高率放電特性の優れた電池用C14型ラーベス相合金の開発

中野 博昭*, 若尾慎二郎†, 清水 孝純††, 森井 浩一††

Development of C14 Laves Phase Alloy for Battery with Good High-rate Dischargeability

Hiroaki NAKANO*, Shinjiro WAKAO†, Takazumi SHIMIZU†† and Koichi MORII††

Received September 29, 1997; Accepted March 18, 1998

In order to develop C14 type alloys with excellent electrochemical properties, alloys with enthalpy - ΔH for hydride formation in the range of 35 ~ 37 kJ/molH₂ were designed by using relations among - ΔH , cell volume V_{C14} of C14 structure, average atomic radius r_{av} and ratio of atomic radii $r_{A/B}$. Cell volume V_{C14} of heat-treated alloys at 1353 K for 36 ks was in good agreement with the designed value. Only a small error of around 1.6 kJ/molH₂ was found between the designed and observed - ΔH values for heat-treated alloys. Many as-cast alloy electrodes showed higher discharge capacities than heat-treated alloys. Discharge capacities of as-cast alloy electrodes were in the range of 376 ~ 408 mAh/g at discharge current density of 17 mA/g and 346 ~ 381 mAh/g at 110 mA/g with good high-rate capability.

1 緒 言

著者らは、Ni-MH 二次電池用の Zr-Ti-V-Ni-Mn-Co (Fe,Mo) 系ラーベス相水素吸蔵合金を開発することを目的として、合金組成と生成相の関係¹⁾、合金の格子体積と水素化物生成エンタルピー、- ΔH の関係およびそれらと原子半径や電気陰性度との関連性、- ΔH と電気化学的性質の関係について検討してきた²⁻⁴⁾。その結果、先の構成元素からなるラーベス相水素吸蔵合金系(AB₂± α)の生成相は、C15型(立方晶)とC14型(六方晶)であり、C36型(六方晶)は生成しなかった。また、C14型の単相構造を取る領域は、as-cast合金では原子半径比 $r_{A/B}$ が約 1.18 以下、熱処理物では約 1.21 以下であった。これらの値以上の $r_{A/B}$ では、 $r_{A/B}$ が増加するにつれて C15 型の生成、すなわち生成相中

東海大学開発工学部基礎教育系(〒410-0395 沼津市西野317) School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University (317 Nishino, Numazu, Shizuoka, 410-0395, Japan)

* 東海大学名誉教授(〒155-0033 世田谷区代田3-10-22) (3-10-22 Daita, Setagaya, Tokyo, 155-0033, Japan)

†† 大同特殊鋼(株) 研究開発本部(〒457-0811 名古屋南区大町2-30) Daido Steel Co., Ltd., (2-30 Daido, Minami, Nagoya, 457-0811, Japan)

Key Words: Alloy-designing for hydrogen-absorbing alloy, Metal hydride electrode, Electrochemical property, C14 Laves phase alloy

のC15相の割合は、as-cast合金、熱処理合金のいずれでも直線的に増加する傾向が見られた。C15型の単相領域は、as-cast合金では $r_{A/B}$ が約 1.25 以上、また熱処理合金では約 1.24 以上となることをみつけた¹⁾。

C14型合金系⁴⁾では、- ΔH が39 ~ 50 kJ/molH₂の範囲で、格子体積 V_{C14} の増加に伴って、- ΔH が直線的に増加した。また、- ΔH の支配因子は、C14型、C15型共平均原子半径 r_{av} と平均電気陰性度であったが、C14型ではC15型に比べて平均電気陰性度の寄与が小さく、- ΔH の支配因子は、平均原子半径で近似することができた。しかし、C15型に比べて測定合金数が多少少ないことから、C14型ではさらに検討の必要があると考えられる。

