

(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 1

C22C 19/00 (2006.01)
HO1M 4/38 (2006.01)C22C 19/00
HO1M 4/38F
A

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2015-542737 (P2015-542737)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月13日 (2013.11.13)
 (65) 公表番号 特表2015-537119 (P2015-537119A)
 (43) 公表日 平成27年12月24日 (2015.12.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/069797
 (87) 國際公開番号 WO2014/078351
 (87) 國際公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)
 審査請求日 平成28年4月21日 (2016.4.21)
 (31) 優先権主張番号 13/694,299
 (32) 優先日 平成24年11月16日 (2012.11.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 515130924
 ピーエーエスエフ バッテリー マテリア
 ルズーオウォニック
 アメリカ合衆国 48309 ミシガン州
 ロチェスター ヒルズ ウォタービュー
 ドライブ 2983
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (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、 A_3B_3 、 A_2B_7 、 A_5B_5 及び A_9B_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 、 Ni_7 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。

10

【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】

20

前記水素吸蔵合金は、少なくとも1.25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24mA/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】

Ni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、Ni金属水素化物電池に関し、詳しくはその負極に関する。最も詳しく述べる。本発明は、Ni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2MPa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、A₂B、AB、AB₂、AB₃、A₂B₇、AB₅及びAB₉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13/694,299の優先権を主張する。その内容は参考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(Ni/MH)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AB₂合金が、Ni/MH電池の負極に使用される希土類系AB₅金属水素化物(MH)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、AB₂MH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AB₅及びA₂B₇合金よりも高率放電性能(HRD)が低かった。したがって、AB₂MH合金は、ハイブリッド電気自動車のような、超高出力密度(>2000W/kg)が必要なアプリケーションには適していなかった。Ti及びZr系AB₂MH合金の低B/A比の理由は、Ti(水素化物形成熱(H_h=-123.8kJ/molH₂)及びZr(H_h=-162.8kJ/molH₂)の、La(H_h=-209.2kJ/molH₂)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Ni/MHアプリケーションに適した範囲(-30から-45kJ/mol)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。Ti及びZr系MH合金のHRDを増大させるべく、TiNi₉及びZrNi₅のような高B/A比の合金が大きな興味を引いている。TiNi₉の水素吸蔵特性は報告されていないが、報告されたZrNi₅の吸蔵容量は、圧力2.0MPa、10MPa、及び0.9GPaH₂それぞれにおいて、約0.15重量%(ZrNi₅H_{0.57})、0.19重量%(ZrNi₅H_{0.72})、及び0.22重量%(ZrNi₅H_{0.86})だけである。残念ながら、ZrNi₅の単位セルは、大きな水素吸蔵量の収容には小さすぎる。La(Aサイト)及びAl(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、0.0151重量%(Zr_{0.8}La_{0.2}Ni₅H_{0.059})及び0.0013重量%(ZrNi_{4.8}Al_{0.2}H_{0.005})である。追加的なAB₃相を組み入れることにより、共置換ZrNi₅合金は、水素吸蔵容量の実質的な改善を示した(0.34重量%、ZrNi₂Co₃H_{1.31})。しかしながら、この容量は、Ni/MH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。ZrNi₅においてNiを置換するべく使用された他の元素はSb、Bi、Al+Li、In、Sn、In+As、In+Bi、Zn+Te、Cd+Te、及びZnを含んだが、水素吸蔵容量は開示されなかった。

【0004】

30

40

50

バナジウムは、多相無秩序 $A B_2 M H$ 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。 $A B_2 M H$ 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 mAh/g から $Ti_{1.5}Zr_{5.5}V_{2.5}Ni_{7.5}$ の 359 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 (H R D) 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 2 MPa 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 $5 \sim 15$ 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) $0 < x < 0.5$ のときの $Zr(V_xNi_{4.5-x})$ 、及び b) $0 < x < 0.9$ 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、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.3 < x < 0.5$ 、 $0.2 < x < 0.4$ である。また、 x は、 $0.1 < x < 0.2$ 、 $0.3 < x < 0.4$ 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 24 mA/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】 $m-Zr_2Ni_7$ 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 4 a】合金 YC # 1 の SEM 後方散乱電子画像である。

【図 4 b】合金 YC # 2 の SEM 後方散乱電子画像である。

【図 4 c】合金 YC # 3 の SEM 後方散乱電子画像である。

【図 4 d】合金 YC # 4 の SEM 後方散乱電子画像である。

10

20

30

40

50

【図4e】合金Y C # 5のSEM後方散乱電子画像である。

【図4f】合金Y C # 6のSEM後方散乱電子画像である。

【図5a】合金Y C # 1 ~ Y C # 3に対して30において測定されたPCT等温線をプロットする。

【図5b】合金Y C # 4 ~ Y C # 6に対して30において測定されたPCT等温線をプロットする。

【図6a】4mA/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13サイクル中のサイクル数に対してプロットする。

【図6b】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。

【図7】2つのシリーズの先行技術の非化学量論的MH合金(AB₂及びAB₅)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。

【図8】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=268mA 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10a】放射線源としてCu-Kを使用した、合金Y C # 7 ~ Y C # 11に対するXRDパターンのプロットである。

【図10b】放射線源としてCu-Kを使用した、合金Y C # 12 ~ Y C # 16に対するXRDパターンのプロットである。

【図11】サンプルY C # 12の顕微鏡写真であり、サンプルY C # 7 ~ Y C # 16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】

【0012】

本発明者は、電気化学的水素吸蔵容量が、圧力2Mpa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5~15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、A₂B、AB、AB₂、AB₃、A₂B₇、AB₅及びAB₉からなる合金群から選択された任意の合金である。

