

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22C 19/00 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680029161.7

[43] 公开日 2008年8月6日

[11] 公开号 CN 101238232A

[22] 申请日 2006.8.11

[21] 申请号 200680029161.7

[30] 优先权

[32] 2005.8.11 [33] JP [31] 233541/2005

[32] 2005.8.29 [33] JP [31] 247991/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/315944 2006.8.11

[87] 国际公布 WO2007/018291 日 2007.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.5

[71] 申请人 株式会社杰士汤浅

地址 日本京都府

共同申请人 独立行政法人产业技术综合研究所

[72] 发明人 尾崎哲也 境哲男 金本学

黑葛原实 挂谷忠司 绵田正治

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 陈海红

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 4 页

[54] 发明名称

储氢合金及其制造方法、储氢合金电极和二次电池

[57] 摘要

一种储氢合金，其含有化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示的相，在所述通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中，A 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种以上的元素，C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素，且 x 表示 -0.1 ~ 0.8 的范围的数，并且，所述相具有属于 R-3m 的空间群，且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5 ~ 12.5 的晶体结构。



- La (稀土类)
- La/Mg
- ⊙ M (过渡金属, Al)

1.一种储氢合金，其含有化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示的相，在所述通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中，A 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种以上的元素，C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素，且 x 表示 $-0.1 \sim 0.8$ 的范围的数，并且，所述相具有属于 $R-3m$ 的空间群，且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 $11.5 \sim 12.5$ 的晶体结构。

2.根据权利要求 1 所述的储氢合金，其中，化学组成由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示，并且在所述通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 中，R1 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，R2 是 Ni 和 Co 中的至少 1 种元素，R3 是 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素，且 a 、 b 、 c 和 d 是满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 以及 $a+b+c+d=100$ 的数。

3.根据权利要求 2 所述的储氢合金，其特征在于，作为所述 R1 含有 La，作为所述 R2 含有 Ni 和 Co 两者。

4.根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，所述储氢合金的晶体粒径为 $10 \sim 100\text{nm}$ 。

5.根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，所述相含有 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素。

6.根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，所述 A 是选自 La、Ce、Pr 和 Y 中的 1 种以上的元素，所述 B 是 Mg，且所述 C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素。

7.一种储氢合金电极，其特征在于，含有权利要求 1~6 中的任一项所述的储氢合金作为储氢介质。

8.一种二次电池，其特征在于，具备权利要求 7 所述的储氢合金电极作为负极。

9.一种储氢合金的制造方法，其中，所述储氢合金含有化学组成由通

式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示的相，在所述通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中，A 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种以上的元素，C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素，且 x 表示 -0.1 ~ 0.8 的范围的数，并且，所述相具有属于 R-3m 的空间群，且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5 ~ 12.5 的晶体结构，

该制造方法具备下述工序：

第 1 工序，将原料在惰性气体气氛下加热熔融，从而制作熔融体；

第 2 工序，使所述熔融体以 1000K/秒以上的冷却速度凝固，从而制作凝固体；

第 3 工序，将所述凝固体在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ~ 980°C 进行退火。

10. 根据权利要求 9 所述的储氢合金的制造方法，其特征在于，进行所述退火的所述惰性气体气氛为氦气气氛。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的储氢合金的制造方法，其中，制备所述原料以使得所制造的所述储氢合金的化学组成由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示，并且在所述通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 中，R1 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，R2 是 Ni 和 Co 中的至少 1 种元素，R3 是 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素，且 a、b、c 和 d 为满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 和 $a+b+c+d=100$ 的数。

储氢合金及其制造方法、储氢合金电极和二次电池

技术领域

本发明涉及作为晶体结构含有新型的相的储氢合金及其制造方法、储氢合金电极以及使用该储氢合金电极的二次电池。

背景技术

储氢合金是能够安全且容易地储藏作为能源的氢的合金。因此，作为新的能量转换以及贮藏用材料非常地受到关注。

作为功能性材料的储氢合金的应用领域，遍及氢的贮藏和运输、热的贮藏和运输、热能-机械能的转换、氢的分离和精制、氢同位素的分离、将氢作为活性物质的电池、合成化学中的触媒、温度传感器等等很广泛的范围。

例如，将储氢合金用于负极材料的镍氢蓄电池，具有下述优点：(a) 为高容量；(b) 即使进行过充电或过放电电池也不容易劣化；(c) 可进行高速率充放电；(d) 对环境的不良影响小，清洁；等等。因此，作为民用电池受到关注，另外，其应用和实用化正在蓬勃地进行。

这样，由于储氢合金在机械、物理、化学上具有各种各样的应用可能性，因此可列举作为将来的产业中的重要材料之一。

作为这样的储氢合金的一个应用例的镍氢蓄电池的电极材料，迄今为止具有 CaCu_5 型晶体结构的 AB_5 型稀土类-Ni 系合金已经实用化。但是，该合金的放电容量在约 300mAh/g 时达到极限，进一步的高容量化较困难，这是现状。

对此，近年来可进行高容量化的稀土类-Mg-Ni 系合金受到关注。曾经报道这些合金具有分别不同的复杂的叠层结构，在被用于电极的场合，显

示出高于 AB_5 型合金的放电容量。例如，(1) 在日本国专利第 3015885 号公报 (专利文献 1) 中曾经公开了，使用具有 $PuNi_3$ 型晶体结构的 $LaCaMgNi_9$ 合金的电极。(2) 在日本国特开平 11-323469 号公报 (专利文献 2) 中曾经公开了，使用具有 $CeNi_3$ 型、 Gd_2Co_7 型、 Ce_2Ni_7 型的稀土类-Mg-Ni 系合金的电极可保持高的储氢容量、且显示良好的释放氢特性。

(3) 在日本国专利第 3490871 号公报 (专利文献 3) 中曾经公开了，对于组成由通式 AB_x (x 为 3.5~5) 表示的、表层部具有 Ce_5Co_{19} 型晶体结构的相的储氢合金的粒子，氢的吸收和释放过程中的与氢的反应速度很快。

专利文献 1: 日本国专利第 3015885 号公报

专利文献 2: 日本国特开平 11-323469 号公报

专利文献 3: 日本国专利第 3490871 号公报

发明内容

然而，上述 3 件专利文献所公开的 $AB_{3-3.8}$ 型稀土类系合金，虽然储氢量较多，但是与 AB_5 型稀土类系合金比，用于二次电池时存在耐久性差的问题。

