(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月30日(30.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/155400 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 19/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/005856

(22) 国際出願日： 2018年2月20日(20.02.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-032228 2017年2月23日(23.02.2017) JP

(71) 出願人: 愛知製鋼株式会社 (**AICHI STEEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 松山 晃大 (**MATSUYAMA Akihiro**); 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割１番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (**AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２６番１９号 名駅永田ビル Aichi (JP).

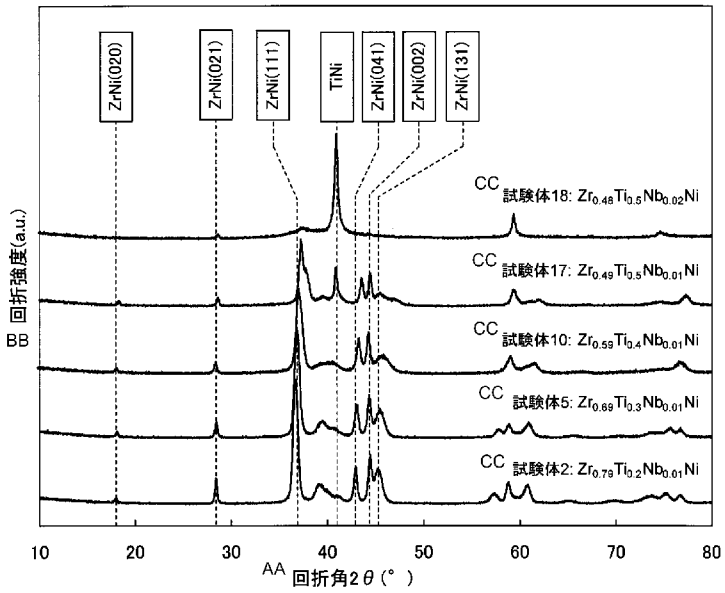
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

WO 2018/155400 A1

(54) **Title:** HYDROGEN-OCCLUDING ALLOY

(54) 発明の名称： 水素吸蔵合金

（図１）



AA Diffraction angle
BB Diffraction intensity
CC Specimen

(57) **Abstract:** A hydrogen-occluding alloy that occludes large amounts of hydrogen, can easily discharge occluded hydrogen, and is not subject to large fluctuations in raw material costs. A hydrogen-occluding alloy that has the composition $Zr_ATi_xNb_yNi_z$ (provided that $0.20 \leq x \leq 0.50$, $0<y \leq 0.05$, $0.95 \leq z \leq 1.05$, and A is 1-x-y or 2-x-y-z) and has a B33 crystal structure. The hydrogen-occluding alloy can be easily manufactured simply by casting an alloy that has the abovementioned specific composition.

［続葉有］

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:高い水素吸蔵量を有するとともに、吸蔵された水素を容易に放出することができ、原料コストの変動が小さい水素吸蔵合金。水素吸蔵合金は、$ZrATi_xNb_yNi_z$(但し、0.20≦x≦0.50、0<y≦0.05、0.95≦z≦1.05であり、Aは1−x−yまたは2−x−y−zのいずれかである。)であり、結晶構造がB33型である。水素吸蔵合金は、例えば、上記特定の組成を有する合金を単に鋳造することにより、容易に作製することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 水素吸蔵合金

技術分野

[0001] 本発明は、水素吸蔵合金に関する。

背景技術

[0002] 従来、ニッケル水素電池等のアルカリ蓄電池に用いられる負極活物質として、水素吸蔵合金が多用されている。また、近年では、燃料電池自動車等へ水素を供給するための水素ステーションにおいて、水素の貯蔵に水素吸蔵合金を用いる技術の開発が進められている。

[0003] 水素吸蔵合金は、水素との親和力が高いＡ元素群と、水素との親和力が低いＢ元素群とから構成された合金であり、AB_5型合金、AB_2型合金及びＡＢ型合金等が知られている。例えば、ニッケル水素電池用の負極活物質として、希土類混合金属を含むAB_5型の水素吸蔵合金が既に実用化されている（特許文献１）。しかし、アルカリ蓄電池のエネルギー密度等の性能向上や水素ステーションにおける水素の貯蔵量増大の観点から、特許文献１の水素吸蔵合金よりも水素吸蔵量の高い水素吸蔵合金が望まれている。

[0004] このような水素吸蔵合金として、ＡＢ型の組成を有するＺｒＮｉ（ジルコニウムニッケル）合金がある（非特許文献１）。しかし、ＺｒＮｉ合金は、吸蔵した水素と反応することにより、$ZrNiH_3$やＺｒＮｉＨなどの化学的な安定性が高い水素化物を容易に生成する。そのため、ＺｒＮｉ合金は、吸蔵された水素を放出しにくく、実用には適さないという問題があった。

[0005] そこで、ＺｒＮｉ合金からの水素の放出を促進させるために、Ｚｒの一部をＴｉで置換するとともに、Ｎｉの一部をＶ（バナジウム）で置換した４元系の水素吸蔵合金（特許文献２）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１２－１６７３７５号公報

特許文献2：特開平５－２３９５７４号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Dantzer P, Millet P, Flanagan TB. Thermodynamic Characterization of Hydride Phase Gas Growth in ZrNi-H2. Metall Mater Trans A. 2001;32A:29-38.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献２の水素吸蔵合金は、前記の通り水素放出を促進させるためにＶを含んでいるが、Ｖ産出地域の偏在性が高いため、社会情勢等の変化に応じて価格が変動し易い。そのため、特許文献２の水素吸蔵合金は、原料コストの変動が比較的大きいという問題がある。

[0009] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、高い水素吸蔵量を有するとともに、吸蔵された水素を容易に放出することができ、原料コストの変動を小さくすることができる水素吸蔵合金を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一態様は、組成が$Zr_ATi_xNb_yNi_z$（但し、０．２０≦ｘ≦０．５０、０＜ｙ≦０．０５、０．９５≦ｚ≦１．０５であり、Ａは１－ｘ－ｙまたは２－ｘ－ｙ－ｚのいずれかである。）であり、

結晶構造がＢ３３型である、水素吸蔵合金にある。

発明の効果

[0011] 上記水素吸蔵合金は、上記特定の組成及び結晶構造、即ち、ＺｒＮｉ（ジルコニウムニッケル）合金におけるＺｒの一部がＴｉ（チタン）及び微量のＮｂ（ニオブ）に置換された結晶構造を有している。上記水素吸蔵合金は、ＺｒＮｉ合金と同じＢ３３型の結晶構造を有しているため、ＺｒＮｉ合金と同等の水素吸蔵量を容易に実現することができる。