【0013】

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。

【0014】

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(HRD)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あ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とによって算出される。

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、ZrNi₅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、ZrNi₅及び立方晶Zr₂Ni₇から单斜晶Zr₂Ni₇、ZrNi₅及びZrNi₉へと進化し、その後最終的に、V含有量のみが増大した单斜晶Zr₂Ni₇へと進化する。単数又は複数の2次相は、单斜晶Zr₂Ni₇及びZrNi₉から立方晶Zr₂Ni₇及びVNi₃へと進化し、その後VNi₂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5~15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 $6.06 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。これは、現在使用されているAB₅合金($2.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)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AB₅合金よりも低いが、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ての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、Varian 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 H₂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、300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ZrNi₅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。

10

20

30

40

50

【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 _{4.5}	355.34
	ICP	18.2	81.8	0			
YC#2	設計	18.2	80	1.8	4.5	ZrV _{0.1} Ni _{4.4}	354.57
	ICP	18.2	80	1.8			
YC#3	設計	18.2	78.2	3.6	4.5	ZrV _{0.2} Ni _{4.3}	353.79
	ICP	17.8	78.5	3.7			
YC#4	設計	18.2	76.4	5.4	4.5	ZrV _{0.3} Ni _{4.2}	353.02
	ICP	18	76.5	5.4			
YC#5	設計	18.2	74.6	7.3	4.5	ZrV _{0.4} Ni _{4.1}	352.24
	ICP	17.9	74.7	7.4			
YC#6	設計	18.2	72.7	9.1	4.5	ZrV _{0.5} Ni _{4.0}	351.47
	ICP	18.1	72.9	9			

【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)_{4.5}という形式の式及び対応する式量も表1に含まれる。

【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パターンのプロットである。縦線は、ZrNi₉及びVNi₂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Zr₂Ni₇(m-Zr₂Ni₇)（参照記号：白丸）、立方晶Zr₂Ni₇(c-Zr₂Ni₇)（参照記号：黒丸）、立方晶ZrNi₅（参照記号：白逆三角）、立方晶ZrNi₉（参照記号：黒逆三角）、及び斜方晶VNi₂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Zr₂Ni₇の安定構造は、格子定数a = 4.698、b = 8.235、c = 12.193、b = 95.83°及び単位セル体積 = 469.3³の単斜晶である。第2構造すなわちZr₂Ni₇の準安定構造は、格子定数a = 6.68の立方晶である。斜方晶Zr₂Ni₇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。Hf₂Co₇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ZrNi₅立方晶構造はA₂B₆型である。報告されているその格子定数は、約6.701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ZrNi₉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TiNi₉が、格子定数a = 3.56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MoPt₂構造を有する斜方晶VNi₂相は、ピークがZrNi₅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、VNi₃（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ZrNi₉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。

【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-Z ₂ Ni ₇ , a (Å)	4.651	4.668	4.711	4.748	4.751	4.747
m-Z ₂ Ni ₇ , b (Å)	8.233	8.245	8.366	8.406	8.442	8.406
m-Z ₂ Ni ₇ , c (Å)	12.003	11.902	12.042	12.113	12.25	12.331
m-Z ₂ Ni ₇ , b (°)	93.39	92.93	92.98	92.65	93.11	93.89
m-Z ₂ Ni ₇ , Vol. (Å ³)	458.8	457.5	474	482.9	490.6	490.9
c-Z ₂ Ni ₇ , a (Å)	6.701	6.701	6.703			
ZrNi ₅ , a (Å)	6.72	6.728	6.738			
ZrNi ₉ , a (Å)	3.527	3.55	3.555			
VNi ₂ , a (Å)				2.562	2.602	2.614
VNi ₂ , b (Å)				7.505	7.6	7.666
VNi ₂ , c (Å)				3.468	3.433	3.399
VNi ₂ , Vol. (Å ³)				66.68	67.89	68.11
m-Z ₂ Ni ₇ %	6.2	32.3	63.2	72.6	71.1	70.4
c-Z ₂ Ni ₇ %	43.9	7.6	4.5	0	0	0
ZrNi ₅ %	43	25	4	0	0	0
ZrNi ₉ /VNi ₃ %	6.9	35.1	28.3	0	0	0
VNi ₂ %	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-Z₂Ni₇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-Z₂Ni₇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-Z₂Ni₇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AB₂MH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、焼きなまし後の純单斜晶Z₂Ni₇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-Z₂Ni₇相の単位セル体積は、純Z₂Ni₇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。ZrNi₅、ZrNi₉及びVNi₂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】

Jade9(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-Z₂Ni₇(記号:白丸)及びZrNi₅(記号:黒四角)からなり、m-Z₂Ni₇(記号:黒丸)及びZrNi₉(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-Z₂Ni₇/ZrNi₅/ZrNi₉にシフトし、その後m-Z₂Ni₇のみにシフトする。2次相は最初にc-Z₂Ni₇に変化し、その後VNi₂(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-Z₂Ni₇及び30%のVNi₂において極めて類似する。

