

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5250170号  
(P5250170)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.	F 1		
<b>H01M 4/38</b>	<b>(2006.01)</b>	H01M 4/38	A
<b>B22F 1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B22F 1/02	F
<b>H01M 4/26</b>	<b>(2006.01)</b>	H01M 4/26	J
<b>C22C 16/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C22C 16/00	
<b>C22C 19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C22C 19/00	F

請求項の数 18 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-587503 (P2001-587503)
(86) (22) 出願日	平成13年5月18日 (2001.5.18)
(65) 公表番号	特表2003-534637 (P2003-534637A)
(43) 公表日	平成15年11月18日 (2003.11.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/016344
(87) 國際公開番号	W02001/091210
(87) 國際公開日	平成13年11月29日 (2001.11.29)
審査請求日	平成20年3月12日 (2008.3.12)
(31) 優先権主張番号	09/575,313
(32) 優先日	平成12年5月19日 (2000.5.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599163621 オヴォニック バッテリー カンパニー インコーポレイテッド アメリカ合衆国 48039 ミシガン州 ロチェスター ヒルズ ウォータービュ ー ドライブ 2968
(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(72) 発明者	ヤング、クオー アメリカ合衆国 ミシガン州 48098 トロイ モアヘッド ドライブ 413 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素貯蔵粉末及びその調製プロセス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水素貯蔵材料粒子を製造するための方法であって、  
水素貯蔵粉末を初期温度で提供するステップと

前記水素貯蔵粉末が前記水素貯蔵粉末の前記初期温度よりも 5 以内で高い予め定められた温度に達するまで前記粉末に酸化性雰囲気を付加し、酸化を制御するために前記酸化性雰囲気の付加を前記粉末が冷却されるまで停止し、そして、前記粉末の粒子に酸化物層が形成されるまでこの付加と停止を繰り返すことにより、前記水素貯蔵粉末を酸化性雰囲気に晒すステップと

を含む、水素貯蔵材料粒子の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記粉末が、酸化の直前にある初期温度で提供され、そして、前記予め定められた温度が、前記初期温度よりも 1 以内で高い温度である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記水素貯蔵粉末は、75 以下の温度におけるバルク材料の水素化物化による粉碎を含むプロセスによりもたらされる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記水素貯蔵粉末を酸化性雰囲気に晒すステップ中に前記水素貯蔵粉末が攪拌される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

20

前記水素貯蔵粉末を酸化性雰囲気に晒すステップの前に、不動態化材料を前記水素貯蔵粉末に加えるステップを更に含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項6】**

前記水素貯蔵粉末は、A B<sub>2</sub>型の水素貯蔵合金である、請求項1に記載の方法。

**【請求項7】**

前記水素貯蔵粉末を酸化性雰囲気に晒すステップにおける攪拌は、前記水素貯蔵粉末の各粒子に抗発火性の酸化物表面層をもたらすべく前記粉末を攪拌することを含む、請求項4に記載の方法。

**【請求項8】**

前記水素貯蔵粉末は電気化学的な水素貯蔵材料である、請求項1に記載の方法。

10

**【請求項9】**

前記水素貯蔵粉末は気相水素貯蔵材料である、請求項1に記載の方法。

**【請求項10】**

前記酸化性雰囲気は、少なくとも1種類の酸化性ガスと少なくとも1種類の非酸化性ガスを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項11】**

前記酸化性ガスはO<sub>2</sub>を含む、請求項10に記載の方法。

**【請求項12】**

前記酸化性雰囲気は、重量で70%より多い非酸化剤と、重量で20%から30%の酸化剤とを含む、請求項1に記載の方法。

20

**【請求項13】**

前記不動態化材料は、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ta、及びWからなるグループから選択される少なくとも1種類の元素を含む、請求項5に記載の方法。

**【請求項14】**

前記不動態化材料は疎水性の有機化合物である、請求項5に記載の方法。

**【請求項15】**

前記不動態化材料は、Nb、Mo、Ta、及びWからなるグループから選択される少なくとも1種類の元素を有する層状の硫化物化合物である、請求項5に記載の方法。

**【請求項16】**

前記水素貯蔵材料は少なくとも1種類の犠牲変性剤を含む、請求項1に記載の方法。

30

**【請求項17】**

前記犠牲変性剤は、Co、Al、Fe、Li、K、Na、Sc、Y、及びMgからなるグループから選択される少なくとも1種類の元素を含む、請求項16に記載の方法。

**【請求項18】**

電気化学的な電池用の陰極を製造するための方法であって、

請求項1から17のいずれか1項に記載の水素貯蔵材料粒子を提供するステップと、

前記水素貯蔵材料粒子を陰極の形態に形成するステップと、

前記水素貯蔵材料粒子を活性化するステップと

を含む、電気化学的電池用陰極の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

40

**【0001】**

(関連出願についての説明)

本発明は、1998年8月27日に出願された「A Method For Powder Of A Hydrogen Storage Alloy」と題する同時係属米国特許出願第09/141,668号、及び、1999年12日に出願された「Modified Electrochemical Hydrogen Storage Alloy Having Increased Capacity, Rate Capability and Catalytic Activity」と題する同時係属米国特許出願第09/290,633号(これらの同時係属出願の開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる)の一部継続出願である。

50

**【 0 0 0 2 】**

(発明の背景)

**I . 発明の分野**

本発明は、水素貯蔵粉末、及び、それを製造するための方法に関するものである。より詳細には、本発明は、その粉末が燃えだすのを防ぎ、且つ、より容易な活性化をもたらすための加工表面酸化物を有する電気化学的な水素貯蔵粉末を製造するための方法に関するものである。

**【 0 0 0 3 】****I I . 関連技術の説明**

水素貯蔵材料は、バッテリーの電極材料、燃料電池、ゲッター、ヒートポンプ、及び水素ガスの貯蔵等を含む様々なテクノロジーにおいて用途が見出されている。水素貯蔵材料とは、水素をそれぞれ吸収も脱着もできる材料を意味している。幾つかの水素貯蔵材料の例は以下のものを含む：Mg、Ti、V、Nb、Pd、及びLa等の金属元素、並びに、TiFe、Mg<sub>2</sub>Ni、MgNi、ミッショメタルをベースとしたAB<sub>5</sub>型、及びラーベス相をベースとしたAB<sub>2</sub>型等の幾つかの金属間合金。一般的に、水素貯蔵材料を製造するときには、大きな反応表面積が得られるという利点を得るために、水素貯蔵材料を多孔質下部構造の形態に形成する方法が執られている。多孔質下部構造は、典型的には、水素貯蔵材料を粉末化し、その粉末化された材料を適当な基材と共に複合体の形態に形成し、得られた複合体を1つもしくはそれ以上の前処理ステップ即ち「活性化」処理にかけることにより形成される。粉末化された材料の形成と、それに続く前処理は、この水素貯蔵材料の他の数ある特性の中でもとりわけ、表面積、活性部位、及び多孔度を高める効果がある。

**【 0 0 0 4 】**

粉末化された水素貯蔵材料は、バッテリー電極の形成に特に有用である。粉末化された水素貯蔵材料を製造する方法及びその粉末材料からバッテリー電極を製造する方法は、一般的に既知であり、例えば米国特許第4,716,088号；第4,670,214号；第4,765,598号；第4,820,481号；及び第4,915,898号（これらの特許の開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる）を含む数多くの特許に記載されている。金属水素化物バッテリー電極を製造する方法は、典型的には、微粉化された水素貯蔵材料を導電性基材に適用して固定するステップを含む。また、導電性基材への付着度を高め、且つ、バッテリーの性能を改善するため、この粉末に数多くの添加剤を加えることもできる。そのような添加剤は、結合剤や導電性充填剤を含み得る。