[0012] また、上記水素吸蔵合金は、Ｔｉ及びＮｂの置換量を上記特定の範囲とし

、ＺｒをＴｉやＮｂに置換することにより、Ｂ３３型の結晶構造を維持しつつ、ＺｒＮｉ合金に比べて結晶格子の体積を小さくすることができる。これにより、水素吸蔵合金中に吸蔵された水素の安定性を、ＺｒＮｉ合金中に吸蔵された水素に比べて低くすることができる。

[0013] 更に、Ｔｉ及びＮｂの置換量を上記特定の範囲とし、Ｚｒをより電気陰性度の高いＴｉやＮｂに置換することにより、ＺｒＮｉ合金に比べて水素吸蔵合金の電気陰性度の値を大きくし、水素の電気陰性度に近づけることができる。このように、合金元素と水素原子との電気陰性度の差を小さくすることにより、水素親和力を低下させ、水素吸蔵合金中に吸蔵された水素の安定性を、ＺｒＮｉ合金中に吸蔵された水素に比べて低くすることができる。

[0014] そして、上述した結晶格子の縮小による安定性低下の効果と電気陰性度の増大による安定性低下の効果との相乗効果により、上記水素吸蔵合金は、ＺｒＮｉ合金に比べて水素吸蔵合金からの水素の放出を促進させることができる。

[0015] 以上の結果、上記水素吸蔵合金は、高い水素吸蔵量を有するとともに、水素吸蔵合金中に吸蔵された水素を容易に放出することができる。

[0016] 上記水素吸蔵合金は、例えば、上記特定の組成及び結晶構造を有する鋳塊を不活性ガス雰囲気中において５００℃以下に加熱することにより作製することができる。上記鋳塊を上記特定の条件で加熱することにより、上記特定の結晶構造を維持しつつ、鋳造時に生じる空孔や格子歪等の欠陥、及び、転位を除去することができる。これにより、上記水素吸蔵合金の水素吸蔵量をより高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例１における、水素吸蔵合金のＸ線回折パターンの一例を示す説明図である。

[図2]実施例１における、水素吸蔵過程の圧力－水素等温線の一例を示す説明図である。

[図3]実施例１における、水素放出過程の圧力－水素等温線の一例を示す説明

図である。

[図4]実施例１における、水素化のエントロピー変化ΔＨを求めるためのグラフの一例を示す説明図である。

[図5]実施例２における、水素吸蔵合金のＸ線回折パターンを示す説明図である。

[図6]実施例２における、水素吸蔵過程の圧力－水素等温線の一例を示す説明図である。

[図7]実施例２における、水素放出過程の圧力－水素等温線の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] 上記水素吸蔵合金は、$Zr_{(1-x-y)}Ti_xNb_yNi_z$または$Zr_{(2-x-y-z)}Ti_xNb_yNi_z$（但し、０．２０≦ｘ≦０．５０、０＜ｙ≦０．０５、０．９５≦ｚ≦１．０５）のいずれかで表される組成を有している。上記組成式中のｘの値、即ちＴｉの置換量を上記特定の範囲とするとともに、ｙの値、即ちＮｂの置換量を上記特定の範囲にすることにより、Ｂ３３型の結晶構造を維持しつつ、ＺｒＮｉ合金におけるＺｒの一部をＴｉ及びＮｂに置換することができる。

[0019] Ｚｒの一部をＴｉに置換することにより、ＺｒＮｉ合金に比べて結晶格子を縮小させるとともに、電気陰性度を増大させることができる。これにより、水素吸蔵合金からの水素の放出を促進させることができる。上記組成式中のｘの値が０．２０未満の場合には、Ｔｉの原子数比率が低いため、上記水素吸蔵合金中に吸蔵された水素が水素吸蔵合金から放出されにくくなるおそれがある。従って、水素の放出を促進する観点から、ｘの値は０．２０以上とする。同様の観点から、ｘの値は０．３０以上であることが好ましく、０．３５以上であることがより好ましく、０．４２５以上であることがさらに好ましい。

[0020] 一方、上記組成式中のｘの値が０．５０を超える場合には、上記水素吸蔵合金中に、例えばＴｉＮｉ相やZr_9Ni_{11}相等の、Ｂ３３型以外の結晶構造を

有する第二相が形成されるおそれがある。これらの第二相は、主相である$Zr_{(1-x-y)}Ti_xNb_yNi_z$相及び$Zr_{(2-x-y-z)}Ti_xNb_yNi_z$相に比べて水素吸蔵量が低い。それ故、ｘの値が０．５０を超える場合には、第二相の存在により、上記水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下するおそれがある。従って、水素吸蔵量を高くする観点から、上記組成式中のｘの値は０．５０以下とする。同様の観点から、ｘの値は０．４９以下であることが好ましい。

[0021] Ｚｒに対するＴｉの原子数比率Ｔｉ／Ｚｒは、０．８００以上１．０５０以下であることが好ましい。この場合には、Ｂ３３型以外の結晶構造を有する第二相の形成をより効果的に抑制し、ほとんど全体がＢ３３型の結晶構造を有する水素吸蔵合金を得ることができる。その結果、水素吸蔵量をより高くし、かつ、水素吸蔵合金中に吸蔵された水素の放出をより促進することができる。

[0022] 水素吸蔵量を増大させる効果と水素の放出を促進する効果との両方をより高める観点から、Ｔｉ／Ｚｒの値は、０．８５０以上１．０００以下であることがより好ましく、０．８５０以上０．９７５以下であることがさらに好ましく、０．８５０以上０．９５５以下であることが特に好ましい。

[0023] なお、前述した「ほとんど全体がＢ３３型の結晶構造を有する」状態とは、Ｘ線回折装置を用いて上記水素吸蔵合金の結晶構造解析を行った場合に、Ｂ３３型以外の結晶構造に由来する回折ピークが検出されない状態をいう。

[0024] ＺｒのＮｂに置換することにより、Ｂ３３型以外の結晶構造を有する第二相の析出を抑制しつつ、Ｔｉの置換量を多くすることができる。上記組成式中のｙの値が０の場合、即ち上記水素吸蔵合金中にＮｂが含まれない場合には、上記水素吸蔵合金中にＢ３３型以外の結晶構造を有する第二相が形成されやすくなり、水素吸蔵量の低下を招くおそれがある。Ｂ３３型以外の結晶構造を有する第二相の形成を抑制しつつＴｉの置換量を多くする観点からは、ｙの値は０．００５以上であることが好ましく、０．０１以上であることがより好ましい。