因此，本发明的课题之一是：提供储氢量多、耐久性也优异的储氢合金以及储氢合金电极。另外，本发明的另一课题是：提供放电容量高、在反复进行充放电时容量保持率也难以降低的二次电池。此外，本发明的另一课题是：提供可高效率地制造储氢量多、耐久性也优异的储氢合金的储氢合金制造方法。

本发明者们为了解决上述课题而反复潜心研究的结果，发现了耐久性优异、而且储藏量也多的含有新型相的储氢合金，从而完成了本发明。

本发明的第 1 发明是一种储氢合金，其特征在于，其含有化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示的相，在通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中，A 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种以上的元素，C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素，且 x 表示 -0.1~0.8 的范围的数，并且，

所述相具有属于 R-3m 的空间群,且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5~12.5 的晶体结构。

再者,本说明书中所述的“稀土类元素”也包括 Y(钇)。

在本说明书中,为方便起见,将第 1 发明中的、由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示、属于 R-3m 的空间群,且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5~12.5 的相记为 A_5BC_{24} 相。

属于 R-3m 的空间群的晶体结构,属于菱形晶系。菱形晶体在晶格常数方面, a 轴长度=b 轴长度=c 轴长度。但是,第 1 发明所述的 a 轴长度以及 c 轴长度,是不将晶体结构作为菱形晶系、而是当作六方晶系的场合的晶格常数。因此,第 1 发明所述的 a 轴长度和 c 轴长度不相等。

再者,第 1 发明所述的“由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示”,并不意味着 A_5BC_{24} 相完全不含有 A、B 和 C 以外的元素。当然可以在不丧失本发明效果的程度下微量含有 A、B 和 C 以外的元素。例如,作为 A、B 和 C 以外的元素,可以微量含有钼、钨、钼、铂等。

本发明的第 2 发明,是如第 1 发明所述的储氢合金,其中,化学组成由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示,并且在通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 中, R1 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素, R2 是 Ni 和 Co 中的至少 1 种元素, R3 是 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素,且 a、b、c 和 d 是满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 以及 $a+b+c+d=100$ 的数。

本发明的第 3 发明,是如第 2 发明所述的储氢合金,其特征在于,作为 R1 含有 La,作为 R2 含有 Ni 和 Co 两者。

本发明的第 4 发明,是如第 1 发明所述的储氢合金,其特征在于,储氢合金的晶体粒径为 10~100nm。

本发明的第 5 发明,是如第 1 发明所述的储氢合金,其特征在于,所述相含有 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素。

本发明的第 6 发明,是如第 1 发明所述的储氢合金,其特征在于, A 是选自 La、Ce、Pr 和 Y 中的 1 种以上的元素, B 是 Mg,且 C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素。

本发明的第7发明是一种储氢合金电极，其特征在于，含有第1~第6发明的任一项所述的储氢合金作为储氢介质。

本发明的第8发明是一种二次电池，其特征在于，具备第7发明的所述的储氢合金电极作为负极。

本发明的第9发明是一种储氢合金的制造方法，其中，所述储氢合金含有化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示的相，在通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中，A 是选自稀土类元素的1种以上的元素，B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的1种以上的元素，C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的1种以上的元素，且 x 表示 -0.1~0.8 的范围的数，并且，所述相具有属于 R-3m 的空间群，且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5~12.5 的晶体结构，

该制造方法的特征在于，具备下述工序：

第1工序，将原料在惰性气体气氛下加热熔融，从而制作熔融体；

第2工序，使熔融体以 1000K/秒以上的冷却速度凝固，从而制作凝固体；

第3工序，将凝固体在加压状态的惰性气体气氛下在 860~980℃ 进行退火。

本发明的第10发明，是如第9发明所述的储氢合金的制造方法，其特征在于，进行退火的惰性气体气氛为氦气气氛。

本发明的第11发明，是如第9或第10发明所述的储氢合金的制造方法，其中，制备原料以使得所制造的储氢合金的化学组成由通式 $R_1R_2R_3R_4$ 表示，并且在通式 $R_1R_2R_3R_4$ 中，R1 是选自稀土类元素的1种以上的元素，R2 是 Ni 和 Co 中的至少1种元素，R3 是 Mn 和 Al 中的至少1种元素，且 a、b、c 和 d 为满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 、 $a+b+c+d=100$ 的数。

化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 表示、且属于 R-3m 的空间群、并且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 11.5~12.5 的相，是新型的相。本发明的第1发明提供一种储氢合金，其通过含有该新型相，从而具

备在反复进行储氢和释放氢的场合，储氢容量的保持率高，而且储氢量也多的优异性质。

因此，本发明的第 8 发明的二次电池，通过具备这样的新型的储氢合金，其放电容量高，在反复进行充放电时，容量保持率也难以降低，耐久性优异。

本发明的第 9 发明具备：使熔融体以 1000K/秒以上的冷却速度凝固从而制作凝固体的第 2 工序，和在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ~ 980℃ 下对凝固体进行退火的第 3 工序。其结果，能够高效率地生成作为本来不太稳定的亚稳定相的新型的 A_5BC_{24} 相。因此，采用第 9 发明，能够高效率地制造兼备高储氢量和长的充放电循环寿命的优异的储氢合金。

发明效果

如以上所述，本发明的储氢合金以及储氢合金电极，其储氢量多，耐久性也优异。另外，本发明的二次电池，放电容量高，在反复进行充放电时容量保持率难以降低。此外，本发明的储氢合金的制造方法，能够高效率地制造储氢量多、耐久性也优异的储氢合金。

附图说明

图 1 是表示本发明的储氢合金的 X 射线衍射结果的一例的图。

图 2 是三维地表示 A_5BC_{24} 相的结构模型的图。

图 3 是二维地表示 A_5BC_{24} 相的结构模型的图。

图 4 是表示烧成时由于惰性气体气氛的不同所导致的合金重量变化之差的曲线图。

图 5 是实施例以及比较例的储氢合金中的 A_5BC_{24} 相的比例（重量%）为横坐标，其容量保持率（%）为纵坐标的曲线图。

具体实施方式

本发明的第 1 发明的储氢合金，其含有化学组成由通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$

表示的相,在通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中, A 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素, B 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种以上的元素, C 是选自 Ni、Co、Mn、Al、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种以上的元素,且 x 表示 $-0.1 \sim 0.8$ 的范围的数,并且,所述相具有属于 R-3m 的空间群,且晶格常数中的 c 轴长度相对于 a 轴长度的长度比为 $11.5 \sim 12.5$ 的晶体结构。

