

氏名	つかはら まこと 塚原 誠
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成 10年 3月 13日
学位授与の根拠法規	学位規則 第4条 第2項
最終学歴	昭和57年 3月 名古屋大学 理学部 物理学科 卒業
学位論文題目	マイクロ集電機能を備えた 電極用バナジウム固溶体型水素吸蔵合金
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 平賀 賢二 東北大学 教授 花田 修治

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

Ni-MH電池用水素吸蔵合金として、これまで $AB_5$ 型合金が使用されているが、より高容量な水素吸蔵合金が望まれている。非常に大きな水素容量を持つバナジウム基Ni-MH電池用水素吸蔵合金が開発できれば、高容量合金が実現できると考えられる。しかし、従来のバナジウム基合金には集電能力がなく二次電池として機能しない。本研究の目的は、バナジウムの優れた基本特性を活かしたNi-MH二次電池用水素吸蔵合金を開発し、その電極特性を制御する指針を得ることである。

### 第2章 実験方法

試料は、非消耗型アーク溶解炉で溶製し、組織観察、結晶解析、圧力-組成等温線 ( $PCT$ 曲線) 測定、電極特性の評価を行った。

### 第3章 V-rich V-Ti-Ni 3元系合金における出現相と水素吸蔵特性

V-rich V-Ti-Ni系合金において出現する相と水素吸蔵特性を調べた。バナジウム高組成合金は、広い組成域で (V,  $\beta$ Ti)固溶体 ( $\beta$ 相) が主相であり、大きな最大水素濃度を示した。バナジウムにチタンが40 at%以上固溶する場合、 $PCT$ 曲線のプラトーがほとんど観察できないが、V-25at%Ti合金では良好なプラトーが観察された。また、V-25at%Ti合金に6 at%以上のニッケルを添加するとTiNi相 ( $\delta$ 相) が析出した。

### 第4章 V-25at%Ti合金へのNi添加による組織と水素吸蔵特性および電極特性の影響

第3章の結果から、V-25at%Ti合金にニッケルを添加し、組織形態と水素吸蔵特性や電極特性の関係を調べた。V-25at%Ti合金は $\beta$ 単相だったが、これに6 at%以上のニッケルを添加すると、図1のように黒く見える $\beta$ 相粒界に明るく見える $\delta$ 相が析出した。ニッケル濃度の増加に伴い $\delta$ 相の体積比が増加し、11 at%以上で $\delta$ 相が3次元網目構造を呈するようになった。V-25at%Ti合金にニッケルを添加した場合、ニッケル濃度の増加と共に最大水素濃度は減少した。これは高水素吸蔵相の $\beta$ 相の体積比が、ニッケル濃度の増加と共に減少するためである。

