

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6312692号

(P6312692)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C 2 2 C</b> 19/00 (2006.01)	C 2 2 C 19/00 F
<b>H 0 1 M</b> 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38 A

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-542737 (P2015-542737)	(73) 特許権者	515130924
(86) (22) 出願日	平成25年11月13日 (2013.11.13)		ビーエーエスエフ バッテリー マテリア
(65) 公表番号	特表2015-537119 (P2015-537119A)		ルズーオヴォニック
(43) 公表日	平成27年12月24日 (2015.12.24)		アメリカ合衆国 4 8 3 0 9 ミシガン州
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/069797		ロチェスター ヒルズ ウォータービュー
(87) 国際公開番号	W02014/078351		ドライブ 2 9 8 3
(87) 国際公開日	平成26年5月22日 (2014.5.22)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成28年4月21日 (2016.4.21)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(31) 優先権主張番号	13/694, 299		ンハルト
(32) 優先日	平成24年11月16日 (2012.11.16)	(74) 代理人	100098501
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森田 拓
前置審査		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及び負極とこれらを用いたNi金属水素化物電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素吸蔵合金であって、

前記合金は、 $AB_3$ 、 $A_2B_7$ 、 $AB_5$  及び  $AB_9$  からなる合金群から選択される相を含み、前記合金に少なくとも1つの2次相が存在し、前記合金は、純  $Zr_{0.5}Ni_{0.5}$  合金の 2 . 5 MPa における気相水素吸蔵容量よりも高い電気化学的水素吸蔵容量を有し、

前記水素吸蔵合金は、

a)  $0 < x \leq 0.5$  のときの  $Zr(V_xNi_{4.5-x})$  と、b)  $0 < x \leq 0.9$  のときの  $Zr(V_xNi_{3.5-x})$  と

からなる群から選択される水素吸蔵合金。

【請求項 2】

前記水素吸蔵合金は  $Zr(V_xNi_{4.5-x})$  であり、 $x$  は  $0 < x \leq 0.5$  の範囲にある請求項 1 の水素吸蔵合金。

【請求項 3】

前記水素吸蔵合金のバルクプロトン拡散係数は  $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$  よりも大きい  
請求項 1 または 2 の水素吸蔵合金。

【請求項 4】

前記水素吸蔵合金は、少なくとも 75 % の高率放電性能を有する請求項 1 ~ 3 のいずれ  
か一項の水素吸蔵合金。

【請求項 5】

前記水素吸蔵合金は、少なくとも 1 . 2 5 ボルトの開回路電圧を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項の水素吸蔵合金。

【請求項 6】

前記水素吸蔵合金は、少なくとも 2 4 m A / g の交換電流を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項の水素吸蔵合金。

【請求項 7】

N i 金属水素化物電池において使用される負極であって、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項の水素吸蔵合金を含む負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は一般に、N i 金属水素化物電池に関し、詳しくはその負極に関する。最も詳しくは、本発明は、N i 金属水素化物電池の負極に使用される水素吸蔵材料に関する。この合金は、圧力 2 M P a での気相容量から予測されるよりも高い電気化学的容量を有する。水素吸蔵合金は、 $A_2B$ 、 $AB$ 、 $AB_2$ 、 $AB_3$ 、 $A_2B_7$ 、 $AB_5$  及び  $AB_9$  からなる合金群から選択される。

【0002】

関連出願の相互参照

本願は、2012年11月16日出願の米国特許出願第 1 3 / 6 9 4 , 2 9 9 の優先権を主張する。その内容は参照によりここに組み入れられる。

20

【背景技術】

【0003】

最近の希土類金属の価格高騰により、ニッケル / 金属水素化物 ( N i / M H ) 電池産業は、競合電池技術と比較して経済的に不利な位置に置かれている。遷移金属系  $AB_2$  合金が、N i / M H 電池の負極に使用される希土類系  $AB_5$  金属水素化物 ( M H ) 合金の潜在的な代替候補である。これまでのところ残念ながら、 $AB_2$  M H 合金は、高 B / A 比ゆえに表面酸化物埋め込み金属含有物密度が高い  $AB_5$  及び  $A_2B_7$  合金よりも高率放電性能 ( H R D ) が低かった。したがって、 $AB_2$  M H 合金は、ハイブリッド電気自動車のような、超高出力密度 ( > 2 0 0 0 W / k g ) が必要なアプリケーションには適していなかった。T i 及び Z r 系  $AB_2$  M H 合金の低 B / A 比の理由は、T i ( 水素化物形成熱 (  $H_h = - 1 2 3 . 8 k J / m o l H_2$  ) ) 及び Z r (  $H_h = - 1 6 2 . 8 k J / m o l H_2$  ) の、L a (  $H_h = - 2 0 9 . 2 k J / m o l H_2$  ) と比較して相対的に弱いプロトン親和力にある。すなわち、室温の N i / M H アプリケーションに適した範囲 ( - 3 0 から - 4 5 k J / m o l ) まで合金の  $H_h$  を下げるのに必要なのは少量の B 元素である。T i 及び Z r 系 M H 合金の H R D を増大させるべく、T i N i <sub>9</sub> 及び Z r N i <sub>5</sub> のような高 B / A 比の合金が大きな興味を引いている。T i N i <sub>9</sub> の水素吸蔵特性は報告されていないが、報告された Z r N i <sub>5</sub> の吸蔵容量は、圧力 2 . 0 M P a、1 0 M P a、及び 0 . 9 G P a H<sub>2</sub> それぞれにおいて、約 0 . 1 5 重量 % ( Z r N i <sub>5</sub> H <sub>0 . 5 7</sub> )、0 . 1 9 重量 % ( Z r N i <sub>5</sub> H <sub>0 . 7 2</sub> )、及び 0 . 2 2 重量 % ( Z r N i <sub>5</sub> H <sub>0 . 8 6</sub> ) だけである。残念ながら、Z r N i <sub>5</sub> の単位セルは、大きな水素吸蔵量の収容には小さすぎる。L a ( A サイト ) 及び A l ( B サイト ) のような大きな元素との置換が、電気化学的充電によって既に調査されているが、吸蔵容量は依然として極めて低い。すなわち、0 . 0 1 5 1 重量 % ( Z r <sub>0 . 8</sub> L a <sub>0 . 2</sub> N i <sub>5</sub> H <sub>0 . 0 5 9</sub> ) 及び 0 . 0 0 1 3 重量 % ( Z r N i <sub>4 . 8</sub> A l <sub>0 . 2</sub> H <sub>0 . 0 0 5</sub> ) である。追加的な  $AB_3$  相を組み入れることにより、共置換 Z r N i <sub>5</sub> 合金は、水素吸蔵容量の実質的な改善を示した ( 0 . 3 4 重量 %、Z r N i <sub>2</sub> C o <sub>3</sub> H <sub>1 . 3 1</sub> )。しかしながら、この容量は、N i / M H 電池アプリケーションにおける負極を目的として考慮するには低すぎる。Z r N i <sub>5</sub> において N i を置換するべく使用された他の元素は S b、B i、A l + L i、I n、S n、I n + A s、I n + B i、Z n + T e、C d + T e、及び Z n を含んだが、水素吸蔵容量は開示されなかった。

30

40

【0004】

50

バナジウムは、多相無秩序  $AB_2MH$  合金の開発において、水素化物形成元素とみなされている。 $AB_2MH$  合金の水素吸蔵特性へのVの寄与は既に報告されており、以下のようにまとめることができる。バナジウムは、合金の最大水素吸蔵容量を増大させるが、水素・金属結合強度の増大により可逆水素吸蔵容量が減少する。 $Zr_7Ni_{10}MH$  合金の吸蔵容量を改善するもう一つの試みにおいて、Vが第1改質元素として選択され、その結果は極めて有望であった。すなわち、全電気化学的容量が、 $Ti_{1.5}Zr_{5.5}Ni_{10}$  の  $204\text{mAh/g}$  から  $Ti_{1.5}Zr_{5.5}V_{2.5}Ni_{7.5}$  の  $359\text{mAh/g}$  まで増大した。

【0005】

このように、有意な量の希土類元素を含有しないが依然として有用な高率放電性能 (HRD) 及び合理的な吸蔵容量を有するNi/MH電池の負極用の金属水素化物吸蔵合金が業界において必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-67501号公報

【発明の概要】

【0007】

本発明は、合金の2MPaにおける気相水素吸蔵容量による予測よりも高い電気化学的水素吸蔵容量を有する水素吸蔵合金である。水素吸蔵合金は、最大気相水素吸蔵容量による予測よりも5~15倍高い電気化学的水素吸蔵容量を有する。水素吸蔵合金は、 $A_2B$ 、 $AB$ 、 $AB_2$ 、 $AB_3$ 、 $A_2B_7$ 、 $AB_5$  及び  $AB_9$  からなる合金群から選択される。水素吸蔵合金は、a)  $0 < x \leq 0.5$  のときの  $Zr(V_xNi_{4.5-x})$ 、及び b)  $0 < x \leq 0.9$  のときの  $Zr(V_xNi_{3.5-x})$  からなる群から選ばれる。水素吸蔵合金が式  $Zr(V_xNi_{4.5-x})$  を有する場合、xは、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.4$  である。また、xは、0.1、0.2、0.3、0.4又は0.5のいずれかである。

【0008】

水素吸蔵合金はさらに、Mn、Al、Co及びSnからなる群の一以上の元素を、ベース合金に対して放電容量と表面交換電流密度との一方又は双方を向上させるのに十分な量だけ含む。

【0009】

水素吸蔵合金は、式  $Zr(V_xNi_{4.5-x})$  を有する場合、1)  $4 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$  を超えるバルクプロトン拡散係数、2) 少なくとも75%の高率放電性能、3) 少なくとも1.25ボルトの開回路電圧、及び少なくとも24mA/gの交換電流のような特性の一以上を有する。

【0010】

本発明はさらに、本発明の合金を使用して形成されたNi金属水素化物電池用負極と、当該電極を含むNi金属水素化物電池とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】放射線源としてCu-Kを使用した、合金YC#1~YC#6に対するXRDパターンのプロットである。

【図2】m-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相の単位セル体積を、合金中のV含有量の関数としてプロットする。

【図3】相存在比を、合金中のV含有量の関数としてプロットする。

【図4a】合金YC#1のSEM後方散乱電子画像である。

【図4b】合金YC#2のSEM後方散乱電子画像である。

【図4c】合金YC#3のSEM後方散乱電子画像である。

【図4d】合金YC#4のSEM後方散乱電子画像である。

【図 4 e】合金 Y C # 5 の S E M 後方散乱電子画像である。

【図 4 f】合金 Y C # 6 の S E M 後方散乱電子画像である。

【図 5 a】合金 Y C # 1 ~ Y C # 3 に対して 3 0 において測定された P C T 等温線をプロットする。

【図 5 b】合金 Y C # 4 ~ Y C # 6 に対して 3 0 において測定された P C T 等温線をプロットする。

【図 6 a】4 m A / g において測定された 6 つの合金の半電池放電容量を、第 1 回目の 1 3 サイクル中のサイクル数に対してプロットする。

【図 6 b】6 つの合金の高率放電性能を、第 1 回目の 1 3 サイクル中のサイクル数に対してプロットする。

【図 7】2 つのシリーズの先行技術の非化学量論的 M H 合金 ( A B <sub>2</sub> 及び A B <sub>5</sub> ) から 3 0 において測定された開回路電圧と P C T 脱着等温線の中点圧力との関係をプロットする。

