(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7677947号
(P7677947)

(45)発行日　令和7年5月15日(2025.5.15)

(24)登録日　令和7年5月7日(2025.5.7)

(51)国際特許分類

C22C 1/00 (2023.01)	C22C	1/00	N
C01B 3/00 (2006.01)	C01B	3/00	B
C22C 22/00 (2006.01)	C22C	22/00	
C22C 30/00 (2006.01)	C22C	30/00	
C22C 30/02 (2006.01)	C22C	30/02	

FI

請求項の数　22　（全42頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-507498(P2022-507498)
(86)(22)出願日　令和2年8月5日(2020.8.5)
(65)公表番号　特表2022-543828(P2022-543828A)
(43)公表日　令和4年10月14日(2022.10.14)
(86)国際出願番号　PCT/AU2020/050805
(87)国際公開番号　WO2021/022331
(87)国際公開日　令和3年2月11日(2021.2.11)
審査請求日　令和5年8月4日(2023.8.4)
(31)優先権主張番号　2019902796
(32)優先日　令和1年8月5日(2019.8.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)

(73)特許権者　507201348
ニューサウス イノベーションズ プロプライアタリー リミティド
オーストラリア国，ニューサウスウェールズ ２０５２，シドニー，ユニバーシティ オブ ニュー サウス ウェールズ，バーカー ストリート，ルパート マイヤーズ ビルディング，ゲート １４
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100108903
弁理士　中村 和広
(74)代理人　100123593

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　水素吸蔵合金を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

低減されたヒステリシスである特性を有し、かつ式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(V_{0.85}Fe_{0.15})_vM_w$を有するＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金を製造する方法であって、

上式中、ＭはＶ、Ｆｅ、Ｃｏ、及びＭｏのうちの１又は複数から選択され；

ｘは０．９～１．１であり；

ｙは０～０．４であり；

ｚは０．９～１．６であり；

ｕは０～１であり；

ｖは０．０１～０．６であり；

ｗは０～０．４であり、

前記合金の組成を変更することで、前記低減されたヒステリシスである特性を達成することを含み、

前記合金の製造が（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）の形態のフェロバナジウムを添加することを含み、

前記合金の組成を変更することが、前記合金中のＭｎとＣｒの比を変更して低減されたヒステリシスである特性を達成することを含む、方法。

【請求項２】

前記特性が、増加したH_2吸蔵量をさらに含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記特性が増加したH_2取り込み及びH_2放出圧の少なくとも１つをさらに含み、合金の組成を変更することがＦｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記特性が減少したH_2取り込み及びH_2放出圧の少なくとも１つをさらに含み、合金の組成を変更することがＺｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｖ、及びＭｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項５】
前記特性が低減されたプラトーの傾きをさらに含み、合金の組成を変更することがＺｒ及びＣｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
合金の組成を変更することが、Ｔｉの部分置換としてＺｒを添加することをさらに含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
合金の組成を変更することが、Ｍｎの部分置換としてＣｏを添加することをさらに含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
合金の組成を変更することが、Ｔｉの部分置換としてＺｒを添加することをさらに含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
９００℃～１２００℃の温度で焼鈍することをさらに含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記特性が、前記合金が電解槽及び燃料電池と組み合わせて働くのに好適なものである、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記合金の特性がフラットな平衡プラトー圧を含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記フラットな平衡プラトー圧が、前記合金が、一定の圧力で、電解槽によって送達される一定の水素供給から水素を取り込み、燃料電池に水素を放出することを可能にする、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記合金が、３０バールにおいて、少なくとも１．５重量%のH_2、又は少なくとも１．６重量%のH_2、又は少なくとも１．７重量%のH_2、又は少なくとも１．８重量%のH_2、又は少なくとも１．９重量%のH_2、又は少なくとも２重量%のH_2、又は少なくとも２．１重量%のH_2、又は少なくとも２．２重量%のH_2、又は少なくとも２．３重量%のH_2、又は少なくとも２．４重量%のH_2、又は少なくとも２．５重量%のH_2、又は少なくとも２．６重量%のH_2、又は少なくとも２．７重量%のH_2、又は少なくとも２．８重量%のH_2、又は少なくとも２．９重量%のH_2、又は少なくとも３重量%のH_2、又は少なくとも３．２５重量%のH_2、又は少なくとも３．５重量%のH_2、又は少なくとも３．７５重量%のH_2、又は少なくとも４重量%のH_2という可逆的な水素吸蔵量を有する、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記合金が、環境温度で、少なくとも８０%、少なくとも８５%、少なくとも９０%、又は少なくとも９５%の効率で、水素を吸蔵することが可能である、請求項１０～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
ｖが０．０５、０．１、０．１５、０．２、０．２５、０．３、０．３５、０．４、０．４５、０．５０、０．５５又は０．６０である、請求項１～１４のいずれか一項に記載

の方法。
【請求項１６】
ｙが０．１～０．４である、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
ｚが１．０、１．０５、１．１、１．１５、１．２、１．２５、１．３、１．３５、１．４、１．４５、１．５、１．５５又は１．６である、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
ｕが０、０．１、０．１５、０．１８、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７５、０．８又は０．９５である、請求項１～１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
ｚが１であり、かつｕが１である、請求項１～１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
ｗが０、０．０２、０．０５、０．０６、０．０７、０．０８、０．０９、０．１、０．２又は０．４である、請求項１～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
前記合金が９００℃～１１００℃の温度で焼鈍される、請求項１～２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
前記合金がＣ１４ラーベス相構造を有する、請求項１～２１のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０１９年８月５日に出願された「水素吸蔵合金」という題のオーストラリア仮特許出願第２０１９９０２７９６号に基づく優先権を主張するものであり、当該仮特許出願の内容全体は相互参照により本明細書に援用される。
【０００２】
本発明は、水素を吸収放出することが可能な水素吸蔵合金に関する。より具体的には、本発明は、中温中圧で水素を吸収放出することが可能な水素吸蔵合金に関する。
【背景技術】
【０００３】
水素は再生可能なエネルギー源として魅力的な提案物であり、化学電池、遠隔的な発電、家庭暖房、及び携帯型発電に対する、対費用効果の高い代替としての可能性を有する。水素は非常に反応性が高い気体であり、全ての化学燃料の中で単位重量当たりのエネルギー密度が最も高いが、容積エネルギー密度が非常に低い。
【０００４】
商業的に実現可能な水素吸蔵系には、理想的には、高水素吸蔵量、好適な放出温度／圧力プロファイル、良好なキネティクス、良好な可逆性、汚染による中毒や酸化に対する耐性、比較的低いコスト、又はこれらの特性のうちの任意の２つ以上の組み合わせを有する、水素吸蔵物質が必要である。特に、放出温度の低さは水素を放出するのに必要なエネルギー量を低減するのに望ましく、良好な可逆性は、水素吸蔵物質が、水素吸蔵能の重大な損失無く、反復的な吸収－放出サイクルを行うことを可能にし、良好なキネティクスは水素を好適な時間枠で吸収又は放出することを可能にする。
【０００５】
水素の可逆的な貯蔵には、ある特定の金属及び合金が知られている。金属系又は合金系中の固相水素吸蔵は、特定の温度／圧力下又は特定の電気化学的条件下での金属水素化物の形成を通じた水素の吸収と、これらの条件を変化させることによる水素の放出と、によって働く。結合してアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、及び希土類金属の形態の金属水素化物になると、水素は安全に貯蔵できる。金属水素化物系には、金属結晶格子

内に水素原子が挿入されることによる、高密度な水素吸蔵という利点がある。
【０００６】
ＡｘＢｙ（式中、Ａ及びＢは通常、水素化物を形成する元素及び非水素化元素をそれぞれ表す）と表示される、種々の金属間化合物が知られている。しかし、そのような合金は、一連の問題又は欠点を抱えており、そのような問題又は欠点としては、吸蔵された水素の完全な放出を妨げる高いヒステリシス（Ｐｅｑ＿ａｂｓ＞＞Ｐｅｑ＿ｄｅｓ）、酸化に対する高感受性、不純物に対する感受性、自然発火性、低い水素吸蔵量、高い水素放出プラトー圧が挙げられ、また、電解槽、水蒸気改質器などを含む水素を発生させる水素ユニット、及び、燃料電池を含む水素消費ユニットに差し込めることを含む、特定の適用要件を満たすように水素を吸収及び放出できないこと、並びに、高いコストなどが挙げられる。
【０００７】
金属水素化物合金の組成は、当該合金が、水素と結合できる程度、水素を貯蔵できる程度、及び水素を放出できる程度に影響する。現在までに、商業規模のものを含んで、電解槽及び燃料電池での使用に好適な、水素吸収／放出プロファイルなどの特性を有する金属水素化物合金は開発されていない。
【０００８】
代替となる水素吸蔵合金が必要とされている。また、当該技術分野において公知の合金の１又は複数の不利点又は欠点を改善又は実質的に克服し得る、水素吸蔵合金も必要とされている。さらに、水素吸蔵合金を製造する代替方法も必要とされている。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００９】
第一の態様において、本発明は、ある特性プロファイルを有するＴｉＭｎ系水素吸蔵合金又はＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金を製造する方法であって、上記合金の組成を変更することで、上記特性プロファイルを達成することを含み、
上記合金の組成の変更が、
（ａ）ＶＦｅと、所望により１又は複数の追加の修飾元素（Ｍ）と、を上記合金に含ませること；
（ｂ）上記合金中の２種以上の元素の比を変更すること；及び
（ｃ）上記合金を９００℃～１２００℃の焼鈍温度で焼鈍すること、
のうちの少なくとも１つを含む、方法に関する。
【００１０】
１又は複数の実施形態では、特性プロファイルは、増加したH_2吸蔵量、増加したH_2取り込み／放出圧、減少したH_2取り込み／放出圧、低減したプラトーの傾き、低減したヒステリシス、及び実質的にフラットな平衡プラトー圧から選択される少なくとも１つの特性を含む。
【００１１】
１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは増加したH_2吸蔵量を含み、組成の変更はＶＦｅを上記合金に含ませることを含む。
【００１２】
１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは増加したH_2取り込み／放出圧を含み、組成の変更はＦｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む。
【００１３】
１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは減少したH_2取り込み／放出圧を含み、組成の変更はＺｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｖ、及びＭｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む。
【００１４】
１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは低減されたプラトーの傾きを含み、組成の変更はＺｒ及びＣｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを

含む。１又は複数の実施形態では、ＺｒはＴｉの部分置換として添加される。１又は複数の実施形態では、ＣｏはＭｎの部分置換として添加される。

【００１５】

１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは低減されたヒステリシスを含み、組成の変更は、

（ｉ）上記合金中のＭｎ及びＣｒの比を変更すること、

（ｉｉ）ＶＦｅを上記合金に含ませること、並びに

（ｉｉｉ）Ｔｉの部分置換としてＺｒを含ませること、

のうちの少なくとも１つを含む。

【００１６】

１又は複数の実施形態では、上記方法は、上記合金を９００℃～１１００℃の温度で焼鈍することをさらに含む。

【００１７】

１又は複数の実施形態では、上記特性プロファイルは、上記合金が、電解槽及び燃料電池と組み合わせて働くのに好適なものである。１又は複数の実施形態では、上記合金の特性プロファイルは、実質的にフラットな平衡プラトー圧を含む。１又は複数の実施形態では、上記実質的にフラットな平衡プラトー圧は、上記合金が、一定の圧力で、電解槽によって送達される一定の水素供給から水素を取り込み、燃料電池に水素を放出することを可能にする。

【００１８】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、３０バールにおいて、少なくとも１．５重量％のH_2、又は少なくとも１．６重量％のH_2、又は少なくとも１．７重量％のH_2、又は少なくとも１．８重量％のH_2、又は少なくとも１．９重量％のH_2、又は少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも２．１重量％のH_2、又は少なくとも２．２重量％のH_2、又は少なくとも２．３重量％のH_2、又は少なくとも２．４重量％のH_2、又は少なくとも２．５重量％のH_2、又は少なくとも２．６重量％のH_2、又は少なくとも２．７重量％のH_2、又は少なくとも２．８重量％のH_2、又は少なくとも２．９重量％のH_2、又は少なくとも３重量％のH_2、又は少なくとも３．２５重量％のH_2、又は少なくとも３．５重量％のH_2、又は少なくとも３．７５重量％のH_2、又は少なくとも４重量％のH_2の可逆的な水素吸蔵量を有する。

【００１９】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、環境温度で、少なくとも８０％、少なくとも８５％、少なくとも９０％、又は少なくとも９５％の効率で、水素を吸蔵することが可能である。

【００２０】

１又は複数の好ましい実施形態では、水素吸蔵合金は、式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$を有し、

Ｍは、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、及びＨｏのうちの少なくとも１つから選択される修飾元素であり；

ｘは０．６～１．１であり；

ｙは０～０．４であり；

ｚは０．９～１．６であり；

ｕは０～１であり；

ｖは０．０１～０．６であり；

ｗは０～０．４である。

【００２１】

１又は複数の実施形態では、ｖは０．０２～０．６である。１又は複数の実施形態では、ＶＦｅは（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）である。

【００２２】

１又は複数の実施形態では、ｘは０．９～１．１である。１又は複数の実施形態では、

ｙは０．１～０．４である。１又は複数の実施形態では、ｚは１．０～１．６である。１又は複数の実施形態では、ｕは０．１～１である。１又は複数の実施形態では、ｗは０．０２～０．４である。

【００２３】

１又は複数の実施形態では、上記合金は９００℃～１１００℃の温度で焼鈍される。

【００２４】

１又は複数の実施形態では、上記合金はＣ１４ラーベス相構造を有する。

【００２５】

定義

本明細書の全体を通じて、文脈上別の意味と解することが明確に必要でない限り、語「含む」若しくは「含むこと」などの変形は、記載された要素、整数、若しくは工程、又は要素群、整数群、若しくは工程群の包含を意味するが、他の要素、整数、若しくは工程、又は要素群、整数群、若しくは工程群の排除は意味していないと理解される。

【００２６】

本明細書の全体を通じて、「から本質的になる」という用語は、挙げられた特徴が本質的な特徴であるが、本発明の働き方に実質的な変化を生じない他の非本質的又は非機能的な特徴も存在し得ることを意味する。

【００２７】

本明細書の全体を通じて、「からなる」という用語は、それのみからなることを意味する。

【００２８】

本願に含まれている文書、行為、材料、装置、物品、又は同種のものの説明は、単に本発明の技術の背景を提供することを目的とするものである。これらの事項のいずれか又は全てが、本願の各請求の優先日以前に存在していたことから、先行技術の基礎の一部を形成しているとも、本発明の技術に関連する分野で共通の一般知識であったことを認めるものとも、解釈してはならない。

【００２９】

文脈上別の意味と解する必要がない限り、又は特に反対のことが述べられない限り、単数の整数、工程、又は要素として本明細書に記載される技術の整数、工程、又は要素は、記載された整数、工程、又は要素の単数形及び複数形の両方を明確に包含する。

【００３０】

本明細書の文脈においては、「ａ」及び「ａｎ」という語は、その冠詞の文法上の目的語が１つ又は２つ以上であること（すなわち、少なくとも１つであること）、を指す。例として、「要素」又は「整数」という場合、１つの要素若しくは整数、又は２つ以上の要素若しくは整数が意図される。

