



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 39 140 T2** 2008.06.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 892 451 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 39 140.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 304 739.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.06.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 4/38** (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

16027697 **17.06.1997** **JP**

25387297 **18.09.1997** **JP**

34443697 **28.11.1997** **JP**

299498 **09.01.1998** **JP**

6534998 **16.03.1998** **JP**

(73) Patentinhaber:

**Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa,
JP**

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITL, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Kohno, Tatsuoki, 1-1 Shibaura 1-chome Minato-ku
Tokyo 105, JP; Sakai, Isao, 1-1 Shibaura 1-chome
Minato-ku Tokyo 105, JP; Yamamoto, Masaaki, 1-1
Shibaura 1-chome Minato-ku Tokyo 105, JP;
Kanda, Motoya, 1-1 Shibaura 1-chome Minato-ku
Tokyo 105, JP; Yoshida, Hideki, 1-1 Shibaura
1-chome Minato-ku Tokyo 105, JP; Kawashima,
Fumiyuki, 1-1 Shibaura 1-chome Minato-ku Tokyo
105, JP; Sawa, Takao, 1-1 Shibaura 1-chome
Minato-ku Tokyo 105, JP; Inaba, Takamichi, 1-1
Shibaura 1-chome Minato-ku Tokyo 105, JP; Inada,
Shusuke, 1-1 Shibaura 1-chome Minato-ku Tokyo
105, JP; Hayashida, Hirotaka, 1-1 Shibaura
1-chome Minato-ku Tokyo 105, JP; Kitayama,
Hiroshi, 1-1 Shibaura 1-chome Minato-ku Tokyo
105, JP**

(54) Bezeichnung: **Wasserstoffabsorbierende Legierung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine wasserstoffabsorbierende Legierung und eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend die wasserstoffabsorbierende Legierung.

[0002] Es wurde erkannt, dass eine wasserstoffabsorbierende Legierung Wasserstoff als Energiequelle sicher und einfach speichern kann und ebenfalls als Energieaustauschermaterial oder Energielagermaterial nützlich ist. Deshalb wurden verschiedene Anwendungen einer wasserstoffabsorbierenden Legierung als neues funktionelles Rohmaterial vorgeschlagen. Zum Beispiel wurde vorgeschlagen, eine wasserstoffabsorbierende Legierung zur Lagerung und zum Transport von Wasserstoff, die Lagerung und den Transport von Wärme, die Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie, die Trennung und Reinigung von Wasserstoff, die Trennung von Wasserstoffisotopen, eine Batterie unter Verwendung von Wasserstoff als aktives Material, einen Katalysator in synthetischer Chemie und einen Temperatursensor zu verwenden.

[0003] Kürzlich hat eine Nickel-Wasserstoff-Sekundärbatterie, bei der eine wasserstoffabsorbierende Legierung verwendet wird, als negatives Elektrodenmaterial eine große Aufmerksamkeit als allgemein verwendbare Batterie der nächsten Generation erhalten, da die Batterie in vielerlei Hinsicht vorteilhaft ist, z. B. besitzt sie eine große Kapazität, hohen Widerstand gegen Überladung, zeigt eine große Lade/Entlade-Geschwindigkeit, ist frei an Umweltverschmutzung und austauschbar mit einer Nickel-Cadmium-Batterie. Folglich wurden bisher viele intensive Versuche zur Anwendung und tatsächlichen Verwendung der Nickel-Wasserstoff-Batterie durchgeführt.

[0004] Wie aus diesen Tatsachen offensichtlich, besitzt die wasserstoffabsorbierende Legierung viele Möglichkeiten für verschiedene Anwendungen angesichts ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, so dass die wasserstoffabsorbierende Legierung inzwischen als eines der wichtigen Rohmaterialien in Zukunftsindustrien angesehen wird.

[0005] Das Metall, das Wasserstoff absorbieren kann, kann in Form einer einzelnen Substanz sein, die exotherm mit Wasserstoff reagiert, d. h. ein Metallelement, das zusammen mit Wasserstoff eine stabile Verbindung bilden kann (z. B. Pd, Ti, Zr, V, Seltenerdelemente und Erdalkalielelemente); oder in Form einer Legierung, die ein oben genanntes Metall in Legierung mit anderen Arten von Metallen umfasst.

[0006] Einer der Vorteile des Legierens ist, dass die Bindungsstärke zwischen einem Metall und Wasserstoff geeignet geschwächt werden kann, so dass nicht nur die Absorptionsreaktion, aber auch die Desorptions-(Freisetzungs-)reaktion relativ einfach durchgeführt werden kann. Ein zweiter Vorteil des Legierens ist, dass die Absorption und Desorptionseigenschaften der Legierung, wie das Ausmaß des zur Reaktion benötigten Wasserstoffgasdrucks (Gleichgewichtsdruck; Plateaudruck), das Ausmaß der Gleichgewichtsregion (Plateauregion), der Übergang (Ebenheit) des Gleichgewichtsdrucks während des Wasserstoffabsorptionsverfahrens, usw. verbessert werden kann. Ein dritter Vorteil des Legierens ist die Verbesserung der chemischen und physikalischen Stabilität der Legierung.

[0007] Die Zusammensetzung einer üblichen wasserstoffabsorbierenden Legierung kann in folgende Typen klassifiziert werden:

- (1) Seltenerdelement-Typ (z. B. LaNi₅, MmNi₅, usw.);
- (2) Laves-Typ (z. B. ZrV₂, ZrMn₂, usw.);
- (3) Titan-Typ (z. B. TiNi, TiFe, usw.);
- (4) Magnesium-Typ (z. B. Mg₂Ni, MgNi₂, usw.); und
- (5) andere Typen (z. B. Cluster, usw.)

[0008] Unter diesen wird der durch obengenannten Typ (1) dargestellte Seltenerdelement-Typ wasserstoffabsorbierender Legierung derzeit als Elektrodenmaterial praktisch verwendet. Jedoch ist die Entladungskapazität einer Alkalibatterie, umfassend dieses Elektrodenmaterial, so hoch wie 80 oder mehr der theoretischen Kapazität, so dass jeder weitere Anstieg der Entladungskapazität schwierig würde.

[0009] Nebenbei gesagt, schließt die durch obengenannten Typ (1) dargestellte Seltenerdelement-Ni-basierende intermetallische Verbindung viele andere Verbindungen als eine AB₅-Typ-Verbindung ein (A = ein Metallelement, das mit Wasserstoff exotherm reagieren kann und B = eine andere Art von Metall). Zum Beispiel beschreibt Mat. Res. Bull. 11 (1976) 1241, dass eine intermetallische Verbindung, enthaltend eine größere Menge an Seltenerdelement, verglichen mit AB₅-Typ-Verbindung eine größere Menge an Wasserstoff in der Nähe normaler Temperatur, verglichen mit der AB₅-Typ-Verbindung, absorbieren kann. Es wurde auch berichtet, dass

eine auf einem Magnesium-Seltenerdelement-basierende Legierung, bei der es sich um eine Magnesium-substituierte Seltenerd-Nickelbasierende Legierung handelt, eine große Menge Wasserstoffgas absorbieren kann (Y. Ohsumi, "Soda and Chlorine", 34, 447 (1983)).

[0010] Es wird durch H. Oesterreicher et al. in J. Lee-Common Met, 73, 339 (1980) hervorgehoben, dass $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ -Typ-Legierungen z. B. unter den Legierungen mit solch einer Zusammensetzung mit dem Problem begleitet werden, dass die wasserstofffreisetzende Rate davon sehr niedrig ist, aufgrund der hohen Stabilität davon mit Wasserstoff.

[0011] Es gibt auch einen Bericht über eine PuNi_3 -Typ-wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Zusammensetzung von Mg_2LaNi_9 , der durch K. Kadir et al., wie beschrieben in einer Zusammenfassung des Vortrags in dem 120th Spring Meeting of Japan Metallic Society, S. 289. (1997), geliefert wurde.

[0012] Jedoch werden die auf Magnesium-Seltenerdelement-basierenden Legierungen mit den obengenannten Zusammensetzungen mit dem Problem begleitet, dass, obwohl die Menge an Wasserstoffabsorption in einer Gasphase groß ist, die diese Legierung umfassende Elektrode kaum in einem alkalischen Elektrolyten bei Normaltemperatur arbeitet.

[0013] JP-OS S/62-271348 offenbart eine wasserstoffabsorbierende Elektrode, umfassend eine wasserabsorbierende Legierung, dargestellt durch die allgemeine Formel $\text{Mm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c$, während JP-OS S/62-271349 eine wasserstoffabsorbierende Elektrode offenbart, die eine durch die allgemeine Formel $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c$ dargestellte wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst.

[0014] Jedoch besitzt eine Metalloxid-Wasserstoffsekundärbatterie, umfassend eine dieser wasserstoffabsorbierenden Elektroden, eine geringe Entladungskapazität und eine kurze Ladungs-/Entladungszyklus-Lebensdauer.

[0015] Ferner offenbart PCT-Veröffentlichung WO 97/03213 eine Wasserstoffabsorptionselektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Zusammensetzung, dargestellt durch die allgemeine Formel (i):

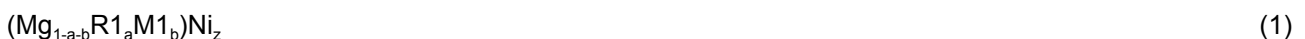
$(\text{R}_{1-x}\text{L}_x)(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)_z$, eine spezifische Antiphasengrenze und eine LaNi_5 -Kristallstruktur. Diese wasserstoffabsorbierende Legierung wird durch Tropfen einer Schmelze der Legierung, dargestellt durch allgemeine Formel (i), auf die Oberfläche einer Walze, unter Köhlen und Verfestigen der Schmelze unter den Kühlbedingungen: 50 bis 500°C bei Superkühlungstemperatur, und 1.000 bis 10.000°C/s Kühlrate, wodurch Blättchen mit einer Dicke von 0,1 bis 2,0 mm erhalten werden, die dann wärmebehandelt werden. Diese Veröffentlichung erwähnt auch, dass, falls die obengenannten Herstellungsbedingungen nicht eingehalten werden, die resultierende Legierung zwei Phasen aufweisen kann, d. h. eine LaNi_5 -Typ-Kristallphase und eine Ce_2Ni_7 -Typ-Kristallphase, und deshalb ist es unmöglich, eine aus der LaNi_5 -Typ-Kristallphase zusammengesetzte Legierung zu erhalten.

[0016] Eine Metalloxid-Wasserstoffsekundärbatterie, die eine negative Elektrode umfasst, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Zusammensetzung, dargestellt durch allgemeine Formel (i), eine spezifische Antiphasengrenze und eine LaNi_5 -Kristallstruktur, wird jedoch von dem Problem begleitet, dass nicht nur die Entladungskapazität aber auch der Lebenszyklus davon nicht befriedigend sind.

[0017] Entsprechend ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Problem zu überwinden, dass obengenannte Magnesium-Seltenerdelement-Typ-wasserstoffabsorbierende Legierung eine zu hohe Stabilität mit Wasserstoff besitzt, um Wasserstoff freizusetzen, und deshalb eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitzustellen, die eine Wasserstoffabsorptionselektrode mit einer großen Entladungskapazität leicht realisieren kann.

[0018] Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung einer Sekundärbatterie, die eine hohe Kapazität besitzt und hervorragenden Ladungs-/Entladungs-Lebenszyklus aufweist.

[0019] Deshalb wird erfindungsgemäß eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M1 mindestens

ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Ni); und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0020] Erfindungsgemäss wird ferner eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (2):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0021] Ferner wird erfindungsgemäss auch eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (3):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, den Elementen von M1 und Ni); und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0022] Ferner wird erfindungsgemäss eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (4):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0023] Ferner wird erfindungsgemäss ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (5):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,3$, $0,65 < (a + b) \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0024] Ferner wird erfindungsgemäss ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (6):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0025] Ferner wird erfindungsgemäss ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, her-

gestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (7):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti und Zr; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0026] Ferner wird erfindungsgemäß ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (8):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b \leq 0,5$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0027] Ferner wird erfindungsgemäß ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder ein pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (9):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; M3 ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$, $0,1 \leq x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0028] Ferner wird erfindungsgemäß ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, enthaltend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (10):



worin R2 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), der Gehalt an R2 ausmachendem Ce weniger als 20 Gew.-% ist und der Gehalt an La in R2 grösser als 70 Gew.-% ist; T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$.

[0029] Ferner wird erfindungsgemäß ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, enthaltend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (11):



worin R3 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M5 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$, $0 < y \leq 0,4$, $x + y \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$, der Gehalt an R3 ausmachendem Ce geringer als m Gew.-% ist, worin m durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:

$$m = 125y + 20 \quad (I)$$

worin y die Menge an Co in der oben genannten allgemeinen Formel (11) ist.

[0030] Ferner wird erfindungsgemäß ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, um-

fassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (12), worin die Legierung eine Hauptphase enthält mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) die folgende Formel (II) erfüllen, und die Legierung Defekte in der Hauptphasenebene besitzt, deren Anzahl nicht grösser als 20 pro 100 nm ist;



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdeelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0031] Ferner wird erfindungsgemäss ebenfalls eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (13), worin die Legierung enthält: mehr als 70 Vol.-% an Kristallkörnern mit Defekten in der Ebene mit einer Anzahl von nicht mehr als 20 pro 100 nm und eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) die folgende Formel (II) erfüllen:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdeelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0032] Ferner wird erfindungsgemäss eine wasserstoffabsorbierende Legierung bereitgestellt, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (14), worin die Legierung enthält: eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) die folgende Formel (II) erfüllen, nicht mehr als 20 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom CaCu_5 -Typ und nicht mehr als 10 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom MgCu_2 -Typ:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdeelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0033] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Ni); und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0034] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0035] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (3) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, den Elementen von M1 und Ni); und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0036] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0037] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (5) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,3$, $0,65 < (a + b) \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0038] Ferner wird erfindungsgemäss eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (6) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0039] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (7) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti und Zr; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0040] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (8) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0041] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (9) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; M3 ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b \leq 0,5$, $0,1 \leq x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0042] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (10):



worin R2 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), der Gehalt an R2 ausmachendem Ce weniger als 20 Gew.-% ist und der Gehalt an La in R2 grösser als 70 Gew.-% ist; T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 4$.

[0043] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (11):



worin R3 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich

Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M5 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$, $0 < y \leq 0,4$, $x + y \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$, der Gehalt an R3 ausmachendem Ce geringer als m Gew.-% ist, worin m durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:

$$m = 125y + 20 \quad (I)$$

worin y die Menge an Co in der oben genannten allgemeinen Formel (11) ist.

[0044] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (12), worin die Legierung eine Hauptphase enthält, mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) folgende Formel (II) erfüllen, und die Legierung Defekte in der Hauptphasenebene besitzt, deren Anzahl nicht grösser als 20 pro 100 nm ist:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0045] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (13), worin die Legierung enthält: mehr als 70 Vol.-% an Kristallkörnern mit Defekten in der Ebene mit einer Anzahl von nicht mehr als 20 pro 100 nm und eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) die folgende Formel (II) erfüllen:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0046] Ferner wird erfindungsgemäß eine Sekundärbatterie bereitgestellt, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (14), worin die Legierung enthält: eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) die folgende Formel (II) erfüllen, nicht mehr als 20 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom CaCu_5 -Typ und nicht mehr als 10 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom MgCu_2 -Typ:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (\text{II})$$

worin: $\delta - 0,2 \leq \delta \leq 5 + 0,2$.

[0047] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung werden durch eine Sekundärbatterie gemäß einem der Ansprüche 26 bis 39 bereitgestellt.

[0048] Diese Zusammenfassung der Erfindung beschreibt nicht notwendigerweise alle erforderlichen Eigenschaften, so dass die Erfindung auch eine Unterkombination dieser beschriebenen Eigenschaften sein kann.

[0049] Die Erfindung kann durch folgende detaillierte Beschreibung besser verstanden werden, wenn sie im Zusammenhang mit den begleitenden Zeichnungen genommen wird, worin:

[0050] **Fig. 1** ein Diagramm ist, das den Zusammenhang zwischen dem Ce-Gehalt und dem Co-Gehalt in R3 in einer erfindungsgemäßen wasserstoffabsorbierenden Legierung zeigt;

[0051] **Fig. 2** ein Teilquerschnitt einer perspektivischen Ansicht ist, die eine zylindrische Nickel-Wasserstoff-Sekundärbatterie zeigt, die eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen alkalischen Sekundärbatterie darstellt;

[0052] **Fig. 3** eine schematische Ansicht einer Temperaturrestarttyp-Wasserstoffabsorptions/-desorptions-Eigenschaften bestimmenden Apparatur ist, die in einem Beispiel der Erfindung angewendet werden kann; und

[0053] **Fig. 4** ein Mikrofotogramm ist, das ein Transmissionselektronenmikroskopbild der Hauptphase einer wasserstoffabsorbierenden Legierung gemäß einem erfindungsgemäßen Beispiel veranschaulicht.

[0054] Nachfolgend werden 14 Arten erfindungsgemäßer wasserstoffabsorbierender Legierungen detailliert wie folgt beschrieben.

(A) Erste wasserstoffabsorbierende Legierung

[0055] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen wasserstoffabsorbierenden Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren, oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock besitzt eine Zusammensetzung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Ni); und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0056] Um die Herstellungskosten einer wasserstoffabsorbierenden Legierung zu senken, sollte obengenanntes Element R1 vorzugsweise mindestens eine Art eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus La, Ce, Pr, Nd und Y sein. Unter diesen ist es bevorzugt, ein Mischmetall zu verwenden, das eine Mischung von Seltenerdelementen ist. Dieses Mischmetall sollte vorzugsweise eine Legierung sein, bei der der Gehalt an La, Ce, Pr und Nd 99 Gew.-% oder mehr ausmacht. Spezifische Beispiele solcher Mischmetalle sind ein Cereiches Mischmetall (Mm), enthaltend 50 Gew.-% oder mehr Ce und nicht mehr als 30 Gew.-% La, oder ein La-reiches Mischmetall (Lm), worin der Gehalt an La größer als der des zuvor genannten Mm ist.

[0057] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) ist wie folgt. Falls der Wert von (a) kleiner als 0,1 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffabsorptionsrate der Legierung zu erhalten. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität der Legierung zu verbessern, so dass die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften verschwinden können. Ein bevorzugter Bereich von (a) ist $0,35 \leq a \leq 0,8$.

[0058] Obengenanntes M1 kann sein: A1:1,5, Ta:1,5, V:1,6, Nb:1,6, Ga:1,6, In:1,7, Ge:1,8, Pb:1,8, Mo:1,8, Sn:1,8, Si:1,8, Re:1,9, Ag:1,9, B:2,0, C:2,5, P:2,1, Ir:2,2, Rh:2,2, Ru:2,2, Os:2,2, Pt:2,2, Au:2,4, Se:2,4 und S:2,5. Dieses M1 kann eines oder mehr als eine Art dieser Elemente sein. Der numerische Wert, der dem Sym-

bol ":" in jedem Element folgt, bedeutet die Elektronegativität eines Metalls, wenn der Pauling-Wert verwendet wird. Auf diese Weise ist die Elektronegativität von Mg 1,2, wenn der Pauling-Wert verwendet wird.

[0059] Es ist möglich, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung zu erhöhen, indem man M1 durch einen Anteil Mg durch obengenannte Menge ($0 \leq b \leq 0,9$) substituiert. Als Ergebnis dieser Substitution ist es möglich, die Arbeitsspannung der alkalischen Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend obengenannte Legierung, zu erhöhen, wobei die Entladungskapazität und die Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer der Batterie verbessert werden kann.

[0060] Ferner kann die Legierung mit solch einer Zusammensetzung die Wasserstoffabsorptions/Desorptionsrate verbessern, vermutlich aufgrund des folgenden Mechanismus. Es gibt nämlich einen Zusammenhang bei vielen Hydriden einfacher Metalle, dass, je größer der Unterschied der Elektronegativität zwischen einem Metall und Wasserstoff ist, desto größer die Bindungsstärke zwischen einem Metall und Wasserstoff ist. Wenn der Unterschied der Bindungsstärke zwischen der Legierung und Wasserstoff durch Substituieren eines anderen Elements für einen Anteil von Mg unter einem Gesichtspunkt der Elektronegativität untersucht wird, wird angenommen, dass, je größer der Unterschied der Elektronegativität zwischen einem Metall und Wasserstoff ist, desto größer die ionische Bindung zwischen dem Metall und Wasserstoff wird, wodurch die Bindung zwischen dem Metall und Wasserstoff verstärkt wird und der darin absorbierte Wasserstoff zunehmend stabilisiert wird.

[0061] Deshalb kann der Unterschied der Elektronegativität zwischen der wasserstoffabsorbierenden Legierung und Wasserstoff minimiert werden, wenn obengenanntes M1 aus den mit einer größeren Elektronegativität als Mg ausgewählt wird, und deshalb wird angenommen, dass der Wasserstoff im Kristallgitter der Legierung instabil gemacht wird, was in einer Verbesserung der Wasserstoffabsorption/-desorptions-Eigenschaft der wasserstoffabsorbierenden Legierung resultiert.

[0062] Insbesondere, wenn Al oder Ag oder beide als M1 angewendet werden, kann das Kristallgitter der wasserstoffabsorbierenden Legierung expandiert werden, wodurch die Wasserstoffabsorptions-/desorptions-Eigenschaft der wasserstoffabsorbierenden Legierung verbessert werden.

[0063] Ferner, wenn der Wert von "b" 0,9 übersteigt, kann die Kristallstruktur der wasserstoffabsorbierenden Legierung deutlich verändert werden, wodurch die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften verschlechtert werden. Ebenfalls würde die wasserstoffabsorbierende Legierung dieser Zusammensetzung hinsichtlich der katalytischen Aktivität zum Zeitpunkt der Wasserstoffabsorption stark verschlechtert werden. Ein bevorzugter Bereich von "b" ist $0,1 \leq b \leq 0,8$.

[0064] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) geringer als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Andererseits, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, würden die Wasserstoffstellen in der Legierung vermindert werden, wodurch möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption vermindert würde. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0065] Diese erste wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung beinhalten, solange der Gehalt solch eines Elements sich im Bereich befindet, der nicht die Eigenschaften der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht größer als jeweils 1 Gew.-% ist.

[0066] Diese erste wasserstoffabsorbierende Legierung kann durch Gieß- oder Sinterverfahren, wie nachstehend erläutert, hergestellt werden.

Gießverfahren

(a) Jedes Element wurde eingewogen, um eine vorherbestimmte Mischung zu erhalten, die dann z. B. mit einem Induktionsofen in einer Argonatmosphäre geschmolzen wurde und in eine Form gegossen wurde, um einen Legierungsblock mit einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten.

(b) Mutterlegierungen, wie eine RNi_5 -Typ-Legierung, eine R_2Ni_7 -Typ-Legierung, eine RNi_3 -Typ-Legierung, eine Mg_2Ni -Typ-Legierung wurden mit einem Induktionsofen hergestellt. Dann wurde jede Mutterlegierung zum Erhalt einer vorbestimmten Mischung eingewogen und dann mit einem Induktionsofen geschmolzen, und die resultierende Schmelze wurde in eine Form gegossen, um einen Legierungsblock mit einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten.

Sinterverfahren

(a) Jedes Element wurde zum Erhalt einer vorherbestimmten Mischung eingewogen, die dann z. B. in einer Argonatmosphäre gesintert wurde, das resultierende gesinterte Produkt anschließend bei etwa dem Schmelzpunkt davon wärmebehandelt wurde, zum Erhalt eines Legierungsblocks mit der gewünschten Zusammensetzung.

(b) Mutterlegierungen mit einem relativ hohen Schmelzpunkt, wie eine RNi_5 -Typ-Legierung, eine R_2Ni_7 -Typ-Legierung, eine RNi_3 -Typ-Legierung, eine RNi_2 -Typ-Legierung und eine RNi -Typ-Legierung wurden mit einem Induktionsofen hergestellt. Gleichzeitig wurde eine andere Art Mutterlegierung, wie eine Mg_2Ni -Typ-Legierung und eine $MgNi_2$ -Typ-Legierung, mit einem Induktionsofen hergestellt. Dann wurde jedes Pulver der Mutterlegierung eingewogen und vermischt zum Erhalt einer vorherbestimmten Zusammensetzung, die dann bei etwa dem Schmelzpunkt davon wärmebehandelt wurde, zum Erhalt eines Legierungsblocks mit der gewünschten Zusammensetzung.

[0067] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann vorzugsweise im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis weniger als den Schmelzpunkt davon für eine Zeitdauer im Bereich von 0,1 bis 500 Stunden wärmebehandelt. Es ist möglich, die Verzerrung im Gitter der Legierung durch diese Wärmebehandlung zu vermindern, so dass man die Wasserstoffabsorption-/desorptions-Eigenschaften, wie die Wasserabsorptions-/desorptionsrate der Legierung, verbessern kann. Die Wärmebehandlungstemperatur sollte vorzugsweise im Bereich von 750 bis 1.050°C , bevorzugter im Bereich von 800 bis 1.000°C , sein. Ferner sollte die Wärmebehandlungsdauer vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 100 Stunden, bevorzugter im Bereich von 1 bis 20 Stunden sein.

(B) Zweite wasserstoffabsorbierende Legierung

[0068] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (2):



worin R_1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M_2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; und a , x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0069] Spezifische Beispiele des Elements R_1 können die gleichen wie mit Bezugnahme auf die obengenannte erste Legierung erläuterten sein.

[0070] Der Grund zur Limitierung des Bereichs von (a) ist wie folgt: Falls der Wert von (a) kleiner als 0,1 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität der Legierung zu verbessern, so dass die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften verschwinden können. Ein bevorzugter Bereich von (a) ist $0,65 \leq a \leq 0,80$.

[0071] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung durch Substituieren von M_2 für einen Teil von Ni durch obengenannte Menge ($0 < x \leq 0,9$) zu verbessern. Dies kann auf der Tatsache basieren, dass M_2 ein Element ist, das nicht mit Wasserstoff thermisch reagieren kann, d. h. ein Element, das nur schwer spontan ein Hydrid bilden kann, so dass Wasserstoffabsorption und -desorption der wasserstoffabsorbierenden Legierung durch Zugabe von M_2 erleichtert werden kann.

[0072] Ferner erlaubt es eine alkalische Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft davon deutlich zu verbessern. Es ist bevorzugt, dass dieses M_2 Co oder Mn, oder sowohl Co und Mn ist.

[0073] Ferner, wenn der Wert von "x" 0,9 übersteigt, kann sich die Kristallstruktur der wasserstoffabsorbierenden Legierung deutlich verändern, wodurch die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften sich verschlechtern. Ein bevorzugter Bereich von "x" ist $0,1 \leq x \leq 0,8$.

[0074] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Wenn der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legie-

rung minimiert wird. Andererseits, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, würden die Wasserstoffstellen in der Legierung vermindert werden, wodurch möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption verringert wird. Ein bevorzugter Bereich des Gehalts an (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0075] Diese zweite wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0076] Diese zweite wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0077] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(C) Dritte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0078] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (3):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, den Elementen von M1 und Ni); und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0079] Spezifische Beispiele des Elements R1 können die gleichen wie mit Bezugnahme auf die obengenannte erste Legierung erläuterten sein.

[0080] Der Grund zur Limitierung des Bereichs von (a) ist wie folgt:
Falls der Wert von (a) kleiner als 0,1 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffabsorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die wiederaufladbare •Wasserstoffspeicherkapazität der Legierung zu verbessern, so dass die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften verschwinden können. Ein bevorzugter Bereich von (a) ist $0,35 \leq a \leq 0,8$.

[0081] Hinsichtlich Element M1 dieser Legierung können die gleichen Elemente wie mit Bezug auf obengenannte Legierung verwendet werden. Insbesondere ist es bevorzugt, Al oder Ag oder beide als M1 zu verwenden. Da eine wasserstoffabsorbierende Legierung, die solch ein M1 enthält, das Kristallgitter der wasserstoffabsorbierenden Legierung expandieren kann, wird dadurch die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft weiter verbessern.

[0082] Es ist möglich, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung durch Limitieren des Bereichs von (b) auf den obengenannten Bereich zu erhöhen. Als Ergebnis ist möglich, die Arbeitsspannung der alkalischen Sekundärbatterie, umfassend eine Negativelektrode enthaltende obengenannte Legierung, zu erhöhen, wobei die Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer der Batterie verbessert werden können.

[0083] Ferner, wenn der Wert von "b" 0,9 übersteigt, kann die Kristallstruktur der wasserstoffabsorbierenden Legierung deutlich verändert werden, wodurch die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften verschlechtert werden. Ein bevorzugter Bereich von "b" ist $0,1 \leq b \leq 0,8$.

[0084] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung durch Substituieren von M2 für einen Teil von Ni durch obengenannte Menge ($0 < x \leq 0,9$) zu verbessern. Ferner erlaubt es eine alkalische Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft davon deutlich zu verbessern.

[0085] Ferner, wenn der Wert von "x" 0,9 übersteigt, kann sich die Kristallstruktur der wasserstoffabsorbieren-

den Legierung deutlich verändern, wodurch die der Mg-basierenden Legierung inhärenten Eigenschaften sich verschlechtern. Es ist bevorzugt, dass dieses M2 Co oder Mn, oder sowohl Co und Mn ist. Ein bevorzugter Bereich von "x" ist $0,1 \leq x \leq 0,8$.

[0086] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Wenn der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Andererseits, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, würde die Wasserstoffstelle in der Legierung vermindert werden, wodurch möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption verringert wird. Ein bevorzugter Bereich des Gehalts an (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

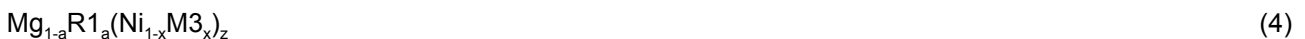
[0087] Diese dritte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0088] Diese dritte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0089] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(D) Vierte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0090] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (4):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ bzw. $3 \leq z \leq 3,8$.

[0091] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (4) können die gleichen wie mit Bezug auf oben genannte erste Legierung erläutert sein.

[0092] Der Grund zum Limitieren des Bereichs "a" ist wie folgt. Falls der Wert von "a" kleiner als 0,65 ist, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so die Menge an Wasserabsorption vermindert werden kann. Andererseits, wenn der Wert von "a" 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaft der Legierung zu verbessern.

[0093] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung zu verbessern, durch Auswählen mindestens eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B, als Element M3 in allgemeiner Formel (4). Dies kann von der Tatsache herrühren, dass M3 ein Element ist, das nicht mit Wasserstoff thermisch reagieren kann, d. h. ein Element, das kaum spontan ein Hydrid bilden kann, so dass die Wasserstoffabsorption und -desorption der wasserstoffabsorbierenden Legierung durch Substituieren von M3 für einen Teil von Ni erreicht werden kann. Ferner ermöglicht es bei einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft davon, bemerkenswert zu verbessern.