【図 8】第 1 0 回目のサイクル ( 白抜き記号 ) における全放電容量と、開回路電圧 ( 黒記号 ) とを、6 つの合金 Y C # 1 ~ Y C # 6 に対する合金中の V 含有量の関数としてプロットする。

【図 9】電気化学的放電容量の測定値と、1 重量 % の水素吸蔵 = 2 6 8 m A h / g との変換を使用して気相水素吸蔵測定値から変換された電気化学的放電容量の計算値との関係をプロットする。

【図 1 0 a】放射線源として C u - K を使用した、合金 Y C # 7 ~ Y C # 1 1 に対する X R D パターンのプロットである。

【図 1 0 b】放射線源として C u - K を使用した、合金 Y C # 1 2 ~ Y C # 1 6 に対する X R D パターンのプロットである。

【図 1 1】サンプル Y C # 1 2 の顕微鏡写真であり、サンプル Y C # 7 ~ Y C # 1 6 すべての顕微鏡写真の例示である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明者は、電気化学的水素吸蔵容量が、圧力 2 M p a における各気相水素吸蔵容量による予測よりも高い複数の水素吸蔵合金を発見した。これらの水素吸蔵合金は、最大気相水素吸蔵容量による予測よりも 5 ~ 1 5 倍高い電気化学的水素吸蔵容量を有する。水素吸蔵合金は、A <sub>2</sub> B、A B、A B <sub>2</sub>、A B <sub>3</sub>、A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>、A B <sub>5</sub> 及び A B <sub>9</sub> からなる合金群から選択された任意の合金である。

【 0 0 1 3 】

発明者は、この電気化学的放電容量は、現行の焼きなましされていない合金に存在する 2 次相の相乗効果ゆえに、気相測定から得られた容量よりも高いと信じている。理論に拘束されるのを望むわけではないが、発明者は、現行の合金における 2 次相が、電気化学的環境の水素平衡圧力を減少させかつ吸蔵容量を増大させる触媒として作用すると信じている。

【 0 0 1 4 】

ここで用語「相乗効果」とは、2 次相存在下での主相の放電容量又は高率放電性能 ( H R D ) の増大を記述するべく使用される。相乗効果は多相性の結果として生じる。多相性は、全体的な性能に対して一緒になってプラスに貢献する様々な特性を与える。さらに、2 次相の存在は、気相のための微細構造中に多くの触媒サイトを与え及び / 又は電気化学的水素吸蔵反応を与える。例えば、2 次相は、水素平衡圧力が高すぎるので、かなりの量の水素を吸着するということはないが、主相の水素吸蔵のための触媒として作用する。2 次相の存在比は、相乗効果による影響を受ける界面の面積ほど重要なわけではない。界面の面積とは、単数又は複数の吸蔵相と単数又は複数の触媒 2 次相との界面の表面の量である。したがって、界面の面積と、相乗効果の浸透深さとの双方が、高吸蔵容量、高バルク拡散、及び他の電気化学的特性のような本発明の利点を最大にするべく必須となる。浸透深さは、様々な特性の改善を、走査電子顕微鏡写真からの界面の面積によって除算するこ

10

20

30

40

50

とによって見積もることができる。以下、本発明の個々の実施形態に対応する合金の特定例を述べる。

【実施例 1】

【0015】

例 1:  $ZrV_xNi_{4.5-x}$

【0016】

本発明は、 $ZrNi_5$  合金の電気化学的特性を改善するための改質元素として V を使用することを含む。遷移金属系金属水素化物合金の高率性能を改善するべく、一シリーズの高 Ni 含有量  $ZrV_xNi_{4.5-x}$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  及び  $0.5$ ) 三元金属水素化物合金が研究された。合金の単数又は複数の主相が、 $ZrNi_5$  及び立方晶  $Zr_2Ni_7$  から単斜晶  $Zr_2Ni_7$ 、 $ZrNi_5$  及び  $ZrNi_9$  へと進化し、その後最終的に、V 含有量のみが増大した単斜晶  $Zr_2Ni_7$  へと進化する。単数又は複数の 2 次相は、単斜晶  $Zr_2Ni_7$  及び  $ZrNi_9$  から立方晶  $Zr_2Ni_7$  及び  $VNi_3$  へと進化し、その後  $VNi_2$  へと進化する。PCT の結果は、現行設定 ( $1.1 MPa$  まで) を使用した不完全な水素化、低最大気相水素吸蔵容量 ( $0.075$  重量%、 $0.05 H/M$ )、及び大きなヒステリシスを示す。最大気相吸蔵容量は一般に、V 含有量の増大に伴い減少する。半電池試験において、最大気相容量と比較して  $5 \sim 15$  倍高い等価水素吸蔵容量 ( $0.42 H/M$  まで) が観測された。放電中の等価水素圧力は、ネルンストの式と、PCT 等温線に明確なプラトーが存在しない MH 合金から確立された実験式との双方による開回路電圧から見積もられた。得られた水素吸蔵容量は、気相研究から観測されたものよりもかなり低い。この平衡圧力の低下を説明するべく、2 つの仮説が提起される。すなわち、容易に活性化される表面、及び電気化学的環境にある 2 次相に由来する相乗効果である。本研究における合金のバルクプロトン輸送特性は、すでに研究された他の MH 合金のいずれよりも優れている。得られた最高のバルク拡散係数は、ベース合金  $ZrNi_{4.5}$  に由来する  $6.06 \times 10^{-10} cm^2/s$  である。これは、現在使用されている  $AB_5$  合金 ( $2.55 \times 10^{-10} cm^2/s$ ) の係数の 2 倍を超える。放電容量 ( $177 mAh/g$ ) 及び表面交換電流密度は、商業的に使用される  $AB_5$  合金よりも低い。これらの特性は、Mn、Al 及び Co のような他の改質元素を導入することによってさらに最適化することができる。

【0017】

実験の設定

【0018】

連続するアルゴン流のもと、非消耗性タングステン電極及び水冷銅トレイを使用し、アーク溶融が行われた。各実行の前に、システム内の残留酸素濃度を低減するべく一片の犠牲チタンが、いくつかの溶融・冷却サイクルを受けた。化学的組成の均一性を確保するべく、 $12 g$  の各インゴットが再溶融されて数回ひっくり返された。各サンプルの化学的組成が、Variation Liberty 100 (登録商標) 誘導結合プラズマ (ICP) システムによって調べられた。Philips の X'Pert Pro (登録商標) X 線回折計 (XRD) が、微細構造を研究するべく使用され、エネルギー分散型分光法 (EDS) 機能を備えた JEOL (登録商標) - JSM 6320 F 走査電子顕微鏡 (SEM) が、相の分布及び組成を研究するべく使用された。各サンプルに対する気相水素吸蔵特性が、鈴木商館 (登録商標) 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 解析では、各サンプルが最初に、 $2.5 MPa H_2$  圧力における  $300$  及び室温間の 2 時間の熱サイクルによって活性化された。その後、 $30$  における PCT 等温線が測定された。

【0019】

V が Ni を様々な量で部分的に置換する 6 つの合金 ( $ZrV_xNi_{4.5-x}$ 、 $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  及び  $0.5$ ) がアーク溶融によって調製された。 $4.5$  の B/A 比は、 $Zr-Ni$  二元相図に示される  $ZrNi_5$  相の大きな溶解度範囲を利用するべく意図的に選択された。設計組成及び ICP 結果が表 1 にまとめられる。

【表 1】

		Zr(原子%)	Ni(原子%)	V(原子%)	(V+Ni)/Zr	式	式量
YC#1	設計	18.2	81.8	0	4.5	ZrNi <sub>4.5</sub>	355.34
	ICP	18.2	81.8	0			
YC#2	設計	18.2	80	1.8	4.5	ZrV <sub>0.1</sub> Ni <sub>4.4</sub>	354.57
	ICP	18.2	80	1.8			
YC#3	設計	18.2	78.2	3.6	4.5	ZrV <sub>0.2</sub> Ni <sub>4.3</sub>	353.79
	ICP	17.8	78.5	3.7			
YC#4	設計	18.2	76.4	5.4	4.5	ZrV <sub>0.3</sub> Ni <sub>4.2</sub>	353.02
	ICP	18	76.5	5.4			
YC#5	設計	18.2	74.6	7.3	4.5	ZrV <sub>0.4</sub> Ni <sub>4.1</sub>	352.24
	ICP	17.9	74.7	7.4			
YC#6	設計	18.2	72.7	9.1	4.5	ZrV <sub>0.5</sub> Ni <sub>4.0</sub>	351.47
	ICP	18.1	72.9	9			

10

## 【0020】

わかるように、ICPによって決定された組成は、設計値に極めて近い。インゴットは、電気化学的特性に対して有益な2次相を保存するべく焼きなましされた。Zr(V, Ni)<sub>4.5</sub>という形式の式及び対応する式量も表1に含まれる。

20

## 【0021】

XRD構造解析

## 【0022】

図1は、放射線源としてCu-Kを使用した、合金YC#1～#6に対するXRDパターンプロットである。縦線は、ZrNi<sub>9</sub>及びVN<sub>2</sub>のピークの低角度側へのシフトを例示する。5つの構造を識別することができる。すなわち、単斜晶Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>(m-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>) (参照記号：白丸)、立方晶Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>(c-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>) (参照記号：黒丸)、立方晶ZrNi<sub>5</sub> (参照記号：白逆三角)、立方晶ZrNi<sub>9</sub> (参照記号：黒逆三角)、及び斜方晶VN<sub>2</sub>相 (参照記号：白抜き下矢印) である。第1構造すなわち焼きなまし後のZr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>の安定構造は、格子定数a = 4.698、b = 8.235、c = 12.193、β = 95.83°及び単位セル体積 = 469.3 Å<sup>3</sup>の単斜晶である。第2構造すなわちZr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>の準安定構造は、格子定数a = 6.68 Åの立方晶である。斜方晶Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相は以前に報告されていたが、現行の研究では観測されなかった。Hf<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>は、この安定斜方晶相を包含する類似の合金である。第3構造すなわちZrNi<sub>5</sub>立方晶構造はAuBe<sub>5</sub>型である。報告されているその格子定数は、約6.701 Åを平均とする異なるグループ内でわずかに変化する。第4構造すなわちZrNi<sub>9</sub>相は、Zr-Ni二元相図に存在せず、かつ、以前にも報告されていない。しかしながら、類似の合金TiNi<sub>9</sub>が、格子定数a = 3.56 Åの立方晶構造を有するとして報告されたが、これも二元相図には見られなかった。第5構造、すなわちMoPt<sub>2</sub>構造を有する斜方晶VN<sub>2</sub>相は、ピークがZrNi<sub>5</sub>のような単純立方晶構造のピークと重なる回折パターンを有し、大きな違いは、50°付近での(130)反射と(002)反射との分離にある。加えて、VN<sub>3</sub> (参照記号：黒下矢印) 相が、EDS解析において見出されている。これは、そのパターンがZrNi<sub>9</sub>の回折パターンと完全に重なることに起因してXRD解析においては識別されなかった。