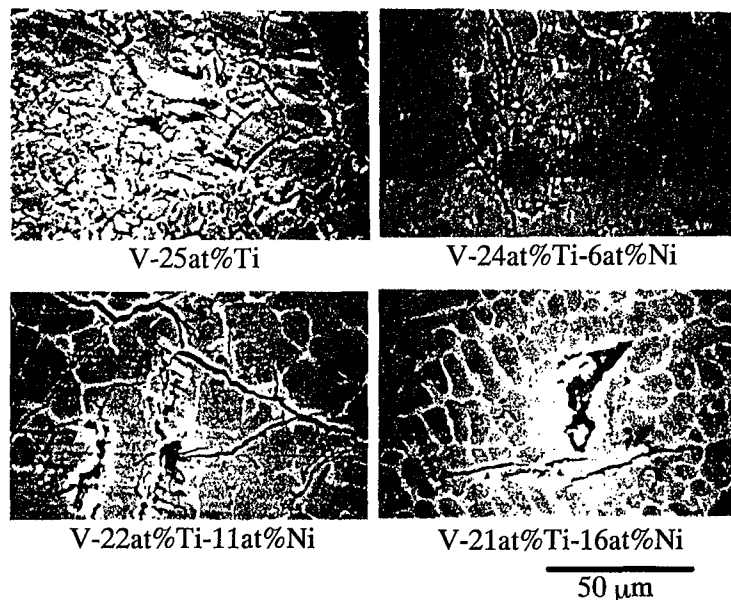


図1 V-25at%Ti合金へのニッケルを添加した場合の組織形態

放電容量はニッケルが12 at% (V-22at%Ti-12at%Ni合金) で最大 ( $420 \text{ Ah kg}^{-1}$ ) になった。また、ニッケル濃度の増加に伴い、最大水素濃度は減少するが、高率放電に対する放電容量は大きく (高率放電性がよく) なった。これは優れた電極活性を持つ $\delta$ 相の体積比が増し、合金の電極活性が高くなったためと考えられる。

この結果から、V-22at%Ti-12at%Ni合金に着目し、電極としての劣化機構、熱処理の影響を調べた。V-22at%Ti-12at%Ni合金電極で充放電を繰り返すと、最初の数サイクルで活性化が完了し良好な活性化特性を示したが、耐久性は乏しく77サイクルで放電容量は0になった。早い劣化の原因は、 $\delta$ 相のバナジウムとチタンが溶出し $\delta$ 相が分解したことであった。

V-22at%Ti-12at%Ni合金を1073 K以上で熱処理すると、 $\beta$ 相の体積比が大きくなり、PCT曲線のプラトーは平坦化した。また、熱処理によって $\delta$ 相中の溶出しやすいバナジウムの濃度が低下したため、充放電サイクルに対する耐久性が向上した。しかし、1273 K以上で熱処理した合金では $\beta$ 相の粗大化の影響が現れ、高率放電性が低下した。1473 Kで熱処理した合金では $\delta$ 相の網目構造がなくなり球状化するとともに $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 相が析出し、電極特性がさらに低下した。V-22at%Ti-12at%Ni合金の最適な熱処理温度は1073 Kであった。

以上の結果から、この合金系がKOHの電解液中で電気化学的に水素と反応するのは、 $\delta$ 相が合金内で触媒や集電体として機能し、高水素吸蔵相の $\beta$ 相が水素と電気化学的に反応するのを促進するためであることが明らかになった。

## 第5章 V-22at%Ti-12at%Ni合金のPCT曲線および電極特性におよぼす元素添加の影響

V-22at%Ti-12at%Ni合金電極の特性向上の指針を得るために、V-22at%Ti-12at%Ni合金に1 at%および5at%の添加元素を施したV-22at%Ti-12at%Ni-1at%M合金およびV-21at%Ti-12at%Ni-5at%M合金(M = Al, Si, Mn, Fe, Co, Cu, Ge, Zr, Nb, Mo, Pd, Hf, Ta)を作製し、組織、水素吸蔵特性および電極特性を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

V-22at%Ti-12at%Ni-1at%M合金では、第2相がラーベス相になるM=Hfの場合を除くと、組織の顕著な変化は見られず、水素吸蔵相の $\beta$ 相とその粒界に析出する $\delta$ 相からなり、PCT特性にも大きな変化はなかった。V-22at%Ti-12at%Ni-1at%M合金の放電容量は大きな値( $\geq 290 \text{ Ahkg}^{-1}$ )であった。