10

20

30

40

50

【0025】

SEM / EDS 解析

【0026】

このシリーズの合金に対する微細構造が SEM を使用して研究され、6つの合金 (YC # 1 ~ YC # 6) の後方散乱電子画像 (BEI) がそれぞれ、図 4 a ~ 4 f に提示される。サンプルは、エポキシプロック上に取り付けられかつ研磨され、SEM 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、EDS 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 ₂ Ni ₇
	図4a-2	22.8	77.2		3.39	3.39	c-Zr ₂ Ni ₇
	図4a-3	17.3	82.7		4.78	4.78	ZrNi5
	図4a-4	10.4	89.6		8.62	8.62	ZrNi9
	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 ₂ Ni ₇
	図4b-2	17.1	82.4	0.5	4.85	4.68	ZrNi5
	図4b-3	10	83.1	6.9	9	4.92	ZrNi9-I
	図4b-4	4.5	85.2	10.3	21.2	5.76	ZrNi9-II
	図4b-5	36.5	63.2	0.3	1.74	1.72	Zr ₃ Ni5
	図4b-6	1.5	83.8	14.8	65.7	5.14	VNi3
YC#3	図4c-1	22.4	77	0.6	3.46	3.35	m-Zr ₂ Ni ₇
	図4c-2	22.2	77.3	0.5	3.5	3.41	c-Zr ₂ Ni ₇
	図4c-3	10.7	79.5	9.8	8.35	3.88	ZrNi9-I
	図4c-4	12.1	78.7	9.2	7.26	3.69	ZrNi9-I
	図4c-5	0.7	82.2	17.1	141	4.62	VNi3
	図4c-6	41.6	57.6	0.8	1.4	1.36	Zr ₇ Ni ₁₀
YC#4	図4d-1	22.1	77.2	0.7	3.52	3.39	m-Zr ₂ Ni ₇
	図4d-2	22.1	76.9	0.8	3.52	3.36	c-Zr ₂ Ni ₇
	図4d-3	7.1	75.4	17.4	13.1	3.08	VNi2/ Zr ₂ Ni ₇ mix
	図4d-4	0.5	70.3	29.2	199	2.37	VNi2
YC#5	図4e-1	22.4	76.4	1.1	3.46	3.25	Zr ₂ Ni ₇
	図4e-2	6.7	70.5	22.8	13.9	2.39	VNi2/ Zr ₂ Ni ₇ mix
	図4e-3	11.2	70.4	18.4	7.93	2.38	VNi2/ Zr ₂ Ni ₇ mix
	図4e-4	0.6	68.2	31.2	165	2.14	VNi2
	図4e-5	77.6	16.6	5.9	0.29	0.2	ZrO ₂
YC#6	図4f-1	22.6	75.7	1.6	3.42	3.13	Zr ₂ Ni ₇
	図4f-2	7.2	55.4	37.4	12.9	1.24	VNi2/ Zr ₂ Ni ₇ mix
	図4f-3	12	68.8	19.1	7.33	2.21	VNi2/ Zr ₂ Ni ₇ mix
	図4f-4	0.7	62.1	37.2	141	1.64	VNi2
	図4f-5	94.4	4.8	0.8	0.06	0.05	ZrO ₂

(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 YC # 1 合金において、主相は、Zr₂Ni₇ (図 4 a - 2) 及び ZrNi₅ (図 4 a - 3) として識別される。Zr₂Ni₇ 相の中に埋め込まれかつ Zr₂Ni₇ (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。XRD 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 Zr₂Ni₇ 相が c - Zr₂Ni₇ である m - Zr₂Ni₇ 相と信じられている。液滴形状の ZrNi₉ の 2 次相を、ZrNi₅ 主相の中に見出

10

20

30

40

50

すことができる一方(図4a-4)、c-Zr₂Ni₇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4a-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、Zr₂Ni₇(図4b-1)、ZrNi₅(図4b-2)及びZrNi₉(図4b-3)である。Zr₂Ni₇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Zr₂Ni₇相の大半は、暗い領域がc-Zr₂Ni₇相であるm-Zr₂Ni₇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4b-4)は、ZrNi₅相とZrNi₉相との間に配置される。この相は、Ni含有量が主ZrNi₉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ZrNi₉-II相として指定される。鋭利な針状の含有物が、Zr₂Ni₇マトリクスの中に見出されている(図4b-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Zr₃Ni₅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4b-6)を有するので、化学量論に従って、XRD回折パターンがTiNi₉に極めて近いVNi₃相として割り当られる。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-Zr₂Ni₇に由来する(図4c-1)。わずかに暗い領域(図4c-2)、及びマトリックスに埋め込まれた鋭利な結晶(図4c-6)はそれぞれ、c-Zr₂Ni₇相及びZr₇Ni₁₀相に由来する。2次相は主に、ZrNi₉(図4c-3及び4c-4)及びVNi₃(図4c-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Zr₂Ni₇、2次相としてのVNi₂、及び偶発的なZrO₂含有物である。Zr₂Ni₇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、VNi₂相におけるV含有量は、合金YC#4、5及び6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5a～5bに示される。これらの図は、合金YC#1～YC#3(5a)及びYC#4～YC#6(5b)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。1.1MPa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% = 268mA·h/g)とともに、表4に記載される。

【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 : 20kJ/molH₂ [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、2.5及び 2.5 MPa において純 Zr_2Ni_7 合金から測定された容量(0.29H/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、1.2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 ² /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

YC # 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。PCT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、2.5及び2.5 MPaにおける純Zr₂Ni₇合金からの測定値(H / M = 0.29)よりも高い。したがって、Zr₂Ni₇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。Zr₂Ni₇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(2.9 mV差 = H₂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、LaNi₅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。

$$E_{\text{等価}} (\text{MH} \text{対} \text{HgO} / \text{Hg}) = -0.9324 - 0.0291 \log P_{\text{H}_2} \text{ ボルト} \quad (1)$$

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AB₂合金及びAB₅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との実験的関係(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(AB₂及びAB₅)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。当該曲線の良好な線形フィッティング(R² = 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。

【0031】

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含有量が増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-Zr₂Ni₇相の単位セル体積の収縮に関連し得る。Niを置換するVの量が増大すると、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AB₂MH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=268mA h/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。

10

20

【0032】

4mA/gで測定された放電容量に対する50mA/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6b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AB₂合金及びAB₅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。