30

40

## 【0023】

5つの相すべての格子定数が、XRDパターンから計算されて表2に記載される。

【表 2】

	YC#1	YC#2	YC#3	YC#4	YC#5	YC#6
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>a</i> (Å)	4.651	4.668	4.711	4.748	4.751	4.747
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>b</i> (Å)	8.233	8.245	8.366	8.406	8.442	8.406
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>c</i> (Å)	12.003	11.902	12.042	12.113	12.25	12.331
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>b</i> (°)	93.39	92.93	92.98	92.65	93.11	93.89
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Vol. (Å <sup>3</sup> )	458.8	457.5	474	482.9	490.6	490.9
c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>a</i> (Å)	6.701	6.701	6.703			
ZrNi <sub>5</sub> , <i>a</i> (Å)	6.72	6.728	6.738			
ZrNi <sub>9</sub> , <i>a</i> (Å)	3.527	3.55	3.555			
VNi <sub>2</sub> , <i>a</i> (Å)				2.562	2.602	2.614
VNi <sub>2</sub> , <i>b</i> (Å)				7.505	7.6	7.666
VNi <sub>2</sub> , <i>c</i> (Å)				3.468	3.433	3.399
VNi <sub>2</sub> , Vol. (Å <sup>3</sup> )				66.68	67.89	68.11
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> %	6.2	32.3	63.2	72.6	71.1	70.4
c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> %	43.9	7.6	4.5	0	0	0
ZrNi <sub>5</sub> %	43	25	4	0	0	0
ZrNi <sub>9</sub> /VNi <sub>3</sub> %	6.9	35.1	28.3	0	0	0
VNi <sub>2</sub> %	0	0	0	27.4	28.9	29.6

各相の単位セル体積は、合金中に極めて低いV含有量(YC#2)を有するm-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相を除き、合金中のV含有量が増大するにつれて増大する。ZrがVよりも大きくかつVがNiよりも大きいことを考慮すれば、単位セル体積の増大は、VがBサイトを占有してNiを置換することを示す。m-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>の単位セル体積は、図2において、合金中の平均V含有量に対してプロットされる。YC#2のm-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相において、単位セル体積の減少は、VのAサイト占有が低レベルのV置換であることによって引き起こされている。これは、少量のSn(0.1原子%)がNiを置換するAB<sub>2</sub>MH合金において観測される格子収縮の場合と類似する。図2のグラフには、焼きなまし後の純単斜晶Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>サンプルの単位セル体積を示す横線が付加された。第1の2合金に対するm-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相の単位セル体積は、純Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>よりも小さいが、合金の残り部分の単位セル体積は大きい。ZrNi<sub>5</sub>、ZrNi<sub>9</sub>及びVNi<sub>2</sub>の格子定数も、V含有量の増大に伴い増大した。したがって、XRD解析における格子定数の進化からの予備的な観測は、Vが主に、様々な相においてNiサイトを占有することを示唆する。

## 【0024】

Jade 9 (登録商標)ソフトウェアにより解析された相存在比が表2に記載される。図3は、相存在比を、合金中のV含有量の関数としてプロットする。V不存在のYC#1は、主にc-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>(記号:白丸)及びZrNi<sub>5</sub>(記号:黒四角)からなり、m-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>(記号:黒丸)及びZrNi<sub>9</sub>(記号:白三角)が2次相である。合金中の平均V含有量の増大に伴い、主相は最初にm-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>/ZrNi<sub>5</sub>/ZrNi<sub>9</sub>にシフトし、その後m-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>のみにシフトする。2次相は最初にc-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>に変化し、その後VNi<sub>2</sub>(記号:黒菱形)に変化する。合金YC#4、5及び6の相存在比は、約70%のm-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>及び30%のVNi<sub>2</sub>において極めて類似する。

【 0 0 2 5 】

S E M / E D S 解析

【 0 0 2 6 】

このシリーズの合金に対する微細構造が S E M を使用して研究され、6 つの合金 ( Y C # 1 ~ Y C # 6 ) の後方散乱電子画像 ( B E I ) がそれぞれ、図 4 a ~ 4 f に提示される。サンプルは、エポキシブロック上に取り付けられかつ研磨され、S E M チャンバ内に配置される前にリンスかつ乾燥された。いくつかの領域 ( 顕微鏡写真において数字により識別 ) の組成が、E D S を使用して解析され、その結果が表 3 に記載される。

【表 3】

合金 #	図#/参照#	Zr	Ni	V	(Ni+V)/Zr	Ni/(V+Zr)	相
YC#1	図4a-1	22.4	77.6		3.46	3.46	m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4a-2	22.8	77.2		3.39	3.39	c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4a-3	17.3	82.7		4.78	4.78	ZrNi <sub>5</sub>
	図4a-4	10.4	89.6		8.62	8.62	ZrNi <sub>9</sub>
	図4a-5	48.9	51.1		1.04	1.04	ZrNi
YC#2	図4b-1	22.3	77.4	0.3	3.48	3.42	m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4b-2	17.1	82.4	0.5	4.85	4.68	ZrNi <sub>5</sub>
	図4b-3	10	83.1	6.9	9	4.92	ZrNi <sub>9</sub> -I
	図4b-4	4.5	85.2	10.3	21.2	5.76	ZrNi <sub>9</sub> -II
	図4b-5	36.5	63.2	0.3	1.74	1.72	Zr <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub>
	図4b-6	1.5	83.8	14.8	65.7	5.14	VNi <sub>3</sub>
YC#3	図4c-1	22.4	77	0.6	3.46	3.35	m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4c-2	22.2	77.3	0.5	3.5	3.41	c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4c-3	10.7	79.5	9.8	8.35	3.88	ZrNi <sub>9</sub> -I
	図4c-4	12.1	78.7	9.2	7.26	3.69	ZrNi <sub>9</sub> -I
	図4c-5	0.7	82.2	17.1	141	4.62	VNi <sub>3</sub>
	図4c-6	41.6	57.6	0.8	1.4	1.36	Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>
YC#4	図4d-1	22.1	77.2	0.7	3.52	3.39	m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4d-2	22.1	76.9	0.8	3.52	3.36	c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4d-3	7.1	75.4	17.4	13.1	3.08	VNi <sub>2</sub> / Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> mix
	図4d-4	0.5	70.3	29.2	199	2.37	VNi <sub>2</sub>
YC#5	図4e-1	22.4	76.4	1.1	3.46	3.25	Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4e-2	6.7	70.5	22.8	13.9	2.39	VNi <sub>2</sub> / Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> mix
	図4e-3	11.2	70.4	18.4	7.93	2.38	VNi <sub>2</sub> / Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> mix
	図4e-4	0.6	68.2	31.2	165	2.14	VNi <sub>2</sub>
	図4e-5	77.6	16.6	5.9	0.29	0.2	ZrO <sub>2</sub>
YC#6	図4f-1	22.6	75.7	1.6	3.42	3.13	Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
	図4f-2	7.2	55.4	37.4	12.9	1.24	VNi <sub>2</sub> / Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> mix
	図4f-3	12	68.8	19.1	7.33	2.21	VNi <sub>2</sub> / Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> mix
	図4f-4	0.7	62.1	37.2	141	1.64	VNi <sub>2</sub>
	図4f-5	94.4	4.8	0.8	0.06	0.05	ZrO <sub>2</sub>

( Ni + V ) / Zr 及び Ni / ( V + Zr ) 値の双方が、当該組成に基づいて計算され、同表に記載される。V 不存在の Y C # 1 合金において、主相は、Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> ( 図 4 a - 2 ) 及び ZrNi<sub>5</sub> ( 図 4 a - 3 ) として識別される。Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 相の中に埋め込まれかつ Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> ( 図 4 a - 1 ) に極めて近い組成を有する相の、わずかに明るいコントラストのいくつかの痕跡が存在する。X R D 解析と、いくつかの合金の微細構造の比較とによれば、これらの痕跡は、主 Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 相が c - Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> である m - Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 相と信じられている。液滴形状の ZrNi<sub>9</sub> の 2 次相を、ZrNi<sub>5</sub> 主相の中に見出

10

20

30

40

50



すことができる一方(図4 a - 4)、 $c - Zr_2Ni_7$ 相における $ZrNi$ の2次相は、エッジがはっきりした微細結晶として顕在化している(図4 a - 5)。次の合金すなわちYC # 2において、3つの主相を見出すことができる。すなわち、 $Zr_2Ni_7$ (図4 b - 1)、 $ZrNi_5$ (図4 b - 2)及び $ZrNi_9$ (図4 b - 3)である。 $Zr_2Ni_7$ 相の中では、わずかに暗いコントラストのいくつかの領域を識別することができる。XRDの結果と微細構造解析とに基づくと、わずかに明るいコントラストの $Zr_2Ni_7$ 相の大部分は、暗い領域が $c - Zr_2Ni_7$ 相である $m - Zr_2Ni_7$ 相として指定することができる。主相と比較して暗いコントラストの2次相の大部分(図4 b - 4)は、 $ZrNi_5$ 相と $ZrNi_9$ 相との間に配置される。この相は、Ni含有量が主 $ZrNi_9$ 相と類似するが、そのV含有量はZr含有量よりも高い。この場合、なんらかのVのZrサイト占有が存在するはずであるから、この相は $ZrNi_9 - II$ 相として指定される。鋭利な針状の含有物が、 $Zr_2Ni_7$ マトリクスの中に見出されている(図4 b - 5)。 $Zr$ 対 $Ni$ 比が3:5の場合、この含有物は、極めて少量のVを有するので、 $Zr - Ni$ 二元相図に存在しない $Zr_3Ni_5$ 相として割り当てることができる。もう一つの2次相、すなわち最も暗いコントラストの相は、極めて少量のZr(図4 b - 6)を有するので、化学量論に従って、XRD回折パターンが $TiNi_9$ に極めて近い $VNi_3$ 相として割り当てられる。YC # 3において、最も明るいコントラストは、主相すなわち $m - Zr_2Ni_7$ に由来する(図4 c - 1)。わずかに暗い領域(図4 c - 2)、及びマトリクスに埋め込まれた鋭利な結晶(図4 c - 6)はそれぞれ、 $c - Zr_2Ni_7$ 相及び $Zr_7Ni_{10}$ 相に由来する。2次相は主に、 $ZrNi_9$ (図4 c - 3及び4 c - 4)及び $VNi_3$ (図4 c - 5)である。最後の3つの合金の微細構造は極めて類似する。すなわち、マトリクスとしての $Zr_2Ni_7$ 、2次相としての $VNi_2$ 、及び偶発的な $ZrO_2$ 含有物である。 $Zr_2Ni_7$ 相におけるV含有量は0.7から1.1までわずかに、その後1.6原子%まで増大する一方、 $VNi_2$ 相におけるV含有量は、合金YC # 4、5及び6それぞれにおいて29.2から31.2まで、その後37.2原子%まで増大する。これら2つの相におけるZr含有量の変化は、最後の3つの合金において極めて小さい。