[0094] Wenn der Wert von (x) 0,6 übersteigt, würde die Entladungskapazität einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0095] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Wenn der Wert von (z) nicht kleiner als 3 gemacht wird, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorption-/desorptionsrate der Legierung, genügend verbessert werden, wodurch es möglich wird, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie zu realisieren, die

verbesserte Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungszyklus-Eigenschaft zeigt. Jedoch würden die Wasserstoffstellen in der Legierung vermindert werden, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, was möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption vermindern würde. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0096] Diese vierte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0097] Diese vierte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0098] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(E) Fünfte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0099] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (5):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,3$, $0,65 < (a + b) \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0100] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (5) können die gleichen wie mit Bezugnahme auf die obengenannte erste Legierung erläuterten sein.

[0101] Der Grund zur Limitierung des Bereichs von "a" ist wie folgt: Falls der Wert von "a" kleiner als 0,1 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaft der Legierung zu verbessern.

[0102] Es ist möglich, die Eigenschaft der Legierung wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate zu verbessern, ohne die Wasserstoffabsorptionsmenge der Legierung stark zu vermindern, durch Auswählen mindestens einer Art von Element aus der Gruppe, bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf als T1. Gleichzeitig kann die Pulverisierung der Legierung, resultierend aus der Absorption und Desorption von Wasserstoff unterdrückt werden.

[0103] Wenn der Wert von (b) 0,3 übersteigt, können die obengenannten Effekte, d. h. die Verbesserung der Desorptionseigenschaft und die Unterdrückung der Pulverisierung nicht realisiert werden, wodurch die Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer der Sekundärbatterie verschlechtert werden. Es gibt eine Tendenz, dass, je kleiner der Wert von (b) ist, desto länger die Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer wäre. Um ein längere Lebensdauer sicherzustellen, sollte der Wert von (b) vorzugsweise 0,2 oder weniger sein.

[0104] Der Grund zum Limitieren des gesamten (a + b) von (a) und (b) auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls das gesamte (a + b) nicht mehr als 0,65 ist, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an Wasserstoffabsorption sich vermindern kann. Andererseits, wenn das gesamte (a + b) 0,8 übersteigt, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaft der Legierung zu verbessern.

[0105] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung, durch Auswählen mindestens einer Art eines Elements aus der Gruppe, bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B, als Element M3 zu verbessern. Dies kann seinen Grund darin haben, dass M3 ein Element ist, das mit Wasserstoff nicht thermisch reagieren kann, d. h. ein Element, das kaum spontan ein Hydrid erzeugen kann, so dass die Wasserstoffabsorption und -desorption der

wasserstoffabsorbierenden Legierung durch Substituieren von M3 für einen Teil von Ni erleichtert werden kann. Ferner erlaubt es bei einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend die Legierung, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft davon bemerkenswert zu verbessern.

[0106] Wenn der Wert von (x) 0,6 übersteigt, würde die Entladungskapazität einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0107] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Wenn der Wert von (z) kleiner als 3 gemacht wird, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung genügend verbessert werden, wodurch es möglich wird, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie mit verbesserter Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft zu realisieren. Falls der Wert von (z) jedoch 3,8 übersteigt, würden die Wasserstoffstellen in der Legierung vermindert werden, wodurch möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption sich vermindert. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0108] Diese fünfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0109] Diese fünfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0110] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(F) Sechste wasserstoffabsorbierende Legierung

[0111] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (6):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0112] Spezifische Beispiele des Elements R1 der allgemeinen Formel (6) können die gleichen wie mit Bezugnahme auf die obengenannte erste Legierung erläuterten sein.

[0113] Der Grund zur Limitierung des Bereichs von (a) ist wie folgt: Falls der Wert von (a) kleiner als 0,2 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,35 übersteigt, kann die Kristallstruktur der Legierung verändert werden, so dass die Menge der Wasserstoffabsorption vermindert werden kann.

[0114] Wenn die Menge an Co auf den obengenannten Bereich limitiert ist, kann die Reversibilität der Wasserabsorption/-desorption verbessert werden, wodurch die Ladungs/Entladungszykluseigenschaft einer Sekundärbatterie deutlich verbessert wird. Ferner besitzt diese Legierung eine geringe Plateausteigung, und kann man außerdem die Hysterese minimieren und die statische Wasserstoffabsorptionseigenschaft davon verbessern. Falls die Menge von Co (x) jedoch mehr als 0,5 ist, kann das zu einer Verminderung der Menge an Wasserstoffabsorption führen, und gleichzeitig würde die Oxidations- und Reduktionsreaktion von Co ausgelöst, falls eine Sekundärbatterie unter Verwendung einer negativen Elektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt würde, was es schwierig macht, eine große Entladungskapazität zu erwarten. Ein bevorzugter Bereich der Menge an Co (x) ist $0,03 \leq x \leq 0,35$.

[0115] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate durch Auswählen mindestens einer Art von Element aus der Gruppe, bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B als M4. Dies kann daher rühren, dass die Diffusion von in die Legierung penetriertem Wasserstoff sowie die Absorption/Desorption von Wasserstoff durch Substituieren von M4 für einen Anteil von Ni erleichtert werden kann. Ferner ist es möglich, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft der Batterie stark zu verbessern, wenn eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie unter Verwendung einer negativen Elektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird.

[0116] Falls der Wert von (y) größer als 0,2 ist, wird dies zu einer Verschlechterung der Entladungskapazität in einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie führen, die unter Verwendung einer negativen Elektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird. Ein bevorzugter Bereich von (y) ist $0,01 \leq y \leq 0,15$.

[0117] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Wenn der Wert von (z) nicht kleiner als 3 gemacht wird, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorption-/desorptionsrate der Legierung, genügend verbessert werden, wodurch es möglich wird, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie zu realisieren, die verbesserte Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungszyklus-Eigenschaft zeigt. Jedoch würde die Wasserstoffstelle in der Legierung vermindert werden, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, was möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption vermindern würde. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

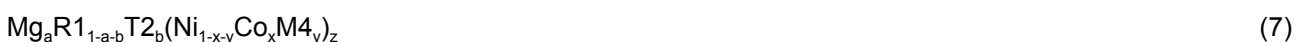
[0118] Diese sechste wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0119] Diese sechste wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0120] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(G) Siebte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0121] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (7):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti und Zr; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0122] Spezifische Beispiele des Elements R1 der allgemeinen Formel (7) können die gleichen, wie mit Bezug auf obengenannte erste Legierung erläutert, sein.

[0123] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) ist wie folgt. Falls der Wert von (a) kleiner als 0,2 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften der Legierung zu verbessern. Andererseits, falls der Wert von (a) 0,35 übersteigt, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an Wasserstoffabsorption vermindert werden kann.

[0124] Es ist möglich, die Eigenschaften der Legierung wie die Wasserdesorptionsrate zu verbessern, ohne die Wasserstoffabsorptionsmenge der Legierung stark zu vermindern durch Einschränken des Bereichs von (b), und gleichzeitig kann die Pulverisierung der Legierung, resultierend aus der Absorption/Desorption von Wasserstoff unterdrückt werden.

[0125] Wenn der Wert von (b) 0,3 übersteigt, können die obengenannten Effekte, d. h. die Verbesserung der Desorptionseigenschaft und die Unterdrückung der Pulverisierung nicht realisiert werden, wodurch die Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer der Sekundärbatterie verschlechtert werden. Es gibt eine Tendenz, dass, je kleiner der Wert von (b) ist, desto länger die Ladungs-/Entladungszyklus-Lebensdauer sein würde. Um eine lange Lebensdauer sicherzustellen, sollte der Wert von (b) vorzugsweise 0,2 oder weniger sein.

[0126] Wenn die Menge an Co auf den obengenannten Bereich limitiert ist, kann die Reversibilität der Wasserabsorption/-desorption verbessert werden, wodurch die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft einer Sekundärbatterie deutlich verbessert werden. Ferner besitzt diese Legierung eine geringe Plateauabsteigung, und kann außerdem die Hysterese minimieren und die statische Wasserstoffabsorptionseigenschaft davon verbessern. Falls die Menge von Co (x) jedoch mehr als 0,5 ist, kann das zu einer Verminderung der Menge an Wasserstoffabsorption führen, und gleichzeitig würde die Oxidations- und Reduktionsreaktion von Co ausgelöst, falls eine Sekundärbatterie unter Verwendung einer negativen Elektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt würde, was es schwierig macht, eine große Entladungskapazität zu erwarten. Ein bevorzugter Bereich der Menge an Co (x) ist $0,03 \leq x \leq 0,35$.

[0127] Es ist möglich; die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate durch Limitieren des Bereichs von (y) zu verbessern. Dies kann daher rühren, dass die Diffusion von in die Legierung penetriertem Wasserstoff sowie die Absorption/Desorption von Wasserstoff durch Substituieren von M4 für einen Teil von Ni erleichtert werden kann. Ferner ist es möglich, wenn eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie unter Verwendung einer Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird, die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaften der Batterie deutlich zu verbessern.

[0128] Falls der Wert von (y) größer als 0,2 ist, wird dies zu einer Verschlechterung der Entladungskapazität in einer Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie führen, die unter Verwendung einer Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird. Ein bevorzugter Bereich von (y) ist $0,1 \leq y \leq 0,15$.

[0129] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3,0 ist, wird der Wasserstoff in der Legierung stark stabilisiert, wodurch die Desorption von Wasserstoff aus der Legierung minimiert wird. Wenn der Wert von (z) nicht kleiner als 3 gemacht wird, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung, genügend verbessert werden, wodurch es möglich wird, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie zu realisieren, die verbesserte Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungszyklus-Eigenschaft zeigt. Jedoch würde die Wasserstoffstelle in der Legierung vermindert werden, wenn der Wert von (z) 3,8 übersteigt, was möglicherweise die Menge an Wasserstoffabsorption vermindern würde. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0130] Diese siebte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0131] Diese siebte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0132] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(H) Achte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0133] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (8):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0134] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (8) können die gleichen, wie mit Bezug auf obengenannte erste Legierung erläutert, sein.

[0135] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) ist wie folgt: Falls der Wert von (a) kleiner als 0,2 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaft der Legierung zu verbessern. Andererseits, wenn der Wert von (a) 0,35 übersteigt, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an Wasserstoffabsorption vermindert werden kann.

[0136] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (b) ist wie folgt. Falls der Wert von (b) kleiner als 0,01 ist, kann es schwierig werden, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung und die Arbeitsspannung der Sekundärbatterie zu erhöhen. Obwohl es möglich ist, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung durch Erhöhen des Werts von (b) zu erhöhen, kann sich die Menge an Wasserstoffabsorption vermindern, falls der Wert von (b) 0,5 oder größer wird.

[0137] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (z) ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3 ist, wird der Wasserstoff, der adsorbiert ist, sehr stabil, wodurch es schwierig wird, den Wasserstoff zu desorbieren. Deshalb würde eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, in ihrer Entladungskapazität verschlechtert werden. Andererseits, falls der Wert von (z) 3,8 übersteigt, könnte die Stelle, die Wasserstoff erlaubt, darin einzutreten, in der wasserstoffabsorbierenden Legierung vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist deshalb $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0138] Diese Legierung sollte deshalb vorzugsweise eine geringere Vickers-Härte (Hv) von 700 (kgf/mm²) besitzen. Falls die Vickers-Härte (Hv) der Legierung 700 oder mehr ist, würde sich die Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer einer Sekundärbatterie, umfassend eine Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, stark verschlechtern. Dies kann daher rühren, dass, falls die Vickers-Härte (Hv) eine wasserstoffabsorbierende Legierung 700 oder mehr ist, die Bruchzähigkeit (K_{IC}) davon kleiner wird, wodurch sie brüchig wird, wodurch das Brechen der Legierung durch die Absorption und Desorption von Wasserstoff beschleunigt wird, und deshalb würde die Stromsammelnde Effizienz der negativen Elektrode verschlechtert werden. Deshalb ist ein bevorzugter Bereich der Vickers-Härte (Hv) der Legierung kleiner als 650 (kgf/mm²), bevorzugter kleiner als 600 (kgf/mm²).

[0139] Diese achte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als 1 Gew.-% sein sollte.

[0140] Diese achte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0141] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(I) Neunte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0142] Diese wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder enthält ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks. Der Legierungsblock hat eine Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (9):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; M3 ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$, $0,1 \leq x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

[0143] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (9) können die gleichen, wie mit Bezug auf obengenannte erste Legierung erläutert, sein.

[0144] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) ist wie folgt: Falls der Wert von (a) kleiner als 0,2 ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaft der Legierung zu verbessern. Andererseits,

wenn der Wert von (a) 0,35 übersteigt, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an Wasserstoffabsorption vermindert werden kann.

[0145] Der Grund des Limitierens des Werts (b) in dieser Legierung auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (b) kleiner als 0,01 ist, kann es schwierig werden, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung und die Arbeitsspannung der Sekundärbatterie zu erhöhen. Obwohl es möglich ist, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung durch Erhöhen des Werts von (b) zu erhöhen, kann sich die Menge an Wasserstoffabsorption vermindern, falls der Wert von (b) 0,5 oder größer wird.

[0146] Wenn der Wert von (x) in der Legierung auf den obengenannten Bereich begrenzt ist, kann die Absorption/Desorption von Wasserstoff erleichtert werden, was es ermöglicht, die Entladungskapazität der Sekundärbatterie zu verbessern. Gleichzeitig würde der Korrosionswiderstand der Legierung verbessert werden, wodurch die Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer davon verbessert würde. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,1 \leq x \leq 0,5$.

[0147] Der Grund zum Limitieren des Werts (z) in der Legierung auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3 ist, wird der Wasserstoff, der adsorbiert ist, sehr stabil, wodurch es schwierig wird, den Wasserstoff zu desorbieren. Deshalb würde eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, in ihrer Entladungskapazität verschlechtert werden. Andererseits, falls der Wert von (z) 3,8 übersteigt, könnte die Stelle, die Wasserstoff erlaubt, darin einzutreten, in der wasserstoffabsorbierenden Legierung vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist deshalb $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0148] Diese Legierung sollte wünschenswerterweise eine Vickers-Härte (Hv) von weniger als 700 (kgf/mm²) aus den gleichen Gründen wie mit Bezug auf obengenannte achte Legierung erläutert besitzen. Deshalb ist ein bevorzugter Bereich der Vickers-Härte (Hv) der Legierung weniger als 650 (kgf/mm²), bevorzugter weniger als 600 (kgf/mm²).

[0149] Diese neunte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0150] Diese neunte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gieß- oder Sinterverfahren, wie oben erläutert, hergestellt werden.

[0151] Der so erhaltene Legierungsblock wird dann auf die gleiche Weise, wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert, wärmebehandelt.

(K) Zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0152] Diese zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung enthält eine Legierung mit einer Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (10):



worin R2 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), der Gehalt an R2 ausmachendem Ce weniger als 20 Gew.-% ist und der Gehalt an La in R2 grösser als 70 Gew.-% ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$.

[0153] Der Grund zum Limitieren des Werts von (a) auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (a) grösser als 0,5 ist, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an der Wasserstoffabsorption vermindert werden kann. Deshalb würde die Entladungskapazität einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend diese Legierung, sich verschlechtern. Ein bevorzugter Bereich von (a) ist $0,1 \leq a \leq 0,4$, am bevorzugtesten im Bereich von $0,2 \leq a \leq 0,35$.

[0154] Der Korrosionswiderstand der Legierung kann durch Einschluss von Ce in der Legierung verbessert werden. Falls der Gehalt von Ce in R2 20 Gew.-% oder mehr ist, kann sich die Hochtemperatureigenschaft der

Legierung aufgrund der Gegenwart einer großen Anzahl von Phasen mit einer unterschiedlichen Kristallstruktur zur gewünschten Kristallstruktur verschlechtern. Ferner kann sich eine Sekundärbatterie, umfassend eine Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, in ihrer Ladungs-/Entladungseigenschaften unter einer Hochtemperaturumgebung verschlechtern. Es gibt eine Tendenz, dass die Hochtemperatureigenschaft der Legierung und der Ladungs-/Entladungseigenschaft der Sekundärbatterie unter Hochtemperaturbedingungen durch Vermindern des Gehalts von Ce in R2 verbessert werden kann. Ein bevorzugter Bereich des Ce-Gehalt in R2 ist weniger als 18 Gew.-%, am bevorzugtesten kleiner als 16 Gew.-%.

[0155] Es ist bevorzugt, dass obengenanntes R2 La enthält. Jedoch, falls R2 ausschließlich aus La besteht, kann sich der Korrosionswiderstand der Legierung verschlechtern, wodurch die Ladungs-/Entladungs-Lebensdauer der Sekundärbatterie vermindert wird, obwohl die Entladungskapazität der Sekundärbatterie verbessert werden kann. Vorzugsweise sollte der Gehalt von La in R2 größer als 70 Gew.-% sein. Wenn der Gehalt von La in obengenanntem Bereich in einem R2, bei dem der Gehalt an Ce weniger als 20 Gew.-% ist, kontrolliert wird, kann die Entladungskapazität der Batterie verbessert werden, ohne den Korrosionswiderstand der wasserstoffabsorbierenden Legierung zu verschlechtern.

[0156] Es ist zum Vermindern der Herstellungskosten einer wasserstoffabsorbierenden Legierung und der wasserstoffabsorbierenden Elektrode vorteilhaft, wenn R2 durch La, Ce, Pr und Nd zusammengesetzt ist.

[0157] Das T1 hat die Funktion, das Fortschreiten der Pulverisierung der wasserstoffabsorbierenden Legierung zu unterdrücken, ohne die Ladungskapazität der Sekundärbatterie extrem zu vermindern. Vorzugsweise sollte T1 Ca und Zr sein.

[0158] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (b) ist wie folgt. Falls der Wert von (b) größer als 0,3 ist, kann die Entladungskapazität der Sekundärbatterie vermindert werden und gleichzeitig kann die Unterdrückungswirkung der Pulverisierung geschwächt werden. Ein bevorzugter Bereich von (b) ist $0 \leq b \leq 0,2$, am bevorzugtesten $0 \leq b \leq 0,1$.

[0159] Obwohl M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, aus Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sri, Cu, Si und B, ist es bevorzugt, dass M3 aus Mn, Co und Al ausgewählt ist. Wenn der Wert von (x) auf den obengenannten Bereich limitiert ist, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der wasserstoffabsorbierenden Legierung verbessert werden, und gleichzeitig kann die Entladungskapazität der Batterie verbessert werden, da die Absorption/Desorption von Wasserstoff erleichtert werden kann. Außerdem kann aufgrund der Verbesserung des Korrosionswiderstands der wasserstoffabsorbierenden Legierung die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft der Batterie verbessert werden. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,6$, am bevorzugtesten $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0160] Der Grund zum Limitieren des Werts von (z) in der Legierung auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (z) kleiner als 3 ist, wird Wasserstoff, der adsorbiert wurde, sehr stabil, was es schwierig macht, Wasserstoff zu desorbieren. Deshalb würde sich die Entladungskapazität einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, verschlechtern. Andererseits, falls der Wert von (z) größer als 4 ist, würde die den Eintritt von Wasserstoff in die wasserstoffabsorbierende Legierung erlaubende Stelle vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist deshalb im Bereich von $3,0 \leq z \leq 3,8$, am bevorzugtesten $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0161] Diese zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element, wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt eines solchen Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht größer als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0162] Diese zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gießverfahren, einem Sinterverfahren, einem Schmelz-Quench-Verfahren, wie einem Einzelwalzverfahren oder einem Doppelwalzverfahren, einem Ultra-Quench-Verfahren, wie einem Gasatomisierungsverfahren, hergestellt werden. Die so erhaltene Legierung wird dann vorzugsweise auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf die obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert wärmebehandelt.

[0163] Der Grund, dass eine Sekundärbatterie erhalten wird, mit einer hervorragenden Ladungs-/Entladungseigenschaft, selbst wenn diese zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung mit obengenanntem Schmelz-Quench-Verfahren oder Ultra-Quench-Verfahren hergestellt wird, kann vermutlich der Tatsache zugeschrieben werden, dass die zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung, die durch obengenanntes

Schmelz-Quench-Verfahren oder Ultra-Quench-Verfahren hergestellt wird, einen minimalen Ebenendefekt aufweist.

(L) Elfte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0164] Diese elfte wasserstoffabsorbierende Legierung enthält eine Legierung mit einer Zusammensetzung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (11):



worin R3 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M5 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$, $0 < y \leq 0,4$, $x + y \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$, der Gehalt an R3 ausmachendem Ce geringer als m Gew.-% ist, worin m durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:

$$m = 125y + 20 \quad (I)$$

worin y die Menge an Co in der oben genannten allgemeinen Formel (11) ist.

[0165] Der Grund zum Limitieren des Werts von (a) in dieser Legierung auf obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (a) größer als 0,5 ist, kann sich die Kristallstruktur der Legierung verändern, so dass die Menge an Wasserstoffabsorption vermindert werden kann. Deshalb würde sich die Entladungskapazität einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, verschlechtern. Ein bevorzugter Bereich von (a) ist $0,1 \leq a \leq 0,4$, am bevorzugtesten im Bereich von $0,2 \leq a \leq 0,35$.

[0166] Der Grund zum Limitieren des Gehalts von Ce in R3 auf den Bereich, wie oben durch die Formel (I) definiert, ist wie folgt: Diese Formel (I) wurde durch die Erfinder geschaffen. Es wurde durch die Erfinder nach wiederholten Experimenten gefunden, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Co-Gehalt und dem Ce-Gehalt in der wasserstoffabsorbierenden Legierung gibt. Insbesondere kann der Korrosionswiderstand der wasserstoffabsorbierenden Legierung (insbesondere der Legierung, enthaltend La) durch Einschluss von Ce in die Legierung verbessert werden. Falls der Gehalt von Ce in R3 erhöht wird, wird jedoch eine Phase mit einer anderen Kristallstruktur als die gewünschte Kristallstruktur erhöht. Wenn Co zu dieser Legierung gegeben wird, kann jedoch die Erzeugung einer Phase mit einer anderen Kristallstruktur als die gewünschte Kristallstruktur unterdrückt werden. Entsprechend ist es möglich, durch den Ce-Gehalt in R3 in Übereinstimmung mit dem Co-Gehalt in der Legierung geeignet zu verändern, eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einem verbesserten Korrosionswiderstand zu erhalten, während eine bevorzugte Kristallstruktur erhalten wird. Genauer, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, wenn der Ce-Gehalt in R3 gleich oder größer als der Wert, berechnet aus obengenannter Formel (I): $m = 125y + 20$, gemacht wird, würde die Kristallstruktur der wasserstoffabsorbierenden Legierung sich von der gewünschten Kristallstruktur unterscheiden, so dass sich die Hochtemperatureigenschaft der Legierung sowie die Ladungs-/Entladungseigenschaften der Sekundärbatterie in einer Hochtemperaturumgebung verschlechtern würden.

[0167] Wenn der Ce-Gehalt in R3 jedoch kleiner als der Wert, berechnet aus obengenannter Formel (I), wie durch diese Erfindung vorgeschlagen, gemacht wird, ist es möglich, eine bevorzugte Kristallstruktur der wasserstoffabsorbierenden Legierung zu erhalten, und insbesondere die Hochtemperatureigenschaft der Legierung sowie die Ladungs-/Entladungseigenschaft der Sekundärbatterie in einer Hochtemperaturumgebung zu verbessern.

[0168] Es ist bevorzugt, dass obengenannte R3 ferner La enthält. Es ist bevorzugt, um die Herstellungskosten einer wasserstoffabsorbierenden Legierung und der wasserstoffabsorbierenden Elektrode zu vermindern, dass R3 aus La, Ce, Pr und Nd zusammengesetzt ist.

[0169] Die Funktion von T1 ist, das Fortschreiten der Pulverisierung der wasserstoffabsorbierenden Legierung zu unterdrücken, ohne die Entladungskapazität der Sekundärbatterie stark zu vermindern. Vorzugsweise sollte T1 aus Ca und Zr zusammengesetzt sein.

[0170] Der Grund zum Limitieren des Werts von (b) auf den obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert von (b) größer als 0,3 ist, kann sich die Entladungskapazität der Sekundärbatterie vermindern und gleich-

zeitig kann die Unterdrückungswirkung der Pulverisierung geschwächt werden. Ein bevorzugter Bereich von (b) ist $0 \leq b \leq 0,2$, am bevorzugtesten $0 \leq b \leq 0,1$.

[0171] Obwohl M5 mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B ist, ist es bevorzugter, dass M5 ausgewählt ist aus Mn, Co und Al. Wenn der Wert von (x) auf obengenannten Bereich limitiert ist, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der wasserstoffabsorbierenden Legierung verbessert werden, und gleichzeitig kann die Entladungskapazität der Batterie verbessert werden, da die Absorption/Desorption von Wasserstoff erleichtert werden kann. Außerdem kann aufgrund der Verbesserung des Korrosionswiderstands der wasserstoffabsorbierenden Legierung die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaft der Batterie verbessert werden. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,6$, am bevorzugtesten $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0172] Der Grund zum Limitieren des Co-Gehalts (y) in der Legierung auf obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Co-Gehalt (y) größer als 0,4 ist, kann die Menge an Wasserstoffabsorption der Legierung vermindert werden, so dass die Entladungskapazität der Sekundärbatterie sich verringern kann. Dies kann von der Tatsache herrühren, dass, wenn der Co-Gehalt (y) vermindert wird, die Toleranz des Ce-Gehalts in R3, die aus obengenannter Formel (I) berechnet wird, größer wird. Eine bevorzugte Menge des Co-Gehalts (y) ist im Bereich von $0 \leq y \leq 0,35$.

[0173] Durch Limitieren des Werts von (x + y) dieser Legierung auf obengenannten Bereich kann die Ladungs-/Entladungslbensdauer der Batterie verbessert werden. Ein bevorzugter Bereich von (x + y) ist $0 \leq x + y \leq 0,6$.

[0174] Der Grund zum Limitieren des Werts von (z) in der Legierung auf obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls der Wert (z) kleiner 3 ist, wird der Wasserstoff, der adsorbiert wurde, sehr stabil, was es schwierig macht, den Wasserstoff zu desorbieren. Deshalb würde die Entladungskapazität einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese Legierung, sich verschlechtern. Andererseits, falls der Wert von (z) größer als 4 ist, könnte die Stelle, die den Eintritt von Wasserstoff in die wasserstoffabsorbierende Legierung erlaubt, vermindert werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist deshalb im Bereich von $3,0 \leq z \leq 3,8$, am bevorzugtesten $3,0 \leq z \leq 3,6$.

[0175] Diese elfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements in einem Bereich ist, der nicht die Eigenschaft der Legierung behindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht mehr als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0176] Diese elfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann mit einem Gießverfahren, einem Sinterverfahren, einem Schmelz-Quench-Verfahren, wie einem Einzelwalzverfahren oder einem Doppelwalzverfahren, einem Ultra-Quench-Verfahren, wie einem Gasatomisierungsverfahren, hergestellt werden. Die so erhaltene Legierung wird dann vorzugsweise auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf die obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung erläutert wärmebehandelt.

[0177] Der Grund, dass eine Sekundärbatterie erhalten wird, mit einer hervorragenden Ladungs-/Entladungseigenschaft, selbst wenn diese zehnte wasserstoffabsorbierende Legierung mit obengenanntem Schmelz-Quench-Verfahren oder Ultra-Quench-Verfahren hergestellt wird, kann vermutlich der Tatsache zugeschrieben werden, dass die elfte wasserstoffabsorbierende Legierung, die durch obengenanntes Schmelz-Quench-Verfahren oder Ultra-Quench-Verfahren hergestellt wird, einen minimalen Ebenendefekt aufweist.

(M) Zwölfte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0178] Diese zwölfte wasserstoffabsorbierende Legierung enthält eine Legierung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (12). Die Legierung enthält als Hauptphase eine Kristallphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) die folgende Formel (II) erfüllen, und die Legierung Defekte in der Hauptphasenebene besitzt, deren Anzahl nicht grösser als 20 pro 100 nm ist;



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist,

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sri, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (\text{II})$$

worin δ 5 + 0,2 ist.

[0179] Der oben angeführte Ausdruck "Hauptphase" bedeutet eine Kristallphase in der Legierung mit dem höchsten vorhandenen Anteil.

[0180] δ ist bevorzugt 5 und sollte in einen Bereich zwischen 4,8 und 5,2 fallen.

[0181] Die Komponentenanalyse jeder Kristallphase der Legierung kann unter Verwendung eines EDX-Analysators (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) eines Transmissionselektronenmikroskops und mit einem Strahlendurchmesser von 4 nm durchgeführt werden. Der Ebenendefekt in der Kristallphase der Legierung ist ein linearer Defekt, der durch Aufnahme eines Bildes des Transmissionselektronenmikroskopbildes der Kristallkörner, die die Kristallphase ausmachen, beobachtet werden kann. Die Messung des Ebenendefekts in der Kristallphase der Legierung kann durch folgende Verfahren (a) oder (b) durchgeführt werden.

(a) Ein Bild des Transmissionselektronenmikroskopbildes von Kristallkörnern, 10.000- bis 100.000-fach vergrößert, wird unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops aufgenommen, und die Zahl der Ebenendefekte pro Einheitslänge wird gezählt.

(b) Durch Beobachtung der (1,0,0)Ebene der Kristallkörner der Legierung wird die Zahl an senkrecht zur C-Achse der Kristallkörner existierenden Ebenendefekte gezählt.

[0182] Eine Legierung, die als Hauptphase eine Kristallphase enthält, bei der die Werte von "a" und "z" in allgemeiner Formel (12) nicht obengenannte Formel (II) erfüllen, besitzt schlechte Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften. Der Grund zum Limitieren der Zahl an Ebenendefekte in der Hauptphase der wasserstoffabsorbierenden Legierung auf obengenannten Bereich ist wie folgt. Falls die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptphase größer als 20 pro 100 nm ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften und die Zykluseigenschaften der Legierung zu verbessern, so dass es schwierig werden kann, eine Sekundärbatterie zu realisieren mit einer großen Entladungskapazität und mit hervorragender Ladungs-/Entladungslbensdauer. Wenn die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptphase auf 10 pro 100 nm limitiert werden kann, würde es möglich werden, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften der Legierung und insbesondere die Zykluseigenschaften der Legierung weiter zu verbessern, und deshalb ist es möglich, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie mit einer verbesserten Entladungskapazität und einer verbesserten Ladungs-/Entladungslbensdauer zu realisieren.

[0183] Spezifische Beispiele des Elements R1 in allgemeiner Formel (12) können die gleichen sein wie mit Bezugnahme auf obengenannte erste Legierung.

[0184] Es ist möglich, der Eigenschaft der Legierung wie die Wasserstoffdesorptionsrate durch Substituieren von Ti für einen Anteil von R1 zu verbessern, ohne die Wasserabsorptionsmenge der Legierung stark zu vermindern und gleichzeitig die Pulverisierung der Legierung, resultierend aus der Absorption und Desorption von Wasserstoff, zu unterdrücken.

[0185] Wenn jedoch der Wert von (b) größer als 0,3 ist, können die obengenannte Effekte, d. h. die Verbesserung der Desorptionseigenschaft und die Unterdrückung der Pulverisierung nicht realisiert werden, wodurch die Entladungskapazität der Sekundärbatterie verschlechtert wird. Es gibt eine Tendenz, dass, je kleiner der Wert von (b) ist, desto größer die Ladungs-/Entladungszyklus-Lebensdauer würde. Um eine lange Lebensdauer sicherzustellen, sollte deshalb der Wert von (b) vorzugsweise 0,2 oder weniger sein.