[0025] 一方、上記組成式中のｙの値が０．０５を超える場合には、かえって上記

水素吸蔵合金中にＢ３３型以外の結晶構造を有する第二相が形成されやすくなり、水素吸蔵量の低下を招くおそれがある。従って、Ｂ３３型以外の結晶構造を有する第二相の形成を抑制する観点から、上記組成式中のｙの値は０．０５以下とする。同様の観点から、ｙの値は０．０３以下であることが好ましく、０．０２５以下であることがより好ましく、０．０２以下であることが更に好ましい。

[0026] また、上記組成式中のｚの値、即ちＺｒ、Ｔｉ及びＮｂの合計に対するＮｉの比率を上記特定の範囲とすることにより、Ｂ３３型の結晶構造を形成しやすくすることができる。ただし、ｚの値が上記特定の範囲内であっても、各元素の原子数比率の微妙な違いによっては、製造の際にＢ３３型の結晶構造を有する相が主相とならない場合もあり得る。

[0027] 特に、ｚの値が上記特定の範囲外である場合には、Ｂ３３型以外の結晶構造を有する相が主相となるおそれがある。例えば、Ｚｒ－Ｎｉ二元系状態図によれば、Ｎｉの原子数比率が上記特定の範囲よりも高い場合には、Zr_9Ni_{11}相やZr_7Ni_{10}相が形成されやすくなる。これらの相が主相となる場合には、水素吸蔵量が低下するおそれがある。また、Ｎｉの原子数比率が上記特定の範囲よりも低い場合には、Zr_2Ni相が形成されやすくなる。この相が主相となる場合には、水素化物中の水素がより安定化するため、水素の放出が起こりにくくなるおそれがある。

[0028] それ故、Ｂ３３型以外の結晶構造を有する相が主相となる場合には、高い水素吸蔵量を有する水素吸蔵合金や、水素を放出しやすい水素吸蔵合金が得られなくなるおそれがある。

なお、上記の「Ｂ３３型の結晶構造」は、例えば「金属　ｖｏｌ．８０（２０１０）Ｎｏ．７　３２頁」等で明らかにされているＣｒＢ型構造と同一である。

[0029] 上記水素吸蔵合金は、例えば、上記特定の組成を有する合金を単に鋳造することにより、容易に作製することができる。しかし、鋳造直後の水素吸蔵合金には、凝固過程などにおいて生じる空孔や格子歪等の欠陥、及び、転位

が存在している。水素吸蔵合金中の欠陥や転位は、水素吸蔵量の低下の原因となる。そのため、水素吸蔵合金中の欠陥や転位を低減することにより、水素吸蔵量をより高くすることができる。

[0030] 水素吸蔵合金中の欠陥や転位を除去するためには、不活性ガス雰囲気中において、上記特定の組成を有する鋳塊を５００℃以下に加熱することが好ましい。上記特定の条件で加熱を行うことにより、上記特定の結晶構造を維持しつつ、欠陥や転位を除去することができる。その結果、上記水素吸蔵合金の水素吸蔵量をより高くすることができる。欠陥や転位の除去をより効率的に行い、水素吸蔵量を更に高くする観点からは、加熱温度を４００℃以上５００℃以下とすることがより好ましい。

実施例

[0031] （実施例１）

上記水素吸蔵合金の実施例について、図１～図４を用いて説明する。本例においては、表１及び表２に示す組成を有する水素吸蔵合金（試験体１～１９）を作製し、得られた水素吸蔵合金の結晶構造解析及び静的水素吸蔵特性（圧力－水素等温線測定）の評価を行った。以下に、水素吸蔵合金の製造方法を詳細に説明する。

[0032] アーク溶解炉を用いて、Ｚｒ（株式会社高純度化学研究所製、ワイヤーカット品、純度９８．０％）、Ｔｉ（株式会社高純度化学研究所製、粉末、純度９９．０％）、Ｎｂ（株式会社高純度化学研究所製、粉末、純度９９．０％）及びＮｉ（株式会社高純度化学研究所製、粉末、純度９９．９％）を溶融させ、表１に示す組成を有する水素吸蔵合金の鋳塊を作製した。この鋳塊をアルゴン雰囲気中で４００～５００℃に加熱し、鋳塊内の欠陥や転位を低減させた。以上により、水素吸蔵合金（試験体１～１９）を作製した。

[0033] 湿式切断機を用いて得られた試験体を二等分し、一方の鋳塊を用いて比重の測定及び組織観察を行った。また、他方の鋳塊にディスクミルによる粗粉砕、タングステンカーバイド製乳鉢による微粉砕及び篩い分けを順次行うことにより、直径２０～４０μｍの粉末を作製した。これにより得られた粉末

を用いて結晶構造解析及び静的水素吸蔵特性の評価を行った。

[0034] なお、水素吸蔵合金の粉砕方法は、上記の方法に限定されるものではない。例えば、粗粉砕を行った後に、タングステンカーバイド製乳鉢による微粉砕に替えて、水素の吸蔵と放出とを交互に繰り返す水素化粉砕を行ってもよい。

[0035] ［結晶構造解析］

Ｘ線回折装置（株式会社リガク製「ＲＩＮＴ（登録商標）－２０００」）を用いて粉末Ｘ線回折を行い、各試験体のＸ線回折パターンを取得した。図１に、Ｘ線回折パターンの一例として、試験体２、５、１０、１７、１８のＸ線回折パターンを示す。なお、図１における縦軸は回折強度（相対強度）であり、横軸は回折角２θ（°）である。

[0036] 得られたＸ線回折パターンに基づき、試験体の結晶相を同定した。また、ＷＰＰＦ（Whole Powder Pattern Fitting）法により試験体の結晶構造における格子定数及び格子体積を算出した。これらの結果は、表１に示す通りであった。なお、粉末Ｘ線回折はＣｕＫα１線を用いて行い、Ｘ線管球の出力は４０ｋＶ、２０ｍＡとした。また、結晶構造解析は、粉末Ｘ線解析ソフト（株式会社リガク製「ＰＤＸＬ」）を用いて行った。

[0037] ［静的水素吸蔵特性］

ＰＣＴ（Pressure-Composition-Temperature）特性測定装置（株式会社鈴木商館製）を用い、各試験体について、互いに測定温度の異なる３本の圧力－水素等温線を取得した。その一例として、試験体１７の圧力－水素等温線を図２及び図３に示す。なお、図２は水素吸蔵過程における圧力－水素等温線であり、図３は水素放出過程における圧力－水素等温線である。図２及び図３の縦軸は平衡水素圧（ＭＰａ）であり、横軸は水素濃度（質量％）である。

[0038] 試験体１については、温度２００℃における水素吸蔵過程の圧力－水素等温線から、プラトー圧及び圧力０．８ＭＰａにおける試験体の最大水素吸蔵量を読み取った。また、試験体２～１９については、温度１５０℃における

