

称号及び氏名 博士（工学） 松山 晃大

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「Development of ZrNi-Based Hydrogen Storage Alloys for Use in Nickel-Metal Hydride Batteries
(ニッケル-金属水素化物電池用 ZrNi 系水素吸蔵合金の開発)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 松岡 雅也

副査 中平 敦

論文要旨

世界の人口増加や発展途上国の経済発展とともに、エネルギー消費量は増大しており、その効率的な利用が必要となっている。また近年の環境問題への意識の高まりから、CO₂などの温室効果ガスの排出削減が望まれている。特に、自動車産業では、燃費向上や走行中のCO₂排出量削減のため、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池車の開発が活発化している。ニッケル-金属水素化物電池（ニッケル水素二次電池）は、長寿命、高安全性を有しており、大電流放電に対応可能であるため、ハイブリッド自動車および燃料電池車に搭載され高い実績を持つ。しかし、ニッケル-金属水素化物電池は質量エネルギー密度（Wh kg⁻¹）が低く、電気自動車としての走行距離が短いため、エネルギー密度のさらなる向上が求められている。

ニッケル-金属水素化物電池の高エネルギー密度化には、正負両極における活物質の高容量化が不可欠であり、開発が進められている。現在、ニッケル-金属水素化物電池の負極活物質には水素吸蔵合金が用いられており、Mm(MnCoAlNi)₅（Mm=misch metal）等の希土類元素を含むAB₅型合金あるいはLa₂MgNi₉等の超格子構造を有するAB₃型合金が使用されている。これらの合金は、優れた充放電サイクル特性および出力特性を有するが、放電容量（mAh g⁻¹）は頭打ちとなっており、エネルギー密度の飛躍的な向上は望めない。さらに、希土類元素は地域偏在性が大きく、社会情勢により価格の乱高下が激しいため、安定な資源確保が困難である。したがって、高容量かつ安価な新規負極活物質が求められている。

Zrをベースとする水素吸蔵合金は、希土類系合金よりも高い水素吸蔵量ならびに高い理論容量を有しており、偏在性も小さいことから、負極活物質として検討されている。AB₂型構造のLaves相ZrMn₂合金については、これまでに多くの研究開発がなされている。これ以外のZr系合金としてAB型構造のZrNi合金が知られている。ZrNi合金はLaves相Zr系合金よりも高い

水素吸蔵量を有しており、理論容量は 536mAh g^{-1} である。この値は LaNi_5 合金の 1.4 倍、 ZrMn_2 合金の 1.2 倍に相当し、ニッケル-金属水素化物電池の質量エネルギー密度の向上が期待できる。しかし、 ZrNi 合金の負極特性を調べた研究は非常に少なく、充放電試験により得られた放電容量は理論容量の 12% 以下であり、合金の利用率は非常に低い。しかしながら、その原因はまだ明らかにされていない。

本論文の目的は、ニッケル-金属水素化物電池における質量エネルギー密度向上のために、高容量の新規負極活物質を開発することである。そのために、まず、高容量化が期待できる ZrNi 合金について結晶構造解析や熱力学特性および電気化学特性の評価を行い、 ZrNi 合金の放電容量が理論容量に比べて非常に低い原因を明らかにした。次に、高容量化のために煮沸アルカリ処理による表面絶縁物層の除去ならびに元素置換による水素化物の不安定化について検討した。煮沸アルカリ処理では、処理時間が合金表面の化学組成や電子状態ならびに合金負極の放電容量に及ぼす影響を明らかにした。元素置換による効果については、 Zr の一部を Ti および Nb で部分置換し、置換量が合金の格子体積、水素化物の安定性ならびに合金負極の負極特性に及ぼす影響を明らかにした。