[0186] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate durch Substituieren von M6 für einen Teil von Ni zu verbessern. Dies kann aus der Tatsache stammen, dass die Diffusion von in die Legierung penetriertem Wasserstoff sowie die Absorption/Desorption von Wasserstoff durch Substitution von M6 durch einen Teil von Ni erleichtert werden. Ferner ist es möglich, wenn eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie unter Verwendung einer Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird, die Ladungs-/Entladungslbensdauer der Batterie stark zu verbessern.

[0187] Wenn der Wert von (x) jedoch größer als 0,6 ist, wird dies zu einer Verschlechterung der Entladungskapazität in der Sekundärbatterie führen, so dass der Bereich von (x) vorzugsweise $0 \leq x \leq 0,6$ sein sollte. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0188] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) und des Bereichs von (z) in obengenannter allgemeiner Formel (12) ist wie oben erwähnt. Falls der Wert von (a) aus den Bereich von $0,2 \leq a \leq 0,35$ fällt und gleichzeitig der Wert von (z) aus dem Bereich von $3 \leq z \leq 3,8$ fällt, kann die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptphase der Legierung größer als 20 pro 100 nm werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3 \leq z \leq 3,6$.

[0189] Diese zwölfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements sich in einem Bereich befindet, der nicht die Eigenschaft der Legierung verhindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht größer als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0190] Diese zwölfte wasserstoffabsorbierende Legierung kann durch ein Gießverfahren, ein Sinterverfahren, ein Schmelz-Quench-Verfahren, wie ein Einzelwalz-Verfahren oder Doppelwalz-Verfahren, ein Ultra-Quench-Verfahren, wie ein Gasatomisierungsverfahren, hergestellt werden. Die so erhaltene Legierung wird vorzugsweise auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung wärmebehandelt.

[0191] Falls die erfindungsgemäße wasserabsorbierende Legierung mit dem Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden soll, sollte R1 vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% Ce enthalten. Falls der Gehalt von Ce in R1 20 Gew.-% oder mehr ist, kann die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptachse mehr als 20 pro 100 nm werden. Die Legierungszusammensetzung, die mit dem Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden kann, d. h. der erlaubte Bereich des Ce-Gehalts in R1 würde abhängig von der Art und Menge des in die Ni-Stelle einzuschließenden substituierenden Elements beeinflusst werden. Zum Beispiel dürfte, wenn Co als ersetzendes Element in die Ni-Stelle eingeschlossen wird, das annehmbare Limit des Ce-Gehalt in R1 mit einem Anstieg des Co-Gehalts erhöht werden. Insbesondere, wenn der Co-Gehalt (x) 0,2 ist, kann der Ce-Gehalt in R1 weniger als 45 Gew.-% sein.

(N) Dreizehnte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0192] Diese 13. wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst eine Legierung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (13). Die Legierung enthält als Hauptphase eine Kristallphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) der folgenden Formel (II) genügen und ferner mehr als 70 Vol.-% Kristallkörner mit einem Ebenendefekt von nicht mehr 20 pro 100 nm enthält



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co., Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin $\delta \geq 5 + 0,2$ ist.

[0193] Der oben angeführte Ausdruck "Hauptphase" bedeutet eine Kristallphase in der Legierung mit dem höchsten vorhandenen Anteil.

[0194] δ ist bevorzugt 5 und sollte in einen Bereich zwischen 4,8 und 5,2 fallen.

[0195] Die Komponentenanalyse jeder Kristallphase der Legierung und der Ebenendefekte in den Kristallkörnern kann auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf obengenannte zwölfte wasserstoffabsorbierende Legierung durchgeführt werden.

[0196] Eine Legierung, die als Hauptphase eine Kristallphase enthält, bei der die Werte von "a" und "z" in all-

gemeiner Formel (12) nicht obengenannte Formel (II) erfüllen, besitzt schlechte Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften. Der Grund zum Limitieren des Volumenverhältnisses der Kristallphase, bei der die Ebenendefekte der Kristallkörner nicht mehr als 20 pro 100 nm in dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung betragen, ist wie folgt. Falls der Anteil der Kristallphase nicht größer als 70 Gew.-% ist, kann es schwierig werden, die Wasserstoffdesorptionseigenschaften und die Zykluseigenschaften der Legierung zu verbessern, so dass es schwierig werden kann, eine Sekundärbatterie zu realisieren mit einer großen Entladungskapazität und mit hervorragender Ladungs-/Entladungslebensdauer. Wenn die Legierung mehr als 70 Vol.-% einer Kristallphase enthält, bei der die Zahl der Ebenendefekte in den Kristallkörnern kleiner als 10 pro 100 nm ist, würde es möglich werden, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften der Legierung und insbesondere die Ladungs-/Entladungszykluseigenschaften der Legierung weiter zu verbessern, und deshalb ist es möglich, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie mit einer verbesserten Entladungskapazität und einer verbesserten Ladungs-/Entladungslebensdauer zu realisieren.

[0197] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (13) können die gleichen wie mit Bezug auf obengenannte erste Legierung erläutert sein. Wenn R1 La enthält, sollte der Gehalt von La in R1 vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr sein.

[0198] Es ist möglich, der Eigenschaft der Legierung wie die Wasserstoffdesorptionsrate durch Substituieren von T1 für einen Anteil von R1 zu verbessern, ohne die Wasserabsorptionsmenge der Legierung stark zu vermindern und gleichzeitig die Pulverisierung der Legierung, resultierend aus der Absorption und Desorption von Wasserstoff, zu unterdrücken.

[0199] Wenn jedoch der Wert von (b) größer als 0,3 ist, können die obengenannte Effekte, d. h. die Verbesserung der Desorptionseigenschaft und die Unterdrückung der Pulverisierung nicht realisiert werden, wodurch die Entladungskapazität der Sekundärbatterie verschlechtert wird. Es gibt eine Tendenz, dass, je kleiner der Wert von (b) ist, desto größer die Ladungs-/Entladungszyklus-Lebensdauer würde. Um eine lange Lebensdauer sicherzustellen, sollte deshalb der Wert von (b) vorzugsweise 0,2 oder weniger sein.

[0200] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate durch Substituieren von M6 für einen Teil von Ni zu verbessern. Dies kann aus der Tatsache stammen, dass die Diffusion von in die Legierung penetriertem Wasserstoff sowie die Absorption/Desorption von Wasserstoff durch Substitution von M6 durch einen Teil von Ni erleichtert werden. Ferner ist es möglich, wenn eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie unter Verwendung einer negativen Elektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird, die Ladungs-/Entladungslebensdauer der Batterie stark zu verbessern.

[0201] Wenn der Wert von (x) jedoch größer als 0,6 ist, wird dies zu einer Verschlechterung der Entladungskapazität in der Sekundärbatterie führen, so dass der Bereich von (x) vorzugsweise $0 \leq x \leq 0,6$ sein sollte. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist 0,01 $\leq x \leq 0,5$.

[0202] Der Grund zum Limitieren des Bereichs von (a) und des Bereichs von (z) in obengenannter allgemeiner Formel (12) ist wie nachstehend erläutert. Falls der Wert von (a) aus den Bereich von $0,2 \leq a \leq 0,35$ fällt und gleichzeitig der Wert von (z) aus dem Bereich von $3 \leq z \leq 3,8$ fällt, kann die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptphase der Legierung größer als 20 pro 100 nm werden. Ein bevorzugter Bereich von (z) ist $3 \leq z \leq 3,6$.

[0203] Diese 13. wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements sich in einem Bereich befindet, der nicht die Eigenschaft der Legierung verhindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht größer als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0204] Diese 13. wasserstoffabsorbierende Legierung kann durch ein Gießverfahren, ein Sinterverfahren, ein Schmelz-Quench-Verfahren, wie ein Einzelwalz-Verfahren oder Doppelwalz-Verfahren, ein Ultra-Quench-Verfahren, wie ein Gasatomisierungsverfahren, hergestellt werden. Die so erhaltene Legierung wird vorzugsweise auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung wärmebehandelt.

[0205] Falls die erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung mit dem Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden soll, sollte R1 vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% Ce enthalten. Falls der Gehalt von Ce in R1 20 Gew.-% oder mehr ist, kann die Zahl der Ebenendefekte in der Hauptphase mehr als 20 pro 100 nm werden. Die Legierungszusammensetzung, die mit dem

Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden kann, d. h. der erlaubte Bereich des Ce-Gehalts in R1 würde abhängig von der Art und Menge des in die Ni-Stelle einzuschließenden substituierenden Elements beeinflusst werden. Zum Beispiel dürfte, wenn Co als ersetzendes Element in die Ni-Stelle eingeschlossen wird, die annehmbare Grenze des Ce-Gehalts in R1 mit einem Anstieg des Co-Gehalts erhöht werden. Insbesondere, wenn der Co-Gehalt (x) 0,2 ist, kann der Ce-Gehalt in R1 weniger als 45 Gew.-% sein.

(O) Vierzehnte wasserstoffabsorbierende Legierung

[0206] Diese 14. wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst eine Legierung, dargestellt durch folgende allgemeine Formel (14). Diese Legierung enthält als Hauptphase eine Kristallphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) der folgenden Formel (II) genügen, und enthält ferner nicht mehr als 20 Vol.-% einer Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur und nicht mehr als 10 Vol.-% einer Kristallphase mit einer MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur.



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $5 + 0,2$ ist.

[0207] Der oben angeführte Ausdruck "Hauptphase" bedeutet eine Kristallphase in der Legierung mit dem höchsten vorhandenen Anteil.

[0208] δ ist bevorzugt 5 und sollte in einen Bereich zwischen 4,8 und 5,2 fallen.

[0209] Die Bestimmung der Menge der Hauptphase, der Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur und einer Kristallphase mit einer MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur kann durchgeführt werden durch Aufnahmen von Bildern der Sekundärelektronenabbildung und der Rückstreuerelektronenabbildung unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) und dann Durchführen einer Komponentenanalyse jeder Phase unter Verwendung eines EDX-Analysators (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) eines Transmissionselektronenmikroskops. Durch weitere Röntgen-Analyse der Legierung kann der Kristalltyp jeder Phase weiter bestätigt werden.

[0210] Der Grund zum Limitieren der Menge jeder Kristallphase wird nachstehend beschrieben. Eine Legierung, die als Hauptphase eine Kristallphase enthält, bei der die Werte von "a" und "z" in allgemeiner Formel (14) nicht obengenannter Formel (II) genügen, besitzt schlechte Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften. Ferner enthält sie eine Kristallphase, bei der die Werte von "a" und "z" in der allgemeinen Formel (14) obengenannter Formel (II) genügen, wird die Legierung eine schlechte Wasserstoffabsorptionsmenge aufweisen, falls sie mehr als 20 Vol.-% der Kristallphase mit CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur enthält. Andererseits, wenn sie eine Kristallphase, bei der die Werte von "a" und "z" in der allgemeinen Formel (14) obengenannter Formel (II) genügen, dann wird die Legierung eine schlechte Wasserstoffdesorptionseigenschaft besitzen, falls sie mehr als 10 Vol.-% der Kristallphase mit MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur enthält. Bevorzugter sollte der Gehalt der Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur in der Legierung nicht mehr als 10 Vol.-% sein. Andererseits sollte der Gehalt der Kristallphase mit MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur in der Legierung vorzugsweise nicht größer als 5 Vol.-% sein.

[0211] Spezifische Beispiele des Elements R1 in der allgemeinen Formel (12) können die gleichen wie mit Bezug auf obengenannte erste Legierung sein. Wenn R1 La enthält, sollte der Gehalt an La in R1 vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr sein.

[0212] Es ist möglich, der Eigenschaft der Legierung wie die Wasserstoffdesorptionsrate durch Substituieren von T1 für einen Anteil von R1 zu verbessern, ohne die Wasserabsorptionsmenge der Legierung stark zu vermindern und gleichzeitig die Pulverisierung der Legierung, resultierend aus der Absorption und Desorption von

Wasserstoff, zu unterdrücken.

[0213] Wenn jedoch der Wert von (b) größer als 0,3 ist, können die obengenannte Effekte, d. h. die Verbesserung der Desorptionseigenschaft und die Unterdrückung der Pulverisierung nicht realisiert werden, wodurch die Entladungskapazität der Sekundärbatterie verschlechtert wird. Es gibt eine Tendenz, dass, je kleiner der Wert von (b) ist, desto größer die Ladungs-/Entladungszyklus-Lebensdauer würde. Um eine lange Lebensdauer sicherzustellen, sollte deshalb der Wert von (b) vorzugsweise 0,2 oder weniger sein.

[0214] Es ist möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung, wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate durch Substituieren von M6 für einen Teil von Ni zu verbessern. Dies kann aus der Tatsache stammen, dass die Diffusion von in die Legierung penetriertem Wasserstoff sowie die Absorption/Desorption von Wasserstoff durch Substitution von M6 durch einen Teil von Ni erleichtert werden. Ferner ist es möglich, wenn eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie unter Verwendung einer Negativelektrode, enthaltend diese Legierung, hergestellt wird, die Ladungs-/Entladungslebensdauer der Batterie stark zu verbessern.

[0215] Wenn der Wert von (x) jedoch größer als 0,6 ist, wird dies zu einer Verschlechterung der Entladungskapazität in der Sekundärbatterie führen, so dass der Bereich von (x) vorzugsweise $0 \leq x \leq 0,6$ sein sollte. Ein bevorzugter Bereich von (x) ist $0,01 \leq x \leq 0,5$.

[0216] Diese 14. wasserstoffabsorbierende Legierung kann ein Element wie C, N, O oder F als Verunreinigung enthalten, solange der Gehalt solch eines Elements sich in einem Bereich befindet, der nicht die Eigenschaft der Legierung verhindert. Jedoch ist es bevorzugt, dass der Gehalt dieser Verunreinigungen nicht größer als jeweils 1 Gew.-% sein sollte.

[0217] Diese 14. wasserstoffabsorbierende Legierung kann durch ein Gießverfahren, ein Sinterverfahren, ein Schmelz-Quench-Verfahren, wie ein Einzelwalz-Verfahren oder Doppelwalz-Verfahren, ein Ultra-Quench-Verfahren, wie ein Gasatomisierungsverfahren, hergestellt werden. Die so erhaltene Legierung wird vorzugsweise auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf obengenannte erste wasserstoffabsorbierende Legierung wärmebehandelt.

[0218] Falls die erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung mit dem Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden soll, sollte R1 vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% Cer enthalten. Falls der Gehalt von Ce in R1 20 Gew.-% oder mehr ist, könnte entweder die Menge der Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur in der Legierung größer als 20 Vol.-% werden oder die Menge der Kristallphase mit einer MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur in der Legierung könnte größer als 10 Vol.-% werden.

[0219] Die Legierungszusammensetzung, die mit dem Schmelz-Quench-Verfahren oder dem Ultra-Quench-Verfahren hergestellt werden kann, d. h. der erlaubte Bereich des Ce-Gehalts in R1 würde abhängig von der Art und Menge des in die Ni-Stelle einzuschließenden substituierenden Elements beeinflusst werden. Zum Beispiel dürfte, wenn Co als ersetzendes Element in die Ni-Stelle eingeschlossen wird, das annehmbare Limit des Ce-Gehalt in R1 mit einem Anstieg des Co-Gehalts erhöht werden. Insbesondere, wenn der Co-Gehalt (x) 0,2 ist, kann der Ce-Gehalt in R1 weniger als 45 Gew.-% sein.

[0220] Diese Erfindung wird weiter mit Bezug auf [Fig. 2](#) erläutert, die eine zylindrische Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie zeigt, die eine erfindungsgemäße Sekundärbatterie enthält.

[0221] In [Fig. 2](#) ist ein zylindrisches Gehäuse **1** darin angeordnet mit einer Elektrodengruppe **5**, die durch Stapeln einer positiven Elektrode **2**, einem Separator **3** und einer negativen Elektrode **4** und dann durch spiralförmiges Wickeln des gestapelten Körpers hergestellt wurde. Die negative Elektrode **4** ist an der äußeren Peripherie der Elektrodengruppe **5** so angeordnet, dass sie mit dem zylindrischen Gehäuse **1** in elektrischem Kontakt steht. Das zylindrische Gehäuse **1** enthält einen alkalischen Elektrolyt. Eine erste Verschlussplatte aus einer Scheibe mit einer Öffnung **6** am Zentrum ist an der oberen Öffnung des zylindrischen Gehäuses **1** angeordnet. Eine Isolationsdichtung **8** mit einer ringähnlichen Form ist zwischen der Peripherie der ersten Verschlussplatte und der oberen inneren Wandoberfläche der Öffnung des zylindrischen Gehäuses **1** angeordnet. Der periphere Randanteil der Öffnung des zylindrischen Gehäuses ist nach innen abgedichtet, so dass die erste Dichtplatte **7** über die Dichtung **8** an das zylindrische Gehäuse **1** hermetisch fixiert ist. Der positive Elektrodenanschluss **9** ist mit durch ihr eines Ende mit der positiven Elektrode **2** und mit anderen Ende mit der unteren Oberfläche der ersten Verschlussplatte **7** verbunden. Ein positiver Elektrodenanschluss **10** mit einer hutähnlichen Form ist über der ersten Verschlussplatte **7** zum Abdecken der Öffnung **6** befestigt. Ein Gummisicher-

heitsventil **11** ist in einem Raum durch die erste Abschlussplatte **7** und den positive Elektrodenanschluss **10** so angeordnet, dass sie die Öffnung **6** abschließt. Eine Halteplatte **12** aus einer Isolationsplatte mit einer Öffnung in der Mitte ist über den positiven Elektrodenanschluss auf solch eine Weise angeordnet, dass der gezielte Anteil des positiven Elektrodenanschlusses **10** durch die Öffnung der Halteplatte **12** herausragt. Eine Umschlagshülse **13** ist so angeordnet, dass sie die Gesamtperipherie der Halteplatte **12**, die Seitenwand des zylindrischen Gehäuses **1** und die Peripherie des Bodens des zylindrischen Gehäuses **1** bedeckt.

[0222] Als Nächstes werden die Details der positiven Elektrode **12**, der negativen Elektrode **4**, des Separators **3** und der Elektrolyten erläutert.

(1) Positive Elektrode

[0223] Diese positive Elektrode **2** kann hergestellt werden durch Zugabe eines leitenden Materials zu einem aktiven Material, d. h. Nickelhydroxidpulver, und die resultierende Mischung wird zusammen mit einem Polymerbindemittel und Wasser zur Herstellung einer Paste geknetet, die dann in ein elektroleitendes Substrat gefüllt wird und nach Trocknen in eine vorherbestimmte Form geformt wird.

[0224] Das Nickelhydroxidpulver kann mindestens ein Oxid oder Hydroxid eines Metalls, ausgewählt aus Zink und Kobalt, enthalten.

[0225] Als leitendes Material können Kobaltoxid, Kobalhydroxid, metallisches Kobalt, metallisches Nickel und Kohlenstoff verwendet werden.

[0226] Beispiele des Bindemittels sind Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Natriumpolyacrylat, Polytetrafluorethylen und Polyvinylalkohol (PVA).

[0227] Das elektrisch-leitende Substrat kann aus einem maschenähnlichen, schwammähnlichen, faserförmigen oder filzartigen metallischen porösen Körper, der aus einem Metall wie Nickel, rostfreiem Stahl oder nickelbeschichtetem Material hergestellt ist, gebildet werden.

(2) Negative Elektrode **4**

[0228] Diese negative Elektrode **4** kann durch folgende Verfahren (1) und (2) hergestellt werden.

(1) Ein leitendes Material wird zuerst zu einem wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver gegeben und dann zusammen mit einem Bindemittel und Wasser zur Herstellung einer Paste geknetet, die dann in ein elektroleitendes Substrat gefüllt wird und nach Trocknen in eine vorherbestimmte Form geformt wird, wodurch die negative Elektrode gebildet wird.

(2) Ein leitendes Material wird zuerst zu einem wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver gegeben und dann zusammen mit einem Bindemittel zur Herstellung eines gemischten Materials geknetet, das dann in ein elektroleitendes Substrat gefüllt wird und nach Trocknen in eine vorherbestimmte Form geformt wird, wodurch die negative Elektrode gebildet wird.

[0229] Für die wasserstoffabsorbierende Legierung kann mindestens eine der obengenannten ersten bis vierzehnten wasserstoffabsorbierenden Legierungen verwendet werden. Als Pulverisierungsverfahren der wasserstoffabsorbierenden Legierung kann ein mechanisches Pulverisierungsverfahren wie ein Kugelmühle, ein Pulverisator, eine Strahlmühle usw. oder ein Verfahren, das es der Legierung erlaubt, Hochdruckwasserstoff zu absorbieren und desorbieren, wodurch eine Expansion des Volumens der Legierung bewirkt wird, wodurch die Legierung pulverisiert wird, angewendet werden.

[0230] Die Teilchenverteilung dieses wasserstoffabsorbierenden Legierungspulvers sollte vorzugsweise derart sein, dass der Anteil von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 100 µm oder mehr geringer als 10 Gew.-% ist, und von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger geringer als 15 Gew.-% ist und ein Durchschnittsdurchmesser davon 35 bis 55 µm ist. Es ist möglich, mit einem wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver mit solch einer Teilchenverteilung die Aktivierung davon in einer kurzen Zeitdauer durchzuführen und gleichzeitig eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie mit einer langen Ladungs-/Entladung-Lebensdauer zu realisieren.

[0231] Als Binder können die gleichen Materialien wie für die positive Elektrode **2** verwendet werden. Nebenbei gesagt, ist es möglich, falls diese negative Elektrode unter Verwendung des obengenannten Punkts (2) hergestellt werden soll, ein Bindemittel, enthaltend Polytetrafluorethylen (PTFE) zu verwenden.

[0232] Als leitendes Material kann z. B. Ruß verwendet werden.

[0233] Das elektr leitende Substrat kann aus einem zweidimensionalen Substrat, wie einem gestanzten Material, einem expandierten Material oder einem Nickelnetz; oder einem dreidimensionalen Substrat, wie einem filzartigen metallischen porösen Körper oder einem schwammähnlichen metallischen Substrat gebildet werden.

(3) Separator 3

[0234] Der Separator 3 kann aus einem Vliesstoff, wie Polypropylen-Vliesstoff, Nylon-Vliesstoff oder Vliesstoff, umfassend Polypropylenfaser und Nylonfaser gebildet werden. Insbesondere ist ein Polypropylen-Vliesstoff, der behandelt wurde, um eine hydrophile Oberfläche aufweisen, als Separator bevorzugt.

(4) Alkalischer Elektrolyt

[0235] Beispiele des alkalischen Elektrolyt, die in dieser Erfindung nützlich sind, schließen eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid (NaOH), eine wässrige Lösung von Lithiumhydroxid (LiOH), eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid (KOH), eine gemischte Lösung von Natriumhydroxid (NaOH) und Lithiumhydroxid (LiOH), eine gemischte Lösung von Kaliumhydroxid (KOH) und Lithiumhydroxid (LiOH) und eine gemischte Lösung von NaOH, KOH und LiOH ein.

[0236] Obwohl diese Erfindung hinsichtlich einer zylindrischen alkalischen Sekundärbatterie erläutert wurde, ist es auch gemäß dieser Erfindung möglich, sie auf eine rechteckige alkalische Sekundärbatterie anzuwenden, worin ein geschlossenes, rechteckiges Gehäuse angeordnet, ist mit einer Elektrodengruppe, bestehend aus einem laminierten Körper, umfassend positive Elektroden und negative Elektroden, die alternativ übereinander mit einem Separator dazwischen überlagert und mit einem alkalischen Elektrolyten angeordnet sind.

[0237] Die erste erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (1) dargestellt. Es ist mit dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung möglich, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung zu erhöhen und gleichzeitig die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate zu verbessern.

[0238] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, die Arbeitsspannung davon erhöhen, wodurch die Entladungskapazität davon deutlich erhöht und die Ladungs-/Entladungslbensdauer davon verbessert werden kann. Ferner kann auch die Entladungseigenschaft bei hoher Temperatur der Sekundärbatterie verbessert werden.

[0239] Die zweite erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (2) dargestellt. Es ist mit dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate zu verbessern.

[0240] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungspartikel, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, die Ladungs-/Entladungslbensdauer davon stark erhöhen. Ferner kann auch die Entladungseigenschaft bei hohen Temperaturen der Sekundärbatterie verbessert werden.

[0241] Die dritte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (3) dargestellt. Es ist mit dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate deutlich zu verbessern und gleichzeitig den Wasserstoffgleichgewichtsdruck der Legierung zu erhöhen.

[0242] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, sowohl die Entladungskapazität und die Ladungs-/Entladungslbensdauer deutlich erhöhen. Gleichzeitig kann auch die Entladungseigenschaft bei hohen Temperaturen der Sekundärbatterie verbessert werden.

[0243] Die vierte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (4) dargestellt. Es ist mit dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft zu verbessern und insbesondere, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung deutlich zu verbessern.

[0244] Entsprechend besitzt eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, eine große Entladungskapazität und kann die Ladungs-/Entladungslebensdauer verbessern.

[0245] Die fünfte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (5) dargestellt. Es ist mit dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft zu verbessern und insbesondere, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung deutlich zu verbessern.

[0246] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, umfasst, die Entladungskapazität und die Ladungs-/Entladungslebensdauer dadurch verbessern.

[0247] Die sechste erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (6) dargestellt. Da der Anteil der Nickelkomponente durch Co in dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung substituiert ist, ist es möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung deutlich zu verbessern. Gleichzeitig kann die Menge an Wasserstoffabsorption in der Plateuregion stabilisiert werden.

[0248] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, umfasst, die Spannung beim Entladen stabilisieren, was es ermöglicht, eine große Entladungskapazität zu realisieren und eine verbesserte Ladungs-/Entladungslebensdauer der Batterie zu realisieren.

[0249] Die siebte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (7) dargestellt. Gemäß dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung ist es möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate der Legierung deutlich zu verbessern. Gleichzeitig kann die Menge der Wasserstoffabsorption in der Plateuregion stabilisiert werden.

[0250] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, umfasst, die Spannung beim Entladen stabilisieren, was es ermöglicht, eine große Entladungskapazität und eine verbesserte Ladungs-/Entladungslebensdauer der Batterie zu realisieren.

[0251] Die achte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (8) dargestellt. Da ein Anteil der Mg-Komponente durch La in dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung substituiert ist, ist es möglich, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck auf einen gewünschten Wert zu erhöhen und gleichzeitig die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung deutlich zu verbessern. Gleichzeitig kann die Menge an Wasserstoffabsorption in der Plateuregion stabilisiert werden.

[0252] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, umfasst, die Arbeitsspannung verbessern, so dass es möglich ist, die Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungslebensdauer der Batterie zu verbessern.

[0253] Die neunte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält einen Legierungsblock, hergestellt durch ein Gieß- oder Sinterverfahren oder ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, und der Legierungsblock ist durch die allgemeine Formel (9) dargestellt. Da eine vorherbestimmte Menge einer Sel-

tenerdelementkomponente R1 durch La substituiert ist und gleichzeitig eine vorherbestimmte Menge der Ni-Komponente durch M3 in diese wasserstoffabsorbierende Legierung substituiert ist, ist es möglich, den Wasserstoffgleichgewichtsdruck, die Wasserabsorptions-/desorptionseigenschaft und den Korrosionswiderstand der Legierung zu verbessern.

[0254] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode, umfassend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, enthaltend ein pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, umfasst, die Ladungs-/Entladungslbensdauer aufgrund der synergistischen Effekte der Seltenerdelementkomponente R1, enthaltend La und durch die Ni-Komponente, enthaltend M3, deutlich verbessern.

[0255] Die zehnte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält eine Legierung, dargestellt durch allgemeine Formel (10). Da der Ce-Gehalt in R2 geringer als 20 Gew.-% ist, ist es möglich, den Korrosionswiderstand davon zu verbessern, während eine hervorragende Kristallstruktur hergestellt wird, und gleichzeitig eine hervorragende Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft selbst bei hohen Temperaturumgebungen zu erhalten.

[0256] Entsprechend ist es möglich, mit einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung, eine hohe Kapazität und ein langes Leben selbst bei hoher Temperaturumgebung zu realisieren.

[0257] Ferner, wenn La als R2 in dieser zehnten wasserstoffabsorbierenden Legierung enthalten ist und der La-Gehalt in R2 größer als 70 Gew.-% ist, kann die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsmenge verbessert werden, ohne den Korrosionswiderstand der Legierung zu opfern.

[0258] Entsprechend kann eine Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend die Legierung, die Entladungskapazität und Ladungs-/Entladungslbensdauer deutlich verbessern.

[0259] Die elfte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung enthält eine durch allgemeine Formel (11) dargestellte Legierung. Gemäß dieser wasserstoffabsorbierenden Legierung ist es möglich, da die obere Grenze des Ce-Gehalts abhängig vom Co-Gehalt gemäß obengenannter Formel (I) limitiert ist, den Korrosionswiderstand der Legierung unter Aufrechterhaltung einer bevorzugten Kristallstruktur zu verbessern und eine hervorragende Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft, selbst bei hoher Temperaturumgebung, sicherzustellen.

[0260] Entsprechend ist es möglich, mit einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung, eine hohe Kapazität und ein langes Leben selbst bei hoher Temperaturumgebung zu realisieren.

[0261] Die zwölfte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst eine Legierung, dargestellt durch allgemeine Formel (12). Die Legierung enthält eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) der Formel (II) genügen und besitzen einen Ebenendefekt in der Hauptphase, die nicht mehr als 20 pro 100 nm ist. Entsprechend ist es möglich, eine hohe Wasserstoffabsorptionsmenge sicherzustellen und gleichzeitig das Problem zu überwinden, dass Wasserstoff kaum desorbiert. Als Ergebnis ist es möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate deutlich zu verbessern.

[0262] Entsprechend ist es möglich, mit einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung, eine hohe Kapazität und eine verbesserte Ladungs-/Entladungszykluslebensdauer davon zu realisieren.

[0263] Die dreizehnte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst eine Legierung, dargestellt durch allgemeine Formel (13). Diese Legierung enthält eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) der Formel (II) und mehr als 70% der Kristallkörner besitzen einen Ebenendefekt darin von nicht mehr als 20 pro 100 nm. Entsprechend ist es möglich, eine hohe Wasserstoffabsorptionsmenge sicherzustellen und gleichzeitig das Problem zu überwinden, dass Wasserstoff kaum desorbiert. Als Ergebnis ist es möglich, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate deutlich zu verbessern.

[0264] Entsprechend ist es möglich, mit einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung, eine hohe Kapazität und eine verbesserte Ladungs-/Entla-

dungszykluslebensdauer zu realisieren.

[0265] Die vierzehnte erfindungsgemäße wasserstoffabsorbierende Legierung umfasst eine Legierung, dargestellt durch allgemeine Formel (14). Die Legierung enthält eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) der Formel (II) genügen, nicht mehr als 20 Vol.-% der Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur und nicht mehr als 10 Vol.-% der Kristallphase mit MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur. Entsprechend kann diese wasserstoffabsorbierende Legierung die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft wie die Wasserstoffabsorptions-/desorptionsrate verbessern.