#### 【0027】

##### 気相水素吸着の研究

#### 【0028】

合金の気相水素吸蔵特性がPCTによって研究された。30 において測定されて得られた吸脱着等温線が図5 a ~ 5 bに示される。これらの図は、合金YC # 1 ~ YC # 3(5 a)及びYC # 4 ~ YC # 6(5 b)に対するPCT等温線をプロットする。白抜き記号及び黒記号はそれぞれ、吸着曲線及び脱着曲線に対応する。等温線の形状(終端が平坦)は、不完全な水素化物形成を示唆する。高水素圧力においては多くの水素を吸蔵することができる。すべての吸着等温線といくつかの脱着等温線とにおいて、二重プラトーの特徴を見出すことができる。これは、一を超える相が水素吸蔵可能であることを示す。1.1 MPaにおける重量%及びH/Mの最大水素吸蔵容量が、等価電気化学的容量(1重量% = 268 mAh/g)とともに、表4に記載される。

10

20

30

【表 4】

合金	最大 H吸蔵 (重量%)	最大 H吸蔵 (H/M)	最大 H吸蔵 (mAh/g)	可逆 H吸蔵 (重量%)
YC#1	0.075	0.048	20	0.054
YC#2	0.072	0.046	19	0.041
YC#3	0.063	0.04	17	0.037
YC#4	0.071	0.046	19	0.053
YC#5	0.06	0.038	16	0.048
YC#6	0.037	0.023	10	0.029

10

一般に、最大及び可逆水素吸蔵容量双方とも、V含有量の増大に伴い減少する。ただし、双方の容量のわずかな増大が観測されたYC#4は除く。構成元素からの平均熱( $ZrH_2$ : -106、 $VH_2$ : -40.2及び $NiH_2$ : 20 kJ/mol  $H_2$  [32])に基づく様々な相の水素化物形成平均熱の計算値によれば、 $Zr_2Ni_7$ 及び $ZrNi_5$ の水素化物のみが安定であり、かつ、金属水素結合の強度が $Zr_2Ni_7 > ZrNi_5 > VNi_2 > VNi_3 > ZrNi_9$ の順序で増大する。1.1 MPaにおける最大水素吸蔵容量の傾向は、水素吸着の不完全性ゆえに、 $Zr_2Ni_7$ 相存在比の傾向とは整合しない。本研究で測定された最大容量は、25 及び2.5 MPaにおいて純 $Zr_2Ni_7$ 合金から測定された容量(0.29 H/M)の約20%にすぎない。V含有量の増大に伴い、PCTヒステリシス及び不可逆吸蔵容量双方が減少した。

20

## 【0029】

電気化学的測定

## 【0030】

各合金の放電容量が、部分的に予備充電された $Ni(OH)_2$ 正極に対し、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。各サンプル電極が、50 mA/gの一定電流密度において10時間充電され、その後、12及び4 mA/gでの2回の引き出し(pull)に引き続き、50 mA/gの電流密度において放電された。第1回目の13サイクルから得られた全容量が図6aにプロットされる。図6aは、6つの合金の半電池放電容量(4 mA/gでの放電)を、第1回目の13サイクル中のサイクル数に対してプロットする。図6bは、6つの合金の高率放電性能を、第1回目の13サイクル中のサイクル数に対してプロットする。すべての容量は、3サイクルの後に安定化した。高率(50 mA/gでの放電)及び第10回目のサイクルで測定された全容量が表5に記載される。

30

【表 5】

合金	YC#1	YC#2	YC#3	YC#4	YC#5	YC#6
全容量@第10サイクル(mAh/g)	92	145	125	146	168	177
全容量@第10サイクル(H/M)	0.22	0.35	0.3	0.35	0.4	0.42
高率容量@第10サイクル(mAh/g)	77	116	99	120	136	144
HRDの95%に到達した 活性化サイクル@第10サイクル	1	1	1	5	1	2
HRD @第10サイクル	0.84	0.8	0.79	0.82	0.81	0.81
OCV (V)	1.28	1.27	1.28	1.3	1.31	1.32
ネルンストの式を使用した 等価PCTプラトー圧力(MPa)	0.03	0.02	0.04	0.14	0.29	1.13
等価PCT中点脱着圧力(MPa)	0.04	0.03	0.04	0.08	0.11	0.22
拡散係数 $D$ ( $10^{-10}$ cm <sup>2</sup> /s)	6.06	5.21	5.12	5.44	4.91	4.58
交換電流 $I_o$ (mA/g)	20.1	29.9	30.7	32	29.3	24.6

Y C # 3 を除き、双方の放電容量は、V 含有量の増大に伴い増大する。全放電容量（表 5 に記載）に基づく H / M の等価水素吸蔵容量は、気相における測定値（表 4）よりも 5 ~ 15 倍高い。P C T によって測定された最大吸蔵容量（可逆 + 不可逆）は常に、電気化学的放電容量の上側境界としてみなされてきた。現行の研究での最大気相吸蔵容量よりも電気化学的放電容量が高いと観測されることは、予想外である。電気化学的環境において測定された吸蔵容量も、25 及び 2.5 MPa における純  $Zr_2Ni_7$  合金からの測定値（H / M = 0.29）よりも高い。したがって、 $Zr_2Ni_7$  相単独では、これらの合金の相対的に高い電気化学的放電容量を説明することができない。 $Zr_2Ni_7$  の容量の何分の一かは、限られた圧力範囲ゆえに、気相において対応不能であった。しかしながら、電気化学的環境において、余分な容量が測定された。この余分な容量は、適用された電圧（29 mV 差 =  $H_2$  圧力差の 10 倍）からの高い等価水素圧力に由来していたと仮定することが論理的である。各サンプルの放電中における 50% 充電状態の開回路電圧（OCV）も表 5 に記載される。等価気相平衡水素圧力を見積もるべく 2 つの方法が用いられた。第 1 の方法では、Hg / HgO 参照電極に対する 0.36 V での  $Ni(OH)_2$  の平衡電位についてネルンストの式（1）が適用された。この式は、 $LaNi_5$  の場合のようなはっきりした a から b への遷移から導出される。

$$E_{\text{等価}}(\text{MH 対 HgO / Hg}) = -0.9324 - 0.0291 \log P_{H_2} \text{ ボルト} \quad (1)$$

等価気相プラトー圧力が表 5 に記載され、0.032 ~ 1.126 MPa の範囲にわたる。電気化学的システムにおける第 1 の 5 合金のプラトー圧力は、PCT 装置において用いられた最高圧力（1.1 MPa）よりも低い。したがって、電気化学的環境によって水素吸蔵プラトー圧力が減少し、ひいては吸蔵容量が増大する。無秩序 MH 合金のほとんどが、PCT 等温線の a から b への遷移において、はっきりしたプラトーを欠くという事実ゆえに、等価気相平衡水素圧力を見積もる第 2 の方法が考慮された。ネルンストの式の代わりに、2 つのシリーズの非化学量論的な  $AB_2$  合金及び  $AB_5$  合金から得られたデータに基づく PCT 脱着等温線の中点圧力と OCV との実験的關係（図 7）が確立された。図 7 は、2 つのシリーズの先行技術の非化学量論的 MH 合金（ $AB_2$  及び  $AB_5$ ）から 30 において測定された開回路電圧と PCT 脱着等温線の中点圧力との関係をプロットする。当該曲線的良好な線形フィッティング（ $R^2 = 0.96$ ）を以下のように表現することができる。

$$\log(\text{中点圧力}) = 17.55 \text{ OCV} - 23.87 \quad (2)$$

式（2）を使用することにより、等価気相中点脱着圧力が、各サンプルの OCV から計算されて表 5 に記載される。得られた圧力はまた、PCT 装置において用いられた最高圧

力よりもかなり低い。したがって、双方の方法からの計算は一貫した結果を示す。すなわち、電気化学的環境においては、平衡水素圧力の減少ゆえに高吸蔵容量が得られた。

#### 【 0 0 3 1 】

図 8 は、第 10 回目のサイクル（白抜き記号）における全放電容量と、開回路電圧（黒記号）とを、6 つの合金 YC # 1 ~ YC # 6 に対する合金中の V 含有量の関数としてプロットする。合金 YC # 2 を除き、OCV は、V 含有量が增大するにつれて増大する。YC # 2 における OCV の下降及び放電容量の上昇は、図 2 に示される  $m - Zr_2Ni_7$  相の単位セル体積の収縮に関連し得る。Ni を置換する V の量が增大すると、金属水素結合の平均強度が増大するので、高放電容量が予想かつ観測される。しかしながら、平衡水素圧力に密接に関連する OCV は、現行の研究では見られない金属水素結合強度の増大に伴い減少することが予想される。先の段落で述べたように、OCV は、電気化学的環境によって改変され、気相 PCT 解析からの予想値よりも低い。V 含有量の増大に伴う OCV の増大は、この多相合金システムにおける充電 / 放電特性が、KOH との反応に起因する表面改質か又は多相  $AB_2$  MH 合金システムに見られるような触媒 2 次相からの相乗効果かのいずれかによって強く影響を受けるということを示唆する。気相と電気化学的挙動との不一致は、放電容量が最大気相水素吸蔵容量に対してプロットされる場合にさらに際立つ。図 9 は、電気化学的放電容量の測定値と、1 重量 % の水素吸蔵 =  $268 \text{ mAh/g}$  との変換を使用して気相水素吸蔵測定から変換された電気化学的放電容量の計算値との関係をプロットする。気相由来の容量と湿式化学との間に予想される正の相関の代わりに、負の相関が観測される。最大気相吸蔵容量が高い合金は、低い電気化学的放電容量を示す。

#### 【 0 0 3 2 】

$4 \text{ mA/g}$  で測定された放電容量に対する  $50 \text{ mA/g}$  で測定された放電容量の比として定義される各合金の半電池 HRD が、第 1 回目の 13 サイクルに対し、図 6 b においてプロットされる。YC # 4 及び YC # 6 を除き、合金のほとんどは、極めて容易な活性化を示す第 1 サイクルにおいて安定化 HRD の 95 % を達成する。第 10 回目のサイクルにおける HRD が表 5 に記載される。すべての V 含有合金の HRD は、類似し、かつ、V 不存在合金の HRD よりもわずかに低い。これらの HRD は、商用の  $AB_2$  合金及び  $AB_5$  合金における測定と比較して相対的に低い。本研究において合金システムの HRD をさらに改善するには、Mn、Al、Co 及び Sn のような改質元素が必要である。