【００３１】

値又は整数の範囲が本明細書で与えられた場合、記載された範囲は、範囲の端点を画定している値又は整数を含んで、当該範囲内のあらゆる単一の値又は整数を包含することが意図される。よって、例として、本明細書において、範囲「１～６」と言う場合、１、２、３、４、５、及び６、並びに、それらの間に存在するあらゆる値（例えば、２．１、３．４、４．６、５．３など）が包含される。同様に、範囲「０．１～０．６」と言う場合、０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、及び０．６、並びに、それらの間に存在するあらゆる値（例えば、０．１５、０．２２、０．３８、０．４７、０．５９など）が包含される。

【００３２】

本明細書の文脈において、「約」という語は、数又は値と言う場合に、絶対的な数又は値と見なすべきではなく、誤差又は装置限界という典型的なマージンの範囲内を包含した、当該技術分野に従って当業者が理解するであろうことと一致する、その数又は値の上下への変動のマージンを包含することを意味する。換言すれば、「約」という語の使用は、同じ機能又は結果を達成するという観点から、記載された数又は値と等価であると当業者

が見なすであろうという、近似を指すと理解されたい。
【００３３】
本明細書の文脈において、水素吸蔵合金を「調節する」と言う場合、水素合金の組成若しくは構造などの水素合金の特性若しくは特徴、及び／又は、所望の特性プロファイルを達成するために合金が焼鈍される温度、を調整、変更、又は洗練することを指す。この文脈において、「特性プロファイル」とは、水素吸蔵特性プロファイルを指し、水素吸蔵量、水素取り込み／放出圧、水素取り込み又は水素放出の速度、プラトー圧、プラトーの傾き、及びヒステリシスを包含するが、これらに限定はされない。
【００３４】
本明細書に記載の技術に、具体的に説明されたもの以外の変形形態及び変更形態が可能であることは、当業者には理解される。本技術が全てのそのような変形形態及び変更形態を包含することを理解されたい。疑義を避けるために明記すれば、本技術はまた、本明細書において言及又は指示された工程、特徴、及び化合物の全てを個別的又は集合的に包含し、また、上記工程、特徴、及び化合物の任意の２以上のあらゆる全ての組み合わせを包含する。すなわち、本発明の種々の別個の又は好ましい実施形態が開示されたが、本開示が、本明細書で開示された実施形態の科学的に実現可能な組み合わせの全てを、それらの組み合わせが明示的に開示されていなくても、暗に包含することは、理解されよう。
【００３５】
本発明の技術のより明確な理解を可能にするために、以下の図面及び実施例を参照しながら、好ましい実施形態を説明する。
略語
Ｐｅｑ　平衡プラトー圧
Ｐｅｑ＿ａｂｓ　吸収プラトー圧
Ｐｅｑ＿ｄｅｓ　放出プラトー圧
ＰＣＴ　圧力－組成　温度
【図面の簡単な説明】
【００３６】
【図１】図１は、例えば電解槽／燃料電池適用などの特定の最終用途に適合するように水素吸蔵特性を調節するための、本発明の合金組成の変更及び用途の広い方法を示している。
【図２】図２は、ベース合金$Ti_{1.1}CrMn$の、（Ａ）水素吸収速度、（Ｂ）水素放出速度、及び（Ｃ）H_2放出／取り込みプラトー圧を示している。
【図３】図３は、合金組成$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$（ＬＨＳ）及び$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$（ＲＨＳ）の、水素吸収速度、水素放出速度、及び$H_2$放出／取り込み圧を示している。
【図４】図４は、合金組成$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$の、（Ａ）水素吸収速度、（Ｂ）水素放出速度、及び（Ｃ）H_2放出／取り込み圧を示している。
【図５】図５は、合金組成$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$（ＬＨＳ）及び$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$（ＲＨＳ）の、水素吸収速度、水素放出速度、及び$H_2$放出／取り込み圧を示している。ジルコニウムの添加が、プラトー圧特性を調節しており、例えば、水素放出／取り込み圧を減少させている。
【図６】図６は、$TiMn_{1.5}$合金（未焼鈍）の、（Ａ）水素吸収速度、（Ｂ）水素放出速度、及び（Ｃ）H_2放出／取り込み圧を示している。
【図７】図７は、$TiMn_{1.5}$合金（焼鈍後）の、（Ａ）水素吸収速度、（Ｂ）水素放出速度、及び（Ｃ）H_2放出／取り込み圧を示している。焼鈍がプラトーの傾きを低減させている。
【図８】図８は、$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$合金（未焼鈍）の、$H_2$放出／取り込み圧を示している。フェロバナジウムの添加が水素吸蔵量を増加させている。
【図９】図９は、合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$の室温での水素の取り込み（３０バール）及び放出（０．５バール）の

一例を示しており、９５％超の効率、且つ極めて速い水素収着速度（全容量に達するのに２分未満）の、完全な取り込み及び完全な水素放出が示されている。
【図１０】図１０は、合金配合を、多様な温度－圧力運転範囲を満たすように、本発明に従ってどのように調節できるかを示している。
【図１１】図１１は、空気中で、自然発火性を示すことなく、取り扱われている本発明の合金の代表的な試料を示している。
【図１２】図１２は、約２分間の保温時間を含む、室温、３０バール水素圧下での、本発明の代表的な合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$の活性化を示している。
【図１３】図１３は、代表的なＴｉＣｒＭｎ系合金の水素吸蔵量を変更する際の、フェロバナジウム（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）の効果を示している。フェロバナジウムの添加が水素吸蔵量を増加させている。
【図１４】図１４は、ＴｉＣｒＭｎ系合金の平衡プラトー圧に対するＦｅの効果を示している。
【図１５】図１５は、ＴｉＣｒＭｎ系合金、（ａ）$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$、（ｂ）$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$のプラトーの傾きを制御する際の、ＴｉのＺｒとの部分置換の効果を示している。これは、プラトー圧の勾配を制御するための、添加及び微調整の一例である。
【図１６】図１６は、ＴｉＣｒＭｎ系合金のヒステリシスを制御する際の、Ｍｎ／Ｃｒ比の効果を示している。
【図１７】図１７は、$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$が、吸蔵量が多く、電解槽及び燃料電池と組み合わされた水素吸蔵に好適なプラトー圧を有することを示している。
【図１８】$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$の、当該合金のＣ１４ラーベス相を示す、ＸＲＤパターン。
【図１９】図１９は、ＴｉＭｎ系合金の水素吸蔵量を増加させる際の、フェロバナジウム（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）の効果を示している。
【図２０】図２０は、ＴｉＭｎ系合金のプラトーの傾きを制御する際の、焼鈍処理の効果を示している。９００℃よりも高い温度、特に１０００℃よりも高い温度での焼鈍処理が、ＴｉＭｎ系合金のプラトーの傾きを低減させるのに特に有効であることが分かった。
【図２１】図２１は、ＴｉＭｎ系合金のヒステリシスを制御する際の、焼鈍処理の効果を示している。焼鈍処理は、吸収プラトーを減少させ、一方で、放出プラトー圧を増加させることで、ヒステリシスを低減させた。
【図２２】図２２は、$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$が、吸蔵量が多く、電解槽及び燃料電池と組み合わされた水素吸蔵に好適なプラトー圧を有することを示している。
【図２３】１１００℃で焼鈍された$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$の、当該合金のＣ１４ラーベス相を示す、ＸＲＤパターン。
【図２４】１５０サイクル後は分解が示されていない、合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$のサイクル。これは、上記合金が９０％超の効率を有し、その吸蔵量を失わず、水素を完全に放出／吸収することを示す、長寿命サイクルの実例である。

【発明を実施するための形態】
【００３７】
本開示は、広くは、可逆的な水素吸蔵のための、好ましくは環境温度及び中圧における可逆的な水素吸蔵のための、水素吸蔵合金に関する。したがって、本発明の水素吸蔵合金は、電解槽及び／又は燃料電池と組み合わせた、実用的な用途を有する可能性がある。本明細書で開示される本発明の他の態様は、空気中での安定性を向上させることを含む、水素吸蔵金属合金を製造し取り扱うためのアプローチを対象とする。本明細書で開示される本発明のさらなる態様は、水素吸蔵合金の特性を変更又は調節する方法を対象とする。本

明細書で開示される本発明の特定の実施形態は、ＴｉＭｎ系合金又はＴｉＣｒＭｎ系合金であって、本発明に従って、ＶＦｅと、所望により１又は複数の追加の修飾元素（Ｍ）と、の添加により、上記合金物質の１又は複数の特性を調整又は調節することで、改質することができる、ＴｉＭｎ系合金又はＴｉＣｒＭｎ系合金に関する。

【００３８】

一つの態様では、本発明は、ある特性プロファイルを有するＴｉＭｎ系水素吸蔵合金又はＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金を製造する方法であって、上記合金の組成を変更することで、上記特性プロファイルを達成することを含み、

上記合金の組成の変更が、

（ａ）ＶＦｅと、所望により１又は複数の追加の修飾元素（Ｍ）と、を上記合金に含ませること；

（ｂ）上記合金中の２種以上の元素の比を変更すること；及び

（ｃ）上記合金を９００℃～１１００℃の焼鈍温度で焼鈍すること、

のうちの少なくとも１つを含む、方法に関する。

【００３９】

本明細書において、合金組成は、各成分元素のモル数と、さらには特定の焼鈍温度を示すように書かれる場合がある。例えば、式$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-１１００において、接尾部の「-１１００」は、上記合金が１１００℃の温度で焼鈍されたことを示している。

【００４０】

１又は複数の実施形態では、特性プロファイルは、増加したH_2吸蔵量、増加したH_2取り込み／放出圧、減少したH_2取り込み／放出圧、低減したプラトーの傾き、低減したヒステリシス、及び実質的にフラットな平衡プラトー圧から選択される少なくとも１つの特性を含む。

【００４１】

本明細書で開示される本発明の別の態様は、水素吸蔵合金の特性を調節する方法であって、

上記水素吸蔵合金がＴｉＭｎ系合金又はＴｉＣｒＭｎ系合金であり、

（ａ）Ｍが、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｖ、Ｍｏのうちのいずれか１つ又は複数から選択される、ＶＦｅと、所望により１又は複数の追加の修飾元素（Ｍ）と、を上記水素吸蔵合金に含ませること；

（ｂ）上記合金中の２種以上の成分元素の比を変更すること；

（ｃ）適切な焼鈍処理を用いて上記合金を焼鈍すること、

のうちの１又は複数を含む、方法に関する。

【００４２】

好ましい実施形態では、焼鈍処理は、約８００℃～約１２００℃の温度で焼鈍することを含み、好ましくは約８５０℃～約１１５０℃、より好ましくは約９００℃～約１１００℃の温度で焼鈍することを含む。

【００４３】

１又は複数の実施形態では、水素吸蔵合金は、式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$を有し、

Ｍは、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、及びＨｏのうちの１又は複数から選択される修飾元素であり；

ｘは０．６～１．１であり；

ｙは０～０．４であり；

ｚは０．９～１．６であり；

ｕは０～１であり；

ｖは０～０．６（好ましくは、０．０１～０．６）であり；

ｗは０～０．４である

【００４４】

整数ｘ、ｙ、ｚ、ｕ、ｖ、及びｗは、合金の式中のモル数を表す。整数ｗは、修飾元素Ｍの合計割合（モル数）を表し、修飾元素Ｍは、単一の元素から構成されてもよいし、あるいは、２種以上の元素の組み合わせから構成されてもよい。Ｍが２種以上の元素の組み合わせを含む場合、各元素は、合計が値ｗを超えないような、任意の含有量又は比で存在してもよい。好ましい実施形態では、ｗは０．０１～０．４である。

【００４５】

一つの態様では、本発明は、Ｔｉ（１８～４０％）、Ｍｎ（２５～６０％）、Ｃｒ（０～２５％）、Ｍ（０．１～３５％）の元素組成範囲を含み、ＭがＶＦｅ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｍｏ、及びＶのうちの１又は複数から選択される修飾元素である、水素吸蔵合金に関する。好ましい実施形態では、上記合金は、Ｔｉ（１８～４０重量％）、Ｍｎ（２５～６０重量％）、Ｃｒ（０～２５重量％）、Ｍ（０．５～３５重量％）の元素組成範囲を含む。

【００４６】

好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、フェロバナジウム（ＶＦｅ）、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｍｏ、Ｈｏのうちのいずれか１つ又は複数から選択される。特に好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、ＶＦｅ、Ｆｅ、及びＺｒから選択されるか、又はそれらの任意の組み合わせである。好ましい実施形態では、上記合金はＶＦｅを含む。好ましい実施形態では、上記合金は、ＶＦｅと、所望により１又は複数の他の修飾元素と、を含む。好ましい実施形態では、上記合金は、ＶＦｅと、Ｚｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｏから選択される１又は複数の修飾元素と、を含む。

【００４７】

好ましい実施形態では、フェロバナジウムは、$Fe_{(15-65)}V_{(35-85)}$という元素組成範囲を有し、例えば、$Fe_{(15-50)}V_{(50-85)}$という元素組成範囲を有する。好ましい実施形態では、フェロバナジウムは、（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）又は（$V_{0.5}Fe_{0.5}$）である。特に好ましい実施形態では、フェロバナジウムは、（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）である。

【００４８】

好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、ＶＦｅ（０～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）を含むか、又は本質的にそれらからなり、好ましくは、ＶＦｅ（１～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）を含むか、又は本質的にそれらからなる。

【００４９】

他の好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、ＶＦｅ（０～５０％）、Ｆｅ（０～１０％）、及びＺｒ（１０～１５％）を含むか、又は本質的にそれらからなり、好ましくは、ＶＦｅ（１～５０％）、Ｆｅ（０～１０％）、及びＺｒ（１０～１５％）を含むか、又は本質的にそれらからなる。

【００５０】

上記合金中に１又は複数の修飾元素を含ませることで、水素吸蔵合金の特性を変更又は調節することが可能である。例えば、１又は複数の実施形態では、フェロバナジウム（ＶＦｅ）を含ませることで、水素吸蔵量を増加させる。１又は複数の実施形態では、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉのうちのいずれか１つ又は複数を含ませることで、水素取り込み／放出圧を増加させる。１又は複数の実施形態では、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｍｏ、及びＶのうちのいずれか１つ又は複数（ｏｎｅ　ｏｆ　ｍｏｒｅ）を含ませることで、水素取り込み／放出圧を減少させる。１又は複数の実施形態では、ＴｉのＺｒとの部分置換、又はＭｎのＣｏとの部分置換によって、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。別の実施形態では、上記合金の適切な焼鈍処理を選択することによって、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。他の実施形態では、Ｖの添加又はＴｉのＺｒとの部分置換など、１又は複数の修飾元素（Ｍ）を上記合金に添加することによって、あるいは、Ｍｎ／Ｃｒ比を変更するなど、上記合金中の各元素の比を変更することによって、ヒステリシスが低減されてもよい。

【００５１】
好ましい実施形態では、上記合金は、少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも（ｌｅａｓｔ）２．５重量％のH_2、又は少なくとも３重量％、又は少なくとも３．５重量％、又は少なくとも４重量％、又は少なくとも４．５重量％、又は少なくとも５重量％、又は少なくとも５．５重量％、又は少なくとも６重量％の水素吸蔵量を有する。別の実施形態では、上記合金は、３０バールにおいて、少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも（ｌｅａｓｔ）２．５重量％のH_2、又は少なくとも３重量％、又は少なくとも３．５重量％、又は少なくとも４重量％の水素吸蔵量を有する。他の実施形態では、上記合金は、１００バールにおいて、少なくとも５重量％、又は少なくとも５．５重量％、又は少なくとも６重量％の水素吸蔵量を有する。

【００５２】
１又は複数の好ましい実施形態では、本発明の合金は、燃料電池に好適な、３０バールの水素インプット圧、且つ少なくとも３バールの水素アウトプット圧という、必要条件を満たす。

