

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520798

(P2015-520798A)

(43) 公表日 平成27年7月23日(2015.7.23)

(51) Int.Cl.

C22C 19/00 (2006.01)
C22C 30/04 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01)

F 1

C 22 C 19/00
C 22 C 30/04
C 22 C 14/00
C 22 C 16/00
C 22 C 27/02

テーマコード(参考)

4 G 1 4 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-507166 (P2015-507166)
(86) (22) 出願日 平成25年4月18日 (2013.4.18)
(85) 翻訳文提出日 平成26年10月17日 (2014.10.17)
(86) 國際出願番号 PCT/US2013/037125
(87) 國際公開番号 WO2013/158850
(87) 國際公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
(31) 優先権主張番号 13/450,763
(32) 優先日 平成24年4月19日 (2012.4.19)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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、48309 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、2983
(74) 代理人 100083806
弁理士 三好 秀和
(74) 代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
(74) 代理人 100111235
弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善活性及び高速性能を有する金属水素化物合金

(57) 【要約】

水素の可逆的な吸着及び脱着が可能な多相金属水素化物合金材料であって、 $A B_x$ 型結晶構造を有する第1の主要相又は相群と、第1の相又は相群の改質剤元素濃度よりも高い改質剤元素濃度を有する第2の相とを含む。改質剤元素は、第2の相の形成を促すべく機能し、かつ、イットリウムのような軽希土類元素を含む。第1の相又は相群には、C14、C15及び/又はC36相のような1以上のラーベス相が組み入れられる。さらに開示されるのは、その合金を含む金属水素化物電池である。

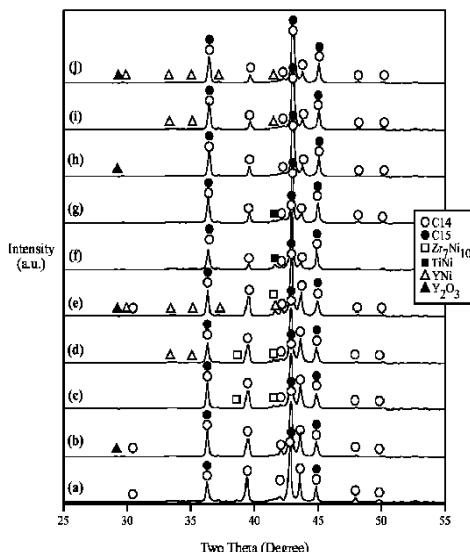


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質剤元素を含む多相金属水素化物合金材料であって、
 A B_x 型結晶構造を有する第 1 の主要相又は相群と、
 前記第 1 の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも高い濃度の前記改質剤元素
 を有する第 2 の相と
 を含み、

前記合金は、水素の可逆的な吸着及び脱着が可能である合金材料。

【請求項 2】

前記第 2 の相における前記改質剤元素の濃度は、前記第 1 の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも少なくとも 10 倍高い、請求項 1 の合金。 10

【請求項 3】

前記第 2 の相における前記改質剤元素の濃度は、前記第 1 の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも少なくとも 50 倍高い、請求項 1 の合金。

【請求項 4】

前記第 2 の相における前記改質剤元素の濃度は、前記第 1 の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも少なくとも 100 倍高い、請求項 1 の合金。

【請求項 5】

前記第 2 の相は、非結晶であるか又は前記主要相と同じ結晶構造を有しない、請求項 1 の合金。 20

【請求項 6】

前記改質剤元素のそのバルクにおける濃度は 0 より大きくかつ 4 原子パーセント以下である、請求項 1 の合金。

【請求項 7】

前記改質剤元素は軽希土類元素である、請求項 1 の合金材料。

【請求項 8】

前記改質剤元素はイットリウムである、請求項 1 の合金材料。

【請求項 9】

前記合金は、Ti、Zr、V、Ni 及び前記改質剤元素を含む、請求項 1 の合金。

【請求項 10】

前記第 1 の相又は相群はラーベス相結晶構造を有する、請求項 1 の合金材料。 30

【請求項 11】

前記第 2 の相は前記ラーベス相結晶構造を有しない、請求項 10 の合金材料。

【請求項 12】

前記第 1 の相は A B₂ 結晶構造を有する、請求項 1 の合金材料。

【請求項 13】

一般式：Ti_AZr_B-xY_xV_CNi_DM_E を有し、
 A、B、C 及び D はそれぞれ独立して 0 より大きくかつ 50 原子パーセント以下あり

、 X は 0 より大きくかつ 4 原子パーセント以下であり、 40

M は、Co、Cr、Sn、Al 及び Mn からなる群から選択された 1 以上の金属であり

、 E は 0 ~ 30 原子パーセントの範囲にある請求項 1 の合金。

【請求項 14】

A、B、C 及び D はそれぞれ独立して 5 ~ 50 原子パーセントの範囲にある、請求項 13 の合金。

【請求項 15】

M は前記金属を少なくとも 2 つ含み、

前記少なくとも 2 つの金属はいずれも前記合金において 10 原子パーセントを超える量
 では存在しない、請求項 13 の合金。 50

【請求項 1 6】

請求項 1 3 の合金を含む、再充電可能な金属水素化物電池。

【請求項 1 7】

改質剤元素を含む多相金属水素化物合金材料であって、

$A B_2$ 型結晶構造を有する第 1 の主要相又は相群と、

前記第 1 の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも高い濃度の前記改質剤元素を有する第 2 の相と

を含み、

前記合金は、水素の可逆的な吸着及び脱着が可能である合金材料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は合金材料及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、水素の吸着及び脱着が可能な金属水素化物合金材料に関する。詳しくは、本発明は、改質剤元素を中に包含する多相金属水素化物型合金材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

20

業界で知られていることだが、一定の合金材料は水素の吸着及び脱着が可能である。かかる材料は、金属水素化物電池、燃料電池、金属水素化物空気電池システム等のための水素吸蔵媒体として及び / 又は電極材料として使用することができる。かかる材料は一般に、金属水素化物材料として知られている。

【0 0 0 3】

30

金属水素化物電池システムにおいて有用な一つの特定の金属水素化物材料クラスは、その成分構成元素が占める結晶サイトを参照して $A B_x$ 材料クラスとして知られている。 $A B_x$ 型材料は、例えば特許文献 1 及び特許文献 2 に開示されている。その双方の開示はここに参照として組み入れられる。現在のところ、金属水素化物電池システムにおいて $A B_2$ 合金と称する特定群の $A B_x$ 材料の利用に著しい関心が寄せられている。これは、 $A B_2$ 型材料が一般に、現在使用されている $A B_5$ 合金材料の多くとは異なり、著しい量の高価な希土類元素を組み入れていないという事実に起因する。さらに、 $A B_2$ 材料を組み入れる電池は一般に、高い電荷蓄積容量を示す。

【0 0 0 4】

業界で認識されていることだが、金属水素化物電池は、供用される前に活性化プロセスを受ける必要がある。このプロセスは典型的に、電池に対して一以上の特定形状の充 / 放電サイクルを経験させることを含み、かつ、当該電池がその最大電荷蓄積容量を示すことを確実にする必要がある。いずれの電池システムにおいても高率性能がもう一つの重要なパラメータであり、かつ、電池が高率でエネルギーを送達できる能力の尺度である。高率性能は、大量の電力を急速に供給する必要がある電気自動車、電動工具等のような高パワーアプリケーションにおいて極めて重要なパラメータである。

【0 0 0 5】

40

これまでのところ、金属水素化物電池システムにおける $A B_2$ 材料の利用は、 $A B_5$ 材料等と比べて活性化が難しい傾向がありかつ低い高放電率性能を示すという事実によって制限されてきた。以下に詳細に説明するが、本発明は、 $A B_2$ 金属水素化物合金の活性化及び高率特性が、かかる合金が触媒二次相を含む場合に著しく改善されることを認識している。さらに本発明によれば、かかる相が、合金材料への改質剤元素の導入によって形成され得ることがわかっている。

【0 0 0 6】

50

本発明の材料は、少なくとも第 1 及び第 2 の相を含む。第 1 の相 (一群の相を含み得る) は $A B_2$ 型結晶構造を有し、かつ、「主要相」とも称される。第 2 の相は、改質剤元素の濃度が第 1 の相における濃度よりも著しく高い。本発明の材料は、比較的低成本であり、かつ、金属水素化物電池システムに組み入れられると、著しく改善された活性化及び

高率放電特性とともに高い電荷蓄積容量を示す。本発明のこれら及び他の利点が、以下の図面、議論及び説明により明らかとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,536,591号明細書

【特許文献2】米国特許第6,210,498号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li, J. Koch, J. Alloys Compd. 464 (2008) 238 10

【非特許文献2】K. Young, M.A. Fetcenko, J. Koch, K. Morii, T. Shimizu, J. Alloys Compd. 486 (2009) 559

