の水素貯蔵材料。

【請求項11】

前記水素貯蔵材料は、 AB_2 、 AB_3 、 AB_5 又は A_2B_7 からなる群から選択される請求項8の水素貯蔵材料。

【請求項12】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む水素貯蔵材料であって、
前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、
前記水素貯蔵材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、
前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記水素貯蔵材料のバルクとの界面を構成し、

前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、
前記触媒チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームの範囲であり、かつ、
長さが前記断面積寸法よりも大きく、
前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる複数の、ニッケルを含む触媒粒子を含む水素貯蔵材料。

【請求項13】

前記触媒粒子のニッケル濃度は、前記水素貯蔵材料の残り部分におけるニッケル濃度よりも高い請求項12の水素貯蔵材料。

【請求項14】

電気化学的電池におけるアノードとして使用される、Ti、Ni、並びにSi、Mo、Y、Sn及びSbからなる群から選択される1または2以上の改質剤元素を含む AB_x ($1 \leq x \leq 5$)型の金属水素化物材料であって、
前記電気化学的電池はカソード及び電解質も包含し、
前記金属水素化物材料は、バルク金属領域及び界面酸化物領域を有し、
前記界面酸化物領域は、前記電解質と前記金属水素化物材料のバルクとの界面を構成し、
前記界面酸化物領域には、その中を通る複数の触媒チャンネルが画定され、
前記触媒チャンネルは、断面積寸法が25～150オングストロームの範囲であり、かつ、
長さが前記断面積寸法よりも大きく、
前記触媒チャンネルは、前記触媒チャンネルの内部表面上に形成されかつ前記内部表面から延びる金属触媒粒子を有する金属水素化物材料。

【請求項15】

前記界面酸化物領域は、一定濃度で画定された前記触媒チャンネルが離間した関係で配置されたマトリクス部分を形成する請求項14の金属水素化物材料。

【請求項16】

前記金属水素化物材料の前記マトリクス部分の組成は、前記少なくとも一つの触媒チャンネル部分の組成とは異なる請求項15の金属水素化物材料。

【請求項17】

ACインピーダンス測定による電荷移動抵抗が、 -40°C において $50\ \Omega/\text{g}$ 以下である請求項8の水素貯蔵材料。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 13/735,489

(32)優先日 平成25年1月7日(2013.1.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 13/735,282

(32)優先日 平成25年1月7日(2013.1.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 13/735,552

(32)優先日 平成25年1月7日(2013.1.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(72)発明者 ヤング、 クォーション

アメリカ合衆国 4 8 0 8 5 ミシガン州 トロイ モアヘッド ドライブ 4 1 3 1

(72)発明者 ライヒマン、 ベンジャミン

アメリカ合衆国 4 8 3 2 3 ミシガン州 ウェスト ブルームフィールド マニコール トレイ
ル 3 7 4 0

(72)発明者 フェトチェンコ、 マイケル エイ.

アメリカ合衆国 4 8 3 0 7 ミシガン州 ロチェスター ポンドサイド コート 1 5 1 3

Fターム(参考) 4K018 AA07 BA04 BA20 BB05 BC08 BC12 BD07 BD10 EA60 KA38

5H050 AA06 BA14 CA03 CB18 DA16 EA12 FA10 FA15 FA17 FA18

HA02 HA04 HA05 HA07 HA12 HA14 HA17

【外国語明細書】

METAL HYDRIDE ALLOY

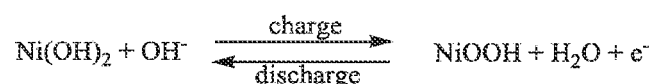
FIELD OF THE INVENTION

[0001] This invention relates to alloy materials and methods for their fabrication. In particular, the invention relates to metal hydride alloy materials which are capable of absorbing and desorbing hydrogen. In particular instances, the invention relates to AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy materials which manifest improved low-temperature electrochemical performance when incorporated into rechargeable battery cells. In other instances, the invention relates to metal hydride alloy materials wherein at least some regions of the surface of the alloy have a morphology which includes a plurality of interconnected catalytic channels.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] As is known in the art, certain metal hydride alloy materials are capable of absorbing and desorbing hydrogen. These materials can be used as hydrogen storage media and/or as electrode materials for fuel cells, and metal hydride batteries including metal hydride/air battery systems.

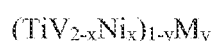
[0003] When an electrical potential is applied between the cathode and a metal hydride anode in a metal hydride cell, the negative electrode material (M) is charged by the electrochemical absorption of hydrogen and the electrochemical evolution of a hydroxyl ion; upon discharge, the stored hydrogen is released to form a water molecule and evolve an electron. The reactions that take place at the positive electrode of a nickel metal hydride cell are also reversible. Most metal hydride cells use a nickel hydroxide positive electrode. The following charge and discharge reactions take place at a nickel hydroxide positive electrode.



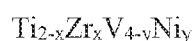
[0004] In a metal hydride cell having a nickel hydroxide positive electrode and a hydrogen storage negative electrode, the electrodes are typically separated by a non-woven, felted, nylon or polypropylene separator. The electrolyte is usually an alkaline aqueous electrolyte, for example, 20 to 45 weight percent potassium hydroxide.

[0005] One particular group of metal hydride materials having utility in metal hydride battery systems is known as the AB_x class of material with reference to the crystalline sites that its member

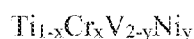
component elements occupy. AB_x type materials are disclosed, for example, in U.S. Patent 5,536,591 and U.S. Patent 6,210,498, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Such materials may include, but are not limited to, modified $LaNi_5$ type as well as the TiVZrNi type active materials. These materials reversibly form hydrides in order to store hydrogen. Such materials utilize a generic Ti--V--Ni composition, where at least Ti, V, and Ni are present with at least one or more of Cr, Zr, and Al. The materials are multiphase materials, which may contain, but are not limited to, one or more TiVZrNi type phases with a C_{14} and C_{15} type crystal structure. Some specific formulations comprise:



where x is between 0.2 and 1.0; y is between 0.0 and 0.2; and M=Al or Zr;

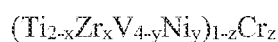


where Zr is partially substituted for Ti; x is between 0.0 and 1.5; and y is between 0.6 and 3.5; and



where Cr is partially substituted for Ti; x is between 0.0 and 0.75; and y is between 0.2 and 1.0.

[0006] Other Ti--V--Zr--Ni alloys may also be used for a rechargeable hydrogen storage negative electrode. One such family of materials is a specific sub-class of these Ti--V--Ni--Zr alloys comprising Ti, V, Zr, Ni, and a fifth component, Cr. In a particular instance, the alloy has the composition



where x is from 0.00 to 1.5, y is from 0.6 to 3.5, and z is an effective amount less than 0.20. These alloys may be viewed stoichiometrically as comprising 80 atomic percent of a V--Ti--Zr--Ni moiety and up to 20 atomic percent Cr, where the ratio of (Ti+Zr+Cr+optional modifiers) to (Ni+V+optional modifiers) is between 0.40 to 0.67. These alloys may include additives and modifiers beyond the Ti, V, Zr, Ni, and Cr components.

[0007] The V--Ti--Zr--Ni family of alloys has an inherently higher discharge rate capability than previously described alloys. This is the result of substantially higher surface areas at the metal/electrolyte interface for electrodes made from the V--Ti--Zr--Ni materials. The surface roughness factor (total surface area divided by geometric surface area) of V--Ti--Zr--Ni alloys is about 10,000. This value indicates a very high surface area and is supported by the inherently high rate

capability of these materials. The characteristic surface roughness of the metal/electrolyte interface is a result of the disordered nature of the material. Since all of the constituent elements, as well as many alloys and phases of them, are present throughout the metal, they are also represented at the surfaces and at cracks which form in the metal/electrolyte interface. Thus, the characteristic surface roughness is descriptive of the interaction of the physical and chemical properties of the host metals as well as of the alloys and crystallographic phases of the alloys in an alkaline environment. These microscopic chemical, physical, and crystallographic parameters of the individual phases within the hydrogen storage alloy material are believed to be important in determining its macroscopic electrochemical characteristics.

[0008] In addition to the physical nature of its roughened surface, it has been observed that V--Ti--Zr--Ni alloys tend to reach a steady state surface composition and particle size. This steady state surface composition is characterized by a relatively high concentration of metallic nickel. These observations are consistent with a relatively high rate of removal through precipitation of the oxides of titanium and zirconium from the surface and a much lower rate of nickel solubilization, providing a degree of porosity to the surface. The resultant surface seems to have a higher concentration of nickel than would be expected from the bulk composition of the negative hydrogen storage electrode. Nickel in the metallic state is electrically conductive and catalytic, imparting these properties to the surface. As a result, the surface of the negative hydrogen storage electrode is more catalytic and conductive than if the surface contained a higher concentration of insulating oxides.

[0009] In contrast to the Ti--V--Zr--Ni based alloys described above, alloys of the modified LaNi₅ type have generally been considered "ordered" materials that have a different chemistry and microstructure, and exhibit different electrochemical characteristics compared to the Ti--V--Zr--Ni alloys. However, analysis reveals while the early unmodified LaNi₅ type alloys may have been ordered materials, the more recently developed, highly modified LaNi₅ alloys are not. The performance of the early ordered LaNi₅ materials was poor. However, the modified LaNi₅ alloys presently in use have a high degree of modification (that is as the number and amount of elemental modifiers has increased) and the performance of these alloys has improved significantly. This is due to the disorder contributed by the modifiers as well as their electrical and chemical properties.

[0010] U.S. Patent 5,536,591 considers the compositional microstructure of hydrogen storage alloys in greater detail and recognizes that the composition of hydrogen storage alloys is more complicated than is indicated by the nominal or bulk composition. Specifically, the '591 patent

recognizes the importance of a surface oxide layer that is typically present in hydrogen storage alloys, and its influence on the charging and discharging processes. In electrochemically driven processes, for example, the oxide layer constitutes an interface between the electrolyte and the bulk hydrogen storage alloy and accordingly may also be referred to as an interface layer or region. Since oxide layers are typically insulating, they generally inhibit the performance of electrodes utilizing metals or metal alloys. Prior to electrochemical reaction, metal or metal alloy electrodes are typically activated, a process in which the surface oxide layer is removed, reduced or modified to improve performance. The process of activation may be accomplished, for example, by etching, electrical forming, pre-conditioning or other methods suitable for removing or altering excess oxides or hydroxides. See, for example, U.S. Patent 4,717,088, the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

[0011] The '591 patent extended the Ovshinsky principles to the oxide layer of hydrogen storage materials and thereby demonstrated improved catalytic activity. Specifically, hydrogen storage alloys having Ni-enriched catalytic regions in the oxide layer are shown to have high catalytic activity. The Ni-enriched catalytic regions may be prepared, for example, through an activation process in which elements of the hydrogen storage alloy other than Ni are preferentially corroded to provide regions of metallic nickel alloy of about 50-70 angstroms distributed throughout the oxide layer. The Ni-enriched catalytic regions function as catalytic sites having high activity. Formation of the Ni-enriched catalytic regions of the '591 patent is promoted by a pre-activation thermal annealing step. The annealing step acts to condition the surface region of a hydrogen storage alloy and renders it more susceptible to the formation of Ni-enriched catalytic regions during activation.

[0012] U.S. Patent No. 4,716,088, the disclosure of which is incorporated herein by reference, discloses, *inter alia*, a process for activating metal hydride storage materials to alter the relatively thin, but very dense surface oxide interface layer separating the bulk alloy material forming the negative electrode in a nickel metal hydride battery from the electrolyte (such as KOH). In the activation process, the thin surface oxide thickens as it is further oxidized upon exposure to the electrolyte. However, the oxide also becomes more porous and thereby allows electrolyte to interact with the bulk metal and provide a pathway for the chemical reactions, specifically shuttling of hydrogen ions from the bulk metal alloy to the electrolyte.