**【 0 0 0 5 】**

水素貯蔵材料は、数多くの方法で粉末化することができる。使用すべき特定の方法は、材料の組成、硬さ、表面酸化物を形成する性向、及び望まれる最終用途に依存する。既知の粉末化技法は、機械加工法、摩碎法、爆破法、造粒法、噴霧法、凝縮法、サイズ低減法、化学的沈殿法、または電着法を含めた機械的微粉化法及び化学的微粉化法、並びにこれらを組み合わせた方法を含む。また、摩耗法、剪断法、ボールミリング法、ハンマーミリング法、シュレッダー法、流体エネルギー法、及び摩擦円板法を含む他の通常用いられるサイズ低減法を付加的もしくは代替的に使用することもできる。有用な粒径分布または粒径分類を得るために、普通には、微粉化の後に篩い分けが行われる。微粉化を必ずしも必要としない他の技術は、噴射铸造法及び気体噴霧法等の急速焼き入れ法を含む。

**【 0 0 0 6 】**

幾種類かの材料に対しては特定のサイズ低減技術がうまく機能するが、すべての材料に対してうまく機能する単一の技術はない。例えば、幾種類かの材料は、機械的破碎法のみを用いて破碎するのに充分な柔らかさを有している。また、幾種類かの材料に対しては、機械的微粉化法と化学的微粉化法の組み合わせが最も適している。また他の合金は、機械的に破碎するには硬すぎるため、化学的な方法で微粉化しなければならない。多くの機械的な粒径調整技術は、それ自体では、非常に硬い材料、特にロックウェル硬度が45より大きな材料を微粉化するのに有効でない。

10

20

30

40

50

## 【0007】

バルク水素貯蔵材料は、通常は、種々の金属を一緒に溶融し、それらをボタンまたはインゴットの形態に鋳込むことにより形成される。バルク水素貯蔵材料は、組成的または構造的に規則的な状態であってもよいし、無秩序な状態であってもよく、あるいは、それらのどこか中間的な状態であってもよい。S . R . O v s h i n s k y 、 M . A . F e t c e n k o 、及び J . R o s s による「A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles」(Science, Vol. 260, 1993年4月9日)で報じられているように：無秩序状態の電極材料における合金形成で利用できるようになった元素は、とりわけ、Li、C、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、La、W、及びReである。このリストは、金属原子1個当たりの貯蔵水素原子数を増大させることができる元素を含んでいる(Mg、Ti、V、Zr、Nb、及びLa)。その他の元素は、金属 - 水素結合強度の調節を可能にする(V、Mn、及びZr)か、あるいは、触媒特性をもたらして、充分な充電及び放電反応速度と気体の再結合を確実化し(Al、Mn、Co、Fe、及びNi)；もしくは、酸化及び腐食抵抗性、改善された多孔度、及びイオン伝導度等の望ましい表面特性を付与することができる(Cr、Mo、及びW)。これらの合金にもたらされ得る広範囲の物理的特性により、MHバッテリーの性能を最適化することが可能になる。

## 【0008】

規則度と無秩序度の間には広い領域があるということを利用して、上述の特性及び他の特性を改善すべく加工して水素貯蔵材料を作ることができる。この構造的及び組成的な規則度の値は、材料とプロセスの両者に依存することがあり得る。例えば、より高度に規則的な材料は、従来の溶融 - 鋳造法により形成され得る。ゆっくりとした冷却プロセスにより、化学的組成によっては、結晶成長と相当な構造上の規則的状態を作ることが出来る。逆に、高度に無秩序な材料は、通常は、溶融後に急速に焼き入れする高速冷却法により形成される。急速な冷却は、より高度に無秩序な材料をもたらすが、これも化学的な構成成分に依存する。

## 【0009】

水素微粉化法を用いて水素貯蔵合金を微粉化する一つの成功する方法がOvonic Battery, Inc.で開発され、この方法は、1990年1月16にFetcenkoらに発行された「Hydride Reactor Apparatus for Hydrogen Comminution of Metal Hydride Hydrogen Storage Material」という名称の米国特許第4,893,756号(この特許の開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる)に開示されている。継続的なたゆまぬ研究努力を通じ、Ovonic Battery, Inc.は、バッテリーの陰極において使用する硬い水素貯蔵材料を微粉化するための最初の水素貯蔵リアクターを開発した。この方法は、バッテリー電極を形成するまでの特性が改善された新たな材料を開発する道を切り開いた。

## 【0010】

Fetcenkoによれば、水素貯蔵粉末は、水素化物化 / 脱水素化物化サイクル処理による粉碎法により、金属インゴットまたは合金等のバルク材料から製造することができる。この水素化物化 / 脱水素化物化プロセスは、金属水素化物または水素貯蔵材料を、大きなインゴットまたはバルクのサイズから粒子の形態へサイズを低減する。上述の粉碎を果たすため、バルク材料が固定式の水素リアクターに入れられる。このリアクターは、真空下に置かれ、あらゆる残留空気を排除するため、アルゴンでバージされる。その後、圧力が少なくとも25psiになるまで、反応室に水素が戻し充填される。水素は、水素貯蔵材料に吸収され、これにより、金属格子の体積が膨張し、その水素貯蔵材料の粉碎がもたらされる。水素化には数時間を要することがあり、温度の上昇を招き得る。反応容器の温度を約100°C未満に維持するため、冷却が行われる。水素化後、水素貯蔵材料から水素を取り除くため、この粉碎された材料が脱水素化される。その後の段階で行われるバ

10

20

30

40

50

ッテリー電極への形成に備え、酸素を含まない雰囲気下においてこの材料を包装することができる。

**【0011】**

Fetcenkoの特許及びそれの後継特許は、水素化ステップが圧力制御下で行われる水素微粉化法を教示している。残念ながら、圧力制御下における反応は、水素貯蔵材料の過剰な加熱をもたらし得る。過剰な加熱は、水素貯蔵材料の組成的及び構造的な規則性または無秩序性に予測不能な変化をもたらし得るため、望ましくない。更に、過剰な加熱は、長い冷却時間を必要とし、製造に要する時間の延長を招く。

**【0012】**

水素貯蔵材料を空気に晒すと、それらの粒子の相当な部分に予測不能で一定しない酸化物形成が起こり得る。水素貯蔵材料の無制御な酸化または不均等な酸化は、通常その材料の表面に、好ましくないほどの厚さと密度と不均一性を持つ酸化物形成をもたらして活性化を困難にする。結果として生じるこのような表面状態のため、その表面は、バッテリー用の陰極材料としてそのままでは使用できなくなる。例えば、厚い酸化物層は、それが絶縁障壁として作用することにより、電極の初期活性化を遅らせる。絶縁障壁は、金属表面/電解質界面で起こる電気化学的反応速度及び電気化学的輸送プロセスを妨害し得る。それ故、酸素を含まない雰囲気下でそのような粉末を包装する方法等、酸化物形成を僅かしか伴わないか、あるいは酸化物形成を全く伴わずに水素貯蔵粉末を生成するための製造技術が使用されてきた。しかし、酸化物表面層を伴わない場合、La、Ce、Ti、V、Zr、Al等の金属と酸素との反応生成熱が高いため、そのような水素貯蔵材料は極めて自然発火性が高くなる。発火性粉末は、空気に晒されると激しく反応することがある。従って、発火性材料は、安全な作業条件が必須である大規模製造プラントに重大な火災の危険性をもたらす。水素貯蔵材料の表面における酸化物形成に関わる上述の問題の幾つかを克服するために数多くの方法が導入されてきた。これらの方法は、殆ど例外なく、前処理ステップ即ち「活性化」を用いることによる粉末形成後に焦点を当てている。本明細書では、活性化という用語は、粉末形成後に電気化学的水素貯蔵材料の水素移動速度を改善するために使用される処理方法のみを特に指している。例えば、1987年12月29日にReichmannらに発行された米国特許第4,716,088号を参照すると、そこには、再充電式の水素貯蔵陰極を活性化するための方法が教示されている（この特許の開示内容は、参考により本明細書に組み入れられる）。