#### 【 0 0 3 3 】

V 含有合金の HRD の劣化源をさらに理解する意図により、バルク拡散係数 (D) 及び表面交換電流 ( $I_0$ ) 双方が測定された。双方のパラメータ測定法の詳細は業界において知られており、値が表 5 に記載される。V 含有合金由来の D 値は、V 不存在合金の測定値よりも低い。しかしながら、これらは、 $AB_2$  ( $9.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ )、 $AB_5$  ( $2.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ )、 $La - A_2B_7$  ( $3.08 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 及び  $Nd - A_2B_7$  ( $1.14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) のような他の MH 合金システムにおける測定値よりもかなり高い。現行の研究における Zr 系  $AB_5$  合金のバルクプロトン輸送特性は、これまで試験された合金システムすべての中で最高である。D 値とは対照的に、V 含有合金における  $I_0$  は、V 不存在 YC # 1 合金よりも高く、かつ、その値は、 $AB_2$  合金 ( $32.1 \text{ mA/g}$ ) に近いが  $AB_5$  ( $43.2 \text{ mA/g}$ ) 及び  $La - A_2B_7$  ( $41.0 \text{ mA/g}$ ) より低い。合金式中の Ni 含有量が高いと、Zr ( $V, Ni$ )<sub>4.5</sub> 合金システムにおける表面触媒能が高いと予想されるが現行の研究では見られない。Mn 及び Co のような  $AB_2$  及び  $AB_5$  MH 合金において通常使用される他の改質元素は、本研究における合金システムの表面特性を改善するはずである。合金中の D 値及び  $I_0$  値から判断すると、本研究における合金システムの HRD ( $50 \text{ mA/g}$  という高率) は主として、バルクプロトン輸送によって決定される。

#### 【 0 0 3 4 】

さらなる試験

#### 【 0 0 3 5 】

気相吸蔵と電気化学的放電容量との不一致をさらに調査するべく、相存在比との相関を

表 6 に記載する。

【表 6】

	最大気相容量	電気化学的容量	OCV
m-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> %	0.33	0.6	0.49
c-Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> %	0.24	0.73	0.28
Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -total	0.28	0.23	0.56
ZrNi <sub>5</sub>	0.35	0.61	0.48
ZrNi <sub>9</sub> +VNi <sub>3</sub>	0.23	0.09	0.56
VNi <sub>2</sub>	0.34	0.61	0.82
ZrNi <sub>9</sub> +VNi <sub>3</sub> +VNi <sub>2</sub>	0.12	0.59	0.06
V含有量	0.7	0.8	0.9

気相の唯一の有意な相関は、平均 V 含有量に対してである。V 含有量が増大すると最大気相吸蔵容量が減少する。PCT 等温線の形状から判断すると、容量の減少は主にプラトー圧力の増大に起因するが、プラトー範囲の減少には起因しない。他に観測されたのは、V 含有量が増大すると、不可逆的に吸蔵される水素が低下することである。これは、金属水素結合強度が弱くなることを示す。この結果は、プラトー圧力の増大傾向と一致する。MH 合金システムのほとんどにおいて V が Ni を置換することにより、V の高プロトン親和力ゆえに金属水素結合強度が増大する。この場合、プラトー圧力の傾向は正反対となる。すなわち、高 V 含有量において金属水素結合強度が弱くなる。したがって、本合金システムの気相特性は、いずれかの個別の相に支配されるわけでもなく、合金の平均プロトン親和力に支配されるわけでもない。

【0036】

電気化学的容量（表 6 参照）は、m-及びc-Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相の双方、ZrNi<sub>5</sub>相及びVNi<sub>2</sub>相のようないくつかの相の存在比に対して極めて良好に相関する。電気化学的容量と平均 V 含有量との相関が最も有意である。V 含有量が増大すると、合金の平均プロトン親和力が増大して高い電気化学的吸蔵容量に寄与する。これは、気相研究からの結果に相反する。OCV は、いくつかの相、特に VN<sub>2</sub> の存在比と良好に相関する ( $R^2 = 0.82$ )。とりわけ、V 含有量との相関が最も有意である ( $R^2 = 0.90$ )。高 V 含有量は、プロトン親和力を増大させ、ひいてはプラトー圧力及び OCV を低減させるはずである。ところが、本研究の結果が示すのは、高 V 含有量が高 OCV に対応するという点である。これは、PCT プラトー圧力の観測された傾向に一致するが、電気化学的容量の傾向には一致しない。したがって、結論として、平均 V 含有量が、これら 3 つの特性についての最も有意な相関因子である一方、気相特性の変化は、OCV の画像に類似する。そして、予想との不一致を引き起こすメカニズムは、さらなる研究を必要とする。電気化学的容量の進化は、合金の平均プロトン親和力を見ることによってなされた予測に良好に従う。

【実施例 2】

【0037】

例 2: ZrV<sub>x</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>

【0038】

一シリーズの ZrV<sub>x</sub>Ni<sub>3.5-x</sub> ( $x = 0.0 \sim 0.9$ ) 金属水素化物合金の構造、気相吸蔵及び電気化学的特性が研究された。合金における V 含有量が増大するにつれて、主 Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 相は単斜晶から立方晶構造へとシフトし、ZrNi<sub>3</sub> 及び ZrNi<sub>5</sub> 双方の相存在比は減少し、平衡圧力は増大し、気相及び電気化学的吸蔵双方は増大した後に減少し、並びに、高率放電性能及びバルク拡散は一定の増大であった。測定された電気化

学的放電容量は、気相において測定されたものよりも高く、2次相由来の相乗効果によって説明された。

#### 【0039】

様々なレベルでVがNiを置換する10の合金( $ZrV_xNi_{3.5-x}$ 、 $x = 0.0$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$ 、 $0.5$ 、 $0.6$ 、 $0.7$ 、 $0.8$ 及び $0.9$ )がアーク溶融によって調製された。3.5のB/A比は一定のままであった。ICPの結果は設計と3%以内で一致する。電気化学的特性にとって有益かもしれない2次相を保持するべく、インゴットは焼きなましされなかった。設計組成が表7にまとめられる。

#### 【表7】

	Zr	Ni	V	(V+Ni)/Zr	式	式量
YC#7	22	78	0	35	ZrNi <sub>3.5</sub>	296.3
YC#8	22	75.8	2.2	3.5	ZrV <sub>0.1</sub> Ni <sub>3.4</sub>	295.6
YC#9	22	73.6	4.4	3.5	ZrV <sub>0.2</sub> Ni <sub>3.3</sub>	294.8
YC#10	22	71.4	6.6	3.5	ZrV <sub>0.3</sub> Ni <sub>3.2</sub>	294
YC#11	22	69.2	8.8	3.5	ZrV <sub>0.4</sub> Ni <sub>3.1</sub>	293.3
YC#12	22	67	11	3.5	ZrV <sub>0.5</sub> Ni <sub>3.0</sub>	292.5
YC#13	22	64.8	13.2	3.5	ZrV <sub>0.6</sub> Ni <sub>2.9</sub>	291.7
YC#14	22	62.6	15.4	3.5	ZrV <sub>0.7</sub> Ni <sub>2.8</sub>	291
YC#15	22	60.4	17.6	3.5	ZrV <sub>0.8</sub> Ni <sub>2.7</sub>	290.2
YC#16	22	58.2	19.8	3.5	ZrV <sub>0.9</sub> Ni <sub>2.6</sub>	289.4

10

20

#### 【0040】

XRD構造解析

#### 【0041】

10の合金のXRDパターンが図10a及び10bに示される。4つの構造を識別することができる。すなわち、単斜晶 $Zr_2Ni_7$  ( $m-Zr_2Ni_7$  記号：白丸)、立方晶 $Zr_2Ni_7$  ( $c-Zr_2Ni_7$  記号：黒丸)、六方晶 $ZrNi_3$  相 (記号：白逆三角) 及び立方晶 $ZrNi_5$  相 (記号：黒逆三角) である。第1構造すなわち焼きなまし後の $Zr_2Ni_7$ の安定構造は、格子定数 $a = 4.698$ 、 $b = 8.235$ 、 $c = 12.193$ 、 $b = 95.83^\circ$  及び単位セル体積 $= 469.3$  の単斜晶である。第2構造すなわち $Zr_2Ni_7$ の準安定構造は、格子定数 $a = 6.68$  の立方晶である。第3構造は、格子定数 $a = 5.309$  及び $c = 4.303$  の六方晶構造 $ZrNi_3$  である。第4構造すなわち $ZrNi_5$ 立方晶構造は $AuBe_5$ 型である。その報告された格子定数 $a$ は、異なるグループ間でわずかに、 $6.702 \sim 6.683$  の範囲で変動する。XRDから得られた格子定数及び相存在比は表8に記載される。合金中のV含有量が増大するにつれて、主相は $m-Zr_2Ni_7$  から $c-Zr_2Ni_7$  へとシフトし、 $ZrNi_3$  及び $ZrNi_5$  の2次相の量は減少し、 $c-Zr_2Ni_7$  相の単位セル体積は相対的に一定のままであり、 $m-Zr_2Ni_7$  相の単位セル体積は減少した。

30

【表 8】

合金	YC#07	YC#08	YC#09	YC#10	YC#11	YC#12	YC#13	YC#14	YC#15	YC#16
$x$ in $ZrV_xNi_{3.5-x}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
c- $Zi_2Ni_7$ , $a$ (Å)	-	-	6.9256	6.9235	6.9245	6.9261	6.925	6.9284	6.9237	6.929
m- $Zi_2Ni_7$ , $a$ (Å)	4.6139	4.6355	4.6398	4.6582	4.6875	4.6946	4.6973	4.6989	4.714	4.9173
m- $Zi_2Ni_7$ , $b$ (Å)	8.2044	8.2034	8.2204	8.2711	8.2674	8.278	8.301	8.2989	8.2829	8.1193
m- $Zi_2Ni_7$ , $c$ (Å)	12.1188	12.1312	12.1347	12.3275	12.3857	12.377	12.3877	12.3998	12.4114	12.4122
m- $Zi_2Ni_7$ , $b$ (°)	93.91	94.21	94.3	94.5	94.27	94.23	94.32	94.3	94.08	93.58
m- $Zi_2Ni_7$ , Vol. (Å <sup>3</sup> )	457.7	460.1	461.5	473.5	478.7	479.7	481.7	482.2	483.4	494.6
ZrNi <sub>3</sub> , $a$ (Å)	5.2879	5.3142	5.3187	5.4099	5.4551	5.4688	5.4754	5.4766	5.4725	5.5145
ZrNi <sub>3</sub> , $c$ (Å)	4.3517	4.3606	4.3804	4.4369	4.3241	4.336	4.3515	4.3636	4.3867	4.3755
ZrNi <sub>5</sub> , $a$ (Å)	6.6418	6.65	6.6671	6.7438	6.8496	6.8613	6.7609	6.866	-	-
c- $Zr_2Ni_7$ %	-	-	6.4	26.4	52.9	67.6	76.4	84.3	89	93.8
m- $Zr_2Ni_7$ %	77.1	75.3	73.2	54.7	36.1	26.2	15.6	14.2	10.5	5.6
ZrNi <sub>3</sub> %	17.7	17.6	16.9	12.5	7.3	3.4	5.2	0.7	0.5	0.6
ZrNi <sub>5</sub> %	5.2	7.1	3.5	6.5	3.7	2.8	2.7	0.8	-	-