【発明の概要】

【0009】

開示されるのは、改質剤元素を含む金属水素化物合金材料である。合金は、 $A B_x$ 型結晶構造を有する第1の相又は相群と、第1の相又は相群の改質剤元素濃度よりも高い改質剤元素濃度を有する第2の相とを含む。合金は、水素の可逆的な吸着及び脱着が可能である。特定の例では、第1の主要相又は相群は $A B_2$ 型結晶構造を有する。特定の例では、第2の相における改質剤元素濃度は、第1の相群の改質剤元素濃度よりも少なくとも10倍、いくつかの例では少なくとも50倍又は100倍高い。一定の実施形態において、第2の相は非結晶相であり、又は、結晶であれば、主要相の結晶構造とは異なる結晶構造を有する。 20

【0010】

バルク合金における改質剤元素濃度は、いくつかの例では、0より大きくかつ4原子パーセント以下である。改質剤元素は、イットリウムのような軽希土類元素である。合金は、いくつかの例では、Ti、Zr、B、Ni及び当該改質剤元素を含む。特定の例では、第1の相又は相群は、C14、C15及び/又はC36相のようなラーベス相を一以上含む。 30

【0011】

特定の例では、合金は、一般式： $Ti_A Zr_B - x Y_x V_c Ni_d M_E$ を有する。ここで、A、B、C及びDはそれぞれ独立して0より大きくかつ50原子パーセント以下であり、Xは0より大きくかつ4原子パーセント以下であり、MはCo、Cr、Sn、Al及びMnからなる群から選択された一以上の金属であり、並びに、Eは0～30原子パーセントの範囲にある。 40

【0012】

さらに開示されるのは、当該合金材料を含む電池である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の原理を例示する一連の10の合金のX線回折データを描画する。

【図2】本発明に係る一連の合金の単位セル体積の電荷を、改質剤元素濃度の関数として描画する。

【図3a】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BEI)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3b】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BEI)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3c】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BEI)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3d】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BEI)を示す一連の顕微鏡写真である。 50

【図3e】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BE I)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3f】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BE I)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3g】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BE I)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図3h】図3a～3hは、本発明を例示する一連の合金に対する後方散乱電子像(BE I)を示す一連の顕微鏡写真である。

【図4】図4a及び4bは、本発明を例示する合金の組成を改質剤元素濃度の関数として描くグラフである。

【図5a】図5a～5dは、本発明を例示する一連の合金に対する水素吸蔵等温線を描く。

【図5b】図5a～5dは、本発明を例示する一連の合金に対する水素吸蔵等温線を描く。

【図5c】図5a～5dは、本発明を例示する一連の合金に対する水素吸蔵等温線を描く。

【図5d】図5a～5dは、本発明を例示する一連の合金に対する水素吸蔵等温線を描く。

【図6a】図6a及び6bは、本発明を例示する合金を組み入れた一連の金属水素化物電池に対する完全放電容量対サイクル数を描くグラフである。

【図6b】図6a及び6bは、本発明を例示する合金を組み入れた一連の金属水素化物電池に対する完全放電容量対サイクル数を描くグラフである。

【図6c】図6c及び6dは、本発明を例示する合金を組み入れた一連の金属水素化物電池に対する完全放電容量をサイクル数の関数として描くグラフである。

【図6d】図6c及び6dは、本発明を例示する合金を組み入れた一連の金属水素化物電池に対する完全放電容量をサイクル数の関数として描くグラフである。

【図7】本発明を例示する合金に対する電荷移動抵抗と二重層容量との積を改質剤濃度の関数として描くグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、改善された活性化及び高率放電性能を示す多相AB₂合金を対象とする。業界で知られていることだが、AB₂型金属水素化物合金材料はその中に、業界で知られているC₁₄及びC₁₅相のようないくつかの別個の相を含む場合が多い。しかしながら、これらの相すべてがAB₂結晶構造を示すことに留意すべきである。したがって本開示においては、合金のAB₂主要相成分を「第1の相又は相群」と称する。先行技術とは異なり、本発明の合金はその中に、ここでは「触媒相」又は「第2の相」と称する別個の相の形成を促す改質剤元素を含む。以下で詳述するように、この第2の相の改質剤元素濃度は、AB₂結晶構造を有する第1の主要相又は相群よりも著しく高い。憶測に拘束されることを望むわけではないが、出願人は、この第2の触媒相の存在が、本発明の合金の改善された活性化及び高率特性の主要因であることを示唆している。

【0015】

業界で知られていることだが、AB₂型金属水素化物材料を形成するべく利用可能な多数の元素が存在する。これらの元素は、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sn、Si、B、Al、並びに少量の他の金属及び非金属を含み得るがこれらに限られない。

【0016】

本発明における改質剤として利用可能な一定数の元素が存在する。改質剤元素は、AB₂結晶構造のAサイトを占め、かつ、当該サイトに通常存在するAB₂構造の単数又は複数の元素を置換するように選択される。憶測に拘束されることを望むわけではないが、出願人は、改質剤元素の存在によってAB₂材料の複数部分の結晶構造が破壊され又は歪まされ、その電気化学的特性が有利に改変され得ると考えている。ここに与えられる教示に

10

20

30

40

50

よれば、当業者は、適切な改質剤元素を、その原子半径及び電気陰性度の知識に基づいて、 $A B_2$ 合金における特定の A サイトを置換するように容易に選択することができる。本発明において有用な一群の改質剤元素は希土類元素であり、詳しくはイットリウム (Y) のような軽希土類元素である。

【 0 0 1 7 】

典型的に改質剤元素は、本発明の合金のバルクにおいて 10 原子パーセント以下の濃度で、特定の例では 5 原子パーセント以下の濃度で存在する。いくつかの特定の例では、最適な濃度は、2 ~ 4 原子パーセントの範囲に見出されている。以下で詳述するように、本発明の材料の分析は、本発明の材料の第 2 の触媒相における改質剤元素濃度が、 $A B_2$ 構造の主要相又は相群のそれよりも著しく高いことを示唆する。多くの例では、第 2 の相の改質剤濃度は、第 1 の相又は相群よりも少なくとも 10 倍高い。特定の例では第 2 の相の濃度は第 1 の相又は相群の少なくとも 50 倍であり、いくつかの例では第 2 の相の濃度は第 1 の相又は相群よりも少なくとも 100 倍高い。いくつかの例では第 2 の相は、 $A B_2$ の単数又は複数の主要相の結晶微細構造とは異なる微細構造を有する。この点において、第 2 の相の構造は結晶性でもよく、非結晶性でもよい。

10

【 0 0 1 8 】

本発明が、10 の別個群の $A B_2$ 合金材料が調製かつ評価された一つのシリーズの実験によって例示される。合金材料は、典型的な $A B_2$ 材料であり、かつ、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sn 及び Al のベース組成を構成した。この実験シリーズでは、イットリウムが改質剤元素として用いられ、かつ、その濃度は 0 ~ 4 原子パーセントの範囲にわたって変えられた。(特に記載のない限り、本開示に記載のすべての濃度は原子パーセントである。) 177 シリーズとして示される第 1 群の材料がそのコバルト濃度よりも相対的に高いクロム濃度を含む一方、193 シリーズとして示される第 2 シリーズの材料はコバルト濃度よりも低いクロムを有していた。業界において標準的な技法に従って材料が調製され、その特性が、構造、組成、並びに水素吸着及び脱着特性の点から評価された。材料はまた、金属水素化物電池セルに組み入れられ、その電気化学的性能の点から評価された。

20

【 0 0 1 9 】

特に多相 $A B_2$ 金属水素化物 (MH) 材料に関して記載される本発明は、 $A B_3$ 及び同様の派生合金のような他の多相 MH 材料に対して実装することもできる。派生合金は例えば、様々な数の $A B_5$ (1 から 4) 層を $A_2 B_4$ 層同士の間に挿入することによって作られた $A_2 B_7$ 、 $A_5 B_{19}$ 及び $A B_4$ 合金である。

30

【 0 0 2 0 】

実験

【 0 0 2 1 】

本研究において使用した合金サンプルは、非消耗性タンクステン電極及び水冷銅トレイを使用した連続アルゴン流のもとで行われたアーク溶融プロセスによって調製された。各操作の前に、残留酸素濃度を低減するべく一片の犠牲チタンが、一定数の溶融・冷却サイクルを受けた。12 グラムのインゴッドがそれぞれ、化学組成の均一性を確保するべく再溶融されて数回ひっくり返された各サンプルの化学組成が、バリアンの Liberty 100 誘導結合プラズマ (ICP) システムを利用して試験された。フィリップスの X' Pert Pro (登録商標) X 線回折計 (XRD) が使用されて微細構造が研究された。エネルギー分散分光法 (EDS) 機能を備えた JOEL - JSM 6320 F 走査電子顕微鏡 (SEM) が使用されて相分布及び組成が研究された。各サンプルの圧力・吸蔵量・温度 (PCT) 特性が、鈴木商館の多チャンネル PCT システムを使用して測定された。PCT 分析では、各サンプルが最初に、25 気圧の H_2 圧力における 300 と室温との間の 2 時間熱サイクルによって活性化された。その後、30 及び 60 の PCT 等温線が測定された。材料はその後、例えば、その開示が参照としてここに組み入れられる非特許文献 1 及び 2 に開示された先行技術の技法に従って金属水素化物電池セルに組み入れられた。