水素吸蔵過程の圧力－水素等温線から、プラトー圧及び圧力０．８ＭＰａにおける試験体の最大水素吸蔵量を読み取った。これらの結果は、表２に示した通りであった。

[0039] また、圧力－水素等温線から読み取った水素吸蔵過程のプラトー圧に基づき、各試験体の水素化のエンタルピー変化を算出した。具体的には、プラトー圧をｐ［ＭＰａ］、標準圧力をp_0［ＭＰａ］、温度をＴ［Ｋ］とし、縦軸をｌｏｇ（ｐ／p_0）、横軸を１０００／Ｔで表示したグラフ上に各温度Ｔにおけるプラトー圧ｐをプロットした（図４参照）。そして、これら３つの点の近似直線を求めた。

[0040] 得られた近似直線の傾きは、Ｖａｎ’ｔ　Ｈｏｆｆの式（下記式（１））の傾きに相当する。それ故、近似直線の傾きに１０００Ｒを乗ずることにより、水素化のエンタルピー変化ΔＨ［Ｊｍｏｌ$^{-1}$］を算出することができる。

[0041] [数1]

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad \cdots (1)$$

[0042] なお、上記式（１）において、ｐ［ＭＰａ］は水素吸蔵過程におけるプラトー圧、p_0［ＭＰａ］は標準圧力、Ｔ［Ｋ］は温度、ΔＨ［Ｊｍｏｌ$^{-1}$］は水素化のエンタルピー変化、ΔＳ［ＪK^{-1}ｍｏｌ$^{-1}$］は水素化のエントロピー変化、Ｒは気体定数を表す記号である。また、標準圧力p_0は０．１０１３ＭＰａ、気体定数Ｒは８．３１４ＪK^{-1}ｍｏｌ$^{-1}$とした。

[0043] さらに、圧力－水素等温線から読み取った水素放出過程のプラトー圧に基づき、各試験体の脱水素化のエンタルピー変化を算出した。脱水素化のエンタルピー変化の算出方法は、水素吸蔵過程のプラトー圧に替えて水素放出過程のプラトー圧を用いた以外は、上述した方法と同様である。

[0044] 水素化のエンタルピー変化及び脱水素化のエンタルピー変化の値は、表２に示した通りであった。なお、水素吸蔵反応は吸熱反応であるため、水素化のエンタルピー変化の値は負の値として示した。また、水素放出反応は発熱反応であるため、脱水素化のエンタルピー変化の値は正の値として示した。

[0045] [表1]

(表1)

	組成式	Ti/Zr	主相	第二相	主相の格子定数(nm)			主相の格子体積 (nm^3)	電気陰性度
					a	b	c		
試験体1	ZrNi	0.000	ZrNi(B33型)	-	0.327	0.993	0.411	0.1334	1.660
試験体2	$Zr_{0.79}Ti_{0.2}Nb_{0.01}Ni$	0.253	ZrNi(B33型)	-	0.320	0.982	0.407	0.1279	1.682
試験体3	$Zr_{0.78}Ti_{0.2}Nb_{0.02}Ni$	0.256	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	0.319	0.976	0.407	0.1267	1.683
試験体4	$Zr_{0.75}Ti_{0.2}Nb_{0.05}Ni$	0.267	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	0.318	0.974	0.407	0.1260	1.687
試験体5	$Zr_{0.69}Ti_{0.3}Nb_{0.01}Ni$	0.435	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	0.317	0.984	0.408	0.1273	1.692
試験体6	$Zr_{0.68}Ti_{0.3}Nb_{0.02}Ni$	0.441	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.316	0.976	0.408	0.1256	1.694
試験体7	$Zr_{0.65}Ti_{0.3}Nb_{0.05}Ni$	0.462	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.315	0.961	0.408	0.1235	1.698
試験体8	$Zr_{0.6}Ti_{0.375}Nb_{0.025}Ni$	0.625	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.316	0.976	0.408	0.1259	1.702
試験体9	$Zr_{0.6}Ti_{0.3875}Nb_{0.0125}Ni$	0.646	ZrNi(B33型)	-	0.313	0.963	0.407	0.1226	1.702
試験体10	$Zr_{0.59}Ti_{0.4}Nb_{0.01}Ni$	0.678	ZrNi(B33型)	-	0.314	0.970	0.408	0.1242	1.703
試験体11	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni_{0.97}$	0.690	ZrNi (B33型)	TiNi (B2型)	0.314	0.970	0.407	0.1241	1.674
試験体12	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni$	0.690	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.314	0.970	0.407	0.1241	1.704
試験体13	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni_{1.03}$	0.690	ZrNi (B33型)	Zr_9Ni_{11}	0.314	0.970	0.407	0.1241	1.734
試験体14	$Zr_{0.575}Ti_{0.4}Nb_{0.025}Ni$	0.696	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.314	0.973	0.407	0.1247	1.705
試験体15	$Zr_{0.55}Ti_{0.4}Nb_{0.05}Ni$	0.727	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.313	0.970	0.407	0.1237	1.708
試験体16	$Zr_{0.55}Ti_{0.4375}Nb_{0.0125}Ni$	0.795	ZrNi(B33型)	-	0.311	0.964	0.407	0.1220	1.707
試験体17	$Zr_{0.49}Ti_{0.5}Nb_{0.01}Ni$	1.020	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	0.309	0.959	0.407	0.1206	1.714
試験体18	$Zr_{0.48}Ti_{0.5}Nb_{0.02}Ni$	1.042	TiNi(B2型)	ZrNi(B33型)	0.312	0.312	0.312	0.0303	1.715
試験体19	$Zr_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}Ni$	0.800	ZrNi (B33型)	TiNi (B2型)	0.311	0.968	0.406	0.1222	1.715

[0046]

[表2]

(表2)