【００５３】
１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、中温中圧で水素を吸収し放出することが可能な水素吸蔵合金に関する。有利な点として、１又は複数の好ましい実施形態では、本発明の合金は、水素の急速な取り込み（例えば、３０バール）及び放出（例えば、０．５バール）が可能であり、好ましい実施形態では、これを中温（例えば、室温）で達成できる。１又は複数の好ましい実施形態では、本発明の合金は、少なくとも約０．５ｇH_2／分、又は少なくとも約０．７５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．０ｇH_2／分、又は少なくとも約１．２５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．４ｇH_2／分の充填／放出速度を達成でき、公知の合金に優る重要な利点となる。

【００５４】
本発明の１又は複数の好ましい実施形態のさらなる利点は、出発原料／元素が豊富である、水素の大量吸蔵用の、費用対効果の高い合金が提供される点である。さらなる利点として、本発明の１又は複数の好ましい実施形態における合金は、穏やかな条件下で大量の水素を吸収し放出できる。

【００５５】
本発明の合金は、$TiMn_2$合金又は$TiCr_2$合金をベースとしており、本発明に従って、１又は複数の修飾元素（Ｍ）の添加により、上記合金物質の特性を調整又は調節することで、改質することができる。好ましい実施形態では、本発明は、ＴｉＭｎ系合金（例えば、$TiMn_{1.5}$系合金）又はＴｉＣｒＭｎ系合金（例えば、$Ti_{1.1}CrMn$系合金）であって、本発明に従って、１又は複数の修飾元素（Ｍ）の添加により、上記合金物質の特性を調整又は調節することで、改質することができる、上記合金に関する。

【００５６】
一つの態様では、本発明は、Ｔｉ（１８～４０％）、Ｍｎ（２５～６０％）、Ｃｒ（０～２５％）、Ｍ（０．５～３５％）の元素組成範囲を含み、ＭがＶＦｅ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、及びＶのうちの１又は複数から選択される修飾元素である、水素吸蔵合金に関する。すなわち、種々の実施形態では、金属水素化物水素吸蔵合金は、ＴｉＭｎ－Ｍ又はＴｉＭｎＣｒ－Ｍという元素組成を有していてもよい。

【００５７】
好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、フェロバナジウム（ＶＦｅ）、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｈｏのうちのいずれか１つ又は複数から選択される。特に好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、ＶＦｅ、Ｆｅ、及びＺｒから選択されるか、又はそれらの任意の組み合わせである。特に好ましい実施形態では、修飾元素ＭはＶＦｅである。他の好ましい実施形態では、上記合金は、ＶＦｅと、所望により１又は複数の他の修飾元素と、を含む。

【００５８】

好ましい実施形態では、修飾元素Ｍは、ＶＦｅ（０～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）を含み、より好ましくは、ＶＦｅ（０．５～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）を含む。

【００５９】

修飾元素を含ませることで、水素吸蔵合金の特性を変更又は調節することが可能である。例えば、１又は複数の実施形態では、フェロバナジウム（ＶＦｅ）を含ませることで、水素吸蔵量を増加させる。１又は複数の実施形態では、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉのうちのいずれか１つ又は複数を含ませることで、水素取り込み／放出圧を増加させる。１又は複数の実施形態では、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｍｏ、及びＶのうちのいずれか１つ又は複数（ｏｎｅ　ｏｆ　ｍｏｒｅ）を含ませることで、水素取り込み／放出圧を減少させる。

【００６０】

ＶＦｅと略記されるフェロバナジウムの組成は、各成分元素の含有量に応じて変化してもよい。本明細書の全体を通じて、「フェロバナジウム」及び「ＶＦｅ」という用語は、そのような変種全てを包含する。好ましい実施形態では、フェロバナジウムは（$Fe_{15-65}V_{35-85}$）に相当し、当該フェロバナジウム中のバナジウム含有量は３５％～８５％の範囲をとり、当該フェロバナジウム中の鉄は１５％～６５％の範囲をとる。好ましい実施形態では、フェロバナジウムは（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）又は（$V_{0.5}Fe_{0.5}$）に相当する。フェロバナジウムには純粋なバナジウムに優る利点があり、入手性が高いことと、費用が低いことが挙げられる。加えて、大量のバナジウムは重大なヒステリシスをもたらし、水素吸蔵用途では不利となる。

【００６１】

好ましい実施形態では、本発明のＴｉＭｎ系合金は、約３０バールの水素インプット圧及び少なくとも３バールの水素アウトプット圧を有する。そのような合金は、燃料電池での使用に特に好適であり得る。

【００６２】

本発明は、合金の組成を調節して合金の各種特性のバランスを取ることにより、必要な水素吸蔵特性プロファイルを有する水素吸蔵合金を当業者が製造することを可能にする、一般的な適用の原則を提供する。有利な点として、本発明は、応用の幅が広く、特定の合金組成、選択された若しくは好ましい特性、又は達成されるべき所望の結果に対して、融通が利く。本明細書で提供される教示に基づき、どの変更が合金のどの特性に影響したかを理解することで、当業者は、本発明を水素吸蔵合金の製造に適用することができる。有利な点として、本発明は、一連の水素吸蔵特性の変更又は調節を可能にし、選択又は生産される合金を、特定の最終用途に適合させることが可能となる。本発明の水素吸蔵合金の特性を変更又は調節できることが図１に示されており、図１は本発明の特に好ましい実施形態を示している。図１は、合金の水素吸蔵特性を調節するための様々なアプローチを本発明者らが認識、開発、応用したことを前提とした、本発明の多用途性を要約している。有利な点として、各種特性を調節するための仕組みは、その１つ又は全てを、任意の順番で、個々の場合に応じて、必要に応じて実行することができる。

【００６３】

本発明の１又は複数の実施形態では、ＴｉＭｎ系合金は$TiMn_{1.5}$である。他の実施形態では、ＴｉＣｒＭｎ系合金は$Ti_{1.1}CrMn$である。１又は複数の実施形態では、修飾元素は、ＶＦｅ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｖ、Ｍｏのうちのいずれか１つ又は複数から選択され、好ましくは、ＶＦｅと、所望により少なくとも１つの他の修飾元素である。

【００６４】

１又は複数の実施形態では、フェロバナジウム（ＶＦｅ）を合金に添加することで、水素吸蔵量を増加させてもよい。１又は複数の実施形態では、フェロバナジウムは、Ｆｅ（１５～６５％）Ｖ（３５～８５％）又はＦｅ（１５～５０％）Ｖ（５０～８５％）という組成式を有する。１又は複数の実施形態では、ｘ＝０．１～０．８又は０．２～０．６で

ある、［Ｆｅ（１５～６５％）Ｖ（３５～８５％）］$_{x}$又は［Ｆｅ（１５～５０％）Ｖ（５０～８５％）］$_{x}$が合金に含まれる。１又は複数の好ましい実施形態では、ｘ＝０．２～０．６である、（$Ｖ_{0.85}Ｆｅ_{0.15}$）$_{x}$が、合金に含まれる。

【００６５】

１又は複数の実施形態では、１又は複数の修飾元素（Ｍ）を合金中に含ませることで、水素取り込み／放出圧を増加させてもよい。好ましい実施形態では、修飾元素はＺｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉから選択される。好ましい実施形態では、ｙ＝０．１～０．６、ｗ＝０．１～０．６であり、好ましくは、ｙ＝０．１～０．４、ｗ＝０．１～０．４である、$Ｚｒ_{y}$、$Ｆｅ_{w}$、$Ｃｕ_{w}$、$Ｃｏ_{w}$、及び$Ｔｉ_{w}$のうちの１又は複数が、合金に含まれる。

【００６６】

１又は複数の実施形態では、１又は複数の修飾元素（Ｍ）を合金に添加することで、水素取り込み／放出圧を減少させてもよい。好ましい実施形態では、修飾元素はＺｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｖ、及びＭｏから選択される。好ましい実施形態では、ｙ＝０．１～０．６、ｕ＝０．０１～１、ｗ＝０．０１～０．６である、好ましくはｙ＝０．１～０．４、ｗ＝０．０１～０．４である、$Ｚｒ_{y}$、$Ａｌ_{w}$、$Ｃｒ_{u}$、$Ｌａ_{w}$、$Ｎｉ_{w}$、$Ｃｅ_{w}$、$Ｈｏ_{w}$、$Ｖ_{w}$、及び$Ｍｏ_{w}$のうちの１又は複数が、合金に添加される。

【００６７】

１又は複数の実施形態では、１又は複数の修飾元素（Ｍ）を合金に添加することで、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。好ましい実施形態では、ＴｉのＺｒとの部分置換によって、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。例えば、Ｔｉが$Ｚｒ_{y}$と部分置換されてもよい（ｙ＝０．０２～０．４０、好ましくはｙ＝０．０５～０．３５）。別の実施形態では、ＭｎのＣｏとの部分置換によって、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。例えば、Ｍｎが$Ｃｏ_{w}$と部分置換されてもよい（ｗ＝０．０５～０．３、好ましくはｗ＝０．１、０．２）。別の実施形態では、合金の適切な焼鈍処理を選択することによって、プラトーの傾きの低減が達成されてもよい。好ましい実施形態では、焼鈍は、約８００℃～約１２００℃の温度で実行され、好ましくは約８５０℃～約１１５０℃、より好ましくは約９００℃～約１１００℃の温度で実行される。

【００６８】

さらなる実施形態はヒステリシスを低減する方法に関する。１又は複数の実施形態では、これは、１若しくは複数の修飾元素を合金に添加することで、又は、合金中の各元素の比を変更することで、達成されてもよい。例えば、Ｍｎ／Ｃｒ比を約１．６／０．２～約１．０／０．８の比に変更することでヒステリシスが低減されてもよく、好ましくは約１．５／０．２～約１．１／０．６の比に変更される。別の実施形態では、バナジウムを合金に添加することで、ヒステリシスが低減されてもよい。好ましい実施形態では、ｙ＝０．０５～０．５である含有量$Ｖ_{y}$で、バナジウムが合金に添加されてもよく、好ましくはｙ＝０．１～０．４である。別の実施形態では、ＴｉのＺｒとの部分置換によって、ヒステリシスが低減されてもよい。例えば、Ｔｉが$Ｚｒ_{y}$と部分置換されてもよい（ｙ＝０．０２～０．４０、好ましくはｙ＝０．０５～０．３５）。別の実施形態では、合金の適切な焼鈍処理を選択することによって、ヒステリシスの低減が達成されてもよい。好ましい実施形態では、約８００℃～約１２００℃、好ましくは約９００℃～約１１００℃の温度で焼鈍が実行される。

【００６９】

本明細書で開示される他の実施形態では、本発明は、１又は複数の修飾元素の添加により水素平衡プラトー圧を制御する方法を提供する。本明細書で開示されるさらなる実施形態は、修飾元素を合金に添加することにより水素取り込み／放出の温度を調節する方法に関する。

【００７０】

有利な点として、上記合金組成物の特性は、１又は複数の修飾元素を添加することで調節することができる。好適な修飾元素としては、バナジウム、フェロバナジウム、鉄、ジ

ルコニウム、コバルト、銅、銅、パラジウム、モリブデン、ニオブ、タングステン、白金、銀、又はこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい実施形態では、好適な修飾元素は、フェロバナジウム（ＶＦｅ）、鉄（Ｆｅ）、及びジルコニウム（Ｚｒ）から選択され得る。高濃度の純粋バナジウムは生産費用が高く、フェロバナジウムは調達が容易であり得ることから、本発明の各実施形態においては、概してフェロバナジウムがバナジウムよりも好ましい。好ましい実施形態では、フェロバナジウムは$V_{0.85}Fe_{0.15}$である。別の実施形態では、フェロバナジウムは$V_{0.5}Fe_{0.5}$である。

【００７１】

本発明の１又は複数の実施形態では、合金組成はニッケルを含まない。

【００７２】

本発明の１又は複数の実施形態では、合金組成は純粋なバナジウムを含まない。

【００７３】

本発明の各実施形態においては、フェロバナジウムの合金への添加によって、水素吸蔵量を増加させる。有利な点として、水素吸蔵量の向上は環境温度での水素放出を容易にする。

【００７４】

本発明の各実施形態においては、Ｆｅの添加はプラトー圧を増加させ、Ｚｒの添加はプラトー圧を減少させる。これには、特定の合金のプロファイルを、特定の配置環境を反映するように調節することを可能にするという利点がある。好ましい実施形態では、本発明の合金は、水素吸収圧と水素放出圧との間に示される差異が比較的小さい。本発明の好ましい実施形態は、ヒステリシスが少なく、且つ吸収／放出の圧力が実質的に一定であることの反映である、実質的にフラットなプラトー圧を有する合金を考案することを可能にする。

【００７５】

本発明の好ましい実施形態では、上記合金は、Ｔｉ（１８～４０重量％）、Ｍｎ（２５～６０重量％）、Ｃｒ（０～２５重量％）、ＶＦｅ（０～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）という元素組成範囲を含むか、又は本質的にそれらからなり、好ましくは、Ｔｉ（１８～４０重量％）、Ｍｎ（２５～６０重量％）、Ｃｒ（０～２５重量％）、ＶＦｅ（０．５～１０重量％）、Ｆｅ（０～１０重量％）、及びＺｒ（１０～１５重量％）という元素組成範囲を含むか、又は本質的にそれらからなる。

【００７６】

本発明の$Ti_{1.1}CrMn$系合金又は$TiMn_{1.5}$系合金から得られる例示的な合金組成として、以下が挙げられる：

$Ti_{1.1}CrMn$	$TiMn_{1.5}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$

【００７７】

好ましい実施形態では、金属水素化物合金は$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$という組成を有する。

【００７８】

有利な点として、本発明の好ましい実施形態の合金は、中温中圧の条件下を含んで、比較的大量の水素（例えば、少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも２．５重量％のH_2、又は少なくとも３重量％、又は少なくとも３．５重量％、又は少なくとも４重量％、又は少なくとも４．５重量％のH_2、又は少なくとも５重量％のH_2、又は少なくとも５．５重量％のH_2、又は少なくとも６重量％のH_2）を吸蔵することが可能である。好ましい実施形態では、好適な温度は、４０℃以下、３０℃以下、２５℃以下、２０℃以下、１５℃以下、又は１０℃以下とすることができる。好ましい実施形態では、圧力は、最大１

００バールとすることができ、例えば、３０バール～１００バール又は３０バール～５０バールの範囲内の圧力である。例示的な好ましい実施形態では、水素吸蔵条件は約１０℃、３０～１００バールの圧力であり、より好ましくは、約１０℃、約３０バールである。

【００７９】

好ましい実施形態では、本発明の金属水素化物合金は、比較的低い圧力でかなりの量の水素（例えば、６５％超、又は７０％超、又は７５％超、又は８０％超、又は８５％超、又は９０％超）を放出することが可能であり、例えば、約３０バールの圧力で放出することが可能である。

【００８０】

本発明は、可逆的な水素吸蔵のための水素吸蔵合金に関する。より具体的には、本発明は、水素の取り込み及び放出が可能な金属水素化物合金であって、好ましくは、３０～３バールの圧力、約２５℃で、１分当たり０．７４９ｇのH_2と等しい、１時間当たり５００リットルの範囲内の水素流量で概ねそれぞれ作動する、電解槽及び燃料電池の厳密なインプット／アウトプット条件下で、水素の取り込み及び放出が可能な金属水素化物合金に関する。したがって、本発明の特に好ましい実施形態の利点は、金属水素化物合金が、水素の急速な取り込み及び放出を可能とする点である。例えば、好ましい実施形態では、金属水素化物合金は、少なくとも約０．５ｇH_2／分、又は少なくとも約０．７５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．０ｇH_2／分、又は少なくとも約１．２５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．４ｇH_2／分の充填／放出速度を有することができ、従来公知の合金に優る重要な利点となる。