40

【 0 0 2 2 】

50

2つのシリーズの合金、すなわち(177)-Ti_{1.2}Zr_{2.1.5}-xY_xV_{1.0}C
r_{8.5}Mn_{5.6}Co_{1.5}Ni_{4.0.2}Sn_{0.3}Al_{0.4}及び(193)-Ti_{1.2}Zr_{2.1.5}-xY_xV_{1.0}Cr_{3.5}Mn_{4.1}Co_{8.0}Ni_{4.0.2}Sn_{0.3}Al_{0.4}, x = 0 ~ 4)が、Zrを部分的にYで置換することにより設計された。これら2つのシリーズに対するベース合金(177及び193)は、C14/C15混合構造、並びに相アバンダンス及び化学量論からの影響の初期研究に基づいて選択された。各合金に対する設計組成、平均電子密度(e/a)及びB/A化学量論比が表1に挙げられている。

【表 1】

Table 1
設計組成及びICP結果(原子%)

合金番号	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	e/a	B/A
177	設計†	12.0	21.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	0.0	6.951 1.99
	ICP	12.2	21.6	10.2	8.4	4.8	1.5	40.6	0.3	0.5	0.0	6.954 1.96
177Y1	設計†	12.0	20.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	1.0	6.941 1.99
	ICP	12.2	20.5	10.0	8.4	5.2	1.5	40.4	0.3	0.4	1.0	6.935 1.96
177Y2	設計†	12.0	19.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	2.0	6.931 1.99
	ICP	12.4	19.8	10.0	8.2	4.8	1.5	40.5	0.4	0.5	1.9	6.929 1.93
177Y3	設計†	12.0	18.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	3.0	6.921 1.99
	ICP	12.4	18.5	10.1	8.3	4.1	1.5	41.2	0.3	0.6	2.9	6.928 1.96
177Y4	設計†	12.0	17.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	4.0	6.911 1.99
	ICP	12.3	17.6	10.2	8.5	4.4	1.5	40.9	0.4	0.5	3.8	6.934 1.97
193	設計†	12.0	21.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	0.0	7.131 1.99
	ICP	12.0	21.4	10.1	3.6	3.5	8.1	40.5	0.4	0.4	0.0	7.149 1.99
193Y1	設計†	12.0	20.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	1.0	7.121 1.99
	ICP	11.9	20.4	10.2	3.6	3.7	8.1	40.3	0.3	0.3	1.1	7.120 1.99
193Y2	設計†	12.0	19.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	2.0	7.111 1.99
	ICP	12.0	19.2	10.0	3.5	3.5	8.0	40.8	0.3	0.5	2.2	7.126 1.99
193Y3	設計†	12.0	18.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	3.0	7.101 1.99
	ICP	12.2	18.5	10.0	3.5	3.4	8.0	40.7	0.4	0.5	2.9	7.124 1.98
193Y4	設計†	12.0	17.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	4.0	7.091 1.99
	ICP	12.1	17.6	10.1	3.5	3.0	8.0	41.0	0.3	0.6	3.7	7.104 1.99

示された組成によれば、2つのシリーズの合金は、異なる数の外殻電子（それぞれ6及び9）を有するCr及びCoゆえに、177シリーズに対しては支配相がC14、及び193シリーズに対しては支配相がC15の化学量論AB₂合金であった。同表に示されるICP結果は、アーケ溶融サンプルに存在するわずかなMn不均一性を除き、設計値に近似していた。ICP分析からの平均合金組成に基づく計算e/a値及びB/A比は、設計値に極めて近似していた。

【0024】

こうして調製された合金の構造分析が行われた。10の合金のXRDパターンを図1に示す。すべての主要ピークは、六方晶C14(MgZn₂)構造及び面心立方晶C15(MgCu₂)構造に多くの重なりを有してフィットされ得る。ラーベス相のほか、TiNi、Zr₇Ni₁₀、YNi及びY₂O₃のような主要ではない相も存在していた。各合金に対してXRDパターンから計算されたC14及びC15相の格子定数、a/cアスペクト比及び単位セル体積が、以下の表2に挙げられている。

【表2】

Table 2
本研究の合金のXRD及び気相貯蔵特性のまとめ

合金番号	Cl ₁₄ 格子定数 (Å)	Cl ₁₄ 格子定数 (Å)	a/c アスペクト比	Cl ₁₄ 単位セル体積 (Å ³)	Cl ₁₄ 結晶サイズ 単位セル体積 (Å)	Cl ₁₄ 格子定数 a (Å)	Cl ₁₅ 単位セル体積 (Å ³)	Cl ₁₅ 結晶サイズ 単位セル体積 (Å)	Cl ₁₅ 格子定数 a (Å)	Zr ₇ Ni ₁₀ 相 アバンダنس 相	TiNi 相 アバンダنس 相	YNi 相 アバンダنس 相	Y ₂ O ₃ 相 アバンダنس 相	
177	4.977	8.138	0.6115	174.6	638	7.017	345.6	407	74	11	ND	15	ND	ND
177Y1	4.970	8.110	0.6128	173.5	503	7.012	344.8	505	40	60	ND	ND	ND	0.6
177Y2	4.970	8.113	0.6126	173.5	514	7.013	344.9	453	37	56	4	ND	3	ND
177Y3	4.966	8.121	0.6116	173.4	430	7.011	344.7	470	41	54	2	ND	3	ND
177Y4	4.963	8.104	0.6124	172.8	479	7.008	344.2	458	40	54	1	ND	4	0.7
193	4.978	8.112	0.6137	174.1	872	7.003	343.4	647	32	67	ND	1	ND	ND
193Y1	4.961	8.088	0.6133	172.4	>1000	6.998	342.7	595	13	84	ND	3	ND	ND
193Y2	4.956	8.092	0.6124	172.1	>1000	6.994	342.1	646	17	83	ND	ND	ND	0.6
193Y3	4.954	8.069	0.6140	171.5	859	6.989	341.4	736	11	89	ND	ND	ND	ND
193Y4	4.952	8.073	0.6134	171.5	667	6.987	341.0	672	18	79	ND	ND	2	0.5

双方のシリーズの合金において、Y含有量が増加するにつれて、C14及びC15相双方の格子定数及び単位セル体積が減少した。Si含有合金の格子定数cは、Si非含有合金のそれよりも小さい。置換されたZr(1.771)と比べてラーベス相合金において大きな金属半径(1.990)を有するYは、(Yの分布が合金全体に均一であったと仮定した場合)単位セル体積を増加させることが予想された。このY添加による単位セル収縮(図2に図示)の知見は、以下でさらに説明する。

【0026】

各合金のC14及びC15結晶サイズが、XRDパターンのC14(103)及びC15(220)のピーク半値全幅(FWHM)を使用するシェラーの式によって見積もられて表2に挙げられている。177シリーズのY含有合金は、ベース合金と比べて小さなC14微結晶及び大きなC15微結晶を有していたが、193シリーズ合金の結晶サイズはいずれの傾向にも追従しなかった。

10

【0027】

2つのシリーズの合金に対する微細構造がSEMによって研究された。Yドープ合金に対する後方散乱電子像(BEI)が図3a~3hに表されている。サンプルは、エポキシプロック上に取り付けかつ研磨され、SEMチャンバに入れられる前にリーンスかつ乾燥された。いくつかの領域(顕微鏡写真において数字で識別)の組成が、EDSによって研究された。結果が表3に挙げられている。組成に基づいて計算されたB/A比及びe/a値が同表に挙げられている。すべての合金が、主要相としてのAB₂及び一以上の二次相(AB、Zr₇Ni₁₀、(Y, Sn)-rich又はY₂O₃)からなっていた。主要AB₂相の組成は表において太字で強調されており、そのZr、Ti及びY含有量が図4a及び4bに設計Y含有量の関数としてプロットされている。

20

【表3】

Table 3
SEM顕微鏡写真(図3)において特定された領域からのEDS結果(原子%)