	組成式	Ti/Zr	主相	第二相	最大水素吸蔵量(質量%)	プラトー圧(MPa)	エンタルピー変化 ($kJ\ mol^{-1}H_2$)	
							水素化	脱水素化
試験体1	ZrNi	0.000	ZrNi(B33型)	-	1.93	0.0098 (200℃)	-68.5	73.7
試験体2	$Zr_{0.79}Ti_{0.2}Nb_{0.01}Ni$	0.253	ZrNi(B33型)	-	1.73	0.0084	-63.4	66.8
試験体3	$Zr_{0.78}Ti_{0.2}Nb_{0.02}Ni$	0.256	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	1.77	0.0105	-62.3	64.9
試験体4	$Zr_{0.75}Ti_{0.2}Nb_{0.05}Ni$	0.267	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	1.60	0.0134	-59.8	63.3
試験体5	$Zr_{0.69}Ti_{0.3}Nb_{0.01}Ni$	0.435	ZrNi(B33型)	Zr_9Ni_{11}	1.80	0.0175	-59.7	63.1
試験体6	$Zr_{0.68}Ti_{0.3}Nb_{0.02}Ni$	0.441	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.78	0.0234	-57.4	61.8
試験体7	$Zr_{0.65}Ti_{0.3}Nb_{0.05}Ni$	0.462	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.64	0.0354	-57.1	59.6
試験体8	$Zr_{0.6}Ti_{0.375}Nb_{0.025}Ni$	0.625	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.85	0.0576	-55.2	58.4
試験体9	$Zr_{0.6}Ti_{0.3875}Nb_{0.0125}Ni$	0.646	ZrNi(B33型)	-	1.83	0.0497	-56.0	58.4
試験体10	$Zr_{0.59}Ti_{0.4}Nb_{0.01}Ni$	0.678	ZrNi(B33型)	-	1.83	0.0695	-54.9	55.1
試験体11	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni_{0.97}$	0.690	ZrNi (B33型)	TiNi (B2型)	1.72	0.0500	-55.1	59.8
試験体12	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni$	0.690	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.88	0.0756	-54.4	54.2
試験体13	$Zr_{0.58}Ti_{0.4}Nb_{0.02}Ni_{1.03}$	0.690	ZrNi (B33型)	Zr_9Ni_{11}	1.76	0.0807	-52.2	54.6
試験体14	$Zr_{0.575}Ti_{0.4}Nb_{0.025}Ni$	0.696	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.77	0.0731	-50.6	59.8
試験体15	$Zr_{0.55}Ti_{0.4}Nb_{0.05}Ni$	0.727	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.59	0.1278	-48.5	51.7
試験体16	$Zr_{0.55}Ti_{0.4375}Nb_{0.0125}Ni$	0.795	ZrNi(B33型)	-	1.83	0.0811	-53.9	54.8
試験体17	$Zr_{0.49}Ti_{0.5}Nb_{0.01}Ni$	1.020	ZrNi(B33型)	TiNi(B2型)	1.75	0.1864	-48.7	51.9
試験体18	$Zr_{0.48}Ti_{0.5}Nb_{0.02}Ni$	1.042	TiNi(B2型)	ZrNi(B33型)	1.18	0.1925	-39.9	40.9
試験体19	$Zr_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}Ni$	0.800	ZrNi (B33型)	TiNi (B2型)	1.43	0.1662	-45.1	49.0

[0047] 図１及び表１に示すように、試験体２～１７は、上記特定の範囲の組成を有しており、かつ、ＺｒＮｉ合金（試験体１）と同じＢ３３型の結晶構造を有している。これらの試験体は、Ｔｉ及びＮｂの置換量が多くなるほどＸ線回折ピークの位置が高角度側にシフトし、格子体積が縮小する傾向を示した。また、これらの試験体は、Ｔｉ及びＮｂの置換量が多くなるほど電気陰性

度の値が増大した。

[0048] 表２に示すように、試験体３～１９は、試験体１に比べてプラトー圧が高く、水素化のエンタルピー変化及び脱水素化のエンタルピー変化の絶対値が小さかった。この結果は、ＺｒＮｉ合金におけるＺｒの一部をＴｉ及びＮｂで置換することにより、ＺｒＮｉ合金に比べて吸蔵された水素が放出され易くなることを示している。

[0049] これらの試験体の中でも、試験体８～１４、１６、１７は、試験体１に比べて高いプラトー圧を有するとともに、１．７０質量％以上の最大水素吸蔵量を確保することができ、水素の放出を促進する効果と最大水素吸蔵量とのバランスが特に優れていた。

[0050] 試験体１８は、各成分の含有量は上記特定の範囲内ではあるが、図１及び表１に示すように、Ｂ２型の結晶構造を有するＴｉＮｉ相が主相となった。その結果、試験体１８の最大水素吸蔵量は、試験体２～１７に比べて格段に低くなった。

試験体１９は、Ｎｂの置換量が上記特定の範囲よりも多かった。そのため、表１に示すように、Ｂ３３型の結晶構造を有する相が主相であるものの、試験体２～１７に比べて最大水素吸蔵量が格段に低くなった。

[0051]（実施例２）

本例は、表３及び表４に示すように水素吸蔵合金の組成を変更した例である。本例においては、実施例１と同様の方法により表３及び表４に示す組成を有する試験体２０～２４を作製した。そして、実施例１と同様の方法により結晶構造解析及び静的水素吸蔵特性の評価を行った。これらの結果は、表３及び表４に示した通りであった。

[0052] また、図５には、試験体２０～２４のＸ線回折パターンを示した。図５の縦軸は回折強度（相対強度）であり、横軸は回折角２θ（°）である。図６には、試験体２１及び試験体２３の水素吸蔵過程における圧力－水素等温線を、図７には、試験体２１及び試験体２３の水素放出過程における圧力－水素等温線をそれぞれ示した。図６及び図７の縦軸は平衡水素圧（ＭＰａ）で

あり、横軸は水素濃度（質量%）である。なお、図６及び図７は、温度１００℃における圧力－水素等温線である。

[0053] [表3]

(表3)

	組成式	Ti/Zr	主相	第二相	主相の格子定数(nm)			主相の格子体積 (nm^3)	電気陰性度
					a	b	c		
試験体20	$Zr_{0.536}Ti_{0.468}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$	0.873	ZrNi(B33型)	-	0.311	0.962	0.407	0.1217	1.705
試験体21	$Zr_{0.525}Ti_{0.479}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$	0.912	ZrNi(B33型)	-	0.310	0.961	0.406	0.1209	1.706
試験体22	$Zr_{0.510}Ti_{0.485}Nb_{0.018}Ni_{0.987}$	0.951	ZrNi(B33型)	-	0.310	0.960	0.405	0.1206	1.709
試験体23	$Zr_{0.472}Ti_{0.518}Nb_{0.008}Ni_{1.002}$	1.097	TiNi(B2型)	-	0.309	0.309	0.309	0.0295	1.716
試験体24	$Zr_{0.469}Ti_{0.513}Nb_{0.016}Ni_{1.002}$	1.094	TiNi(B2型)	-	0.309	0.309	0.309	0.0295	1.717

[0054]

[表4]

(表4)