【００８１】

本発明の特に好ましい実施形態は、約１０℃の温度での水素の取り込み又は放出に関して、少なくとも１．４４ｇ／分を達成することが可能な金属水素化物合金に関する。有利な点として、本発明の合金の好ましい実施形態では、上記水素の少なくとも７０％、又は少なくとも７５％、又は少なくとも８０％が、約１０℃の温度で吸蔵又は放出される。

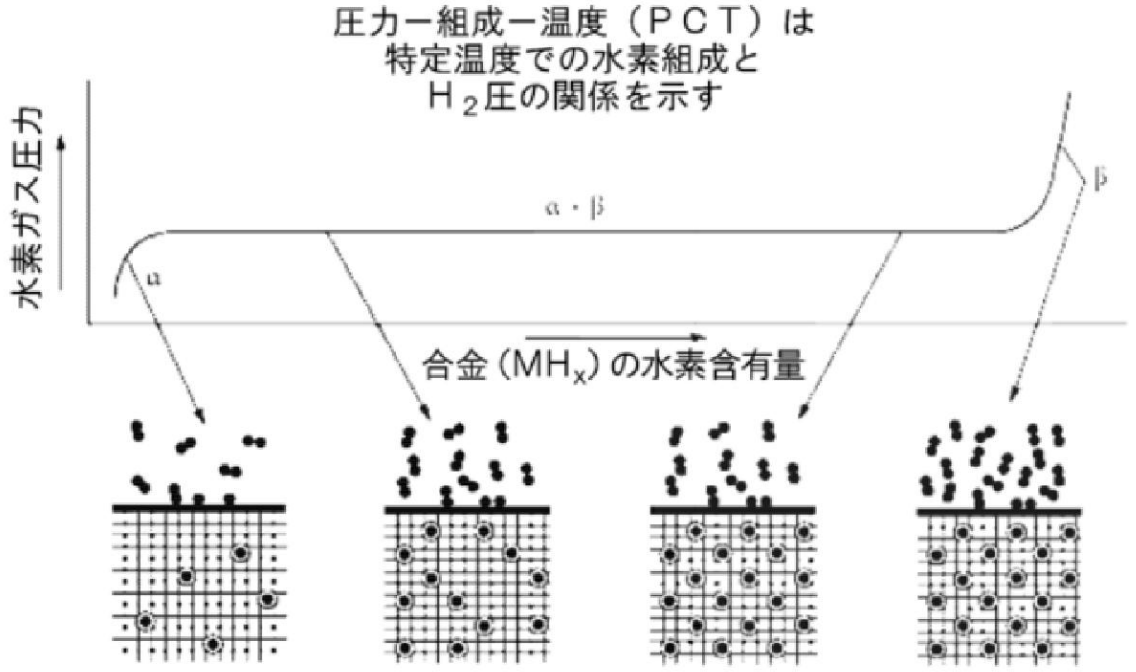
【００８２】

本発明者らは、驚くべきことに、好適な水素吸蔵合金が、圧力－組成　温度（Ｐｒｅｓｓｕｒｅ－Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ　Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ）（ＰＣＴ）とも呼ばれる、その平衡プラトー圧によって特定及び特徴付けできることを発見した。これにより、合金の組成を、適切な修飾元素の添加及び／又は合金中の各元素の比の変更によって、特定の最終用途又は環境に好適な所望の又は理想的なＰＣＴに基づいて調節することが可能となる。

【００８３】

下図（Ｋｌｅｂａｎｏｆｆ，　Ｌ．、Ｈｙｄｒｏｇｅｎ　ｓｔｏｒａｇｅ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ：　ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ａｎｄ　ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ；ＣＲＣプレス社、２０１２年より抄出）は、圧力－組成－温度（ＰＣＴ）に関する、水素吸蔵の理想的な例を図示している。

【化１】



【００８４】
すなわち、上図に示されているような理想的な水素吸蔵特性に基づいて、本発明の合金を特定又は特徴付けすることができる。
【００８５】
上記のように、理想的な例は、水素の吸収に最適な水素吸蔵物質が使用されている場合のものである。このグラフは２つの単一相（α及びβ）と、１つの平衡プラトー（α＋β）領域を示している。水素ガスが特定の温度の純粋金属又は合金を保持する吸蔵用容器内に導入されると、水素ガスはまず当該金属の表面上で解離し、原子状水素を形成する。この原子状水素がその後、上記物質内に拡散し、固溶体（水素が上記物質中に溶けている）、いわゆるα相、を形成する。
【００８６】
平衡プラトーを超えて水素圧を上昇させるほど、より多くの水素を上記金属に吸収させることができる。この過程の間、容器内の圧力は一定を保ち（フラットなプラトー）、上記金属中に溶けた水素は上記金属と結合し始め、金属水素化物（ＭＨｘ）といわゆるβ相を形成する。その過程の間、全ての金属部位が水素と結合するまで、すなわち、上記金属が水素化物に完全に変換されるまで、α相及びβ相の両相は共存する。この段階に達すると、容器内の圧力が上昇する。
【００８７】
フラットなプラトー圧を有することは、水素を一定の圧力で吸収できることを意味する（電解槽による送達）。逆も同様で、フラットなプラトーを有することは、水素を燃料電池に一定の流量及び圧力で送達できることを意味する。ヒステリシス（すなわち、平衡吸収プラトーと平衡放出プラトーとの間の圧力差）がない又は最小限であることが、実用的な用途に、また、電解槽／水素吸蔵系／燃料電池を連結することを試みる際に電解槽及び燃料電池の工業設計及び経済的運用を単純化するために、望ましい。
【００８８】
驚くべきことに、本発明者らは、フェロバナジウム（ＶＦｅ）、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｕ）、コバルト（Ｃｏ）、及びチタン（Ｔｉ）を含む特定の修飾元素を添加することで、水

素取り込み／放出のプラトー圧を増加させるように、ＴｉＭｎ系合金及びＴｉＣｒＭｎ系合金を調節できることを見出した。さらに、本発明者らは、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）、クロム（Ｃｒ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、ホルミウム（Ｈｏ）、モリブデン（Ｍｏ）、及びバナジウム（Ｖ）を含む修飾元素を添加することで、水素取り込み／放出のプラトー圧を減少させることができることも見出した。

【００８９】

すなわち、本発明に従って１又は複数の修飾元素を含めることで、合金物質が水素を放出することが可能な圧力値を変更又は調節することが可能になるという利点が得られる。例えば、１又は複数の修飾元素を、合金組成に組み入れることで、プラトー圧を上へシフトさせて、水素をより高い圧力値で吸収及び放出できるようにしてもよく、あるいは逆に、１又は複数の修飾元素を、合金組成に組み入れることで、プラトー圧を下へシフトさせて、水素をより低い圧力値で吸収及び放出できるようにしてもよい。これにより、変更又は調節対象の合金及びその特性を、様々な環境に適合させることができる。さらに、修飾元素に、合金の吸蔵量及びプラトー圧の調節を補助することができる追加の水素化物相を形成させてもよい。

【００９０】

特に好ましい実施形態において、本発明者らは、ＴｉＭｎ系合金及びＴｉＣｒＭｎ系合金の水素吸蔵量を、フェロバナジウム（ＶＦｅ）の添加によって、増加させることができることを見出した。フェロバナジウムには、入手が容易であり、高純度バナジウムよりも安価であるという利点がある。加えて、過剰な純粋バナジウムはヒステリシスを大きくし、水素吸蔵用途では不利となる。

【００９１】

本発明のさらなる利点としては、入手しやすく比較的安価な金属の使用を含む点であり、すなわち、上記合金は、産業環境及び居住環境における電解槽又は燃料電池でのものを含む、様々な商業的応用に好適であり得る。

【００９２】

別の態様では、本発明は、Ｔｉ（１８～４０重量％）、Ｍｎ（２５～６０重量％）、Ｃｒ（０～２５重量％）、Ｍ（０．１～３５重量％）という元素組成範囲を含み、ＭはＶＦｅ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｍｏ、及びＶのうちの１又は複数から選択される修飾元素である、合金の、水素を吸蔵するための使用であって、各修飾元素の含有量又は割合は独立して選択される、上記使用に関する。

【００９３】

さらなる態様では、本発明は、Ｔｉ（１８～４０重量％）、Ｍｎ（２５～６０重量％）、Ｃｒ（０～２５重量％）、Ｍ（０．１～３５重量％）という元素組成範囲を含み、ＭはＶＦｅ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｍｏ、及びＶのうちの１又は複数から選択される修飾元素である、合金を製造する方法であって、１又は複数のアーク溶解工程で成分金属をアーク溶解して合金を形成すること、及び上記合金を焼鈍すること、を含む、方法に関する。

【００９４】

水素の吸収及び放出

真空技術を用いて、希土類金属及び遷移金属を融解して合金にすることができる。これらの合金は気相から水素を吸収することができる。このような合金は、室温及び特定の水素圧下で、固体金属水素化物の形成を介して大量の水素を吸収することが可能である。水素圧が特定の値を下回るように低下した場合、この水素吸収プロセスは逆転し得る。水素化物形成及び水素吸収に関与する化学反応は環境への熱の放出を伴い、一方で、水素ガスの放出は環境からの熱の吸収を伴う。

【００９５】

本発明の１又は複数の実施形態の特徴

特に好ましい実施形態では、本発明は、少なくとも２重量％の可逆的水素吸蔵重量及び少なくとも１００ｋｇｍ$^{-3}$の重量密度を有するＴｉ－Ｍｎ合金に関する。好ましい実施

形態では、Ｔｉ－Ｍｎ合金は、少なくとも２．５重量％、又は少なくとも２．７５重量％、又は少なくとも３重量％、又は少なくとも３．５重量％、又は少なくとも４重量％、又は少なくとも４．５重量％、又は少なくとも５重量％、又は少なくとも５．５重量％、又は少なくとも６重量％の可逆的水素吸蔵重量を有する。

【００９６】

好ましい実施形態では、本発明は、環境温度及び中圧という条件下で水素を吸収及び放出することが可能なＴｉ－Ｍｎ合金に関する。好ましい実施形態では、合金の特性を調節する工程は、水素取り込み／放出の平衡プラトー圧を低減させる１又は複数の修飾元素を添加すること含む。

【００９７】

好ましい実施形態では、上記合金は、その周囲からの環境熱を利用することで、約－２０℃～約５０℃の温度範囲で水素を放出することができる。

【００９８】

好ましい実施形態では、上記合金は、理想的には、水素吸収と水素放出の平衡プラトー間に、最小限（例えば、ほぼゼロ）のヒステリシスしか示さない。この特性は、上記合金が電解槽及び燃料電池と組み合わせて作動しやすくなるなり得るため、特に有利である。

【００９９】

好ましい実施形態では、本発明は、約３バールの圧力でH_2を送達することが可能な合金に関する。有利な点として、このような合金は、現在の市販燃料電池に約５００Ｌ／時の流量で供給が可能である。

【０１００】

別の好ましい実施形態では、本発明は、３０バールの最大圧力において、少なくとも２５０Ｌ／時、又は少なくとも３００Ｌ／時、又は少なくとも３５０Ｌ／時、又は少なくとも４００Ｌ／時、又は少なくとも４５０Ｌ／時、又は少なくとも５００Ｌ／時の流量でH_2を取り込むことができ、好ましくは少なくとも５００Ｌ／時の流量でH_2を取り込むことができる、合金に関する。

【０１０１】

好ましい実施形態では、本発明の金属水素化物合金は、約１０分間に満たない期間内に、好ましくは約５分間に満たない期間内に、少なくとも７０％（最大容量に対して）の水素取り込みを達成することが可能である。特に好ましい実施形態では、本発明の金属水素化物合金は、約３分間以内に、少なくとも８０％の水素取り込みを達成することが可能である。

【０１０２】

本発明の合金のさらなる利点は、比較的安価な入手しやすい金属から構成され、純粋バナジウムなどの高価又は希少な金蔵に依存しない点である。

【０１０３】

本発明の１又は複数の実施形態では、上記合金は、水素を合金から放出するためのエネルギー源として環境熱を利用できるように、温度、すなわち水素吸蔵系の地理的位置、に応じたH_2取り込み／放出圧における需要の変化に対応するために調節することができる。好ましい実施形態では、合金から水素を放出するための唯一のエネルギー源として、環境熱を利用できる。

【０１０４】

別の実施形態では、本発明は、一度活性化させると自然発火性でなくなる合金に関する。これは、上記合金物質を収容している容器を、安全性を損なわずに、すなわち容器に誤って穴が開いたり損なわれた場合に存在する火災のリスクなく、保持し易くすることができるため、さらなる利点となる。

【０１０５】

好ましい実施形態では、本発明の合金は、有利な点として、一度活性化させた後は空気に曝すことができ、実質的に酸化は起こらず、水素吸蔵量の減少も最小限である。

【０１０６】

好ましい実施形態では、本発明は、H_2活性化及びH_2吸蔵量を損なわずに、空気中で製造することが可能なＴｉ－Ｍｎ合金に関する。

【０１０７】

有利な点として、１又は複数の好ましい実施形態では、本発明の合金は、高速な水素キネティクスを示すことができ、例えば、９０％超の吸蔵量の取り込み／放出にかかる時間が１５分間未満である。特に好ましい実施形態では、これらのキネティクスは触媒を使用せずに達成される。公知の合金は通常、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｒｕなどの高価な遷移金属をベースとした触媒を必要とし、それらを利用していることから、これは重要な利点である。

【０１０８】

好ましい実施形態では、本発明の合金は、非常に多くのサイクル（例えば、５，０００超、１０，０００超、又は１５，０００超のサイクル）に耐えることが可能であってもよく、サイクル後の不均化が起こりにくい。すなわち、本発明の好ましい実施形態では、複数回の水素吸収／放出サイクル後に、吸蔵された水素の少なくとも８０％、又は少なくとも８５％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％を可逆的に放出することができる。

【０１０９】

本明細書で開示される本発明の１又は複数の好ましい実施形態の利点は、出発原料／元素が豊富である、水素の大量吸蔵用の、費用対効果の高い合金が提供される点である。

【０１１０】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、燃料電池（すなわち、少なくとも２バールで水素を送達する）と、電解槽（すなわち、少なくとも３５バールから水素を取り込む）の厳密な要件を満たし、且つ、両デバイスと組み合わせて効率的に働くように、具体的に調節することができる合金に関する。

【０１１１】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、電解槽及び燃料電池と組み合わせて働くように調節又は構成された合金に関する。上記合金の好適な特性としてフラットな平衡プラトー圧が含まれていることから、上記合金は、一定の圧力で、電解槽によって送達される一定の水素供給から水素を取り込み、燃料電池に水素を放出することができる。本明細書に開示されているように、また、本発明に従って、これは、８００℃～１２００℃、好ましくは９００℃～１１００℃、例えば少なくとも１０００℃、の温度での焼鈍を通じた、Ｚｒを用いたＴｉの部分置換、ＣｏによるＭｎの部分置換、ＭｏによるＭｎの部分置換、Ｖ及びＡｌの含有量の調整、並びにこれらの組み合わせなどを含む、１又は複数の仕組みによって、達成されてもよい。