一方、初回充電によりC14型合金に吸蔵された最大水素量(以下、獲得容量と呼ぶ)は426 ~ 475 mAh/gとなり、獲得容量としてはかなり大容量であったが、17mA/gでの放電容量は178 ~ 423 mAh/gの広い範囲に分布した。これらの容量の比で表した放電率は53.1 ~ 94.2 %となり、- ΔH の大きい合金ほど放電率が低下する傾向を示した。また、高率放電特性(17 mA/gでの放電容量に対する110 mA/gでの放電容量)は、22.1 ~ 91.6 %の範囲に分布し、- ΔH の増加に伴って高率放電特性が低下する傾向がみられた。この研究で測定された合金の多くは高率放電特性が低く、この特性を向上させるためには合金組成の改良が必要であった。

本研究では、高率放電特性の優れた C14 型合金を開発することを目的として、 $-\Delta H$ が 35 ~ 37 kJ/molH₂ の範囲の合金を $-\Delta H$ 、格子体積 V_{C14} および平均原子半径 r_{av} の関係式から設計し、 $-\Delta H$ や V_{C14} の設計時の期待値と実測値との一致性および合金の熱処理の有無による $-\Delta H$ 、 V_{C14} 、電気化学的特性の相違について検討した。あわせて、前報の支配因子の検証と以前報告した C15 型^{2, 3)} および C14 型合金の電気化学的性質についても比較検討した。

2 本研究で用いた合金設計の方針

合金設計に当たっては、前述した原子半径比 $r_{A/B}$ から C14 型構造を取り得る範囲を決め、次に $-\Delta H$ が 35 ~ 37 kJ/molH₂ の範囲を取るように平均原子半径 r_{av} の範囲を決定した。設計組成は、 $r_{A/B}$ と r_{av} の両方を満足するように原子の種類と原子数を変化させることにより決定された。以下に方法の詳細を述べる。

2.1 合金組成範囲と原子半径比の範囲

合金組成としては、AB₂+ α 、AB₂ および AB₂- α 系が可能であるが、C14 型構造を取るためには原子半径比を小さくする必要があり、 $r_{A/B}$ 値を小さくしやすい AB₂- α 系を採用した。この B 原子欠損型の組成式は、後述するように AB₂ 型に書き直すと、欠損部分を補うために A 原子サイトを占める Zr や Ti の一部が B 原子サイトに移動すると考えられることから、腐食しやすくしかも $-\Delta H$ を増加させる効果のある V や Mn 量を少なくすることもできる。また、合金組成範囲 AB₂- α のずれ α をあまり大きくするとラーベス相以外の相が生成するので、本研究では次のような範囲とした。

$$\text{合金組成範囲：AB}_{1.80} \sim \text{AB}_{1.85} \quad (1)$$

前述したように、C14 型の単一相を形成するためには、原子半径比 $r_{A/B}$ が as-cast 合金では約 1.18 以下、熱処理した合金では約 1.21 以下であることが必要であった。そこで本研究では、 $r_{A/B}$ を次のような範囲とした。

$$\text{原子半径比 } r_{A/B} \text{ の範囲：} 1.18 \sim 1.20 \quad (2)$$

この原子半径比の範囲は、熱処理しない合金では多少 C15 型が混在する領域となるが、熱処理した場合は C14 型の単相領域となる範囲である。

原子半径比を計算する際には、AB₂- α ではなく AB₂ 型の式 (3) の組成式を用いた。

$$\rightarrow \text{A} [\text{A}_{\alpha/(2(3-\alpha))} \text{B}_{(3(2-\alpha))/(2(3-\alpha))}]_{2.0} \quad (3)$$

この式 (3) は、空格子点が存在しないと仮定しているため、構成原子は必ず A あるいは B 格子点を占めるこ

とになる。すなわち、B 原子が欠損した AB₂- α 系では、A 原子群の $\alpha/3$ の原子が B 格子点に移動することになる。この式を B 格子点を表す [] 内の原子数の和が 1 となるように整理すると式 (3) となり、A 原子と B 原子の比が 1:2 となる。式 (3) より求められる原子半径比は、本来 A 原子サイトを占めると考えられる Zr と Ti の両方が B 原子サイトに移動するとして計算する場合と、原子半径の小さな Ti のみが B 原子サイトに移動するとした場合では若干異なったが、後者の場合は原子半径で 0.5 % ほど大きくなる程度であり、いずれで計算しても大差なかった。本研究では、前者の考え方で、Table 1 の原子半径をもとにして原子半径比を計算した。