30

【0033】

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_o)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、AB₂(9.7×10⁻¹¹cm²/s)、AB₅(2.55×10⁻¹⁰cm²/s)、La-Al₂B₇(3.08×10⁻¹⁰cm²/s)及びNd-Al₂B₇(1.14×10⁻¹⁰cm²/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AB₅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_oは、V不存在YC#1合金よりも高く、かつ、その値は、AB₂合金(32.1mA/g)に近いがAB₅(43.2mA/g)及びLa-Al₂B₇(41.0mA/g)より低い。合金式中のNi含有量が高いと、Zr(V,Ni)_{4.5}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AB₂及びAB₅MH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_o値から判断すると、本研究における合金システムのHRD(50mA/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。

40

【0034】

さらなる試験

【0035】

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

50

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 ₂ Ni ₇ %	0.33	0.6	0.49
c-Zr ₂ Ni ₇ %	0.24	0.73	0.28
Zr ₂ Ni ₇ -total	0.28	0.23	0.56
ZrNi ₅	0.35	0.61	0.48
ZrNi ₉ +VNi ₃	0.23	0.09	0.56
VNi ₂	0.34	0.61	0.82
ZrNi ₉ +VNi ₃ +VNi ₂	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、プラトート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、プラトート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 - Zr₂Ni₇ 相の双方、ZrNi₅ 相及び VNi₂ 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 VNi₂ 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、ひいてはプラトート圧力及び 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 に対応するということである。これは、PCT プラトート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_xNi_{3.5-x}

【0038】

一シリーズの ZrV_xNi_{3.5-x} ($x = 0.0 \sim 0.9$) 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 Zr₂Ni₇ 相は単斜晶から立方晶構造へとシフトし、ZrNi₃ 及び ZrNi₅ 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

10

20

30

40

50

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)がアーケ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	$ZrNi3.5$	296.3
YC#8	22	75.8	2.2	3.5	$ZrV0.1Ni3.4$	295.6
YC#9	22	73.6	4.4	3.5	$ZrV0.2Ni3.3$	294.8
YC#10	22	71.4	6.6	3.5	$ZrV0.3Ni3.2$	294
YC#11	22	69.2	8.8	3.5	$ZrV0.4Ni3.1$	293.3
YC#12	22	67	11	3.5	$ZrV0.5Ni3.0$	292.5
YC#13	22	64.8	13.2	3.5	$ZrV0.6Ni2.9$	291.7
YC#14	22	62.6	15.4	3.5	$ZrV0.7Ni2.8$	291
YC#15	22	60.4	17.6	3.5	$ZrV0.8Ni2.7$	290.2
YC#16	22	58.2	19.8	3.5	$ZrV0.9Ni2.6$	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-Zr₂Ni₇、記号：白丸)、立方晶 Zr_2Ni_7 (c-Zr₂Ni₇、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=469.3³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-Zr₂Ni₇からc-Zr₂Ni₇へとシフトし、 $ZrNi_3$ 及び $ZrNi_5$ の2次相の量は減少し、c-Zr₂Ni₇相の単位セル体積は相対的に一定のままであり、m-Zr₂Ni₇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 $\text{ZrV}_x\text{Ni}_{3.5-x}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
c-Zr ₂ Ni ₇ , a (Å)	-	-	6.9256	6.9235	6.9245	6.9261	6.925	6.9284	6.9237	6.929
m-Zr ₂ Ni ₇ , a (Å)	4.6139	4.6355	4.6398	4.6582	4.6875	4.6946	4.6973	4.6989	4.714	4.9173
m-Zr ₂ Ni ₇ , b (Å)	8.2044	8.2204	8.2711	8.2674	8.278	8.301	8.2989	8.2829	8.1193	
m-Zr ₂ Ni ₇ , c (Å)	12.1188	12.1312	12.1347	12.3275	12.3857	12.377	12.3877	12.3998	12.4114	12.4122
m-Zr ₂ Ni ₇ , b (°)	93.91	94.21	94.3	94.5	94.27	94.23	94.32	94.3	94.08	93.58
m-Zr ₂ Ni ₇ , Vol. (Å ³)	457.7	460.1	461.5	473.5	478.7	479.7	481.7	482.2	483.4	494.6
ZrNi ₃ , a (Å)	5.2879	5.3142	5.3187	5.4099	5.4551	5.4688	5.4754	5.4766	5.4725	5.5145
ZrNi ₃ , c (Å)	4.3517	4.3606	4.3804	4.4369	4.5241	4.5336	4.5315	4.53636	4.3867	4.3755
ZrNi ₃ , a (Å)	6.6418	6.65	6.6671	6.7438	6.8496	6.8613	6.7609	6.866	-	-
c-Zr ₂ Ni ₇ %	-	-	6.4	26.4	52.9	67.6	76.4	84.3	89	93.8
m-Zr ₂ Ni ₇ %	77.1	75.3	73.2	54.7	36.1	26.2	15.6	14.2	10.5	5.6
ZrNi ₃ %	17.7	17.6	16.9	12.5	7.3	3.4	5.2	0.7	0.5	0.6
ZrNi ₅ %	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。Zr₂Ni₇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(

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。鋳放しの合金と焼きなましされた合金との動力学上の違いは、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。1.5MPa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	81	87	92	97	96	81	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
ネルソンストの式からの 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 cm ² /s)	4.1	3.9	4	4.2	5.5	5.6	6.3	6.8	7	7.3
交換電流I _o (mA/g)	22.3	20.9	22.4	20.2	17.7	14.8	15.2	16.8	16.2	17.3