【０１１２】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、水素の放出にも取り込みにも追加の加熱を必要とせず、環境温度において、８０％超の効率で、好ましくは８５％超、９０％超、又は９５％超の効率で、水素を完全に吸蔵できる、室温合金に関する。すなわち、好ましくは高速な水素取り込み／放出速度（水素の取り込み及び放出の速度）で、実質的に全ての水素を完全に吸収し、当該合金に水素を実質的に残すことなく当該合金から放出することができる。このことは、本発明の代表的な合金の場合で、図９に示されている。図９は、代表的な合金$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$の室温での水素の取り込み（３０バール）及び放出（０．５バール）を示しており、９５％超の効率、且つ極めて速い水素収着速度（全容量に達するのに２分未満）の、完全な取り込み及び完全な水素放出が示されている。

【０１１３】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、領域性の温度変動（例えば、５０～－１０℃又は３８～－４０℃の運転温度）など、多様な温度－圧力運転範囲を満たすように、環境温度（及び環境圧力）に応じてその水素取り込み／放出条件を調整するように、調節することができる、合金に関する。有利な点として、図１０に示されているように、これは、本技術が電解槽及び／又は燃料電池と組み合わせて使用される場合（示された実施

例では、電解槽からの３０バール供給及び燃料電池への１バール供給）、特に有用である。

【０１１４】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、平衡吸収プラトーと平衡放出プラトーとの間のヒステリシスが狭い、合金に関する。有利な点として、そのような合金は、電解槽及び燃料電池と組み合わせて作動するための要件を満たすことが可能である。特に、狭いヒステリシスを有するそのような合金は、環境温度条件に関連した所定の温度窓内で作動するのに好適であり、水素の取り込み又は放出を補助するための追加の熱管理を必要としない。これは、Ｍｎ／Ｃｒ比の変化、ＴｉのＺｒ部分置換、ＭｎのＣｏ、Ｖ部分置換、Ｃｏ調整、Ａｌ、及び合金の焼鈍を含む、本明細書で開示された本発明の各実施形態においての、一連の戦略又はそれらの組み合わせによって、達成できる。

【０１１５】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、電解槽及び燃料電池と組み合わせて作動するための要件を満たしながら、少なくとも１．５重量％、好ましくは少なくとも１．８重量％という可逆的水素吸蔵量を有し、２５℃、３０バールの水素収着圧では２重量％よりも良好な可逆的水素吸蔵量を有する、合金に関する。これは、本明細書で開示された各実施形態に従って、例えば、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｃｒ、ＶＦｅ、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｏ、及びＡｌの含有量を含む一連の元のうちの１又は複数を微調整することによって、達成できる。

【０１１６】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明の合金は、Ｃ１４ラーベス相結晶微細構造を有する。Ｃ１４ラーベス相は、水素吸蔵量及びプラトー圧などを含む、上記合金の有利な水素吸蔵特性を与えることができる。

【０１１７】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、非自然発火性の合金に関する。そのような合金は、安全性の点で有利であり、大規模生産及び製造コスト削減に好適であるというさらなる利点を有する場合もある。例えば、合金は、個々の元素を融解して合金を形成させた炉から取り出されると、合金は、空気中での完全な取り扱いが可能となり、吸蔵容器内で最終的に使用される前にさらなる加工を行うことができる。図１１は、空気に曝されていても、自然発火性を示していない、本発明の代表的な合金を示している。

【０１１８】

１又は複数の好ましい実施形態では、本発明は、室温で、数分間以内に活性化させることができる、例えば、約１～１０分間以内に、より好ましくは約１～５分間以内に活性化させることができる、例えば、約１分間以内に、約１．５分間以内に、約２分間以内に、約２．５分間以内に、約３分間以内に、約３．５分間以内に、約４分間以内に、約４．５分間以内に、約５分間以内に、約６分間以内に、約７分間以内に、約８分間以内に、約９分間以内に、又は約１０分間以内に活性化させることができる、合金に関する。この実施形態においては、上記合金は、１回目のサイクル後も、追加の加熱の必要なく、標準的な電解槽の圧力に相当する、約３０バールの水素圧などの好適な水素圧を単に印加するだけで、完全且つ可逆的に水素を吸蔵することができる。このことは、約２分間のみの保温時間を用いた、室温、３０バールの水素圧下での、代表的な合金（$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$）の活性化を示す、図１２によって示されている。これにより、大規模製造のためのコストに関連した利点を含む、さらなる利点が得られる。

【０１１９】

合成

本発明の合金は、誘導炉、真空技術、例えば、アーク溶解、プラズマ炉、又は、不活性雰囲気中、例えば９９．９９％アルゴン中、若しくは同種のもの中で典型的には実行される同様の方法など、当業者に周知の従来法によって製造することができる。当業者に公知の他の方法としては、以下が挙げられる：

・プラズマ噴霧法を含む、合金粉末製造のためのガス噴霧法；

・電子ビーム融解（「ｅビーム」、又は「ＥＢＭ」）、及び粉末化された出発元素から出

発する方法を含む、付加製造法；並びに、
・燃焼合成を含む、乾式製錬法。
【０１２０】
アーク融解は、小規模又は実験室規模の合金製造に特に有用である場合がある。工業規模の製造には、誘導融解及びプラズマ電子ビーム融解を用いることができる。工業規模融解の一般的な手順は以下の通りである：
１）原料乾燥：融解炉への投入前に、原料を概ね１００～１５０℃のオーブン内で一晩乾燥させて、吸収された水分を除去する。
２）誘導融解又はプラズマ融解：原料を概ね層ごとに融解炉内に投入する。次に、炉室を高純度Ａｒ（９９．９９％）で少なくとも３回パージすることで、炉室内の空気を除去する。次に原料を、融解力を段階的に増加させながら、１～６回、典型的には２～６回融解させる。
３）冷却：この合金を次に、室温に冷却し、その後炉を開けて、合金インゴットを回収する。
【０１２１】
実施例を含む、本明細書で開示された好ましい実施形態では、合金はアーク溶解法によって合成される。
【０１２２】
本発明の合金組成物中に用いられた各種元素の融解温度は以下の通りである：Ｔｉ：１６６８℃；Ｍｎ：１２４６℃；Ｃｒ：１９０７℃；ＶＦｅ：１４８０℃；Ｆｅ：１５３８℃、Ｚｒ：１８５５℃。
【０１２３】
合金の製造に用いられた合成温度は、特定の材料組成に応じて変更することができる。典型的な合成温度は、約１３００℃～２０００℃の範囲内であり、好ましくは１２００℃～９００℃の範囲内である。本発明の合金の焼鈍処理の好ましい上限は約１２００℃であり、これはＭｎの融解温度（１２４６℃）以下である。よって、焼鈍処理は、約８００℃～約１２００℃の範囲内の温度で、例えば、約８００℃、又は約８５０℃、又は約９００℃、又は約９５０℃、又は約１０００℃、又は約１１００℃、又は約１１５０℃、又は約１２００℃の温度で、実行することができる。
【０１２４】
通常、アーク溶解法を実行する際は、他の金属からの発煙を低減するために、また、適切な組成に到達するために元素損失を最小限にするために、より高い融解温度を有する金属を先に融解させる。他の金属に必要なより高い融解温度に曝された際の損失を考慮するために、混合物への、融解温度がより低い金属の添加量を調整することが必要な場合があることは、当業者には理解される。例として、$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$などの例示的な合金を製造する方法は、まず、各成分元素をアーク融解装置に全て一緒に加えることを含む。通常のアプローチでは、Ｔｉ（及び、Ｃｒ又はＶが使用される場合もある）などの高融解温度金属に融解の焦点を当て、その後、その高融解温度金属を融解させながら、Ｍｎなどのより低融解温度金属を、合金を形成中の融解元素へと注入する。一般的な工程段階は以下の通りである：
１）全ての元素を適量準備して、必要となる合金の組成を構成させる。
２）全ての元素を不活性雰囲気下、アーク融解装置内に配置する。
３）Ｔｉなどの高融解温度属の融解を開始し、その後、ＶＦｅ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｍｎなどの融解温度がより低い元素を融解させる。
【０１２５】
好ましい実施形態では、上記方法は、Ｍｎなどの個々の元素の蒸発率を、０．２％未満に、好ましくは０．１％未満に管理（すなわち、制御、又は好ましくは低減）することを含む。好ましい実施形態では、これは、出力及び各種元素を合金にするのに用いられる熱の量を制御することにより達成できる。出力は漸増的な出力増加によって制御できる。例として、実施形態では、出力は、全出力の０～３０％を１～５分間程度、次に、全出力の

３０％～５０％を１～５分間程度、そして、全出力の５０％～８０％を１～５分間など、漸増的な出力増加によって制御できる。最後の再融解の際に、蒸発を制限し、最終元素組成が制御された最終合金を得るために、好ましくは０．２％以下、より好ましくは０．１％以下となるように、低沸点元素を合金に添加してもよい。

【０１２６】

好ましくは、上記方法では、９９％以上の純度など、高純度の出発元素が利用される。好ましい実施形態では、出発物質の純度及びそれらの再処理は、真空下で再融解させて、酸素、窒素、及び塩化物を含む揮発性物質を除去することで、制御できる。

【０１２７】

好ましい実施形態では、上記方法には高真空が用いられる。そのような実施形態では、上記方法は、炉を真空状態にし、アルゴン、ヘリウム、又は窒素などの不活性ガスを再充填することで、炉融解室から酸素及び残留水を除去することを含む、数回のパージ工程を含んでいてもよい。

【０１２８】

合金の均一性を向上させるために、合金を１回又は複数回再融解させてもよい。例えば、合金には通常、その状況下で適切であるように又は必要に応じて、２～１０回、２～８回、又は４～６回の融解サイクルを行ってもよい。例えば、上記方法は、各回の融解が３～１５分間の、アーク融解装置を用いた、インゴットのサイズ（例えば、１ｇ～１Ｋｇ）に応じた、再融解工程を少なくとも３回含んでいてもよい。有利な点として、融解時間及び再融解の回数の調整は、合金の高い均一性及び／又は好ましい微細構造を達成するために用いることができる。特に好ましい実施形態では、本発明の合金は、Ｃ１４ラーベス相を有し、好ましくは、１６２～１６９$Å^3$の結晶セル体積を有するＣ１４ラーベス相を有する。

【０１２９】

上記方法は、Ｃ１４ラーベス相微細構造などの好ましい微細構造を達成するために、冷却速度（例えば、１００℃～７０℃／分／グラム合金）を制御することをさらに含んでいてもよい。

【０１３０】

融解させたら、融解した合金を冷却して合金インゴットにしてもよい。実施形態において、銅るつぼの下などに、アーク融解炉は、インゴットの冷却を助け、急速焼入れ工程の使用を避ける、水冷系を有していてもよく、これには、製造方法を単純化する利点がある。よって、本発明の１又は複数の好ましい実施形態では、合金を製造するための合成方法は、急速焼入れ工程を含まない。

【０１３１】

アーク融解工程の後、合金を、破砕、粉砕、又は微粉砕して小粒子を形成させてもよく、好ましくは１０ｍｍ以下の粒径を有する、より好ましくは５ｍｍ以下の粒径を有する、小粒子が形成される。水素化物層の膨張を踏まえて、理想的な粒径を求めて必要ならば調整してもよい。

【０１３２】

通常、合金の活性化は、複数（例えば、１０以上、１５以上、又は２０以上）の完全な充填／放出水素サイクルを通じて実行される。通常、高純度水素は、約３０バールの圧力、約２５℃の温度で合金を収容した容器に供給され、約１バールで当該容器から放出される。容器の完全な吸収又は放出にはそれぞれ、通常はおよそ１時間かかる。活性化プロセスの際に使用される水素は、好ましくは、９９．９９９％以上の純度を有する。

【０１３３】

合金は酸素や水蒸気に暴露された場合に腐食しやすい場合がある。さらに、活性化された合金は空気に暴露されると発火しやすい場合がある。これを受けて、別の実施形態では、本発明は、酸化を低減又は軽減し、重大な腐食も発火リスクもなく合金を空気などの毒（すなわち、酸素、水蒸気、一酸化炭素など）に暴露することを可能にする、方法を提供する。本発明のこの実施形態においては、ポリマー及び界面活性剤を用いて、合金組成物

をコーティングすることで、酸化に対する耐性を与え、合金が水素活性化後に空気に暴露された場合の燃焼を防ぐことができる。好適なポリマーは、疎水性ポリマーであり、例えば、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ、例えば、Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標））、アクリロニトリルブタジエンゴム（Ｂｕｎａ　Ｎ）、フルオロエラストマー（例えば、Ｖｉｔｏｎ　Ａ（登録商標））、及び同種のものが挙げられる。好適な界面活性剤は、シラン系界面活性剤が挙げられ、シラン系界面活性剤はチタンに選択的に結合し疎水性表面を形成する。さらなる利点として、合金にポリマーコートを適用することによる耐中毒性及び耐腐食性の向上は、水素吸収－放出サイクル性能も向上させ得る。好ましくは、ポリマー又は界面活性剤によるコーティングは、合金の活性化の前に適用され得る。

【０１３４】

さらなる実施形態

本明細書で開示されるさらなる実施形態は、広くは、ＴｉＭｎ系水素吸蔵合金及びＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金に関する。１又は複数の実施形態は、フェロバナジウム（ＶＦｅ）と、所望により１又は複数の追加の修飾元素とを含む、ＴｉＭｎ系水素吸蔵合金及びＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金に関する。

【０１３５】

ある実施形態は、式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$を有する水素吸蔵合金であって、

ＭはＶ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、及びＨｏのうちの１又は複数から選択され；

ｘは０．６～１．１であり；

ｙは０～０．４であり；

ｚは０．９～１．６であり；

ｕは０～１であり；

ｖは０～０．６であり；

ｗは０～０．４である、

水素吸蔵合金に関する。

【０１３６】

１又は複数の実施形態では、ｖは０．０１～０．６である。別の実施形態では、ｖは０．０２～０．６である。例えば、１又は複数の実施形態では、ｖは、０．０２、０．０５、０．１、０．１５、０．２、０．２５、０．３、０．３５、０．４、０．４５、０．５０、０．５５、又は０．６０である。

【０１３７】

１又は複数の実施形態では、ｘは０．９～１．１である。１又は複数の実施形態では、ｙは０．１～０．４である。１又は複数の実施形態では、ｚは１．０～１．６である。例えば、１又は複数の実施形態では、ｚは、１．０、１．０５、１．１、１．１５、１．２、１．２５、１．３、１．３５、１．４、１．４５、１．５、１．５５、又は１．６である。１又は複数の実施形態では、ｕは、０、０．１、０．１５、０．１８、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７５、０．８、又は０．９５である。１又は複数の実施形態では、ｗは、０、０．０２、０．０５、０．０６、０．０７、０．０８、０．０９、０．１、０．２、又は０．４である。

【０１３８】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、３０バールにおいて、少なくとも１．５重量％のH_2、又は少なくとも１．６重量％のH_2、又は少なくとも１．７重量％のH_2、又は少なくとも１．８重量％のH_2、又は少なくとも１．９重量％のH_2、又は少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも２．１重量％のH_2、又は少なくとも２．２重量％のH_2、又は少なくとも２．３重量％のH_2、又は少なくとも２．４重量％のH_2、又は少なくとも２．５重量％のH_2、又は少なくとも２．６重量％のH_2、又は少なくとも２．７重量％のH_2、又は少なくとも２．８重量％のH_2、又は少なくとも２．９重量％のH_2、又は

少なくとも３重量％のH_2、又は少なくとも３．２５重量％のH_2、又は少なくとも３．５重量％のH_2、又は少なくとも３．７５重量％のH_2、又は少なくとも４重量％のH_2の水素吸蔵量を有する。