Table 1. Atomic radii of elements.⁵⁾

Zr 1.60Å	V 1.35Å	Ni 1.25Å	Fe 1.26Å
Ti 1.47Å	Mn 1.37Å	Co 1.25Å	

2.2 前報の結果⁴⁾ と本研究の平均原子半径の範囲

前述したように、熱処理合金 (1353K, 36 ks) の格子体積 V_{C14} と $-\Delta H$ の間には、式 (4) に示すように、格子体積 V_{C14} の減少にともなって $-\Delta H$ が直線的に減少する傾向が見られた。

$$-\Delta H = 1.51 V_{C14} - 224.0 \quad (\text{相関係数 } R = 0.978) \quad (4)$$

なお、格子体積 V_{C14} の実測値は、格子定数 a 、 c より次式から計算したものである。

$$V_{C14} = \sqrt{3} a^2 c / 2 \quad (5)$$

また、ある合金組成の平均原子半径 r_{av} は式 (6) で表され、 r_{av} の増加に伴って格子体積 V_{C14} は直線的に増加する傾向が見られた (式 (7))。

$$r_{av} = \Sigma (a_i \cdot r_i) / \Sigma a_i \quad (6)$$

$$V_{C14} = 366.6 r_{av} - 335.6 \quad (R = 0.978) \quad (7)$$

本研究では、 $-\Delta H$ を 35 ~ 37 kJ/molH₂ の範囲をとる格子体積 V_{C14} を式 (4) より求め、この V_{C14} 値を式 (7) に代入して平均原子半径を求めた。これらの値は、次のような範囲になると計算された。

$$\text{C14 型格子体積 } V_{C14} \text{ の範囲：} 171.5 \sim 172.8 \text{ Å}^3 \quad (8)$$

$$\text{平均原子半径 } r_{av} \text{ の範囲：} 1.38 \sim 1.39 \text{ Å} \quad (9)$$

以上のことから、平均原子半径 r_{av} (9)、前述の原子半径比 $r_{A/B}$ (2) (1.18 ~ 1.20) および合金組成範囲 (1) をすべて満足するように、A および B 原子群の原子数を選択した。このようにして設計した

合金組成を Table2 または 3 に示す。

3 実験

合金は、アーク溶解のみ (as-cast) のものと、1353 K で 36 ks 熱処理したものであり、その正確な組成決定には ICP 発光分析法を用いた。この分析値から求めた合金組成は設計組成との範囲で一致した。また、合金の生成相および格子定数の決定には、前報⁴⁾と同様に粉末X線回折法を用い、C14 構造の混在率 (R_{C14}) は前報と同様に算出した。

合金電極も前報と同様に、250-400 mesh の合金粉末、ニッケル粉末および PTFE 粉末を重量比で 24:72:4 の割合に混合し、9,000 kg/cm² でペレット状に加圧成型したものの片面にリード線を取り付けたタイプである^{1, 3, 4)}。ペレットは重量が約 1 g で、直径が 1.35 cm、厚みが約 1 mm であった。この電極の充放電は、構造上リード線の付いていない片面で行った。

合金電極は、6 M KOH 中に 15 時間浸漬後、17 mA/g で初回充電を開始した。充電中、合金への水素吸蔵量が飽和に近づくまでは水素ガスの発生が見られなかったが、吸蔵水素量が飽和に達する充電末期では水素ガスの発生が見られた。吸蔵水素量が飽和に達するまで十分に充電し、この時点までに発生した水素ガス量を電気量に

換算し、全積算電気量から差し引くことにより、獲得容量 (最大水素吸蔵量) を求めた。次に、17 mA/g の電流で -0.60 V vs. Hg/HgO まで放電を行った。このような充放電を 2 回繰り返すことにより電極は十分活性化された。その後、55 ~ 220 mA/g の電流密度で放電容量を測定した。これらの測定は、いずれも 298 K で行った。