【0047】

電気化学的容量の測定

【0048】

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。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。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Y C # 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。本研究における鋳放しの合金の全電気化学的容量は、純Zr₂Ni₇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、Zr₂Ni₇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。Zr₂Ni₇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ワー圧力が、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（Y C # 07, # 09 及び # 10）のプラトーワー圧力は、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、プラトーワ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、水素吸蔵プラトーワー圧力を低減することができるため、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】

Y C # 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、AB₂MH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。AB₂合金の2次相とZr₂Ni₇MH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。AB₂MH合金における2次相（主にZr₇Ni₁₀及びZr₉Ni₁₁）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(I₀)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、AB₂(9.7 × 10⁻¹¹ cm² / s)、AB₅(2.55 × 10⁻¹⁰ cm² / s)、La-A₂B₇(3.08 × 10⁻¹⁰ cm² / s)及びNd-A₂B₇(1.14 × 10⁻¹⁰ cm² / 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、I₀は、V含有量の増大に伴い減少した。こ

これらのI₀値は、AB₂、A₂B₇及びAB₅MH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】

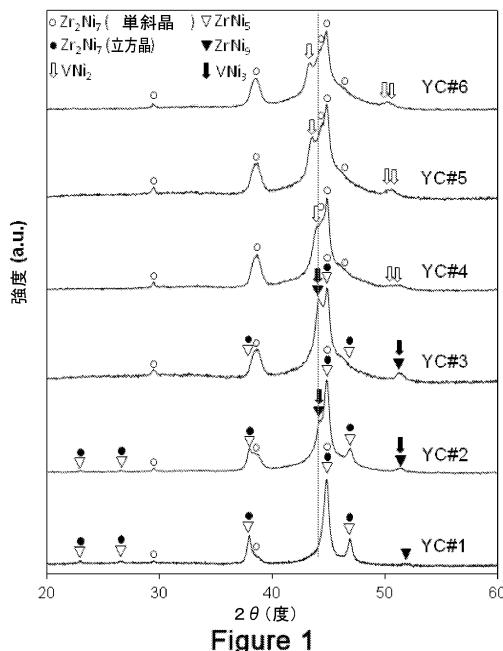
理論に拘束されるのを望むわけではないが、発明者は、本合金の2次相が、電気化学的環境における水素平衡圧力を低減しつつ吸蔵容量を増大させる触媒として作用すると信じている。2次相の存在比が高い合金は一般に、主にバルク拡散によって制御される相対的に低い高率放電性能に苦しめられる。