这样的 A_5BC_{24} 相,是在以往的 $AB_{3-3.8}$ 型稀土类系合金、 AB_5 型稀土类系合金这些范畴中并不包含的新型相。

A_5BC_{24} 相内的各元素的定量,例如可以将粉碎的合金粉末通过 X 射线衍射和电子探针显微分析仪 (EPMA) 等进行分析,将分析结果通过里德伯 (Rietveld) 法进行解析从而进行。

图 1 是表示作为含有 A_5BC_{24} 相的本发明的储氢合金的一个实施形态,其化学组成由 $La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{70.0}Co_{6.4}Mn_{1.1}Al_{1.1}$ 表示的储氢合金的粉末通过 X 射线衍射进行测定时的测定结果的曲线图。

再有,在此所使用的 X 射线衍射,是根据下述的测定条件来进行的。

X 射线管球: Cu-K α

加速电压: 40kV

电流: 100mA

扫描速度: 2 度 (deg) / 分

步进角: 0.02 度 (deg)

该实施形态的储氢合金,如图中由“▼”所示的那样,得到了在 2θ (deg) 为 28.94、31.16、32.34、35.48、36.04、41.24、42.12 以及 44.82 时具有峰值的结果。

采用该 X 射线衍射结果,采用里德伯法进行结构解析,判明了该实施形态中的新型 A_5BC_{24} 相是具备图 2 以及图 3 所示的结构模型的。

新型 A_5BC_{24} 相的具体的晶体结构如下:

结晶系 : 菱形晶

空间群 : R-3m

晶格参数: a 轴长=4.98 ~ 5.08Å

c 轴长/a 轴长=11.50 ~ 12.50

本发明的储氢合金中所含有的 A_5BC_{24} 相的晶格参数为上述范围, 这从后述的表 9 中可以理解。

本发明的储氢合金中所含有的新型 A_5BC_{24} 相, 由图 3 的晶体结构模型示出。从图 3 知道, 新型 A_5BC_{24} 相, 为在层叠有 AC_5 相的相中在相互距离某种程度的位置插入有 ABC_4 相的结构。

其中, ABC_4 相的储氢量大。虽然 AC_5 相与 ABC_4 相比较, 氢储藏量较差, 但晶体的稳定性高, 因此反复进行氢的储存和释放时的耐久性优异。而且可以认为, 如上述那样, 通过构成在层叠有 AC_5 相的相中, 分散地插入有 ABC_4 相的结构, 能够形成氢储藏量大、且耐久性优异的储氢合金。

另外, 以往的只由 ABC_4 相构成的相, 虽然晶格体积大、储氢量大, 但是存在氢难以被释放的缺点。这是因为所嵌入的氢容易稳定地存在于晶格间。但是, 如图 3 所示, 在本发明的储氢合金所含有的新型 A_5BC_{24} 相中, ABC_4 相和 AC_5 相层叠着, 由此可以认为, ABC_4 相的 a 轴长度缩小成适合于 AC_5 相的 a 轴长度。其结果可以认为, 位于晶格间的氢的稳定性降低, 因此氢容易被释放出来。

图 2 所示的图, 为将 ABC_4 相当作六方晶系的场合的单位晶格。因此, 图 2 的晶格底面的边的长度是 a 轴长度, 晶格的高度是 c 轴长度。

在本发明的储氢合金中, 关于 A_5BC_{24} 相的含量, 没有特别限制, 但优选相对于储氢合金整体含有 25 重量%以上, 更优选含有 45 重量%以上。尤其是 A_5BC_{24} 相的含量相对于储氢合金整体为 65 重量%以上的场合, 储氢量极多, 耐久性也极为优异。

本发明的第 2 发明是如第 1 发明所述的储氢合金, 其中, 化学组成由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示, 并且在通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 中, R1 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素, R2 是 Ni 和 Co 中的至少 1 种元素, R3 是 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素, 且 a、b、c 和 d 是满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 以及 $a+b+c+d=100$ 的数。

本发明的第 11 发明是如第 9 发明或第 10 发明所述的储氢合金的制造方法，其中，制备原料以使得所制造的储氢合金的化学组成由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示，并且在通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 中，R1 是选自稀土类元素的 1 种以上的元素，R2 是 Ni 和 Co 中的至少 1 种元素，R3 是 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素，且 a、b、c 和 d 为满足 $16 \leq a \leq 18$ 、 $3 \leq b \leq 6$ 、 $72 \leq c \leq 78$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 、 $a+b+c+d=100$ 的数。

通过如第 2 以及第 11 发明所规定的那样限定储氢合金的组成，可以得到容易生成 A_5BC_{24} 相的效果。

再有，第 2 以及第 11 发明所述的“由通式 $R1_aMg_bR2_cR3_d$ 表示”，并不意味着储氢合金完全不含有 R1、Mg、R2 以及 R3 以外的元素。不用说，在不丧失本发明效果的程度下可以微量含有除了 R1、Mg、R2 以及 R3 以外的元素。例如，作为 R1、Mg、R2 以及 R3 以外的元素，可以微量含有 Ca、Sr、Ba、Cr、Fe、Cu、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Mo、W、Pd、Pt 等。

在本发明的第 2 及第 11 发明中，更优选 a 为 $16.5 \leq a \leq 17.5$ 、b 为 $4.2 \leq b \leq 4.5$ 、c 为 $73 \leq c \leq 77$ 、d 为 $2 \leq d \leq 5$ 。如果为这样的数值范围的化学组成，就可充分生成 A_5BC_{24} 相，得到容量保持率极高的储氢合金。

在本发明的第 2 发明中，更优选：作为 R1 含有 La，作为 R2 含有 Ni 和 Co 这二者。通过这样规定，可以得到氢储藏速度提高、在反复进行氢的储藏和释放时的寿命性能提高、或者 A_5BC_{24} 相在合金中所占的比例提高等等的效果。