合金番号	領域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	C _O	Ni	Sn	Al	Y	B/A	e/a	相
177	1	17.7	26.6	1.1	0.4	1.3	0.4	48.1	4.0	0.4	0.0	1.3	7.36	AB/Zr ₇ Ni ₁₀
	2	23.5	21.0	1.2	0.4	1.7	0.6	50.5	0.7	0.4	0.0	1.2	7.20	AB
	3	12.6	23.3	9.5	4.8	5.5	1.3	42.5	0.2	0.3	0.0	1.8	6.99	AB ₂
	4	9.9	22.9	14.1	10.5	7.2	1.6	33.0	0.2	0.6	0.0	2.0	6.64	AB₂
	5	5.0	82.0	2.2	1.0	0.8	0.2	8.5	0.3	0.0	0.0	0.1	4.62	ZrO ₂
177Y1	Fig. 3a-1	9.5	11.8	4.1	2.9	2.2	0.9	32.0	15.1	0.8	20.5	1.4	7.42	Y, Sn-rich
	Fig. 3a-2	11.9	20.8	11.0	8.7	4.8	1.6	40.2	0.2	0.5	0.3	2.0	6.93	AB ₂
	Fig. 3a-3	9.5	21.4	13.4	14.6	6.1	1.9	32.5	0.1	0.5	0.1	2.2	6.66	AB₂
	Fig. 3a-4	11.4	20.7	11.7	9.4	5.4	1.7	39.0	0.2	0.5	0.1	2.1	6.91	AB ₂
	Fig. 3a-5	12.7	20.9	8.9	6.2	4.4	1.3	44.6	0.1	0.5	0.3	1.9	7.08	AB ₂
	Fig. 3a-6	11.0	20.8	12.2	10.9	5.5	1.8	37.1	0.1	0.6	0.1	2.1	6.83	AB ₂
	Fig. 3a-7	13.5	20.7	8.2	5.8	4.1	1.4	45.5	0.0	0.5	0.3	1.9	7.11	AB ₂
	Fig. 3b-1	9.7	14.3	5.8	4.4	2.5	0.8	33.5	12.3	0.8	15.8	1.5	7.34	Y, Sn-rich
	Fig. 3b-2	13.8	20.3	8.4	5.9	3.8	1.4	45.3	0.1	0.5	0.5	1.9	7.10	AB ₂
	Fig. 3b-3	11.5	17.1	7.7	5.7	3.5	1.1	42.8	3.8	0.6	6.3	1.9	7.23	mixture
	Fig. 3b-4	12.6	20.2	11.1	8.1	4.7	1.7	40.8	0.0	0.5	0.2	2.0	6.94	AB₂
	Fig. 3b-5	13.1	19.8	8.0	5.6	4.0	1.3	46.1	0.1	0.5	1.5	1.9	7.13	AB ₂₋₂
	Fig. 3b-6	11.4	20.4	13.1	10.6	5.1	1.7	37.0	0.1	0.5	0.1	2.1	6.81	AB ₂
	Fig. 3b-7	12.4	20.7	8.9	6.6	4.0	1.5	44.8	0.0	0.6	0.5	2.0	7.09	AB ₂
177Y3	Fig. 3c-1	12.0	21.9	10.0	6.5	5.6	2.1	40.9	0.1	0.6	0.3	1.9	6.96	AB ₂
	Fig. 3c-2	13.8	25.9	0.8	0.2	0.8	0.7	56.6	0.0	0.3	1.0	1.5	7.46	Zr ₇ Ni ₁₀
	Fig. 3c-3	20.6	17.9	1.3	0.7	2.1	1.4	51.2	0.1	0.7	4.0	1.4	7.20	AB
	Fig. 3c-4	11.3	17.0	5.9	4.1	3.0	1.0	47.5	0.2	0.5	9.4	1.6	7.05	AB/AB ₂ 2

合金番号	領域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	e/a	相
Fig. 3c-5	11.6	19.9	11.0	8.0	6.1	2.5	40.1	0.1	0.6	0.2	2.2	6.99	AB₂	
Fig. 3c-6	5.9	8.4	29.1	5.5	1.3	20.1	0.1	0.2	0.2	0.2	5.9	6.31	BCC	
177Y4	Fig. 3d-1	4.0	5.5	2.0	1.6	1.0	0.5	14.2	35.4	0.4	35.3	1.2	8.14	Y, Sn-rich
	Fig. 3d-2	6.0	8.7	2.3	1.7	1.4	0.5	53.2	0.5	0.7	24.5	1.5	7.09	AB
	Fig. 3d-3	9.7	12.7	4.4	3.5	2.4	0.8	50.4	0.2	0.9	15.1	1.7	7.11	AB
	Fig. 3d-4	11.4	17.5	9.0	7.4	4.0	1.4	44.4	0.1	0.7	4.0	2.0	7.05	AB ₂ -2
	Fig. 3d-5	13.0	18.7	11.5	8.8	4.4	1.6	40.8	0.0	0.5	0.6	2.1	6.94	AB₂
	Fig. 3d-6	11.3	12.1	6.1	4.5	3.2	1.1	36.2	0.0	0.4	25.2	1.1	6.22	Y ₂ O ₃
	Fig. 3d-7	10.9	7.3	2.7	1.9	1.6	0.4	61.1	0.3	0.7	13.1	2.2	7.69	Y ₂ O ₃
193	1	17.5	25.1	1.5	0.4	1.2	2.5	50.7	0.9	0.2	0.0	1.2	7.30	Zr ₇ Ni ₁₀
	2	11.6	22.3	12.2	7.6	5.8	5.4	34.6	0.1	0.4	0.0	1.9	6.80	AB₂
	3	20.1	20.9	3.7	1.5	2.5	3.4	47.2	0.4	0.3	0.0	1.4	7.18	AB
	4	6.0	72.0	3.1	1.3	1.4	1.3	14.4	0.3	0.3	0.0	0.3	5.06	ZrO ₂
193Y1	Fig. 3e-1	18.6	15.4	3.2	0.8	1.6	4.4	46.3	2.3	0.5	6.9	1.4	7.25	Zr ₇ Ni ₁₀
	Fig. 3e-2	24.1	17.1	2.1	0.5	1.3	5.0	48.6	0.0	0.5	0.7	1.4	7.22	Zr ₇ Ni ₁₀
	Fig. 3e-3	10.5	21.1	12.5	4.5	3.9	9.3	37.4	0.2	0.4	0.1	2.2	7.05	AB₂
	Fig. 3e-4	11.7	21.0	10.2	3.3	3.3	8.2	41.1	0.1	0.5	0.3	2.0	7.13	AB ₂
	Fig. 3e-5	21.6	17.0	2.8	0.6	1.5	4.9	48.9	0.3	0.5	1.7	1.5	7.26	Zr ₇ Ni ₁₀
	Fig. 3e-6	20.1	12.1	2.4	0.5	1.3	4.1	38.7	16.9	0.4	3.4	1.8	8.25	SnO ₂
193Y2	Fig. 3f-1	8.5	12.0	6.4	2.0	2.0	5.1	29.5	18.8	0.5	15.3	1.8	7.92	Y, Sn-rich
	Fig. 3f-2	16.4	17.8	5.6	1.7	2.2	5.6	47.7	0.1	0.6	2.2	1.7	7.28	AB/AB ₂
	Fig. 3f-3	12.2	20.0	9.1	3.1	2.9	7.5	43.1	0.1	0.7	1.4	2.0	7.19	AB ₂ -2
	Fig. 3f-4	12.6	19.8	10.4	3.8	3.2	8.4	40.7	0.0	0.5	0.5	2.0	7.12	AB₂
	Fig. 3f-5	12.1	19.9	8.9	3.0	2.8	7.6	43.6	0.1	0.5	1.5	2.0	7.22	AB ₂ -2
	Fig. 3f-6	10.8	21.0	11.2	3.5	3.3	8.8	40.3	0.2	0.4	0.4	2.1	7.15	AB ₂