**【0013】**

前処理方法とは、例えば表面積、多孔度、及び触媒活性を改善することにより、水素貯蔵材料を活性化するために行われるものである。前処理方法は、主として、電気的形成とエッチングを含む。電気的形成は、バッテリーに挿入されたときにバッテリー電極を最適な性能にまで高めるのに必要な充電/放電サイクル処理として定義される。数多くの合金の場合、高い放電率と低い放電率の両方で最大のバッテリー性能を得るために、電気的形成が必須である。例えば、特定の先行開発VZrNiCrMn合金の場合、電池を充分に活性化するためには、様々な充放電率による32サイクルもの充電・放電サイクルが必要である。この電気的形成は、水素が交互に貯蔵及び放出されるので陰極合金材料の膨張と収縮をもたらす、と報じられている。この膨張と収縮は、応力を誘起し、合金材料内のそのままの状態でクラックを形成する。このクラッキングは、合金材料の表面積、格子欠陥、及び多孔度を増大させる。これまで、NiMHバッテリー電極は、この電気的形成ステップが必要であった。

**【0014】**

種類の異なる活性水素貯蔵材料は、異なる条件下において様々な方法で調製され、且つ、異なる前処理ステップを必要とする幾つかの方法で電極の形態に形成されるため、電気的形成は材料に依存する。従って、すべての電極に適した詳細な電気的形成法を記述することはできないが、一般的に、電気的形成は、調製されたバッテリーに様々な速度で、且つ、様々な深度に及ぶ数多くの充電/放電サイクルを行うという反復処理をする比較的複雑な手順を含む。

10

20

30

40

50

## 【0015】

エッティングもバッテリー電極を前処理するために使用されるが、これも材料に依存する。エッティングとは、本明細書で定義される場合、エッティング液で処理される際のバッテリー電極材料の化学的 / 熱的活性化を意味している。通常には、エッティングは、濃縮されたアルカリ性溶液または酸性溶液に電極を浸漬する比較的長い処理時間を包含する。エッティングの程度とエッティングのし易さは、エッティングされる材料の化学式または組成、及び、表面酸化物の安定性に大いに依存する。例えば、バッテリー電極材料をエッティングするために使用されるアルカリ性溶液は、濃縮された水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を含む。多くのエッティング方法は、浸漬が高温で行われることを必要とする。更に、エッティングは、長い滞留時間を必要とすることが多い。滞留時間は温度と濃度に依存するが、通常は、数時間から数日間のオーダーである。10

## 【0016】

現在のところ、活性化には極端な条件が必要であるため、バッテリーにおける組み立て後の活性化は実行不可能である。例えば、組み立て後の活性化の一つの問題は、バッテリー内で使用されるセパレーターが、活性化で通常使用される 60 以上の高温に影響されやすいことである。別の問題は、通常のエッティングは、典型的には、高濃度の KOH を必要とするが、バッテリーとしては、それよりずっと低い濃度の KOH を用いる傾向があるという事実である。従って、今日では、組み立て後の活性化は実施されていない。

## 【0017】

前処理または活性化が製造上の決定に及ぼすインパクトは、特に、一般的に使用されている 2 つのバッテリー電極材料であるラーベス相をベースとした  $AB_2$  型材料とミッシュメタルをベースとした  $AB_5$  型材料の商業上の利点間に見ることができる。 $AB_2$  型及び  $AB_5$  型の水素貯蔵合金は、一般に広く知られている。 $AB_2$  型材料は、ラーベス相の金属間化合物に属し、一般的には、六方晶系の C14 対称構造と立方晶系の C15 対称構造を有する様々な Ti、V、Ni、Cr、Mg、及び Zr 合金を含む。 $AB_5$  型合金は、化学的性質、微細構造、及び電気化学が  $AB_2$  型合金とは異なっている。 $AB_5$  型材料は、例えば、A が希土類元素からなるグループから選択され、そして、B が Ni、Cu、Co、Fe、Al、Si、及び Mn からなるグループから選択される合金を含む。20

## 【0018】

$AB_2$  型と  $AB_5$  型の水素貯蔵材料間には、 $AB_2$  型合金をより好ましいバッテリー電極材料とする数多くの相違点が存在する。 $AB_2$  型合金の A 原子 (Ti、Zr) は、 $AB_5$  型合金の重い希土類 A 原子に比べ、低い原子量を有している。低い原子量は、 $AB_2$  型合金が、 $AB_5$  型合金よりも高い重量エネルギー密度を有する結果をもたらす。また、 $AB_2$  型合金と  $AB_5$  型合金との間には構造上の相違点もある。例えば、 $AB_2$  型合金は 2 つの基本構造 (C14 及び C15) を有しているのに対し、一方の  $AB_5$  型材料は 1 つの基本構造 (CaCu5) しか有していない。 $AB_2$  型合金の多重構造は、 $AB_5$  型合金に比べ、より高度の無秩序度を得ることを可能にする。より高い能力、より高いエネルギー密度、より高い充放電率、及びより長い電池寿命の観点から比べると、 $AB_5$  型合金を上回る  $AB_2$  型合金の利点により、 $AB_2$  型材料は  $AB_5$  型材料よりも格段に良好なバッテリー電極材料となる。30

## 【0019】

$AB_2$  型合金がより優れたバッテリー電極材料を提供するという事実にも関わらず、 $AB_5$  型材料は、活性化が少なくて済むという傾向がある。活性化は、商業的なバッテリー製造業者にとって、長年の持続的な問題であった。特に、活性化は、製造業者に、バッテリー充電器と言う形での特殊化された主要機器への投資と、それに伴う付加的な処理ステップのための労働力並びに、ユーティリティーコストを課すこととなる。これらのコストはかなりの額に及び、通常、バッテリーコストの増大という形態で消費者に課される。その一方で、ある製造業者は、活性化が少なくて済む  $AB_5$  型合金等のバッテリー材料を好む傾向がある。残念ながら、そのような材料は、上で説明されているように、水素貯蔵能力、サイクル寿命、及びパワーの増大という観点から見て、電気化学的な水素貯蔵材料4050

として劣る傾向がある。そのため、製造業者によっては、活性化要件を低減することによって製造サイクル回数を高めるために A B<sub>5</sub> 型合金を使用する方を選ぶことにより、 A B<sub>2</sub> 型合金でもたらされる性能を犠牲にするものもある。どちらのケースにおいても、より頻繁な交換を必要とする質の劣った製品というかたち、あるいは、活性化に関わるより高い製造コストというかたちのいずれかで、より高いコストが消費者に課される。