在本发明中，通过使储氢合金含有 Mn 和 Al 中的至少 1 种元素，能够使储氢合金的耐久性进一步提高。构成本发明的储氢合金的新型 A_5BC_{24} 相的 ABC_4 相和 AC_5 相，在使其储藏氢的场合，体积变化有很大差异，因此，在两相的边界面产生畸变，存在晶体结构发生改质的可能性。可以推测通过将 Mn、Al 纳入 A_5BC_{24} 相的晶体内，该畸变得到缓和。因此可以认为储氢合金的耐久性提高。

本发明的储氢合金，其一次粒径优选为 10 ~ 100nm。通过将一次粒径

确定为 10~100nm 的范围,与氢储藏相伴的储氢合金的体积膨胀得到缓和。其结果,难以引起储氢合金的微粉化。另外,通过将一次粒径确定为 10~100nm 的范围,在热处理时容易引起由原子的重新排列所导致的相变。其结果,容易生成 A_5BC_{24} 相。在一次粒径超过 100nm 的场合,容易发生由微粉化所导致的充放电循环劣化,在不足 10nm 的场合,容易引起由氧化导致的劣化。

此外,所谓一次粒径为 10~100nm,意味着一次粒子的大约全部包括在最小 10nm、最大 100nm 的范围内。具体地,在电子显微镜照片中以任意的 100 个粒子作为对象测定粒径的场合,是指粒径为 10~100nm 的范围内的粒子所占有的比例,按面积比计为 80%以上。另外,所谓一次粒子,是指由 1 个微晶构成的具有单晶结构的粒子(也称为晶粒)而言。各个晶粒的粒径的测定方法,根据在后述的实施例中所记载的方法来进行。

本发明的储氢合金的制造方法如下。

首先,基于目标的储氢合金的化学组成,按规定量称量合金的原料粉末,并装入反应器。接着,在减压或常压下的惰性气体气氛中采用高频熔融炉使原料粉末熔融。然后,为了提高亚稳定相的生成率,使熔融的原料以 1000K/秒以上的冷却速度急冷凝固。进而,将凝固的原料在加压状态的惰性气体气氛下在 860~980℃进行 2~50 小时的退火,从而能够高效率地生成本发明的新型的 A_5BC_{24} 相。

关于进行熔融和退火时的气氛和温度条件,根据合金组成适宜调整即可。在冷却速度不足 1000K/秒的场合,容易生成 $CaCu_5$ 型晶体结构等的稳定相。因此,作为高效率地生成亚稳定相 A_5BC_{24} 相的冷却速度,优选为 1000K/秒以上。从这样的观点出发,作为冷却方法,可优选使用:冷却速度为 100,000K/秒以上的熔旋(Melt spinning)法、冷却速度为 10,000K/秒左右的气体雾化法、冷却速度为 1000K/秒左右的水冷模铸法、在水冷板上急冷凝固的方法等。

另外,在惰性气体气氛下进行退火时,优选在加压到 0.1MPa(表压)以上的惰性气体气氛(例如氩气、氦气)中进行。通过这样进行,能够防

止热处理中来自合金的 Mg 等的合金的蒸发。另外，作为惰性气体气氛，优选使用氦气，作为加压条件，优选为 0.2~0.5MPa（表压）。氦与氩相比，热传导性优异，因此烧成炉内的温度差小，可在更均匀的温度下对合金进行热处理。通过采用这样的均匀温度进行热处理，可有效地防止例如 Mn 等的合金的蒸发，不会使合金重量改变，可制造具有所要求的组成和相的合金。

图 4 是表示在将化学组成为 $\text{La}_{17.0}\text{Mg}_{4.3}\text{Ni}_{70.2}\text{Co}_{6.4}\text{Mn}_{1.1}\text{Al}_{1.1}$ 的储氢合金在加压至 0.2MPa（表压）的氦气气氛下进行退火的场合、和在加压至 0.2MPa（表压）的氩气气氛下进行退火的场合，对由退火导致的合金重量的变化进行比较的曲线图。如图 4 所示知道，在使用氦气的场合，与使用氩气的场合相比，合金重量的减少大幅度降低。

另外，上述热处理温度为 860~980℃，优选为 880~930℃。在热处理温度高于 980℃的场合，稳定相 CuCa_5 型晶体结构相的生成比例增加，而在低于 860℃的场合，热处理的效果不充分，因此不优选。如果热处理温度在 880~930℃的范围，则容易生成 A_5BC_{24} 相作为主相，即作为生成量最多的相。

在使用本发明的储氢合金作为电极的场合，优选将储氢合金粉碎来使用。粉碎可以在退火前或退火后进行，但由于通过粉碎，表面积增大，因此从防止合金表面氧化的观点考虑，优选在退火后进行粉碎。为了防止合金表面氧化，优选粉碎在惰性气氛中进行。粉碎时可以使用例如球磨机。

根据需要进行粉末化后，将得到的粉末与适当的粘合剂（例如聚乙烯醇等树脂）以及水（或其他的液体）混合，制成膏状，填充到 Ni 多孔体中，经干燥后通过加压成形成规定的电极形状，从而可制造可在镍-氢电池等的二次电池中使用的负极。

上述那样制作的负极，与正极（例如镍电极）以及碱性电解液等组合，可以制造本发明的二次电池（例如镍-氢电池）。

实施例

以下，采用实施例以及比较例更具体地说明本发明，但本发明并不被以下的实施例限定。

(实施例 1)

分别按照规定量称量原料坯料，使得在储氢合金的元素的摩尔比上，La 为 17.0、Mg 为 4.3、Ni 为 70.2、Co 为 6.4、Mn 为 1.1、以及 Al 为 1.1，然后投入坩埚中。在减压为 0.06MPa（表压）的氩气气氛下采用高频熔融炉加热至 1500℃，使材料熔融。然后，将熔融的材料在高频熔融炉中转移到水冷铸模中使其固化。进而，将得到的合金在加压到 0.2MPa（表压，下同）的氩气气氛下在 910℃进行退火，由此得到实施例 1 的储氢合金。将得到的储氢合金在氩气气氛下采用粉碎机进行机械粉碎，调整为平均粒径（D50）为 60μm。

(实施例 2 ~ 51)

将储氢合金的元素的摩尔比确定为表 1 所记载的化学组成，并将退火温度确定为表 1 所记载的条件，除此以外，在与实施例 1 相同的条件下制作实施例 2 ~ 51 的储氢合金。