合金番号	領域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	e/a	相
193Y3	Fig. 3g-1	11.5	16.8	7.3	2.4	2.7	5.9	45.6	0.8	0.6	6.4	1.9	7.24	AB ₂ -2
	Fig. 3g-2	12.1	19.5	12.1	4.1	3.6	9.2	38.2	0.1	0.5	0.6	2.1	7.06	AB ₂
Fig. 3g-3	11.6	19.6	11.4	4.0	3.7	8.9	39.2	0.3	0.4	0.8	2.1	7.12	AB₂	
	Fig. 3g-4	12.4	22.6	10.4	3.3	3.3	8.0	38.6	0.1	0.5	0.7	1.8	6.98	AB ₂
	Fig. 3g-5	18.8	15.0	4.9	1.5	2.4	5.7	47.3	0.2	0.5	3.5	1.7	7.25	AB/AB ₂
193Y4	Fig. 3h-1	11.0	17.7	6.1	1.6	2.6	5.4	48.6	0.6	0.8	5.6	1.9	7.35	AB ₂ -2
	Fig. 3h-2	9.5	14.4	3.6	1.0	2.3	3.3	54.3	0.1	1.1	10.6	1.9	7.45	AB ₂ -2
	Fig. 3h-3	5.5	8.7	2.3	0.7	1.5	2.3	52.5	0.2	0.9	25.3	1.5	7.10	AB
	Fig. 3h-4	12.4	19.0	10.2	3.3	2.8	8.3	42.3	0.0	0.6	1.1	2.1	7.19	AB ₂
	Fig. 3h-5	25.6	11.1	1.4	0.2	1.3	4.5	49.1	0.1	0.9	5.7	1.4	7.17	AB/AB ₂
	Fig. 3h-6	11.6	19.7	11.4	3.6	3.2	9.0	40.3	0.0	0.5	0.6	2.1	7.14	AB ₂
Fig. 3h-7	12.7	18.9	10.7	3.3	3.1	8.5	41.5	0.0	0.6	0.7	2.1	7.17	AB₂	
	Fig. 3h-8	5.8	6.2	2.7	1.0	1.2	2.3	25.4	0.1	0.8	54.6	0.5	5.18	Y ₂ O ₃

【 0 0 2 8 】

(極めて少量のYを含む) 主要AB₂相のほか、設計Yレベルが1原子%よりも高い合

金に見出されたY含有量が高くかつV及びCr含有量が相対的に低いもう一つのAB₂相(表3ではAB₂-2として示す)が存在する。明るいコントラストを示す相は、Sn及びY双方が極めて豊富(rich)であった(a-1、b-1、d-1及びf-1)。対応するXRDピークは、その低いアバンダンス並びにY₁₁Sn₉及びY₅Sn₄相の多くのXRDピークとの重なりゆえに、EDSによって特定された組成に偶然近似したSn-Y相図から特定するのが困難であった。AB相は、(Y非含有合金における)TiNi又は(Yドープ合金における)YNiのいずれかであり得る。時々、ZrO₂、SnO₂及びY₂O₃のような金属酸化物の含有物も合金に見出された。

【0029】

Jade(登録商標)9ソフトウェアによって分析された相アバンダンスが表2に挙げられている。双方のシリーズにおいて、Yの添加がC15相アバンダンスを増加させた。177シリーズの微細構造がC14優勢からC14:C15=2:3の混合物まで変化した一方、193シリーズの微細構造は、Y添加でもC15優勢のままであった。C15相アバンダンスの増加は、主要相の化学的組成に関連していた。二次相に関しては、少量のZr₇Ni₁₀及びYNi相が、相対的に高いY含有量(2原子%Y)の177シリーズの合金に見出された。また、TiNi、すなわち177シリーズのベース合金に見出される主要二次相が、ゼロ又は低Y含有量の193シリーズの合金に現れた。最後に、極めて少量のY₂O₃相(<1%)が見出された合金はほとんどなかった。

【0030】

合金の気相水素吸蔵特性がPCTによって研究された。30及び60で測定された結果的な吸着及び脱着等温線が図5a~dに表示されている。PCT研究から得られた情報が表4にまとめられている。

【表4】

Table 4

本研究の合金の気相水素吸蔵特性のまとめ

*は二重相の存在に起因する大きなヒステリシスを示す。

合金番号	30°Cの最大H貯蔵 (wt.%)	60°Cの最大H貯蔵 (wt.%)	30°Cの可逆H貯蔵 (wt.%)	脱着の30°Cの中点圧力 (torr)	30°CのPCTヒステリシス	30°CのPCT傾斜因子
177	1.40	1.21	1.16	502	0.11	0.79
177Y1	1.38	1.32	1.11	410	0.17	0.77
177Y2	1.36	1.27	1.04	391	0.16	0.77
177Y3	1.31	1.28	1.04	404	0.20	0.75
177Y4	1.20	1.15	0.95	386	0.24	0.73
193	0.93	0.93	0.83	1820	0.07	0.74
193Y1	0.96	0.90	0.88	1234	0.34*	0.69
193Y2	0.98	0.85	0.85	900	0.46*	0.70
193Y3	1.10	0.87	1.00	1246	0.11	0.66
193Y4	1.08	0.86	0.94	1333	0.11	0.65

【0031】

かかる2つのシリーズの合金の高いプラトー圧力ゆえに、177シリーズの30のPCTのみが完全な(金属)から(水素化物)への遷移を示す一方、他の3セットの等温線におけるプラトー領域の端点は、PCT装置の利用可能な最大水素圧力(1.13MPa(8500トル))を超えていた。177シリーズの合金において、最大及び可逆双

10

20

30

40

50

方の水素吸蔵容量は、Y含有量が増加するにつれて減少した。かかる減少は、主要相でのZr含有量減少(図4a)に起因し得るXRDに見出された単位セル収縮が原因であった。193シリーズにおいて、30で測定された最大及び可逆双方の水素吸蔵容量は、Y含有量が増加するにつれて増加した後に減少した。この知見は、単位セル収縮によって予測されたものとは異なるが、高いプラトー圧力が引き起こすPCT等温線の不完全性によって説明することができる。同じ理由により、Y含有量増加に伴う水素吸蔵容量の増加は、60等温線においては観測されなかった(図5d)。双方のシリーズに対し、Yドープ合金の脱着等温線の30中点は、Y非含有ベース合金のそれよりも低かった。この知見は、Yドープ合金に見出される小さな単位セルは通常、高いプラトー圧力による不安定な水素化物に関連づけられるので、興味深いものであった。図5aに示されるように、一連のPCT等温線の交差が見られることはめったにない。加えて、(主要相の構成元素の原子パーセンテージ及び対応する水素化物生成熱に基づく)合金の水素化物生成熱の計算によれば、双方のシリーズにおいてYドープ合金は、Y非含有ベース合金よりも高い(それほど負ではない値の)水素化物生成熱を有することが示された。これにより、Yによって金属水素結合強度が低下するという主張が支持された。

10

20

30

40

【0032】

表4に挙げられているPCT等温線のヒステリシスが、慣例的に $1n(P_a/P_d)$ として定義されている。 P_a 及び P_d はそれぞれ、吸着及び脱着の中点圧力である。ヒステリシスの量は、サイクル中における合金の微粉化率と正の相関がある(それゆえ合金の微粉化率の予測に使用することができる)。本研究では、Yドープ合金は、わずかに大きなヒステリシスを有していたので、Yの添加による水素化/非水素化サイクル中の高い微粉化率が予想された。

【0033】

傾斜因子(SF)が、全容量に対する10.1~507kPa(76~3800トル)吸蔵容量の比として慣例的に定義されており、合金の無秩序の程度に関連し得る。本研究では、SF値は、Y添加によってそれほど変化しなかった。これは、少量のYのみが主要相に組み入れられたためであり、Y添加が合金の無秩序の程度を変えることがないことを示唆していた。

【0034】

各合金の放電容量が、部分的に予備充電されたNi(OH)₂正極に対し、液式セル構成において測定された。半電池測定の前において、アルカリ予備処理は適用されていなかった。各サンプル電極が、50mA/gの一定電流密度で10時間充電された。その後、50mA/gの電流密度で放電された。その後、12及び4mA/gが2回引き出された。最初の13サイクルから得られた完全容量(4mA/g)が、177及び193シリーズの合金それぞれに対して図6a及び6bにプロットされている。安定した完全容量を達成するのにY非含有ベース合金が1又は2サイクルを必要とした一方、Yドープ合金のほぼすべては、同じ状態を第1サイクルで達成した。これは、高速な活性化を実証している。177シリーズにおいて、完全容量は、Y含有量の増加に伴い減少した。これは、PCT測定から見出された気相水素吸蔵容量の減少及びXRD分析に見出された単位セル体積の収縮に整合していた。193シリーズにおいて、Y含有合金の完全容量は、Y非含有ベース合金の完全容量以下であった。この知見は、XRD結果(小さな単位セル)に整合するが、30で測定された気相水素吸蔵容量とは異なっていた。50mA/g及び4mA/gの放電電流密度で測定された容量の比として定義されるHRD(高率放電性能)について、最初の13サイクルにおけるHRDが、177及び193シリーズの合金それぞれに対し図6c及び6dにプロットされている。双方のシリーズの合金では、合金中のY含有量が増加するにつれて、HRDが急速に安定して高値に到達した。サイクル10における完全容量及びHRD値が表5に挙げられている。