【０１３９】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、１００バールにおいて、少なくとも４．５重量％のH_2、又は少なくとも５重量％のH_2、又は少なくとも６重量％のH_2の水素吸蔵量を有する。

【０１４０】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、３０バールにおいて吸蔵水素の少なくとも６５％、又は少なくとも７５％、少なくとも８０％、又は少なくとも８５％、又は少なくとも９０％、又は少なくとも９５％を放出するように構成されている。

【０１４１】

１又は複数の実施形態では、上記合金は、少なくとも約０．５ｇH_2／分、又は少なくとも約０．７５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．０ｇH_2／分、又は少なくとも約１．２５ｇH_2／分、又は少なくとも約１．４ｇH_2／分の水素の取り込み／放出速度が可能である。

【０１４２】

１又は複数の実施形態では、水素吸蔵合金はＣ１４ラーベス相を有する。

【０１４３】

本明細書で開示されるさらなる実施形態は、水素の吸蔵及び放出のための、本明細書で定められたような、式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$を有する合金の使用に関する。

【実施例】

【０１４４】

実施例１：例示的な$TiMn_{1.5}$合金の製造（実験室規模）

工程１：アーク融解

アーク融解は、不活性高純度雰囲気（例えば、９９．９９％アルゴン）下、銅ハースるつぼ内で行った。

【０１４５】

$TiMn_{1.5}$の場合、チタン及びマンガンを、合金において１：１．５の化学量論比を達成するように融解させる必要がある。融解工程の際は、他の金属からの発煙を低減するために、融解温度が高い金属を最初に融解させる。本実施例では、チタンを最初に融解させ、マンガンを当該チタン金属と密着させておくことで、全てのチタン及びマンガンが共に融解するのに充分な時間、マンガンを融解したチタン金属中に溶け込ませた。この融解工程を６回繰り返し、サイクル毎に合金を叩いて、均質な合金を形成させた。

注１：マンガンはチタンよりもかなり低い温度で融解するため、若干多めな量を使用する必要があった。

注２：チタンは酸素に対する親和性が強いため、チタンの酸化を最小限にするために、上記融解を不活性雰囲気下で行うことが重要である。

【０１４６】

工程２：焼鈍処理

焼鈍は、高純度不活性雰囲気（９９．９９％のアルゴン）下、９００℃の温度（１０℃／分のランプレート）で行った。合金を加熱し、９００℃の温度で２～２４時間の範囲の期間維持し、合金の均質化を促した。合金はその後自然に放冷させた。

【０１４７】

工程３：粉砕

合金は、所望により、通常の周囲雰囲気下、約５ｍｍの直径を有する粒子へと粉砕される場合がある。

【０１４８】

表１は、上記の方法に従って製造された種々の代表的な合金組成をまとめたものである。

【０１４９】
【表１】

表１

合金組成	質量％（％）					
	Ti	Cr	Mn	V	Fe	Zr
$Ti_{1.1}CrMn$	33	33	34	–	–	–
$Ti_{1.1}CrMn\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	31	31	32	5	1	–
$Ti_{1.1}CrMn\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	29	29	30	10	2	–
$Ti_{1.1}CrMn\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	26	26	28	9	2	9
$Ti_{1.1}CrMn\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	25	25	26	8	2	13
$Ti_{1.1}CrMn\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	24	24	25	8	2	17
$TiMn_{1.5}$	37	–	63	–	–	–
$TiMn_{1.5}\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	34	–	59	6	1	–
$TiMn_{1.5}\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	32	–	55	11	2	–
$TiMn_{1.5}\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	28	–	49	10	2	11
$TiMn_{1.5}\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	29	–	49	5	1	16
$TiMn_{1.5}\ (V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	27	–	47	5	1	20

【０１５０】
実施例２：一般的方法：合金組成の水素吸蔵特性の評価
本発明の水素吸蔵合金に対し、その水素吸収特性を求めるための試験を行った。吸収－放出キネティクス及び圧力－組成　温度（ＰＣＴ）を測定するために、これらの物質を、シーベルト社（Ｓｉｅｖｅｒｔ）製装置の原理に基づいた自動ガス収着装置に設置した。容器内に配置された上記物質は、１０℃に維持された水浴の補助により一定の温度に維持される。全ての合金について、水素吸収－放出速度を、それぞれ３０～１バールのH_2ガス（９９．９９９％の純度）圧下で、測定した。ＰＣＴ測定は、少量の漸増量の２～５バールのH_2ガス圧（吸収の場合は漸増量、放出の場合は漸減量）を供給することにより実行した。最大１００バールのH_2ガス圧まで、$Ti_{1.1}CrMn$系合金及び$TiMn_{1.5}$系合金の水素吸蔵量を求めた。（注：$Ti_{1.1}CrMn$は$TiMn_{1.5}$と比べてプラトー圧が高いため、$Ti_{1.1}CrMn$が水素を吸収するためにはより高い圧力が必要となる）。
【０１５１】
実施例３：ＴｉＣｒＭｎ系合金の水素吸蔵特性
表２は、例示的なＴｉＣｒＭｎ系合金組成の水素吸蔵（吸収／放出）特性をまとめたものである。図２～図５及び図１３～図１５は代表的な合金に関する結果を示している。
【０１５２】

【表２】

表２

合金		[1]T_{anneal}	[2]T_{test}	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	[3]P_{eq_Abs}	[4]P_{eq_Des}	収着時間
		℃	℃	100～50バールでの重量%	1バールでの重量%	10℃でのプラトー圧	10℃でのプラトー圧	分
	$Ti_{1.1}CrMn$	NA	10	0.5	0.2	30	-	
吸蔵量を増加	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	10	1.4	0.8	30	-	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	4.9	0.5	36	32	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.6	2.0	30	25	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	10	4.0	2.0	20	20	
プラトー圧をフラット化及び減少	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.0	2.0	10	1	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	2.2	1.2	7	0.3	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.4}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	1.9	1.0	<0.1	<0.1	
プラトー圧を減少	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.1}$	NA	10		1.6	17	15、3	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.2}$	NA	10		1.5	15	12、<1	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.4}$	NA	10		0.2	-	-	
プラトー圧を増加	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.8	32	27	3
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	39	34	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		2.0	70	60	
プラトー圧をフラット化及び維持	$Ti_{1.1}Zr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.6	10	-	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		1.1	3	2	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.6	9	8	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	13	12	
プラトーの傾きを低減	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		1.1	25	15	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}Fe_{0.2}$-900	900	10		1.8	3.0	2	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		0.8	0.4	<1	

[1]焼鈍温度
[2]水素の取り込み／放出試験の温度
[3]吸収プラトー圧
[4]放出プラトー圧

【０１５３】

図２～４及び図１３は、ＴｉＣｒＭｎ系合金の水素吸蔵量を変更する際の、フェロバナジウム（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）の添加の効果を示している。フェロバナジウムの添加は水素吸蔵量を増加させる。図５は、ジルコニウムの添加がプラトー圧特性を調節する、例えば、水素放出／取り込み圧を減少させること、を示している。図１４は、ＴｉＣｒＭｎ系合金の平衡プラトー圧の制御に対するＦｅの効果を示している。図１５は、ＴｉＣｒＭｎ系合金のプラトーの傾きを制御する際のＴｉのＺｒとの部分置換の効果を示している。

【０１５４】

本実施例によって、ＴｉのＺｒとの部分置換によるプラトー圧の勾配の制御を含む、水

素吸蔵特性の調節に対する、ＴｉＣｒＭｎ系合金への各種修飾元素の添加及び焼鈍の効果が明らかにされたことから、合金の水素吸蔵特性は特定の温度範囲内で働くように調節可能である。

【０１５５】

これらの結果は、電解槽及び燃料電池と組み合わせた使用に適合するように合金の水素吸蔵特性を調節するときなどの、ＶＦｅ（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）、Ｖ、Ｆｅ、Ｚｒ、及びＺｒ－Ｆｅの添加の効果を明らかにしており、本発明の多用途性を実証している。

【０１５６】

実施例４：ＴｉＣｒＭｎ系合金の水素吸蔵特性

表３は、電解槽及び燃料電池との組み合わせに適した元素の変動を含む、水素容量、プラトー圧、プラトーの傾き、及びヒステリシスの調節に応じた、各ＴｉＣｒＭｎ合金組成の水素吸蔵特性をまとめたものである。図１６及び図１７は、代表的な合金に関する結果を示している。

【０１５７】

【表３】

表３

合金	Tanneal ℃	Ttest ℃	ΔH2_rev 1バールでの重量%	Peq_Abs バール	Peq_Des バール
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	室温	1.6	16	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.08}$	NA	室温	1.6	17	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.07}$	NA	室温	1.4	18	17
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.08}$	NA	室温	1.3	19	18
$TiZr_{0.15}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	室温	1.6	14	13
$TiZr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.06}$	NA	室温	1.6	4	3
$TiZr_{0.25}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	室温	1.8	3	2
$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$	NA	室温	1.7	2	1
$(Ti_{0.85}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.75}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.05}Fe_{0.2}$	NA	室温	1.9	2	1
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.25}$	NA	室温	1.8	13	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.9	9	4
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	室温	1.8	10	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.9	9	5
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.1}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	2.8	14	6
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.8	16	7
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.7	8	5
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.9	12	6
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.4}Cr_{0.3}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.8	11	7
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.8	10	6
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	2.8	9	6
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.8	8	7

【０１５８】

【表４】

表３（続き）

合金	Tanneal ℃	Test ℃	ΔH2_rev 1バールでの重量%	Peq_Abs バール	Peq_Des バール
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.18}Mo_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	室温	1.8	13	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	室温	1.8	11	5
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.8}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	室温	1.9	10	4
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.7	8	5
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.8	5.3	3.9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.9	10	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.8}Co_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.8	11	8
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.7	12	9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.7	12	9
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}MnCr_{0.6}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.8	6	5
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.8}Cr_{0.5}Co_{0.2}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.6	5	4
$Ti_{0.88}Zr_{0.17}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.18}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.9	8	6
$TiZr_{0.1}Cr_{0.35}Mn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}Al_{0.05}$	NA	10	1.5	13	13
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.8	6	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.8}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.85}$	NA	室温	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.9	6	5
$Ti_{0.91}Zr_{0.14}Mn_{1.1}Cr_{0.8}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	室温	1.7	9	7
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.85}Cr_{0.8}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.7	5	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	室温	1.8	8	7
$Ti_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{1.8}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	室温	1.3	29	-

【０１５９】

図１６は、ＴｉＣｒＭｎ系合金のヒステリシスを制御する際のＭｎ／Ｃｒ比の効果を示している。これは、ヒステリシスを低減するための微調整の一例であり、例えば、図１６に示される例では、ΔＰ＝８バールからΔＰ＝０．８バールに下げることができている。

【０１６０】

図１７は、$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$が、吸蔵量が多く、電解槽及び燃料電池と組み合わされた水素吸蔵に好適なプラトー圧を有することを示している。これは、微調整後の組成の一例であり、３０バールの水素圧において２．８重量％の吸蔵量、ΔＰ＝３バールという非常に狭いヒステリシス、そ

してフラットなプラトー圧が得られている。
【０１６１】
これらの結果は、合金組成を変更することで、電解槽及び燃料電池と組み合わせた使用に適合するように水素吸蔵特性を調節できることを明らかにしている。
【０１６２】
実施例５：ＴｉＭｎ系合金の水素吸蔵特性
表４は、代表的なＴｉＭｎ系合金組成の水素吸蔵特性をまとめたものであり、また、電解槽及び燃料電池と組み合わせた使用に向けて上記合金の水素吸蔵特性を調節するときなどの、ＶＦｅ（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）、Ｖ、Ｆｅ、Ｚｒ、及びＺｒ－Ｆｅの添加の効果を明らかにしており、本発明の多用途性がさらに実証されている。図１９は、ＴｉＭｎ系合金の水素吸蔵量を制御する際の、フェロバナジウム（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）の効果を示している。$V_{0.85}Fe_{0.15}$の添加は上記合金の吸蔵量を増加させた。
【０１６３】

【表５】

表４

	合金	Tanneal	Ttest	H2_max	ΔH2_rev	Peq_Abs	Peq_Des	吸着時間
		℃	℃	１００～５００バールでの重量％	１バールでの重量％	バール	バール	分
	$TiMn_{1.5}$	NA	１０	１．０	０．９	８	９	１５
吸蔵量の増加	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	１０	１．２	１．７	１０	８	１０
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	１０	３．７	１．６	１３	６	１０
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.85}$	NA	室温	－	１．７	１９	１１	１０
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	１０	２．３	１．９	１３	７	２０
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	１０	１．２	１．４	１０	７	５
プラトー圧を減少	$TiZr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	１０	－	１．７	５	３	５
	$TiZr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	１０	－	１．６	２	１	５
	$TiZr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.8}$	NA	１０	－	０．５	＜０．１	＜０．１	３
プラトー圧を減少	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.1}$	NA	１０	－	１．６	９	７	５
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.2}$	NA	１０	－	１．６	８	７	５
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.4}$	NA	１０	－	１．５	４	３	５
プラトー圧を増加	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	１０	－	１．５	５０	２０	５
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	１０	－	１．８	２０	１２	１０
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	１０	－	０．３	－	－	１０

【０１６４】

実施例６：ＴｉＭｎ系合金の水素吸蔵特性

表５は、電解槽及び燃料電池との組み合わせのための元素の変動を含む、水素容量、プラトー圧、プラトーの傾き、及びヒステリシスの調節に応じた、ＴｉＭｎ系合金組成の水素吸蔵特性をまとめたものであり、本発明の多用途性がさらに実証されている。図２０～図２２は、代表的な合金に関する結果を示している。

【０１６５】

【表６】

表５

合金	T_{anneal} ℃	T_{test} ℃	ΔH_{2_rev} １バールでの重量％	P_{eq_Abs} バール	P_{eq_Des} バール
$TiMn_{1.5}$-900	900	10	1.5	20	10
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$ -900	900	10	1.5	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$ -900	900	10	1.2	7	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10	2.0	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-900	900	10	1.2	10	8
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.1}$-900	900	10	1.6	0.8	0.7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$-900	900	10	0.8	1	0.3
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$-900	900	10	0.9	90	20
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$-1100	1100	10	1.7	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	10	3.0	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.55}$-1100	1100	10	1.8	10	7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.6}$-1100	1100	10	1.7	9	6
$TiMn_{1.48}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.6	13	8
$TiMn_{1.45}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.6	10	7
$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.7	6	5
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	室温	1.8	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	室温	1.7	4	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	室温	1.8	2	1
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	室温	1.8	9	6
$TiMn_{1.45}Co_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.4	-	-
$TiMn_{1.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.3	23	14
$TiMn_{1.35}Co_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	室温	1.4	23	14
$Ti_{0.9}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.3	46	25
$Ti_{1.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.6	5	4
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.7	4	3
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.8	5	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.74	2	1
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.88	2	2
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.75	1	1
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	室温	1.9	1	1

【０１６６】

図２０は、ＴｉＭｎ系合金のプラトーの傾きを制御する際の焼鈍処理の効果を示している。９００℃よりも高い温度、好ましくは１０００℃よりも高い温度での焼鈍処理は、ＴｉＭｎ系合金のプラトーの傾きを低減させるのに有効な手段であることが分かった。

【０１６７】

図２１は、ＴｉＭｎ系合金のヒステリシスを制御する際の焼鈍処理の効果を示している。焼鈍処理は、吸収プラトーを減少させ、一方で、放出プラトー圧を増加させることで、ヒステリシスを低減させた。