(比较例 1 ~ 14)

将储氢合金的元素的摩尔比确定为表 2 所记载的化学组成，并将退火温度确定为表 2 所记载的条件，除此以外，在与实施例 1 相同的条件下制作比较例 1 ~ 14 的储氢合金。比较例 1 ~ 14 的储氢合金中没有生成 A_5BC_{24} 相。

(晶体结构的测定)

采用 X 射线衍射装置 (BrukerAXS 公司制, 型号 M06XCE), 在 40kV、100mA (Cu 管球) 的条件下进行实施例以及比较例的储氢合金的粉末的 X 射线衍射测定。基于得到的 X 射线衍射图谱, 采用里德伯法 (解析软件使用 RIETAN2000) 进行结构解析。对于实施例 1, 由里德伯法解析得到的 A_5BC_{24} 相的主衍射峰的晶面指数和衍射角 (峰位置) 示于表 3, A_5BC_{24} 相的原子排列示于表 4。实施例 1 的储氢合金的 A_5BC_{24} 相中的 Co、Mn 以及 Al, 位于表 4 的 Ni1 ~ Ni8 的原子的晶格点 (节点) 的任意点上。另外, 各

合金中的生成相的含量示于表5及表6。表5及表6所记载的 La_5MgNi_{24} 相，相当于本发明中的 A_5BC_{24} 相。表6所记载的 as cast 意味着在铸造之后没有进行退火。

表1

	化学组成																	退火条件		
	La	Ce	Pr	Y	Mg	Ni	Co	Mn	Al	Fe	Cu	Zn	Si	Sn	V	Zr	Hf	温度 ℃	压力 MPa	气氛
实施例1	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	70.2	6.4	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	810		
实施例2	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	68.1	6.4	2.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例3																		860		
实施例4																		830		
实施例5																		980		
实施例6	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	68.1	6.4	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例7																		880		
实施例8																		830		
实施例9																		860		
实施例10	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	68.1	6.4	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例11																		860		
实施例12																		930		
实施例13																		880		
实施例14	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	72.3	2.1	2.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例15																		860		
实施例16																		930		
实施例17																		980		
实施例18	17.0	0.0	0.0	0.0	4.3	64.8	11.0	2.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例19																		880		
实施例20																		830		
实施例21																		980		
实施例22	17.8	0.0	0.0	0.0	4.4	67.8	6.7	2.2	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例23																		860		
实施例24																		930		
实施例25																		860		
实施例26	13.3	4.2	0.0	0.0	3.3	71.9	4.2	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860	0.2 He	
实施例27																		930		
实施例28	13.3	0.0	4.2	0.0	3.3	70.8	4.2	1.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例29																		930		
实施例30	13.3	0.0	4.2	0.0	3.3	70.8	4.2	1.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例31																		930		
实施例32	16.4	0.0	2.1	0.0	3.3	71.8	4.2	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例33																		930		
实施例34	15.6	0.0	2.1	0.0	3.4	72.6	4.2	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例35																		930		
实施例36	14.9	0.0	0.0	2.1	4.3	68.1	6.4	2.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	880		
实施例37																		930		
实施例38	12.5	0.0	4.2	0.0	4.2	68.8	6.3	1.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例39																		930		
实施例40	16.8	0.0	0.0	0.0	4.2	67.4	6.3	2.1	1.1	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例41																		930		
实施例42	16.7	0.0	0.0	0.0	4.2	68.8	6.3	2.1	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例43																		930		
实施例44	16.7	0.0	0.0	0.0	4.2	68.8	6.3	2.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	860		
实施例45																		930		
实施例46	16.7	0.0	0.0	0.0	4.2	68.8	6.3	2.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	860		
实施例47																		930		
实施例48	12.9	0.0	4.3	0.0	4.3	71.0	2.2	0.0	4.3	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	860		
实施例49																		830		
实施例50	12.8	0.0	4.3	0.0	4.3	70.2	4.3	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	860		
实施例51																		930		

表 2

	化学组成						退火条件		
	La	Mg	Ni	Co	Mn	Al	温度 ℃	压力 Mpa	气氛
比较例1	17.0	4.3	70.2	6.4	1.1	1.1	没有退火		
比较例2							1030	0.2	He
比较例3	17.0	4.3	68.1	6.4	2.1	2.1	没有退火		
比较例4							1030	0.2	He
比较例5	17.0	4.3	68.1	6.4	4.3	0	没有退火		
比较例6							1030	0.2	He
比较例7	17.0	4.3	68.1	6.4	0	4.3	没有退火		
比较例8							1030	0.2	He
比较例9	17.0	4.3	72.3	2.1	2.1	2.1	没有退火		
比较例10							1030	0.2	He
比较例11	17.0	4.3	63.8	10.6	2.1	2.1	没有退火		
比较例12							1030	0.2	He
比较例13	17.8	4.4	66.7	6.7	2.2	2.2	没有退火		
比较例14							1030	0.2	He

表 3

晶面指数			峰位置(°)
h	k	l	
1	0	1	20.3±0.1
0	0	15	21.9±0.1
1	0	13	27.9±0.1
0	1	14	28.9±0.1
1	0	16	31.1±0.1
0	1	17	32.3±0.1
1	0	19	34.7±0.1
1	1	0	35.4±0.1
0	1	20	36.0±0.1
0	1	23	39.8±0.1
0	2	1	41.2±0.1
1	1	15	42.1±0.1
0	0	30	44.7±0.1
2	0	14	46.4±0.1

表 4

原子	晶格点	占有率	x	y	z
La1	6c	1.0	0	0	0.0333
La2	6c	1.0	0	0	0.1
La3/Mg1	6c	0.5/0.5	0	0	0.1567
Ni1	3b	1.0	0	0	0.5
Ni2	6c	1.0	0	0	0.2333
Ni3	6c	1.0	0	0	0.3
Ni4	6c	1.0	0	0	0.3667
Ni5	6c	1.0	0	0	0.4333
Ni6	9e	1.0	0.5	0	0
Ni7	18h	1.0	0.5	0.5	0.1333
Ni8	18h	1.0	0.5	0.5	0.0667