【表5】

Table 5
本研究の合金の電気化学的特性のまとめ

合金 番号	10番目 の サイクルで の完全容量 (mAh g ⁻¹)	10番目 の サイクルで の放電能力 89% 92% 91% 94% 94% 90% 91% 91% 93% 95% 98%	90% HRD到達 サイクル数	拡散係数D ($\times 10^{-11}$ cm ² s ⁻¹)	交換電流I ₀ (mA g ⁻¹)	-40°Cの 電荷移動抵抗 (Ω g)		-40°Cの 二重層容量 (Farad g ⁻¹)		-40°Cの RC積 (sec)
						11	5.6	25.8	184	
177	399	89%	11							22.1
177Y1	359	92%	10							75.7
177Y2	370	91%	8							38.8
177Y3	342	94%	5							18.9
177Y4	313	94%	1							23.5
193	335	90%	6							21.8
193Y1	305	91%	4							19.4
193Y2	310	93%	4							13.3
193Y3	305	95%	2							13.2
193Y4	298	98%	1							15.2

177シリーズにおいて、H R D 値は、Y 含有二次相からの触媒寄与ゆえに、Y 含有量合金の増加に伴い増加した。193シリーズの合金において、H R D 値は、177シリーズと同じ理由により、Y 含有量の増加に伴い劇的に増加した。H R D が 90% に到達するサイクル数は、活性化挙動を評価するべく使用することができるが、各合金に対して表5に挙げられている。双方のシリーズにおいて活性化サイクルの数は、Y 含有量の増加に伴い減少した。Y 含有二次相及びC 15 アバンダンス增加の双方が、容易な活性化に寄与した。これまでに得られた電気化学的結果をまとめると、Zr を部分的にY で置換することによって活性化が促されかつH R D が増加したが、双方のシリーズの合金の完全容量は減少した。

【0036】

10

Y 含有量の増加に伴うH R D の増加の源をさらに理解するべく、バルク拡散係数 (D) 及び表面交換電流 (I o) が測定された。その値は表5に挙げられている。177シリーズの合金では、H R D の増加は主に、高いC 15 相アバンダンスによる良好なバルク拡散に起因していた。193シリーズの合金では、H R D の増加は、増加したバルク拡散及び表面反応の組み合わせに由来していた。

【0037】

20

-40 で行われたACインピーダンス測定によって低温特性が研究された。プレスされた電極が、測定の前に、100 の30% KOH の中で4時間活性化された。各合金の電荷移動抵抗 (R) 、二重層容量 (C) 及びRC 積が、コール・コールプロットから計算されて表5に挙げられている。177シリーズでは、Y 含有量の増加に伴い、二重層容量の増加から見られるような表面積の増加に起因して、-40 抵抗が減少した(低い室温交換電流も示した合金177Y1を除く)。(表面積の寄与を除外する)RC 積が、設計Y 含有量の関数として図7にプロットされている。曲線は、Y 含有量が増加するにつれて、最初の大きな増加及びその後の減少を示した。177シリーズの合金の-40 電気化学的性能は、主に表面積の増加から利益を受けていた。193シリーズでは、193Y4 を除き、表面積の増加はそれほど明らかではなかった。図7のRC プロットから判断すると-40 電荷移動抵抗の減少は、表面積の増加によるわけではなく、むしろ大きな反応表面に起因し得る。Y 含有二次相は、活性化、H R D 及び低温性能の改善において重要な役割を果たす。

【0038】

30

上記実験シリーズは、イットリウム改質剤元素を先行技術において典型的なAB₂ 金属水素化物合金材料に含有させることが、かかる合金の性能を、その合金が金属水素化物電池セルに組み入れられた場合の活性化及び高率性能に関して著しく改善することを示した。実験シリーズは、ここに提示される教示に鑑み、いくつかの特定群の合金材料及びイットリウム改質剤に関与したが、この実験シリーズは、本発明の他の実施形態を可能としあつ予測する。例えば、ここに提示される教示に鑑み、当業者には、他の改質剤元素も用いることができる事がわかる。かかる元素に対する要件は、合金の主要相に入ること、及び非ドープ合金には見られない他の二次相の成長を促すことができる点である。

【0039】

40

上記図面、議論及び説明は、本発明のいくつかの特定の実施形態を例示するが、その実施の制限となることを意図しない。本発明の他の修正例及び変形例は、ここに提示される教示に鑑み、当業者にとって容易にわかる。すべての均等物を含む以下の特許請求の範囲こそが、本発明の範囲を画定する。