【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】

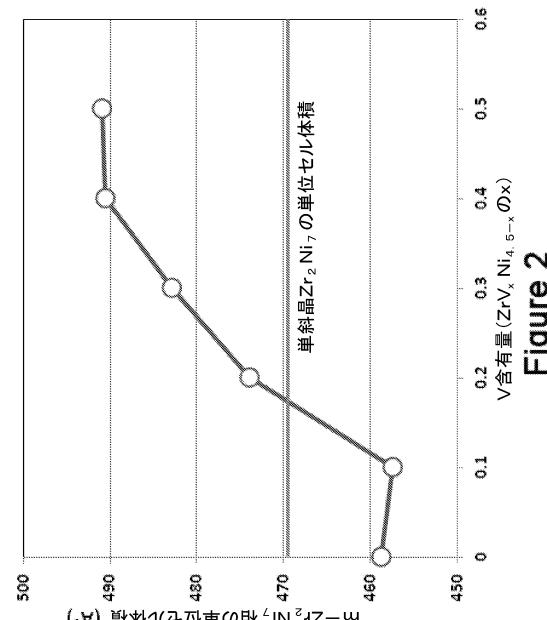


Figure 2

【図3】

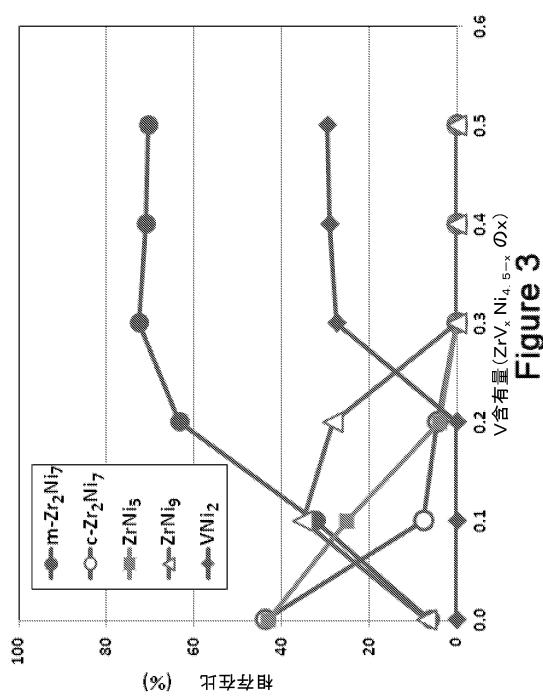


Figure 3

【図4 a】

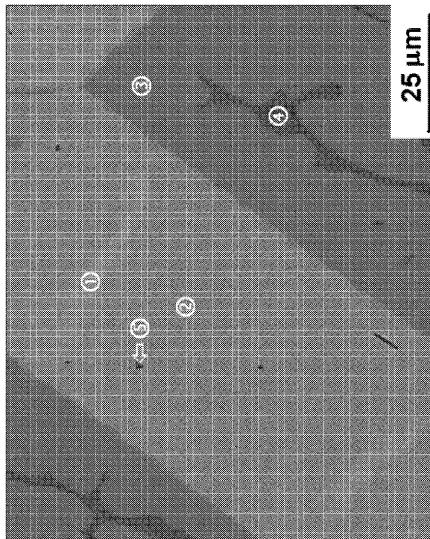


Figure 4a

【図4 b】

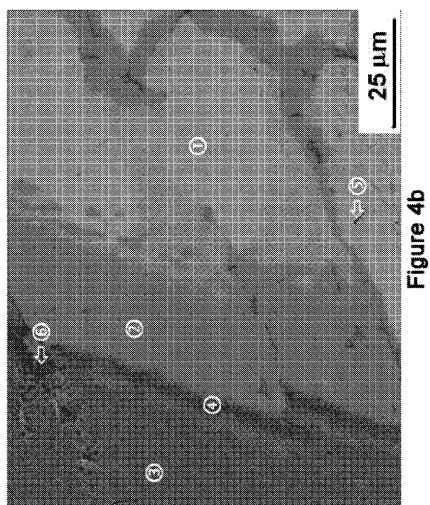


Figure 4b

【図4 c】

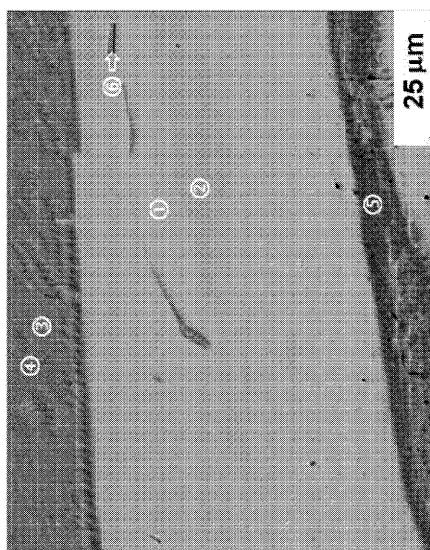


Figure 4c

【図4d】

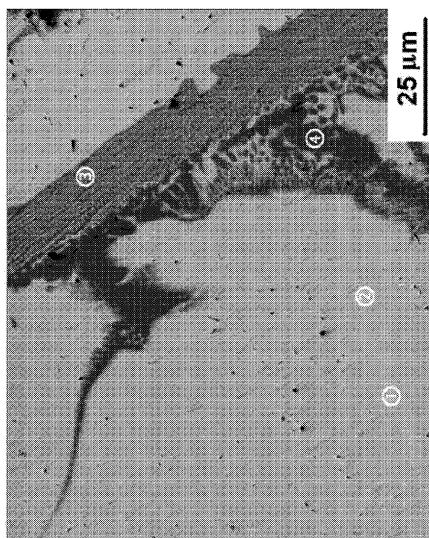


Figure 4d

【図4e】

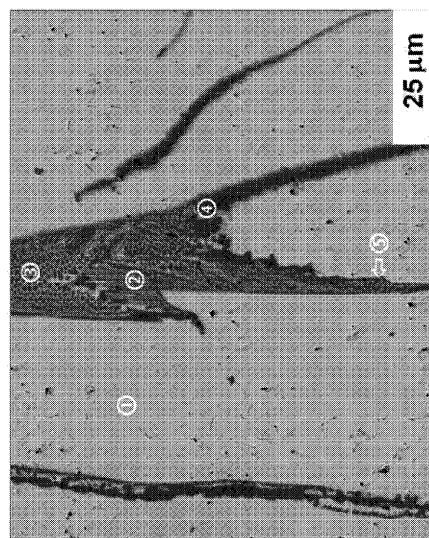


Figure 4e

【図4f】

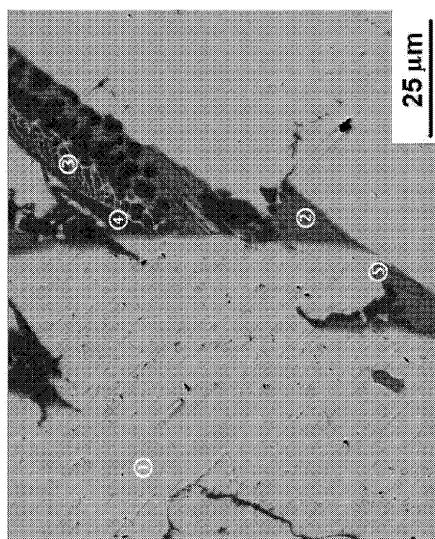


Figure 4f

【図5a】

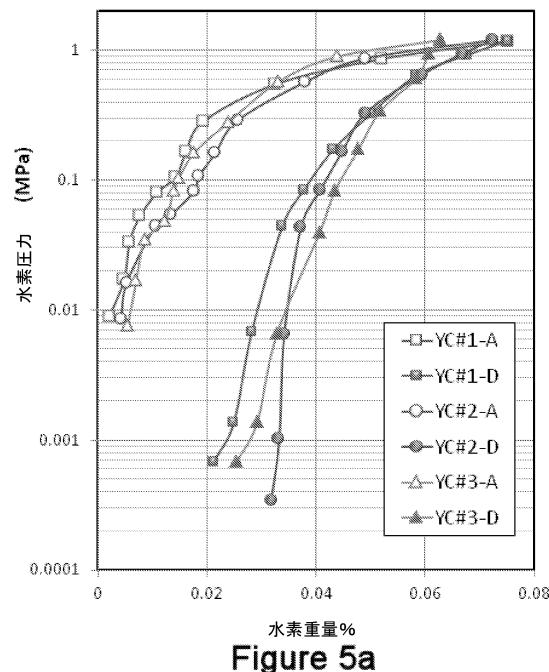
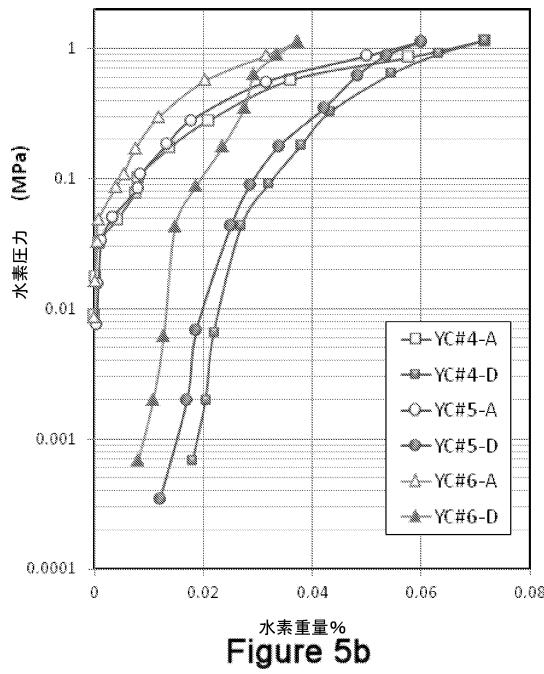