[0013] Improving drastically on the disclosure of the '088 patent, the '591 patent drastically changes the thicker, porous surface oxide formed by the activation process taught by the '088 patent. The inventors thereof surprisingly discovered that the steady state surface oxide of the '088 patent

could be characterized as having a relatively high concentration of metallic nickel. An aspect of the '591 patent is that, by subjecting the metal hydride alloy to a relative lengthy soak in KOH solution, at elevated temperature, a significant increase in the frequency of occurrence of these nickel regions as well as a more pronounced localization of these regions. More specifically, the materials of the '591 patent have enriched nickel regions of 50-70 angstroms in diameter distributed throughout the oxide interface and varying in proximity from 2-300 angstroms, preferably 50-100 angstroms, from region to region. As a result of the increase in the frequency of occurrence of these nickel regions, the materials of the '591 patent exhibit increased catalysis and conductivity.

[0014] The increased density of Ni regions in the '591 patent provides powder particles having an enriched Ni surface. Prior to the '591 patent, Ni enrichment was attempted unsuccessfully using microencapsulation. The method of Ni microencapsulation results in the deposition of a layer of Ni about 100 angstroms thick at the metal-electrolyte interface. Such an amount is excessive and results in no improvement of performance characteristics.

[0015] The enriched Ni regions of the '591 patent can be formed via the following fabrication strategy: Specifically formulate an alloy having a surface region that is preferentially corroded during activation to produce the enriched Ni regions. As stated in the '591 patent, it is believed that Ni is in association with an element such as Al at specific surface regions and that this element corrodes preferentially during activation, leaving the enriched Ni regions of the '591 patent. "Activation" as used herein and in the '591 patent refers to "etching" or other methods of removing excessive oxides, such as described in the '088 patent, as applied to electrode alloy powder, the finished electrode, or at any point in between in order to improve the hydrogen transfer rate.

[0016] The Ni-enriched catalytic regions of the '591 patent are discrete regions. The catalytic activity of the Ni-enriched catalytic regions is controllable by controlling their size, separation, chemical composition and local topology. In one embodiment of the '591 patent, the discrete Ni-enriched catalytic regions include metallic Ni particles having a diameter of 50-70 angstroms or less that are separated from each other by distances of 2-300 angstroms. The Ni-enriched catalytic regions are distributed throughout the oxide layer. The portions of the oxide layer surrounding the Ni-enriched catalytic regions or catalytic metallic Ni particles are referred to as the support matrix, supporting matrix, supporting oxide, oxide support or the like. The Ni-enriched catalytic regions are thus supported by or within the support matrix. The support matrix may include fine and coarse grained oxides and/or hydroxides of one or more of the metallic elements present in the hydrogen storage alloy

composition and may also include multiple phases, some of which may be microcrystalline, nanocrystalline or amorphous.

[0017] Further improvements over the alloys of the '591 patent are disclosed in U.S. Patent 6,740,448, the disclosure of which is incorporated herein by reference, wherein it is taught that superior catalysis and high rate discharge performance can be achieved by one or more of the following: 1) the catalytic metallic sites of the alloys are formed from a nickel alloy such as NiMnCoTi rather than just Ni; 2) the catalytic metallic sites of the alloys are converted by elemental substitution to an FCC structure from the BCC structure of the prior art Ni sites; 3) the catalytic metallic sites of the alloys are much smaller in size (10-50, preferably 10-40, most preferably 10-30 angstroms) than the Ni sites of the prior art alloys (50-70 angstroms) and have a finer distribution (closer proximity); 4) the catalytic metallic sites of the alloys are surrounded by an oxide of a multivalent material (containing MnO_x) which is believed to possibly be catalytic as well, as opposed to the ZrTi oxide which surrounded the prior art Ni sites; 5) the oxide could also be multiphase with very small (10-20 angstroms) Ni particles finely distributed in a MnCoTi oxide matrix; 6) the oxide may be a mix of fine and coarse grained oxides with finely dispersed catalytic metallic sites; 7) alloy modification with aluminum may suppress nucleation of large (50-70 angstroms) catalytic metallic sites (at 100 angstrom proximity) into a more desirable "catalytic cloud" (10-20 angstroms in size and 10-20 angstroms proximity); 8) NiMn oxide is the predominant microcrystalline phase in the oxide and the catalytic metallic sites may be coated with NiMn oxide.

[0018] The oxide surface of the alloys of the '448 patent is the same thickness as that of the prior art alloys; however, the modification of those alloys is described as affecting the oxide surface in several beneficial ways. First the oxide accessibility has been affected. That is, the additives to the alloy have increased the porosity and the surface area of the oxide. This is suggested to be caused by Al, Sn and Co. The modifiers added to the alloy are readily soluble in the electrolyte and believed to "dissolve" out of the surface of the alloy material, leaving a less dense, more porous surface into which the electrolyte and ions can easily diffuse. Second, the inventors of the '448 patent have noted that the derivative alloys have a higher surface area than the prior art alloys, and it is believed that the mechanical properties of the alloy (i.e. hardness, ductility, etc.) have been affected. This allows the material to be crushed easier, and allows for more microcracks to be formed in the alloy material during production and also easier in-situ formation of microcracks during electrochemical formation. Finally, the inventors of the '448 patent have noted that the alloys are more catalytically active than

the prior art alloys. This is believed to be caused by a more catalytic active oxide surface layer. This surface layer, as is the case with some prior art materials (see for example U.S. Patent 5,536,591 to Fetcenko et al.), includes nickel particles therein. These nickel particles are believed to provide the alloy with its surface catalytic activity. In the alloy of the '448 patent, the inventors believe there are a number of factors causing the instant increase in catalytic surface activity. First, the inventors believe that the nickel particles are smaller and more evenly dispersed in the oxide surface of the instant alloy materials. The nickel particles are believed to be on the order of 10 to 50 angstroms in size. Second, the inventors believe that the nickel particles may also include other elements such as cobalt, manganese and iron. These additional elements may enhance the catalytic activity of the nickel particles, possibly by increasing the roughness and surface area of the nickel catalytic sites themselves. Third, the inventors of the '448 patent believe that the oxide layer itself is microcrystalline and has smaller crystallites than prior art oxide. This is believed to increase catalytic activity by providing grain boundaries within the oxide itself along which ions, such as hydrogen and hydroxyl ions, may move more freely to the nickel catalyst particles which are situated in the grain boundaries. Finally, the instant inventors have noted that the concentrations of cobalt, manganese and iron in the oxide surface are higher than in the bulk alloy and higher than expected in the oxide layer.

[0019] The surface area of the alloy of the '448 patent increases in surface area by about a factor of four during treatment, and the higher surface area of the alloy is only partially responsible for the higher catalytic property of these alloys. As the AC impedance measurements demonstrated, the better catalytic activity of the surface of the inventive alloy also contributes to the enhanced catalytic behavior thereof.

[0020] Hence, the improved power and rate capability of the alloys of the '448 patent is suggested to be the result of the higher surface area within the surface oxide as well as improved catalytic activity within the oxide due to the smaller size and finer dispersion of the nickel catalyst particles compared to prior art materials. Observations from high resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) included presence of nickel catalyst "clouds" having a size in the 10-30 angstrom range and extremely close proximity, on the order of 10-20 and 10-50 angstrom distance. Another contributing factor to the improved catalysis shown by the alloys of the '448 patent is the transformation of the supporting oxide in which the Ni particles reside.

[0021] In other prior art materials, the supporting oxide may be primarily rare earth or TiZr based oxides while in the case of the materials of the '448 patent, the support oxide is now comprised of at

least regions of NiCoMnTi “super catalysts.” This could also be NiMn regions surrounded by TiZr oxide. These super catalysts show a surprising lack of oxygen based on Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). It may be possible these regions are partially metallic or in a low oxidation state.

[0022] Another observation with the materials of the ‘448 patent is that prior art nickel catalytic regions within the oxide were BCC crystallographic orientation based on Select Area Electron Diffraction (SAED), which the inventive materials were observed to have an FCC orientation. It may be possible that the catalytic regions of Ni have been partially substituted by Co, Al, Mn, Sn, or other elements which have shifted the crystallographic orientation. It is indeed likely the BCC to FCC Ni shift reflects a higher degree of substitution. The inventors of the ‘448 patent theorize that it is also possible the FCC Ni in conjunction with NiCoMnTi regions and TiZr oxide may form a super lattice which may further promote ionic diffusion and reaction. Still another theory based on analytical evidence suggests that metallic Ni particles reside in a Mn oxide support. The presence of the Mn oxide is intriguing in that MnO_x is multivalent and could promote catalysis via changing oxide states during the charge/discharge reactions.

[0023] Finally, another interpretation of the analytical evidence of the ‘448 patent suggests even a multiphase surface oxide. In addition to metallic Ni or Ni alloys, there appears to exist both a fine grained and coarse grained support oxide. It is suggested that the coarse grained aspect to the surface is dominated by TiZr prior art style oxide while the appearance of the fine grained support oxide in the materials may be the MnO_x or NiMnCoTi oxide or a MnCoTi oxide.

[0024] The supporting matrix and catalytic sites thereof are further discussed in U.S. Patent 6,270,719 (the ‘719 patent) to Fetcenko, Ovshinsky, and colleagues. The ‘719 patent teaches additional modification of Ni-enriched regions to provide further improvements in catalytic activity. The ‘719 patent teaches formation of catalytically active metal-enriched regions comprising not only metallic Ni particles, but also particles of metal alloys such as alloys of Ni with one or more of Co, Cr, V, Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Ti, Mn, or Al as well as other metal alloys (e.g. PtAu). The ‘719 patent further teaches that alloying may provide particles having an FCC structure instead of the BCC structure of the metallic Ni particles of the ‘591 patent.

[0025] The instant invention further considers the nature of the oxide support layer of hydrogen storage alloys and is particularly concerned with extending the Ovshinsky principles to the microstructure of the support matrix in order to obtain improved performance of electrochemical and

thermal hydrogen storage alloys. The performance of hydrogen storage materials is based on factors that include the intrinsic activity of catalytic sites, the number of catalytic sites, interactions between catalytic sites, interactions between catalytic sites and hydrogen storage sites, the number of hydrogen storage sites and the stability of hydrogen storage sites. These factors influence the hydrogen storage capacity, thermodynamic properties, and kinetics of hydrogen storage materials. The prior patents described hereinabove have demonstrated various ways to improve the activity of catalytic sites, the number of catalytic sites, the number of hydrogen storage sites, and the stability of hydrogen storage sites.

[0026] U.S. Patent 6,830,725, the disclosure of which is incorporated herein by reference, discusses additional features of the support matrix and/or catalytic metallic regions or particles that are beneficial to the performance of hydrogen storage materials. More specifically, the '725 patent is concerned with beneficial modifications of the region at or near the surface of a hydrogen storage alloy. The region at or near the surface of a hydrogen storage alloy may also be referred to herein as the surface or interface region, surface or interface layer, surface or interface oxide or the like. The surface or interface region constitutes an interface between the electrolyte and the bulk portion of an electrochemical hydrogen storage alloy. In one embodiment of the '725 patent, the interface region includes catalytic metal or metal alloy particles having angstrom scale dimensions that are supported by a surrounding support matrix having a higher degree of porosity than with previously known metal hydride alloys. As described therein, the relative proportions of catalytic metal or metal alloy particles and support matrix in the surface region vary with the composition and processing treatments of the instant hydrogen storage alloys.

[0027] The '725 patent describes a process for tuning the microstructure of the support matrix in the interface region of hydrogen storage alloys so as to create a more open network structure that facilitates the access of reactant species to catalytic sites and the departure of product species away from catalytic sites through voids or channels in the interface region. Voids and channels of sufficient size relative to participating reactant species (in charging or discharging processes) facilitate the mobility of reactant species and may be referred to as reactant voids or channels. The presence of reactant voids or channels in the interface region of the instant alloys can lead to greater utilization of catalytic sites and improved performance, particularly at low temperature. Another aspect of the '725 patent focuses on tuning the microstructure of the interface region of hydrogen storage alloys so as to

increase the density of catalytic sites. A greater number of catalytic sites in a given volume of hydrogen storage alloy leads to an increase in overall catalytic reactivity.