	組成式	Ti/Zr	主相	第二相	最大水素吸蔵量(質量%)	プラトー圧(MPa)	エンタルピー変化 ($kJ\ mol^{-1}H_2$)	
							水素化	脱水素化
試験体20	$Zr_{0.536}Ti_{0.468}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$	0.873	ZrNi(B33型)	-	1.90	0.1168	-52.7	55.6
試験体21	$Zr_{0.525}Ti_{0.479}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$	0.912	ZrNi(B33型)	-	1.94	0.1210	-51.8	54.4
試験体22	$Zr_{0.510}Ti_{0.485}Nb_{0.018}Ni_{0.987}$	0.951	ZrNi(B33型)	-	1.90	0.1275	-51.1	55.5
試験体23	$Zr_{0.472}Ti_{0.518}Nb_{0.008}Ni_{1.002}$	1.097	TiNi(B2型)	-	0.93	0.0883	-47.2	51.4
試験体24	$Zr_{0.469}Ti_{0.513}Nb_{0.016}Ni_{1.002}$	1.094	TiNi(B2型)	-	1.18	0.1311	-41.2	47.1

[0055] 表３及び表４に示したように、試験体２０～２２におけるＺｒ、Ｔｉ、Ｎｂ及びＮｉの組成は上記特定の範囲内にある。更に、試験体２０～２２における、Ｚｒに対するＴｉの原子数比率Ｔｉ／Ｚｒの値は０．８００～１．０５０の範囲内にある。そのため、図５に示すように、試験体２０～２２のＸ

線回折パターンには、Ｂ３３型以外の結晶構造に由来する回折ピークが存在せず、Ｂ３３型の結晶構造に由来する回折ピークのみが検出された。

[0056] また、試験体２０～２２は、ＺｒのＴｉ及びＮｂによって置換されているため、ＺｒＮｉ合金（試験体１）に比べて回折ピークの位置が高角度側にシフトし、格子体積が縮小する傾向を示した。図５に示したＸ線回折パターンによれば、試験体２０～２２は、ほとんど全体がＢ３３型の結晶構造を有していることが理解できる。

[0057] また、表４と表２との比較から、試験体２０～２２は、ＺｒＮｉ合金の水素吸蔵量（表２、試験体１）と同等の水素吸蔵量を有し、かつ、ＺｒＮｉ合金よりも格段に高いプラトー圧を有している。これらの結果から、Ｚｒに対するＴｉの原子数比率Ｔｉ／Ｚｒを０．８００～１．０５０の範囲内にすることにより、ＺｒＮｉ合金における高い水素吸蔵量を維持しつつ水素の放出をより促進できることが容易に理解できる。

[0058] 一方、試験体２３及び試験体２４は、Ｔｉの置換量が上記特定の範囲よりも多く、Ｔｉ／Ｚｒの値が１．０５０よりも大きかった。そのため、試験体２３及び試験体２４にはＢ３３型の結晶構造が形成されず、ほぼ全体がＢ２型の結晶構造となった。その結果、試験体２～１７（表２参照）及び試験体２０～２２に比べて最大水素吸蔵量が格段に低くなった。

請求の範囲

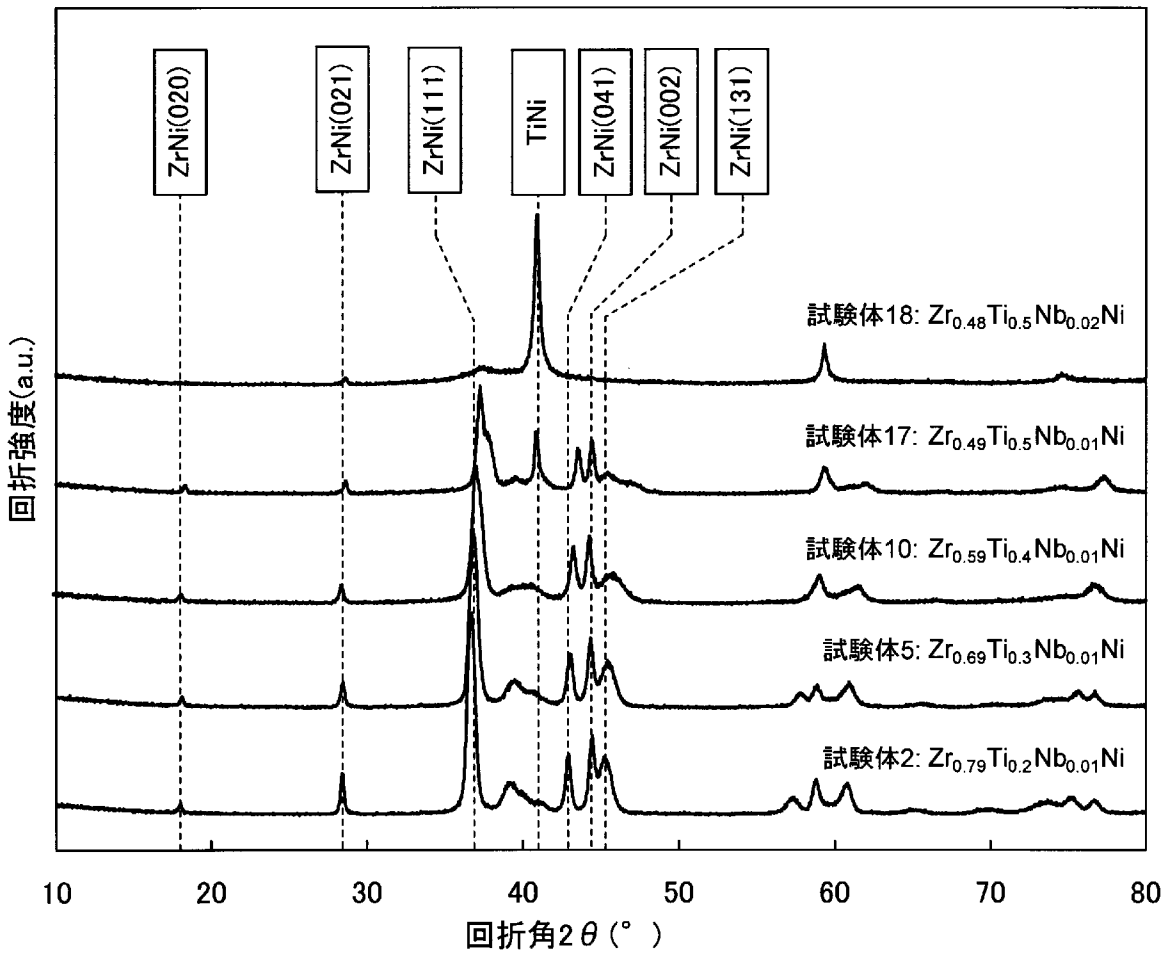
[請求項1] 組成が$Zr_ATi_xNb_yNi_z$（但し、０．２０≦ｘ≦０．５０、０＜ｙ≦０．０５、０．９５≦ｚ≦１．０５であり、Ａは１－ｘ－ｙまたは２－ｘ－ｙ－ｚのいずれかである。）であり、