V-21at%Ti-12at%Ni-5at%M合金では水素吸蔵相は $\beta$ 相だが、添加元素により次の特徴が見られた。

- (1) IVB族のZrやHfを添加した場合には、第2相がC14型ラーベス相になり、添加元素はほとんど第2相に分布した。Hfを添加した合金の有効水素容量(313 Kで0.5 MPaから0.01 MPaの圧力変化で放出する水素量)に対する放電容量は、他の元素を添加した合金と比べて大きかった。しかし、Zrを添加した合金の有効水素容量に対する放電容量は、他の元素を添加した合金と比べて小さくなった。
- (2) 添加元素がNb, Ta, Mo, Mn, Fe, Co, Pd (VB-VIII族)の場合は、第2相が $\delta$ 相で、V-22at%Ti-12at%Ni合金からPCT曲線の変化は少なかった。パラジウムを除くと、周期律表の右側の元素ほど $\delta$ 相への固溶が多くなる傾向にあり、 $\delta$ 相の体積比が増し、その結果、最大水素容量(3.3 MPaから0.01 MPaまでの圧力変化で放出できる最大水素量)が減少した。放電容量は、有効水素容量と比例する傾向があった。
- (3) Cu, Al, Si, Ge (IB, IIIA-IVA族)を5 at%添加した場合でも、第2相は $\delta$ 相で網目構造を呈した。これらの元素は主に $\delta$ 相に固溶し、 $\beta$ 相への固溶は少ないが、PCT曲線のプラトーの傾きが大きくなり水素吸蔵特性を著しく劣化させた。放電容量も小さく、 $210 \text{ Ah kg}^{-1}$ 以下であった。

## 第6章 新ラーベス相 (Hf, Ti, V)(Ni, Ti, V)<sub>2</sub>の結晶構造とこの相を含むV固溶体型合金のPCT曲線および電極特性

第5章でV-22at%Ti-12at%Ni合金にHfを添加した場合、第2相としてC14型ラーベス相が析出した。V, Ti, Ni, Hfの4元素からなるラーベス相はこれまで知られていなかった。V-21at%Ti-12at%Ni-5at%Hf合金のラーベス相およびこの重水素化物を中性子回折で解析した結果、組成が $(\text{Hf}_{0.66}(\text{Ti}, \text{V})_{0.34})(\text{Ni}_{0.70}(\text{Ti}, \text{V})_{0.30})_2$ のC14型ラーベス相であり、重水素は24fサイトに分布することがわかった。

V-22at%Ti-12at%Ni-1at%Hf合金およびV-21at%Ti-12at%Ni-5at%Hf合金は優れた高率放電性を示した。この原因は、充放電サイクルによる微細な亀裂がラーベス相の周辺および内部に発生し新生面

面積が著しく増加することと、このラーベス相が比較的大きな水素容量を持つためと考えられる。

## 第7章 V-22at%Ti-12at%Ni合金における元素の複合添加による耐久性の改善

第6章でHfを添加した合金電極が優れた初期特性を持つことを明らかにしたが、充放電サイクルに対する耐久性は乏しかった。そこで、V-22at%Ti-12at%Ni合金に元素を添加（添加元素：Al, Si, Mn, Fe, Co, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, Hf, Ta）し、充放電サイクル耐久性に対する影響を調べた結果、特にV-22at%Ti-12at%Ni-5at%Nb合金やV-22at%Ti-12at%Ni-1at%Co合金は、放電容量が大きいまま耐久性が向上した。

これらの結果を元に元素の複合添加により、放電容量が大きく充放電サイクル耐久性が良好なV-21at%Ti-12at%Ni-3at%Co-1at%Nb-1at%Ta合金を得た。また、3次元網目構造を持つ $\delta$ 相は、微粉化を防ぐ骨格構造としても働いていることがわかった。

バナジウムは酸素固溶によって、水素吸蔵特性が著しく劣化する。上記で得たV-22at%Ti-12at%Ni-3at%Co-1at%Nb-1at%Ta合金に対する酸素の影響は、チタンが合金内で脱酸剤として働き $Ti_4(Ni,V)_2O$ 相が形成するため、バナジウムと比べて著しく緩和されることがわかった。

## 第8章 総括

本論文では、バナジウム固溶体型合金がNi-MH電池用高容量合金として機能することを示した。図2のように、この合金は、高水素吸蔵相である $\beta$ 相粒界に $\delta$ 相が析出し3次元網目構造を持ち、マイクロ集電機能を有するため、電極用合金として機能するものである。この合金系では $\beta$ 相の体積比を大きくすることで高容量化でき、 $\delta$ 相の体積比を大きくすることで、高い高率放電性や耐久性を持たせることができる。これらの電極特性をバランスよく発揮するためには、 $\delta$ 相の体積比を約20%にするのが有効であると考えられる。また、ニオブ、タンタル、コバルトを複合添加した合金は、放電容量が大きく良好な耐久性を持っていた。