#### 【 0 0 2 0 】

より安価でより良質なバッテリーの需要が絶えないかぎり、製造業者は、彼らの運転の安全性を低減することなく、製造サイクル回数を低減させても製品の質を改善しようと努めるであろう。それ故、高い電荷容量、高いエネルギー密度、高い充放電率、及び長い電池寿命を有する電気化学的な水素貯蔵合金と、大規模で安全に製造することができ、しかも最小限度の活性化で済む水素貯蔵合金の製造法とが現在必要とされている。10

#### 【 0 0 2 1 】

##### (発明の要約)

上述の欠陥及びその他の欠陥に対処するために、本発明は、高められた初期活性化を有する粒状化 (particulated) された抗発火性の水素貯蔵材料、及び、そのような材料を製造するための方法を提供する。本方法は、上述の粒状化された材料上に、電気化学的水素貯蔵電極に形成されたときに、低減された活性化で済む独特な表面または表面層をもたらす。

#### 【 0 0 2 2 】

一つの好ましい態様では、本発明は、初期活性化が高められた独特な酸化表面層を有する、 A B<sub>2</sub> 型に属する抗発火性の電気化学的水素貯蔵粉末を製造するためのプロセスを提供する。20

#### 【 0 0 2 3 】

また、本発明は、機械的に微粉化する必要性を伴うことなく、高硬度のバルク水素貯蔵材料から、平均粒径が 100 μm かそれ未満の、粉碎された水素貯蔵合金を製造するための方法も提供する。

#### 【 0 0 2 4 】

一般的に、本発明の方法は、粒状化された水素貯蔵合金を供給するステップ、及び、その粒状化された合金を制御下酸化反応で酸化するステップを含む。好ましくは、本方法は、上述の酸化ステップ中に、その粒状化された合金を攪拌するステップを含む。本方法は、バルク水素貯蔵材料を供給することから始めることが出来、次いで、そのバルク水素貯蔵材料を水素微粉化法で粉碎し、粉碎されたその材料を脱水素化し、そして、その粉碎された材料を制御下酸化反応で酸化して、機械的に微粉化する必要性を伴うことなく、平均粒径が 100 μm かそれ未満の、抗発火性の電気化学的な水素貯蔵合金を形成するものである。30

#### 【 0 0 2 5 】

別の態様では、本方法は、その粒状化された合金に不動態化材料を加える更なるステップを含み、その後、その混合物が制御下酸化反応で酸化処理される。好ましくは、この不動態化材料は、表面酸化を低減して初期活性化を高める保護表面層を形成するため、上述の酸化された粒子の表面に分散される。40

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の更に別の態様では、本方法は、水素貯蔵材料を粉末化する前に、 A l、 S n、または C o、もしくはそれらの組み合わせ等の犠牲変性剤と共に水素貯蔵材料を形成するステップを含む。この犠牲変性剤は、初期活性化度の高い水素貯蔵粉末をもたらす。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明のより完全な理解を得るために、以下の詳細な説明及び添付図面への参照が行われる。

#### 【 0 0 2 8 】

##### (好ましい実施形態の詳細な説明)

図 3 を参照しながらより詳細に説明すると、機械的に微粉化する必要性を伴うことなく50

、改善された初期活性化を有する水素貯蔵粉末を製造するための方法が、全体的に 10 に示されている。本方法は、一般的に、粒状化された水素貯蔵合金を提供するステップと、その粒状化された合金を制御下酸化反応で酸化するステップとを含む。一つの好ましい態様では、この粒状化された合金は、バルク水素貯蔵材料を水素微粉化法で粉碎することにより提供される。

#### 【0029】

本方法は、粒状化された水素貯蔵材料または水素貯蔵粉末を提供するステップを含む。本方法はバルク材料から形成される微粉化水素貯蔵合金に関して説明されているが、本方法は、バルク材料から微粉化される水素貯蔵合金にのみ限定されるものではなく、噴射铸造法や気体噴霧法等の溶融／铸造粒状化法または高速溶融／铸造法を含む他の方法により粒状化された合金への適用も可能である。好ましくは、上述の粒状化された水素貯蔵材料は、最初がバルク状態である水素貯蔵材料からもたらされる。このバルク水素貯蔵材料は、予め定められた組成上及び構造上の仕様を有するどんな適切な合金であってもよい。組成上及び構造上の仕様は、所望の最終用途に応じて決定することができる。本発明に適用可能な水素貯蔵材料の例は、米国特許第 4,431,561 号；第 4,832,913 号；第 5,506,069 号；第 5,616,432 号；第 5,616,432 号；第 5,554,456 号；第 5,840,440 号；第 5,536,591 号；及び、従前に出願された同時係属の米国特許出願第 09/290,633 号（これらの公報の開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる）に記載されている材料を含む。本発明の方法は、機械的微粉化技術単独では高硬度の材料を充分に微粒化するのに適さないような高硬度の電気化学的な水素貯蔵合金に特に有用である。本明細書全体を通じて定義されているように、高硬度の材料とは、45 より大きなロックウェル硬度を有する材料を指している。好ましくは、上述のバルク材料は、Ti、V、Ni、Cr、Mg、及び Zr からなるグループから選択される 1 つもしくはそれ以上の元素を含む、AB<sub>2</sub> 型に属する高硬度の電気化学的な水素貯蔵材料である。また、このバルク材料は、変性 VZrNiCrCoMn 合金であってもよい。

#### 【0030】

バルク水素貯蔵材料は、組成及び純度が既知の金属を混合して合金を調製することも出来る。それらの金属は、溶融法、電熱溶融法、誘導加熱溶融法、及びアーク溶融法等を含むどんな適切な技術で融合してもよい。この溶融された材料を併合させて、非晶質、結晶質、多結晶質、微晶質、及びそれらの組み合わせ等を含む、種々な規則性及び無秩序度を持つ合金を形成することができる。また、この溶融された材料は、冷却されて、好ましくは取り扱いに便利な適当なサイズを有する、固体のバルク材料の形態となる。例えば、Fetcenko に発行された米国特許第 4,948,423 号、及び、米国特許第 5,002,730 号を参照のこと。これらの特許は、水素貯蔵材料の合金調製法について開示しており、それらの開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる。

#### 【0031】

例えば、バルク材料またはバルク合金は、市販の原料を用いて、アルゴン雰囲気下で誘導加熱溶融することにより作ることが出来る。この溶融物の量は、使用する坩堝のサイズに応じて 1 kg から 2000 kg までの範囲にわたってよい。温度が 1600 に達した後、溶融物を均質化するため、その溶融物は、その温度に 20 分間維持される。その後、この液体を 1300 にまで冷却し、炭素鋼鋳型に傾注する。次いで、この固体材料の冷却後、水素微粉化用の水素化物または水素リアクターに挿入するのに適したサイズ及び重量のインゴット、ボタン、その他の形状のバルク材料となる。

#### 【0032】

バルク材料の水素微粉化は、図 1 または図 2 に示されているような多室型または単室型の水素化物リアクター容器内へバルク材料を挿入することにより果たされる。好ましくは、水素化物リアクターは、冷却、加熱、ガス補給、ガス抜き、及び真空形成が可能な気密的に密封可能な容器である。バルク材料を水素化物リアクターに挿入する前に、反応性表面または新鮮な表面がそのバルク材料上に形成される。この反応性表面は、バルク材料の