[0028] As will be explained in detail hereinbelow, the present invention incorporates and builds on the above-described techniques and, among other things, builds on the teaching of the prior art so as to further improve the surface morphology, and hence the three-dimensional configuration and the catalytic activity of the hydrogen storage alloy materials in general, and their surface interface regions in particular. However, the improvement taught by the instant inventors is not trivial. The analysis performed on the subject microstructurally tuned interface surface reveals that for the first time the interfacial surface layer is not the same throughout. A particle of hydrogen storage alloy material has a huge surface area and therefore a huge amount of interfacial surface exposed to the electrolyte. Heretofore, analyses of the various areas of the surface oxide revealed identical surface morphologies, i.e., approximately the same density of metallic nickel alloy particles and voids or pores or channels into the surface oxide. For the first time, applicants have changed the morphology of adjacent regions of the interfacial surface. The change in average size of the channels enhances the performance of the alloy, in particular under low temperature conditions. The alloys of the present invention may include modifiers which may hereinafter be referred to as modifying elements, microstructure tuning elements, microstructure modifiers, support matrix modifiers, supporting oxide modifiers, surface or interface region modifiers or the like. The presence of the formula modifiers in combination with other elements provides an overall alloy formulation that provides the beneficial microstructural and porosity effects of the instant invention.

[0029] In the absence of microstructure tuning according to the instant invention, the base alloys may have metal enriched catalytic regions that include catalytically active particles comprised of nickel, nickel alloy as well as other metals or metal alloys as described in the '591, '725 and '719 patents.

[0030] Microstructure tuning according to the instant invention permits control of the morphology, and in particular the three-dimensional structure, of the interface layer surrounding the catalytically active particles and thereby enhances the mobility of relevant molecules or molecular species in electrochemical or thermal charging or discharging processes with respect to the alloy material. The microstructure of the instant alloys has specifically configured voids or channels which define a three-dimensional structure that facilitates access of reactant species within the surface region

as well as to and from catalytic particles or regions. The instant voids or channels include a higher density of catalytic metallic particles therein.

[0031] The characteristics and range of modifications of the support matrix surrounding the catalytic metal-enriched regions of the hydrogen storage materials of the prior art have not been fully optimized. Incidental variations of the support matrix as a result of effects intended to improve the performance or number of catalytic and hydrogen storage sites have been mentioned, but no teaching of the intentional modification of the three-dimensional morphology of the support matrix has been presented. In the '591 patent, for example, formation of Ni-enriched regions was believed to provide a somewhat more porous supporting oxide. In the '719 patent, as another example, inclusion of Mn in the bulk composition of the hydrogen storage alloy was proposed to provide a multivalent MnO_x component to the oxide layer where the multivalent component may have catalytic properties.

[0032] Tuning of the three-dimensional structure and catalytic sites of the channels in the oxide interface layer of the materials of the present invention provides an additional degree of freedom for optimizing the performance of electrochemical and thermal hydrogen storage materials. In addition to the intrinsic activity, number, and interactions among and between catalytic sites, hydrogen storage sites and surrounding material described hereinabove, high performance further requires that a hydrogen bearing source such as hydrogen gas or water has accessibility to a catalytic site. The concept of accessibility further extends to the ability of byproducts formed during charging or products formed during discharging to depart catalytic sites so that the site may be further utilized.

[0033] As an example, an electrochemical hydrogen storage alloy that includes metal enriched catalytic regions may be considered wherein the alloy is included as the negative electrode of a rechargeable battery in the presence of an aqueous electrolyte. Upon charging, water accesses a metal enriched catalytic site to form atomic hydrogen for storage and a hydroxyl ion byproduct. In order for this charging process to occur, the support matrix surrounding metal enriched catalytic sites must be sufficiently open or porous to permit water molecules from the electrolyte to access the metal enriched catalytic sites. Additionally, in order to continually effect catalysis at a metal enriched catalytic site, the support matrix must permit hydroxyl ion formed during charging to migrate, diffuse or otherwise depart from the catalytic site so that the access of further water molecules to the catalytic site is not impeded or otherwise blocked by the presence of a hydroxyl ion. Similar considerations apply on discharging. Upon discharging, stored hydrogen combines with hydroxyl ions at a catalytic site to form water. In order to achieve high discharge rates, it is preferable for the support matrix to

be sufficiently porous to allow for the facile departure of water molecules formed upon discharging away from the catalytic site. If the departure of water molecules is inhibited by the support matrix, the catalytic site is effectively blocked and additional discharging may be inhibited. Optimal discharging requires not only rapid formation of product, but also rapid departure or transport of products (and byproducts, if present) away from the catalytic site so that the site is available for further participation in the discharge reaction. In addition to reactants, products and byproducts, the accessibility and mobility of ions in the electrolyte to catalytic sites, hydrogen storage sites and within a hydrogen storage material may also be relevant to the overall performance and efficiency of charging and discharging reactions.

[0034] Insufficient porosity and/or an inadequate pore morphology of the support matrix may inhibit access to or departure from catalytic sites, for example, by presenting a structure having openings or channels that are too small to provide facile migration of molecular species to and/or from a catalytic site. Thus, even if a particular catalytic site (e.g. within a metal enriched catalytic region or catalytic metallic particle) has high activity, fast kinetics for charging and discharging etc., inability of reactant molecules or electrolyte species to access the catalytic site or inability of product molecules or electrolyte species to depart the catalytic sites may have a deleterious effect on the performance of a hydrogen storage material.

[0035] In addition to structural barriers associated with accessing or departing a catalytic site, a supporting matrix may also present steric, electronic or other barriers. Electronic barriers generally arise from intermolecular forces of attraction or repulsion that may be present between the support matrix and migrating or diffusing molecules or chemical species. Electrostatic, van der Waals, bonding, etc. interactions may act to impede migration or diffusion even if sufficiently large structural pathways for migration are available within the support matrix. The concept of porosity as used herein is intended to broadly encompass barriers or inhibitions, regardless of origin, provided by the support matrix to the migration or diffusion of species participating in charging or discharging processes. A highly porous support matrix provides few barriers to migration or diffusion, while a low porosity or highly dense support matrix provides substantial barriers to migration or diffusion.

[0036] The ability of a molecule or other chemical species to access or depart a catalytic site may also be referred to as the mobility of the molecule within or with respect to the support matrix. A molecule or chemical species having high mobility is readily able to penetrate, migrate through, diffuse within or otherwise transport through or within the support matrix. High mobility implies

greater accessibility of reactants to catalytic sites during charging and greater ability of products to depart from a catalytic site during discharging. High mobility also implies a greater ability of byproducts to depart from a catalytic site during either or both of charging and discharging. High mobility of a species through a support matrix implies that the support matrix provides few barriers (structurally, sterically, electronically, etc.) to migration or diffusion. The transport of electrolyte species is similarly facilitated through a support matrix that provides high mobility. Phenomenologically, species mobility and accessibility to catalytic sites may be manifested in the charge transfer resistance, particularly at low temperature, of an electrochemically driven process. Charge transfer resistance is a measure of the facility of the basic electrodic electron transfer process of an electrochemical reaction. A high charge transfer resistance implies an inhibited electron transfer process. Factors contributing to an inhibition include low number of catalytic sites, low activity of catalytic sites, or inability of relevant molecules and molecular species to access or depart catalytic sites. A highly dense oxide support matrix inhibits the charge transfer process by impeding access to and/or departure from a catalytic site. This inhibition contributes to a large charge transfer resistance and slows the kinetics of an electrochemical process. As the porosity and three-dimensional morphology of the material increases, the charge transfer resistance decreases as species mobility and accessibility to catalytic sites improves. As porosity and morphology are optimized, the support matrix is no longer the dominating factor in determining the charge transfer resistance. Instead, the number and/or activity of catalytic sites or the concentration of reactive species may become controlling.

[0037] The mobility of a molecule or other molecular species with respect to a support matrix may be influenced by external factors such as the temperature. Temperature is a relevant consideration because it controls the thermal energy of a molecule. Higher temperatures provide higher thermal energies to molecules and molecular species that access or depart from a catalytic site thereby better enabling them to overcome structural, steric, electronic or other barriers to mobility created by a support matrix. A support matrix that provides sufficient mobility at one temperature with respect to a particular charging or discharging process may not provide sufficient mobility at a lower temperature because of a reduction of thermal energy available to one or more molecules or molecular species requiring access to or departure from a catalytic region. The thermal energy of mobile molecules or species relative to the activation energies of barriers to mobility provided by the support matrix influences the effectiveness of charging and discharging.

[0038] The instant invention provides hydrogen storage materials having a preferred three-dimensional support matrix micro and macrostructure and a catalytic ability that enhances the mobility of relevant molecules and molecular species. Mobility enhancements are provided at elevated temperatures, room temperature and low temperatures. Mobility enhancements are provided by the inclusion or formation of specifically configured, catalytically active channels in the surface region of the alloy. In a preferred embodiment, an instant hydrogen storage material is utilized as the active material in the negative electrode of a nickel metal hydride battery that provides superior discharge kinetics at temperatures below 0°C.

[0039] In addition to porosity modifications, accelerated and directed preferential corrosion may also lead to a relative local enhancement, at or in the vicinity of the surface, of the concentration of one or more elements that are less susceptible to corrosion. As in the patents incorporated by reference hereinabove, local enhancements in the concentrations of one or more metals may facilitate the formation of metal enriched regions that include catalytic metallic particles.

[0040] While not wishing to be bound by theory, the instant inventors believe that the improved morphology of the channel structure of the interface layer and/or increased density and/or optimized size of catalytic metallic particles afforded by the instant invention may, at least in some embodiments of the instant hydrogen storage alloys, occur synergistically. That is, an increase in the porosity and three-dimensional structure of the support matrix may promote the formation of catalytic metallic particles and vice versa. Rather than merely providing local metal enriched regions that include catalytic particles supported on an oxide matrix as in the prior art, the instant invention provides a support matrix comprising a series of convoluted, interconnected voids or channels defining a three-dimensional, sponge-like morphology. In addition, at least portions of the interior surfaces of these interconnected channels are catalytically active and as such include a number of catalytic metallic particles therein.

[0041] A key operative feature of the present invention is to provide access between the voids and the catalysts. It is also possible that the introduction of one or more non-modifier elements and/or implementation of one or more chemical processes may also operate to provide the beneficial three-dimensional structural and porosity effects of the instant invention. Such elements and processes can include chemical pretreatments designed to selectively attack one or more of the support oxide elements. For example, HF may provide the final desired oxide porosity. The reader must understand that the subject invention defines, in numerous ways, over the invention disclosed by the

assignee in the '725 patent, the disclosure of which applicant considers the closest prior art. First, the increased porosity is due to not only a change in the cross-sectional size of the channels, but also to the three-dimensional shape of those channels as they extend through the surface oxide. While applicant has provided analysis describing channel size, it is to be understood that the size of the openings will vary based on alloy formulations and processing conditions such as preferential corrosion concentrations, duration and temperature. In other words, applicants have supplied additional micro and macrostructural tuning tools that those of ordinary skill in the art may use. Second, the large, three-dimensional channels have the catalytic, metallic nickel alloy particles distributed therethroughout, and a structure of this type is not shown, taught, or obvious from a review of the '725 patent. Third, additional modifiers present in the bulk alloy may now be found in the metallic nickel alloy particles. These are not trivial differences; applicants themselves were surprised to learn of the existence thereof when conducting TEM analysis to understand the reason for the improved electrochemical results they had seen. The electrochemical results due to the vastly improved micro and macrostructure and catalytic activity of the materials of the subject invention move NiMH batteries into the forefront of battery technology with a huge operational temperature range due in part to the large, three-dimensional channels and the ability to accept and deliver huge current densities due to the improved catalysis of the nickel alloy particles which cover the exterior and interior of the surface oxide.

[0042] Hydrogen storage materials suitable for microstructure tuning according to the instant invention include base hydrogen storage alloys comprising one or more transition metals or rare earths as well as base alloys in combination with a microstructure tuning element. Base alloys having the formula types AB, AB₂, AB₅, or A₂B and mixtures thereof are within the scope of the instant invention where components A and B may be transition metals, rare earths or combinations thereof in which component A generally has a stronger tendency to form hydrides than component B.

[0043] In the base AB hydrogen storage compositions, A is preferably Ti, Zr, V or mixtures or alloys thereof and B is preferably selected from the group consisting of Ni, V, Cr, Co, Mn, Mo, Nb, Al, Mg, Ag, Zn or Pd and mixtures or alloys thereof. Base AB compositions include ZrNi, ZrCo, TiNi, and TiCo as well as modified forms thereof. Representative base AB compositions and modified forms thereof within the scope of the instant invention include those described in U.S. Patents 4,623,597; 5,840,440; 5,536,591; and 6,270,719 incorporated by reference hereinabove as well as in U.S. Patent 5,096,667, the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

[0044] Base A_2B compositions include Mg_2Ni as well as modified forms thereof according to the Ovshinsky principles in which either or both of Mg and Ni is wholly or partially replaced by a multi-orbital modifier.