本論文は 5 章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、ニッケル-金属水素化物電池について概説するとともに、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、 ZrNi 合金の物理化学特性および電気化学特性に及ぼす表面処理の影響について調べた。まず、走査型電子顕微鏡 (SEM) および X 線光電子分光法 (XPS) による ZrNi 合金粉末の表面分析の結果、合金表面には絶縁性の薄い ZrO_2 層が形成され、これが充放電反応を阻害していることを明らかにした。そこで、煮沸したアルカリ水溶液中に ZrNi 合金を浸漬 (煮沸アルカリ処理) させることによって ZrO_2 層の除去を試みた。煮沸アルカリ処理前後における X 線回析法 (XRD) による結晶構造解析と SEM および XPS による表面分析の結果、煮沸アルカリ処理後においても合金の結晶構造は維持されたが、合金表面には微細な凹凸が認められ、表面の化学組成は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に変化することが明らかとなった。煮沸アルカリ処理前後における ZrNi 合金負極の充放電試験の結果、 30°C での初回放電容量は 9 から 89mAh g^{-1} 、 60°C での初回放電容量は 21 から 308mAh g^{-1} とそれぞれ大幅に向上することを見出した。煮沸アルカリ処理後の電極について、初回放電後の結晶構造を XRD により調べた結果、 ZrNi に帰属されるピークは認められず、 ZrNiH および ZrNiH_3 に帰属される回析ピークが残っていた。このことより、水素化物の安定性が高く、特に ZrNiH からの放電による水素放出反応の起こり難いことが明らかになった。

第 3 章では、 ZrNi 合金における Zr の一部を Ti で置換した $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) 合金をアーク融解法で作製し、それらの結晶構造、熱力学特性および電気化学特性について調べた。第 2 章で得られた結果から、 ZrNi 合金の放電容量をさらに増大させるためには水素化物を不安定化させる必要のあることが分かった。そのために本章では、 Zr と全率固溶体を形成し、原子半径の小さい Ti で Zr の一部を置換することにより、 ZrNi 合金の格子体積を減少させ、水素化物を不安定化させることを検討した。XRD より、いずれの合金組成においても、主相は ZrNi 合金と同じ $B33$ 型斜方晶構造を有することが分かった。また主相の格子体積は Ti 置換量の増加に伴い直線的に減少することを見出した。また、第二相として、 $x \leq 0.3$ では $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ 相、 $x = 0.5$ においては $B2$

型構造の $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Ni}$ 相が認められた。水素吸蔵量は、第二相の認められなかった $x=0.4$ の場合に最大値を示した。また、水素化物中の安定性を評価するために種々の温度で圧力-水素等温線測定を行い、水素化物生成のエンタルピー変化 (ΔH) を算出した結果、Ti 置換量の増加に伴って ΔH 値は増加し、水素化物の安定性が低下することを見出した。 ΔH 値の増加は主相の格子体積の減少と直線的な相関を示し、 ZrNi 系合金においても格子体積の減少が水素化物の不安定化に有効であることを明らかにした。 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}(0.05 \leq x \leq 0.5)$ 合金負極を用いた充放電試験の結果、Ti 置換量の増加とともに放電容量は増大し、 $x=0.4$ の場合に最大値 (349mAh g^{-1}) を示すことが明らかになった。また、放電電位は Ti 置換量の増加に伴って負電位側にシフトし、電気化学的にも水素化物の安定性は低下することが分かった。さらに、Ti 置換量の増加とともに高率放電特性および充放電サイクル特性も向上することを見出し、 $x=0.4$ の場合に最も良い特性を示すことを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で開発した $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}$ 合金をベースとし、Zr の一部を Nb で置換した $\text{Zr}_{0.6-x}\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_x\text{Ni}$ ($x=0.01, 0.02, 0.05$) 合金をアーク融解法で作製し、それらの結晶構造、熱力学特性および電気化学特性について調べた。第 3 章において、 ZrNi 合金の Ti による部分置換が水素化物の不安定化に有効であることを明らかにしたが、利用率に関しては未だ不十分であり、さらなる水素化物の不安定化による高容量化が必要であった。このため、本章では、Zr や Ti よりも原子半径が小さく、両元素への固溶量も大きい Nb で Zr の一部を置換することを検討した。Ti 置換量を増加させた場合とは異なり、Nb 置換量を増加させても主相の格子体積はわずかに減少しなかったが、水素吸蔵量は低下し、 ΔH 値は増加した。このことより、Nb による置換も水素化物を不安定化させることが明らかになった。また、Nb 置換による水素化物の不安定化は、主として合金元素と水素原子間における電気陰性度の差が減少したことによる水素親和力の低下に起因することを見出した。 $\text{Zr}_{0.6-x}\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_x\text{Ni}$ ($x=0.01, 0.02, 0.05$) 合金負極を用いた充放電試験の結果、 $x=0.02$ の場合に 60°C での放電容量は最大の 384mAh g^{-1} を示した。また、 30°C でも Nb 置換した合金は全て 300mAh g^{-1} 以上を示し、 $x=0.02$ においては 328mAh g^{-1} に到達することを見出した。さらに、充放電サイクル特性および高率放電特性も Nb 置換により向上することを見出し、Nb 置換は $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}$ 合金の性能向上に効果があることを明らかにした。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