10

20

30

40

50

一部を彫り取るか搔き傷をつけて清浄な反応性表面を露出すことにより形成することができる。そのような反応性表面は、水素吸収及び粉碎が始まるのに適した部位をもたらす。バルク材料が水素化物リアクターに挿入されて、リアクターが閉められると、リアクターは、かなり良い真空状態になるまでガス抜きされる。また、残留するあらゆる水分または酸素を取り除くため、リアクターをアルゴンでバージしてもよい。

#### 【0033】

粉碎を開始させるため、制御した速度で水素ガスがリアクター内に注入される。水素ガスは、予め定められた圧力になるまで、一定の速度か可変式の速度かのいずれかでリアクター容器内に注入され、この方式を、以後、圧力制御方式と呼ぶ。他の方法として、より好ましくは、水素貯蔵材料を水素化物化する温度に応じて、リアクター内に供給される水素ガスの量、及び、水素ガスをリアクター内へ供給する速度が決定され、この方式を、以後、温度制御方式と呼ぶ。温度制御方式の水素化物化プロセスは、圧力制御方式のプロセスを上回る幾つかの利点を提示し、そのような利点は、プロセスサイクル時間が改善されることや、不必要的加熱を回避できること、及び、水素化物化反応速度と冷却速度を最大化できることを含む。従って、温度制御方式のプロセスでは、水素貯蔵材料の温度が予め定められた温度にまで初めに上昇するように、ある速度で水素ガスがリアクター内に注入される。好ましくは、上述の予め定められた温度は、過剰な温度上昇を伴うことなく微粉化を最大化する温度である。例えば、 $A-B_2$ 型合金の微粉化プロセスでは、好ましい水素化物化温度は、75℃かそれ未満である。水素貯蔵材料またはリアクターの温度が所望の水素化物化温度に達すると、水素化プロセスがおさまり始めるまで、もしくは、その材料が冷えて、上述の温度よりも低い第二の予め定められた温度に達するまで、水素の供給が休止される。水素化物化反応がおさまり始めるか、あるいは、上述の低い方の温度に達すると、リアクターへの水素の付加が再開され、リアクターの温度が第一の予め定められた温度にまで再び高められる。この水素化物化と潜伏期間とによりもたらされる加熱・冷却サイクルは、そしてサイクル中の温度差は、好ましくは、約1℃に設定される。1℃の温度揺らぎに基づくバルク材料の水素化物化は、水素貯蔵材料に組成上及び構造上の変化が生じる危険性を殆ど伴わずに、粉碎を加速する効果をもたらす。

#### 【0034】

水素化物化は、水素の吸収によって格子構造を膨張させることにより、バルク材料が粉碎される結果をもたらす。水素は、反応容器内の水素の圧力が約2.5気圧または35psigに達するまで上述のプロセスに従ってリアクター内に注入され、水素が加えられても、バルク材料の温度の上昇は約1℃以内の範囲を超えない。上述の手順による水素化物化は、機械的に微粉化する必要性を伴うことなく、100μmかそれ未満の平均粒径を有する水素貯蔵粉末をもたらす。

#### 【0035】

水素化物化プロセスが終了すると、次に、その粉碎された材料即ち粉末は、脱水素化物化処理にかけられる。この粉末の脱水素化物化は、材料を安全に取り扱えるように、吸収された水素を取り除く。また、この材料の脱水素化物化は、その粉末を制御下酸化反応または酸化段階に準備するために必要である。水素貯蔵粉末を脱水素化物化するには、好ましくは、リアクターは、すべてもしくは殆どすべての過剰で脱着可能な水素を除去できるように、真空排気される。好ましくは、反応容器は、約1トル未満の圧力になるまで真空排気される。また、水素脱着プロセスの速度を高めるため、残留するあらゆる水素を駆出するのに適した高温にまで上述の材料を加熱してもよい。好ましくは、そのような高温は、材料の組成的及び構造的な特徴に悪影響を及ぼし得る温度以下の温度を含む。これらの高温は、好ましくは、約200-400℃の範囲に収まるが、脱水素化物化される水素貯蔵材料の組成に応じて変わる。

#### 【0036】

脱水素化物化された粉末は、制御下酸化反応または酸化ステップで処理される。制御下酸化反応は、初期活性化が高められ、且つ、前処理の必要性が低減された加工表面を有する抗発火性材料をもたらす。好ましくは、この制御下酸化反応は、水素貯蔵粉末の各粒子

10

20

30

40

50

のまわりに形成される殆ど一様な酸化物または酸化物層をもたらす。

**【0037】**

上述の制御下酸化反応は、水素貯蔵粉末を酸化剤に晒すステップを含む。酸化剤は、好ましくは、酸化性の雰囲気である。この酸化性の雰囲気は、好ましくは、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、一酸化二窒素等の少なくとも1種類の酸化性のガスを含む。酸化剤はどんな適当な形態で供給されてもよいが、好ましくは、例えば20%酸素で残りがアルゴンというように少なくとも1種類の非酸化性ガスを有する酸化性ガス混合物として供給される。非酸化性ガスの役割は、ガスの対流により熱伝導を高め、酸化プロセスを減速し、そして、より安全な作業環境を提供することである。適当な非酸化性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、他の不活性ガス、もしくはそれらの組み合わせを含む。好ましくは、酸化剤は、酸化性ガス混合物中に、重量で1パーセント又はそれ以上の濃度、より好ましくは5%かそれ以上の濃度で存在し、その濃度は、重量で30%にも及ぶ高濃度であってもよい。好ましい酸化性ガス混合物は、重量で20-30%の酸素と、重量で70%かそれ以上のアルゴンを含んでいる。制御下酸化反応は、好ましくは、溶媒を含まない環境下で行われる。

**【0038】**

上述の酸化性ガスは、微粉化された材料の表面を例えれば制御下酸化反応等の制御下操作で酸化するのに充分な速度及び方法で、リアクター内に注入される。好ましくは、この酸化速度は、圧力制御方式とは反対に、温度制御方式である（上述の温度制御方式の定義を参照のこと）。例えば、脱水素化物化された粉末の温度が26等の予め定められた上限温度に達するまで、上述の酸化性ガスを徐々に反応容器内に注入することができる。この粉末が予め定められた上限温度に達すると、その材料が冷却し始めるまで、あるいは、25等の予め定められた下限温度にまで冷却するまで、酸化性ガスの付加が停止される。好ましくは、この冷却または温度降下は、0より大きく5まであり、好ましくは0より大きく3まであり、より好ましくは1かそれ未満である。容器内のガスの圧力が約1気圧かそれ以上に達し、そして、材料の温度が約1以上上昇しなくなる（そのような状態は、水素貯蔵粉末の表面が、優先的に酸化されていることを指示している）まで、温度の上昇と下降の予め定められた温度サイクルに従って、酸化剤の付加と冷却のプロセスが繰り返される。

**【0039】**

一つの好ましい態様では、粉末のより良好な熱管理を行って、独特的な加工表面層を得るために、水素貯蔵粒子の表面をより一様に酸化すべく、制御下の酸化ステップ中に、水素貯蔵材料が攪拌される。攪拌とは、各粒子のすべてもしくは殆どすべての表面を制御下の酸化反応に晒すあらゆるタイプの活発な運動のことである。そのような攪拌は、混合羽根、かき混ぜ、オーガー、ピッティング、チャーニング、タンブリング等を含むどんな適当な方法でも達成出来る。好ましくは、攪拌は、制御下の酸化反応中に粉末をタンブリングするようにつくられた回転可能な内側部分を有する水素化物反応容器によりもたらされる（図1参照）。