[0045] Base AB_2 compositions are Laves phase compounds and include compositions in which A is Zr, Ti or mixtures or alloys thereof and B is Ni, V, Cr, Mn, Co, Mo, Ta, Nb or mixtures or alloys thereof. The instant invention also includes base AB_2 compositions modified according to the Ovshinsky principles described hereinabove. Representative base AB_2 compositions within the scope of the instant invention are discussed in U.S. Patent 5,096,667 incorporated by reference hereinabove.

[0046] Base AB_5 compositions include those in which A is a lanthanide element or a mixture or alloy thereof and B is a transition metal element or a mixture or alloy thereof. $LaNi_5$ is the prototypical base AB_5 compound and has been modified in various ways to improve its properties. Ni may be partially replaced by elements including Mn, Co, Al, Cr, Ag, Pd, Rh, Sb, V, or Pt, including combinations thereof. La may be partially replaced by elements including Ce, Pr, Nd, or other rare earths including combinations thereof. Mischmetal may also wholly or partially replace La. The instant invention also includes base AB_5 compositions modified according to the Ovshinsky principles described hereinabove. Representative base AB_5 compositions within the scope of the instant invention have been discussed in U.S. Patents 5,096,667 and 5,536,591 incorporated by reference hereinabove.

[0047] Modified Mg-based alloys such as those described in U.S. Patents 5,616,432 and 6,193,929, the disclosures of which are hereby incorporated by reference, are also within the scope of the instant invention.

[0048] The base alloys of the instant invention may also comprise non-stoichiometric compositions achieved through application of the Ovshinsky principles. Non-stoichiometric compositions are compositions in which the ratio of elements may not be expressible in terms of simple ratios of small whole numbers. Representative non-stoichiometric compositions include $AB_{1\pm x}$, $AB_{2\pm x}$, $AB_{5\pm x}$, and $A_2B_{1\pm x}$, where x is a measure of the non-stoichiometric compositional deviation. The base alloys of the instant invention may also comprise multiphase materials where a multiphase material is a combination or mixture of materials having different stoichiometries, microstructures and/or structural phases. Structural phases include crystalline phases, microcrystalline phases, nanocrystalline phases and amorphous phases.

[0049] In some embodiments, increased support matrix porosity and/or increased density of catalytic metallic particles results from inclusion of a modifying element in the base alloy composition. In other embodiments, inclusion of a modifying element in combination with a reduction in the amount of one or more elements of the base alloy composition provides increased porosity of the support matrix and/or increased density of catalytic metallic particles. In still other embodiments, microstructure tuning occurs through formation, processing, treatment, activation or operation steps as described hereinabove.

[0050] The instant hydrogen storage alloys may be prepared by a variety of methods that include melt casting, induction melting, rapid solidification, mechanical alloying, sputtering and gas atomization. An important aspect of the preparation process of many hydrogen storage alloys is a post-formation annealing step in which the material as formed during preparation is subjected to an annealing treatment. The annealing treatment includes heating the material to an elevated temperature for a sufficient period of time. An effect of annealing is to alter or condition the surface of the hydrogen storage material in such a way that the material is susceptible to or responsive to the accelerated and directed preferential corrosion process described hereinabove that leads to formation of angstrom scale catalytic metal or metal alloy particles and greater void volume fraction of, and improved three-dimensional morphology in the surface region. The extent to which accelerated and directed preferential corrosion forms angstrom scale catalytic particles during activation is influenced by the local composition at or near the surface. In the materials of the '591 and '719 patents incorporated by reference hereinabove, local nickel enrichment in the surface region was observed to enable or facilitate formation of angstrom scale catalytic nickel or nickel alloy particles upon activation. A suitable annealing step induces a condition in the surface region in which the nickel concentration is enriched relative to the statistical concentration expected from the formula unit of the hydrogen storage alloy. Annealing under appropriate conditions initiates a segregation of nickel away from the bulk and toward the surface region to provide a nickel enriched surface region.

[0051] While not wishing to be bound by theory, the instant inventors believe that formation of a surface region having a sufficiently high nickel concentration enables formation of angstrom scale catalytic nickel or nickel alloy particles upon activation. In addition to a high nickel concentration, a nickel enriched surface region may also include microstructural features that facilitate formation of angstrom scale catalytic nickel or nickel alloy particles. The annealing induced segregation, for example, may be accompanied by local changes in phase, structure, crystallinity, grains, interfaces,

etc. in the surface region that may be conducive to formation of angstrom scale catalytic nickel or nickel alloy particles during activation. In connection with the materials of the '591 patent, the instant inventors have demonstrated that angstrom scale catalytic nickel or nickel alloy particles do not form upon activation of materials that have not been subjected to an annealing step. Instead of unoxidized metallic nickel or nickel alloy particles, the surface region of unannealed materials comprises oxidized nickel in the form of an Ni^{2+} -rich oxide phase.

[0052] The segregation effect observed upon annealing the materials of the '591 patent is believed to be enhanced under the influence of microstructure tuning as described for example in the '725 patent. Inclusion of a microstructure tuning element, for example, may lead to greater segregation of nickel and a greater local enrichment of nickel concentration in the instant hydrogen storage alloys relative to the hydrogen storage alloys of the '591 or '719 patents. A local enrichment of other metals such as Co or a microstructure tuning element itself may also occur.

[0053] Nickel metal hydride batteries are replacing nickel cadmium batteries in a large number of applications, owing to environmental concerns and their generally improved performance characteristics. It is to be noted that for purposes of this disclosure the terms "batteries" and "cells" will be used interchangeably when referring to one electrochemical cell, although the term "battery" can also refer to a plurality of electrically interconnected cells.

[0054] While nickel cadmium batteries are generally inferior to nickel metal hydride batteries in most regards, they do exhibit superior performance characteristics at ultra-low temperatures (typically -30°C and below). Consequently, a number of attempts have been implemented in the prior art to improve the ultra low-temperature performance of nickel metal hydride batteries. These prior art approaches generally involve the modification of the base alloy with one or more microstructure tuning elements that act to favorably tailor the properties of the supporting matrix to provide a higher concentration of catalytic metallic particles as well as greater accessibility of reactive species to the catalytic metallic particles. The microstructure tuning elements facilitate an accelerated and directed preferential corrosion of the support matrix during activation or operation to provide a more porous and accessible support matrix that also includes locally enriched concentrations of catalytic metallic particles distributed throughout the surface region of the instant hydrogen storage alloys. As the support matrix becomes more porous and less oxidic, the catalytic metallic particles may become at least partially self supporting. The microstructure tuning elements include Cu, Fe, Al, Zn and Sn. In

general, the results achieved in the prior art by such approaches were somewhat limited and were primarily restricted to those metal alloys belonging to the AB₅ class.

[0055] Presently, there is significant interest in utilizing AB₂ type alloys in metal hydride battery systems, due to the fact that AB₂ type materials, unlike AB₅ alloy materials, generally do not incorporate significant amounts of expensive rare earth elements. Furthermore, batteries incorporating AB₂ materials utilizing lightweight metals generally exhibit high gravimetric storage capacities. However, the art has not yet found methods or materials for increasing the ultra low-temperature performance of AB₂ type alloy materials. Hence, it will be appreciated that there is a need in the art for methods and materials which can (1) improve the low-temperature performance of the general class of AB_x type alloy materials; and (2) there is a particular need for methods and materials which can specifically improve the performance of AB₂ type metal hydride alloy materials at ultra low-temperatures.

[0056] As will be explained hereinbelow, the present invention is directed to AB_x type metal hydride alloy materials which include modifier elements therein which operate to increase the surface area and/or catalytic ability of the alloy so as to thereby increase their low-temperature electrochemical performance in rechargeable battery cells. These and other advantages of the invention will be apparent from the drawings, discussion, and description which follow.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0057] Disclosed is a method for improving the low-temperature electrochemical performance of an AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy which is incorporated into a rechargeable battery. The method comprises the step of adding an element to the alloy which element is operative to increase the surface area and/or catalytic ability of the alloy. In particular instances, the element increases the surface area of the alloy by a factor of greater than 2, and the catalytic ability of the alloy by more than 20%. In some instances, the element increases the surface area of the alloy by a factor of at least 4; and in particular instances, the element acts to increase both the surface area and the catalytic activity of the alloy. The element may, in some instances, be selected from the group consisting of Si, Mo, Y, Sn, Sb, and combinations thereof; and in particular instances the element comprises Si. The amount of the element is greater than zero, and typically is at least 0.1 atomic percent, and in particular instances at least 0.5 atomic percent. In some instances, the element comprises up to 10

atomic percent of the alloy, and in particular instances, the amount of the element ranges up to 5 atomic percent of the alloy.

[0058] The alloy may comprise an AB₂ alloy, an AB₅ alloy, an A₂B₇ alloy, as well as combinations thereof. In particular instances, the alloy is an AB₂ Laves phase alloy. The alloy may comprise a nickel metal hydride alloy and the element may substitute for a portion of the nickel in the alloy.

[0059] In some instances, the additive promotes preferential corrosion and/or other structural rearrangements and enables the formation of a particular surface microstructure which comprises channel or tunnel-like passages having highly catalytic sites disposed thereupon.

[0060] Further disclosed are particular materials made by the method of the present invention. These materials may have a uniform bulk composition or they may be composites of two or more different types of alloys. Also disclosed are battery structures including the alloys and composites of the present invention.

[0061] Another aspect of the subject invention is a novel hydrogen storage alloy material for a rechargeable battery, said material comprising a bulk alloy and an interface layer on the exposed surfaces thereof, said interface layer comprising at least two adjacent regions, each adjacent region of the interface layer having a morphology which differs from the morphology of at least one of another of said at least two regions. In particular instances, the morphologies are selected from the group consisting of: a structure without catalyst material, a structure with a catalyst material, a porous structure with a catalyst material, a porous structure comprising a plurality of interconnected channels not having a catalytic material disposed in said channels, and a porous structure comprising a plurality of interconnected channels having a catalytic material disposed in at least a portion of said channels.

[0062] In a further significant invention disclosed herein, we describe a storage material for a rechargeable battery, said material comprising a multi-element bulk alloy material with an interface layer on the exposed surfaces thereof. The bulk alloy has more than one phase and the interface layer comprises at least two adjacent regions, each adjacent region of the interface layer has a morphology and/or chemical composition which differs from the morphology and/or chemical composition of at least one of another of said at least two regions and each of the differing regions is associated with one of the phases of the bulk alloy material.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

- [0063] Figure 1 is a schematic depiction of the microstructure of a hydride material of the prior art;
- [0064] Figure 2 is a schematic depiction of the microstructure of another hydride material of the prior art;
- [0065] Figure 3A is a schematic depiction of the microstructure of a first material of the present invention;
- [0066] Figure 3B is a schematic depiction of another material of the present invention comprising a plurality of regions of differing microstructure;
- [0067] Figure 3C is a schematic depiction of yet another material of the present invention comprising a plurality of regions of differing microstructure;
- [0068] Figure 4A is a schematic depiction of a particle of a material of the present invention;
- [0069] Figure 4B is a schematic depiction of a particle of a conventional metal hydride material;
- [0070] Figures 5A-5E are schematic depictions of composite metal hydride materials in accord with the present invention;
- [0071] Figure 6 is a graph showing x-ray diffraction data patterns for a group of materials prepared in accord with the present invention;
- [0072] Figure 7 is a graph showing lattice constants and C14 unit cell volume for the alloys depicted in Figure 6;
- [0073] Figure 8 is a graph of charge transfer resistance as a function of the content of various additives in a series of hydride alloy materials;
- [0074] Figure 9 is a graph showing double layer capacitance as a function of additive content for the materials of Figure 8;
- [0075] Figure 10 is a graph of the product of the charge transfer resistance and double layer capacitance of the materials of Figures 8 and 9 demonstrating the catalytic ability thereof; and
- [0076] Figures 11 and 12 are Transmission Electron Micrographs showing the structure of two different portions of the surface oxide layer of a material of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

- [0077] The present invention is directed to metal hydride alloy materials of the AB_x type, and in some particular instances AB_2 type metal hydride alloy materials, which manifest improved ultra low-temperature electrochemical properties when incorporated into metal hydride battery cells. It is to be

understood that within the context of this description, the hydrogen storage alloy material of the present invention may be of a single chemical composition which is present in one or more phases, or the alloy material may be a composite of two or more differing chemical compositions. The alloys of the present invention include modifier elements therein which control their morphology and/or provide for the improved low-temperature performance. While not wishing to be bound by speculation, the inventors hereof believe that the modifier elements act to expand the lattice of the alloy material and/or increase the surface area of the alloy material, and/or enable the formation of particular surface morphologies. Alternatively, or in addition, the presence of the modifier element increases the catalytic activity of the alloy material in the metal hydride battery cell. In specific instances, the surface area of the alloy is increased by a factor of more than twofold, and in some instances more than fourfold, and in some particular instances by at least fivefold. The catalytic activity of the material is increased by more than 20%. While not wishing to be bound by speculation, it is postulated that the increase in catalytic activity is at least in part a result of morphologies resultant from the lattice expansion and/or the increase in the surface area of the alloy.