以上、本論文では、高い理論容量を有し、ニッケル-金属水素化物電池用の新規負極活物質候補である ZrNi 合金の放電容量が理論容量に比べて非常に低い原因を解明し、高容量化のために煮沸アルカリ処理および元素置換を検討した。煮沸アルカリ処理では、絶縁性の表面 ZrO_2 層を除去することにより放電反応を改善し、初回放電容量を大幅に向上させることに成功した。また、元素置換による効果については、Ti および Nb による Zr の部分置換により格子体積ならびに合金元素と水素原子間の親和力を減少させることで ZrNi 水素化物を不安定化させ、放電容量ならびにその他の負極特性を向上させることに成功した。

審査結果の要旨

本論文は、ニッケル-金属水素化物電池用の新規高容量負極活物質として期待される ZrNi 系水素吸蔵合金の高性能化に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ZrNi 表面には、絶縁性の薄い ZrO₂ 層が存在して充放電反応を阻害しており、この層を除去するために煮沸アルカリ処理が有効であることを明らかにした。この処理により、ZrNi 負極の 60°C での最大放電容量は大幅に増大したが、放電後の X 線回析スペクトルには ZrNiH と ZrNiH₃ のみ検出され、ZrNiH からの放電反応が特に起こり難いことを明らかにした。
- (2) Zr_{1-x}Ti_xNi(0.05 ≤ x ≤ 0.5)合金の主相は、いずれも ZrNi 合金と同じ構造を有し、その格子体積は Ti 置換量の増加に伴って直線的に減少することを見出した。x=0.4 を除いて第二相が認められたが、水素吸蔵量は第二相の存在しない場合に最大となることを見出した。水素化物生成のエンタルピー変化 (ΔH) は、Ti 置換量の増加や主相の格子体積の減少とともに増大し、水素化物が不安定化されることを見出した。60°C での最大放電容量、高率放電特性および充放電サイクル特性は Ti 置換量の増加とともに向上し、Zr_{0.6}Ti_{0.4}Ni 合金で最も良い性能を有することを明らかにした。
- (3) Zr_{0.6-x}Ti_{0.4}Nb_xNi (x=0.01,0.02,0.05) 合金では、Nb 置換量を増加させても主相の格子体積はわずかしか減少しなかったが、水素親和力の低下のために ΔH 値は増大し、水素化物がより不安定化されることを明らかにした。x=0.02 の場合に 60°C での最大放電容量は 384mAh g⁻¹ に達し、充放電サイクル特性や高率放電特性も Nb 置換により向上することを見出した。

以上の研究成果は、次世代のニッケル-金属水素化物電池用新規高容量水素吸蔵合金の開発にきわめて有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。