**【0040】**

実際には、酸化性ガスがリアクター内に注入されるときに、リアクターが回転して、その内部に収容されている粉末をタンブリングまたはチャーニングし、これにより、水素貯蔵粉末の表面がより一様に酸化されることとなる。リアクターは、単室型容器（例えは図2に示されているような容器）、2室型回転式容器（図1に示されているような容器）、インライン型の連続的な回転式容器、または他の多室型容器であってよい。好ましくは、リアクターは、低温室と高温室とを有する2室型回転式容器であって、その高温室は、オーガーまたは逆転式内部ネジ（reverse internal thread）で低温室に連結されている。材料を酸化した後、その材料は、篩い分け等を含むあらゆる適当な粒径分類方法で分類することが出来る。

**【0041】**

本発明の一つの好ましい実施形態では、脱水素化物化ステップの後であって、且つ、酸

10

20

30

40

50

化ステップの前に、不動態化材料が、粒状化された水素貯蔵材料に加えられる。不動態化材料は、初期活性化が改善され、且つ、前処理の必要性が低減された水素貯蔵材料をもたらす。この不動態化材料は、水素貯蔵合金の電気化学的な機能性に有害な影響を及ぼさないどんな不活性材料であってもよい。好ましくは、不動態化材料は、脱水素化物化された粉末に湿性材料または乾性材料のいずれかとして加えることができる微細な粉末材料またはゲルである。好ましくは、そのような不動態化材料は、表面の酸化を低減し、且つ、初期活性化を改善するため、酸化ステップに先立って、水素貯蔵粒子の表面の一部に付着するか、あるいは、水素貯蔵粒子の表面の一部を覆う。不動態化材料は、合金、金属の微細な粉末、または無機性の層状化合物であってよい。またその替わりに、不動態化材料は、ポリマー、PTFE、ポリエチレン等の有機性材料であってもよい。不動態化材料が有機化合物である場合、その化合物は、好ましくは、疎水性である。不動態化材料が、合金、金属の微細な粉末、または無機化合物である場合、その不動態化材料は、好ましくは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ta、及びWからなるグループから選択される少なくとも1つの元素を有している。不動態化材料が無機性の層状化合物である場合、その無機性の層状化合物は、好ましくは、Nb、Mo、Ta、及びWからなるグループから選択される少なくとも1つの元素を有する例えばMoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>等の硫化物である。水素貯蔵粉末に不動態化材料を加えた後、それらの粒子は、上で説明されているように、制御下酸化反応で酸化される。

#### 【0042】

本発明の別の好ましい実施形態では、粒状化された水素貯蔵材料は、1種類もしくはそれ以上の犠牲変性剤を含むことができる。犠牲変性剤とは、適度に低いアルカリ性溶液または適度に高い酸性溶液中に置かれたときに容易に溶解する部分を有する表面をもたらす変性剤を指している。適当な犠牲変性剤は、Al、Co、Sn、Fe、Li、K、Na、Sc、Y、及びMgが独立して、或いは相互の組み合わせとして含まれる。犠牲変性剤は、好ましくは、0.1原子パーセントから5.0原子パーセントまでの濃度か、あるいは、それ以外の有効な量で、水素貯蔵材料中に存在する。好ましくは、犠牲変性剤は、0.5原子パーセントから3.0原子パーセントまでの濃度で存在するAl、Sn、またはCoである。好ましくは、犠牲変性剤は、例えば鋳造する前の溶融水素貯蔵材料にこの変性剤を加える等、粒状化ステップに先立って水素貯蔵材料に加えられる。犠牲変性剤は、前処理の必要性を低減すると共に、初期活性化の増大をもたらす。また、犠牲変性剤により、AB<sub>2</sub>型水素貯蔵合金の組み立て後の活性化、または、VTiZrNiCrMn変性合金の組み立て後の活性化も可能になり得る。

#### 【0043】

##### 実施例

###### (対照例1)

Zr<sub>26.2</sub>Ti<sub>9</sub>V<sub>5</sub>Ni<sub>3.8</sub>Co<sub>1.5</sub>Cr<sub>3.5</sub>Mn<sub>15.6</sub>Sn<sub>0.8</sub>A<sub>1</sub><sub>0.4</sub>（すべて原子パーセント表示）の目標組成と99%より高い純度を有する20キログラムの原料を混合して真空誘導電気炉に入れ、溶融した後、鋼製の鋳型に注いで本研究のインゴットを形成した。犠牲変性剤としてCo、Sn、及びAlを選んだ。インゴットのうちの2キログラムを水素リアクター（図2参照）に入れた。このリアクターを機械式ポンプに接続して50ミクロンまで真空ポンプで排気した後、1気圧までアルゴンガスで戻し充填した。望ましくないガスの充分な除去を確実化するため、この真空排気と戻し充填を3回繰り返した。最後の戻し充填後、リアクターを10ミクロンの真空度までポンプで排気し、35psiの水素ガス（研究用グレード）を供給した。熱電対温度計を通じてリアクター内の温度を測定管理した。水素吸収反応は発熱性であるため、水素化の最初の1時間の間、インゴットの温度が上昇した。リアクターの温度が室温にまで降下したときに、水素化プロセスが終結した。この時、インゴットは、平均粒径が100ミクロンかそれ未満の粉末に微粉化されていた。次いで、この金属水素化物粉末から水素を取り除くため、リアクターの温度を外部ヒーターで350まで上昇させた。リアクター内の圧力が1トル未満になったときに、この脱水素化プロセスは終了した。そして、ヒーターのスイ

10

20

30

40

50

ツチを切り、リアクターを1気圧のアルゴンガスで戻し充填した。リアクターを室温にまで冷却し、容器から粉末を取り出した。

#### 【0044】

そのようにして得られた粉末を、中央部に小さな窪みを有する銅製ブロックに載せた。温度を測定管理するため、そのブロックに1組の熱電対導線を接続した。上述の粉末を載せたまま、そのブロックを卓上ヒーターに載せ、約10 / 分の速度で加熱した。ブロックの温度が約100 になると、粉末が燃えだした。上述の試験は、そのようにして調製された粉末は、酸化プロセスを伴はなければ非常に発火性が高く、バッテリー製造中の安全性を害する重大な危険を帯びていることを示している。

#### 【0045】

##### (対照例2)

実施例1に記述されているのと同じインゴットから2キログラムのサンプルを採取した。そのサンプルを、実施例1と同一の水素リアクター(図2)内に入れ、そして、実施例1と同じ真空排気プロセス、水素化物化プロセス、及び脱水素化物化プロセスにかけた。このサンプルを室温にまで冷却した後、そのサンプルを直ちに空気に晒す代わりに、リアクター内へ少量の乾燥空気を段階的に導入した。各導入段階は15分の間隔をあけ、そして、圧力増加を各回1psiまでに制限した。リアクターの圧力が1気圧に達したら、機械ポンプを用いて50ミクロンの真空度までリアクターを排気した。この段階的な酸化を更に2回繰り返した。酸化された粉末をリアクターから取り出し、対照例1の場合と同じブロックに載せた。今度は、ブロックの温度が約380 に達するまで粉末は燃えださなかつた。これは、粉末の表面を自然酸化物で不動態化することにより、その粉末の発火性の性質を除去し得ることを示す成功例であった。