[0266] Entsprechend ist es möglich, mit einer Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend diese wasserstoffabsorbierende Legierung, eine hohe Kapazität oder eine verbesserte Ladungs-/Entladungseigenschaft zu realisieren.

[0267] Ferner kann, wenn der Gehalt der Kristallphase mit CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur nicht größer als 10 Vol.-% ist und gleichzeitig der Gehalt der Kristallphase mit einer MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur nicht größer als 5 Vol.-% in dieser vierzehnten wasserstoffabsorbierenden Legierung ist, die Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaft der Legierung deutlich verbessert werden, insbesondere kann die Zykleaseigenschaft der Legierung deutlich verbessert werden. Entsprechend ist es möglich, eine Metalloxid-Wasserstoff-Sekundärbatterie zu realisieren, die sowohl deutlich verbesserte Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungseigenschaft besitzt.

[0268] Nachfolgend sind bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung angegeben.

[0269] [Fig. 3](#) ist eine schematische Ansicht, die eine Temperaturrestarttyp-Wasserstoffabsorptions-/desorptionseigenschaften-bestimmende Apparatur veranschaulicht, die zur Bestimmung der wasserstoffabsorbierenden Legierung, erhalten in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen, verwendet wurde. In [Fig. 3](#) ist ein Wasserstoffgaszylinder **31** über ein Rohr **32** mit einem Testprobenbehälter **33** verbunden. Der mittlere Teil des Rohrs **32** ist verzweigt und das distale Ende des verzweigten Rohrs **34** ist mit einer Vakuumpumpe **35** verbunden. Ein Manometer **36** ist an einem Rohrteil **34a**, der von dem verzweigten Rohr **34** abgezweigt ist, angebracht. An dem Rohr **32**, eingeschoben zwischen dem Wasserstoffgaszylinder **31** und dem Probenbehälter **33**, sind ein erstes Ventil **37₁** und ein zweites Ventil **37₂** in der angeführten Reihenfolge, ausgehend von dem Wasserstoffgaszylinder **31** angebracht. Ein Druckspeicher **38** ist an einem Teil des Rohrs **32** angebracht, der zwischen dem ersten Ventil **37₁** und dem zweiten Ventil **37₂** sich befindet. Ferner ist die Vakuumpumpe **35** über ein drittes Ventil **37₃** mit dem verzweigten Rohr **34a** verbunden.

[0270] Der Probenbehälter **33** ist mit einem Heizer **39** versehen. Ein Thermoelement **40** ist in dem Probenbehälter **33** angebracht. Eine Temperaturkontrolle **42**, die durch einen Computer **41** kontrolliert wird, ist mit dem Thermoelement **40** sowie dem Heizer **39** verbunden, um die Temperatur des Heizers **39** auf Basis der durch das Thermoelement **40** detektierten Temperatur zu steuern. Ein durch den Computer **41** kontrolliertes Aufzeichnungsgerät ist mit dem Manometer **36** sowie mit dem Temperaturregler **42** verbunden.

(Beispiele 1-8 und Vergleichsbeispiele 1-2)

[0271] Jedes Element wurde eingewogen, um die in Tabelle 1 in den nachstehend gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die resultierende Zusammensetzungen wurden in einem mit Argongasatmosphäre gefülltem Induktionsofen geschmolzen, wodurch verschiedene Arten wasserstoffabsorbierende Legierungsblöcke erhalten wurden. Diese Legierungsblöcke wurden jeweils zur Herstellung von wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 μm oder weniger pulverisiert.

(Vergleichsbeispiel 3)

[0272] Jedes Element wurde eingewogen, um die in nachstehender Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem mit einer Argongasatmosphäre gefülltem Induktionsofen geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0273] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze getropft, die mit einer peripheren Geschwindigkeit von 5 m/s rotierte, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen (flake) erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem

Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 µm oder weniger pulverisiert.

[0274] Dann wurde jede dieser wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 1 bis 8 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 in den Probenbehälter **33** (Umgebungstemperatur: 80°C), gezeigt in [Fig. 3](#), gegeben. Anschließend wurde das erste Ventil **37₁** geschlossen und sowohl das zweite Ventil **37₂** und auch das dritte Ventil **37₃** geöffnet. Unter diesen Bedingungen wurde die Vakuumpumpe **35** betätigt, um in dem Rohr **32**, dem verzweigten Rohr **34** und dem Druckspeicher **38** abzusaugen. Dann, nachdem das zweite Ventil **37₂** und das dritte Ventil **37₃** geschlossen waren, wurde das erste Ventil **37₁** geöffnet, um Wasserstoff aus dem Wasserstoffgaszylinder **31** in das Rohr **32**, das verzweigte Rohr **34** und den Druckspeicher **38** zu geben, wodurch eine Wasserstoffersetzung durchgeführt wurde. Anschließend wurde das erste Ventil **37₁** geschlossen und gleichzeitig die eingeführte Menge Wasserstoff aus den Drücken der Systeme, die durch das Manometer **36** angezeigt wurden, berechnet. Anschließend wurde das zweite Ventil **37₂** geöffnet, wodurch Wasserstoff zu dem Probengefäß **33** gegeben wurde und die Temperatur davon wurde mit dem Thermoelement **40** aufgezeichnet. Dann wurde die Temperatur des Probengefäßes **33** durch den Computer **41** und den Temperaturregler **42** konstant gehalten. Gleichzeitig wurde eine Druckänderung, falls vorhanden, in dem Probengefäß **33** mit dem Manometer **36** detektiert und mit dem Aufzeichnungsgerät **43** aufgezeichnet.

[0275] Die Menge an Wasserstoff (H/M), die durch jede der wasserstoffabsorbierenden Legierungen während der Zeitdauer von 1 Stunde nach Aufnahme einer fixen Menge Wasserstoff in das Probengefäß **33** absorbiert wurde, wurde durch Detektieren des Druckunterschieds in dem Probengefäß **33** gemessen, wobei die Resultate als Wasserabsorptionsrate (H/M·h⁻¹) in der folgenden Tabelle 1 gezeigt wird.

Tabelle 1

	wasserstoffabsorbierende Legierung	Wasserstoffabsorptionsrate (H/M·h ⁻¹)
Vergleichsbeispiel 1	M _{80,5} L _{a0,5} Ni ₂	0,3
Vergleichsbeispiel 2	M _{80,03} L _{a0,02} Al _{0,95} Ni ₂	0,01
Vergleichsbeispiel 3	M _{80,35} L _{a0,3} Ce _{0,3} Ta _{0,05} Ni ₃	0,42
Beispiel 1	M _{80,4} L _{a0,55} Al _{0,05} Ni _{3,02}	1,15
Beispiel 2	M _{80,3} L _{a0,6} Ag _{0,1} Ni _{3,4}	1,08
Beispiel 3	M _{80,27} L _{a0,6} Y _{0,03} V _{0,05} Mo _{0,05} Ni _{3,15}	0,95
Beispiel 4	M _{80,34} Lm _{0,56} Nb _{0,03} Sn _{0,07} Ni _{3,38}	1,05
Beispiel 5	M _{80,25} Lm _{0,65} Si _{0,02} Ga _{0,08} Ni _{3,21}	1,06
Beispiel 6	M _{80,23} Lm _{0,76} V _{0,01} Ni _{3,6}	1,05
Beispiel 7	M _{80,23} Lm _{0,76} V _{0,01} Ni _{3,8}	0,92
Beispiel 8	M _{80,35} L _{a0,3} Ce _{0,3} Ta _{0,05} Ni ₃	0,85

[0276] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispiele 1 bis 8, die durch Gießverfahren hergestellt wurden und dargestellt sind durch allgemeine Formel (1), eine höhere Wasserstoffabsorptionsrate bei einer Temperatur von 80°C, verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispielen 1 bis 3.

[0277] Der Grund für die niedrige Wasserstoffabsorptionsrate, die durch die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 1 gezeigt ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 1 eine La_{1-x}Mg_xNi₂-Typ-Legierung war. Andererseits, obwohl die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 3 eine Zusammensetzung besaß, die ähnlich zu der von Beispiel 8 war, war die Wasserstoffabsorptionsrate niedriger verglichen mit der von Beispiel 8, da die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 3 mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 9 bis 15 und Vergleichsbeispiel 4)

[0278] Jedes Element wurde eingewogen, um die in nachstehender Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen

gen zu erhalten, und die resultierende Zusammensetzungen wurden in einem mit Argongasatmosphäre gefülltem Induktionsofen geschmolzen, wodurch verschiedene Arten wasserstoffabsorbierender Legierungsblöcke erhalten wurden. Diese Legierungsblöcke wurden jeweils zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 µm oder weniger pulverisiert.

(Vergleichsbeispiel 5)

[0279] Jedes Element wurde eingewogen, um die in nachstehender Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem mit einer Argongasatmosphäre gefülltem Induktionsofen geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0280] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze getropft, die mit einer peripheren Geschwindigkeit von 5 m/s rotierte, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 µm oder weniger pulverisiert.

[0281] Die Wasserstoffabsorptionsrate ($H/M \text{ h}^{-1}$) bei einer Temperatur von 80°C dieser Wasserstoff-Beispiele 9 bis 15 und Vergleichsbeispiele 4 und 5 wurde auf die gleiche Weise wie oben beschrieben gemessen, und die Resultate sind in folgender Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	wasserstoffabsorbierende Legierung	Wasserstoffabsorptionsrate (H/M·h ⁻¹)
Vergleichsbeispiel 4	Mg _{0,95} La _{0,05} (Ni _{0,98} Mn _{0,02}) ₂	0,06
Vergleichsbeispiel 5	Mg _{0,35} Mn _{0,65} (Ni _{0,88} Cu _{0,12} no _{0,02}) _{3,42}	0,42
Beispiel 9	Mg _{0,25} La _{0,65} Ce _{0,1} (Ni _{0,9} Cr _{0,1}) _{3,54}	0,95
Beispiel 10	Mg _{0,3} La _{0,7} (Ni _{0,9} Cr _{0,05} Cu _{0,05}) _{3,15}	0,97
Beispiel 11	Mg _{0,28} La _{0,72} (Ni _{0,94} Cr _{0,05} Fe _{0,01}) _{3,32}	0,91
Beispiel 12	Mg _{0,31} La _{0,69} (Ni _{0,76} Co _{0,2} Mn _{0,04}) _{3,02}	0,90
Beispiel 13	Mg _{0,35} Mn _{0,65} (Ni _{0,88} Cu _{0,12} no _{0,02}) _{3,42}	0,93
Beispiel 14	Mg _{0,24} La _{0,56} Pr _{0,2} (Ni _{0,85} Mn _{0,1} Fe _{0,05}) _{3,6}	0,90
Beispiel 15	Mg _{0,24} La _{0,56} Pr _{0,2} (Ni _{0,85} Mn _{0,1} Fe _{0,05}) _{3,8}	0,78

[0282] Wie ersichtlich aus Tabelle 2, zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispiele 9 bis 15, die mit einem Gießverfahren hergestellt wurden und durch allgemeine Formel (2) dargestellt sind, eine höhere Wasserstoffabsorptionsrate bei einer Temperatur von 8000, verglichen mit wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispiele 4 und 5.

[0283] Obwohl die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispiel 5 eine Zusammensetzung besaßen, die ähnlich zu der von Beispiel 13 war, war die Wasserstoffabsorptionsrate niedriger, verglichen mit derjenigen des Beispiels 13, da die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 5 durch das Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 16 bis 22 und Vergleichsbeispiele 6 bis 8)

[0284] Jedes Element wurde eingewogen, um die in nachstehender Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einer Argongasatmosphäre gesintert und dann bei einer Temperatur nahe des Schmelzpunkts davon wärmebehandelt, wodurch verschiedene Arten wasserstoffabsorbierender Legierungsblöcke erhalten wurden. Diese Legierungsblöcke wurden jeweils pulve-

risiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger.

(Vergleichsbeispiel 9)

[0285] Jedes Element wurde eingewogen, um die in nachstehender Tabelle 3 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock erhalten wurde.

[0286] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze getropft, die bei einer peripheren Geschwindigkeit von 5 m/s rotierte, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argongasatmosphäre wärmebehandelt und dann pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger.

[0287] Die Wasserstoffabsorptionsrate ($H/M \text{ h}^{-1}$) bei einer Temperatur von 80°C dieser Wasserstoff-Beispiele 16 bis 22 und Vergleichsbeispiele 6 bis 9 wurde auf die gleiche Weise wie oben beschrieben gemessen, und die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	wasserstoffabsorbierende Legierung	Wasserstoff- absorptions- rate (H/M·h ⁻¹)
Vergleichs- beispiel 6	Mg _{0,67} La _{0,33} Ni ₃	0, 5
Vergleichs- beispiel 7	Mg _{0,02} La _{0,02} Si _{0,96} Ni _{2,6} Cu _{0,4}	0, 1
Vergleichs- beispiel 8	Mg _{0,65} La _{0,25} Si _{0,1} Ni _{0,1} Cr _{2,9}	0, 1
Vergleichs- beispiel 9	Mg _{0,4} Ce _{0,3} In _{0,2} Po _{0,1} Ni _{1,9} Cu _{1,1} Zn _{0,03}	0, 3
Beispiel 16	Mg _{0,67} La _{0,23} Al _{0,1} Ni _{2,5} Co _{0,5}	1, 2
Beispiel 17	Mg _{0,57} La _{0,33} Ag _{0,2} Ni _{2,2} Mn _{0,8} (Lm; La: 84 at%, Ce: 10 at%, Pr: 1 at%, Nd: 5 at%)	1, 1
Beispiel 18	Mg _{0,5} Sm _{0,3} Pb _{0,15} Co _{0,05} Ni _{2,5} Cr _{0,8}	0, 8
Beispiel 19	Mg _{0,4} Nd _{0,4} Ta _{0,1} Ge _{0,07} B _{0,03} Ni _{2,3} Fe _{1,1}	1, 0
Beispiel 20	Mg _{0,4} Ce _{0,3} In _{0,2} Po _{0,1} Ni _{1,9} Cu _{1,1} Zn _{0,03}	0, 9
Beispiel 21	Mg _{0,25} La _{0,63} Nd _{0,1} Al _{0,02} Ni _{3,5} Cr _{0,1}	1, 1
Beispiel 22	Mg _{0,25} La _{0,63} Nd _{0,1} Al _{0,02} Ni _{3,7} Cr _{0,1}	0, 8

[0288] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, zeigen die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 16 bis 22, die mit einem Sinterverfahren hergestellt wurden und durch allgemeine Formel (3) dargestellt sind, eine höhere Wasserstoffabsorptionsrate bei einer Temperatur von 80°C, verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispielen 6 bis 9.

[0289] Der Grund für die niedrige Wasserstoffabsorptionsrate, die durch die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 6 gezeigt wurde, kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 6 eine La_{1-x}Mg_xNi₃-Typ-Legierung war. Andererseits, obwohl die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 9 eine Zusammensetzung besaß, die ähnlich zu der von Beispiel 20 war, war die Wasserstoffabsorptionsrate niedriger, verglichen mit derjenigen von Beispiel 20, obwohl die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 9 mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 23 bis 44 und Vergleichsbeispiele 10 bis 13, 15, 17 bis 18)

[0290] Verschiedene Arten von Mutter-Legierungen, d. h. eine RNi_5 -Typ-Legierung, eine RNi_3 -Typ-Legierung, eine RNi_2 -Typ-Legierung und eine RNi -Typ-Legierung, die einen relativ hohen Schmelzpunkt besaßen, und eine MgNi_2 -Typ-Legierung wurden unter Verwendung eines Induktionsofens (unter einer Argongasatmosphäre) hergestellt. Dann wurde jede Mutter-Legierung eingewogen, um eine vorbestimmte Zusammensetzung, wie in Tabellen 4 bis 6 gezeigt, zu erhalten und dann in einer Argonatmosphäre bei hohen Temperaturen gesintert, um verschiedene Legierungsblöcke zu erhalten, die jeweils bis zu einem Teilchendurchmesser von 75 μm oder weniger pulverisiert wurden.

(Vergleichsbeispiele 14, 16 und 19)

[0291] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgenden Tabellen 4 bis 6 gezeigten Zusammensetzung zu erhalten, die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch verschiedene Arten von Legierungsblöcken erhalten wurden.

[0292] Dann wurde jeder Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C 12 h in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 μm oder weniger wärmebehandelt.

[0293] Die Elektroden wurden gemäß den folgenden Verfahren hergestellt unter Verwendung der wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver der Beispiele 23 bis 44 und Vergleichsbeispiele 10 bis 19. Zuerst wurde jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver und elektrolytisches Kupferpulver zusammen in einem Verhältnis von 1:1 gemischt. Dann wurde 1 g dieser Mischung 5 min unter einem Druck von 10.000 kg unter Verwendung einer Tablettpressmaschine (innerer Durchmesser: 10 mm) zur Herstellung eines Presslings pressgeformt. Der resultierende Pressling wurde zwischen ein Paar Nickelmaschinen zur Bildung eines Komposits eingelegt, wovon der Rand punktgeschweißt wurde. Danach wurde ein Nickel-Bleidraht ebenfalls punktgeschweißt, wodurch er mit dem Komposit zur Herstellung einer Legierungselektrode (eine negative Elektrode) befestigt wurde.

[0294] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer gesinterten Nickelelektrode, die eine Gegenelektrode ausmachte, in eine 8N-wässrige Lösung von Kaliumhydroxid eingetaucht, wodurch eine negative Elektroden-Kapazität-kontrollierte Batterie zusammengestellt wurde, und ein Ladungs-/Entladungszyklustest wurde bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer zu messen (die Anzahl an Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität vermindert wurde). Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 10 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Stillstand mit einem Strom von 20 mA pro 1 g wasserstoffabsorbierende Legierung entladen, bis die Batteriespannung (mit Bezug auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf ungefähr 0,5 V vermindert wurde. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt. Die Resultate dieses Tests sind in den folgenden Tabellen 4 bis 6 gezeigt.

Tabelle 4

	wasserstoffabsorbierende Legierung	maximale Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Vergleichsbeispiel 10	Mg _{0,5} La _{0,5} Ni ₂	45	10
Vergleichsbeispiel 11	Mg _{0,67} La _{0,33} Ni ₃	100	15
Vergleichsbeispiel 12	Mg _{0,5} La _{0,5} Ni _{3,5}	150	20
Vergleichsbeispiel 13	Mg _{0,03} La _{0,01} Ge _{0,96} Ni ₂	20	5
Vergleichsbeispiel 14	Mg _{0,27} Mm _{0,53} Nb _{0,08} Sn _{0,12} Ni _{3,25} (Mm; La: 37.5 at%, Ce: 50.3 at%, Pr: 5.5 at%, Nd: 6.5 at%, Sm: 0.2 at%)	180	75

(fortgesetzt)

Tabelle 4

	wasserstoffabsorbierende Legierung	maximale Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Beispiel 23	Mg _{0,33} La _{0,6} Al _{0,07} Ni _{3,02}	360	295
Beispiel 24	Mg _{0,3} La _{0,5} Nd _{0,1} V _{0,07} Mo _{0,03} Ni _{3,4}	365	320
Beispiel 25	Mg _{0,27} Mm _{0,53} Nb _{0,08} Sn _{0,12} Ni _{3,25} (Mm; La: 37.5 at%, Ce: 50.3 at%, Pr: 5.5 at%, Nd: 6.5 at%, Sm: 0.2 at%)	360	335
Beispiel 26	Mg _{0,4} La _{0,4} Ag _{0,2} Ni _{3,3}	305	240
Beispiel 27	Mg _{0,25} La _{0,65} Ce _{0,1} Al _{0,02} Ni _{3,6}	355	305
Beispiel 28	Mg _{0,25} La _{0,65} Ce _{0,1} Al _{0,02} Ni _{3,8}	300	250

Tabelle 5

	wasserstoffabsorbierende Legierung	maximale Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Vergleichsbeispiel 15	Mg _{0,95} La _{0,05} (Ni _{0,98} Mn _{0,02}) ₂	20	20
Vergleichsbeispiel 16	Mg _{0,35} Mm _{0,65} (Ni _{0,7} Cr _{0,1} Co _{0,2}) _{3,65}	200	180
Beispiel 29	Mg _{0,4} La _{0,45} Ce _{0,15} (Ni _{0,9} Cr _{0,1}) _{3,54}	320	280
Beispiel 30	Mg _{0,3} Lm _{0,7} (Ni _{0,9} Cr _{0,05} Cu _{0,05}) _{3,02}	390	245
Beispiel 31	Mg _{0,27} Lm _{0,73} (Ni _{0,85} Cr _{0,1} Fe _{0,05}) _{3,22}	385	280
Beispiel 32	Mg _{0,35} Mm _{0,65} (Ni _{0,7} Cr _{0,1} Co _{0,2}) _{3,65}	400	250
Beispiel 33	Mg _{0,5} Lm _{0,5} (Ni _{0,85} Cr _{0,05} Zn _{0,1}) _{3,15}	270	300
Beispiel 34	Mg _{0,25} La _{0,55} Pr _{0,2} (Ni _{0,7} Co _{0,2} Cu _{0,1}) _{3,6}	380	320
Beispiel 35	Mg _{0,25} La _{0,55} Pr _{0,2} (Ni _{0,7} Co _{0,2} Cu _{0,1}) _{3,8}	320	280

Tabelle 6

	wasserstoffabsorbierende Legierung	maximale Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Vergleichsbeispiel 10	$Mg_{0,5}La_{0,5}Ni_2$	45	10
Vergleichsbeispiel 11	$Mg_{0,67}La_{0,33}Ni_3$	100	15
Vergleichsbeispiel 12	$Mg_{0,5}La_{0,5}Ni_{3,5}$	150	20
Vergleichsbeispiel 17	$Mg_{0,02}La_{0,01}In_{0,97}Ni_{2,6}Cu_{0,4}$	20	10
Vergleichsbeispiel 18	$Mg_{0,7}La_{0,25}Co_{0,05}Ni_{0,1}Fe_{2,9}$	50	15
Vergleichsbeispiel 19	$Mg_{0,4}Ce_{0,3}In_{0,2}Po_{,1}Ni_{1,9}Cu_{1,1}Zn_{0,03}$	100	7.5

(fortgesetzt)

Tabelle 6

	wasserstoffabsorbierende Legierung	maximale Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Beispiel 36	$Mg_{0,67}La_{0,23}Al_{0,1}Ni_{2,5}Co_{0,5}$	180	210
Beispiel 37	$Mg_{0,57}Lm_{0,33}A_{80,1}Ni_{2,2}Mn_{0,8}$ (Lm: La: 84 at%, Ce: 10 at%, Pr: 1 at%, Nd: 5 at%)	195	200
Beispiel 38	$Mg_{0,5}Sm_{0,3}Pb_{0,15}Co_{0,05}Ni_{2,5}Cr_{0,8}$	250	150
Beispiel 39	$Mg_{0,4}Nd_{0,4}Ta_{0,1}Ge_{0,07}B_{0,03}Ni_{2,3}Fe_{1,1}$	320	160
Beispiel 40	$Mg_{0,4}Ce_{0,3}In_{0,2}P_{0,1}Ni_{1,9}Cu_{1,1}Zn_{0,03}$	330	170
Beispiel 41	$Mg_{0,67}La_{0,23}Al_{0,1}Ni_{2,5}Cu_{1,2}$	175	110
Beispiel 42	$Mg_{0,4}Gd_{0,3}Si_{0,25}B_{0,05}Ni_{1,9}Cr_{1,5}Fe_{0,03}$	295	120
Beispiel 43	$Mg_{0,24}La_{0,74}Al_{0,02}Ni_{3,2}Co_{0,3}Cu_{0,1}$	365	320
Beispiel 44	$Mg_{0,24}La_{0,74}Al_{0,02}Ni_{3,4}Co_{0,3}Cu_{0,1}$	320	250

[0295] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, zeigten die Nickel-Wasserstoff-Sekundärbatterien gemäß Beispielen 23 bis 28, die unter Verwendung eines Sinterverfahrens und einer Zusammensetzung, dargestellt durch allgemeine Formel (1), hergestellt wurden, bessere Eigenschaften in sowohl der maximalen Entladungskapazität als auch der Ladungs-/Entladungslbensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien gemäß Vergleichsbeispielen 10 und 14. Die Gründe für schlechtere Leistungen von sowohl Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungslbensdauer, die die Sekundärbatterien gemäß Vergleichsbeispielen 10 bis 12 zeigen, können darauf zurückgeführt werden, dass die wasserstoffabsorbierenden Legierungen, die die negative Elektrode gemäß Vergleichsbeispielen 10 bis 12 ausmachen, entweder $La_{1-x}Mg_xNi_2$ -Typ-Legierungen oder $La_{1-x}Mg_xNi_3$ -Typ-Legierungen waren. Andererseits, obwohl die Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung, enthaltend in der negativen Elektrode gemäß der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 14, ähnlich zu der des Beispiels 25 war, waren sowohl Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungslbensdauer schlechter, verglichen mit denjenigen des Beispiels 25, da die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbei-

spiel 14 durch ein Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

[0296] Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, zeigten die Nickel-Wasserstoff-Sekundärbatterien gemäß Beispielen 25 bis 35, die unter Verwendung des Sinterverfahrens und einer Zusammensetzung, dargestellt durch allgemeine Formel (2) hergestellt wurden, bessere Eigenschaften in sowohl der maximalen Entladungskapazität als auch der Ladungs-/Entladungslebensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien gemäß Vergleichsbeispielen 15 und 16. Obwohl die Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung, enthaltend in der negativen Elektrode gemäß Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 16, ähnlich zu der des Beispiels 32 war, waren sowohl Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungslebensdauer schlecht, verglichen mit der des Beispiels 32, da die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 16 mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

[0297] Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, zeigten die Nickel-Wasserstoff-Sekundärbatterien gemäß Beispielen 36 bis 44, die unter Verwendung eines Sinterverfahrens und einer Zusammensetzung, dargestellt durch die allgemeine Formel (3), hergestellt wurden, bessere Eigenschaften hinsichtlich sowohl maximaler Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungslebensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien gemäß Vergleichsbeispielen 10 bis 12 und 17 bis 19. Obwohl die Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung, enthalten in der negativen Elektrode gemäß der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 19, ähnlich zu derjenigen von Beispiel 40 war, waren sowohl Ladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungslebensdauer schlecht verglichen mit denen des Beispiels 40, da die wasserstoffabsorbierende Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 19 durch das Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 45 bis 55 und Vergleichsbeispiele 20 bis 21)

[0298] Jedes Element wurde eingewogen, um die in der folgenden Tabelle 7 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten und die resultierende Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, der mit Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch 13 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Dann wurden diese Blöcke in einer Argonatmosphäre 3 Stunden bei einer Temperatur von 950°C einer Wärmebehandlung unterworfen. Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger pulverisiert.

[0299] Nebenbei gesagt war das Mischmetall (Lm), gezeigt in Tabelle 7, zusammengesetzt aus 84 At.% La, 10 At.% Ce, 1 aAt.% Pr, 5 At.% Nd und 0,2 At.% Sm; während das Mischmetall (Mm) zusammengesetzt war aus 27,5 At.% La, 50,3 At.% Ce, 5,5 At.% Pr, 16,5 At.% Nd und 0,2 At.% Sm.

[0300] Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit einem elektrolytischen Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:2 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 Minuten mit einem Druck von 10 t/cm² gepresst, wodurch 13 Arten an Presslingen mit jeweils einem Durchmesser von 12 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Leitungsnetze gegeben, und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurde zu diesem gepressten Körper Ni-Bleidrähte durch Punktschweißen verbunden, wodurch 13 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (eine negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0301] Jede dieser so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter getaucht, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden (Beispiele 45 bis 55) und Vergleichsbeispiele 20 bis 21).

(Vergleichsbeispiel 22)

[0302] Eine Testzelle wurde auf die gleiche Weise wie in Beispielen 45 bis 55 hergestellt, außer dass folgende wasserstoffabsorbierende Legierungspulver in diesem Beispiel verwendet wurden.

[0303] Jedes Element wurde eingewogen, um die zusammen in folgender Tabelle 7 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0304] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze getropft, die mit einer peripheren Geschwindigkeit von 5 m/Sek. rotierte, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von

890°C 12 Stunden in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger pulverisiert.

[0305] Dann wurden die Testzellen gemäß Anspruchsbeispiel 45–55 und Vergleichsbeispiel 20–22 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst einer Aufladung auf 5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g wasserstoffabsorbierender Legierung unterworfen und nach 10 Minuten Ruhepause wurden sie mit einem Strom von 50 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf –0,6 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer zu messen (die Anzahl an Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm). Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 7 gezeigt.

[0306] Außerdem wurden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 45–55 und Vergleichsbeispiele 20–22 untersucht, um als Wasserstoffabsorptionseigenschaft die wiederaufladbare Wasserstoffladungskapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung) aus der isothermischen Linie der Druckzusammensetzung zu messen, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm bei einer Temperatur von 60°C unter Verwendung des Sieverts-Verfahren (JIS H7201) gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

	Zusammensetzungen
Beispiel 45	Mg _{0,31} La _{0,69} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Al _{0,1}) _{3,2}
Beispiel 46	Mg _{0,3} La _{0,5} Pr _{0,2} (Ni _{0,8} Mn _{0,15} Si _{0,05}) _{3,4}
Beispiel 47	Mg _{0,27} La _{0,53} Nd _{0,2} (Ni _{0,8} Mn _{0,1} Co _{0,1}) _{3,05}
Beispiel 48	Mg _{0,25} Lm _{0,75} (Ni _{0,85} Co _{0,1} Fe _{0,05}) _{3,7}
Beispiel 49	Mg _{0,24} Lm _{0,76} (Ni _{0,8} Mn _{0,15} Ga _{0,05}) _{3,65}
Beispiel 50	Mg _{0,34} Lm _{0,66} (Ni _{0,75} Co _{0,1} Mn _{0,1} Al _{0,05}) _{3,33}
Beispiel 51	Mg _{0,25} Lm _{0,45} Pr _{0,3} (Ni _{0,68} Co _{0,2} Cu _{0,1} Zn _{0,02}) _{3,5-}
Beispiel 52	Mg _{0,28} Lm _{0,62} Nd _{0,1} (Ni _{0,84} Cu _{0,1} Sn _{0,05} B _{0,01}) _{3,3}

(fortgesetzt)

Tabelle 7

	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer	wiederaufladbare Wasserstoffspeicher- kapazität (H/M)
Beispiel 45	405	295	1,15
Beispiel 46	380	320	1,08
Beispiel 47	395	335	1,13
Beispiel 48	360	295	1,06
Beispiel 49	385	305	1,11
Beispiel 50	375	290	1,05
Beispiel 51	390	300	1,09
Beispiel 52	380	305	1,07

(fortgesetzt)

Tabelle 7

	Zusammensetzungen
Beispiel 53	Mg _{0,22} La _{0,78} (Ni _{0,74} Co _{0,1} Cu _{0,1} Mn _{0,05} Al _{0,01}) _{3,6}
Beispiel 54	Mg _{0,22} La _{0,78} (Ni _{0,74} Co _{0,1} Cu _{0,1} Mn _{0,05} Al _{0,01}) _{3,8}
Beispiel 55	Mg _{0,35} Mm _{0,65} (Ni _{0,75} Mn _{0,2} Al _{0,05}) _{3,01}
Vergleichs- beispiel 20	Mg _{0,6} La _{0,4} Ni _{4,8} Al _{0,3}
Vergleichs- beispiel 21	Mg _{0,1} La _{0,8} Ce _{0,1} Ni _{1,1} Sn _{0,9}
Vergleichs- beispiel 22	Mg _{0,35} Mm _{0,65} (Ni _{0,75} Mn _{0,2} Al _{0,05}) _{3,01}

(fortgesetzt)

Tabelle 7

	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)
Beispiel 53	365	300	1,02
Beispiel 54	330	260	0,95
Beispiel 55	300	250	0,81
Vergleichs- beispiel 20	50	150	0,15
Vergleichs- beispiel 21	60	100	0,20
Vergleichs- beispiel 22	180	120	0,43

[0307] Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 45–55, die mit einem Gießverfahren hergestellt wurden und dargestellt sind durch allgemeine Formel (4) eine höhere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispielen 20–22.