重油燃焼灰や重油の脱硫触媒の中の濃縮され産業廃棄物として投棄されているバナジウムを電池用の水素吸蔵合金として有効利用すると、10万台分以上の電気自動車用電池の水素吸蔵合金のバナジウムをまかなうことができ、資源、環境、エネルギー問題の解決に貢献できると期待される。

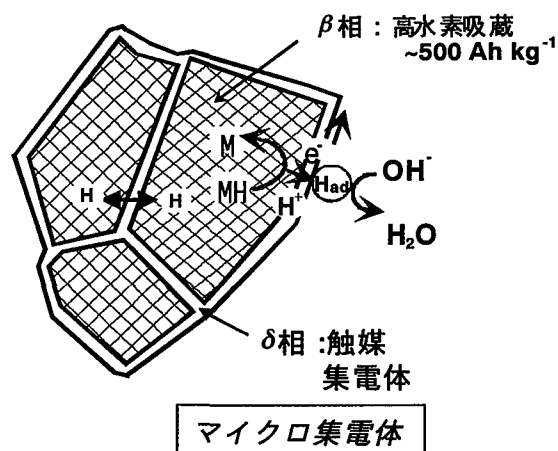


図2 マイクロ集電機能を備えた固溶体型合金の反応機構

## 審査結果の要旨

電気自動車などの二次電池として最も期待されるNi-MH電池のための水素吸蔵合金の高容量化が強く望まれている。しかし、従来のバナジウム合金は集電機能がなく、二次電池として作動しない。本論文では、マイクロ集電機能を備えた電極用バナジウム基水素吸蔵合金として、バナジウム固溶体母相 ( $\beta$ 相) の粒界に、電極活性を持つ第2相としてTiNi相 ( $\delta$ 相) が析出した合金を開発した結果をまとめたもので、全編8章からなる。

第1章は緒論として、バナジウム合金を中心としたこれまでの水素化物の研究経緯、本研究の背景および目的および本論文の構成について述べている。第2章では、第3章以降で用いた標準的な実験方法について述べている。

第3章では、V-rich V-Ti-Ni系合金において出現する相と、水素吸蔵特性を調べている。

第4章では、第3章の結果から、V-25at%Ti合金にニッケルを添加し、組織形態と水素吸蔵特性や電極特性の関係を調べ、大きな放電容量を持つ V-22at%Ti-12at%Ni合金を見出している。この合金内の $\delta$ 相が触媒相・集電体相として機能するので、高水素吸蔵相の $\beta$ 相が水素と電気化学的に反応することを明らかにしている。

第5章では、V-22at%Ti-12at%Ni合金の電極特性向上の指針を得るため、この合金に種々の元素を1 at%および5 at%添加した合金の組織、水素吸蔵特性および電極特性を調べている。

第6章では、V-21at%Ti-12at%Ni-5at%Hf合金に第2相として析出した新ラーベス相の結晶構造を解析している。さらに、このラーベス相の存在が、V-21at%Ti-12at%Ni-5at%Hf合金の高率放電性を高めていることを明らかにしている。

第7章では、V-22at%Ti-12at%Ni合金に元素を複合添加し、電極特性の優れたV-21at%Ti-12at%Ni-3at%Co-1at%Nb-1at%Ta合金を見出している。さらに、この合金の電極特性に対する酸素の影響は、バナジウムと比べて著しく緩和されていることを明らかにしている。

第8章では、総括として各章のまとめと、今後の展望として、産業廃棄物に含まれるバナジウムを原料としてこの合金を高度利用することを提案している。以上本論文では、マイクロ集電機能を備えたバナジウム固溶体型合金という新しい二次電池用電極用バナジウム基水素吸蔵合金として、優れた放電容量、高率放電性、耐久性を持つV-Ti-Ni-Co-Nb-Ta合金を見出し、さらに、組織と二次電池特性の関連について新たな知見を与えたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。