表 5

	烧成温度 [°C]	相含量 [重量%]						
		Ce ₂ Ni ₇	Gd ₂ Co ₇	Ce ₂ Co ₁₉	Pr ₅ Co ₁₉	CaCu ₅	AuBe ₅	La ₂ MgNi ₂₄
实施例1	910	0.0	0.79	11.03	0.0	17.38	3.24	67.55
实施例2	860	12.68	0.0	27.67	26.21	7.64	0.0	25.80
实施例3	880	9.43	0.0	25.30	25.31	9.84	0.0	30.12
实施例4	930	8.47	0.0	15.46	24.40	8.81	0.0	42.86
实施例5	980	15.61	0.0	28.97	10.89	6.94	0.0	37.59
实施例6	860	15.43	0.0	28.56	17.27	10.54	0.0	28.20
实施例7	880	13.65	0.0	27.44	14.56	10.75	0.0	33.40
实施例8	930	13.44	0.0	10.01	11.01	13.44	0.0	52.10
实施例9	980	21.14	0.0	10.12	9.43	20.21	0.0	39.10
实施例10	860	17.80	0.0	18.92	24.22	9.56	0.0	29.50
实施例11	880	13.60	0.0	17.82	21.65	11.83	0.0	35.10
实施例12	930	15.67	0.0	12.46	13.54	16.23	0.0	42.10
实施例13	980	20.71	0.0	12.90	15.12	16.69	0.0	32.38
实施例14	860	16.43	0.0	22.39	22.31	10.47	0.0	28.40
实施例15	880	15.42	0.0	18.65	20.19	13.40	0.0	32.34
实施例16	930	18.72	0.0	12.23	15.34	15.21	0.0	40.50
实施例17	980	18.76	0.0	16.37	13.54	18.21	0.0	39.12
实施例18	860	14.75	0.0	28.45	18.45	8.95	0.0	29.40
实施例19	880	13.48	0.0	25.43	17.65	10.23	0.0	33.20
实施例20	930	15.16	0.0	20.76	16.54	11.34	0.0	36.20
实施例21	980	18.42	0.0	21.21	17.11	13.06	0.0	30.20
实施例22	860	24.56	0.0	19.92	18.54	12.78	0.0	24.20
实施例23	880	20.68	0.0	19.75	15.63	15.72	0.0	28.22
实施例24	930	22.18	0.0	9.63	15.28	13.98	0.0	38.92
实施例25	980	26.48	0.0	10.18	12.29	15.87	0.0	35.20
实施例26	880	6.70	0.0	39.28	12.58	8.21	0.0	33.23
实施例27	930	3.60	0.0	46.47	8.01	6.25	0.0	35.67
实施例28	880	13.12	0.0	14.52	11.37	9.75	0.0	51.24
实施例29	930	12.61	0.0	18.12	10.08	8.23	0.0	52.96
实施例30	880	11.52	0.0	18.22	10.80	10.55	0.0	48.91
实施例31	930	10.05	0.0	18.62	11.04	8.90	0.0	51.38
实施例32	880	11.28	0.0	27.95	18.35	16.11	0.0	25.31
实施例33	930	9.35	0.0	29.46	19.79	14.28	0.0	27.12
实施例34	880	15.47	0.0	28.70	17.85	19.27	0.0	18.71
实施例35	930	13.29	0.0	29.38	17.11	16.76	0.0	23.46
实施例36	880	11.76	0.0	47.61	24.65	6.50	0.0	8.28
实施例37	930	8.90	0.0	23.46	52.75	1.40	0.0	13.49
实施例38	880	0.0	0.0	29.87	5.30	13.41	0.0	51.42
实施例39	930	0.0	0.0	23.97	2.77	8.89	0.0	64.37
实施例40	880	13.08	0.0	13.27	17.11	10.95	0.0	45.59
实施例41	930	14.19	0.0	11.15	15.88	9.20	0.0	49.58
实施例42	880	16.24	0.0	18.03	8.06	20.11	0.0	37.56
实施例43	930	14.29	0.0	18.43	8.52	18.78	0.0	39.98
实施例44	880	20.12	0.0	20.32	7.76	23.46	0.0	28.34
实施例45	930	17.19	0.0	17.77	8.62	21.82	0.0	34.60
实施例46	880	23.18	0.0	20.01	5.47	24.19	0.0	27.15
实施例47	930	17.02	0.0	16.88	8.62	22.34	0.0	35.14
实施例48	880	10.42	0.0	35.08	7.39	20.87	5.10	21.14
实施例49	930	5.37	0.0	41.07	5.10	15.10	3.60	29.76
实施例50	880	12.81	0.0	40.32	3.13	25.10	7.80	10.84
实施例51	930	10.98	0.0	42.60	4.73	17.80	5.30	18.59

表 6

	烧成温度 [°C]	相含量 [重量 %]						
		Ce ₂ Ni ₇	Gd ₂ Co ₇	Ce ₅ Co ₁₉	Pr ₅ Co ₁₉	CaCu ₅	AuBe ₅	La ₃ MgNi ₂₄
比较例 1	as cast	31.65	0.0	19.28	0.0	43.82	5.25	0.0
比较例 2	1030	24.62	0.0	11.00	0.0	60.57	3.80	0.0
比较例 3	as cast	24.16	0.0	17.29	0.0	48.32	10.23	0.0
比较例 4	1030	23.08	0.0	10.99	0.0	58.28	7.65	0.0
比较例 5	as cast	29.86	0.0	12.39	0.0	52.54	5.21	0.0
比较例 6	1030	26.54	0.0	9.88	0.0	59.77	3.81	0.0
比较例 7	as cast	19.62	0.0	22.41	0.0	51.76	6.21	0.0
比较例 8	1030	21.94	0.0	18.45	0.0	54.63	4.98	0.0
比较例 9	as cast	18.43	0.0	20.49	0.0	52.87	8.21	0.0
比较例 10	1030	21.12	0.0	6.90	0.0	61.78	10.20	0.0
比较例 11	as cast	24.56	0.0	21.44	0.0	49.89	4.11	0.0
比较例 12	1030	28.49	0.0	6.19	0.0	58.21	7.11	0.0
比较例 13	as cast	32.45	0.0	29.47	0.0	36.10	1.98	0.0
比较例 14	1030	35.21	0.0	24.91	0.0	34.67	5.21	0.0