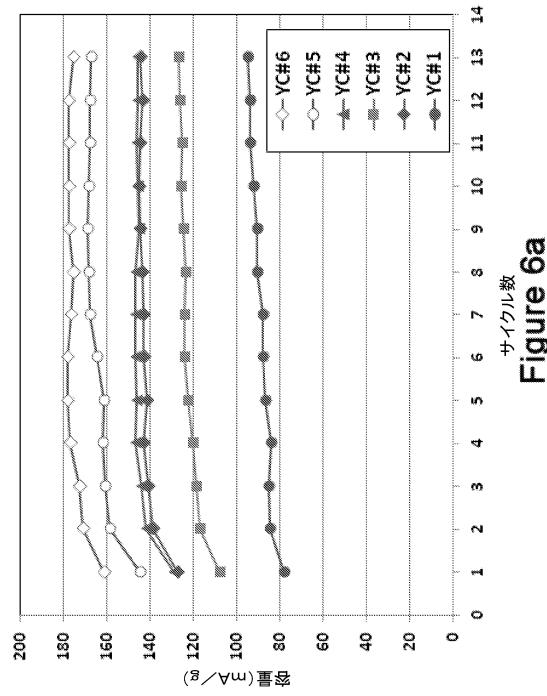
Figure 5a

【図 5 b】

11/19

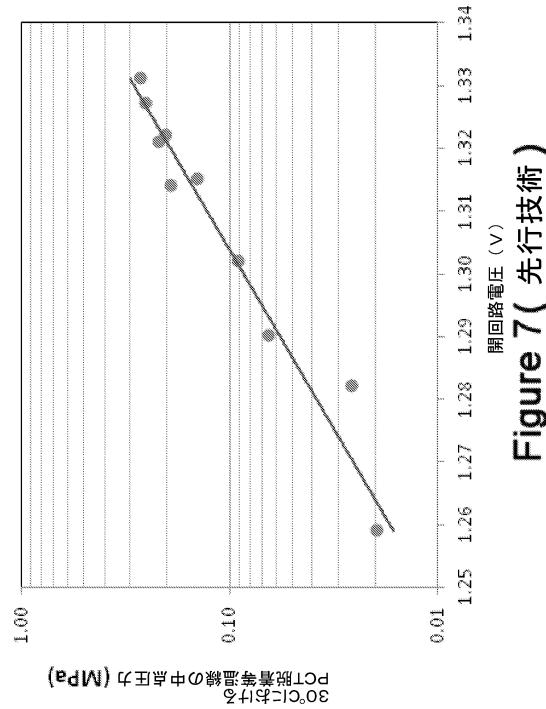
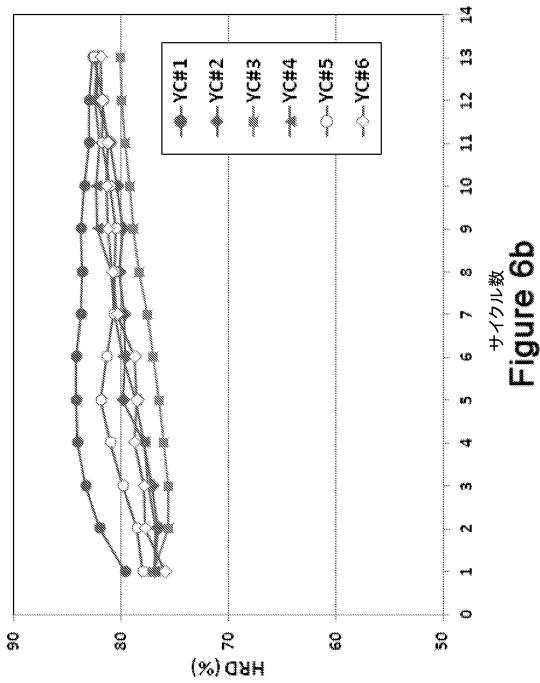