[0078] It has been found that in some instances, materials of the present invention manifest a microstructure characterized by the presence of a number of tunnel-like channels or wormholes therein. These channels have a cross-sectional dimension which is approximately 25-150 angstroms, and in some instances 50-150 angstroms, and in specific instances approximately 100 angstroms. In some instances, the channels may be approximately circular in cross-section; while in other instances, they may be of a more irregular shape, such as an oval shape, or a somewhat flattened shape. For this reason, their width dimension is characterized as a cross-sectional dimension rather than as being a diameter. And, it is to be understood that this term is meant to be interpreted inclusively with regard to circular cross sections as well as more irregular cross-sections.

[0079] These channels commence at the free surface of the alloy material and at least some of them extend into the bulk of the metal alloy. The channels exhibit a three-dimensional structure whereby the channels are at least partially interconnected so as to form a network defining a sponge-like morphology. Microanalysis indicates that the channels include a relatively high density of catalytic sites disposed upon their walls. These sites are nickel rich and comprise metallic nickel and/or nickel compounds such as nickel oxides.

[0080] While not wishing to be bound by speculation, the inventors hereof believe that this novel channel and catalyst structure is responsible for the high degree of catalytic activity manifested by the

materials of the present invention. In this regard, the three-dimensional, interconnected nature of the channels provides direct exposure of the catalyst particles contained therein to a continuous, high volume flow of electrolyte and reactive species contained therein. The channel structure also allows for the high volume flow of the electrolyte and reactive species to the bulk metal of the alloy. In this manner, the activity and efficiency of the catalyst is greatly increased, as compared to prior art structures in which much of the catalytic material is detrimentally shielded by the oxide component of the surface interface layer. It is also presumed that the configuration and nature of these tunnel-like catalytic channels is at least in part responsible for the enhanced low temperature performance of the alloy materials of the present invention. Under low temperature conditions the electrolyte material of a battery system greatly increases in viscosity (and in some instances freezes) and thereby impairs the mobility of electrochemically active species such as hydrogen, H^+ , OH^- and the like, preventing them from contacting active sites. The high volume electrolyte flow achieved through the morphology of the present invention sustains mobility of the active species, which with the enhanced catalytic activity of the present materials provides for enhanced low-temperature operation.

[0081] Prior art materials of the type discussed above may also manifest voids or other such features which increase the surface area of the material; however, these features are typically in a size range of 5-20 angstroms, and do not exhibit the three-dimensional interconnected morphology of the materials of the present invention, and do not manifest the presence of catalytic sites therein. As such, prior art materials such as those of the '725 patent are in contrast to the larger diameter, tunnel-like, catalytic channels of the materials of the present invention.

[0082] Figures 1 and 2 are schematic depictions of the surface microstructure of materials of the prior art. Figure 3A is a schematic depiction of the surface microstructure of a generalized material of the present invention, and Figures 3B and 3C are schematic depictions of the surface microstructure and macrostructure of some materials of the present invention which include adjacent regions having differing microstructures.

[0083] Figure 1 shows a prior art nickel metal hydride material of the type shown in the 5,536,591 patent, which comprises a bulk alloy portion 12 of the nominal material composition. Disposed atop the bulk alloy portion is a body of surface material which comprises, as a majority, a mixed body of oxides 14 of the various metals comprising the bulk 12. The figure shows this oxide body 14 as being a uniform field; however, it is to be understood that the microstructure of the material may include regions of varying concentration. Disposed within the oxide body 14 are a number of catalytic sites

18 which are generally believed to comprise clusters of a metallic material such as a nickel-based material. As such, these clusters may comprise elemental nickel and/or nickel oxides or the like. As discussed above, this oxide body is somewhat permeable to electrolyte materials; however, even upon microscopic analysis, no pore or channel structure is apparent, and as such, these types of materials are considered to have only "threshold porosity." Hence, their catalytic sites are at least somewhat shielded from direct contact with the electrolyte material, thereby inhibiting catalytic activity.

[0084] Figure 2 is a schematic depiction of a section of a later generation material of this type, as for example material shown in U.S. Patent 6,830,725. As in Figure 1, the material includes a bulk alloy portion 12 as well as a surface oxide portion 14. It will be noted that the oxide portion 14, also includes a number of pores or voids 16 therein. These voids greatly increase the surface area of the oxide portion 14. The voids 16 of the Figure 2 material communicate, in some instances, with the top surface of the oxide body 14; however they are relatively linear structures and in that regard can be considered to have an essentially two-dimensional macrostructure. Disposed within the oxide body 14 of the Figure 2 material are a number of catalytic sites 18, which are generally similar to those previously described. As will be seen from Figure 2, the elongated, two-dimensional voids 16 of the Figure 2 material tend to communicate, at least to some degree, with the catalytic sites 18, and it is believed that they thus allow for better access of the catalytic sites to reactive species such as hydrogen, hydrogen ions, and hydroxyl ions as compared to the Figure 1 material.

[0085] Referring now to Figure 3A, there is shown a corresponding schematic depiction of a material of the present invention. As in Figures 1 and 2, the material includes a bulk alloy portion 12 and an oxide body 14 disposed upon an outer surface thereof. However, the material of Figure 3A includes a series of catalytically active channels (also referred to as "tunnels" or "wormholes") defined through the surface oxide body 14. These channels 20 are, at least to some degree, in communication with one another and form a network defining a three-dimensional macrostructure which communicates with an exterior surface of the material and with the bulk metal alloy. The channels 20 of Figure 3A are generally of a greater cross-sectional dimension than are the voids of the prior art material of 2; furthermore, the catalytically active sites 18 are disposed, at least in part, on the interior walls of the channels 20. In particular aspects of the present invention, the catalytic sites 18 are much smaller than those of the prior art. In this regard, the catalytic sites may range in size from 5 to 15 Angstroms, and in some particular instances they will be smaller than 10 Angstroms. The presence of such small catalytic sites is not shown or suggested in the prior art, and is believed to be at least in

part responsible for the high degree of catalytic activity manifested by the materials of the present invention.

[0086] The three-dimensional morphology of the material of Figure 3A allows for greatly enhanced access of reactive species to the catalytic sites and to the bulk of the alloy thereby enhancing and facilitating electrochemical reactions so as to enhance the performance, and particularly the low temperature performance, of the alloy material. In this way, the channels 20 and catalytic sites 18 cooperate and interact synergistically to define macrocatalytic sites which enhance the performance, and particularly the low temperature performance, of the material.

[0087] In some instances, the catalytically active channels are uniformly dispersed across the entire surface of the alloy material. It is significant that in other embodiments of the invention, the channel features are present in spaced apart regions of the material and as such can be considered to be discrete macrocatalytic sites which function as activation centers which enhance the properties of the remainder of the alloy such as its low temperature operation or its discharge rate. While not wishing to be bound by speculation, the inventors hereof believe that the presence of such discrete, spaced apart sites of differing surface morphology may be the result of the presence of regions of differing structure and/or composition in the bulk of the materials of the present invention. For example the material may comprise a first number of regions of a highly channeled AB_2 material interspersed with regions of a non-channeled or lesser channeled material such as an AB_5 material. In other instances the differing regions may be different phases of a Laves phase material. In some instances the degree of crystallinity of the regions may differ. For example some of the regions may be crystalline or microcrystalline, while the others may be amorphous. Such structural and/or compositional differences will produce different surface morphologies upon activation. Materials embodying this particular aspect of the present invention stand in further contrast to materials of the prior art, such as those of the '725 patent, wherein the surface morphology of the alloy and its interface layer is essentially homogeneous thereacross.

[0088] The inventors hereof note that analyses of the alloys of the prior art, such as the alloys of the '725 patent and the other patents discussed above, shows that the surfaces of such alloys are homogeneous with regard to their microstructure. That is to say, any one region of the surface of prior art alloys is essentially identical to any other region with regard to the presence of pores, channels, catalytic sites, and the like. The only way in which discrete areas of differing morphologies could possibly be created in the prior art would be by some type of differential treatment protocol involving

patterning, masking, or the like; and the inventors hereof are not aware of any such treatments being shown or discussed in the prior art. While not wishing to be bound by speculation, the inventors hereof believe that the presence of the modifier elements can foster the creation of different phases in the material. These phases differ in composition and/or structure, and when they are exposed to activating conditions they form regions having different surface morphologies. Hence, in the materials of the present invention some regions of the surface interface layer may have a three-dimensional highly catalytic channel morphology, while other regions may be pore free or they may have a threshold porosity or they may have a two-dimensional pore morphology. Some of the aforescribed macrocatalytic sites may, as a result of highly enhanced electrochemical activity, act as localized heating sites which function to initiate the electrochemical activity of the bulk of the material and/or maintain fluidity of the electrolyte thereby enhancing the low temperature performance of the bulk of the alloy.

[0089] Referring now to Figure 3B, there is shown a schematic depiction of the micro and macrostructure of an alloy material of the present invention which includes regions having a different microstructure, in particular of the surface interface layer. As will be seen, the material includes a first region 17 which has a surface interface layer having a morphology generally similar to that described with regard to Figure 3A. As in Figure 3A, this surface interface layer is formed upon a body of bulk material 12 and includes a plurality of three-dimensionally structured catalytic channels 20 having catalytic sites 18 defined thereupon. As in the Figure 3A embodiment, the bulk oxide material 14 may also include some catalytic sites 18 defined therein in particular instances. Adjacent to the first region 17 is a second region 19 comprising a body of oxide material 14' formed upon a body of bulk alloy material 12'. As noted above, the composition of the bulk alloy 12' in this second region and/or its crystalline structure will differ from that of the bulk alloy 12 in the first region 17. As a consequence of these differences, the morphology of the surface oxide layer 14' in the second region 19 will differ from that morphology of the surface oxide layer 14 in the first region 17. As will be seen from the figure, the body of oxide 14' in the second region 19 does not include any channels. However, while not manifesting any discrete voids it may have threshold porosity. Also, the material 19 does not include any discrete catalytic sites, such as the sites 18 in the prior figures; although it may include some catalytic material such as nickel dispersed therein. As discussed above, applicants believe that the differences in morphologies are attributable to differing behaviors of the two regions when they are exposed to activating conditions. As discussed above, the highly channeled

catalytically active high surface area portions 17 can function as macrocatalytic sites which enhance the properties, such as the low temperature properties, of the entire bulk alloy.

[0090] Yet other morphologies are possible within the scope of the present invention; and Figure 3C is a schematic depiction of the morphology of an alloy material of the present invention which includes four separate regions 13, 15, 17, and 19. In the Figure 3C embodiment, the first region 13 is formed upon a body of bulk alloy material 12a and has a surface morphology generally similar to that of Figure 1 insofar as it includes a body of bulk surface oxide material 14a having catalytic sites 18, as previously described, formed therein. Adjacent thereto is a second region 15 formed upon a body of bulk alloy material 12b, and this second region comprises a surface oxide 14b which is generally similar to the surface oxide of Figure 2 and in that regard includes a number of relatively small, elongated channels having a two-dimensional geometry formed therein, together with a number of catalytic sites 18 which, in some instances, may communicate with the channels 16b.