$-\Delta H$ は、完全充電状態から 17 mA/g での放電容量の半分だけ放電した水素量のところで、1M KOH 電解液中で 278 ~ 308 K の温度範囲での平衡電位の温度依存性から求めた^{2, 4, 6)}。

4 結果と考察

4.1 混在率 R_{C14} と格子体積 V_{C14}

C14 型混在率 R_{C14} は、Table 2 に示すように as-cast 合金では 68 ~ 98 % であり、熱処理合金では 66 ~ 100 % であった。No.3 および 6 の合金では、熱処理により R_{C14} が減少したが、他の 7 種類の合金では逆に 2 ~ 27 % ほど増加した。熱処理により混在率が増加したのは、前述したように熱処理物では r_{AB} が 1.21 以下で C14 相の単相領域 ($R_{C14} = 100$ %) となることから¹⁾、合金が安定な C14 型に移行したためと考えられるが、この考えにあわない合金 (No.3 と 6) もありさらに検討が必要である。

Table 2. Thermal hysteresis of alloy(tr), percentage of C14 phase(R_{C14}), cell volume of C14 type (V_{C14}), atomic radius ratio (r_{AB}), average atomic radius (r_{av}) and enthalpy for hydride formation (ΔH).

No.	Alloy	tr	R_{C14} (%)	V_{C14}^{*1} (Å ³)	V_{C14}^{*2} (Å ³)	r_{AB}	r_{av} (Å)	$-\Delta H^{*1}$ kJ/molH ₂	$-\Delta H^{*2}$ kJ/molH ₂
1	Zr _{0.57} Ti _{0.43} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H	92	171.4	171.4	1.19	1.38	35.7	35.0
		A	89	171.4				33.0	
2	Zr _{0.61} Ti _{0.39} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H	100	172.1	172.1	1.19	1.38	34.9	36.0
		A	98	172.1				34.5	
3	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H	77	172.8	172.8	1.19	1.39	37.1	37.1
		A	84	172.4				36.4	
4	Zr _{0.565} Ti _{0.435} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H	90	171.2	171.5	1.18	1.38	35.3	35.1
		A	78	170.9				36.4	
5	Zr _{0.60} Ti _{0.40} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H	100	171.7	172.1	1.19	1.38	36.4	36.0
		A	87	172.0				36.4	
6	Zr _{0.64} Ti _{0.36} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H	66	172.9	172.9	1.19	1.39	36.2	37.0
		A	96	172.5				35.8	
7	Zr _{0.55} Ti _{0.45} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Cr _{0.05})1.80	H	100	172.0	171.6	1.18	1.38	36.2	35.2
		A	74	171.4				-	
8	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.82	H	100	172.8	172.6	1.19	1.39	37.7	36.7
		A	73	172.5				37.4	
9	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.85	H	84	172.4	172.2	1.20	1.39	35.2	36.2
		A	68	172.0				36.6	

*1: measured, *2: calculated, H: heat treatment(1353 K, 10 hr), A: as-cast

格子体積 V_{Cl4} の測定結果は, as-cast 合金では $170.9 \sim 172.5 \text{ \AA}^3$ であり, 熱処理合金では $171.2 \sim 172.9 \text{ \AA}^3$ であった (Table 2). No.2 と 5 を除く合金では, 格子体積が熱処理により増加する傾向がみられた. また, 熱処理合金の格子体積は, Table 2 に示すようにほぼ設計値と一致した.

Fig.1 は本研究の熱処理合金の格子体積の測定結果 (○印) および前報⁴⁾ の測定結果 (●印) と平均原子半径 r_{av} の関係を示したものであるが, r_{av} の減少にともなって格子体積が直線的に減少する傾向を示し, 式(7)の線上に分布することを見いだした. このことから, V_{Cl4} の決定には r_{av} を用いた.