[0308] Ferner zeigten die Sekundärbatterien umfassend eine negative Elektrode enthaltend eine der wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 45–55 bessere Eigenschaften in sowohl maximaler Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungsdauer verglichen mit den Sekundärbatterien umfassend eine negative Elektrode enthaltend eine der wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Vergleichsbeispiele 20–22.

(Beispiele 56–65 und Vergleichsbeispiele 23–24)

[0309] Jedes Element wurde eingewogen, um die in Tabelle 8 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten und die resultierenden Zusammensetzungen wurde in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann in eine wassergekühlte Kupferform gegossen, wobei jede auf diese Weise gegossene Schmelze verfestigen gelassen wurde, um verschiedene Arten an Legierungsblöcken zu erhalten. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre für 3 Stunden bei einer Temperatur von 950°C unterworfen. Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger pulverisiert.

[0310] Nebenbei gesagt war das Mischmetall (Lm) gezeigt in Tabelle 8 zusammengesetzt aus 90 At.% La, 1 At.% Ce, 6 At.% Pr, 3 At.% Nd während das Mischmetall (Mm) zusammengesetzt war aus 34 At.% La, 50,8 At.% Ce, 8 At.% Pr, 7 At.% Nd und 0,2 At.% Sm.

[0311] Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in

einem Verhältnis von 1:3 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 8 Minuten mit einem Druck von 8 t/cm² gepresst, wodurch 12 Arten an Presslingen erhalten wurden, die jeweils einen Durchmesser von 10 mm besaßen. Diese Presslinge wurden zwischen Nickelleitungsnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und dann gepresst. Anschließend wurden mit diesen gepressten Körpern Nickelbleidrähte durch Punktschweißen verbunden, wodurch 12 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0312] Jede der so erhaltenen negativen Elektrode wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 6N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter getaucht, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden (Beispiele 56–65 und Vergleichsbeispiele 23–24).

(Vergleichsbeispiel 25)

[0313] Eine Testzelle wurde auf die gleiche Weise wie in Beispielen 56–65 erläutert hergestellt, außer dass das folgende wasserstoffabsorbierende Legierungspulver in diesem Beispiel verwendet wurde.

[0314] Jedes Element wurde eingewogen, um die zusammen in folgender Tabelle 8 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0315] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen. Die resultierende Schmelze wurde in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze getropft, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C 12 Stunden in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger pulverisiert.

[0316] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 56–65 und Vergleichsbeispielen 23–25 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst einer Aufladung für 3 Stunden mit einem Strom von 200 mA pro 1 g wasserstoffabsorbierender Legierung unterworfen und nach 10 Minuten Ruhepause wurden sie mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf –0,6 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer zu messen (die Anzahl an Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm). Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 8 gezeigt.

[0317] Außerdem wurden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 56–65 und Vergleichsbeispiele 23–25 untersucht, um als Wasserstoffabsorptionseigenschaft die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung) aus der isothermischen Linie der Druckzusammensetzung zu messen, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm bei einer Temperatur von 60°C unter Verwendung des Sieverts-Verfahren (JIS H7201) gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8

	Zusammensetzungen
Beispiel 56	$\text{La}_0,71\text{Mg}_0,28\text{Zr}_0,01(\text{Ni}_0,8\text{Co}_0,1\text{Mn}_0,08\text{Al}_0,02)_3,33$
Beispiel 57	$\text{La}_0,57\text{Pr}_0,17\text{Mg}_0,25\text{Ti}_0,01(\text{Ni}_0,92\text{Co}_0,05\text{Mn}_0,02\text{Al}_0,01)_3,54$
Beispiel 58	$\text{La}_0,75\text{Mg}_0,24\text{Hf}_0,01(\text{Ni}_0,72\text{Cu}_0,15\text{Mn}_0,05\text{Al}_0,01\text{Si}_0,01)_3,52$
Beispiel 59	$\text{La}_0,69\text{Mg}_0,3\text{Ca}_0,01(\text{Ni}_0,84\text{Co}_0,1\text{Fe}_0,05\text{Al}_0,01)_3,12$
Beispiel 60	$\text{La}_0,5\text{Mn}_0,24\text{Mg}_0,24\text{Zr}_0,02(\text{Ni}_0,84\text{Cu}_0,1\text{Mn}_0,05\text{Ga}_0,01)_3,6$
Beispiel 61	$\text{La}_0,5\text{Mn}_0,24\text{Mg}_0,24\text{Zr}_0,02(\text{Ni}_0,84\text{Cu}_0,1\text{Mn}_0,05\text{Ga}_0,01)_3,8$
Beispiel 62	$\text{La}_0,5\text{Mn}_0,25\text{Mg}_0,24\text{Ca}_0,01(\text{Ni}_0,65\text{Co}_0,25\text{Mn}_0,05\text{Zn}_0,05)_3,47$
Beispiel 63	$\text{La}_0,58\text{Mg}_0,32\text{Zr}_0,1(\text{Ni}_0,68\text{Co}_0,1\text{Cu}_0,1\text{Mn}_0,1\text{Sn}_0,02)_3,23$
Beispiel 64	$\text{La}_0,68\text{Mg}_0,27\text{Ca}_0,05(\text{Ni}_0,8\text{Cu}_0,1\text{Mn}_0,08\text{B}_0,01)_3,39$
Beispiel 65	$\text{Mn}_0,6\text{Mg}_0,35\text{Zr}_0,05(\text{Ni}_0,89\text{Co}_0,01\text{Mn}_0,05\text{Cu}_0,05)_3,08$
Vergleichs- beispiel 23	$\text{La}_0,3\text{Mg}_0,7(\text{Ni}_0,1\text{Co}_0,6\text{Al}_0,3)_3,25$
Vergleichs- beispiel 24	$\text{La}_0,05\text{Mg}_0,3\text{Ca}_0,65(\text{Ni}_0,5\text{Mn}_0,5)_3,58$
Vergleichs- beispiel 25	$\text{Mn}_0,6\text{Mg}_0,35\text{Zr}_0,05(\text{Ni}_0,89\text{Co}_0,01\text{Mn}_0,05\text{Cu}_0,05)_3,08$

(fortgesetzt)

Tabelle 8

	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)
Beispiel 56	365	350	0,98
Beispiel 57	370	330	1,00
Beispiel 58	360	345	0,97
Beispiel 59	355	340	0,97
Beispiel 60	345	360	0,95
Beispiel 61	315	290	0,85
Beispiel 62	350	360	0,96
Beispiel 63	340	375	0,94
Beispiel 64	370	350	1,01
Beispiel 65	305	300	0,83
Vergleichs- beispiel 23	40	25	0,14
Vergleichs- beispiel 24	160	12	0,75
Vergleichs- beispiel 25	220	120	0,78

[0318] Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 56–65, die mit einem Gießverfahren hergestellt wurden und dargestellt sind durch allgemeine Formel (5) eine höhere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Vergleichsbeispielen 23–25.

[0319] Ferner zeigten die Sekundärbatterien umfassend eine negative Elektrode enthaltend eine der wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 56–65 bessere Eigenschaften in sowohl maximaler Entladungskapazität als auch Ladungs-/Entladungsdauer verglichen mit den Sekundärbatterien umfassend eine negative Elektrode enthaltend eine der wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Vergleichsbeispiele 23–25.

(Beispiele 66–68 und Vergleichsbeispiel 26)

[0320] Jedes Element wurde eingewogen, um die in Tabelle 9 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten und die resultierenden Zusammensetzungen wurde in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann in eine wassergekühlte Kupferform gegossen, wobei jede auf diese Weise gegossene Schmelze verfestigen gelassen wurde, um verschiedene Arten an Legierungsblöcken zu erhalten. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre für 3 Stunden bei einer Temperatur von 950°C unterworfen. Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger pulverisiert.

[0321] Das Mischmetall (Lm) gezeigt in Tabelle 9 war das gleiche wie mit Bezug auf Tabelle 8 erläutert.

[0322] Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann auf die gleiche Weise wie in den Fällen

der Beispiele 56–65 behandelt, wodurch eine wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode (negative Elektrode) hergestellt wurde.

[0323] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 6N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter getaucht, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden

(Beispiele 66–68 und Vergleichsbeispiel 26)

[0324] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 66–68 und Vergleichsbeispiel 26 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Anzahl von Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Ladungskapazität vermindert wurde) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests werden in folgender Tabelle 9 gezeigt. Die Bedingungen für diesen Ladungs-/Entladungszyklustest waren die gleichen wie in den Fällen der Beispiele 56–65.

[0325] Außerdem wurden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 66–68 und Vergleichsbeispiel 26 untersucht, um als Wasserstoffabsorptionseigenschaft die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung) aus der isothermischen Linie der Druckzusammensetzung zu messen, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm bei einer Temperatur von 45°C unter Verwendung des Sieverts-Verfahren (JIS H7201) gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9

	Zusammensetzungen	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer	wiederauf- ladbare Wasserstoff- speicherka- pazität (H/M)
Beispiel 66	Mg _{0,3} La _{0,65} Ca _{0,05} (Ni _{0,9} Fe _{0,05} Al _{0,05}) _{3,12}	360	350	1,00
Beispiel 67	Mg _{0,3} La _{0,6} Ca _{0,1} (Ni _{0,9} Fe _{0,05} Al _{0,05}) _{3,12}	355	335	0,99
Beispiel 68	Mg _{0,3} La _{0,5} Ca _{0,2} (Ni _{0,9} Fe _{0,05} Al _{0,05}) _{3,12}	345	290	0,98
Vergleichs- beispiel 26	Mg _{0,3} La _{0,35} Ca _{0,35} (Ni _{0,9} Fe _{0,05} Al _{0,05}) _{3,12}	300	50	0,92

[0326] Wie aus Tabelle 9 ersichtlich zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 66–68, worin der Ca-Gehalt 0,3 oder weniger ist, eine höhere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität verglichen mit der wasserstoffabsorbierenden Legierung gemäß Vergleichsbeispiel 26, worin der Ca-Gehalt größer als 0,3 ist.

[0327] Ferner zeigten die Sekundärbatterien gemäß Beispielen 66–68 bessere Eigenschaften in sowohl der

maximalen Entladungskapazität als auch der Ladungs-/Entladungslbensdauer verglichen mit der Sekundärbatterie gemäß Vergleichsbeispiel 26.

(Beispiele 69–78)

[0328] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 10 gezeigten Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, gefüllt mit einer Argongasatmosphäre geschmolzen, wodurch 10 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre von 5 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 950 bis 1000°C unterworfen. Das in Tabelle 10 gezeigte Mischmetall (Lm) war zusammengesetzt aus 92 At.% La, 4 At.% Ce, 1 At.% Pr und 3 At.% Nd.

[0329] Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 100 mm pulverisiert.

[0330] Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:2 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 Minuten mit einem Druck von 10 t/cm² gepresst, wodurch 10 Arten Presslinge mit jeweils einem Durchmesser von 12 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Drahtnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurden diese gepressten Körper mit Ni-bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch 10 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0331] Jede dieser so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter gegeben, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden.

[0332] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 69–78 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 20°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde erst 2,5 Stunden mit einem Strom von 200 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxid-elektrode) auf -0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 11 gezeigt.

[0333] Ferner wurden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 69–78 untersucht, um die Wasserstoffabsorptionseigenschaften zu messen. Das heißt, die isotherme Linie der Druckzusammensetzung wurde unter einem Wasserstoffdruck weniger als 10 atm bei einer Temperatur von 50°C unter Verwendung des Sieverts-Verfahrens (JIS H7201) gemessen. Dann wurde die Plateausteigung im Moment der Wasserstoffdesorption (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierungen) aus der isothermen Linie der Druckzusammensetzung berechnet. In diesem Fall wurden die Wasserstoffdrücke, die durch Verlängern der geraden Linien der Plateauregion auf den Anteil der Wasserstoffabsorptionsmenge (H/M) = 0 und auf einen anderen Teil der Wasserstoffabsorptionsmenge (H/M) = 1 zeigt, bestimmt werden können, als P₀ bzw. P₁ definiert und die Plateausteigung wurde aus dem Verhältnis von P₀ und P₁ bestimmt. Ferner wurde das Verhältnis zwischen dem Wasserstoffabsorptionsdruck (PA) und dem Wasserstoffdesorptionsdruck (PD) im Zentrum der Plateauregion aus den isothermen Linien der Druckzusammensetzung berechnet. Die Hysterese (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierungen) wurde aus den Verhältnis zwischen PA und PD bestimmt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in folgender Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 10

	Zusammensetzungen
Beispiel 69	La _{0,7} Mg _{0,3} (Ni _{0,85} Co _{0,15}) 3,2
Beispiel 70	La _{0,71} Mg _{0,29} (Ni _{0,77} Co _{0,23} Mn _{0,03}) 3,45
Beispiel 71	La _{0,75} Mg _{0,25} (Ni _{0,82} Co _{0,13} Cu _{0,05}) 3,28
Beispiel 72	La _{0,63} Zr _{0,1} Mg _{0,27} (Ni _{0,85} Co _{0,1} Cr _{0,03} Al _{0,02}) 3,67
Beispiel 73	La _{0,71} Mg _{0,29} (Ni _{0,97} Mn _{0,03}) 3,45
Beispiel 74	La _{0,71} Mg _{0,29} (Ni _{0,77} Mn _{0,23}) 3,45
Beispiel 75	La _{0,70} Mg _{0,30} (Ni _{0,50} Co _{0,50}) 3,2
Beispiel 76	La _{0,70} Mg _{0,30} (Ni _{0,40} Co _{0,60}) 3,2
Beispiel 77	La _{0,70} Mg _{0,30} (Ni _{0,65} Co _{0,15} Mn _{0,20}) 3,2
Beispiel 78	La _{0,70} Mg _{0,30} (Ni _{0,55} Co _{0,15} Mn _{0,30}) 3,2

Tabelle 11

	Plateau- steigung (P_1/P_0)	Hysterese (P_a/P_d)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 69	3, 45	2, 6	405	354
Beispiel 70	3, 65	3, 4	390	376
Beispiel 71	2, 95	2, 9	386	380
Beispiel 72	3, 25	2, 8	380	400
Beispiel 73	5, 93	3, 6	350	330
Beispiel 74	7, 20	3, 7	355	325
Beispiel 75	3, 10	3, 2	400	360
Beispiel 76	3, 90	3, 6	360	320
Beispiel 77	3, 50	3, 3	410	355
Beispiel 78	3, 95	3, 7	360	320

[0334] Wie aus Tabellen 10 und 11 ersichtlich zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 69–78 eine niedrigere Plateau-steigung und eine niedrigere Hysterese, was eine hervorragende Eigenschaft dieser Legierung nahe legt.

[0335] Ferner zeigen die Sekundärbatterien umfassend eine negative Elektrode enthaltend eine dieser wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 69–bessere Eigenschaften sowohl in der Entladungskapazität als auch der Ladungs-/Entladungslbensdauer. Insbesondere zeigten die Sekundärbatterien umfassend eine wasserstoffabsorbierende Legierung enthaltend Co gemäß Beispiel 69 eine längere Lebensdauer, eine geringere Plateau-steigung und eine geringere Hysterese verglichen mit den Sekundärbatterien der Beispiele 73 und 74, worin eine negative Elektrode enthaltend Co-freie Legierungen verwendet wurde. Ferner zeigten die Sekundärbatterien gemäß Beispiel 75, worin die negative Elektroden eine Legierung mit einem Co-Gehalt von 0,5 enthielt eine längere Lebensdauer und eine geringere Plateau-steigung und eine geringere Hysterese der Legierung verglichen mit Sekundärbatterien in Beispiel 76, worin die negative Elektrode die Legierung mit einem Co-Gehalt von mehr als 0,5 enthielt. Ferner zeigten die Sekundärbatterien gemäß Beispiel 77, worin die negative Elektrode die Legierung mit einem Mn-Gehalt von 0,2 enthielt, eine längere Lebensdauer und eine geringere Plateau-steigung und eine geringere Hysterese der Legierung verglichen mit den Sekundärbatterien des Beispiels 78, worin die negative Elektrode die Legierung mit einem Mn-Gehalt von mehr als 0,2 enthielt.

(Beispiele 79–93)

[0336] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 12 gezeigten Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, gefüllt mit einer Argonatmosphäre geschmolzen, wodurch 15 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre von 5 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 1000°C unterworfen. Das in Tabelle 10 gezeigte Mischmetall (Lm) war zusammengesetzt aus 92 At.%

La, 4 At.% Ce, 1 At.% Pr und 3 At.% Nd, während das in Tabelle 12 gezeigte Mischmetall (Mn) zusammengesetzt war aus 37,5 At.% La, 45,3 At.% Ce, 5,5 At.% Pr, 11,5 At.% Nd und 0,2 At.% Sm.

[0337] Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 100 µm oder weniger pulverisiert. Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:2 (Gewichtsverhältnis) gemischt und ein 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 Minuten mit einem Druck von 10 t/cm² gepresst, wodurch 10 Arten Presslinge mit jeweils einem Durchmesser von 12 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Drahtnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurden diese gepressten Körper mit Ni-Bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch 10 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0338] Jede dieser so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter gegeben, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden.

[0339] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 79–93 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 20°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde erst 2,5 Stunden mit einem Strom von 200 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf –0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bei der die Entladungskapazität auf 80 der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12

	Zusammensetzungen	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 79	$\text{La}_{0,47}\text{Mm}_{0,23}\text{Mg}_{0,3}(\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,13}\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{0,02})_{3,15}$	410	380
Beispiel 80	$\text{La}_{0,73}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,03})_{3,5}$	380	340
Beispiel 81	$\text{Lm}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,05})_{3,2}$	378	320
Beispiel 82	$\text{La}_{0,63}\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,03}\text{Fe}_{0,02})_{3,7}$	380	330
Beispiel 83	$\text{La}_{0,64}\text{Ce}_{0,05}\text{Mg}_{0,31}(\text{Ni}_{0,67}\text{Co}_{0,25}\text{Nb}_{0,05}\text{B}_{0,03})_{3,4}$	385	355
Beispiel 84	$\text{La}_{0,68}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,22}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Sn}_{0,05})_{3,6}$	380	330
Beispiel 85	$\text{Lm}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,2}\text{Ga}_{0,03}\text{P}_{0,02})_{3,65}$	390	370
Beispiel 86	$\text{Lm}_{0,73}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,04}\text{B}_{0,01})_{3,42}$	395	325
Beispiel 87	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mm}_{0,16}\text{Mg}_{0,24}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Si}_{0,05})_{3,65}$	380	305
Beispiel 88	$\text{Lm}_{0,76}\text{Mg}_{0,24}(\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Mn}_{0,05})_{3,33}$	375	290
Beispiel 89	$(\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9})_{0,73}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,03})_{3,5}$	360	280
Beispiel 90	$\text{Pr}_{0,73}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,03})_{3,5}$	355	275
Beispiel 91	$(\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})_{0,73}\text{Mg}_{0,27}(\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,03})_{3,5}$	405	375
Beispiel 92	$\text{Lm}_{0,67}\text{Mg}_{0,3}\text{Ca}_{0,03}(\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,05})_{3,12}$	380	300
Beispiel 93	$\text{La}_{0,68}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,22}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Sn}_{0,05})_{3,8}$	330	250

[0340] Wie aus Tabelle 12 ersichtlich zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 79–93 eine hohe Entladungskapazität und eine lange Lebensdauer.

[0341] Ferner wurde gefunden, dass die Sekundärbatterie gemäß Beispiel 91, worin die negative Elektrode enthaltend die Legierung enthaltend La in der Seltenerdkomponente und auch enthaltend eine andere Seltenerdkomponente als La in einem Verhältnis von weniger als 0,9 sowohl eine bessere Entladungskapazität als auch Lebensdauer besaß verglichen mit irgendeiner der Sekundärbatterien gemäß Beispielen 89, 90 und 80; das

heißt, die Sekundärbatterie des Beispiels 89, worin die negative Elektrode enthaltend die Legierung enthaltend La in einem Verhältnis von 0,1 in der Seltenerdkomponente; die Sekundärbatterie des Beispiels 90, worin die negative Elektrode die Legierung enthielt, die überhaupt kein La als Seltenerdkomponente enthielt; und die Sekundärbatterie des Beispiels 80, worin die negative Elektrode die Legierung enthielt, worin die Seltenerdkomponente vollständig durch La besetzt war.

(Beispiele 94–108)

[0342] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 13 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann eine Wärmebehandlung in einer Argongasatmosphäre von 5 Stunden bei einer Temperatur von 950°C unterworfen, wodurch 15 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Das Mischmetall (Lm) gezeigt in Tabelle 13 war zusammengesetzt aus 92 At.% La, 1 At.% Ce, 5 At.% Pr, 2 At.% Nd; während das Mischmetall (Mn) zusammengesetzt war aus 34 At.% La, 50,4 At.% Ce, 9 At.% Pr, 6 At.% Nd und 0,6 At.% Sm.

[0343] Anschließend wurden die Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 80 µm pulverisiert. Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:3 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 8 Minuten mit einem Druck von 8 t/cm² gepresst, wodurch 15 Arten Presslinge mit jeweils einem Durchmesser von 10 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Drahtnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurden diese gepressten Körper mit Ni-Bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch 15 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0344] Jede dieser so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter gegeben, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden.

[0345] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 94–108 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 4,5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf -0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen bei der die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13

	Zusammensetzungen	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 94	$\text{La}_2\text{O}_3, 71\text{MgO}, 28\text{ZrO}_2, 01 (\text{NiO}, 8\text{CoO}, 11\text{MnO}, 08\text{Al}_2\text{O}_3), 3, 3$	360	385
Beispiel 95	$\text{La}_2\text{O}_3, 54\text{Pr}_2\text{O}_3, 17\text{MgO}, 28\text{TiO}_2, 01 (\text{NiO}, 92\text{CoO}, 05\text{CuO}, 02\text{Al}_2\text{O}_3), 42$	365	370
Beispiel 96	$\text{La}_2\text{O}_3, 71\text{MgO}, 28\text{HfO}_2, 01 (\text{NiO}, 72\text{CoO}, 15\text{MnO}, 05\text{Al}_2\text{O}_3), 3, 38$	360	365
Beispiel 97	$\text{La}_2\text{O}_3, 71\text{MgO}, 3\text{CaO}, 01 (\text{NiO}, 79\text{CoO}, 15\text{FeO}, 05\text{Al}_2\text{O}_3), 12$	355	350
Beispiel 98	$\text{La}_2\text{O}_3, 5\text{MnO}, 24\text{MgO}, 24\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 74\text{CoO}, 2\text{MnO}, 05\text{Ga}_2\text{O}_3), 6$	345	370
Beispiel 99	$\text{La}_2\text{O}_3, 5\text{MnO}, 24\text{MgO}, 24\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 74\text{CoO}, 2\text{MnO}, 05\text{Ga}_2\text{O}_3), 8$	315	300
Beispiel 100	$\text{La}_2\text{O}_3, 5\text{MnO}, 25\text{MgO}, 24\text{CaO}, 01 (\text{NiO}, 75\text{CoO}, 15\text{MnO}, 05\text{ZnO}), 3, 52$	350	360
Beispiel 101	$\text{La}_2\text{O}_3, 67\text{MgO}, 32\text{ZrO}_2, 01 (\text{NiO}, 78\text{CoO}, 1\text{CuO}, 1\text{SnO}_2), 3, 23$	340	375
Beispiel 102	$\text{La}_2\text{O}_3, 54\text{Nd}_2\text{O}_3, 17\text{MgO}, 27\text{CaO}, 02 (\text{NiO}, 81\text{CoO}, 1\text{CuO}, 08\text{B}_2\text{O}_3), 3, 39$	370	350
Beispiel 103	$\text{La}_2\text{O}_3, 63\text{MgO}, 32\text{ZrO}_2, 05 (\text{NiO}, 89\text{CoO}, 01\text{CuO}, 05\text{MnO}), 3, 08$	360	360
Beispiel 104	$\text{La}_2\text{O}_3, 63\text{Y}_2\text{O}_3, 05\text{MgO}, 3\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 77\text{CoO}, 1\text{CuO}, 1\text{Al}_2\text{O}_3), 05$	365	365
Beispiel 105	$\text{La}_2\text{O}_3, 63\text{CeO}_2, 05\text{MgO}, 3\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 79\text{CoO}, 1\text{CuO}, 1\text{SiO}_2), 3, 05$	360	370
Beispiel 106	$\text{La}_2\text{O}_3, 63\text{Y}_2\text{O}_3, 05\text{MgO}, 3\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 77\text{CoO}, 1\text{CuO}, 1\text{Al}_2\text{O}_3), 05$	360	375
Beispiel 107	$\text{La}_2\text{O}_3, 38\text{MnO}, 25\text{Y}_2\text{O}_3, 05\text{MgO}, 3\text{ZrO}_2, 02 (\text{NiO}, 77\text{CoO}, 1\text{CuO}, 1\text{Al}_2\text{O}_3), 05$	355	380
Beispiel 108	$\text{MnO}, 6\text{MgO}, 35\text{ZrO}_2, 05 (\text{NiO}, 89\text{CoO}, 01\text{MnO}, 07\text{CuO}, 03), 3, 08$	305	290

[0346] Wie aus Tabelle 13 ersichtlich zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen gemäß Beispielen 94 bis 108 eine hohe Entladungskapazität und eine hohe Lebensdauer.

(Beispiele 109-117)

(Untersuchung der Elektrode)

[0347] Jedes Element wurde eingewogen, um die in der folgenden Tabelle 14 gezeigten Zusammensetzungen

gen zu erhalten und resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch 9 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Dann wurden all diese Legierungsblöcke außer dem Block des Beispiels 117 in eine Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C für 5 Stunden wärmebehandelt.

[0348] Anschließend wurden die so erhaltenen Legierungsblöcke zur Herstellung eines wasserstoffabsorbierenden Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger pulverisiert. Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:3 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 Minuten mit einem Druck von 10 t/cm² gepresst, wodurch 9 Arten Presslinge mit jeweils einem Durchmesser von 10 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Drahtnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurden diese gepressten Körper mit Ni-Bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch 9 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0349] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter gegeben, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden.

(Vergleichsbeispiel 27)

[0350] Eine Testzelle wurde auf die gleiche Weise wie in den Fällen der Beispiele 109 bis 117 zusammengesetzt, außer dass ein nachstehend erläutertes wasserstoffabsorbierendes Legierungspulver verwendet wurde.

[0351] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 14 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0352] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte getropft, um die Schmelze zu quenchen, wodurch dünne wasserstoffabsorbierende Legierungsblättchen erhalten wurden. Anschließend wurden die dünnen Legierungsblättchen wärmebehandelt bei einer Temperatur von 890°C für 12 Stunden in einer Argongasatmosphäre und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger pulverisiert.

[0353] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 109 bis 117 und Vergleichsbeispiel 27 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 50 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxid-elektrode) auf -0,6 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und Lebensdauer (Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 80 der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 14 gezeigt.

(Vickers-Härte)

[0354] Die in Beispielen 109 bis 117 und Vergleichsbeispiel 27 gezeigten wasserstoffabsorbierenden Legierungen wurden jeweils in einen Streifen mit einer Dicke von 8 mm unter Verwendung eines Mikrocutters geschnitten und dann hochglanzpoliert mit einer Diamantpaste mit einem Teilchendurchmesser von 0,25 µm, wodurch eine Messprobe erzeugt wurde. Dann wurde die Vickers-Härte jeder Probe unter Verwendung eines Mikro-Vickers-Härtemessers (AKASHI Co., Ltd.) unter einer Last von 25 gf für 15 Sekunden gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in folgender Tabelle 14 gezeigt.

[0355] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 14 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0356] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte ge-

tropft, um die Schmelze zu quenchen, wodurch dünne wasserstoffabsorbierende Legierungsblättchen erhalten wurden. Anschließend wurden die dünnen Legierungsblättchen wärmebehandelt bei einer Temperatur von 890°C für 12 Stunden in einer Argongasatmosphäre und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger pulverisiert.

[0357] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 109 bis 117 und Vergleichsbeispiel 27 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 50 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf -0,6 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und Lebensdauer (Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14

	Zusammensetzungen	Vickers-Härte	Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Beispiel 109	Mg _{0,32} (La _{0,7} Pr _{0,3}) _{0,68} Ni _{3,04}	520	370	315
Beispiel 110	Mg _{0,23} (La _{0,9} Sm _{0,1}) _{0,77} Ni _{3,58}	473	365	305
Beispiel 111	Mg _{0,24} (La _{0,9} Gd _{0,1}) _{0,76} Ni _{3,52}	452	362	320
Beispiel 112	Mg _{0,28} (La _{0,78} Y _{0,01} Pr _{0,21}) _{0,72} Ni _{3,32}	503	365	325
Beispiel 113	Mg _{0,24} (La _{0,88} Ce _{0,12}) _{0,76} Ni _{3,6}	605	345	310
Beispiel 114	Mg _{0,2} (La _{0,64} Pr _{0,36}) _{0,8} Ni _{3,8}	545	375	320
Beispiel 115	Mg _{0,25} (La _{0,7} Ce _{0,1} Pr _{0,2}) _{0,75} Ni _{3,52}	570	360	325
Beispiel 116	Mg _{0,33} (La _{0,5} Ce _{0,5}) _{0,67} Ni _{3,02}	655	295	275
Beispiel 117	Mg _{0,35} (La _{0,54} Ce _{0,2} Nd _{0,26}) _{0,65} Ni _{3,01}	715	285	205
Vergleichsbeispiel 27	Mg _{0,33} (La _{0,5} Ce _{0,5}) _{0,67} Ni _{3,23}	755	200	120

[0358] Wie aus Tabelle 14 ersichtlich zeigten die Sekundärbatterien gemäß Beispielen 109 bis 117, umfassend Legierungen, die mit einem Gießverfahren hergestellt wurden und durch allgemeine Formel (8) dargestellt sind, eine größere Entladungskapazität und eine längere Lebensdauer verglichen mit der Sekundärbatterie gemäß Vergleichsbeispiel 27. Es ist auch offensichtlich, dass die Sekundärbatterie der Beispiele 109 bis 116, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Vickers-Härte von weniger als 700 Hv bessere Entladungskapazität und Lebensdauer zeige verglichen mit der Sekundärbatterie des Beispiels 117, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Vickers-Härte von 700 Hv oder mehr umfasste.