結晶構造がＢ３３型である、水素吸蔵合金。

[請求項2] Ｚｒに対するＴｉの原子数比率Ｔｉ／Ｚｒが０．８００以上１．０５０以下である、請求項１に記載の水素吸蔵合金。

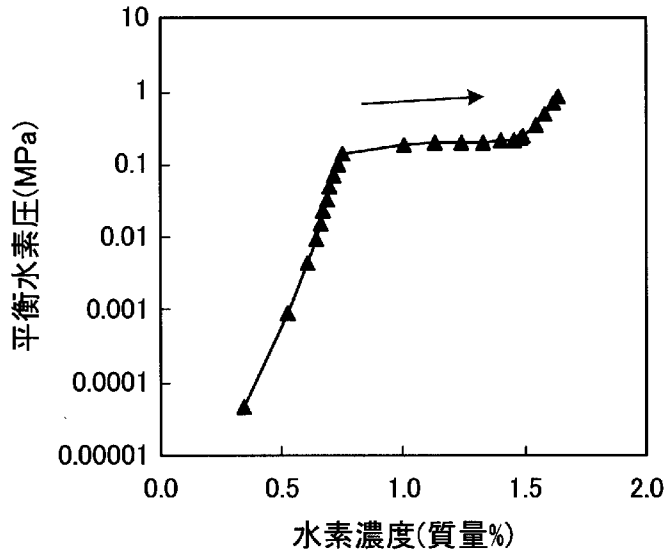
[図1]

（図１）


ZrNi(020)
ZrNi(021)
ZrNi(111)
TiNi
ZrNi(041)
ZrNi(002)
ZrNi(131)
試験体18: $Zr_{0.48}Ti_{0.5}Nb_{0.02}Ni$
試験体17: $Zr_{0.49}Ti_{0.5}Nb_{0.01}Ni$
試験体10: $Zr_{0.59}Ti_{0.4}Nb_{0.01}Ni$
試験体5: $Zr_{0.69}Ti_{0.3}Nb_{0.01}Ni$
試験体2: $Zr_{0.79}Ti_{0.2}Nb_{0.01}Ni$
回折強度(a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
回折角2θ（°）

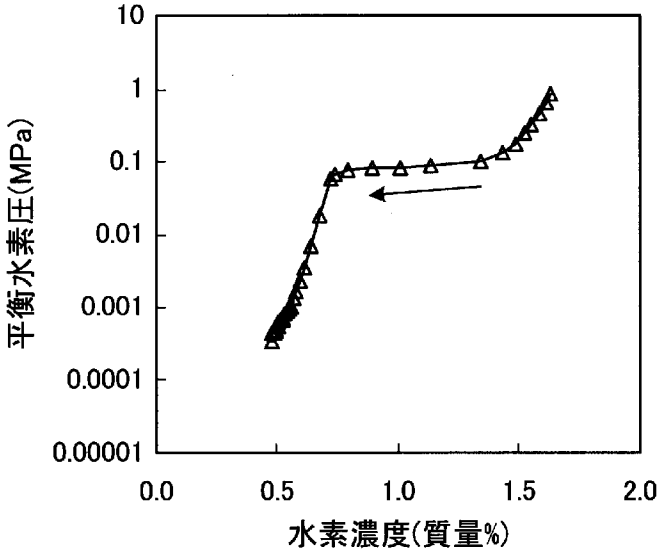
[図2]

（図２）


10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001
平衡水素圧(MPa)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
水素濃度(質量%)

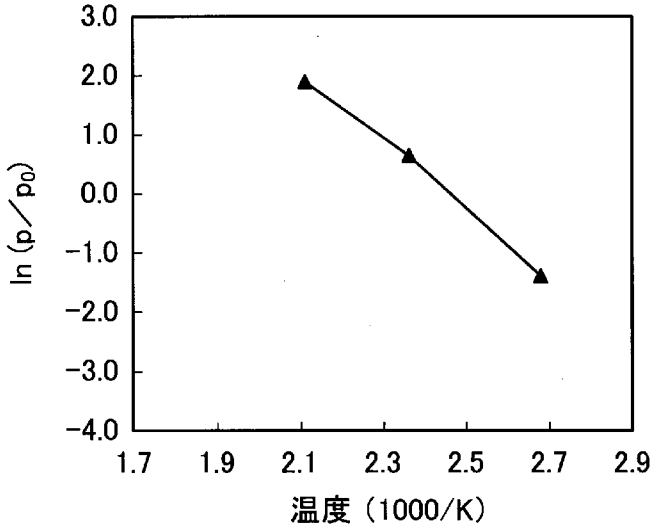
[図3]

（図３）


10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001
平衡水素圧(MPa)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
水素濃度(質量%)

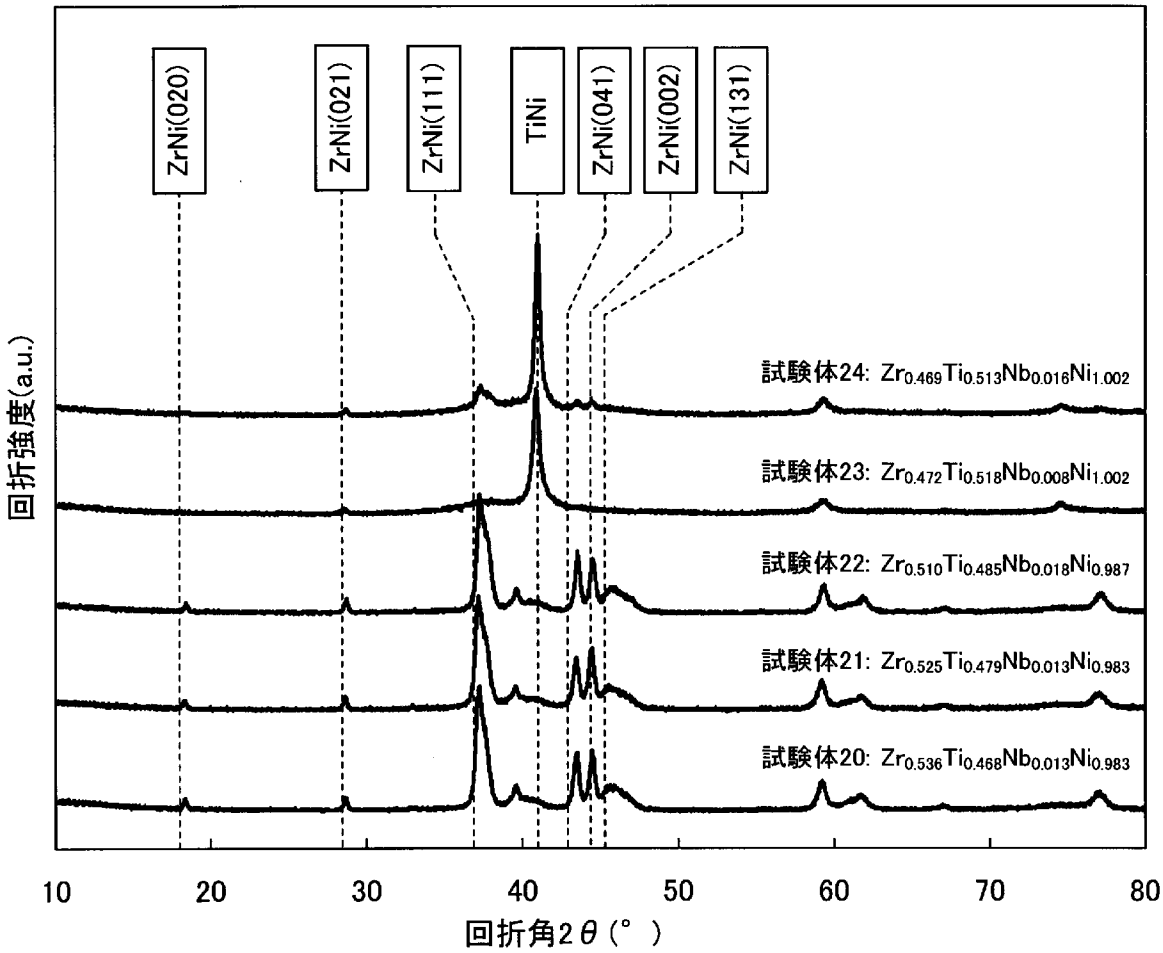
[図4]