4.2 水素化物生成エンタルピー

Table 2 に示すように, as-cast 合金の水素化物生成エンタルピー, $-\Delta H$ の測定結果は $33.0 \sim 37.4 \text{ kJ/mol H}_2$ の範囲にあり, 熱処理合金のそれは $35.2 \sim 37.7 \text{ kJ/mol H}_2$ の範囲であった. No.1 合金を除いて熱処理の有無による $-\Delta H$ の変化は小さく, 1.4 kJ/mol H_2 以下であった.

熱処理合金の $-\Delta H$ の測定結果は, 設計時の期待値 ($35.0 \sim 37.0 \text{ kJ/mol H}_2$) からのずれが大きいもので 1.6 kJ/mol H_2 ほど増減する場合も見られたが, 両者の値はほぼ一致した (Table 2). 熱処理物の $-\Delta H$ の測定結果と平均原子半径の関係は, 図には示さなかったが, ばらつきはあるものの平均原子半径の減少にともなって

ΔH が直線的に減少する傾向を見いだした. $-\Delta H$ と r_{av} の関係は, 式(10) のようになり, その相関係数は 0.970 であった.

$$-\Delta H = 553.9 r_{av} - 731.1 \quad (10)$$

このことから, $-\Delta H$ の決定には r_{av} を用いた.

一方, 格子体積 V_{Cl4} の減少にともなって $-\Delta H$ が減少することは前報⁴⁾ に述べたが, 本研究の結果も式(4)の直線上に分布した (Fig.2). このような関係は, C15 型^{2, 6-8)} や AB₅ 型合金⁹⁾ でもみられている.

以上のことから, 本研究の合金組成でも前報の合金組成での関係を満足した.

4.3 熱処理合金の電気化学的性質

熱処理合金の獲得容量 (H-C) の測定結果は, Table 3 に示すように, $382 \sim 419 \text{ mAh/g}$ と高容量であった.

AB_{1.80} 系および AB_{1.85} 系合金電極の放電カーブの例を Fig.3 と 4 に示す. これらの電極は, 高容量で平坦性も優れていた. Table 3 に示すように, 9 種類の合金電極の 17 mA/g での放電容量は $341 \sim 412 \text{ mAh/g}$ であった. また, 110 mA/g の電流密度での放電容量は $290 \sim 352 \text{ mAh/g}$ であり, かなり大きな 220 mA/g でも 300 mAh/g 以上の放電容量を持つ合金が 6 種類存在した.

獲得容量に対する 17 mA/g での放電容量比で表した放電率 (D/C) は, いずれの合金も $90.4 \sim 98.2 \%$ の範囲であり, 吸蔵水素のほとんどが放電可能であった.

Table 3. Thermal hysteresis, hydrogen storage capacity(H-C), discharge capacities, discharge efficiency(D/C) and high-rate capability(HR).

No.	Alloy	tr H-C	discharge capacity *1					D/C (%)	HR (%)
			*1	*2	17	55	110		
1	Zr _{0.57} Ti _{0.43} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H 374	341	316	305	277	91.2	89.4	
		A 414	397	382	374	347	95.9	94.2	
2	Zr _{0.61} Ti _{0.39} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H 387	375	356	331	302	96.9	88.3	
		A 427	407	387	378	350	95.3	92.9	
3	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.80	H 419	392	366	346	321	93.6	88.3	
		A -	379	372	346	314	-	91.3	
4	Zr _{0.565} Ti _{0.435} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H 382	375	347	334	309	98.2	89.1	
		A 442	394	370	358	309	89.1	90.9	
5	Zr _{0.60} Ti _{0.40} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H 408	369	326	290	255	90.4	78.6	
		A 417	408	399	381	339	97.8	93.4	
6	Zr _{0.64} Ti _{0.36} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Fe _{0.05})1.80	H 428	412	390	352	324	96.3	85.4	
		A -	387	371	358	341	-	92.5	
7	Zr _{0.55} Ti _{0.45} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Cr _{0.05})1.80	H 409	382	353	323	290	93.4	84.6	
		A -	390	380	370	333	-	94.9	
8	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.82	H 409	384	364	342	321	93.9	89.1	
		A 403	385	378	370	360	95.5	96.1	
9	Zr _{0.65} Ti _{0.35} (V _{0.10} Mn _{0.28} Ni _{0.57} Co _{0.05})1.85	H 395	367	353	342	328	92.9	93.2	
		A 395	376	363	357	346	95.2	94.9	