【図 1】

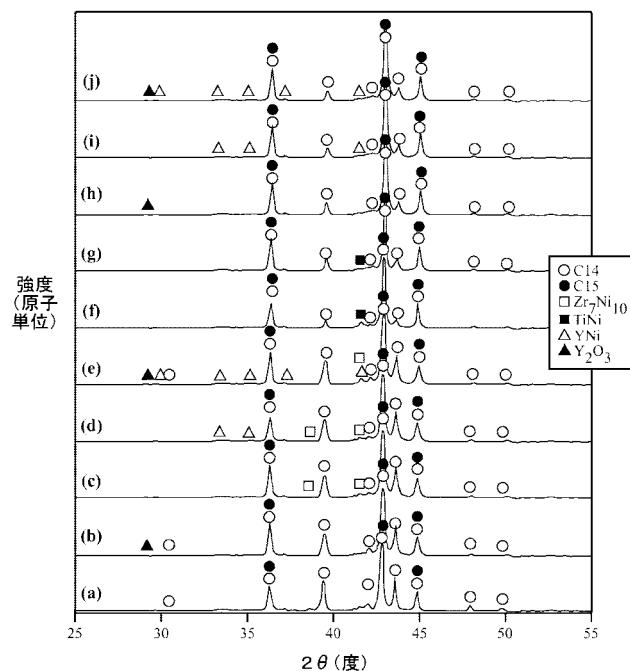


FIG. 1

【図 2】

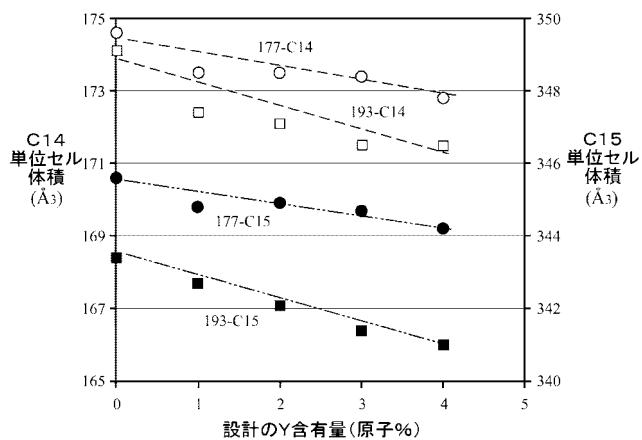


FIG. 2

【図 3 A】

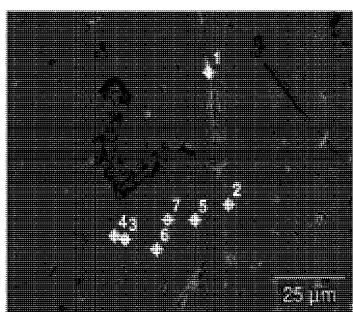


FIG. 3A

【図 3 B】

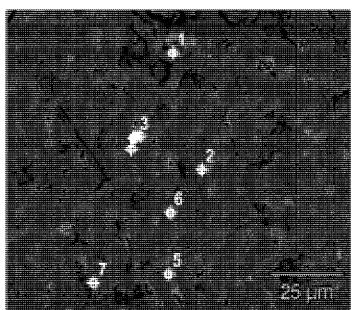


FIG. 3B

【図 3 C】

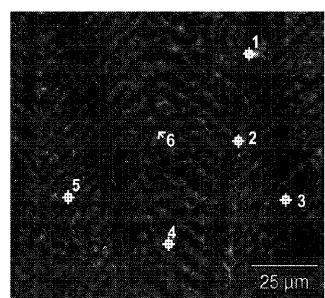


FIG. 3C

【図 3 D】

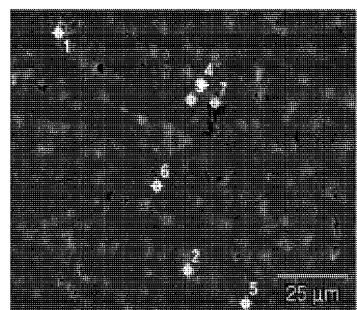


FIG. 3D

【図 3 E】

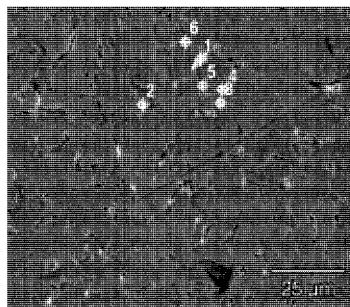


FIG. 3E

【図 3 G】

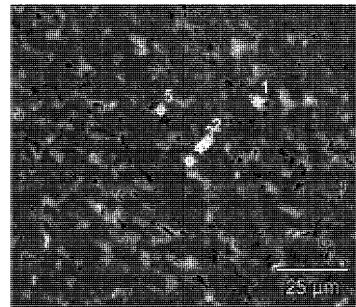


FIG. 3G

【図 3 F】

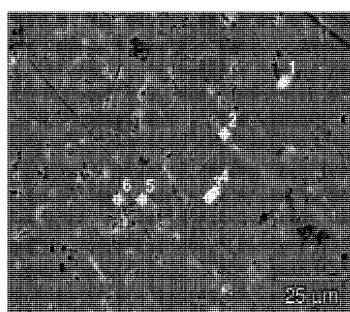


FIG. 3F

【図 3 H】

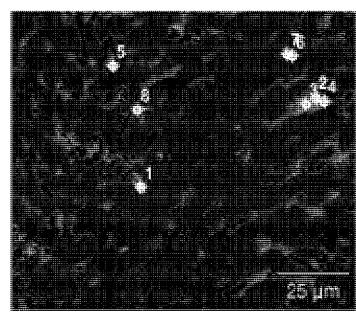


FIG. 3H

【図 4】

FIG. 4A

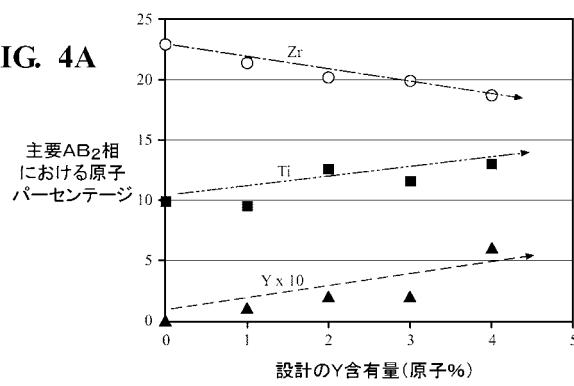
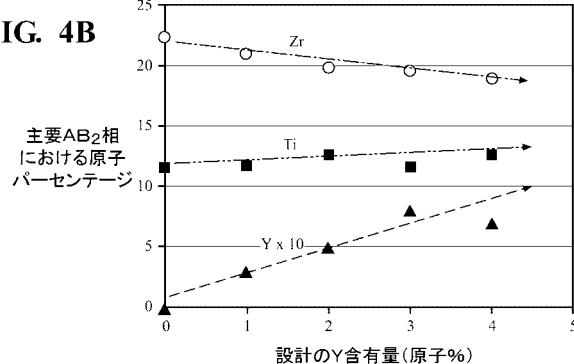


FIG. 4B



【図 5 a】

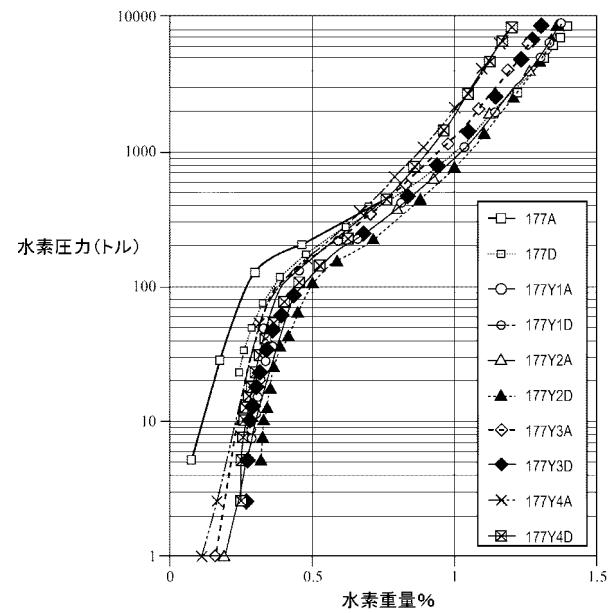


FIG. 5A

【図 5 b】

【図 5 c】

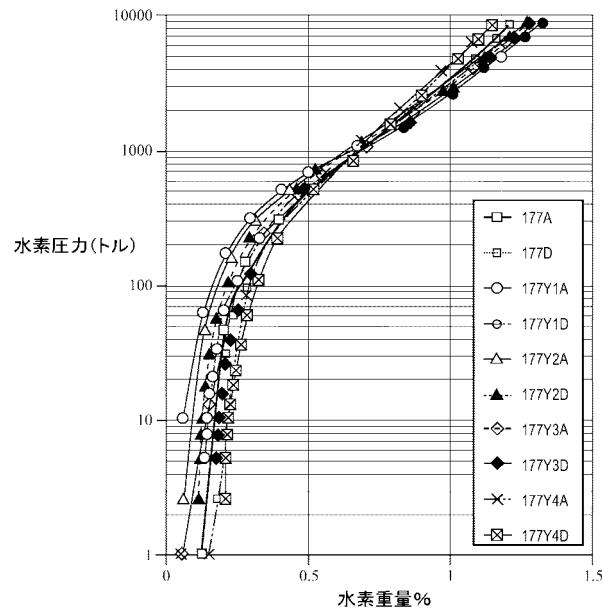


FIG. 5B

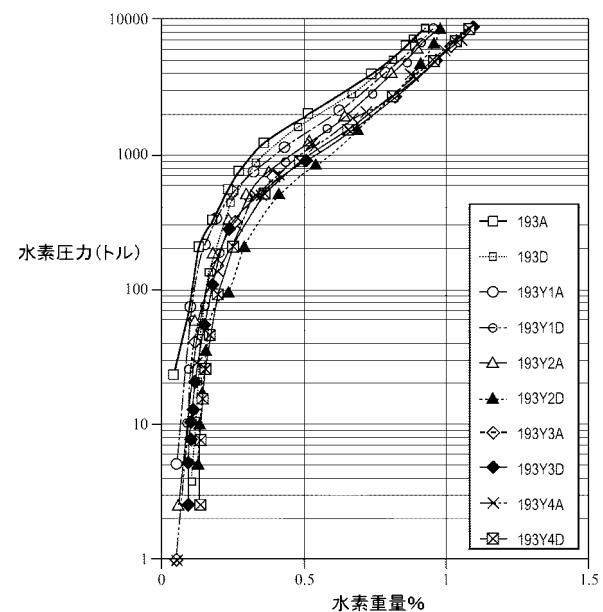


FIG. 5C

【図 5 d】

【図 6 a】

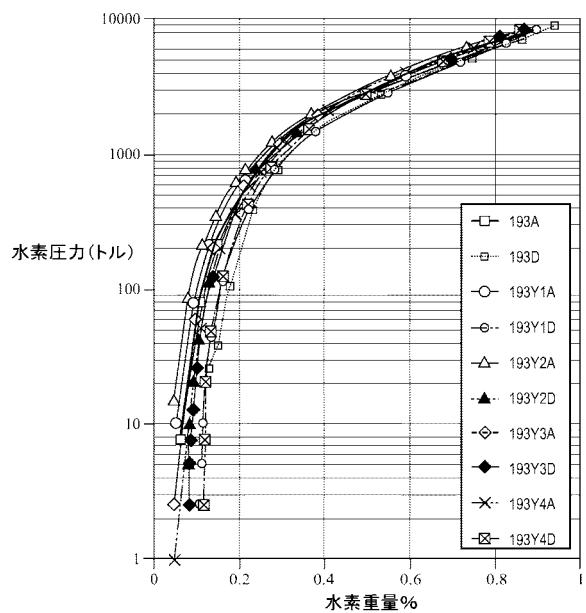
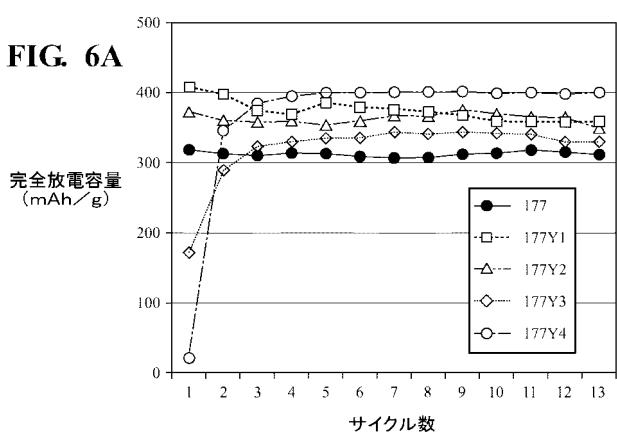
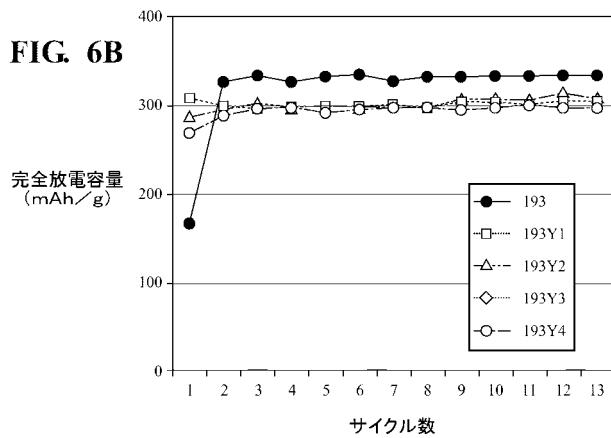