【図 6 a】

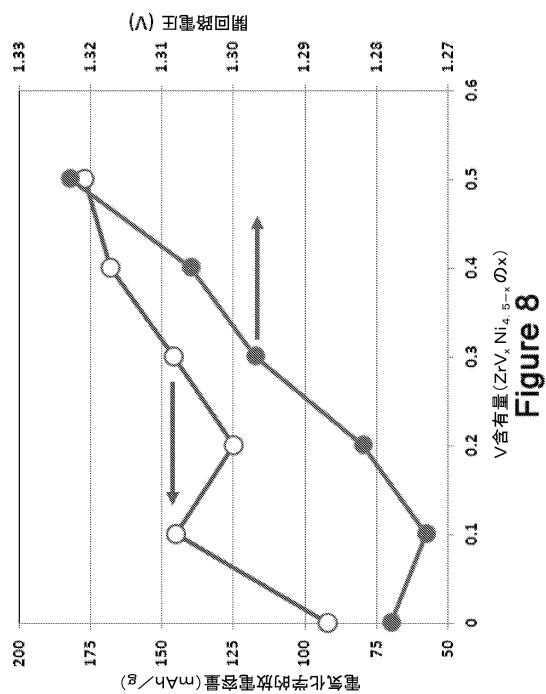


【図 6 b】

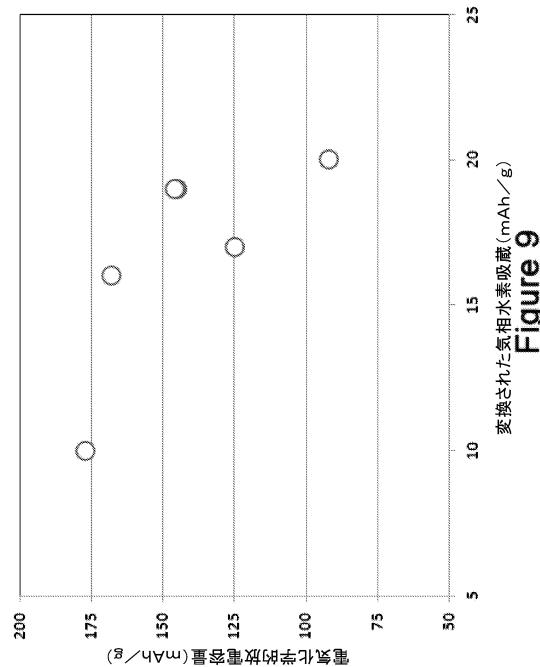
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10 a】

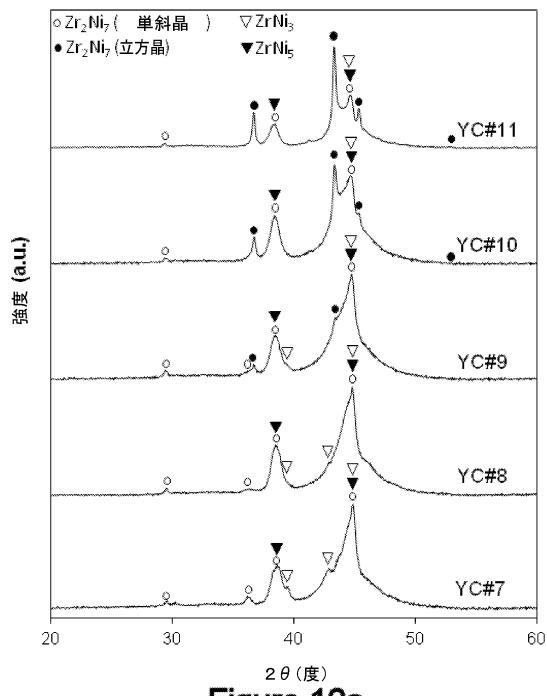


Figure 10a

【図 10 b】

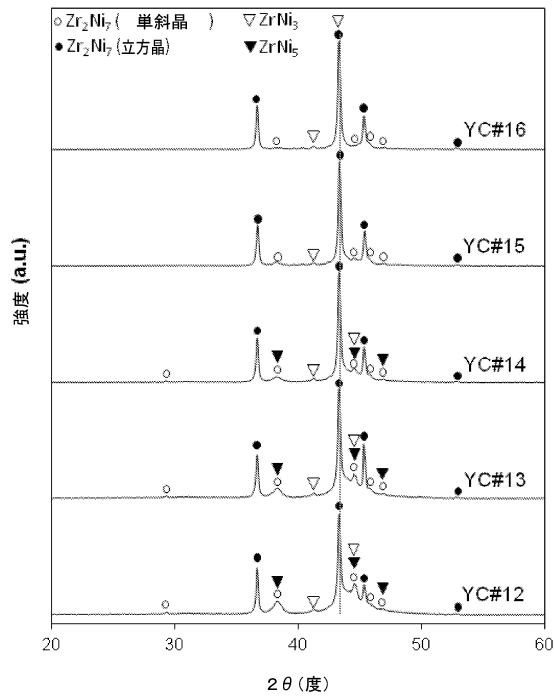


Figure 10b

【図 11】

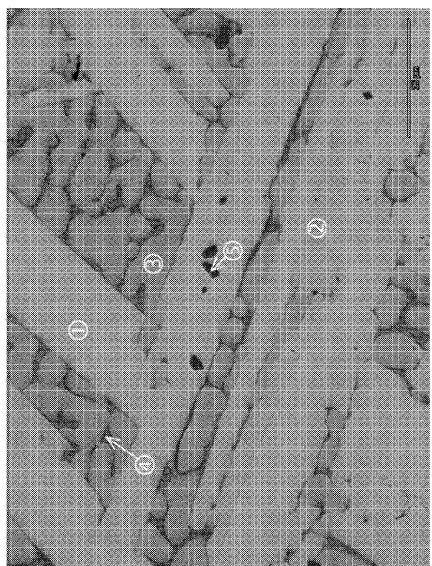


Figure 11

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、 クオ - シヨン

アメリカ合衆国 48085 ミシガン州 トロイ モアヘッド ドライブ 4131

(72)発明者 オウチ、 タイハイ

アメリカ合衆国 48306 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 3737

(72)発明者 ネイ、 ジーン

アメリカ合衆国 48195 ミシガン州 サウスゲート ファースト アベニュー エス 12
373

審査官 川口 由紀子

(56)参考文献 特開平05-287422(JP, A)

特開平07-003365(JP, A)

特開平01-035863(JP, A)

特開平09-199121(JP, A)

特表2002-541330(JP, A)

特開2012-227106(JP, A)

特開2012-188728(JP, A)

特開2001-076730(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00 - 19/05

H01M 4/38