*1: mAh/g, *2: current density, mA/g, D/C: discharge capacity at 17mA/g / H-C,

HR: discharge capacity at 110 mA/g / discharge capacity at 17 mA/g

また、17 mA/g の放電容量に対する 110 mA/g の放電容量の比で表した高率放電特性は 78.6 ~ 94.9 % であった。

本研究の結果は、 $-\Delta H$ の大きな前報の結果¹⁾ と比べて、獲得容量では 50 mAh/g ほど減少したが、放電容量、放電率および高率放電特性では向上した。特に、高率放電特性の向上が著しかった。このように本研究の合金の電気化学的性能が向上した主原因は、水素化物中の水素の安定性の尺度である $-\Delta H$ 値の減少により、合金中の吸蔵水素がより不安定化したためと考えられる。

4.4 as-cast 合金の電気化学的性質

as-cast 合金の獲得容量 (H-C) は、未測定のもの No.3, 6, 7 を除き 395 ~ 442 mAh/g の範囲であった (Table 3)。

Fig.1. Relation between cell volume V_{C14} and average atomic radius r_{av} .

○: present results, ●: previous results, solid line: eq.(7)

Fig.2. Relation between cell volume V_{C14} and $-\Delta H$.

○: present results, ●: previous results, ¹⁾ solid line: eq.(4)

Fig.5 に as-cast 合金の放電カーブの一例を示したが、放電中期の広い範囲で電位が平坦であった。放電容量は、17 mA/g の電流密度では 376 ~ 408 mAh/g であり、電流密度の大きい 110 mA/g や 220 mA/g での放電容量はそれぞれ 346 ~ 381 mAh/g と 309 ~ 360 mAh/g であった (Table 3)。また、放電率 (D/C) は 89.1 ~ 97.8 % であり、高率放電特性 (HR) は、90.9 ~ 96.1 % であった。

Fig.3. Discharge curves for $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(V_{0.10}Mn_{0.28}Ni_{0.57}Co_{0.05})_{1.80}$ (heat-treated alloy).
1: 17, 2: 55, 3: 110, 4: 220 mA/g, -----: hydrogen storage capacity (419 mAh/g), $-\Delta H = 37.1$ kJ/molH₂, $r_{av} = 1.3868$ A

Fig.4. Discharge curves for $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(V_{0.10}Mn_{0.28}Ni_{0.57}Co_{0.05})_{1.85}$ (heat-treated alloy).
1: 17, 2: 55, 3: 110, 4: 220 mA/g, -----: hydrogen storage capacity (395 mAh/g), $-\Delta H = 35.2$ kJ/molH₂, $r_{av} = 1.3851$ A

Fig.5 Discharge curves for $\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}(\text{V}_{0.10}\text{Mn}_{0.28}\text{Ni}_{0.57}\text{Co}_{0.05})_{1.82}$ (as-cast alloy).

1: 17, 2: 55, 3: 110, 4: 220 mA/g, -----: hydrogen storage capacity (409 mAh/g), $-\Delta H = 37.7$ kJ/molH₂, $r_{av} = 1.3861$ Å

これらの as-cast 合金の結果は、前述した熱処理合金の場合に比べて、獲得容量がほとんど変わらない合金 (No.8, 9) もあるが、No.1, 2, 4, 5 の合金では 2 ~ 16 % 増加した。また、放電容量は、No.3 と 6 を除き as-cast 合金の方が 17 mA/g の電流密度で 0.3 ~ 16.4 % 増加し、電流密度の増加に伴って熱処理合金に対する as-cast 合金の放電容量の増加率が上昇する傾向を示した (220 mA/g では 5.2 ~ 32.9 %)。高率放電特性は、いずれの as-cast 合金でも熱処理物よりも 1.7 ~ 14.8 % 向上した。