【０１６８】

図２２は、$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$が、吸蔵量が多く、電解槽及び燃料電池と組み合わされた水素吸蔵に好適なプラトー圧を有することを示している。これは、微調整後の組成の一例であり、３０バールの水素圧において２．９重量％という有利な吸蔵量、ΔＰ＝４バールという非常に狭いヒステリシス、そしてフラットなプラトー圧が得られている。

【０１６９】

実施例７：ＴｉＣｒＭｎ系合金及びＴｉＭｎ系合金のＸＲＤ分析

アーク融解によって得られた代表的な合金を、４５ｋＶ、４０ｍＡで作動するＸ線回折（ＸＲＤ）システム又はＰｈｉｌｉｐｓ　Ｘ’ｐｅｒｔ多目的ＸＲＤシステムにより、単色化したＣｕ　Ｋα線（λ＝１．５４１Å）を用いて、特性評価した。

【０１７０】

図１８は、$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$のＸＲＤパターンを示しており、当該合金のＣ１４ラーベス相が示されている。これは、本発明のこの新規のＴｉＣｒＭｎ合金ファミリーの典型的な回析パターンであり、燃料電池及び電解槽の要件を満たせる水素吸蔵特性を可能にする好ましい結晶構造を示している。

【０１７１】

図２３は、１１００℃で焼鈍された$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$のＸＲＤパターンを示しており、当該合金のＣ１４ラーベス相が示されている。これは、本発明の新規合金ＴｉＭｎファミリーの典型的な回析パターンである。

【０１７２】

実施例８：さらなる水素特性

図２４は、$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$合金のサイクルを示しており、有利な点として、１５０サイクル後は分解が示されていない。これは、上記合金が９０％超の効率を有し、その吸蔵量を失わず、水素を完全に放出／吸収することを示す、長寿命サイクルの一例である。本発明の実施態様の一部を以下の項目［１］－［２５］に記載する。

［１］

ある特性プロファイルを有するＴｉＭｎ系水素吸蔵合金又はＴｉＣｒＭｎ系水素吸蔵合金を製造する方法であって、前記合金の組成を変更することで、前記特性プロファイルを達成することを含み、

前記合金の組成の変更が、

（ａ）ＶＦｅと、所望により１又は複数の追加の修飾元素（Ｍ）と、を前記合金に含ませること；

（ｂ）前記合金中の２種以上の元素の比を変更すること；及び

（ｃ）前記合金を９００℃～１２００℃の焼鈍温度で焼鈍すること、

のうちの少なくとも１つを含む、方法。

［２］

前記特性プロファイルが、増加したH_2吸蔵量、増加したH_2取り込み／放出圧、減少したH_2取り込み／放出圧、低減されたプラトーの傾き、低減されたヒステリシス、及び実質的にフラットな平衡プラトー圧から選択される少なくとも１つの特性を含む、項目１に記載の方法。

［３］

前記特性プロファイルが増加したH_2吸蔵量を含み、組成の変更がＶＦｅを前記合金に含ませることを含む、項目１又は２に記載の方法。

［４］

前記特性プロファイルが増加したH_2取り込み／放出圧を含み、組成の変更がＦｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、及びＴｉから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、項目１～３のいずれか一項に記載の方法。

［５］

前記特性プロファイルが減少したH_2取り込み／放出圧を含み、組成の変更がＺｒ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、Ｈｏ、Ｖ、及びＭｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、項目１～４のいずれか一項に記載の方法。

［６］

前記特性プロファイルが低減されたプラトーの傾きを含み、組成の変更がＺｒ及びＣｏから選択される少なくとも１つの修飾元素を含ませることを含む、項目１～５のいずれか一項に記載の方法。

［７］

ＺｒがＴｉの部分置換として添加される、項目６に記載の方法。

［８］

ＣｏがＭｎの部分置換として添加される、項目６又は７に記載の方法。

［９］

前記特性プロファイルが低減されたヒステリシスを含み、組成の変更が、

（ｉ）前記合金中のＭｎ及びＣｒの比を変更すること、

（ｉｉ）ＶＦｅを前記合金に含ませること、並びに

（ｉｉｉ）Ｔｉの部分置換としてＺｒを含ませること、

のうちの少なくとも１つを含む、項目１～８のいずれか一項に記載の方法。

［１０］

９００℃～１１００℃の温度で焼鈍することをさらに含む、項目１～９のいずれか一項に記載の方法。

［１１］

前記特性プロファイルが、前記合金が電解槽及び燃料電池と組み合わせて働くのに好適なものである、項目１～１０のいずれか一項に記載の方法。

［１２］

前記合金の特性プロファイルが実質的にフラットな平衡プラトー圧を含む、項目１１に記載の方法。

［１３］

前記実質的にフラットな平衡プラトー圧が、前記合金が、一定の圧力で、電解槽によって送達される一定の水素供給から水素を取り込み、燃料電池に水素を放出することを可能にする、項目１２に記載の方法。

［１４］

前記合金が、３０バールにおいて、少なくとも１．５重量％のH_2、又は少なくとも１．６重量％のH_2、又は少なくとも１．７重量％のH_2、又は少なくとも１．８重量％のH_2、又は少なくとも１．９重量％のH_2、又は少なくとも２重量％のH_2、又は少なくとも２．１重量％のH_2、又は少なくとも２．２重量％のH_2、又は少なくとも２．３重量％のH_2、又は少なくとも２．４重量％のH_2、又は少なくとも２．５重量％のH_2、又は少なくとも２．６重量％のH_2、又は少なくとも２．７重量％のH_2、又は少なくとも２．８重量％のH_2、又は少なくとも２．９重量％のH_2、又は少なくとも３重量％のH_2、又は少なくとも３．２５重量％のH_2、又は少なくとも３．５重量％のH_2、又は少なくとも３．７５重量％のH_2、又は少なくとも４重量％のH_2という可逆的な水素吸蔵量を有する、項目１１に記載の方法。

［１５］

前記合金が、環境温度で、少なくとも８０％、少なくとも８５％、少なくとも９０％、又は少なくとも９５％の効率で、水素を吸蔵することが可能である、項目１１～１４のいずれか一項に記載の方法。

［１６］

前記水素吸蔵合金が式$Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$を有し、

ＭはＶ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ａｌ、Ｌａ、Ｎｉ、Ｃｅ、及びＨｏのうちの１又は複数から選択され；

ｘは０．６～１．１であり；

ｙは０～０．４であり；
ｚは０．９～１．６であり；
ｕは０～１であり；
ｖは０．０１～０．６であり；
ｗは０～０．４である、
項目１～１６のいずれか一項に記載の方法。
［１７］
ｖが０．０２～０．６である、項目１６に記載の方法。
［１８］
ＶＦｅが（$V_{0.85}Fe_{0.15}$）である、項目１６又は項目１７に記載の方法。
［１９］
ｘが０．９～１．１である、項目１６～１８のいずれか一項に記載の方法。
［２０］
ｙが０．１～０．４である、項目１６～１９のいずれか一項に記載の方法。
［２１］
ｚが１．０～１．６である、項目１６～２０のいずれか一項に記載の方法。
［２２］
ｕが０．１～１である、項目１６～２１のいずれか一項に記載の方法。
［２３］
ｗが０．０２～０．４である、項目１６～２２のいずれか一項に記載の方法。
［２４］
前記合金が９００℃～１１００℃の温度で焼鈍される、項目１６～２３のいずれか一項に記載の方法。
［２５］
前記合金がＣ１４ラーベス相構造を有する、項目１６～２４のいずれか一項に記載の方法。