[0091] The material of Figure 3C includes a third region 17 formed upon a body of bulk alloy material 12c having a surface oxide layer 14c formed thereupon and having a microstructure generally similar to that shown in Figure 3A. The surface oxide layer 14c of the third region 17 may, as in the previous embodiments, also include some catalytic sites 18 in the bulk thereof. The material further includes a fourth region 19 formed upon a bulk alloy material 12d and further includes a fourth body of oxide material 14d formed thereupon. The oxide layer of this region is of a configuration generally similar to that shown in Figure 3B and does not include any discrete catalytic sites or pores therein.

[0092] As in the Figure 3B embodiment, the bulk alloy material portions 12a-12d will differ with regard to chemical composition and/or crystalline structure and hence will operate to form different surface oxide layers. While Figure 3C shows an alloy material of the present invention including four different adjacent regions disposed in a particular order, it is to be understood that this structure is illustrative. Materials of the present invention may include a greater or lesser number of separate regions, and the ordering of those regions may likewise differ. It is a significant feature of the present invention that it provides for the capability of tailoring a material to include regions with very different structures and properties which thereby allows for the overall property of the material to be tuned to achieve particular performance characteristics. For example, an alloy material of the present invention may be configured to include a number of sites which foster low temperature performance together with a number of sites which provide for a high discharge capacity and/or a number of sites which provide for a high density of power storage.

[0093] In some instances, principles of the present invention may also be used to fabricate composites of a highly channeled, macrocatalytic alloy material dispersed in the bulk of a metal hydride material which may be of the same base composition as the highly channeled material or may be of a different composition. Such embodiments are also within the scope of this invention. For example, the principles of the present invention may be employed to prepare a highly channeled body of an AB_2 metal hydride material which in turn is dispersed throughout the bulk of an AB_x material such as an AB_5 material or another AB_2 material.

[0094] Referring now to Figure 4A, there is shown a schematic depiction of a particle 24 of a highly channeled macrocatalytic material of the present invention which, as described with reference to Figure 3A, includes a bulk portion 12 and an external surface 26 which includes the catalytically active channels defined therein. As described herein, these channels can be formed by treating the material with an etching agent such as an alkaline material. Figure 4B shows a particle 28 of a secondary material 28 which comprises a bulk alloy portion 12 which may be of the same, or different, composition as the bulk alloy portion of the material of Figure 4A. As described above, the bulk alloy portion 12 will have a surface layer 30, typically of an oxide material, in accord with the prior art.

[0095] The particles 24 and 28 of Figures 4A and 4B respectively may be then combined to form a bulk material, the properties of which may be controlled by controlling the relative proportions of the two particles. In this regard, highly catalytic materials having good low-temperature performance characteristics may be mixed with less active materials having good bulk storage capacity so as to optimize the low temperature performance and efficiency.

[0096] The particles may, in some instances, be simply mixed together physically so as to provide the bulk material as is shown in Figure 5A. In other instances, the mixture may be at least partially sintered as shown in Figure 5B. In yet other instances, mechanical alloying processes such as ball milling, impact milling, attritor milling, and the like may be utilized to at least partially alloy the particles mechanically. In yet other instances, plasma spraying techniques may be employed to produce a composite material as shown in Figure 5C. In this regard, particles of a first one of the materials may be plasma sprayed onto particles of the second one of the materials; or in a variation of the process, a plasma spray of one material may be impacted with a plasma spray of another so as to produce a composite. In yet other instances, a process such as electroplating or electroless plating may be employed to deposit a layer of the active material of the present invention atop a body of conventional prior art material so as to at least partially coat that body and provide it with catalytically

active surfaces. In yet another approach as is shown in Figure 5E, a composite may be prepared by melting one of the components and dispersing the other therein. For example, if the conventional hydride material 28 has a melting point which is lower than the melting point of the material of the present invention, that material may be added to the molten body of conventional material so as to produce a composite.

[0097] While the foregoing description of the present invention was primarily directed to battery systems, the fact that the methods described herein can produce a catalytic material having very small sized catalytic sites is of significance with regard to catalytic materials in general. Materials of the present invention may be regarded as catalytic compositions comprising a matrix having a catalytic nickel material (such as elemental nickel or nickel alloys) supported thereupon. As described hereinabove, the catalytic nickel material is present in the form of particles having a size in the range of 1-15 angstroms, such as a size in the range of 7-12 angstroms, and in particular instances a size of <10 angstroms. Catalysts based upon such very small sized particles were not known in the prior art. Such catalysts of the present invention are very active and may be used in a variety of electrochemical and chemical processes; for example as hydrogenation or reduction catalysts.

[0098] The matrix material of such catalysts may comprise the nickel metal hydride alloy and/or the surface interface layer formed thereupon, and in that regard particles, such as particles 24 of Figure 4A may be used as catalysts. In other embodiments, the matrix material may comprise a secondary material such as carbon. In such instances, a nickel-site rich material of the present invention may be mixed in with a secondary material to form a catalytic composition. In a specific instance a hydrogen storage alloy will be prepared to include the catalytically active channels of the present invention, and this material will then be pulverized and mixed with the secondary matrix material. In other variations of this process, a layer of a metal hydride material may first be deposited onto a support, such as activated carbon, and then treated to form catalytic channels.

[0099] In view of the teaching presented herein, yet other methods and techniques for fabricating composites which incorporate materials of the present invention will be readily apparent to those of skill in the art. In any instance, activation of the material of the present invention to form the catalytically active channels may take place either before or after they are incorporated into composites or catalysts with further materials.

[0100] There are a number of modifier elements which may be used in the practice of the present invention, and it is generally believed that the modifier elements operate to promote the formation of

the catalytic channels by fostering preferential corrosion of the oxide in a pattern corresponding to the channels. The most effective modifier elements will manifest relatively high solubilities in the alkaline electrolyte of the metal hydride battery. The typical metal hydride battery electrolyte has a pH of approximately 15, and a typical solubility of the oxidation product of a modifier element of the present invention in such electrolytes will be at least 1×10^{-6} M. For example, such quantities for SiO_3^{2-} , $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, HMoO_4^- , SnO_3^- , and SbO_3^- , are 9.1×10^{-6} , 1.3×10^{-12} , 5.0×10^{-11} , 2.0×10^{-6} , 1.7×10^{-11} , respectively. It is further believed that highly effective modifier elements also tend to produce monovalent ions in solution. One particular modifier element having utility in the present invention comprises silicon. Some other modifier elements will include Mo, Y, Sn, and Sb. Choice of modifier element will depend at least in part on the composition of the specific alloy being utilized and/or the composition of the electrolyte. While some particular modifier elements are discussed herein, yet other modifier elements will be readily apparent to those of skill in the art in view of the teaching presented herein regarding solubility properties and the operation of the modifiers.

[0101] Also, it is to be understood that the modifier elements may be used singly or in combination, and particular alloy materials may include one or more modifier elements. Typically, the modifier elements are present in relatively small amounts in the alloys. In particular instances, the modifier element or elements are present in amounts of at least 0.1 atomic percent and will comprise no more than 10 atomic percent of the alloy material, and in some specific instances will comprise no more than 5 atomic percent of the alloy.

[0102] While not wishing to be bound by speculation, it is believed that the modifier elements may substitute for one or more of the elements of the basic AB_x alloy material and, in particular, for the B element of the alloy. For example, in nickel-based materials, it is believed that modifier element silicon, which has an electronegativity of 1.90, which is similar to that of nickel (1.91), can substitute for nickel at the B site in the alloy. The metallic radius of silicon (1.669 angstroms) in alloys of this type is between that of Ti (1.614 angstroms) and Zr (1.771 angstroms), and much larger than those of common B-site elements such as Ni (1.377 angstroms), Co (1.385 angstroms), Cr (1.423 angstroms), Mn (1.428 angstroms), and V (1.491 angstroms) which also may allow it to substitute at the A site. Similar relationships will be found to hold for other particular modifier elements as detailed above, and one of skill in the art could readily select appropriate modifier elements for a particular alloy material.

[0103] Some typical alloys of the present invention include nickel together with other materials including one or more of titanium, zirconium, vanadium, chromium, cobalt, and aluminum together with modifier elements which may include silicon, tin, molybdenum, yttrium, and antimony. Such materials may comprise AB₂ alloys and may be single phase or multiphase alloys. Such alloys may also include AB₅ alloys as well as A₂B₇ alloys.

EXPERIMENTAL

[0104] A series of five AB₂ metal hydride alloys were prepared and evaluated in connection with an experimental series illustrating the principles of the present invention. The alloys were of the basic type: Ti₁₂Zr_{21.5}V₁₀Cr_{7.5}Mn_{8.1}C_{8.0}Ni_{32.2-*x*}Si_{*x*}Sn_{0.3}Al_{0.4} wherein *x* is in the range of 0 to 4. In these alloys, the Si substitutes for the Ni and in that regard occupies lattice sites otherwise occupied by the Ni. The materials were prepared by an arc melting process as is known in the art. Melting was performed under a continuous argon flow using a non-consumable tungsten electrode and a water cooled copper tray. Before each run, a piece of sacrificial titanium underwent a number of melt/cool cycles so as to reduce residual oxygen concentration in the system. The chemical composition of the thus prepared alloy samples was determined using a Varian Liberty 100 inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) in accord with principles known in the art. Microstructure of the alloys was studied utilizing a Philips X'Pert Pro x-ray diffractometer and a JEOL-JSM6320F scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy (EDS) capability. The gaseous phase hydrogen storage characteristics of each sample were measured using a Suzuki-Shokan multi-channel pressure-concentration-temperature (PCT) system. In the PCT analysis each sample was first activated by a 2 hour thermal cycle ranging between 300°C and room temperature at 25 atm H₂ pressure. The PCT isotherms at 30°C and 60°C were then measured. AC impedance measurements were conducted using a Solartron 1250 frequency response analyzer with a sine wave of amplitude 10 mV and frequency range of 10 MHz to 10 kHz. Prior to measurements the electrodes were subjected to one full charge/discharge cycle at a 0.1 C rate using a Solartron 1470 cell test galvanostat, discharged to 80% state of charge and then cooled to -40°C.

[0105] Table 1 below provides compositional data for the five alloy samples prepared in accord with the foregoing. The table lists the design composition as well as actual composition as measured by ICP.

Table 1

Design compositions (in **bold**) and ICP results in at. %.

		Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Si	<i>e/a</i>	B/A
Si0	Design	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	32.2	0.3	0.4	0.0	6.82	1.99
	ICP	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	32.2	0.4	0.3	0.0	6.82	1.99
Si1	Design	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	31.2	0.3	0.4	1.0	6.76	1.99
	ICP	12.0	21.3	10.1	7.5	8.2	8.0	31.4	0.3	0.4	0.7	6.77	2.00
Si2	Design	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	30.2	0.3	0.4	2.0	6.70	1.99
	ICP	12.2	21.4	10	7.3	8.1	8.0	30.6	0.3	0.5	1.5	6.72	1.97
Si3	Design	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	29.2	0.3	0.4	3.0	6.64	1.99
	ICP	12.3	21.4	10.1	7.2	8.1	8.0	29.8	0.3	0.5	2.0	6.66	1.96
Si4	Design	12.0	21.5	10.0	7.5	8.1	8.0	28.2	0.3	0.4	4.0	6.58	1.99
	ICP	12.2	21.5	10.2	7.5	8.1	8.0	28.4	0.3	0.5	3.2	6.59	1.96

[0106] X-ray diffraction patterns for the five alloys are shown in Figure 6. All of the major peaks can be fitted into a hexagonal C14 (MgZn₂) structure. The peak at around 41.5° corresponds to a B2-structured TiNi secondary phase which is a precursor of further solid-state transformation into Zr₂Ni_y secondary phases. As will be seen from Figure 1, the TiNi phase is more prominent in the Si-containing alloys. The lattice contents of the C14 structure, a and c, calculated from the x-ray diffraction patterns are listed in Table 2 and are plotted in Figure 7 as a function of silicon content.