再者,表 1 所记载的化学组成,不是 A₅BC₂₄ 相的组成,而是含有 A₅BC₂₄ 相的储氢合金整体的组成。但是,表 1 所记载的各元素均在 A₅BC₂₄ 相中也含有。这可通过电子探针显微分析仪 (EPMA) 进行确认。

在上述实施例中,作为由通式 A_{5-x}B_{1+x}C₂₄ 表示的相中的 A 元素,并未采用所有的稀土类元素进行实验。但是,从稀土类元素的性质的类似性可以认为,对于没有进行实验的稀土类元素,也可以得到同样的结果。

在上述实施例中,作为由通式 A_{5-x}B_{1+x}C₂₄ 表示的相中的 B 元素,使用了 Mg。但是,在使用属于与 Mg 相同的 IIa 族的 Ca、Sr 或 Ba 来代替 Mg 的场合、和组合使用这些 IIa 族元素的场合,由于 IIa 族元素的性质的类似性,也可以认为能够得到与上述实施例同样的效果。

(平均粒径的测定方法)

储氢合金的平均粒径以及粒度分布,采用粒度分析计 (マイクロトラック公司制,型号“MT3000”),采用激光衍射-散射法进行测定。

此外,所谓平均粒径,是指累积平均径 D50,是指将粉体的总体积作为 100%,累积曲线为 50% 的点的粒径。在此所说的平均粒径,是后述的一次粒子聚集成的比一次粒子大的粒子的平均。

(晶粒(一次粒子)粒径的测定方法)

晶粒粒径, 使用透射式电子显微镜(日立 H9000), 以任意的 100 个晶粒为对象测定各个晶粒的最长的长边和最短的短边的长度, 由下式求出。

$$\text{晶粒粒径} = (\text{长边} + \text{短边}) / 2$$

(充放电特性的测定)

(a) 电极的制作

在得到的实施例或比较例的储氢合金粉末 100 重量份中, 添加镍粉末 (INCO 公司制, #210) 3 重量份, 得到混合物。向该混合物加入溶解了增粘剂(甲基纤维素)的水溶液, 再加入粘合剂(苯乙烯丁二烯橡胶) 1.5 重量份, 制作出膏。将该膏涂布在厚度 $45 \mu\text{m}$ 的穿孔钢板(开口率 60%) 的两面, 干燥后通过压制成厚度 0.36mm , 制作出负极。另一方面, 作为正极, 使用容量过剩的烧结式氢氧化镍电极。

(b) 开放型电池的制作

使隔膜介于中间从而将上述那样制作的负极用正极夹住, 制成叠层体。用螺栓固定以使得对该叠层体施加 1kgf/cm^2 的压力, 组装了开放型电池。作为电解液, 使用含有 6.8 摩尔/L 的 KOH 及 0.8 摩尔/L 的 LiOH 的混合液。作为参比电极, 使用 Hg/HgO 电极。

(c) 最大放电容量的测定

将制作的电池放入 20°C 水浴槽中, 在以下的条件下进行 10 个循环的充放电。

充电: 以 0.1C 充 150% 的容量;

放电: 以 0.2ItA 进行放电直到负极电位变为 -0.6V (vs. Hg/HgO) 为止。

将在 10 个循环中达到最大的放电容量称为最大放电容量。结果示于表 7 和表 8。表 7 和表 8 所记载的容量, 是单位重量储氢合金的最大放电容量 (mAh/g)。

(d) 容量保持率的测定

与最大放电容量的测定接续, 在相同水槽中, 充电以 0.1C 充 150% 的

容量，放电以 1.0ItA 进行直到终止电压 -0.6V (vs. Hg/HgO)，在上述条件下进行第 11 ~ 49 循环的充放电后，再返回到 0.2ItA 、终止电压 -0.6V (vs. Hg/HgO) 的条件，测定第 50 个循环的放电容量。

然后，从测定的第 10 个循环的放电容量和第 50 个循环的放电容量，求出容量保持率（第 50 个循环的放电容量与第 10 个循环的放电容量的比（%））。其结果示于表 7 和表 8。

此外，以储氢合金中的 A_5BC_{24} 相的比例（重量%）为 X 坐标，以容量保持率（%）为 Y 坐标的曲线示于图 5。

表 7

	容量	容量保持率
实施例 1	334	97.2
实施例 2	328	97.9
实施例 3	328	97.9
实施例 4	325	98.2
实施例 5	325	98.0
实施例 6	323	95.1
实施例 7	322	97.5
实施例 8	319	97.8
实施例 9	320	96.3
实施例 10	319	95.2
实施例 11	326	96.9
实施例 12	321	97.5
实施例 13	322	97.2
实施例 14	327	94.5
实施例 15	330	92.2
实施例 16	329	93.4
实施例 17	327	94.5
实施例 18	301	91.6
实施例 19	302	92.8
实施例 20	305	94.2
实施例 21	310	93.2
实施例 22	318	93.1
实施例 23	320	95.4
实施例 24	319	97.7
实施例 25	318	96.9
实施例 26	322	91.5
实施例 27	325	91.6
实施例 28	330	92.8
实施例 29	332	93.4
实施例 30	321	92.5
实施例 31	324	93.1
实施例 32	328	93.6
实施例 33	332	94.1
实施例 34	317	94.1
实施例 35	320	94.3
实施例 36	309	91.6
实施例 37	315	91.9
实施例 38	325	92.1
实施例 39	330	92.1
实施例 40	328	94.1
实施例 41	330	94.2
实施例 42	320	91.7
实施例 43	321	91.9
实施例 44	322	91.9
实施例 45	325	92.0
实施例 46	321	92.1
实施例 47	323	92.2
实施例 48	321	92.0
实施例 49	322	92.5
实施例 50	317	91.9
实施例 51	320	93.2

表 8

	容量	容量保持率
比较例 1	334	88.5
比较例 2	328	90.8
比较例 3	325	89.2
比较例 4	325	91.0
比较例 5	323	88.0
比较例 6	322	90.1
比较例 7	319	87.2
比较例 8	320	89.2
比较例 9	319	85.2
比较例 10	326	88.5
比较例 11	321	89.5
比较例 12	322	87.1
比较例 13	327	88.5
比较例 14	330	90.5