【0042】

SEM / EDS 解析

【0043】

本シリーズの合金の微細構造が、SEMと、図11に示されるサンプルYC#12の後方散乱電子画像(BEI)を使用して研究された。この図は、すべてのサンプルの顕微鏡写真の例示である。顕微鏡写真から、明確な相偏析を見ることができる。Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>の2つの相は、コントラスト及びV含有量のわずかな違いによって識別することができる(

10

20

30

40

50

スポット1及び2)。その場の(in-situ)電子後方散乱回折パターンなしでは、これら2つの相に対して結晶構造(c-又はm-)を割り当てることができない。(平均組成 $ZrNi_{3.5}$ をなす) $ZrNi_3$ 及び $ZrNi_5$ の2次相が互いに介在し合って、平行四辺形状の2次相領域の側辺が平行となる。これは、主 $Zr_2Ni_7$ 相と $ZrNi_3$ / $ZrNi_5$ の2次相との一定の結晶方位整合を示唆する。 $Zr-Ni$ 二元相図によれば、 $Zr_2Ni_7$ に近い組成を有する液体が凝固する間、 $Zr_2Ni_7$ 相が最初に凝固し、その後さらなる固体変換により $ZrNi_3$ 相及び $ZrNi_5$ 相双方がもたらされる。図11を観測すると、 $ZrNi_3$ (スポット3)が最初に形成されて過剰なNiを粒界まで押し上げ、 $ZrNi_5$ 相(スポット4)が形成されているようである。サンプルの焼きなましの際、これらの2次相は消滅すると予想される。

10

#### 【0044】

##### 気相研究

#### 【0045】

合金の気相水素吸蔵特性が、45 で測定されたPCTによって研究された。長期で焼きなましされた $Zr_2Ni_7$ 合金とは異なり、本発明のサンプル合金は、迅速に水素を吸着するわけではなかった。したがって、これらの合金の気相吸蔵特性を研究するべく高温(45 )が使用された。鑄放しの合金と焼きなましされた合金との動力学的違いは、バルクにおいて水素の拡散を妨げる前者の小さな粒径に由来するかもしれない。高V含有量の合金に対する等温線の形状(終端が平坦)は、不完全な水素化物形成を示唆する。高水素圧力においては多くの水素を吸蔵することができる。1.5 MPaにおける最大かつ可逆の水素吸蔵容量(mAh/g(1重量%=268mAh/g))が表9に記載される。

20

#### 【0046】

一般に、最大容量は最初に減少し、その後増大かつ安定化する。可逆容量は、V含有量が増大すると増大する。最大容量の変化は主 $Zr_2Ni_7$ 相の存在比に関連するかもしれないが、可逆容量の増大は、V含有量の増大に伴い増大するプラトー圧力に由来する。



【表 9】

合金	YC#07	YC#08	YC#09	YC#10	YC#11	YC#12	YC#13	YC#14	YC#15	YC#16
気相最大容量 (mAh/g)	59	48	43	35	40	64	70	67	67	67
気相可逆容量(mAh/g)	16	19	11	19	35	56	56	67	59	60
全容量@ 第10サイクル (mAh/g)	87	97	95	98	106	108	114	109	90	90
高率容量@ 第10サイクル (mAh/g)	71	79	79	81	87	92	97	96	81	85
HRD @第10サイクル	81%	81%	82%	82%	81%	85%	85%	89%	91%	95%
OCV (V)	1.299	1.326	1.317	1.321	1.347	1.356	1.355	1.361	1.367	1.369
ネルンストの式からの 等価PCTプラトー圧力(MPa)	0.17	1.42	0.7	0.96	7.52	15.3	14.2	22.7	36.6	42.8
等価PCT中点脱着圧力 (MPa)	0.08	0.25	0.18	0.21	0.59	0.85	0.81	1.04	1.32	1.43
拡散係数D ( $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	4.1	3.9	4	4.2	5.5	5.6	6.3	6.8	7	7.3
交換電流 $I_0$ (mA/g)	22.3	20.9	22.4	20.2	17.7	14.8	15.2	16.8	16.2	17.3

【 0 0 4 7 】

電気化学的容量の測定

【 0 0 4 8 】

各合金の放電容量が、部分的に予備充電された  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  正極に対し、浸水セル構成において測定された。各サンプル電極が、 $50 \text{ mA/g}$  の一定電流密度において10時間充電され、その後、 $12$  及び  $4 \text{ mA/g}$  での2回の引き出し (pull) に引き続き、

10

20

30

40

50

50 mA / g の電流密度において放電された。すべての容量は、3 サイクルの後に安定化した。第10 回目のサイクルで測定された高率容量 (50 mA / g での放電により得られた)、及び全容量 (3 つの率の容量を一緒に加えることにより得られた) が表9 に記載される。双方の容量は増大し、その後、V 含有量の増大とともに減少した。双方の最大は YC # 13 ( $ZrV_{0.6}Ni_{2.9}$ ) で得られた。上述の例1 (すなわち  $ZrV_xNi_{4.5-x}$ ) と同様に、電気化学的放電容量は、2 次相の相乗効果を通じて気相測定から得られた容量よりも高い。本研究における鑄放しの合金の全電気化学的容量は、純  $Zr_2Ni_7$  合金からの気相において25 かつ2.5 MPa ( $H/M = 0.29$ 、77 mA h / g) で測定されたものよりも高い。したがって、 $Zr_2Ni_7$  相単独では、ここで見られた相対的に高い電気化学的放電容量を説明することができない。 $Zr_2Ni_7$  の容量の何分の一かは、限られた圧力範囲ゆえに、気相において対応不能であった。しかしながら、電気化学的環境において、余分な容量が測定された。この余分な容量は、適用された電圧からの高い等価水素圧力に由来していたと仮定することが論理的である。各サンプルの放電中における50 % 充電状態での開回路電圧 (OCV) も表9 に記載される。再びであるが、例1 の  $ZrV_xNi_{4.5-x}$  合金と同様に、等価気相平衡水素圧力を見積もるべく2 つの方法が用いられた。ネルンストの式 (上記式1) により計算された等価気相プラトー圧力が、表9 の第8 行に記載される。電気化学的システムにおける3 つの合金 (YC # 07、# 09 及び # 10) のプラトー圧力は、PCT 装置において用いられた最高圧力 (1.1 MPa) よりも低い。ここでは、プラトーは観測されなかった。したがって、少なくともこれらの3 つの合金に対し、電気化学的環境は、水素吸蔵プラトー圧力を低減することができるので、結果的に吸蔵容量を増大させる。実験式 (上記式2) を使用して、等価気相中点脱着圧力が、各サンプルのOCV から計算されて表9 の第9 行に記載される。この方法により計算されたほぼすべての圧力は、我々のPCT 装置において使用された最大圧力よりも低い。したがって、双方の方法からの計算は一貫した結果を示す。すなわち、電気化学的環境においては、平衡水素圧力の減少ゆえに高吸蔵容量が得られた。

#### 【0049】

YC # 08 を除き、OCV は、V 含有量の増大に伴い増大した。合金におけるV の添加は、水素占有サイトの増大及び電気陰性度の減少によって水素化物の安定性を増大させるはずである。しかしながら、この場合、V 含有量の増大に伴い等価水素圧力が増大 (水素化物の安定性が減少) した。一つの可能な説明は、V 含有量が増大するにつれて、2 次相の量の減少に由来して相乗効果が減少するからというものである。

#### 【0050】

4 mA / g で測定された放電容量に対する50 mA / g で測定された放電容量の比として定義される各合金の半電池HRD も、第10 回目のサイクルについて表9 に記載される。HRD は、合金中のV 含有量が増大するにつれて増大した。これが興味深いのは、 $AB_2MH$  合金のHRD にとって2 次相が必須であることが知られているからである。現行の研究において、V 含有量が増大するにつれて2 次相の存在比は減少するが、HRD は増大する。 $AB_2$  合金の2 次相と  $Zr_2Ni_7MH$  合金の2 次相との大きな違いは、その存在比及び分布にある。 $AB_2MH$  合金における2 次相 (主に  $Zr_7Ni_{10}$  及び  $Zr_9Ni_{11}$ ) は、存在比が低くかつ細かく分布しているが、これは、バルクにおける水素拡散への抵抗の低下を引き起こす。

#### 【0051】

V 含有量に伴うHRD 増大要因を切り離すべく、バルク拡散係数 (D) 及び表面交換電流 ( $I_0$ ) の双方が測定された。双方のパラメータ測定の詳細は業界で知られており、その値は表29 に記載される。V 含有量の増大に伴いD 値が増大した。これは、HRD の結果と一致する。これらのD 値は、上記例1 の  $ZrV_xNi_{4.5-x}$  合金から得られたものと類似し、 $AB_2$  ( $9.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$ )、 $AB_5$  ( $2.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ )、 $La-A_2B_7$  ( $3.08 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) 及び  $Nd-A_2B_7$  ( $1.14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) のような他のMH 合金システムにおいて測定されたものよりもかなり高い。D 値とは対照的に、 $I_0$  は、V 含有量の増大に伴い減少した。こ

これらのI。値は、 $AB_2$ 、 $A_2B_7$ 及び $AB_5$ MH合金のような他のMH合金よりも低い。表面積及び/又は触媒特性を増大させる代替例による表面反応のさらなる改善を行う必要がある。

#### 【0052】

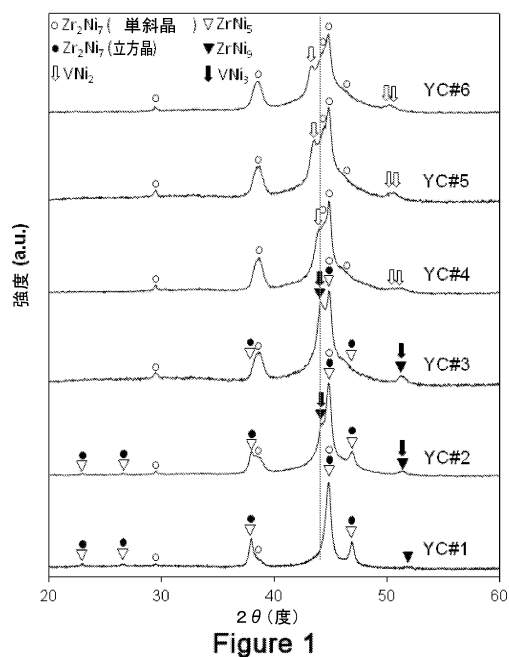
理論に拘束されるのを望むわけではないが、発明者は、本合金の2次相が、電気化学的環境における水素平衡圧力を低減しかつ吸蔵容量を増大させる触媒として作用すると信じている。2次相の存在比が高い合金は一般に、主にバルク拡散によって制御される相対的に低い高率放電性能に苦しめられる。