(Beispiele 118–126)

(Bestimmung der Elektrode)

[0359] Jedes Element wurde eingewogen, um die in der folgenden Tabelle 15 gezeigten Zusammensetzungen

gen zu erhalten, und resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch 9 Arten an Legierungsblöcken erhalten wurden. Dann wurden all diese Legierungsblöcke außer dem Block des Beispiels 126 in eine Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C für 5 Stunden wärmebehandelt.

[0360] Anschließend wurden die so erhaltenen Legierungsblöcke zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger pulverisiert. Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde dann mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:3 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 Minuten mit einem Druck von 5 t/cm² gepresst, wodurch 9 Arten Presslinge mit jeweils einem Durchmesser von 10 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden zwischen Ni-Drahtnetze eingelegt und die Randteile davon wurden punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurden diese gepressten Körper mit Ni-Bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch 9 Arten an wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0361] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) in einen Behälter gegeben, wodurch Testzellen zusammengestellt wurden.

(Vergleichsbeispiel 28)

[0362] Eine Testzelle wurde auf die gleiche Weise wie in den Fällen der Beispiele 118 bis 126 hergestellt, außer dass ein nachstehend erläutertes wasserstoffabsorbierendes Legierungspulver verwendet wurde.

[0363] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 15 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten und die resultierende Zusammensetzung wurde in einem Induktionsofen, der mit einer Argongasatmosphäre gefüllt war, geschmolzen, wodurch ein Legierungsblock hergestellt wurde.

[0364] Dann wurde der Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 Stunden in einer Argongasatmosphäre wärmebehandelt und dann zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger pulverisiert.

[0365] Dann wurden die Testzellen gemäß Beispielen 118 bis 126 und Vergleichsbeispiel 28 einem Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 50 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf -0,6 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 80% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in folgender Tabelle 15 gezeigt.

(Vickers Härte)

[0366] Die in Beispielen 118 bis 126 und Vergleichsbeispiel 28 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungen wurden zur Messung der Vickers-Härte davon auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf Beispiele 109 bis 117 erläutert, getestet. Die Ergebnisse der Messung sind in folgender Tabelle 15 gezeigt.

Tabelle 15

	Zusammensetzungen
Beispiel 118	Mg _{0,32} (La _{0,7} P _{r0,3}) 0,68 (Ni _{0,9} Co _{0,1}) 3,04
Beispiel 119	Mg _{0,23} (La _{0,9} Sm _{0,1}) 0,77 (Ni _{0,7} Co _{0,2} Fe _{0,05} Al _{0,05}) 3,12
Beispiel 120	Mg _{0,21} (La _{0,9} Gd _{0,1}) 0,79 (Ni _{0,48} Co _{0,5} B _{0,02}) 3,55
Beispiel 121	Mg _{0,28} (La _{0,88} Y _{0,01} P _{r0,11}) 0,72 (Ni _{0,79} Co _{0,15} Fe _{0,05} Al _{0,01}) 3,32
Beispiel 122	Mg _{0,24} (La _{0,9} Ce _{0,1}) 0,76 (Ni _{0,74} Cu _{0,2} Mn _{0,05} Ga _{0,01}) 3,6
Beispiel 123	Mg _{0,21} (La _{0,64} P _{r0,36}) 0,79 (Ni _{0,68} Co _{0,1} Cu _{0,1} Mn _{0,1} Sn _{0,02}) 3,8
Beispiel 124	Mg _{0,25} (La _{0,64} Ce _{0,1} P _{r0,26}) 0,75 (Ni _{0,75} Co _{0,15} Mn _{0,05} Zn _{0,05}) 3,52
Beispiel 125	Mg _{0,33} (La _{0,5} Ce _{0,5}) 0,67 (Ni _{0,78} Co _{0,1} Cu _{0,1} Si _{0,02}) 3,02
Beispiel 126	Mg _{0,35} (La _{0,54} Ce _{0,2} Nd _{0,26}) 0,65 (Ni _{0,51} Co _{0,1} Fe _{0,3} B _{0,01}) 3,01
Vergleichs- beispiel 28	Mg _{0,33} (La _{0,5} Ce _{0,5}) 0,67 (Ni _{0,78} Co _{0,1} Cu _{0,1} Si _{0,02}) 3,23

(fortgesetzt)

Tabelle 15

	Vickers-Härte	Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer
Beispiel 118	480	390	305
Beispiel 119	483	380	307
Beispiel 120	412	402	299
Beispiel 121	553	385	325
Beispiel 122	545	375	310
Beispiel 123	645	335	300
Beispiel 124	570	380	330
Beispiel 125	605	305	285
Beispiel 126	720	285	200
Vergleichsbeispiel 28	750	220	130

[0367] Wie aus Tabelle 15 ersichtlich zeigten die Sekundärbatterien gemäß Beispielen 118 bis 126, umfassend Legierungen, die mit einem Gießverfahren hergestellt wurden und durch allgemeine Formel (9) dargestellt sind, eine größere Entladungskapazität und eine längere Lebensdauer verglichen mit der Sekundärbatterie gemäß Vergleichsbeispiel 28. Es ist auch offensichtlich, dass die Sekundärbatterie der Beispiele 118 bis 125, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Vickers-Härte von weniger als 700 Hv bessere Entladungskapazität und Lebensdauer zeige verglichen mit der Sekundärbatterie des Beispiels 126, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit einer Vickers-Härte von 700 Hv oder mehr umfasste.

(Beispiele 127–140 und Vergleichsbeispiele 29–31)

[0368] Jedes Element wurde gewogen, unter Berücksichtigung der Ausbeute, um letztendlich die in Tabelle 16 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die erhaltenen Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden. Jeder Legierungsblock wurde dann wärmebehandelt in einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C für 5 Stunden, wodurch die wasserstoffabsorbierenden Legierungsblöcke jeweils mit einer Zusammensetzung wie in der folgenden Tabelle 16 gezeigt hergestellt wurden.

[0369] Dann wurden diese wasserstoffabsorbierenden Legierungsblöcke pulverisiert und gesiebt, um die Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger zu erhalten.

[0370] Dann wurde eine wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode durch die nachstehend erläuterten Verfahren hergestellt.

[0371] 150 µl (5 Gew.-%) einer wässrigen Lösung von PVA (Polyvinylalkohol) wurde zu 600 mg jeden Legierungspulvers gegeben und genügend zum Erhalt einer Paste geknetet. Die Paste wurde dann in ein geschäumtes Metallsubstrat mit einer Größe von 2 cm × 2 cm gegossen und mit einem Anschluss versehen und dann in einer Luftatmosphäre und in Vakuum genügend getrocknet. Der resultierende Composit-Körper wurde mit einem Druck von 2 t/cm² gepresst, wodurch die wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode (negative Elektrode) erhalten wurde.

[0372] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurden zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) getaucht und ein Ladungs-/Entladungstest wurde bei Temperaturen von 25°C und 50°C durchgeführt.

[0373] Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Bei jeder Temperatur (25°C und 50°C) wurde die Sekundärbatterie zuerst 5 Stunden mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 50 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidreferenzelektrode) auf -0,6 V abnahm, was durch 10 Minuten Ruhe gefolgt wurde.

[0374] Dann wurde eine Entladungskapazitätsaufrechterhaltungsrate (%) bei einer Temperatur von 50°C aus den Entladungskapazitäten bei den Temperaturen von 25°C und 50°C gemäß folgender Formel (i) berechnet, worin die Resultate in folgender Tabelle 17 gezeigt sind.

$$\text{Erhaltungsrate (\%)} = \{C(50^\circ\text{C})/C(25^\circ\text{C})\} \times 100 \quad (\text{i})$$

worin C(50°C) die Entladungskapazität beim 50ten Zyklus im Ladungs-/Entladungstest bei einer Temperatur von 50°C ist; und C(25°C) die Entladungskapazität beim 50ten Zyklus im Ladungs-/Entladungstest bei einer Temperatur von 25°C ist.

Tabelle 16

	Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung
Beispiel 127	M ₈₀ ,34 (L _{a0} ,72C _{e0} ,15P _{r0} ,03Nd ₀ ,10) 0,65C _{a0} ,01 (Ni ₀ ,79F _{e0} ,01Al ₀ ,02) 3,32
Beispiel 128	M ₈₀ ,23 (L _{a0} ,92C _{e0} ,02P _{r0} ,03Nd ₀ ,03) 0,74Ti ₀ ,02Zr ₀ ,01 (Ni ₀ ,77S _{n0} ,2Cu ₀ ,02Si ₀ ,01) 3,55
Beispiel 129	M ₈₀ ,29 (L _{a0} ,89C _{e0} ,07Nd ₀ ,04) 0,69Zr ₀ ,02 (Ni ₀ ,74Mn ₀ ,24B ₀ ,01Zn ₀ ,01) 3,03
Beispiel 130	M ₈₀ ,32 (L _{a0} ,86C _{e0} ,05P _{r0} ,01Nd ₀ ,07) 0,63Hf ₀ ,05 (Ni ₀ ,9Co ₀ ,1) 3,19
Beispiel 131	M ₈₀ ,33 (L _{a0} ,86C _{e0} ,10P _{r0} ,02Nd ₀ ,01Sm ₀ ,01) 0,66Hf ₀ ,01 (Ni ₀ ,64Co ₀ ,21Mn ₀ ,1Al ₀ ,05) 3,32
Beispiel 132	M ₈₀ ,25 (L _{a0} ,82C _{e0} ,14P _{r0} ,02Nd ₀ ,01Sm ₀ ,01) 0,72C _{a0} ,02Zr ₀ ,01 (Ni ₀ ,84Mn ₀ ,1Cu ₀ ,03Si ₀ ,02B ₀ ,01) 3,53
Beispiel 133	M ₈₀ ,34 (L _{a0} ,792C _{e0} ,168P _{r0} ,02Nd ₀ ,02) 0,63Hf ₀ ,02 (Ni ₀ ,93F _{e0} ,02G _{a0} ,04Cu ₀ ,01) 3,3
Beispiel 134	M ₈₀ ,17 (L _{a0} ,738C _{e0} ,162P _{r0} ,05Nd ₀ ,05) 0,78Zr ₀ ,01Ca ₀ ,04 (Ni ₀ ,75Mn ₀ ,18Al ₀ ,05F _{e0} ,01S _{n0} ,01) 3,56
Beispiel 135	M ₈₀ ,38 (L _{a0} ,75C _{e0} ,14P _{r0} ,05Nd ₀ ,02Sm ₀ ,04) 0,55Ti ₀ ,04Zr ₀ ,03 (Ni ₀ ,83Al ₀ ,13Zn ₀ ,01B ₀ ,01F _{e0} ,02) 3,66
Beispiel 136	M ₈₀ ,22 (L _{a0} ,83C _{e0} ,10P _{r0} ,01Nd ₀ ,04Sm ₀ ,02) 0,67Hf ₀ ,07Ca ₀ ,04 (Ni ₀ ,74S _{n0} ,22Cu ₀ ,02Si ₀ ,01B ₀ ,01) 3,75
Beispiel 137	M ₈₀ ,16 (L _{a0} ,74C _{e0} ,13P _{r0} ,08Nd ₀ ,03Sm ₀ ,02) 0,80Ca ₀ ,01Ti ₀ ,03 (Ni ₀ ,49Mn ₀ ,39Al ₀ ,06S _{n0} ,06) 3,69
Beispiel 138	M ₈₀ ,34 (L _{a0} ,72C _{e0} ,15P _{r0} ,03Nd ₀ ,10) 0,65Ca ₀ ,01 (Ni ₀ ,79F _{e0} ,01Al ₀ ,2) 3,32
Beispiel 139	M ₈₀ ,47 (L _{a0} ,84C _{e0} ,04P _{r0} ,08Nd ₀ ,02Sm ₀ ,02) 0,52Hf ₀ ,01 (Ni ₀ ,78Mn ₀ ,19Al ₀ ,03) 3,87
Beispiel 140	M ₈₀ ,28 (L _{a0} ,74C _{e0} ,19P _{r0} ,03Nd ₀ ,03Sm ₀ ,01) 0,68Ca ₀ ,03Zr ₀ ,01 (Ni ₀ ,88S _{n0} ,08Cu ₀ ,01Si ₀ ,02B ₀ ,01) 3,92
Vergleichs- beispiel 29	M ₈₀ ,65 (L _{a0} ,36C _{e0} ,52P _{r0} ,03Nd ₀ ,08Sm ₀ ,01) 0,27Ca ₀ ,08 (Ni ₀ ,68Mn ₀ ,2Al ₀ ,08F _{e0} ,02G _{a0} ,02) 4,6
Vergleichs- beispiel 30	M ₈₀ ,53 (L _{a0} ,22C _{e0} ,67P _{r0} ,02Nd ₀ ,09) 0,27Ti ₀ ,01 (Ni ₀ ,57G _{a0} ,34Zn ₀ ,02Si ₀ ,07) 4,2
Vergleichs- beispiel 31	M ₈₀ ,2 (L _{a0} ,08C _{e0} ,77P _{r0} ,04Nd ₀ ,08Sm ₀ ,03) 0,2Zr ₀ ,2Ti ₀ ,4 (Ni ₀ ,65F _{e0} ,2G _{a0} ,15Cu ₀ ,1) 2,8

Tabelle 17

	Entladungskapazitätserhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 127	83
Beispiel 128	86
Beispiel 129	87
Beispiel 10	86
Beispiel 131	87
Beispiel 132	85
Beispiel 133	85
Beispiel 134	83
Beispiel 135	82
Beispiel 136	82
Beispiel 137	84
Beispiel 138	83
Beispiel 139	80
Beispiel 140	82
Vergleichs-beispiel 29	77
Vergleichsbeispiel 30	74
Vergleichsbeispiel 31	67

[0375] Wie aus Tabellen 16 und 17 ersichtlich konnten die Sekundärbatterien der Beispiele 127 bis 140, die jeweils eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung umfassen, worin der Ce-Gehalt in R2 geringer als 20 Gew.-% war, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei hoher Temperatur effektiver unterdrücken als die Sekundärbatterien der Vergleichsbeispiele 29–31, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung umfassen, worin der Ce-Gehalt in R2 größer als 20 Gew.-% war.

(Beispiele 141–150 und Vergleichsbeispiele 32–35)

[0376] Jedes Element wurde gewogen, unter Berücksichtigung der Ausbeute, um endgültig die in Tabelle 18 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden. Dann wurde jeder Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 mm/s rotierte, getropft, um die Schmelze zu quenchen, wobei dünne wasserstoffabsorbierende Legierungsblättchen erhalten wurden. Anschließend wurden die dünnen Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C 12 Stunden in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt.

[0377] Dann wurden diese wasserstoffabsorbierenden Legierungsblättchen pulverisiert und gesiebt, um die Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger herzustellen. Dann wurde eine wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode (eine negative Elektrode) auf die gleiche Weise wie mit Bezug auf oben genannte Beispiele 127 bis 140 hergestellt.

[0378] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8 N-KOH (Elektrolyt) eingetaucht und ein Ladungs-/Entladungstest wurde bei Temperaturen von 25 bis 50°C durchgeführt. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren die gleichen wie mit Bezug auf oben genannte Beispiele 127 bis 140 veranschaulicht.

[0379] Dann wurde die Entladungskapazitätserhaltungsrate (%) bei einer Temperatur von 50°C aus der Entladungskapazität bei Temperaturen von 25°C und 50°C gemäß oben genannter Formel (i) berechnet, wobei die Ergebnisse in folgender Tabelle 19 gezeigt sind.

Tabelle 18

	Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung
Beispiel 141	MgO, 30(YO, 01LaO, 01CeO, 05PrO, 02SmO, 01)0, 69CaO, 01(NiO, 77MnO, 02CoO, 15AlO, 05B0, 01)3, 05
Beispiel 142	MgO, 19(LaO, 83CeO, 11PrO, 04NdO, 01SmO, 01)0, 79TiO, 01HfO, 01(NiO, 84FeO, 01SnO, 05CuO, 10)3, 53
Beispiel 143	MgO, 30(LaO, 89CeO, 08PrO, 02EuO, 01)0, 69ZrO, 01(NiO, 88CoO, 10GaO, 01SiO, 01)3, 30
Beispiel 144	MgO, 15(LaO, 92CeO, 03PrO, 04GdO, 01)0, 60CaO, 07TiO, 05ZrO, 08HfO, 05(NiO, 82FeO, 01ZnO, 01CuO, 15B0, 01)3, 10
Beispiel 145	MgO, 12(LaO, 76CeO, 17PrO, 05TbO, 01LuO, 01)0, 87ZrO, 01(NiO, 82CoO, 15MnO, 01AlO, 01B0, 01)3, 57
Beispiel 146	MgO, 38(LaO, 72CeO, 19PrO, 08DyO, 01)0, 60CaO, 01HfO, 01(NiO, 65FeO, 10CoO, 10AlO, 05CuO, 1)3, 01
Beispiel 147	MgO, 36(LaO, 78CeO, 15PrO, 07)0, 62TiO, 01HfO, 01(NiO, 78MnO, 05FeO, 10AlO, 05ZnO, 01SiO, 01)3, 65
Beispiel 148	MgO, 12(LaO, 74CeO, 15PrO, 07NdO, 03HoO, 01)0, 73ZrO, 05CaO, 05HfO, 05(NiO, 45MnO, 15CoO, 20AlO, 10CuO, 10)3, 78
Beispiel 149	MgO, 46(LaO, 87CeO, 02PrO, 08NdO, 02ErO, 01)0, 53ZrO, 01(NiO, 82FeO, 01CoO, 10CaO, 01SnO, 05B0, 01)3, 12
Beispiel 150	MgO, 05(LaO, 88CeO, 02PrO, 08TmO, 01YbO, 01)0, 94TiO, 01(NiO, 60MnO, 05CoO, 10AlO, 05ZnO, 10CuO, 10)3, 90
Vergleichs- beispiel 32	MgO, 05(YO, 01LaO, 50CeO, 45PrO, 02NdO, 02)0, 55CaO, 40(NiO, 20MnO, 20AlO, 30ZnO, 20SiO, 10)2, 80
Vergleichs- beispiel 33	MgO, 25(LaO, 66CeO, 27PrO, 02SmO, 01DyO, 01HoO, 01YbO, 01LuO, 01)0, 65TiO, 10(NiO, 79MnO, 21)4, 05 (M; MnO, 05AlO, 05SnO, 10B0, 01)
Vergleichs- beispiel 34	MgO, 29(LaO, 15CeO, 75PrO, 04NdO, 03SmO, 01GdO, 01ErO, 01)0, 70HfO, 01(NiO, 54FeO, 10CoO, 15CuO, 20B0, 01)3, 21
Vergleichs- beispiel 35	MgO, 60(LaO, 50CeO, 35PrO, 07NdO, 03SmO, 02EuO, 01TbO, 01TmO, 01)0, 39HfO, 01(NiO, 69MnO, 21CoO, 10)3, 50 (M; FeO, 10GaO, 01CuO, 10)

Tabelle 19

	Entladungskapazität-1 erhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 141	87
Beispiel 142	84
Beispiel 143	86
Beispiel 144	81
Beispiel 145	85
Beispiel 146	82
Beispiel 147	83
Beispiel 148	84
Beispiel 149	82
Beispiel 150	79
Vergleichsbeispiel 32	42
Vergleichsbeispiel 33	38
Vergleichsbeispiel 34	43
Vergleichsbeispiel 35	34

[0380] Wie aus Tabellen 18 und 19 ersichtlich, konnten die Sekundärbatterien der Beispiele 141 bis 150, die jeweils eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassen, worin der Ce-Gehalt in R2 geringer als 20 Gew.-% war, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei hoher Temperatur effektiver unterdrücken als die Sekundärbatterien der Vergleichsbeispiele 32 bis 35, die eine negative Elektrode enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung umfassen, worin der Ce-Gehalt in R2 größer als 20 Gew.-% war.

[0381] Die wasserstoffabsorbierenden Legierungen, die in der negativen Elektrode der Sekundärbatterien gemäß Beispielen 141 bis 150 eingeschlossen sind, wurden mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt. Während die wasserstoffabsorbierenden Legierungen, eingeschlossen in der negativen Elektrode der Sekundärbatterien gemäß vorstehenden Beispielen 127 bis 140, mit einem Gießverfahren hergestellt wurden, so dass die Kühlrate der Legierung, verglichen mit der in Beispielen 141 bis 145 relativ langsam war.

[0382] Wie aus Tabellen 16 bis 19 ersichtlich, zeigten die Sekundärbatterien der Beispiele 141 bis 150 jeweils eine Entladungskapazität, die mit Sekundärbatterien der Beispiele 127 bis 140 vergleichbar war. Der Grund, dass die Sekundärbatterien gemäß Beispielen 141 bis 150 eine hohe Entladungskapazitätserhaltungsrate bei einer Temperatur von 50°C zeigen, sogar wenn die wasserstoffabsorbierenden Legierungen über eine Quenchverfestigung, wie ein Schmelzquenchverfahren, oder Verwendung einer Walze hergestellt wurde, kann zurückzuführen sein auf die Tatsache, dass, da die Zusammensetzung davon weniger als 20 Gew.-% Ce in ihrer R2-Komponente enthielten, es möglich war, eine wasserstoffabsorbierende Legierung zu erhalten, die einen minimalen Ebenendefekt aufwies, obwohl die Legierung mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 151 bis 163 und Vergleichsbeispiele 36 bis 40)

[0383] Jedes Element wurde eingewogen unter Berücksichtigung der Ausbeute, um letztendlich die in Tabelle 20 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die erhaltenen Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden. Jeder Legierungsblock wurde dann in eine Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C für 5 Stunden wärmebehandelt, wodurch die wasserstoffabsorbierenden Legierungsblöcke jeweils mit einer Zusammensetzung wie in der folgenden Tabelle 20 gezeigt hergestellt wurden.

[0384] Dann wurden diese wasserstoffabsorbierenden Legierungsblöcke pulverisiert und gesiebt, um die Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger herzustellen.

[0385] Dann wurde eine wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode mit denselben Verfahren wie mit Be-

zug auf obengenannte Beispiele 127 bis 140 veranschaulicht hergestellt.

[0386] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) getaucht und ein Ladungs-/Entladungstest wurde bei Temperaturen von 25°C bis 50°C durchgeführt. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren die gleichen wie mit Bezug auf obengenannte Beispiele 127 bis 140 veranschaulicht.

[0387] Dann wurde die Entladungskapazitätserhaltungsrate (%) bei einer Temperatur von 50°C aus den Entladungskapazitäten bei Temperaturen von 25°C und 50°C gemäß obengenannter Formel (i) berechnet und die Resultate sind in folgender Tabelle 21 gezeigt. Tabelle 21 zeigt auch den annehmbaren Ce-Gehalt "m" (Gew.-%), der aus obengenannter Formel (I): $m = 125y + 20$ errechnet wurde, sowie den Ce-Gehalt (Gew.-%), der tatsächlich in R3 der wasserstoffabsorbierenden Legierung enthalten war.

Tabelle 20

	Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung
Beispiel 151	Mg0,31 (La0,87Ce0,09Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,78Co0,1Mn0,1Sn0,02) 3,12
Beispiel 152	Mg0,31 (La0,81Ce0,15Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,78Co0,1Mn0,1Sn0,02) 3,12
Beispiel 153	Mg0,31 (La0,69Ce0,27Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,78Co0,1Mn0,1Sn0,02) 3,12
Vergleichs- beispiel 36	Mg0,31 (La0,61Ce0,35Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,78Co0,1Mn0,1Sn0,02) 3,12
Beispiel 154	Mg0,31 (La0,87Ce0,09Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,65Co0,2Mn0,1Al0,05) 3,05
Beispiel 155	Mg0,31 (La0,74Ce0,22Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,65Co0,2Mn0,1Al0,05) 3,05
Beispiel 156	Mg0,31 (La0,56Ce0,40Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,65Co0,2Mn0,1Al0,05) 3,05
Vergleichs- beispiel 37	Mg0,31 (La0,49Ce0,47Pr0,02Nd0,01Sm0,01) 0,67Ti0,02 (Ni0,65Co0,2Mn0,1Al0,05) 3,05

(fortgesetzt)

Tabelle 20

Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung	
Beispiel 157	Mg _{0,31} (La _{0,81} Ce _{0,15} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,67Ti _{0,02} (Ni _{0,51} Co _{0,37} Al _{0,05} Cu _{0,07}) 3,08
Beispiel 158	Mg _{0,31} (La _{0,57} Ce _{0,39} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,67Ti _{0,02} (Ni _{0,51} Co _{0,37} Al _{0,05} Cu _{0,07}) 3,08
Beispiel 159	Mg _{0,31} (La _{0,33} Ce _{0,63} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,67Ti _{0,02} (Ni _{0,51} Co _{0,37} Al _{0,05} Cu _{0,07}) 3,08
Vergleichs- beispiel 38	Mg _{0,31} (La _{0,24} Ce _{0,72} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,67Ti _{0,02} (Ni _{0,51} Co _{0,37} Al _{0,05} Cu _{0,07}) 3,08
Beispiel 160	Mg _{0,31} (La _{0,61} Ce _{0,35} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,67Ti _{0,02} (Ni _{0,65} Co _{0,2} Mn _{0,1} Al _{0,05}) 3,05
Beispiel 161	Mg _{0,28} (La _{0,45} Ce _{0,5} Pr _{0,02} Nd _{0,03}) 0,69Zr _{0,03} (Ni _{0,63} Co _{0,3} Ga _{0,03} Zn _{0,04}) 3,42
Beispiel 162	Mg _{0,33} (La _{0,76} Ce _{0,19} Pr _{0,02} Sm _{0,03}) 0,62Hf _{0,05} (Ni _{0,81} Co _{0,12} Al _{0,02} Cu _{0,01} Si _{0,04}) 3,22
Beispiel 163	Mg _{0,27} (La _{0,66} Ce _{0,30} Pr _{0,02} Nd _{0,01} Sm _{0,01}) 0,62Ca _{0,01} (Ni _{0,79} Co _{0,16} Al _{0,02} Fe _{0,02} B _{0,01}) 3,35
Vergleichs- beispiel 39	Mg _{0,5} (La _{0,3} Ce _{0,65} Pr _{0,02} Nd _{0,03}) 0,43Ca _{0,05} Ti _{0,02} (Ni _{0,74} Co _{0,23} Mn _{0,02} Al _{0,01}) 3,35
Vergleichs- beispiel 40	Mg _{0,34} (La _{0,5} Ce _{0,41} Pr _{0,03} Nd _{0,03} Sm _{0,03}) 0,63Ca _{0,03} (Ni _{0,83} Co _{0,11} Fe _{0,03} Si _{0,02} B _{0,01}) 3,21

Tabelle 21

	annehmbarer Ce-Gehalt "m" (Gew.-%)	Ce-Gehalt (Gew.-%) in R3 der Legierung	Entladungskapazität- erhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 151	3 2, 5	9	8 7
Beispiel 152	3 2, 5	1 5	8 7
Beispiel 153	3 2, 5	2 7	8 6
Vergleichs- beispiel 36	3 2, 5	3 5	6 8
Beispiel 154	4 5	9	8 6
Beispiel 155	4 5	2 2	8 7
Beispiel 156	4 5	4 0	8 5
Vergleichs- beispiel 37	4 5	4 7	6 5
Beispiel 157	6 6, 2 5	1 5	8 5
Beispiel 158	6 6, 2 5	3 9	8 3
Beispiel 159	6 6, 2 5	6 3	8 4
Vergleichs- beispiel 38	6 6, 2 5	7 2	6 9

(fortgesetzt)

Tabelle 21

	annehmbarer Ce-Gehalt "m" (Gew.-%)	Ce-Gehalt (Gew.-%) in R3 der Legierung	Entladungskapazität- erhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 160	45	35	88
Beispiel 161	57, 5	50	83
Beispiel 162	35	19	84
Beispiel 163	40	30	84
Vergleichs- beispiel 39	48, 75	65	68
Vergleichs- beispiel 40	33, 75	41	75

[0388] Wie aus Tabellen 20 und 21 ersichtlich, konnten die Sekundärbatterien der Beispiele 151 bis 153, jeweils umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin der Ce-Gehalt in R3 geringer als der Wert (m Gew.-%), berechnet aus der Formel (I) war, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei einer hohen Temperaturumgebung, verglichen mit der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 36, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin der Ce-Gehalt in R3 größer als m Gew.-% war, effektiver unterdrücken.

[0389] Ferner ist aus dem Vergleich der Eigenschaft zwischen den Sekundärbatterien der Beispiele 154 bis 156 und der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 37 sowie aus dem Vergleich der Eigenschaft zwischen den Sekundärbatterien der Beispiele 157 bis 159 und der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 38 offensichtlich, dass, wenn der Co-Gehalt entsprechend verändert wird, die ähnliche Tendenz wie oben veranschaulicht erkennbar wäre. Außerdem, wie aus Beispielen 160 bis 163 ersichtlich, ist es, sogar wenn das Atomverhältnis jedes Elements oder der Art des Elements verändert wird, möglich, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei hohen Temperaturen zu unterdrücken, solange der Ce-Gehalt in R3 weniger als m Gew.-% ist.

(Beispiele 164 bis 175 und Vergleichsbeispiele 41 bis 47)

[0390] Jedes Element wurde eingewogen, unter Berücksichtigung der Ausbeute, um endgültig die in Tabelle 22 gezeigten Zusammensetzungen zu bestimmen, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden. Dann wurde jeder Legierungsblock verschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungs-

blättchen zu erhalten. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen wärmebehandelt bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argonatmosphäre.

[0391] Dann wurden diese wasserstoffabsorbierenden Legierungsblättchen pulverisiert und gesiebt, um die Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 75 µm oder weniger herzustellen.

[0392] Dann wurde eine wasserstoffabsorbierende Legierungselektrode durch die gleichen Verfahren wie mit Bezug auf obengenannte Beispiele 127 bis 140 veranschaulicht hergestellt.

[0393] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung auf 8N-KOH (Elektrolyt) getaucht und ein Ladungs-/Entladungstest wurde bei Temperaturen von 25°C und 50°C durchgeführt. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren die gleichen wie mit Bezug auf obengenannte Beispiele 127 bis 140 veranschaulicht.

[0394] Dann wurde die Entladungskapazitätserhaltungsrate (%) bei einer Temperatur von 50% aus den Entladungskapazitäten bei Temperaturen von 25°C und 50°C gemäß obengenannter Formel (i) berechnet, und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 23 gezeigt.