このような熱処理の有無による電気化学的性能の違いは、熱処理前後での合金の均質性の違い、凝固時の歪みの大きさの違い¹⁰⁾、充放電反復により表面層に形成されるニッケル凝縮層^{11, 12)}の違いによるものと推定される。

4.5 C14型とC15型合金の電気化学的性質の比較

C14 型と同様の元素群からなり、 $-\Delta H$ が 36.1 ~ 47.2 kJ/molH₂ の C15 型合金^{2, 3)} では、獲得容量が 328 ~ 440 mAh/g, 17 mA/g の電流密度での放電容量が 331 ~ 416 mAh/g, 110 mA/g での放電容量が 310 ~ 399 mAh/g, 放電率が 81.8 ~ 100 %, 高率放電特性が 81.9 ~ 99.5 % の範囲であった。これらの電気化学的性質は、上述の C14 型のそれらとほぼ同程度であり、電気化学特性は C14 型および C15 型構造による差がないことがわかった。

4 結 論

前報⁴⁾ の考え方に基づいて、35 ~ 37 kJ/molH₂ の

付近の $-\Delta H$ を持つ C14 型の Zr-Ti-Ni-V-Mn-Co(Fe) 系擬二元合金 (AB_{1.80} ~ AB_{1.85}) を設計して、次のような結論を得た。

- (1) r_{av} をもとにして計算した C14 型格子体積 V_{C14} の期待値と実測値は、171.18 ~ 172.90 Å³ の範囲においてほぼ完全に一致した。
- (2) $-\Delta H$ を支配した r_{av} と V_{C14} から計算により求めた $-\Delta H$ の値と実測値の誤差は、1.6 kJ/molH₂ 程度であり、これらは良い一致を示した。
- (3) C14 型格子体積 V_{C14} の減少にともない、 $-\Delta H$ が直線的に減少する傾向がみられた。
- (4) 希望する $-\Delta H$ を持つ C14 型合金の設計は、 $-\Delta H$ が 35 ~ 50 kJ/molH₂ の範囲で、格子体積 V_{C14} 、平均原子半径および原子半径比 r_{AB} の関係から行うことができる。
- (5) 本研究で作製した合金は、放電容量よりも高率放電特性が優れていた。
- (6) as-cast 合金は、熱処理物よりも全般的に高容量で高率放電特性が大きい傾向がみられた。

文 献

- 1) H.Nakano, I.Wada and S.Wakao, *J. Adv. Sci.*, 4, 239(1992).
- 2) 中野博昭, 和田一郎, 若尾慎二郎, 電気化学, 62, 953(1994).
- 3) H.Nakano and S.Wakao, *J. Alloys Comp.*, 231, 587 (1995).
- 4) H.Nakano, S.Wakao and T.Shimizu, *J. Alloys Comp.*, 253-254, 609(1977).
- 5) 日本化学会編, 化学便覧基礎編Ⅱ, pp.1265(1972).
- 6) 沢 春夫, 若尾慎二郎, 古川 淳, 電気化学, 58, 862 (1990).
- 7) H.Sawa and S.Wakao, *Materials Trans., JIM*, 31, 487 (1990).
- 8) C.Iwakura, H.Kasuga, I.Kim, H.Inoue and M. Matsuoka, *Electrochem. Acta*, 41, 2691(1996).
- 9) M.H.Mendelsohn, D.M.Gruen and A.E.Dwight, *J. Less-Common Met.*, 63, 193(1979).
- 10) 清水孝純, 長瀬石根, 若尾慎二郎, 電気製鋼, 66, 101(1995).
- 11) A.Zuettel, F.Meli and L.Schlapbach, *J. Alloys Comp.*, 209, 99(1994).
- 12) MH 利用開発研究会, 平成 9 年度特別講演会-21 世紀に飛翔する MH 技術-, pp.8(1997).