FIG. 5D

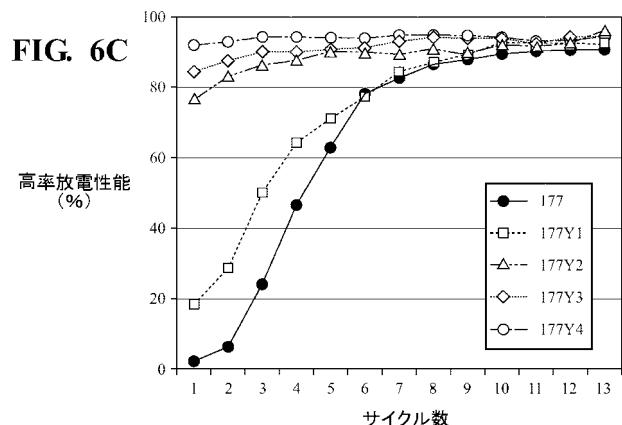
FIG. 6A



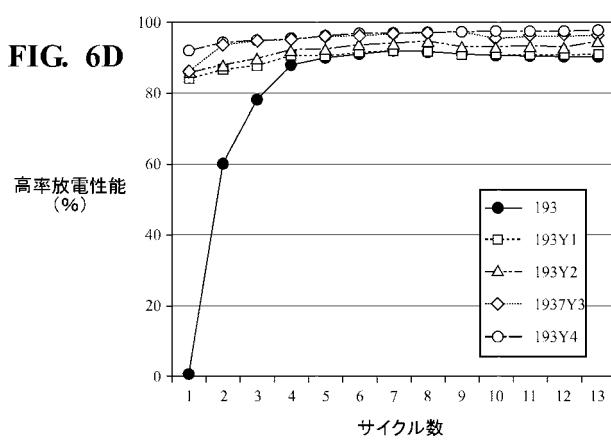
【図 6 b】



【図 6 c】



【図 6 d】



【図 7】

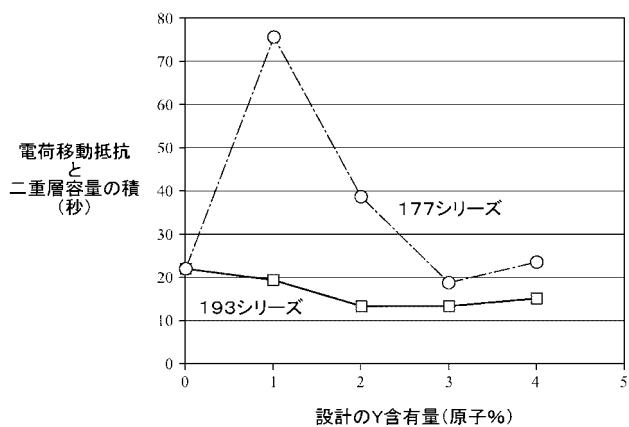


FIG. 7

【手続補正書】

【提出日】平成26年10月20日(2014.10.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

改質剤元素を含む多相金属水素化物合金材料であって、

$A B_x$ 型結晶構造を有する第1の主要相又は相群と、

前記第1の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも高い濃度の前記改質剤元素を有する第2の相と

を含み、

前記合金材料は、水素の可逆的な吸着及び脱着が可能である合金材料。

【請求項2】

前記第2の相における前記改質剤元素の濃度は、前記第1の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも少なくとも10倍高く、例えば少なくとも50倍高く、例えば少なくとも100倍高い、請求項1の合金。

【請求項3】

前記第2の相は、非結晶であるか又は前記主要相と同じ結晶構造を有しない、請求項1又は2の合金材料。

【請求項4】

前記改質剤元素のそのバルクにおける濃度は0より大きくかつ4原子パーセント以下である、請求項1~3いずれかの合金材料。

【請求項5】

前記改質剤元素は軽希土類元素である、請求項1~4いずれかの合金材料。

【請求項6】

前記合金材料は、Ti、Zr、V、Ni及び前記改質剤元素を含む、請求項1の合金。

【請求項7】

前記第1の相又は相群は $A B_2$ 結晶構造のようなラーベス相結晶構造を有し、

オプションとして前記第2の相は前記ラーベス相結晶構造を有しない、請求項1~6いずれかの合金材料。

【請求項8】

一般式： $Ti_A Zr_B - X Y_x V_c Ni_d M_e$ を有し、

A、B、C及びDはそれぞれ独立して0より大きくかつ50原子パーセント以下であり

、
Xは0より大きくかつ4原子パーセント以下であり、
Mは、Co、Cr、Sn、Al及びMnからなる群から選択された1以上の金属であり

、
Eは0~30原子パーセントの範囲にある請求項1~7いずれかの合金材料。

【請求項9】

Mは前記金属を少なくとも2つ含み、

前記少なくとも2つの金属はいずれも前記合金材料において10原子パーセントを超える量では存在しない、請求項8の合金。

【請求項10】

改質剤元素を含む多相金属水素化物合金材料であって、

$A B_2$ 型結晶構造を有する第1の主要相又は相群と、

前記第1の相又は相群における前記改質剤元素の濃度よりも高い濃度の前記改質剤元素を有する第2の相と

を含み、

前記合金材料は、水素の可逆的な吸着及び脱着が可能である合金材料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/037125
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C 14/00(2006.01)i, C22C 18/00(2006.01)i, C22C 19/00(2006.01)i, H01M 8/02(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) C22C 14/00; H01M 4/38; C22C 22/00; H01M 10/30; C22C 30/00; C22C 27/06; H01M 4/58; C22C 18/00; C22C 19/00; H01M 8/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: alloy, multi-phase, hydride, hydrogen, storage, modifier, reversibly, rare earth element, yttrium, and titanium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5512385 A (KOMORI et al.) 30 April 1996 See abstract; column 4, line 2 - column 5, line 26, column 14, lines 35-44; and claims 1-4.	1-9
A	US 2005-0067060 A1 (HUANG et al.) 31 March 2005 See abstract; paragraphs [0026]-[0028]; and claims 20-24.	10-17
A	US 4195989 A (GAMO et al.) 01 April 1980 See abstract; column 3, line 45 - column 6, line 11; and claim 1.	1-17
A	US 5962156 A (IZUMI et al.) 05 October 1999 See abstract; column 5, line 10 - column 6, line 31; and claims 13,14.	1-17
A	US 5277998 A (FURUKAWA et al.) 11 January 1994 See abstract; column 1, line 45 - column 2, line 34; and claims 1-4.	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 24 July 2013 (24.07.2013)		Date of mailing of the international search report 25 July 2013 (25.07.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer SONG Ho Keun Telephone No. +82-42-481-5580 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2013/037125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5512385 A	30/04/1996	JP 07-286225 A JP 2965475 B2	31/10/1995 18/10/1999
US 2005-0067060 A1	31/03/2005	US 7108757 B2 WO 2005-017218 A2 WO 2005-017218 A3	19/09/2006 24/02/2005 16/02/2006
US 4195989 A	01/04/1980	JP 1073080 C JP 1174843 C JP 54-062914 A JP 54-136513 A JP 56015771 B JP 58003025 B	30/11/1981 28/10/1983 21/05/1979 23/10/1979 13/04/1981 19/01/1983
US 5962156 A	05/10/1999	EP 0791971 A1 EP 0791971 B1 JP 09-231969 A JP 09-283134 A JP 3255007 B2 JP 3264168 B2	27/08/1997 13/06/2007 05/09/1997 31/10/1997 12/02/2002 11/03/2002
US 5277998 A	11/01/1994	JP 05-303966 A JP 3054477 B2	16/11/1993 19/06/2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 22C 30/00 (2006.01)	C 22C 30/00	
C 01B 3/00 (2006.01)	C 01B 3/00	B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 ヤング、 クオ
 アメリカ合衆国 48085 ミシガン州 トロイ モアヘッド ドライブ 4131
 (72) 発明者 ライヒマン、 ベンジャミン
 アメリカ合衆国 48323 ミシガン州 ウエスト ブルームフィールド マクニコル トレイル 3740
 (72) 発明者 フェトチェンコ、 マイケル エイ
 アメリカ合衆国 48307 ミシガン州 ロチェスター ポンドサイド コート 1513
 F ターム(参考) 4G140 AA44