【図面】

【図１】

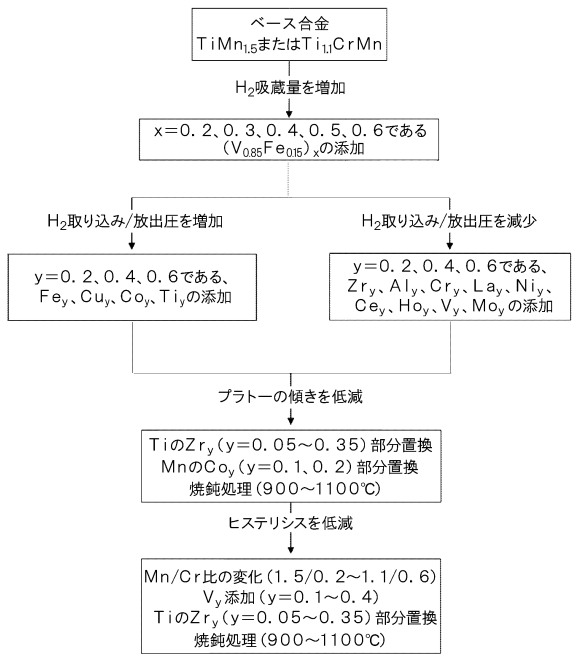


Figure 1

【図２】

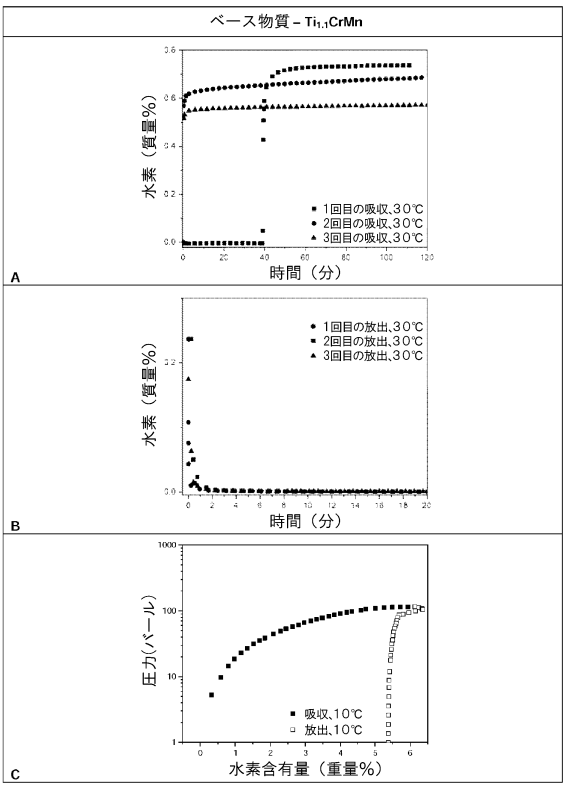


Figure 2

【図３】

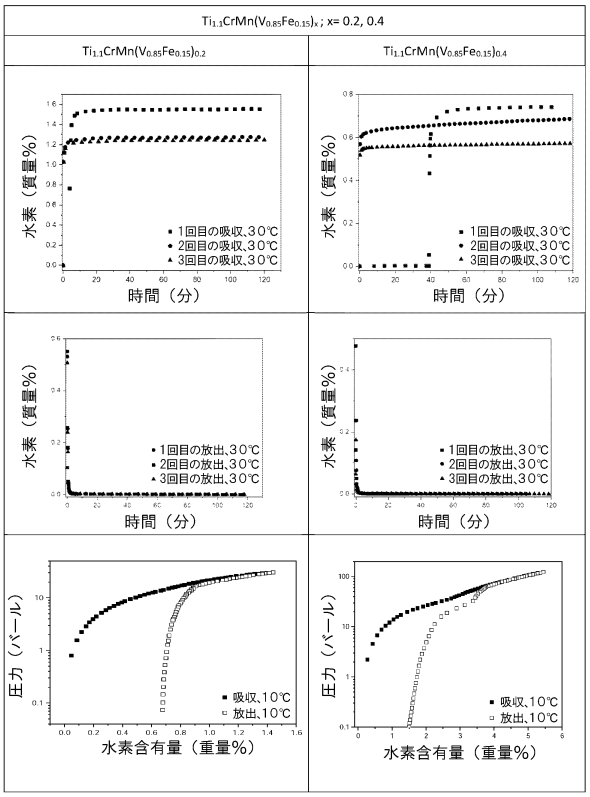


Figure 3

【図４】

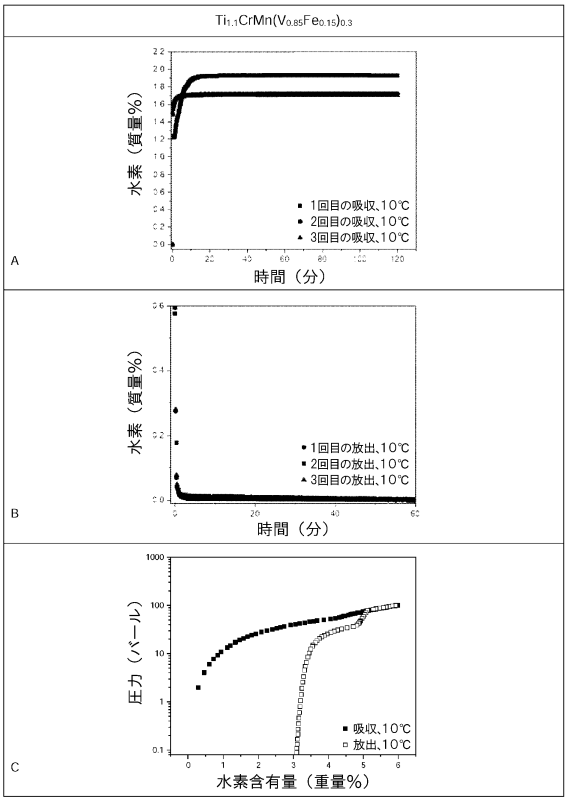


Figure 4

【図５】

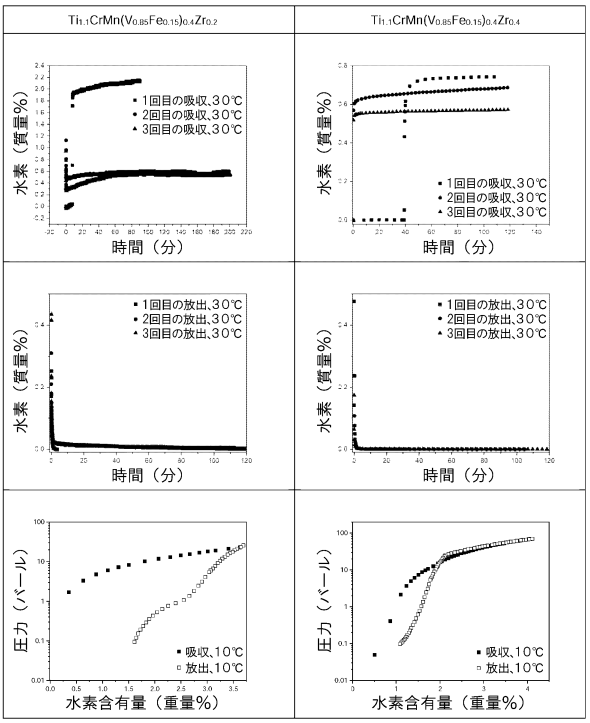


Figure 5

【図６】

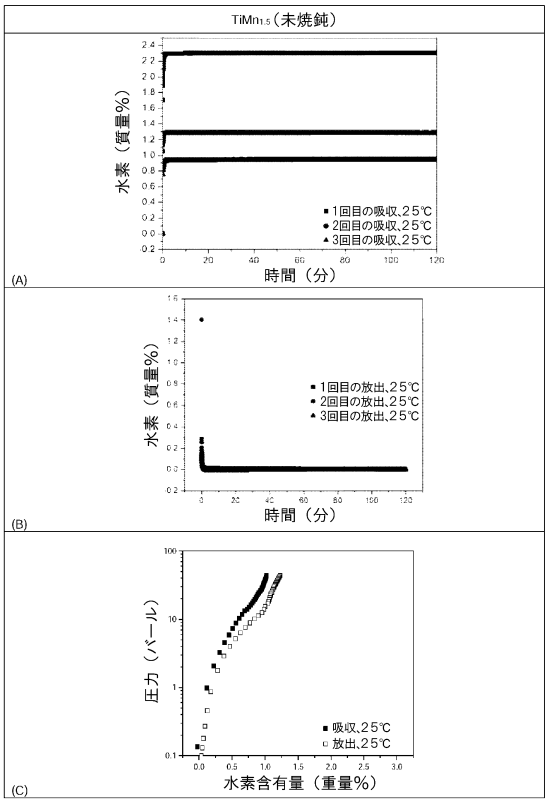


Figure 6

【図７】

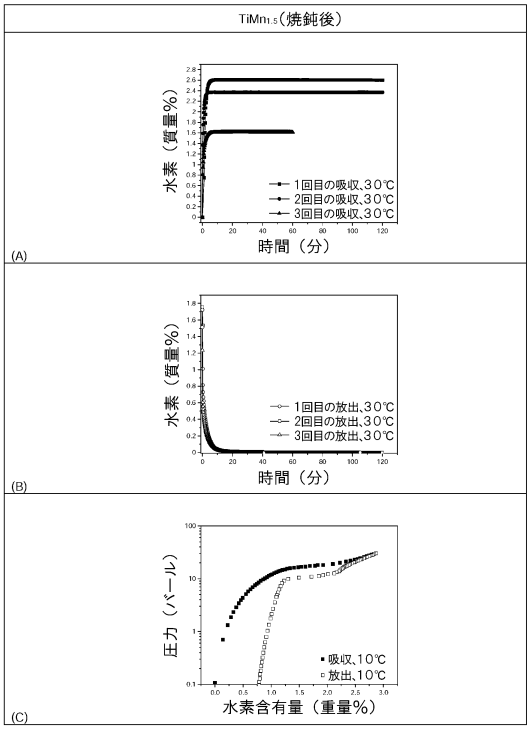


Figure 7

【図８】

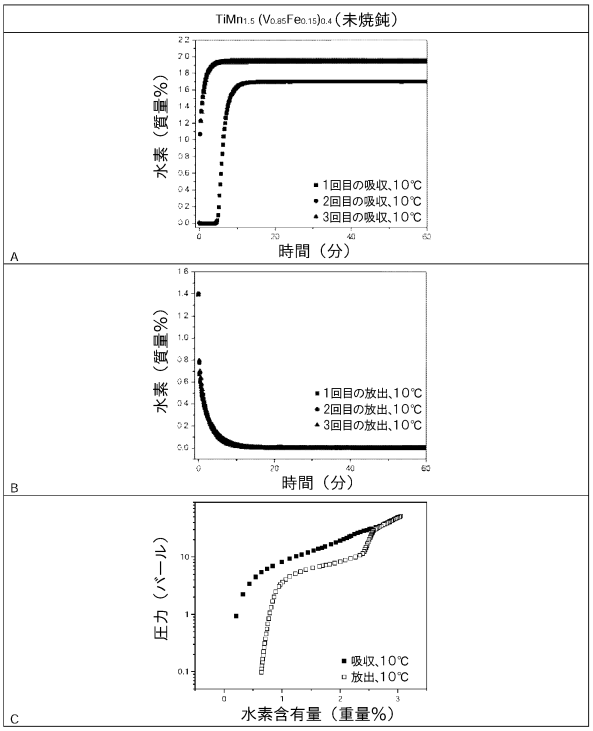


Figure 8

【図９】

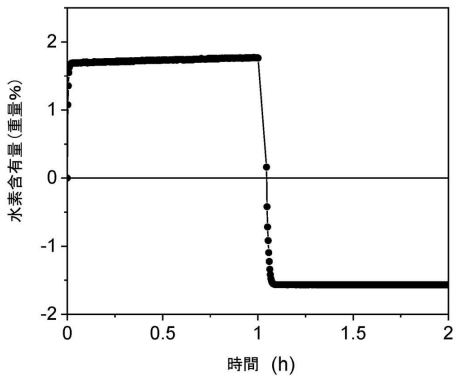


Figure 9

【図１０】

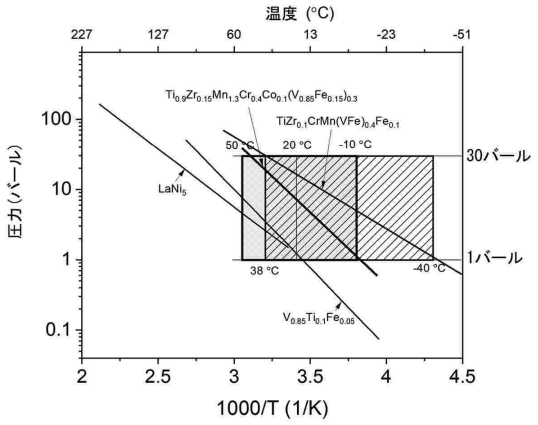


Figure 10

【図１１】

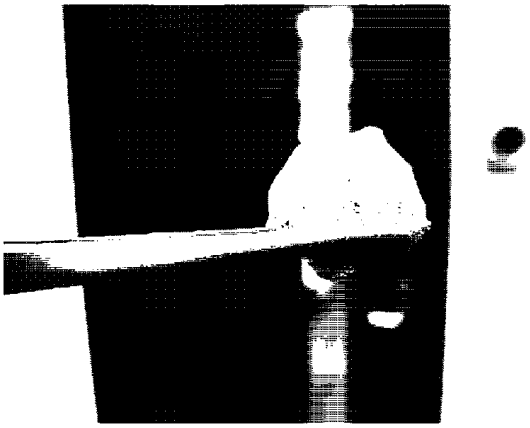


Figure 11

【図１２】

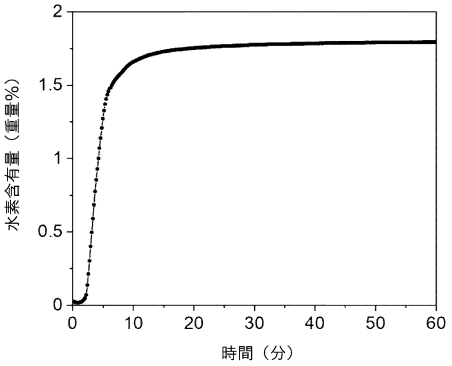


Figure 12

【図１３】

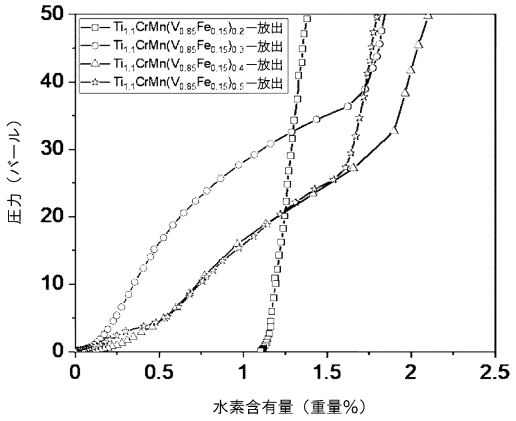


Figure 13

【図１４】

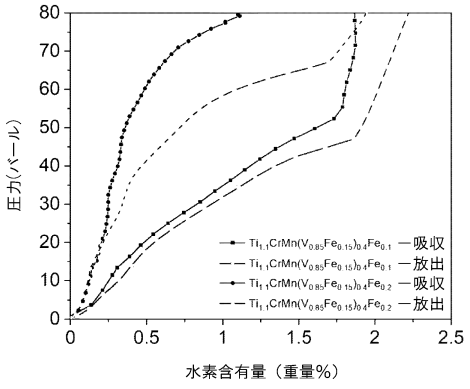


Figure 14

【図１５】

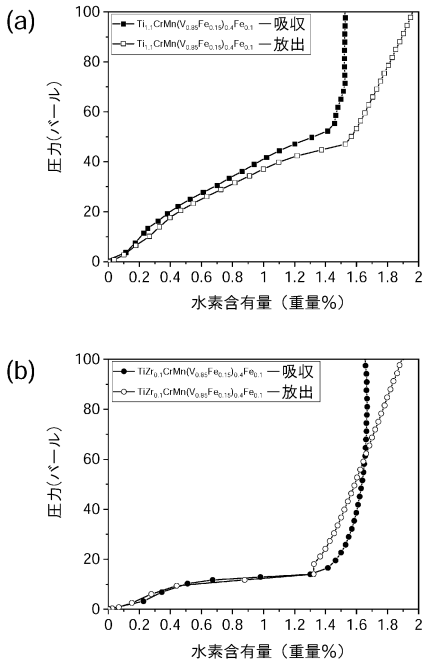


Figure 15

【図１６】

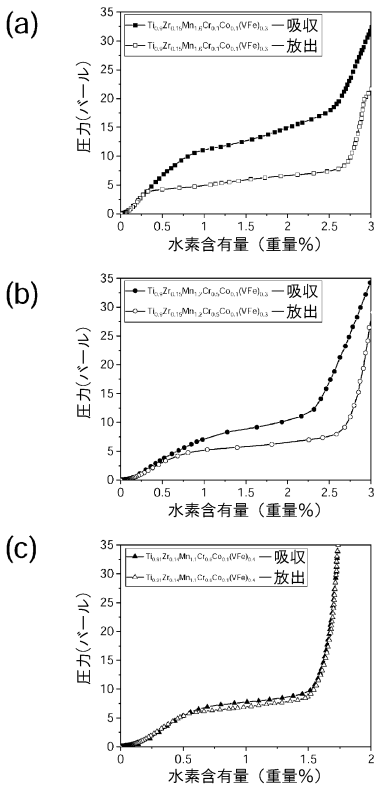


Figure 16

【図１７】

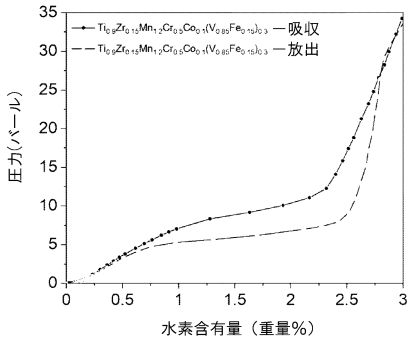


Figure 17

【図１８】

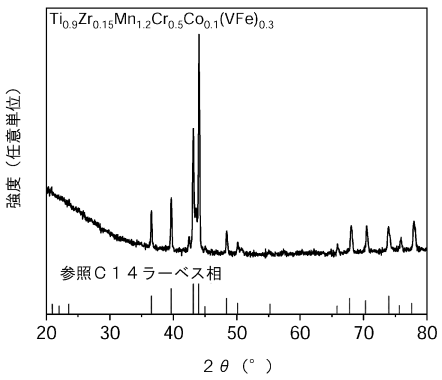


Figure 18

【図１９】

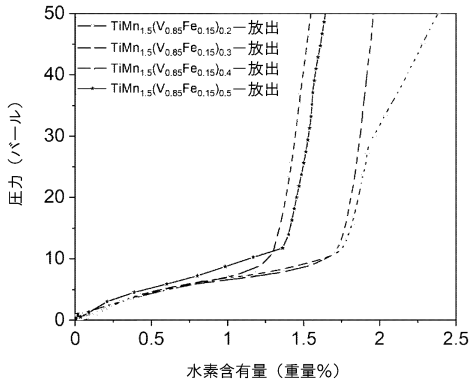


Figure 19

【図２０】

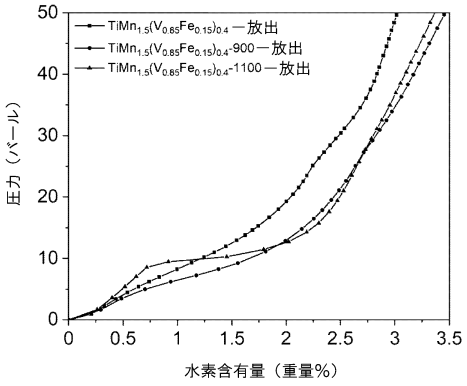


Figure 20

【図２１】

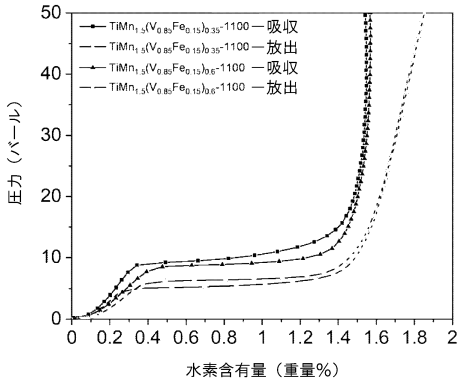


Figure 21

【図２２】

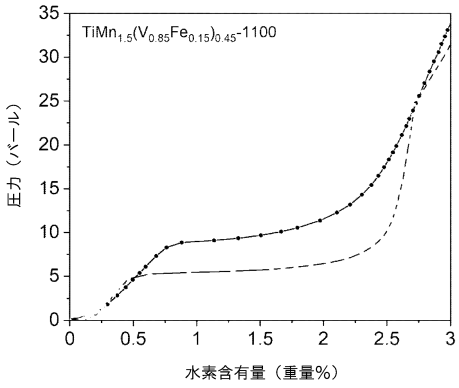


Figure 22

【図２３】

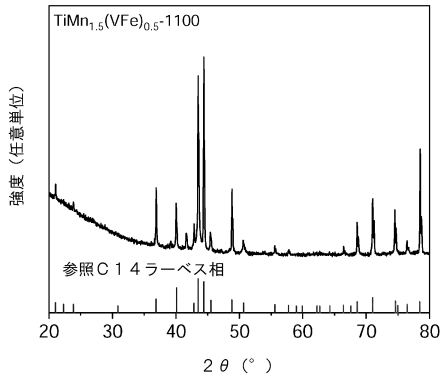


Figure 23

【図２４】

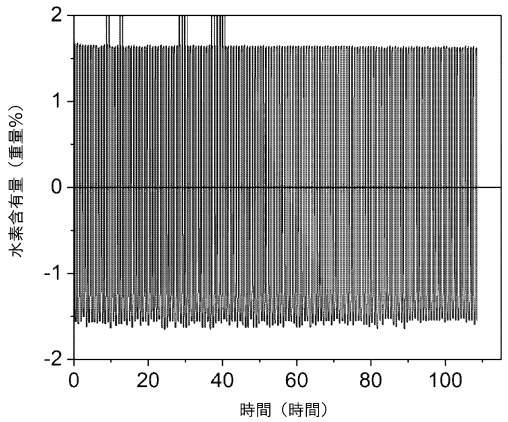


Figure 24

フロントページの続き

(51)国際特許分類
C22F 1/16 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)

FI
C22F 1/16 C
C22F 1/16 Z
C22F 1/00 641A
C22F 1/00 691B

弁理士 関根 宣夫
(74)代理人 100208225
弁理士 青木 修二郎
(74)代理人 100217179
弁理士 村上 智史
(72)発明者 コンドーフランソワ アギュイージンソウ
オーストラリア国，ニューサウスウェールズ ２０１７，ウォータールー，ダンクス ストリート １７／９－１５
(72)発明者 ウェイ リウ
オーストラリア国，ニューサウスウェールズ ２２１０，リバーウッド，ワシントン アベニュ ７，４０７

審査官 坂本 薫昭

(56)参考文献
特開平０２－０１０６５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０３０３７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２７７８２９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－００８３５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ ３／００
Ｃ２２Ｃ １／００，２２／００，３０／００，３０／０２
Ｃ２２Ｆ １／００，１／１６