#### 【0046】

約100mgのこの抗発火性粉末を、1cm × 1cmに伸延されたNi基材と共に、鋼製押型の内部に入れ、30トンの水平プレス下においてプレス電極を形成した。この電極を、部分的に予備充電されたNi(OH)<sub>2</sub>対向電極及び30%KOH電解液と共に、電気化学的な満液した本式の電池構成で試験した。そのNiMH電気化学的電池を以下の条件下においてサイクル運転した：50mA/gの充電率で12時間の充電の後、50mA/gの放電率で放電し0.9ボルトの電池電圧で中止する。そのようにして得られた放電電荷容量が、表1に記載されており、また、図4に描かれている。

#### 【0047】

##### (実施例1)

対照例1で調製したのと同じインゴットから2キログラムのサンプルを採取した。そのサンプルを、対照例1と同一の水素リアクター(図2)内に入れ、そして、対照例1と同じ真空排気プロセス、水素化物化プロセス、及び脱水素化物化プロセスにかけた。このサンプルを室温にまで冷却した後、1気圧に達するまで乾燥空気を5ccm/sの一定流量でリアクターに導入し、その後、ポンプで直ちに真空排気した。この低速酸化をもう一度繰り返した。このようにして酸化された粉末をリアクターから取り出した後、対照例2で説明されているのと同じ仕方で電極の形態に作成し、そして、対照例2で説明されているのと同一の満液で本式の電池条件下において試験した。実施例1は、対照例2を上回る、改善された活性化をもたらした。

#### 【0048】

##### (実施例2)

対照例1で調製したのと同じインゴットの2キログラムのサンプルを、対照例2と同一の水素リアクター(図2)内に入れ、そして、対照例2と同じ真空排気プロセス、水素化物化プロセス、及び脱水素化物化プロセスにかけた。このサンプルを室温にまで冷却した後、リアクターの温度上昇を約1 かそれ未満に保つ速度でリアクター内に導入される乾燥空気の流れを用いて、そのサンプルを制御下の酸化反応にかけた。リアクターの圧力が1気圧に達したら、ポンプで直ちに真空排気した。この制御下の酸化をもう一度繰り返した。このようにして制御下酸化された粉末を、対照例2で説明されているのと同じ仕方で

10

20

30

40

50

電極の形態に作成し、そして、対照例 2 で説明されているのと同一の満液で本式の電池条件下において試験した。実施例 2 は、対照例 2 を上回る活性化し易さの改善をもたらした。

**【 0 0 4 9 】**

(実施例 3 )

実施例 3 は、乾燥空気のかわりに 80 % アルゴン / 20 % 酸素の混合物を用いた点を除き、実施例 1 の場合と同様な仕方で調製された。その粉末を、対照例 2 に記述されているのと同じ仕方で電極の形態に作成した。また、この電極を、対照例 2 の場合と同一の本式の満液電池条件下において試験した。制御下酸化反応によりもたらされる活性化の改善度の比較を示すため、その試験の結果が表 I に記載されており、また、図 4 にプロットされている。

**【 0 0 5 0 】**

【表 1 】

表 I . 形成サイクル中の電気化学的な放電電荷容量 (単位 : mAh/g)

サイクル#	対照例 2	実施例 3
1	1 5 1	3 1 0
2	3 4 9	3 6 4
3	3 6 6	3 6 8
4	3 7 3	3 6 4
5	3 7 2	3 6 0
6	3 7 2	3 6 6

**【 0 0 5 1 】**

それらの結果が図 4 にグラフ化されており、そして、それらの結果は、制御下酸化反応を用いて本発明により調製された加工表面酸化物を有するサンプルが、改善された活性化を有していることを示している。

**【 0 0 5 2 】**

(対照例 3 )

Zr<sub>26.6</sub>Ti<sub>9</sub>V<sub>5</sub>Ni<sub>3.8</sub>Cr<sub>5</sub>Mn<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub> (すべて原子パーセント表示) の目標組成と 99 % より高い純度を有する 200 キログラムの原料を混合して真空誘導電気炉に入れ、溶融した後、鋼製の鋳型に注いで本研究のインゴットを形成した。そのインゴットのうちの 20 キログラムを、図 2 に表示のスケールアップ水素リアクターに入れた。水素化物化 / 脱水素化物化プロセスは、対照例 2 と同じであった。それらの放電電荷容量が表 II に記載されており、また、図 5 にプロットされている。この合金は、Al 及び Co 添加物を含んでおらず、また、制御下酸化反応で処理されなかった。試験したとき、この材料は、活性化するのが非常に遅かった。

**【 0 0 5 3 】**

(実施例 4 )

制御下酸化をスケールアップするため、冷却室、加熱室、及び、前述の冷却室を前述の加熱室に操作可能に接続する逆転式のネジまたはスクリューを有する 2 室型回転式水素リアクターを設計した (この 2 室型回転式水素リアクターの概略図については、図 1 を参照のこと)。固定式の水素リアクターも使用することもできるが、固定式の 20 kg 用水素リアクターは、上述の微細な金属粉末の熱伝導度が悪いため、この微細な金属粉末を室温にまで冷却するのに 15 時間かそれ以上の長時間を要し得る。本発明の新規な 2 室型リアクターは、プロセス時間及び冷却時間を劇的に短縮する。

10

20

30

40

50

## 【0054】

対照例3と同じバッチのインゴットから採取した20キログラムを、上述の回転式水素リアクターに入れた。図1から分かるように、スクリューに沿った粉末の輸送方向は、それらのリアクター・チャンバーの回転方向に依存している。水素化物化プロセス中には、粉末が冷却室に3時間滞留するような仕方で冷却用リアクターを回転させた。また、脱水素化プロセス中には、スクリューに沿って粉末を高温室に輸送するため、そのリアクターを別の向きに回転させた。粉末は、約3時間脱水素化された。脱水素化が終了すると、粉末を冷却室へ戻して1.5時間冷却するため、加熱室を逆方向に回転させた。粉末が冷却されると、温度上昇を約1℃に制限した状態で、その粉末を、80%Ar/20%O<sub>2</sub>を用いる3回の制御下酸化サイクルにかけた。試料装填を含む全体のプロセス時間は、約10.5時間を要した。そのようにして得られた粉末を電極の形態に作成し、対照例3の場合と同じ本式の満液電池構成下において試験した。比較のため、それらの試験結果が表IIに記載されており、また、図5にプロットされている。それらの試験結果は、多室型回転式水素リアクターを用いて制御下酸化反応で調製された水素貯蔵粉末を有する電極が、改善された初期活性化を有していることを示している。

## 【0055】

## (実施例5)

インゴットの別の20kgを、サンプル2の場合と同じ2室型回転式水素リアクターに入れた。この実験では、水素化物化時間を2時間から1.1時間に短縮し、そして、脱水素化時間を3時間から1.6時間に短縮した。冷却と制御下酸化を合わせたサイクルは、2.7時間に短縮され、そして、比較的大きな酸化剤流量を含んだ。そのようにして得られた粉末を電極の形態に作成し、前記の場合と同じ条件下で試験した。それらの試験結果は、制御下酸化反応を受けた材料の活性化し易さが、対照サンプルに比べ、著しく改善されていることを示した。