Tabelle 22

Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung	
Beispiel 164	Mg _{0,29} (La _{0,89} Ce _{0,05} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,86} Co _{0,08} Al _{0,05} Cu _{0,01}) _{3,28}
Beispiel 165	Mg _{0,29} (La _{0,84} Ce _{0,10} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,86} Co _{0,08} Al _{0,05} Cu _{0,01}) _{3,28}
Beispiel 166	Mg _{0,29} (La _{0,67} Ce _{0,27} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,86} Co _{0,08} Al _{0,05} Cu _{0,01}) _{3,28}
Vergleichs- beispiel 41	Mg _{0,29} (La _{0,59} Ce _{0,35} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,86} Co _{0,08} Al _{0,05} Cu _{0,01}) _{3,28}
Beispiel 167	Mg _{0,29} (La _{0,87} Ce _{0,07} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,73} Fe _{0,01} Co _{0,25} B _{0,01}) _{3,32}
Beispiel 168	Mg _{0,29} (La _{0,73} Ce _{0,21} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,07} Hf _{0,01} (Ni _{0,73} Fe _{0,01} Co _{0,25} B _{0,01}) _{3,32}
Beispiel 169	Mg _{0,29} (La _{0,49} Ce _{0,45} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,07} Hf _{0,01} (Ni _{0,73} Fe _{0,01} Co _{0,25} B _{0,01}) _{3,32}
Vergleichs- beispiel 42	Mg _{0,29} (La _{0,39} Ce _{0,55} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,07} Hf _{0,01} (Ni _{0,73} Fe _{0,01} Co _{0,25} B _{0,01}) _{3,32}
Beispiel 170	Mg _{0,29} (La _{0,76} Ce _{0,18} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,59} Co _{0,38} Sn _{0,01} Cu _{0,01} Si _{0,01}) _{3,31}
Beispiel 171	Mg _{0,29} (La _{0,54} Ce _{0,40} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,59} Co _{0,38} Sn _{0,01} Cu _{0,01} Si _{0,01}) _{3,31}
Beispiel 172	Mg _{0,29} (La _{0,33} Ce _{0,61} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,59} Co _{0,38} Sn _{0,01} Cu _{0,01} Si _{0,01}) _{3,31}
Vergleichs- beispiel 43	Mg _{0,29} (La _{0,23} Ce _{0,71} Pr _{0,03} Nd _{0,02} Sm _{0,01}) _{0,70} Hf _{0,01} (Ni _{0,59} Co _{0,38} Sn _{0,01} Cu _{0,01} Si _{0,01}) _{3,31}

(fortgesetzt)

Tabelle 22

	Zusammensetzung der wasserstoffabsorbierenden Legierung
Beispiel 173	MgO, 32(Yo, 01LaO, 65CeO, 30PrO, 02SmO, 01ErO, 01)0, 67ZrO, 01(NiO, 79MnO, 01FeO, 01CoO, 18ZnO, 01)3, 05
Beispiel 174	MgO, 23(LaO, 88CeO, 05PrO, 02EuO, 01DyO, 01HoO, 01YbO, 01LuO, 01)0, 76TiO, 01(NiO, 84CoO, 10AlO, 05GaO, 01)3, 43
Beispiel 175	MgO, 28(LaO, 82CeO, 12PrO, 03GdO, 01TbO, 01TmO, 01)0, 70CaO, 01HfO, 01(NiO, 87CoO, 09AlO, 02CuO, 01)3, 10
Vergleichs- beispiel 44	MgO, 60(LaO, 33CeO, 62PrO, 02TbO, 01DyO, 01ErO, 01)0, 39TiO, 01(NiO, 67MnO, 01CoO, 30ZnO, 01SiO, 01)3, 50
Vergleichs- beispiel 45	MgO, 05(LaO, 52CeO, 41PrO, 04NdO, 01SmO, 01LuO, 01)0, 93CaO, 01ZrO, 01(NiO, 60CoO, 13AlO, 07SnO, 10)2, 83
Vergleichs- beispiel 46	MgO, 25(LaO, 54CeO, 39PrO, 03EuO, 01TbO, 01HoO, 01TmO, 01)0, 73TiO, 01HfO, 01(NiO, 37Mo, 53CoO, 10)3, 30 (M: MnO, 15FeO, 12AlO, 05GaO, 10CuO, 11)
Vergleichs- beispiel 47	MgO, 31(LaO, 55CeO, 38PrO, 03NdO, 01GdO, 01HoO, 01YbO, 01)0, 29CaO, 20ZrO, 10HfO, 10(NiO, 82Mo, 07CoO, 11)3, 32 (M: AlO, 05SiO, 01)3, 01

Tabelle 23

	annehmbarer Ce-Gehalt "m" (Gew.-%)	Ce-Gehalt (Gew.-%) in R3 der Legierung	Entladungskapazität- erhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 164	30	5	87
Beispiel 165	30	10	88
Beispiel 166	30	27	86
Vergleichs- beispiel 41	30	35	45
Beispiel 167	51, 25	7	88
Beispiel 168	51, 25	21	85
Beispiel 169	51, 25	45	83
Vergleichs- beispiel 42	51, 25	55	39
Beispiel 170	67, 5	18	83
Beispiel 171	67, 5	40	84
Beispiel 172	67, 5	81	80
Vergleichs- beispiel 43	67, 5	71	47

(fortgesetzt)

Tabelle 23

	annehmbarer Ce-Gehalt "m" (Gew.-%)	Ce-Gehalt (Gew.-%) in R3 der Legierung	Entladungskapazität- erhaltungsrate (%) bei 50°C
Beispiel 173	42, 5	30	85
Beispiel 174	32, 5	5	86
Beispiel 175	31, 3	12	83
Vergleichs- beispiel 44	57, 5	62	43
Vergleichs- beispiel 45	36, 25	41	32
Vergleichs- beispiel 46	32, 5	39	38
Vergleichs- beispiel 47	33, 75	38	46

[0395] Wie aus Tabellen 22 und 23 ersichtlich, konnten die Sekundärbatterien der Beispiele 164 bis 166, jeweils umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin der Ce-Gehalt in R3 geringer als der Wert (m Gew.-%), berechnet aus der Formel (I) war, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei einer hohen Temperaturumgebung, verglichen mit der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 36, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin der Ce-Gehalt in R3 größer als m Gew.-% war, effektiver unterdrücken.

[0396] Ferner ist aus dem Vergleich der Eigenschaft zwischen den Sekundärbatterien der Beispiele 167 bis 169 und der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 42 sowie aus dem Vergleich der Eigenschaft zwischen den Sekundärbatterien der Beispiele 170 bis 172 und der Sekundärbatterie des Vergleichsbeispiels 43 offensichtlich, dass, wenn der Co-Gehalt entsprechend verändert wird, die ähnliche Tendenz wie oben veranschaulicht erkennbar wäre. Außerdem, wie aus Beispielen 173 bis 175 ersichtlich, ist es, sogar wenn das Atomverhältnis jedes Elements oder der Art des Elements verändert wird, möglich, die Verschlechterung der Entladungskapazität bei hohen Temperaturen zu unterdrücken, solange der Ce-Gehalt in R3 weniger als m Gew.-% ist.

[0397] Die wasserstoffabsorbierenden Legierungen, enthalten in der negativen Elektrode der Sekundärbatterien gemäß Beispielen 164 bis 175, wurden mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt. Dahingegen wurden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen, enthalten in der negativen Elektrode der Sekundärbatterien gemäß vorherigen Beispielen 151 bis 163, mit einem Gießverfahren hergestellt, so dass die Kühlrate der Legierung relativ langsam war, verglichen mit denen der Beispiele 164 bis 175.

[0398] Wie aus Tabellen 20 bis 23 ersichtlich, zeigten die Sekundärbatterien der Beispiele 164 bis 175 jeweils eine Entladungskapazität, die mit den Sekundärbatterien der Beispiele 151 bis 163 vergleichbar waren. Der Grund, dass die Sekundärbatterien gemäß Beispielen 164 bis 175 eine hohe Entladungskapazitätserhaltungsrate bei einer Temperatur von 50°C zeigen, sogar wenn die wasserstoffabsorbierenden Legierungen über eine Quenchverfestigung, wie ein Schmelzquenchverfahren unter Verwendung einer Walze hergestellt wurde, kann zurückzuführen sein auf die Tatsache, dass, da der Ce-Gehalt in der R3-Komponente auf den durch obengenannte Formel (I) definierten Bereich eingeschränkt war, es möglich war, eine wasserstoffabsorbierende Legierung zu erhalten, die einen minimalen Ebenendefekt aufwies, obwohl die Legierung mit einem Schmelzquenchverfahren hergestellt wurde.

(Beispiele 176 bis 195 und Vergleichsbeispiele 48 bis 49)

[0399] Jedes Element wurde eingewogen, um die in der folgenden Tabelle 24 gezeigten Zusammensetzung zu erhalten und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann in eine wassergekühlte Kupfermühle gegossen, wobei jede auf diese Weise gegossene Schmelze verfestigen gelassen wurde, um verschiedene Arten an Legierungsblöcken zu erhalten. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre für 8 h bei einer Temperatur von 900°C unterworfen. Anschließend wurden diese Legierungsblöcke pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierenden Legierungen mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger.

[0400] Das in Tabelle 24 gezeigte Mischmetall (Lm) war zusammengesetzt aus 90 Gew.-% La, 2 Gew.-% Ce, 5 Gew.-% Pr und 3 Gew.-% Nd; während das Mischmetall (Mm) zusammengesetzt aus 35 Gew.-% La, 50,3 Gew.-% Ce, 5,5 Gew.-% Pr, 9 Gew.-% Nd und 0,2 Gew.-% Sm.

(Vergleichsbeispiele 50 bis 52)

[0401] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 24 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, gefüllt mit einer Argongasatmosphäre, geschmolzen, wodurch die Legierungsblöcke erhalten wurden.

[0402] Dann wurde jeder Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, um die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurde das dünne Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 900°C für 8 h in einer Argonatmosphäre wärmebehandelt und dann pulverisiert zur Herstellung eines wasserstoffabsorbierenden Legierungspulvers mit einem Teilchendurchmesser von 150 µm oder weniger.

[0403] Die in Beispielen 176 bis 195 und Vergleichsbeispielen 48 bis 52 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungen wurden mit Bezug auf die folgenden Eigenschaften (1) und (2) gemessen.

(1) Jede Hauptphase der wasserstoffabsorbierenden Legierung wurde einer Komponentenanalyse unter Verwendung eines EDX-Analysators (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) eines Transmissionselektronenmikroskops mit einem Strahldurchmesser von 4 nm unterworfen, wobei die Werte von "a" und "z" in der resultierenden Zusammensetzung der Hauptphase in der folgenden Tabelle 25 gezeigt sind.

(2) In jeder wasserstoffabsorbierenden Legierung wurde die (100)-Ebene der Hauptphase mit einer Zusammensetzung, dargestellt durch obengenannte allgemeine Formel (12), worin die Werte von "a" und "z" darin in Tabelle 25 angegeben sind, fotografiert (Vergrößerung: 20.000-fach) in zehn sichtbaren Feldern, wobei jedes sichtbare Feld voneinander entfernt war, unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops. Dann wurde die Anzahl an Ebenendefekten pro 100 nm in optionalen zehn Regionen jedes sichtbares Felds gezählt, die Resultate sind in der folgenden Tabelle 24 gezeigt.

(3) Die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung), d. h. eine der Wasserabsorptionseigenschaften, wurde für jedes wasserstoffabsorbierendes Legierungspulver bestimmt unter Verwendung der isothermischen Linie der Druckzusammensetzung, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm gemessen wurde, bei einer Temperatur von 60°C durch das Sieverts-Verfahren (JIS H7201), die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 25 gezeigt.

[0404] Ferner wurde ein vergrößertes Bild (20.000-fach) der (100)-Ebene der Kristallkörner, die die Hauptphase der wasserstoffabsorbierenden Legierung gemäß Beispiel 177 ausmachen, unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops aufgenommen, wobei das so erhaltene Mikroskopbild in [Fig. 4](#) gezeigt.

[0405] Ferner wurden verschiedene Arten von wasserstoffabsorbierenden Elektroden (eine negative Elektro-

de) aus den in Beispielen 176 bis 195 und Vergleichsbeispielen 48 bis 52 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungspulvern unter Verwendung des folgenden Verfahrens hergestellt. Jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver wurde mit elektrolytischem Kupferpulver in einem Verhältnis von 1:3 (Gewichtsverhältnis) gemischt und 1 g der resultierenden Mischung wurde 5 min mit einem Druck von 10 t/cm gepresst, wodurch verschiedene Arten an Presslingen mit jeweils einem Durchmesser von 10 mm erhalten wurden. Diese Presslinge wurden jeweils zwischen Ni-Drahtnetze eingebracht und der Randteil davon wurde punktgeschweißt und gepresst. Anschließend wurde dieser Presskörper mit Ni-Bleidrähten durch Punktschweißen verbunden, wodurch die wasserstoffabsorbierenden Legierungselektroden (eine negative Elektrode) hergestellt wurden.

[0406] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) in ein Gefäß gegeben, um einen Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 20°C durchzuführen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst für 5 h mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxidelektrode) auf -0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 70% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in der folgenden Tabelle 25 gezeigt.

Tabelle 24

	Zusammensetzungen	Anzahl an Defekten in der Ebene pro 100 nm
Beispiel 176	La _{0,75} Mg _{0,25} (Ni _{0,86} Cu _{0,08} Co _{0,05} Al _{0,01}) 3,5	0 bis 3
Beispiel 177	La _{0,5} Pr _{0,22} Mg _{0,28} (Ni _{0,85} Cr _{0,05} Fe _{0,03} Si _{0,01}) 3,2	0 bis 4
Beispiel 178	La _{0,48} Nd _{0,22} Mg _{0,3} (Ni _{0,85} Cu _{0,1} Mn _{0,03} V _{0,02}) 3,1	0 bis 6
Beispiel 179	Lm _{0,67} Mg _{0,33} (Ni _{0,8} Cu _{0,1} Cr _{0,05} Al _{0,03} Nb _{0,02}) 3,02	0 bis 10
Beispiel 180	Lm _{0,78} Mg _{0,22} (Ni _{0,84} Co _{0,1} Fe _{0,05} S _{0,01}) 3,65	0 bis 3
Beispiel 181	La _{0,7} Ce _{0,1} Mg _{0,2} (Ni _{0,78} Mn _{0,05} Co _{0,15} Zn _{0,02}) 3,8	0 bis 7
Beispiel 182	La _{0,7} Y _{0,05} Mg _{0,25} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,08} Sn _{0,02}) 3,52	0 bis 3
Beispiel 183	Lm _{0,66} Mg _{0,34} (Ni _{0,75} Co _{0,13} Mn _{0,1} Mo _{0,01} P _{0,01}) 3,21	1 bis 20
Beispiel 184	Lm _{0,74} Mg _{0,26} (Ni _{0,85} Co _{0,13} W _{0,01} B _{0,01}) 3,45	0 bis 5
Beispiel 185	Lm _{0,6} Mm _{0,16} Mg _{0,24} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Mn _{0,05} Ga _{0,05}) 3,55	0 bis 2
Beispiel 186	Lm _{0,5} Mm _{0,2} Mg _{0,3} (Ni _{0,75} Co _{0,14} Mn _{0,1} Ta _{0,01}) 3,33	0 bis 8
Beispiel 187	Lm _{0,65} Mg _{0,3} Ca _{0,05} (Ni _{0,89} Co _{0,05} Cr _{0,05} S _{0,01}) 3,12	1 bis 18
Beispiel 188	Lm _{0,73} Mg _{0,25} Zr _{0,02} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,05} Cr _{0,05}) 3,53	0 bis 3
Beispiel 189	Lm _{0,71} Mg _{0,28} Hf _{0,01} (Ni _{0,8} Cu _{0,1} Mn _{0,05} Al _{0,05}) 3,28	0 bis 4

(fortgesetzt)

Tabelle 24

	Zusammensetzungen	Anzahl an Defekten in der Ebene pro 100 nm
Beispiel 190	$\text{Lm}_{0,67}\text{Mg}_{0,25}\text{Zr}_{0,08}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cr}_{0,14}\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,01})$ 3,53	0 bis 2
Beispiel 191	$\text{Lm}_{0,72}\text{Mg}_{0,24}\text{Ti}_{0,04}(\text{Ni}_{0,83}\text{Co}_{0,13}\text{Si}_{0,02}\text{Nb}_{0,02})$ 3,6	0 bis 5
Beispiel 192	$\text{Lm}_{0,76}\text{Mg}_{0,23}\text{Zr}_{0,01}(\text{Ni}_{0,84}\text{Co}_{0,13}\text{V}_{0,02}\text{P}_{0,01})$ 3,65	0 bis 3
Beispiel 193	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mm}_{0,14}\text{Mg}_{0,24}\text{Zr}_{0,02}(\text{Ni}_{0,39}\text{Cu}_{0,1}\text{B}_{0,01})$ 3,58	0 bis 4
Beispiel 194	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mm}_{0,14}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,01}(\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,05})$ 3,53	0 bis 4
Beispiel 195	$\text{Lm}_{0,7}\text{Mg}_{0,31}\text{Zr}_{0,01}(\text{Ni}_{0,87}\text{Co}_{0,10}\text{Ga}_{0,02}\text{Ta}_{0,01})$ 3,13	0 bis 7
Vergleichs- beispiel 48	$\text{La}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Ni}_{3,12}$	30 bis 50
Vergleichs- beispiel 49	$\text{La}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,15}\text{Zn}_{0,05})$ 2,12	30 bis 85
Vergleichs- beispiel 50	$\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}(\text{Ni}_{0,76}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,04})$ 3,5	25 bis 65
Vergleichs- beispiel 51	$\text{Mm}_{0,68}\text{Mg}_{0,32}(\text{Ni}_{0,74}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,05}\text{Fe}_{0,01})$ 3,05	40 bis 70
Vergleichs- beispiel 52	$\text{Mm}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}(\text{Ni}_{0,77}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,03})$ 3,6	30 bis 60

Tabelle 25

	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer	"a" in der Haupt- phase	"z" in der Haupt- phase
Beispiel 176	1, 05	400	380	0, 25	3, 51
Beispiel 177	0, 98	380	350	0, 29	3, 21
Beispiel 178	0, 97	365	250	0, 31	3, 19
Beispiel 179	0, 93	350	210	0, 32	3, 13
Beispiel 180	0, 99	385	370	0, 24	3, 52
Beispiel 181	0, 95	350	290	0, 21	3, 71
Beispiel 182	0, 98	370	355	0, 24	3, 53
Beispiel 183	0, 90	345	200	0, 28	3, 25
Beispiel 184	0, 94	365	365	0, 26	3, 42
Beispiel 185	1, 02	385	335	0, 24	3, 55
Beispiel 186	0, 93	355	280	0, 27	3, 26
Beispiel 187	0, 95	365	220	0, 29	3, 25
Beispiel 188	0, 94	375	360	0, 25	3, 50

(fortgesetzt)

Tabelle 25

	wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (H/M)	Entladungskapazität (mAh/g)	Lebensdauer	"a" in der Hauptphase	"z" in der Hauptphase
Beispiel 189	1, 03	380	330	0, 29	3, 19
Beispiel 190	0, 96	365	340	0, 26	3, 46
Beispiel 191	0, 95	360	320	0, 23	3, 55
Beispiel 192	0, 98	370	350	0, 22	3, 65
Beispiel 193	0, 96	355	330	0, 25	3, 52
Beispiel 194	0, 95	365	340	0, 24	3, 51
Beispiel 195	0, 91	350	285	0, 29	3, 21
Vergleichsbeispiel 48	0, 14	50	220	0, 55	3, 01
Vergleichsbeispiel 49	0, 56	240	20	0, 45	2, 01
Vergleichsbeispiel 50	0, 45	200	40	—	—
Vergleichsbeispiel 51	0, 42	150	290	0, 37	3, 6
Vergleichsbeispiel 52	0, 40	140	270	0, 35	3, 9

[0407] Wie aus Tabellen 24 und 25 ersichtlich, zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 176 bis 195, umfassend als Hauptphase eine Kristallphase, dargestellt durch obengenannte allgemeine Formel (12) worin die Werte von "a" und "z" darin der Formel (2) genügen, Ebenendefekte in der Hauptphase von nicht mehr als 20 pro 100 nm, eine bessere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (H/M), verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Vergleichsbeispiele 48 bis 52. Die Sekundärbatterien der Beispiele 176 bis 195, die eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin eine Kristallphase mit solch einer spezifischen Zusammensetzung als Hauptphase enthalten war, umfassen, und deren Ebenendefekte in der Hauptphase auf obengenannten Bereich limitiert war, zeigten ferner sowohl eine bessere Entladungskapazität als auch Lebensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien der Vergleichsbeispiele 48 bis 52.

[0408] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 26 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann in eine wassergekühlte Kupferform gegossen, wobei jede auf diese Weise gegossene Schmelze zum Erhalt verschiedener Arten an Legierungsblöcken verfestigen gelassen wurde. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre von 12 h bei einer Temperatur von 890°C unterworfen. Anschließend wurden die Legierungsblöcke pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 µm oder weniger.

[0409] Nebenbei gesagt war das in Tabelle 26 gezeigte Mischmetall (Lm) zusammengesetzt aus 94 Gew.-% La, 2 Gew.-% Ce, 2 Gew.-% Pr und 2 Gew.-% Nd; während das Mischmetall (Mm) zusammengesetzt war aus 35 Gew.-% La, 50,3% Ce, 5,5 Gew.-% Pr, 9 Gew.-% Nd und 0,2 Gew.-% Sm.

(Vergleichsbeispiele 55 bis 57)

[0410] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 26 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, gefüllt mit einer Argongasatmosphäre, geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden.

[0411] Dann wurde jeder Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, und die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurden die dünnen Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argongasatmosphäre wärmebehandelt und dann pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 125 µm oder weniger.

[0412] Die in Beispielen 196–215 und Vergleichsbeispielen 53–57 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungen wurden mit Bezug auf die folgenden Eigenschaften (1) bis (3) gemessen.

(1) Jede Hauptphase der wasserstoffabsorbierenden Legierung wurde einer Komponentenanalyse unter Verwendung eines EDX-Analysators (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) eines Transmissionselektronenmikroskops mit einem Strahldurchmesser von 4 nm unterworfen, wobei die Werte von "a" und "z" in der resultierenden Zusammensetzung der Hauptphase in der folgenden Tabelle 26 gezeigt sind.

(2) Jede der wasserstoffabsorbierenden Legierung wurde bei 10 verschiedenen Kristallkörnern durch ein Transmissionselektronenmikroskop fotografiert (Vergrößerung 30.000-fach). Dann wurde die Zahl von Ebenendefekten pro 100 nm in 10 optionalen Regionen in jedem Kristallkorn gezählt und der Durchschnitt an Ebenendefekten pro 100 nm, bestimmt aus den 10 Kristallkörnern, wurde berechnet. Ferner wurde das Flächenverhältnis der Kristallkörner, bei denen der Durchschnitt an Ebenendefekten 20 oder weniger bei 100 nm war, berechnet, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 27 gezeigt.

(3) Die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung), d. h. eine der Wasserabsorptionseigenschaften, wurde für jedes wasserstoffabsorbierende Legierungspulver bestimmt unter Verwendung der isothermischen Linie der Druckzusammensetzung, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm gemessen wurde, bei einer Temperatur von 60°C durch das Sieverts-Verfahren (JIS H7201), die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 27 gezeigt.

[0413] Ferner wurden verschiedene Arten von wasserstoffabsorbierenden Elektroden (eine negative Elektrode) aus den in Beispielen 196 bis 215 und Vergleichsbeispielen 53 bis 57 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungspulvern unter Verwendung der gleichen Verfahren wie mit Bezug auf Beispiele 176 bis 195 erläutert hergestellt.

[0414] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) in ein Gefäß gegeben, um einen Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 20°C durchzuführen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 5 h mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxid-elektrode) auf -0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 70% der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in der folgenden Tabelle 27 gezeigt.

Tabelle 26

	Zusammensetzung
Beispiel 196	La _{0,74} Mg _{0,26} (Ni _{0,86} Cu _{0,08} Cr _{0,05} Al _{0,01}) 3,4
Beispiel 197	La _{0,5} Pr _{0,22} Mg _{0,28} (Ni _{0,85} Co _{0,05} Fe _{0,03} Si _{0,01}) 3,25
Beispiel 198	La _{0,58} Nd _{0,12} Mg _{0,3} (Ni _{0,85} Cu _{0,1} Mn _{0,03} Nb _{0,02}) 3,1
Beispiel 199	Lm _{0,67} Mg _{0,33} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cr _{0,05} Al _{0,03} V _{0,02}) 3,02
Beispiel 200	Lm _{0,77} Mg _{0,23} (Ni _{0,84} Cr _{0,1} Fe _{0,05} S _{0,01}) 3,6
Beispiel 201	La _{0,7} Ce _{0,1} Mg _{0,2} (Ni _{0,78} Mn _{0,05} Co _{0,09} Cu _{0,06} Zn _{0,02}) 3,78
Beispiel 202	La _{0,7} Y _{0,05} Mg _{0,25} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,08} Mo _{0,01} P _{0,01}) 3,52
Beispiel 203	Lm _{0,66} Mg _{0,34} (Ni _{0,75} Co _{0,13} Mn _{0,1} S _{0,02}) 3,21
Beispiel 204	Lm _{0,74} Mg _{0,26} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Mn _{0,05} Ga _{0,05}) 3,4
Beispiel 205	Lm _{0,6} Mm _{0,16} Mg _{0,24} (Ni _{0,85} Co _{0,13} W _{0,01} B _{0,01}) 3,6
Beispiel 206	Lm _{0,56} Mm _{0,14} Mg _{0,3} (Ni _{0,75} Co _{0,14} Mn _{0,1} Ta _{0,01}) 3,13
Beispiel 207	Lm _{0,67} Mg _{0,30} Ca _{0,03} (Ni _{0,89} Co _{0,05} Cu _{0,05} S _{0,01}) 3,25
Beispiel 208	Lm _{0,73} Mg _{0,25} Hf _{0,02} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,05} Al _{0,05}) 3,53
Beispiel 209	Lm _{0,71} Mg _{0,28} Zr _{0,01} (Ni _{0,8} Cu _{0,1} Mn _{0,05} Cr _{0,05}) 3,28
Beispiel 210	Lm _{0,7} Mg _{0,25} Zr _{0,05} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cr _{0,04} Fe _{0,05} Mo _{0,01}) 3,53

(fortgesetzt)

Tabelle 26

	"a" in der Hauptphase	"z" in der Hauptphase
Beispiel 196	0,26	3,43
Beispiel 197	0,28	3,28
Beispiel 198	0,3	3,10
Beispiel 199	0,32	3,06
Beispiel 200	0,24	3,55
Beispiel 201	0,21	3,75
Beispiel 202	0,25	3,50
Beispiel 203	0,29	3,25
Beispiel 204	0,26	3,55
Beispiel 205	0,25	3,51
Beispiel 206	0,30	3,12
Beispiel 207	0,29	3,18
Beispiel 208	0,25	3,51
Beispiel 209	0,28	3,30
Beispiel 210	0,25	3 48

(fortgesetzt)

Tabelle 26

	Zusammensetzung
Beispiel 211	Lm0,72Mg0,24Ti0,04 (Ni0,84C00,13V0,02P0,01) 3,6
Beispiel 212	Lm0,72Mg0,27Zr0,01 (Ni0,83C00,13Si0,02Nb0,02) 3,4
Beispiel 213	Lm0,6Mm0,14Mg0,24Zr0,02 (Ni0,89Cu0,1B0,01) 3,62
Beispiel 214	Lm0,6Mm0,14Mg0,25Ti0,01 (Ni0,87C00,1Ga0,02Ta0,01) 3,53
Beispiel 215	Lm0,68Mg0,31Zr0,01 (Ni0,85Cu0,1Zn0,05) 3,13
Vergleichs- beispiel 53	La0,5Mg0,5Ni3,12
Vergleichs- beispiel 54	La0,7Er0,3 (Ni0,8C00,15Al0,05) 3,13
Vergleichs- beispiel 55	La0,4Mg0,6 (Ni0,8Cu0,15Mn0,05) 2,35
Vergleichs- beispiel 56	Mm0,67Mg0,33 (Ni0,74C00,1Mn0,1Al0,06) 3,03
Vergleichs- beispiel 57	Mm0,73Mg0,27 (Ni0,73C00,1Mn0,1Al0,06Fe0,01) 3,55

(fortgesetzt)

Tabelle 26

	"a" in der Hauptphase	"z" in der Hauptphase
Beispiel 211	0,24	3,53
Beispiel 212	0,26	34 7
Beispiel 213	0,23	3,60
Beispiel 214	0,25	3,51
Beispiel 215	0,30	3,18
Vergleichsbeispiel 53	0,58	3,10
Vergleichsbeispiel 54	-	-
Vergleichsbeispiel 55	0,46	2,02
Vergleichsbeispiel 56	0,39	3,60
Vergleichsbeispiel 57	0,37	3,90

Tabelle 27

	Anzahl an Defekten in der Ebene (f) (Zahl/100 nm)	Zahl an Kristall- körnern mit $f \leq 20$ (Vol.%)	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 196	0 to 3	97	1, 03	390	360
Beispiel 197	0 to 4	95	1, 00	380	340
Beispiel 198	0 to 6	90	0, 98	365	280
Beispiel 199	0 to 20	83	0, 98	360	220
Beispiel 200	0 to 3	95	1, 00	370	350
Beispiel 201	0 to 7	90	0, 95	350	285
Beispiel 202	0 to 3	96	1, 00	375	345
Beispiel 203	1 to 19	82	0, 95	365	220
Beispiel 204	0 to 3	96	0, 98	370	350
Beispiel 205	0 to 4	94	0, 92	355	330
Beispiel 206	0 to 8	88	0, 91	350	280
Beispiel 207	0 to 6	90	0, 94	360	285
Beispiel 208	0 to 2	95	0, 96	365	350
Beispiel 209	0 to 4	92	0, 99	370	335

(fortgesetzt)

Tabelle 27

	Anzahl an Defekten in der Ebene (f) (Zahl/100 nm)	Zahl an Kristall- körnern mit $f \leq 20$ (Vol.%)	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 210	0 - 3	94	0, 95	365	340
Beispiel 211	0 - 5	91	0, 93	355	320
Beispiel 212	0 - 4	93	0, 96	365	330
Beispiel 213	0 - 3	94	0, 98	370	345
Beispiel 214	0 - 4	93	1, 00	370	335
Beispiel 215	0 - 7	85	0, 97	360	285
Vergleichs- beispiel 53	30 - 60	40	0, 25	100	180
Vergleichs- beispiel 54	25 - 70	30	0, 48	220	35
Vergleichs- beispiel 55	30 - 85	50	0, 61	260	20
Vergleichs- beispiel 56	25 - 70	35	0, 41	140	240
Vergleichs- beispiel 57	30 - 60	40	0, 42	150	250

[0415] Wie aus Tabellen 26 und 27 ersichtlich, besaßen die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 196 bis 215, umfassend als Hauptphase eine Kristallphase, hergestellt durch obengenannte allgemeine Formel (13), worin die Werte von "a" und "z" der Formel (II) genügen, und mit mehr als 70 Vol.-% der Kristallphase, worin die Ebenendefekte in den Kristallkörnern nicht mehr als 20 pro 100 nm waren, eine bessere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (H/M), verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Vergleichsbeispiele 53 bis 57. Die Sekundärbatterien der Beispiele 196 bis 215, die eine negative Elektrode umfassten, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, worin eine Kristallphase mit solch einer spezifischen Zusammensetzung als Hauptphase enthalten war und das Verhältnis der Kristallphase, worin der Ebenendefekt in den Kristallkörnern davon in obengenanntem Bereich war, zeigten sowohl eine bessere Entladungskapazität als auch Lebensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien der Vergleichsbeispiele 53 bis 57.