（図４）


3.0
2.0
1.0
0.0
−1.0
−2.0
−3.0
−4.0
ln (p／p0)
1.7
1.9
2.1
2.3
2.5
2.7
2.9
温度（1000/K）

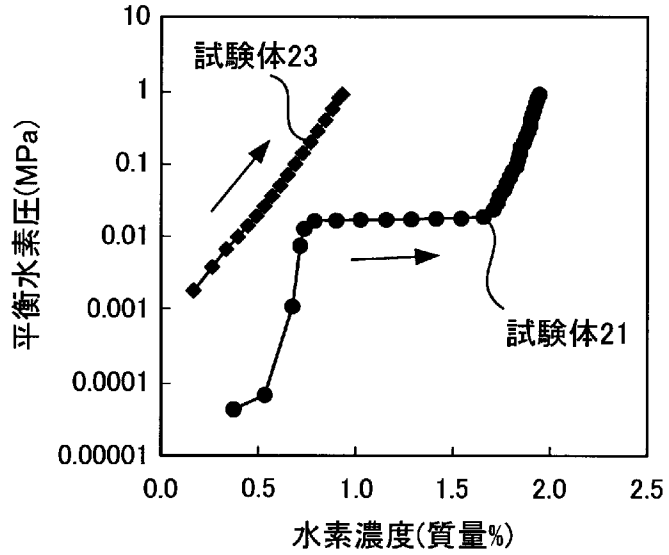
[図5]

（図５）


ZrNi(020)
ZrNi(021)
ZrNi(111)
TiNi
ZrNi(041)
ZrNi(002)
ZrNi(131)
試験体24: $Zr_{0.469}Ti_{0.513}Nb_{0.016}Ni_{1.002}$
試験体23: $Zr_{0.472}Ti_{0.518}Nb_{0.008}Ni_{1.002}$
試験体22: $Zr_{0.510}Ti_{0.485}Nb_{0.018}Ni_{0.987}$
試験体21: $Zr_{0.525}Ti_{0.479}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$
試験体20: $Zr_{0.536}Ti_{0.468}Nb_{0.013}Ni_{0.983}$
回折強度(a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
回折角2θ（°）

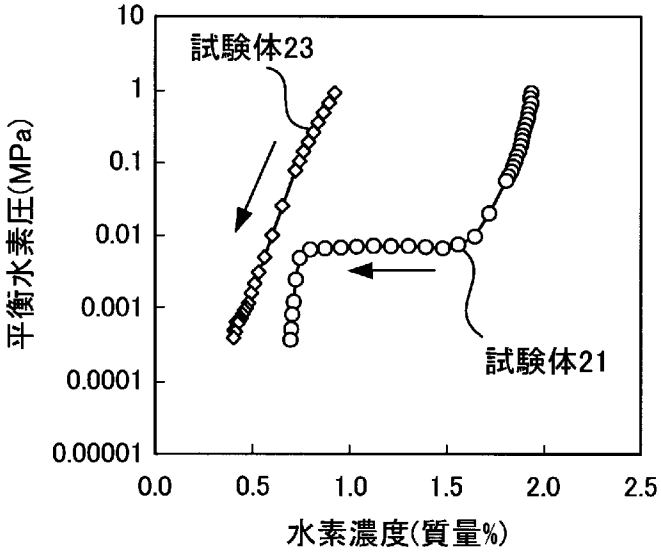
[図6]

（図６）


試験体23
試験体21
10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001
平衡水素圧(MPa)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
水素濃度(質量%)

[図7]

（図７）


10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
0.00001
平衡水素圧(MPa)
試験体23
試験体21
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
水素濃度(質量%)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/005856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C22C19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C22C19/00, H01M8/065, H01M4/24, H01M4/26, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-227974 A (JAPAN STEEL WORKS LTD.) 02 September 1997 (Family: none)	1-2
A	JP 8-511128 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 19 November 1996 & WO 1995/012218 A1 & EP 730783 A1	1-2
A	JP 9-27321 A (JAPAN STEEL WORKS LTD.) 28 January 1997 (Family: none)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26.04.2018	Date of mailing of the international search report 15.05.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/005856

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2017-168362 A (AICHI STEEL WORKS LTD.) 21 September 2017 (Family: none)	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００５８５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C19/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C19/00, H01M8/065, H01M4/24, H01M4/26, H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 9-227974 A（株式会社日本製鋼所）1997.09.02,（ファミリーなし）	1-2
A	JP 8-511128 A（ヒュンダイ　モーター　カンパニー）1996.11.19, & WO 1995/012218 A1 & EP 730783 A1	1-2
A	JP 9-27321 A（株式会社日本製鋼所）1997.01.28,（ファミリーなし）	1-2

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０４．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　３３４９
川村　裕二
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,A	JP 2017-168362 A（愛知製鋼株式会社）2017.09.21, (ファミリーなし)	1-2