#### 【0053】

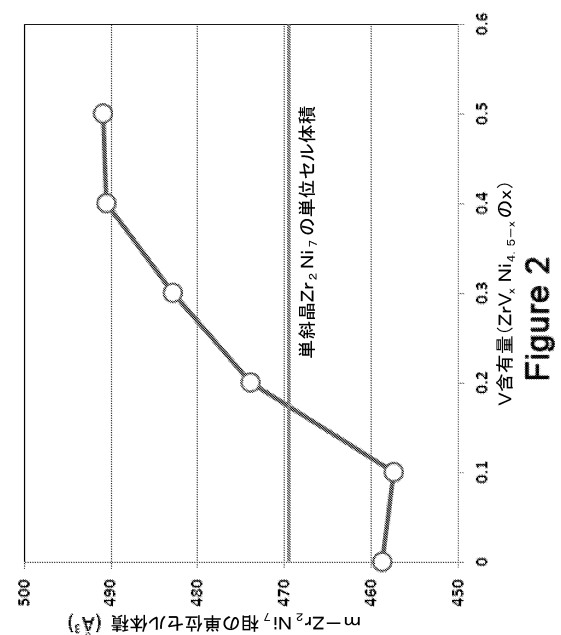
上記は、本発明の好ましい実施形態を説明かつ開示する目的で与えられている。特に合金組成及びその成分に対する変更を含む上記実施形態への修正例及び適用例は、当業者にとって明らかである。これらの変更等は、以下の特許請求の範囲における本発明の範囲又は要旨から逸脱することなく行うことができる。

10

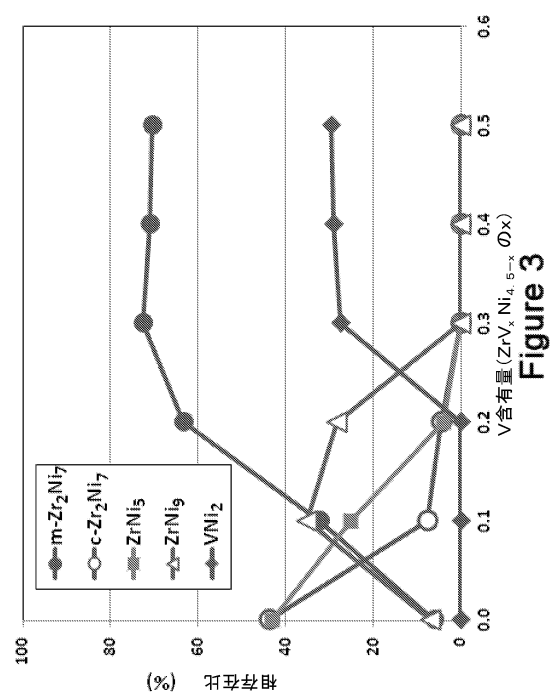
【図1】



【図2】



【 図 3 】



【 図 4 a 】

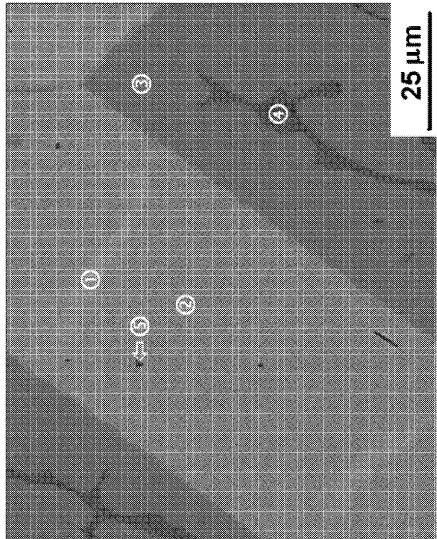


Figure 4a

【 図 4 b 】

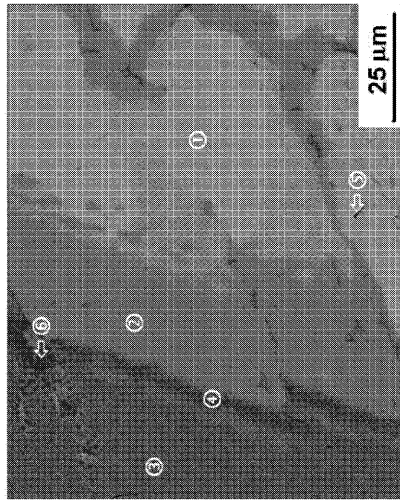


Figure 4b

【 図 4 c 】

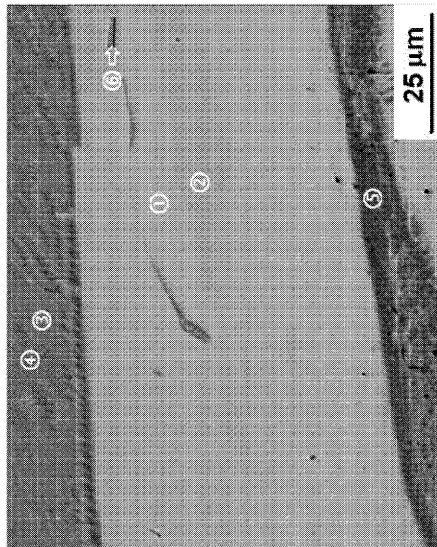
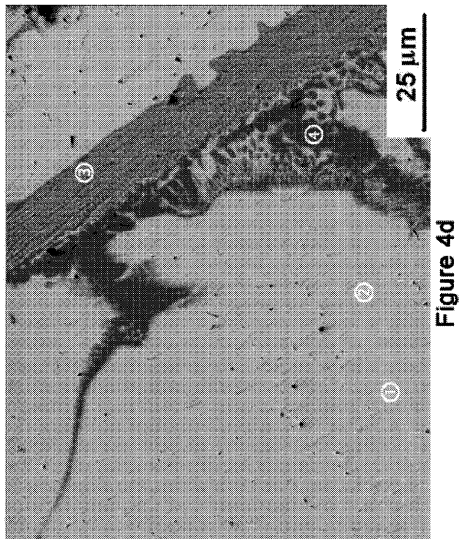
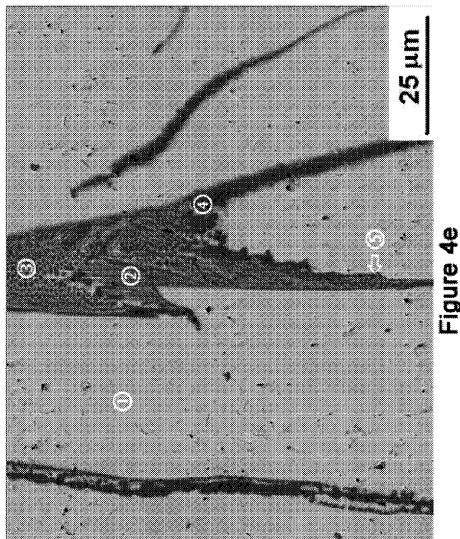