(Beispiele 216 bis 235 und Vergleichsbeispiel 58 bis 59)

[0416] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 28 gezeigten Zusammensetzungen zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem mit einer Argongasatmosphäre gefüllten Induktionsofen geschmolzen und dann in eine wassergekühlte Kupferform gegossen, wobei jede auf diese Weise gegossene Schmelze zum Erhalt verschiedener Arten an Legierungsblöcken verfestigen gelassen wurde. Dann wurden diese Blöcke einer Wärmebehandlung in einer Argonatmosphäre für 12 h bei einer Temperatur von 890°C unterworfen. Anschließend wurden die Legierungsblöcke pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 100 µm oder weniger.

[0417] Nebenbei gesagt war das in Tabelle 28 gezeigte Mischmetall (Lm) zusammengesetzt aus 85 Gew.-% La, 3 Gew.-% Ce, 10 Gew.-% Pr und 2 Gew.-% Nd; während das Mischmetall (Mm) zusammengesetzt war aus 38 Gew.-% La, 50,3% Ce, 5,5 Gew.-% Pr, 6 Gew.-% Nd und 0,2 Gew.-% Sm.

(Vergleichsbeispiele 60 bis 63)

[0418] Jedes Element wurde eingewogen, um die in folgender Tabelle 28 gezeigte Zusammensetzung zu erhalten, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden in einem Induktionsofen, gefüllt mit einer Argongasatmosphäre, geschmolzen, wodurch Legierungsblöcke hergestellt wurden.

[0419] Dann wurde jeder Legierungsblock geschmolzen und die resultierende Schmelze in einer Argongasatmosphäre auf die Oberfläche einer Kupferwalze, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s rotierte, getropft, und die Schmelze zu quenchen, wodurch ein dünnes wasserstoffabsorbierendes Legierungsblättchen erhalten wurde. Anschließend wurden die dünnen Legierungsblättchen bei einer Temperatur von 890°C für 12 h in einer Argongasatmosphäre wärmebehandelt und dann pulverisiert zur Herstellung von wasserstoffabsorbierendem Legierungspulver mit einem Teilchendurchmesser von 100 µm oder weniger.

[0420] Die in Beispielen 196–215 und Vergleichsbeispielen 58–63 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungen wurden mit Bezug auf die folgenden Eigenschaften (1) bis (2) gemessen.

(1) Die Analyse jeder wasserstoffabsorbierenden Legierung wurde durchgeführt durch Aufnahme von Sekundärelektronenbildern und rückgestreuten Elektronenbildern davon unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) und dann durch Durchführen einer Komponentenanalyse unter Verwendung eines EDX-Ansalyators (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) eines Rasterelektronenmikroskops, wodurch die Werte von "a" und "z" in der resultierenden Zusammensetzung der Hauptphase, die Flächenverhältnisse der Kristallphase mit einer CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur und der Kristallphase mit einer MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur bestimmt wurden. Die so gemessenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 29 gezeigt.

(2) Die wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (JIS H7003: Ausdruck für wasserstoffabsorbierende Legierung), d. h. eine der Wasserabsorptionseigenschaften, wurde für jedes wasserstoffabsorbierendes Legierungspulver bestimmt unter Verwendung der isothermischen Linie der Druck-Zusammensetzung, die unter einem Wasserstoffdruck von weniger als 10 atm gemessen wurde, bei einer Temperatur von 60°C durch das Sieverts-Verfahren (JIS H7201), die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 30 gezeigt.

[0421] Ferner wurden verschiedene Arten von wasserstoffabsorbierenden Elektroden (eine negative Elektrode) aus den in Beispielen 216 bis 235 und Vergleichsbeispielen 58 bis 63 erhaltenen wasserstoffabsorbierenden Legierungspulvern unter Verwendung der gleichen Verfahren wie mit Bezug auf Beispiele 176–195 erläutert hergestellt.

[0422] Jede der so erhaltenen negativen Elektroden wurde zusammen mit einer Gegenelektrode (gesinterte Nickelelektrode) in eine wässrige Lösung von 8N-KOH (Elektrolyt) in ein Gefäß gegeben, um einen Ladungs-/Entladungszyklustest bei einer Temperatur von 20°C durchzuführen. Die Ladungs-/Entladungsbedingungen in diesem Test. waren wie folgt. Die Sekundärbatterie wurde zuerst 5 h mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung geladen und nach 10 Minuten Ruhe mit einem Strom von 100 mA pro 1 g der wasserstoffabsorbierenden Legierung entladen, bis die Batteriespannung (bezogen auf eine Quecksilberoxid-elektrode) auf -0,7 V abnahm. Dieser Ladungs-/Entladungszyklus wurde wiederholt, um die maximale Entladungskapazität und die Lebensdauer (die Zahl an Zyklen, bis die Entladungskapazität auf 70 der maximalen Entladungskapazität abnahm) zu messen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in der folgenden Tabelle 30 gezeigt.

Tabelle 28

	Zusammensetzungen
Beispiel 216	La _{0,75} Mg _{0,25} (Ni _{0,86} Cu _{0,08} Co _{0,05} Cr _{0,01}) _{3,52}
Beispiel 217	La _{0,60} Pr _{0,12} Mg _{0,28} (Ni _{0,85} Cr _{0,05} Fe _{0,03} Si _{0,01}) _{3,22}
Beispiel 218	La _{0,58} Nd _{0,12} Mg _{0,3} (Ni _{0,85} Cu _{0,1} Mn _{0,03} V _{0,02}) _{3,08}
Beispiel 219	Lm _{0,68} Mg _{0,32} (Ni _{0,8} Cu _{0,1} Cr _{0,06} Al _{0,02} Nb _{0,02}) _{3,05}
Beispiel 220	Lm _{0,76} Mg _{0,24} (Ni _{0,84} Co _{0,10} Fe _{0,05} So _{0,01}) _{3,55}
Beispiel 221	La _{0,7} Ce _{0,1} Mg _{0,2} (Ni _{0,78} Cr _{0,05} Co _{0,15} Zn _{0,02}) _{3,8}
Beispiel 222	Lm _{0,7} Y _{0,05} Mg _{0,25} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,08} Sn _{0,02}) _{3,5}
Beispiel 223	Lm _{0,66} Mg _{0,34} (Ni _{0,85} Co _{0,13} W _{0,01} B _{0,01}) _{3,21}
Beispiel 224	Lm _{0,73} Mg _{0,27} (Ni _{0,75} Co _{0,13} Mn _{0,1} Mo _{0,01} P _{0,01}) _{3,4}
Beispiel 225	Lm _{0,7} Mm _{0,06} Mg _{0,24} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Mn _{0,05} Ga _{0,05}) _{3,6}
Beispiel 226	Lm _{0,6} Mm _{0,16} Mg _{0,3} (Ni _{0,75} Co _{0,14} Mn _{0,1} Ta _{0,01}) _{3,4}
Beispiel 227	Lm _{0,66} Mg _{0,3} Ca _{0,04} (Ni _{0,89} Co _{0,05} Cr _{0,04} Si _{0,02}) _{3,12}
Beispiel 228	Lm _{0,72} Mg _{0,25} Zr _{0,03} (Ni _{0,8} Co _{0,1} Cu _{0,05} Cr _{0,05}) _{3,5}
Beispiel 229	Lm _{0,7} Mg _{0,28} Hf _{0,02} (Ni _{0,8} Cu _{0,13} Mn _{0,05} Al _{0,02}) _{3,32}
Beispiel 230	Lm _{0,67} Mg _{0,25} Zr _{0,08} (Ni _{0,84} Co _{0,13} V _{0,02} P _{0,01}) _{3,53}

(fortgesetzt)

Tabelle 28

	Zusammensetzungen
Beispiel 231	$\text{Lm}_{0,74}\text{Mg}_{0,24}\text{Ti}_{0,02}(\text{Ni}_{0,83}\text{Co}_{0,14}\text{S}_{0,01}\text{Nb}_{0,02})_{3,6}$
Beispiel 232	$\text{Lm}_{0,76}\text{Mg}_{0,23}\text{Zr}_{0,01}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cr}_{0,14}\text{Fe}_{0,05}\text{Mo}_{0,01})_{3,65}$
Beispiel 233	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mm}_{0,14}\text{Mg}_{0,24}\text{Zr}_{0,02}(\text{Ni}_{0,89}\text{Cu}_{0,06}\text{Cr}_{0,04}\text{B}_{0,01})_{3,58}$
Beispiel 234	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mm}_{0,14}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{0,01}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,06}\text{Zn}_{0,04})_{3,53}$
Beispiel 235	$\text{Lm}_{0,68}\text{Mg}_{0,31}\text{Zr}_{0,01}(\text{Ni}_{0,87}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,02}\text{Ta}_{0,01})_{3,33}$
Vergleichs- beispiel 58	$\text{La}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{3,5}$
Vergleichs- beispiel 59	$\text{La}_{0,7}\text{Dy}_{0,3}(\text{Ni}_{0,74}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,01})_{3,2}$
Vergleichs- beispiel 60	$\text{Lm}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,15})_{2,12}$
Vergleichs- beispiel 61	$\text{Mm}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}(\text{Ni}_{0,74}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,02})_{3,23}$
Vergleichs- beispiel 62	$\text{Mm}_{0,72}\text{Mg}_{0,28}(\text{Ni}_{0,74}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,06})_{3,55}$
Vergleichs- beispiel 63	$\text{Lm}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{0,1}(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{0,05})_3$

Tabelle 29

	"a" in der Hauptphase	"z" in der Hauptphase	Verhältnis von CaCu ₅ -Typ-Phase (Vol%)	Verhältnis von MgCu ₂ -Typ-Phase (Vol%)
Beispiel 216	0, 25	3, 50	3	1
Beispiel 217	0, 28	3, 30	4	2
Beispiel 218	0, 30	3, 21	3	4
Beispiel 219	0, 26	3, 55	2	5
Beispiel 220	0, 25	3, 51	4	1
Beispiel 221	0, 21	3, 75	8	0
Beispiel 222	0, 24	3, 55	2	0, 5
Beispiel 223	0, 28	3, 27	3	5
Beispiel 224	0, 27	3, 31	4	1
Beispiel 225	0, 24	3, 57	6	0, 5
Beispiel 226	0, 29	3, 25	5	3
Beispiel 227	0, 30	3, 13	2	4
Beispiel 228	0, 24	3, 60	3	1
Beispiel 229	0, 28	3, 26	3	2

(fortgesetzt)

Tabelle 29

Tabelle 29

	"a" in der Hauptphase	"z" in der Hauptphase	Verhältnis von CaCu ₅ -Typ-Phase (Vol%)	Verhältnis von MgCu ₂ -Typ-Phase (Vol%)
Beispiel 230	0, 24	3, 53	2	3
Beispiel 231	0, 23	3, 62	3	2
Beispiel 232	0, 23	3, 64	5	0, 5
Beispiel 233	0, 25	3, 52	4	0, 5
Beispiel 234	0, 26	3, 48	3	0, 5
Beispiel 235	0, 28	3, 29	3	4
Vergleichsbeispiel 58	0, 42	3, 51	25	25
Vergleichsbeispiel 59	---	---	5	3
Vergleichsbeispiel 60	0, 51	2, 01	3	65
Vergleichsbeispiel 61	0, 39	3, 52	25	30
Vergleichsbeispiel 62	0, 35	3, 72	35	10
Vergleichsbeispiel 63	0, 33	3, 25	15	18

Tabelle 30

	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 216	1, 02	385	350
Beispiel 217	1, 01	380	330
Beispiel 218	0, 98	360	300
Beispiel 219	0, 95	355	280
Beispiel 220	1, 00	370	320
Beispiel 221	0, 90	345	250
Beispiel 222	0, 96	365	340
Beispiel 223	0, 92	350	290
Beispiel 224	0, 95	360	330
Beispiel 225	0, 97	365	335
Beispiel 226	0, 96	360	340
Beispiel 227	0, 98	365	310
Beispiel 228	1, 00	370	330
Beispiel 229	1, 02	375	320

(fortgesetzt)

Tabelle 30

	wiederaufladbare Wasserstoffspei- cherkapazität (H/M)	Entladungs- kapazität (mAh/g)	Lebens- dauer
Beispiel 230	1, 00	370	310
Beispiel 231	0, 98	365	320
Beispiel 232	0, 96	360	315
Beispiel 233	0, 97	365	320
Beispiel 234	0, 99	370	330
Beispiel 235	0, 95	355	300
Vergleichs- beispiel 58	0, 12	40	250
Vergleichs- beispiel 59	0, 5	240	25
Vergleichs- beispiel 60	0, 69	280	15
Vergleichs- beispiel 61	0, 41	160	200
Vergleichs- beispiel 62	0, 39	130	220
Vergleichs- beispiel 63	0, 52	220	180

[0423] Wie aus Tabellen 28 und 30 ersichtlich, zeigten die wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Beispiele 216 bis 235, umfassend als Hauptphase eine Kristallphase, dargestellt durch obengenannte allgemeine Formel (14), worin die Werte von "a" und "z" der Formel (II) genügen, und ferner umfassend nicht mehr als 20 Vol.-% einer Kristallphase mit CaCu_5 -Typ-Kristallstruktur und nicht als 10 Vol.-% der Kristallphase mit MgCu_2 -Typ-Kristallstruktur, bessere wiederaufladbare Wasserstoffspeicherkapazität (H/M), verglichen mit den wasserstoffabsorbierenden Legierungen der Vergleichsbeispiele 58 bis 63. Die Sekundärbatterien der Beispiele 216 bis 235, die eine negative Elektrode umfassten, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung mit solch spezifischen Kristallphasen in solch einem spezifischen Verhältnis, zeigten ferner sowohl bessere Entladungskapazität als auch Lebensdauer, verglichen mit den Sekundärbatterien der Vergleichsbeispiele 58 bis 63.

[0424] Wie oben erläutert, ist es gemäß dieser Erfindung möglich, wasserstoffabsorbierende Legierungen bereitzustellen, die die Wasserstoffdesorptionseigenschaften weiter verbessern können, verglichen mit den üblichen Magnesium-basierenden wasserstoffabsorbierenden Legierungen, während eine hohe Wasserstoffabsorptionskapazität sichergestellt wird. Deshalb ist es gemäß den erfindungsgemäßen wasserstoffabsorbierenden Legierungen möglich, das Gebiet der Anmeldung weiter auszuweiten, auf die andere Arten an wasserstoffabsorbierenden Regionen angewendet wurden. Zum Beispiel können die erfindungsgemäßen wasserstoffabsorbierenden Legierungen zum Lagern und Transportieren von Wasserstoff, zur Lagerung von Wärme, der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie, die Trennung und Reinigung von Wasserstoff, die Trennung von Wasserstoffisotopen, eine Batterie, die Wasserstoff als aktives Material verwendet, ein Katalysator in synthetischer Chemie, ein Temperatursensor usw., angewendet werden. Es ist ferner auch möglich, gemäß der erfindungsgemäßen wasserstoffabsorbierenden Legierung ein neues Anwendungsgebiet unter Verwendung einer wasserstoffabsorbierenden Legierung weiterzuentwickeln.

[0425] Außerdem ist es gemäß den erfindungsgemäßen Sekundärbatterien möglich, eine hohe Kapazität und eine lange Ladungs-/Entladungslbensdauer zu realisieren, wodurch herausragende Wirkungen erzielt werden.

Patentansprüche

1. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (1):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Ni); und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

2. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M1 mindestens eine Art an Elementen ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Ta, V, Nb, Ga, In, Ge, Pb, Mo, Sn, Si, Re, Ag, B, C, P, Ir, Rh, Ru, Os, Pt, Au, Se und S.

3. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (2):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

4. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt des Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (3):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, den Elementen von M1 und Ni); und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

5. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass M1 mindestens eine Art von Elementen ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Ta, V, Nb, Ga, In, Ge, Pb, Mo, Sn, Si, Re, Ag, B, C, P, Ir, Rh, Ru, Os, Pt, Au, Se und S.

6. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (4):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ bzw. $3 \leq z \leq 3,8$.

7. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (5):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; Ti mindestens

ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,3$, $0,65 < (a + b) \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

8. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (6):



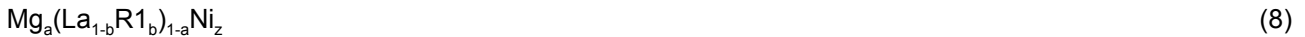
worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

9. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (7):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti und Zr; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

10. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (8):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

11. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Legierungsblock eine Vickers-Härte von weniger als 700 Hv (kgf/mm²) besitzt.

12. Wasserstoffabsorbierender Legierungsblock, hergestellt durch ein Giess- oder Sinterverfahren, oder pulverisiertes Produkt dieses Legierungsblocks, worin der Legierungsblock dargestellt ist durch die folgende allgemeine Formel (9):



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; M3 ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b \leq 0,5$, $0,1 \leq x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

13. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Legierungsblock eine Vickers-Härte von weniger als 700 Hv (kgf/mm²) besitzt.

14. Wasserstoffabsorbierende Legierung, enthaltend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (10):



worin R2 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich

Y), der Gehalt an R2 ausmachendem Ce weniger als 20 Gew.-% ist und der Gehalt an La in R2 grösser als 70 Gew.-% ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co; Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$.

15. Wasserstoffabsorbierende Legierung, enthaltend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (11):



worin R3 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M5 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$, $0 < y \leq 0,4$, $x + y \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$, der Gehalt an R3 ausmachendem Ce geringer als m Gew.-% ist, worin m durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:

$$m = 125y + 20 \quad (I)$$

worin y die Menge an Co in der oben genannten allgemeinen Formel (11) ist.

16. Wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (12), worin die Legierung eine Hauptphase enthält mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) die folgende Formel (II) erfüllen, und die Legierung einen Defekt in der Hauptphasenebene besitzt, dessen Zahl nicht grösser als 20 pro 100 nm ist;



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

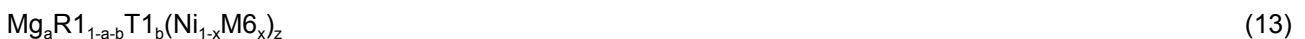
$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

17. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl an Defekten in der Hauptphasenebene nicht grösser als 10 pro 100 nm ist.

18. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R1 zwei oder mehr Arten an Seltenerdmetallen ist und Ce einschliesst, wobei der Gehalt an Ce in R1 weniger als 20 Gew.-% ist.

19. Wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (13), worin die Legierung enthält: mehr als 70 Vol.% an Kristallkörnern mit einem Defekt in der Ebene mit einer Zahl von nicht mehr als 20 pro 100 nm und eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) die folgende Formel (II) erfüllen:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); T1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

20. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl an Defekten in der Hauptphasenebene nicht grösser als 10 pro 100 nm ist.

21. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass R1 zwei oder mehr Arten an Seltenerdmetallen ist und Ce einschliesst, wobei der Gehalt an Ce in R1 weniger als 20 Gew.-% ist.

22. Wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (14), worin die Legierung enthält: eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) die folgende Formel (II) erfüllen, nicht mehr als 20 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom CaCu_5 -Typ und nicht mehr als 10 (einschliesslich 0) Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom MgCu_2 -Typ:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (II)$$

worin δ : $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

23. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass R1 zwei oder mehr Arten an Seltenerdmetallen ist und Ce einschliesst, wobei der Gehalt an Ce in R1 weniger als 20 Gew.-% ist.

24. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 10, worin die Zahl b die Beziehung erfüllt: $0,01 \leq b \leq 0,36$.

25. Wasserstoffabsorbierende Legierung gemäss Anspruch 12, worin die Zahl b die Beziehung erfüllt: $0,01 \leq b \leq 0,36$.

26. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Ni); und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

27. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

28. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (3) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu und Zn; M1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Elementen mit einer grösseren Elektronegativität als die von Mg (ausschliesslich den Elementen von R1, den Elementen von M1 und Ni); und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,1 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,9$, $1 - a - b > 0$, $0 < x \leq 0,9$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

29. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (4) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ bzw. $3 \leq z \leq 3,8$.

30. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (5) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,65 \leq a \leq 0,8$, $0 < b \leq 0,3$, $0,65 < (a + b) \leq 0,8$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

31. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (6) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

32. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (7) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y) ist; T2 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti und Zr; M4 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,2$ und

$$3 \leq z \leq 3,8.$$

33. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (8) dargestellt ist:



worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; und a, b und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

34. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend wasserstoffabsorbierende Legierungsteilchen, umfassend ein pulverisiertes Produkt eines Legierungsblocks, der durch ein Giess- oder Sinterverfahren hergestellt wurde, wobei der Legierungsblock durch die folgende allgemeine Formel (9) dargestellt ist:



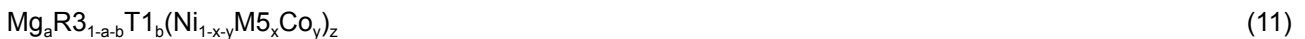
worin R1 mindestens ein Element, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), jedoch nicht La ist; M3 ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0,01 \leq b < 0,5$, $0,1 \leq x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$.

35. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (10):



worin R2 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y), der Gehalt an R2 ausmachendem Ce weniger als 20 Gew.-% ist und der Gehalt an La in R2 grösser als 70 Gew.-% ist; Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M3 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$.

36. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (11):



worin R3 zwei oder mehr Arten an Elementen darstellt, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M5 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si und B; und a, b, x, y und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0 < a \leq 0,5$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 \leq x \leq 0,9$, $0 < y \leq 0,4$, $x + y \leq 0,9$ und $3 \leq z < 4$, der Gehalt an R3 ausmachendem Ce geringer als m Gew.-% ist, worin m durch die folgende Formel (I) dargestellt ist:

$$m = 125y + 20 \quad (I)$$

worin y die Menge an Co in der oben genannten allgemeinen Formel (11) ist.

37. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (12), worin die Legierung eine Hauptphase enthält, mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (12) folgende Formel (II) erfüllen, und die Legierung einen Defekt in der Hauptphasenebene besitzt, dessen Zahl nicht grösser als 20 pro 100 nm ist:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (\text{II})$$

worin δ : $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

38. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (13), worin die Legierung enthält: mehr als 70 Vol.-% an Kristallkörnern mit einem Defekt in der Ebene mit einer Zahl von nicht mehr als 20 pro 100 nm und eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (13) die folgende Formel (II) erfüllen:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (\text{II})$$

worin δ : $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

39. Sekundärbatterie, umfassend eine negative Elektrode, enthaltend eine wasserstoffabsorbierende Legierung, umfassend eine Legierung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (14), worin die Legierung enthält: eine Hauptphase mit einer Zusammensetzung, worin a und z in der allgemeinen Formel (14) die folgende Formel (II) erfüllen, nicht mehr als 20 Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom CaCu_5 -Typ und nicht mehr als 10 (einschliesslich 0) Vol.-% einer Phase mit einer Kristallstruktur vom MgCu_2 -Typ:



worin R1 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Seltenerdelementen (einschliesslich Y); Ti mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Ti, Zr und Hf; M6 mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P und S; und a, b, x und z jeweils eine Zahl sind, die den Bedingungen genügt: $0,2 \leq a \leq 0,35$, $0 \leq b \leq 0,3$, $0 < x \leq 0,6$ und $3 \leq z \leq 3,8$;

$$z = -6 \times a + \delta \quad (\text{II})$$

worin: δ $4,8 \leq \delta \leq 5,2$.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

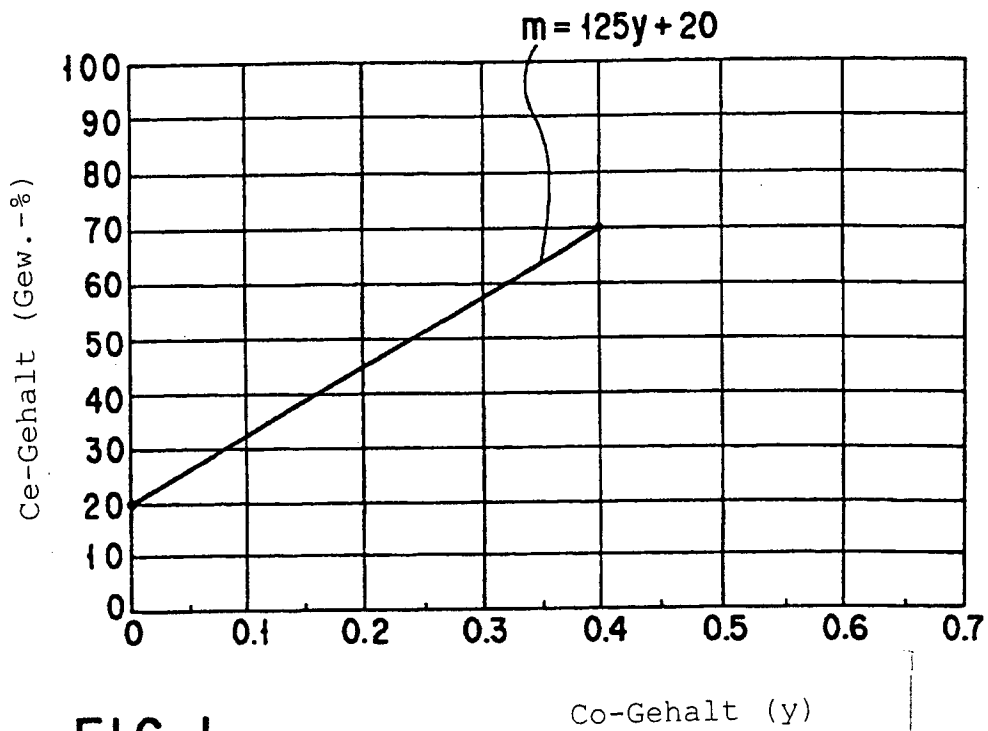


FIG. 1

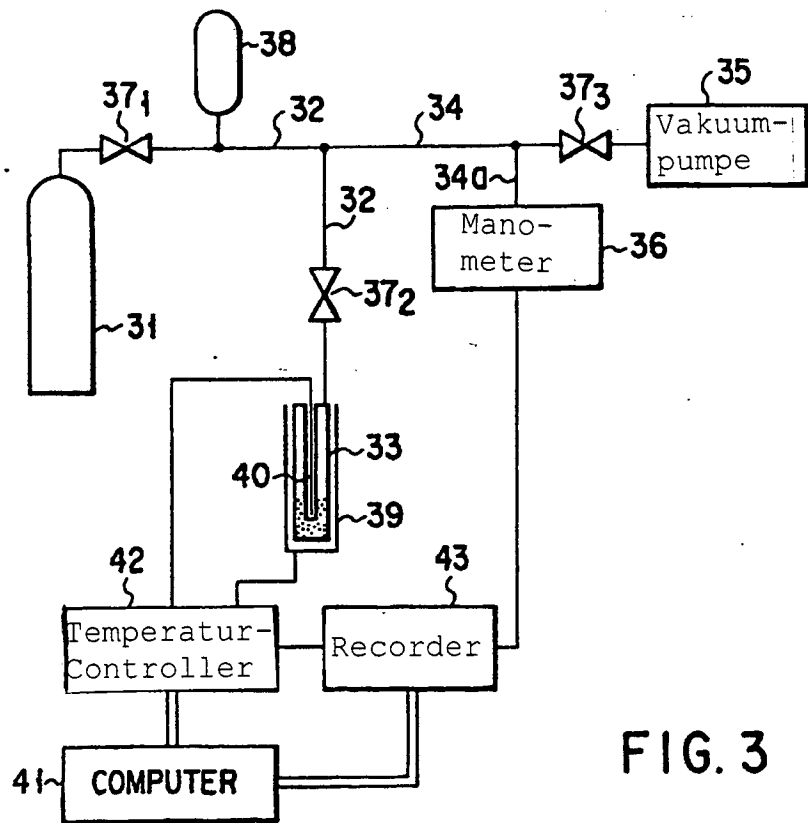


FIG. 3

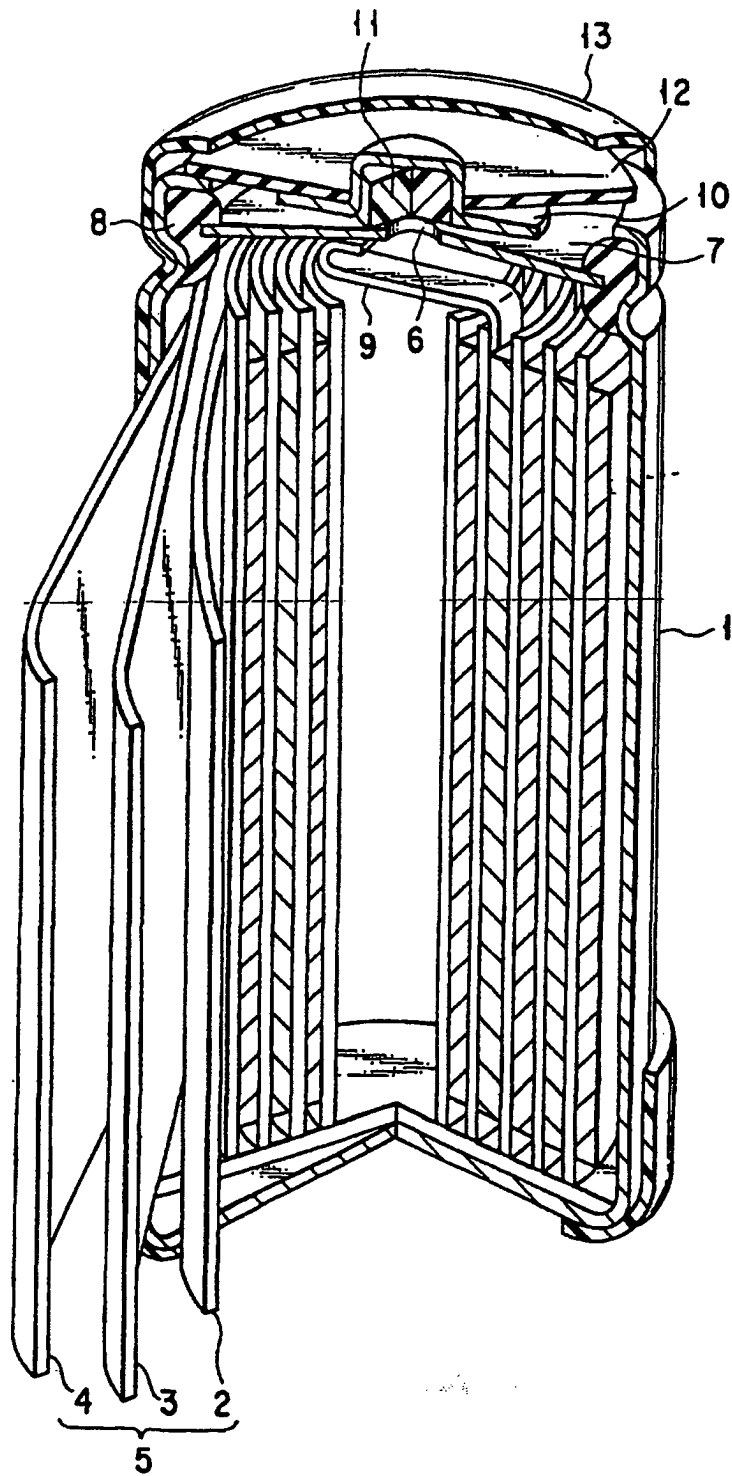


FIG. 2



—
200nm

FIG. 4