## 【0056】

## 【表2】

表II. 形成サイクル中の電気化学的な放電電荷容量（単位：mAh/g）

サイクル#	対照例3	実施例4
1	29	169
2	258	346
3	280	365
4	315	374
5	345	373
6	365	369

## 【0057】

本発明に従って使用するのに適した特に好ましい水素貯蔵粉末は、1999年4月12日に出願された同時係属の米国特許出願第09/290,633号（この公報の開示内容は、参照により本明細書に組み入れられる）に開示されている、新たな、改善された一連の合金である。その出願公報には、ベース合金と少なくとも1種類の変性元素とを含む新規な一連の電気化学的水素貯蔵合金が開示されており、そのベース合金は、おおよそ、0.1%から60%までのTi、0.1%から40%までのZr、0%から60%までのV、0.1%から57%までのNi、5%から22%までのMn、及び0%から56%までのCrを含んでいる。変性剤合金は、ベース合金Ti-V-Zr-Ni-Mn-Crの電気化学的水素貯蔵合金を上回る高い充電/放電率能力により特徴付けられる。そのTi-

V - Zr - Ni - Mn - Cr の電気化学的水素貯蔵合金は、好ましくは、1種類もしくはそれ以上の種類の以下の元素を含んでいる：0.1%から10.0%までのAl、0.1%から10%までのCo、0%から3.5%までのFe、及び0.1%から3.0%までのSn。また、このTi - V - Zr - Ni - Mn - Cr は、金属触媒粒子も含んでいてよい。

**【0058】**

添付図面及び上記の記載において本発明を詳細に説明してきたが、それは、限定的なものではなく、例証的な性質ものと考えるべきであって、好ましいその実施形態のみが充分に示され説明されたのみであって、そして、本発明の精神の範囲内にあるすべての変更及び修正が保護されるべく意図されていることを理解すべきである。

10

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**図1は、本発明に従って制御下酸化反応を提供するための回転式水素リアクターの概略図であり；

**【図2】**図2は、固定式水素リアクターの概略図であり；

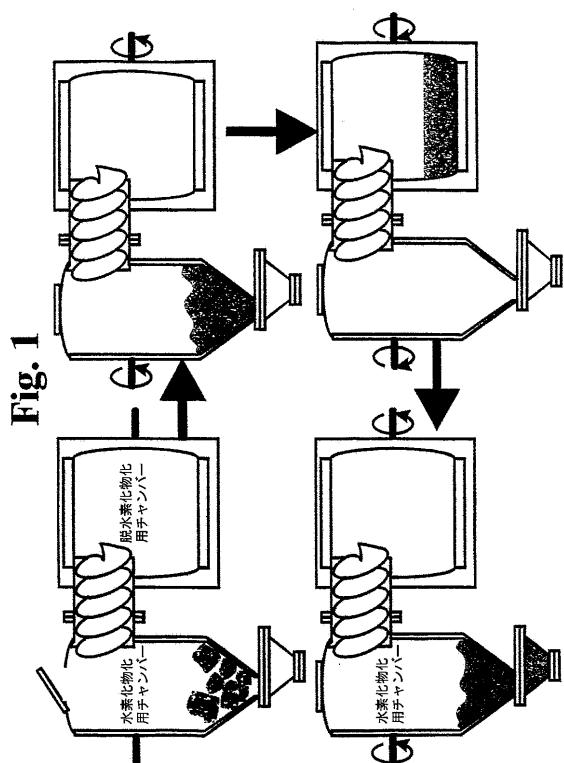
**【図3】**図3は、本発明に従って水素貯蔵材料を製造するための方法に関する流れ図であり；

**【図4】**図4は、本発明に従って調製された水素貯蔵材料を有する電極と対照サンプルの初期電極活性化を比較するグラフであり；そして

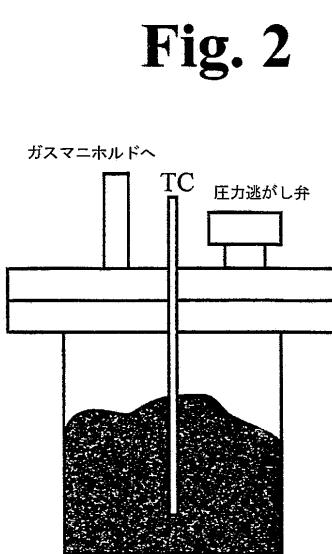
**【図5】**図5は、本発明に従って調製された水素貯蔵材料を用いた電極と対照サンプルの初期電極活性化を比較するグラフである。

20

**【図1】**



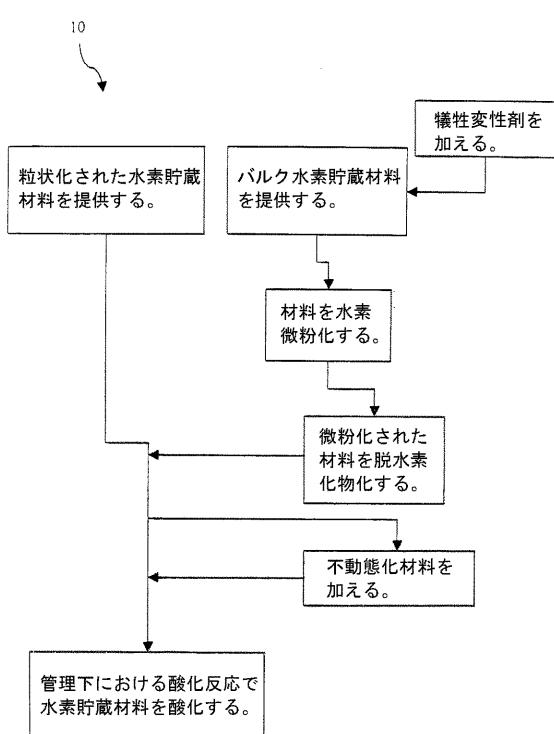
**【図2】**



**Fig. 2**

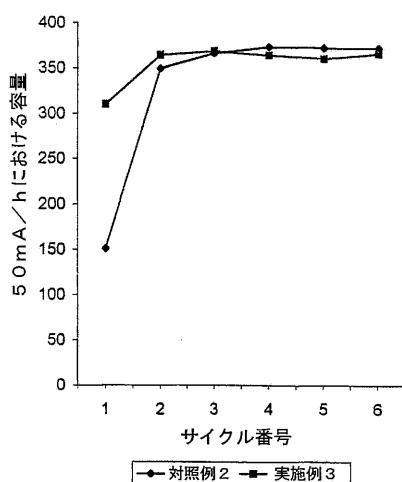
【図3】

Fig. 3



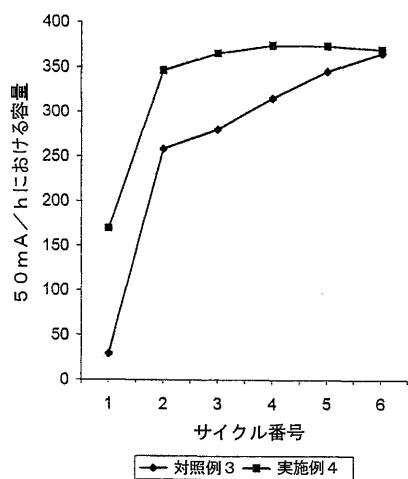
【図4】

Fig. 4



【図5】

Fig. 5



---

フロントページの続き

(72)発明者 フェトチェンコ、マイケル エイ.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48307 ロチェスター ポンドサイド コート 1513

(72)発明者 オヴシンスキー、スタンフォード アール.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48304 ブルームフィールド ヒルズ スカーレル ロード  
2700

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開平10-195575(JP,A)

特開平11-130401(JP,A)

特開平11-339789(JP,A)

特開2000-073101(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38

B22F 1/02

H01M 4/26

C22C 16/00

C22C 19/00