Table 2

Lattice constants a and c , a/c ratio, C14 lattice volume, full widths at half maximum (in degree of 2θ) for (103) reflection peak, and corresponding crystallite sizes from XRD analysis of alloys Si0 to Si4.

	a , Å	c , Å	a/c	V_{C14} , Å ³	FWHM(103))	Crystallite Size, Å	C14 Abundance, %	C15 Abundance, %	TiNi Phase Abundance, %
Si0	4.9667	8.0974	0.613	172.99	0.199	634	96.7	3.1	0.2
Si1	4.9695	8.1132	0.613	173.52	0.254	436	93.9	3.4	2.7
Si2	4.9708	8.1158	0.613	173.67	0.260	423	91.7	4.6	3.7
Si3	4.9706	8.1245	0.612	173.84	0.242	467	92.3	4.6	3.1
Si4	4.9729	8.1134	0.613	173.76	0.233	494	92.0	5.0	3.0

As the amount of silicon increases, both a and c increase due to the larger atomic radius of Si compared to that of the substituted-for Ni, and this is an indication of the fact that Si occupies the B-site in the crystalline structure of the alloy at least in part. However, it will be noted that the lattice constant c of the higher concentration Si4 alloy does not follow this increasing trend. While not wishing to be bound by speculation, Applicant concludes that as the Si content of the alloys increases, some Si may start to occupy the A-site and reduce the lattice size of the alloy slightly. The C14 unit cell volume of each alloy was calculated from the lattice constants and is also listed in Table 2 and plotted in Figure 7. As will be noted from this data, as the Si content of the alloys varies, the a/c aspect ratio does not change; therefore, such alloys will not demonstrate any adverse effects from the presence of Si on pulverization during cycling.

[0107] The crystallite size of each alloy was estimated by use of the Scherrer equation and is listed in Table 2. It will be noted that the crystallite sizes of the Si-containing alloys are similar to, and smaller than, that of the Si-free alloy, and this may be due to an increase in the density of the TiNi secondary phase. Table 2 also lists the phase abundances of the alloys. As will be seen, the addition of Si to the alloy formulation increases the C15 phase abundance slightly. While both phases are capable of storing large amounts of hydrogen, the one with the weaker hydrogen-metal bond strength (AB_{2-1} with a relatively lower V content and C15 structure) will act as a catalyst phase while the other will act as the main storage phase. These phases act in synergy during hydrogen absorption/desorption as is reflected by the HRD performance of these alloys.

[0108] The discharge capacity of each of the alloys was measured in a flooded-cell configuration against the partially pre-charged $Ni(OH)_2$ positive electrode. No alkaline pretreatment was applied before the half-cell measurement. Each sample electrode was charged at a constant current density of 50 mA g^{-1} for 10 hours and then discharged at a current density of 50 mA g^{-1} followed by two pulls at 12 and 4 mA g^{-1} . It was found that within three cycles all alloys reached stabilized capacities, and it was found that there is a boost in capacity when Si is added to the alloys at lower levels. Capacities eventually decrease as silicon content increases. It is believed that the capacity boost resultant from incorporation of approximately 1 to 3 atomic percent silicon in the alloys is a result of an increase in the surface area of the alloys upon activation, which makes the storage phase in the alloy more accessible by eliminating the funneling effect. The increase in surface area is believed to be a result of the fact that silicon and its oxides have a greater solubility in the electrolyte than do the other components of the alloy.

[0109] The temperature characteristics of the alloys were evaluated through the use of AC impedance measurements conducted at -40°C . Figure 8 is a Cole-Cole plot showing the charge transfer resistance of alloy materials as a function of additive content. In this plot, AB_5 materials are considered the benchmark. As will be seen, addition of a silicon additive reduces charge transfer resistance by a factor of at least 5. Figure 9 is a graph showing the double layer capacitance of the alloys as a function of additive content, and it will be seen that double layer capacitance increases by at least a factor of 3 as a result of silicon addition; and as is understood, this increase is proportional to the reactive surface area of the alloy materials which, as discussed above, is believed to be a result of an increase in surface area attributable to the solubility of the silicon.

[0110] Figure 10 is a graph depicting the product of charge transfer resistance and double layer capacitance as a function of additive content, and as such summarizes the data of Figures 8 and 9. As will be seen from Figure 10, inclusion of the silicon additive increases the catalytic activity of the alloy with regard to electrochemical activity by a factor of more than 20%. The increase in catalytic activity and/or the increase in surface area of the alloy as a result of the inclusion of the modifier greatly enhances the performance of the alloy particularly at low-temperature conditions.

[0111] The microstructure of the alloys of the present invention was also verified by Transmission Electron Microscopy (TEM), as is shown in Figures 11 and 12. The analysis was carried out on silicon modified alloys of the type described above and showed that two different types of surface oxide were present. Figure 11 is a TEM micrograph taken from the oxide region between two TiNi secondary phase grains. Figure 11 shows the three dimensional, interconnected structure of the channels, which are formed in the surface interface layer which is primarily based on oxides of Zr and Ti. Figure 11 also clearly shows the Ni metallic nanoparticles lining the channels. The other type of oxide can be seen from Figure 12, which is a TEM micrograph taken on the surface of a TiNi phase. This figure shows the surface oxide to be composed of metallic Ni inclusions (bright lattice image), voids (dark region), and oxide from other elements (grey region). The Ni inclusions found here can be as small as 15-25 angstrom.

[0112] While the foregoing experimental series was directed to a particular family of alloys and to use of a particular modifier, namely silicon, it is to be understood that in view of the teaching presented herein, one of skill in the art could readily select other modifier elements based upon their solubility in electrolyte systems and their ability to substitute for components of a particular alloy system, so as to achieve the benefits of the present invention.

[0113] In view of the foregoing, it is to be understood that other modifications and variations of the present invention may be implemented. The foregoing drawings, discussion, and description are illustrative of some specific embodiments of the invention but are not meant to be limitations upon the practice thereof. It is the following claims, including all equivalents, which define the scope of the invention.

CLAIMS

1. A hydrogen storage alloy material having a bulk region and an interface region, said interface region having a plurality of catalytic channels defined therethrough, said channels having a cross-sectional dimension in the range of 25-250 angstroms, such as a range of 25-150 angstroms, and a length which is greater than said cross-sectional dimension, said channels including a plurality catalytic sites defined thereupon, said sites having a concentration of nickel which is greater than the concentration of nickel in the remainder of said alloy; wherein the volume fraction of said channels in said interface region is greater than 5%.
2. A hydrogen storage material having a bulk region and an interface oxide region, said interface region comprising metallic catalytic particles supported by a support matrix and voids, said metallic catalytic particles and said voids being distributed throughout at least one portion of the interface region, said volume fraction of voids in said interface region being greater than 5% and said voids being elongated channels having a cross-sectional dimension of greater than 20 angstroms and a length greater than said cross-sectional dimension.
3. A hydrogen storage material for an electrochemical cell, said material comprising a bulk region which is a metal and an interface oxide layer comprising at least two distinct regions, each distinct region of the interface layer having a morphology which differs from the morphology of at least one of another of said at least two regions; wherein said morphologies are selected from the group consisting of: a structure without catalyst material, a structure with a catalyst material, a porous structure with a catalyst material, a porous structure comprising a plurality of interconnected channels not having a catalytic material disposed in said channels, and a porous structure comprising a plurality of interconnected channels having a catalytic material disposed in at least a portion of said channels.
4. The material of claim 3, wherein the chemical composition and/or crystalline state of one of said at least two regions differs from the chemical composition and/or crystalline state of at least one of another of said at least two regions.
5. A hydrogen storage material for use as anode in an electrochemical cell which also contains a cathode and an electrolyte, said hydrogen storage material having a bulk region and an

interface oxide region with channels distributed therein, said channels having interior surfaces; said interface region characterized by the presence of metallic, catalytic particles formed on said channel surfaces and said hydrogen storage material characterized by low charge transfer resistance at cold temperature; wherein at least some of the catalytic nickel particles on said channel surfaces are directly exposed to said electrolyte interiorly of said channels, whereby the electrolyte reacts on the surface of the catalyst as though no oxide interface was present.

6. The material of any one of claims 1-5, wherein the bulk region is comprised of an AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy material.

7. The material of any one of claims 1-6, wherein the bulk region is comprised of at least two different phases, each being an AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy material.

8. The material of any one of claims 1-7, wherein said oxide region forms a matrix portion with said catalytic channels portions disposed in spaced relationship therein, said channels portions having a concentration of said catalytic channels defined therein.

9. The material of claim 8, wherein the composition of the matrix portion of said material differs from the composition of said channel portions thereof.

10. A catalyst powder, comprising:
a support matrix characterized by the presence of metallic catalytic nickel and/or nickel alloy particles having an average particle size of 5-15 angstroms, such as an average particle size of 7-12 angstroms, distributed therethrough.

11. A catalyst powder as in claim 10, wherein the proximity between adjacent particles is about 300 angstroms.

12. A catalyst powder as in claim 10 or claim 11, wherein said matrix comprises at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, Ti, Zr, Fe, rare earth elements, and/ or one or more oxides thereof.

13. A catalyst powder as in any one of claims 10-12, wherein the powder is formed of a hydrogen storage material.

14. A method for improving the low-temperature electrochemical performance of an AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy incorporated into a rechargeable battery cell, said method comprising:

adding an element selected from the group consisting of: Si, Mo, Y, Sn, Sb, and combinations thereof to said alloy which element is operative to: increase the surface area of said alloy by a factor of more than 2, such as a factor of at least 4; and/or, the catalytic ability of said alloy by more than 20%.

15. The method of claim 14, wherein said element comprises Si.

16. The method of claim 14 or claim 15, wherein said alloy is an AB_2 Laves phase alloy.

17. The method any one of claims 14-16, wherein said metal hydride alloy includes nickel and said element substitutes for a portion of the nickel in said nickel metal hydride alloy.

18. The method of any one of claims 14-17, wherein said element is present in an amount greater than zero and ranging up to 10 atomic percent, such as amount of greater than zero ranging up to 5 atomic percent.

19. A rechargeable electrochemical cell having a nickel cathode, a separator, an electrolyte, and an anode, said anode comprising an AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride alloy material, said cell characterized by improved low temperature electrochemical performance, the improvement comprising:

the addition of an element to said alloy, said element: (i) operative to increase the surface area and/or catalytic ability of said alloy and (ii) selected from the group consisting of: Si, Mo, Y, Sn, Sb, and combinations thereof, and wherein said element increases the surface area of said alloy by a factor

of more than 2 and/or the catalytic activity of said alloy by more than 20%, as compared to the surface area and/or catalytic activity of said alloy without the addition of said element.

20. The cell of claim 19, wherein said alloy comprises: Ti, Zr, V, Cr, Mn, Co, Ni, Si, Sn, and Al.

21. The cell of claim 19, wherein said alloy comprises on an atomic percentage basis: $\text{Ti}_{12}\text{Zr}_{21.5}\text{V}_{10}\text{Cr}_{7.5}\text{Mn}_{8.1}\text{Co}_{8.0}\text{Ni}_{32.2-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ wherein x is greater than 0 and less than or equal to 4.

22. A method for making a composite AB_x ($1 \leq x \leq 5$) type metal hydride material, said material comprising a first, matrix portion and a plurality of second, channel portions disposed in spaced apart relationship in said matrix portion, said channel portions having a concentration of catalytic channels defined therein, said channels having a cross-sectional dimension in the range of 25-250 angstroms, such as a range of 25-150 angstroms, and a length which is greater than the cross-sectional dimension of said channels, said channels having catalytic sites defined thereupon, said method comprising the steps of:

providing a first, AB_x matrix material;

providing a second, AB_x metal hydride material, said second material including an additive element selected from the group consisting of Si, Mo, Y, Sn, Sb, and combinations thereof, said element being operative to increase the electrochemically active surface area of said second material by a factor of more than 2, and/or the catalytic ability of said second material by more than 20%;

activating said second material; and

dispersing said second material in said first material so as to provide said composite material.

23. A hydrogen storage material having a bulk region and an interface oxide region, said oxide region including metallic catalytic nickel particles having an average particle size of 5-15 angstroms, such as an average particle size of 7-12 angstroms, wherein said particles are distributed throughout the oxide.

24. A hydrogen storage material as in claim 23, wherein said nickel particles are comprised of one or more nickel alloys.