Figure 4c

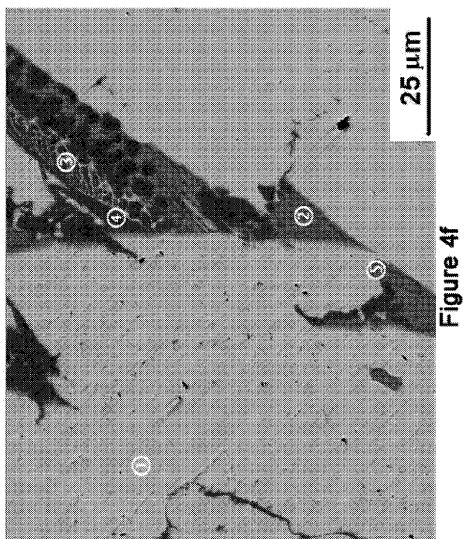
【図 4 d】



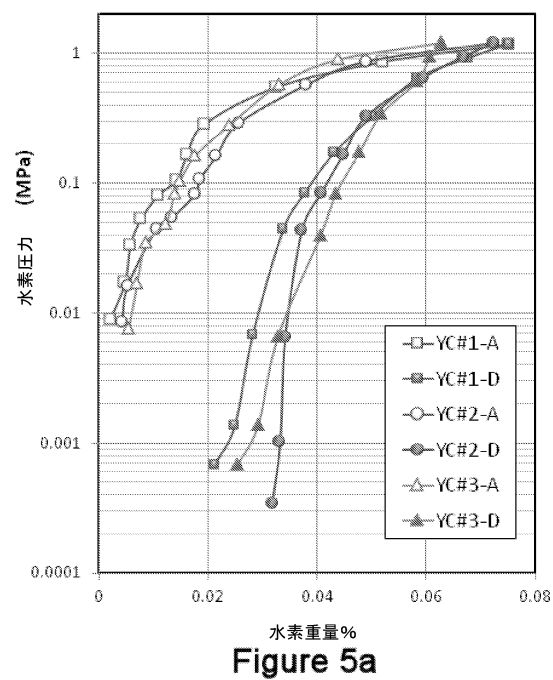
【図 4 e】



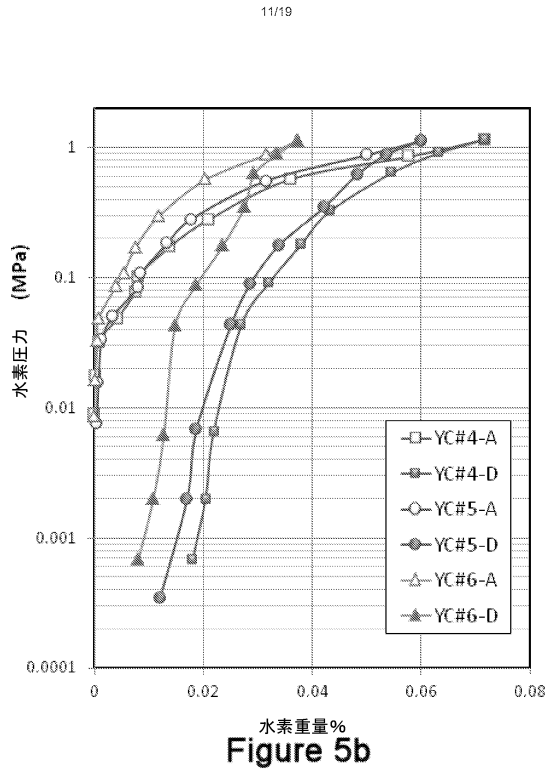
【図 4 f】



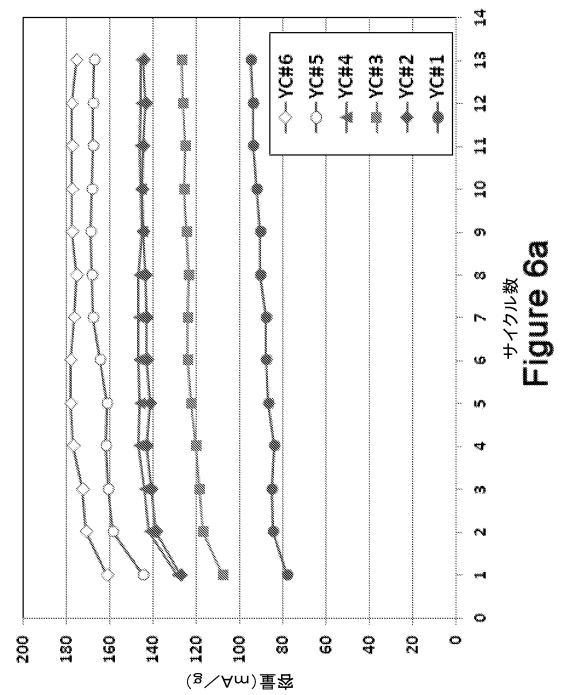
【図 5 a】



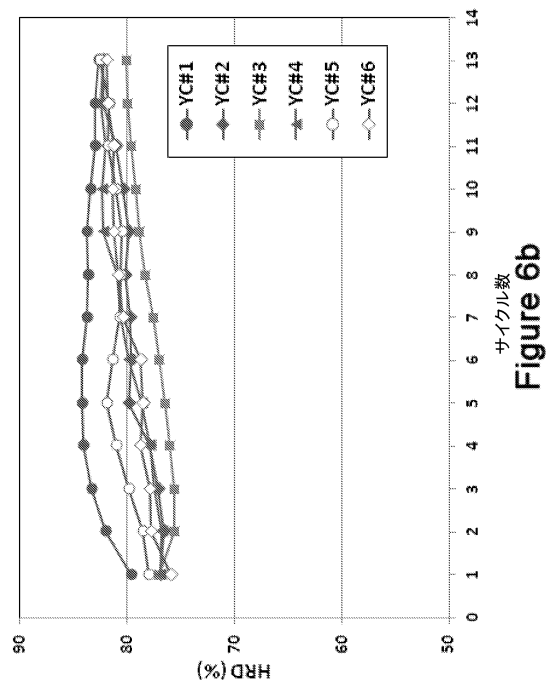
【図 5 b】



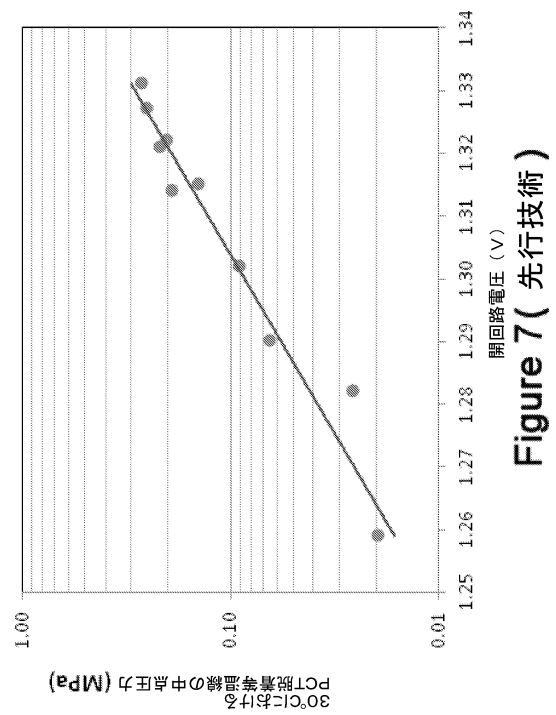
【図 6 a】



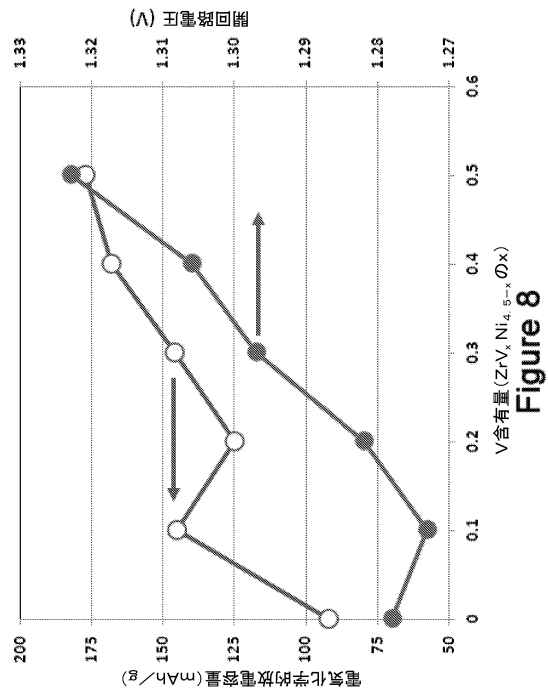
【図 6 b】



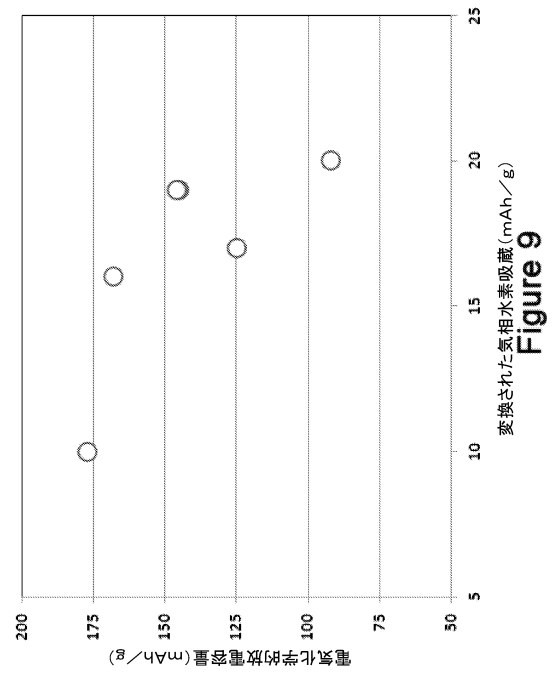
【図 7】



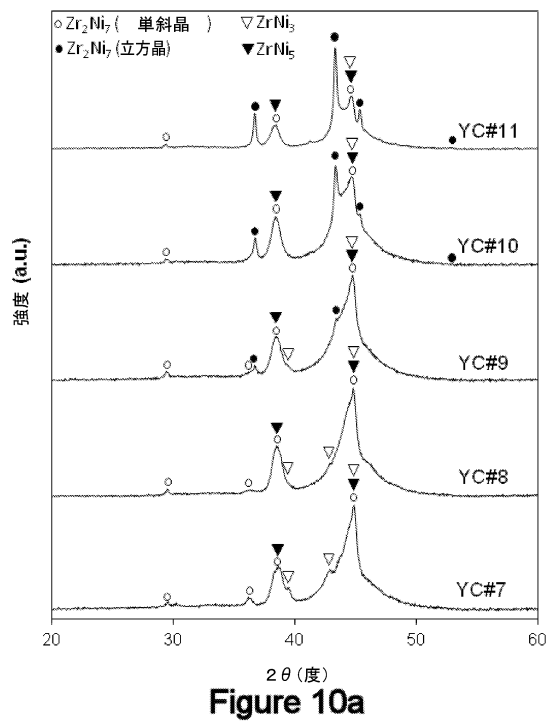
【図 8】



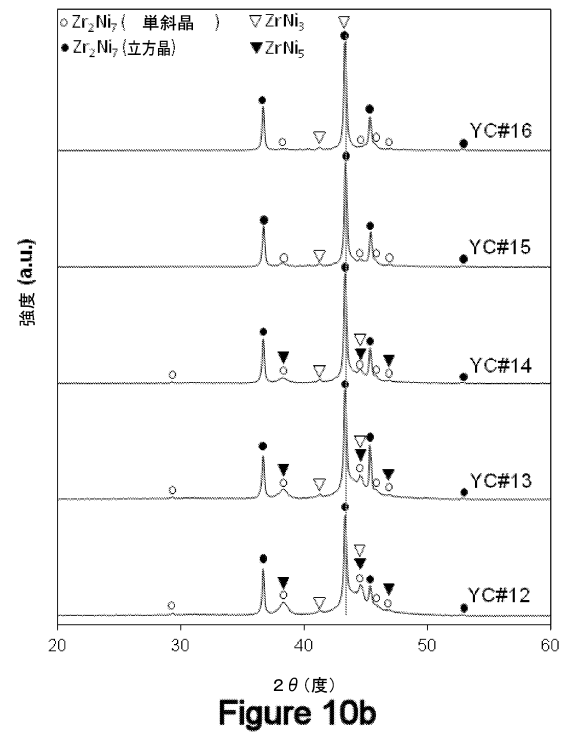
【図 9】



【図 10 a】



【図 10 b】



【図 11】

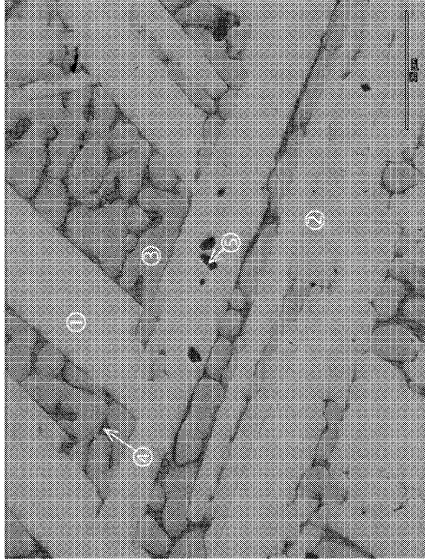


Figure 11



---

フロントページの続き

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ヤング、 クォ - 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 オウチ、 タイハイ

アメリカ合衆国 4 8 3 0 6 ミシガン州 オークランド タウンシップ ブライアーブルック  
レーン 3 7 3 7

(72)発明者 ネイ、 ジーン

アメリカ合衆国 4 8 1 9 5 ミシガン州 サウスゲート ファースト アベニュー エス 1 2  
3 7 3

審査官 川口 由紀子

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 8 7 4 2 2 ( J P , A )

特開平 0 7 - 0 0 3 3 6 5 ( J P , A )

特開平 0 1 - 0 3 5 8 6 3 ( J P , A )

特開平 0 9 - 1 9 9 1 2 1 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 4 1 3 3 0 ( J P , A )

特開 2 0 1 2 - 2 2 7 1 0 6 ( J P , A )

特開 2 0 1 2 - 1 8 8 7 2 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 0 7 6 7 3 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 0 5

H 0 1 M 4 / 3 8