25. A hydrogen storage material as in claim 23 or claim 24, wherein said interface oxide region further includes channels having a cross-sectional dimension greater than 20 angstroms.

26. A hydrogen storage material as in claim 25, wherein said channels have a length greater than their cross-sectional dimension.

27. A hydrogen storage material as in any one of claims 23-26, wherein at least a portion of the nickel particles extend into and/or are supported in the interior of said channels.

Abstract

The performance of an AB_x type metal hydride alloy is improved by adding an element to the alloy which element is operative to enhance the surface area morphology of the alloy. The alloy may include surface regions of differing morphologies.

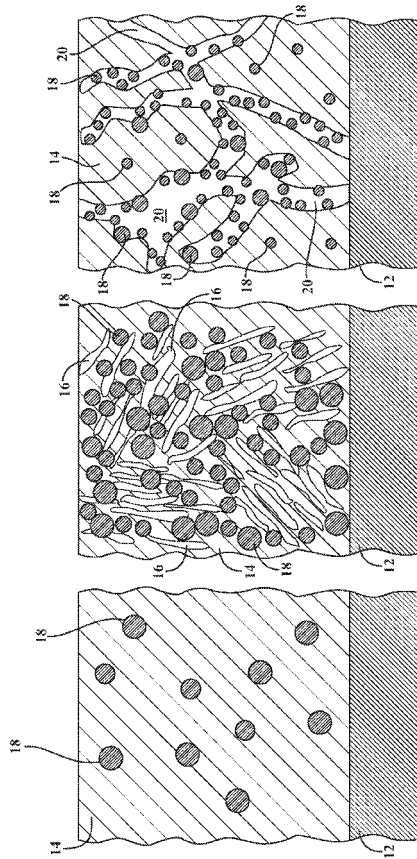
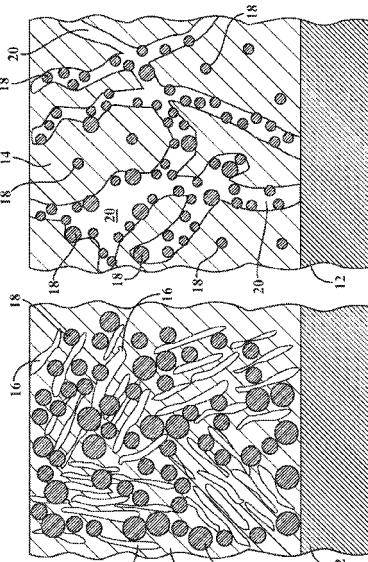
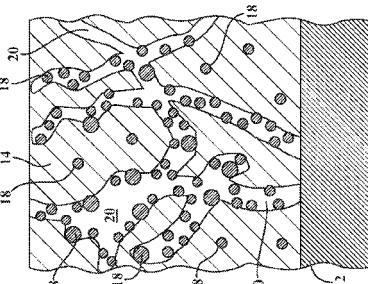
FIG. 1
PRIOR ARTFIG. 2
PRIOR ART

FIG. 3A

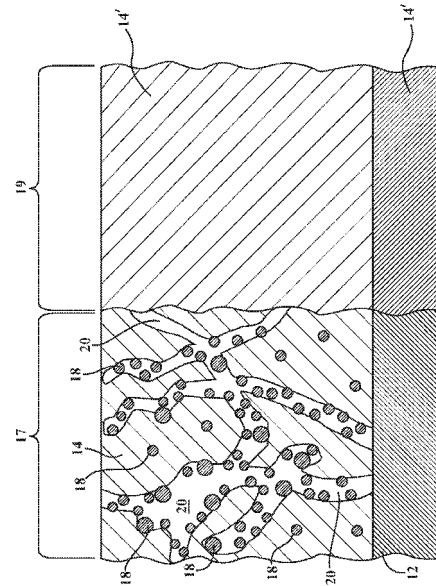


FIG. 3B

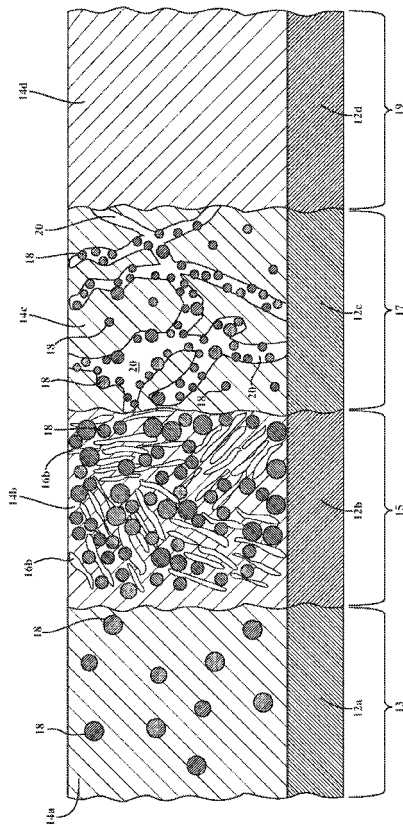


FIG. 3C

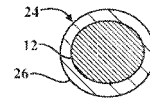


FIG. 4A

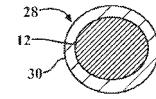


FIG. 4B

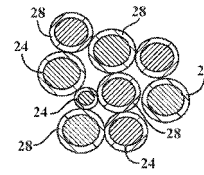


FIG. 5A

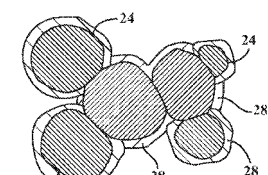


FIG. 5B

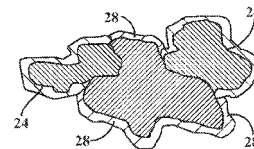


FIG. 5C

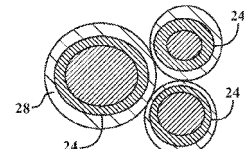


FIG. 5D

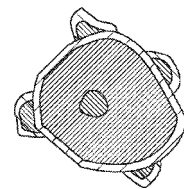


FIG. 5E

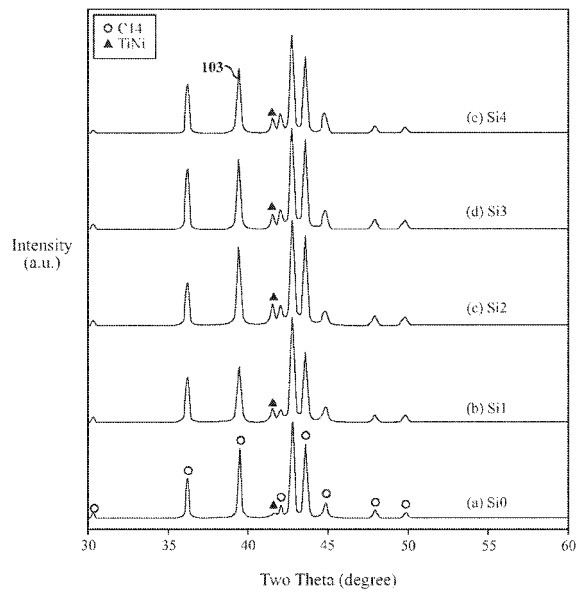


FIG. 6

FIG. 7

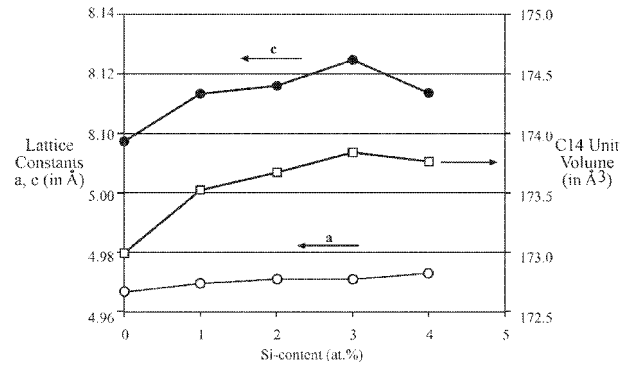


FIG. 8

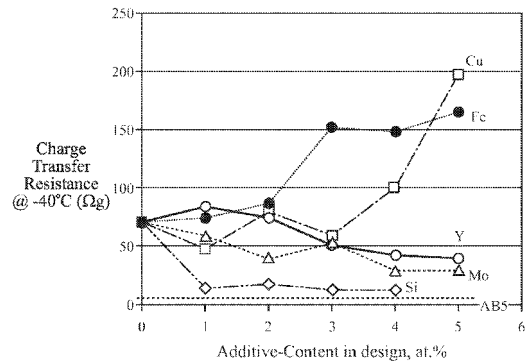


FIG. 9

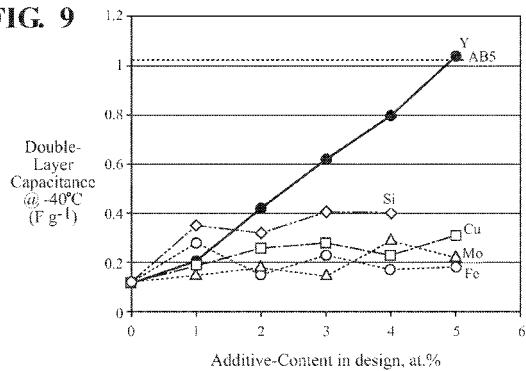


FIG. 10

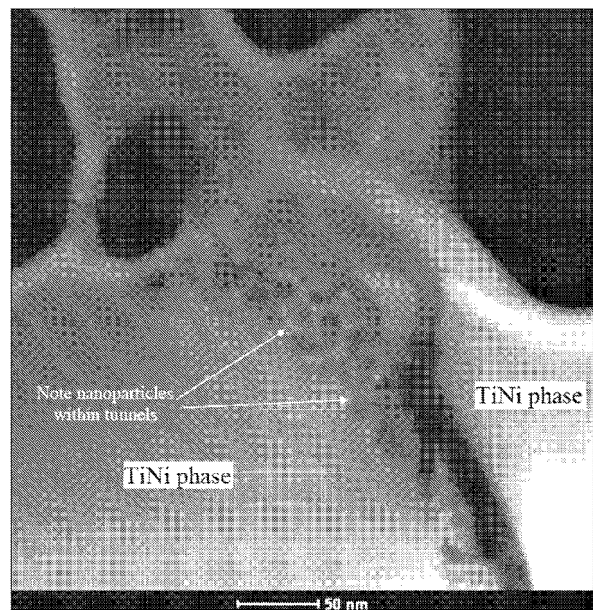
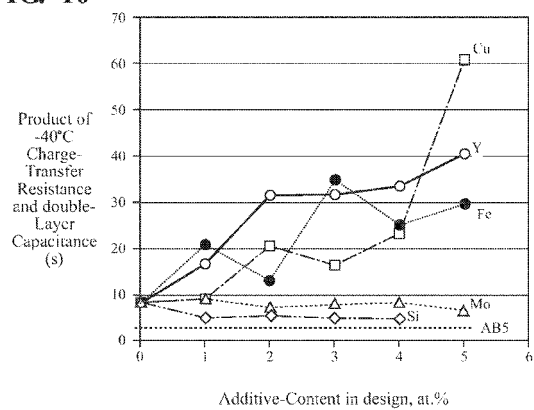


FIG. 11

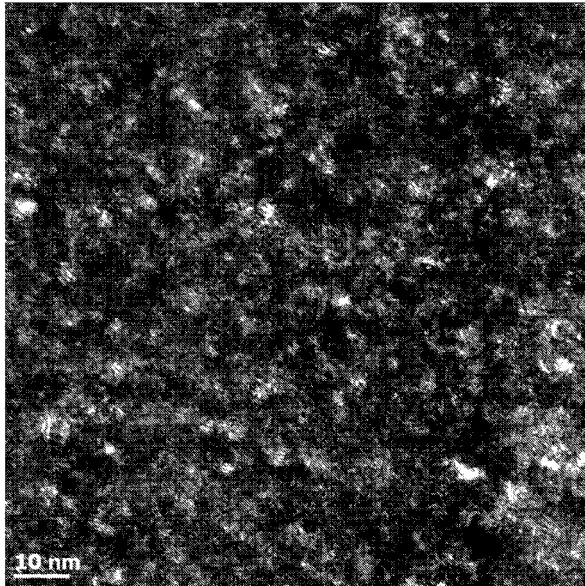


FIG. 12