如表 7 及表 8 所示那样, 在比较含有 A_5BC_{24} 相的本发明储氢合金 (实施例 1 ~ 51)、和不含有 A_5BC_{24} 相的储氢合金 (比较例 1 ~ 14) 的场合, 含有 A_5BC_{24} 相的本发明储氢合金与不含有 A_5BC_{24} 相的储氢合金相比较, 可以认为容量保持率得到很大改善。

从上述的实验结果可以确认, 在 A_5BC_{24} 相中含有 Zr、Hf 及 V 的实施例, 可以得到本发明的效果。与 Zr 及 Hf 同为 IVa 族的元素有 Ti, 与 V 同为 Va 族的元素有 Nb 和 Ta。对于特定的晶体结构的稳定化, Ti 显示与 Zr 和 Hf 同样的效果, 这在其它合金系中广为人知。同样, 对于特定的晶体结构的稳定化, Nb 及 Ta 显示与 V 同样的效果, 这在其它合金系中广为人知。因此, 可以认为, 对于本发明的合金系, 在 A_5BC_{24} 相中含有 Ti、Nb 或 Ta 的场合, 也可以得到与上述实施例同样的效果。

对于以往的储氢合金, Cr 与 Fe、Co、Mn 等过渡金属一样, 一般作为 Ni 的置换元素插入到 Ni 晶格点上。可以认为, 在本发明中即使使通式 $A_{5-x}B_{1+x}C_{24}$ 中的 C 元素含有 Cr 的场合, 也可以得到与上述实施例同样的效果。

由里德伯法解析得到的实施例 1~51 的储氢合金的 $\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ 相 (与 A_5BC_{24} 相相同) 的晶格常数及 A: B: C 组成比示于表 9。

表 9

	$\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ 相的晶格常数			$\text{La}_5\text{MgNi}_{24}$ 相中的 A: B: C 组成比		
	a(Å)	c(Å)	c/a	A	B	C
实施例1	5.031	60.56	12.04	4.7	1.3	23.9
实施例2	5.018	60.24	12.00	4.5	1.5	23.9
实施例3	5.021	60.46	12.04	4.6	1.4	23.9
实施例4	5.024	60.71	12.08	4.7	1.3	24.0
实施例5	5.027	61.32	12.20	4.7	1.3	24.0
实施例6	5.011	60.12	12.00	4.3	1.7	24.1
实施例7	5.012	60.34	12.04	4.3	1.7	24.1
实施例8	5.016	60.51	12.06	4.4	1.6	24.1
实施例9	5.021	60.91	12.13	4.6	1.4	24.2
实施例10	5.010	61.10	12.20	4.2	1.8	24.2
实施例11	5.013	61.80	12.33	4.3	1.7	24.2
实施例12	5.015	62.30	12.42	4.3	1.7	24.2
实施例13	5.017	62.70	12.50	4.5	1.5	24.2
实施例14	5.012	60.28	12.03	4.4	1.6	24.0
实施例15	5.018	60.49	12.05	4.6	1.4	24.1
实施例16	5.021	60.65	12.06	4.6	1.4	24.1
实施例17	5.022	60.81	12.11	4.7	1.3	24.2
实施例18	5.058	60.01	11.86	4.9	1.1	23.9
实施例19	5.059	60.21	11.90	4.9	1.1	23.9
实施例20	5.061	60.32	11.92	5.0	1.0	24.0
实施例21	5.063	60.48	11.95	5.0	1.0	24.1
实施例22	5.078	60.00	11.82	5.0	1.0	23.8
实施例23	5.079	60.18	11.85	5.1	0.9	23.8
实施例24	5.079	60.24	11.86	5.1	0.9	23.8
实施例25	5.061	60.56	11.92	5.1	0.9	23.9
实施例26	4.983	57.31	11.50	4.6	1.4	24.1
实施例27	4.985	57.90	11.61	4.7	1.3	24.2
实施例28	5.025	60.48	12.04	4.8	1.2	23.8
实施例29	5.040	60.64	12.03	4.9	1.1	23.9
实施例30	5.037	60.58	12.03	4.8	1.2	23.8
实施例31	5.043	60.86	12.07	4.8	1.2	23.8
实施例32	5.038	60.49	12.01	4.8	1.2	23.9
实施例33	5.040	60.57	12.02	4.9	1.1	23.9
实施例34	5.031	60.33	11.99	4.7	1.3	23.8
实施例35	5.035	60.48	12.01	4.8	1.2	23.9
实施例36	5.041	60.24	11.95	4.8	1.1	24.2
实施例37	5.046	60.61	12.01	4.9	1.1	24.1
实施例38	5.038	60.41	11.99	4.8	1.2	24.0
实施例39	5.042	60.63	12.02	4.9	1.1	24.1
实施例40	5.051	60.48	11.97	4.9	1.1	24.0
实施例41	5.056	60.66	12.00	4.9	1.1	23.9
实施例42	5.068	60.01	11.84	5.0	1.0	24.0
实施例43	5.072	60.08	11.85	5.1	0.9	23.8
实施例44	5.070	60.54	11.94	5.0	1.0	23.9
实施例45	5.074	60.72	11.97	5.1	0.9	23.7
实施例46	5.071	60.53	11.94	5.0	1.0	23.9
实施例47	5.075	60.68	11.96	5.1	0.9	23.7
实施例48	5.038	60.48	12.00	4.7	1.3	24.3
实施例49	5.043	60.69	12.03	4.8	1.2	24.2
实施例50	5.041	60.51	12.00	4.8	1.2	24.2
实施例51	5.043	60.59	12.03	4.8	1.2	24.1

此外, 第 1 发明所述的“由通式 $\text{A}_{5-x}\text{B}_{1+x}\text{C}_{24}$ 表示”, 并不意味着 C 量相对于 A 和 B 的合计量的比完全没有范围。不用说, 在不丧失本发明的效

果的程度下，C量相对于A和B的合计量的比稍微偏离4也可以。在本发明的实施例中，C量相对于A和B的合计量的比稍微偏离4的例子有很多。这从表9可以理解。即使是这样的场合，也可以得到本发明的效果。

本申请是基于2005年8月11日申请的日本专利申请（特愿2005-233541）及2005年8月29日申请的日本专利申请（特愿2005-247991）而完成的，上述申请的内容在这里作为参照被纳入。

本发明中表示数值范围的“以上”和“以下”包括本数。

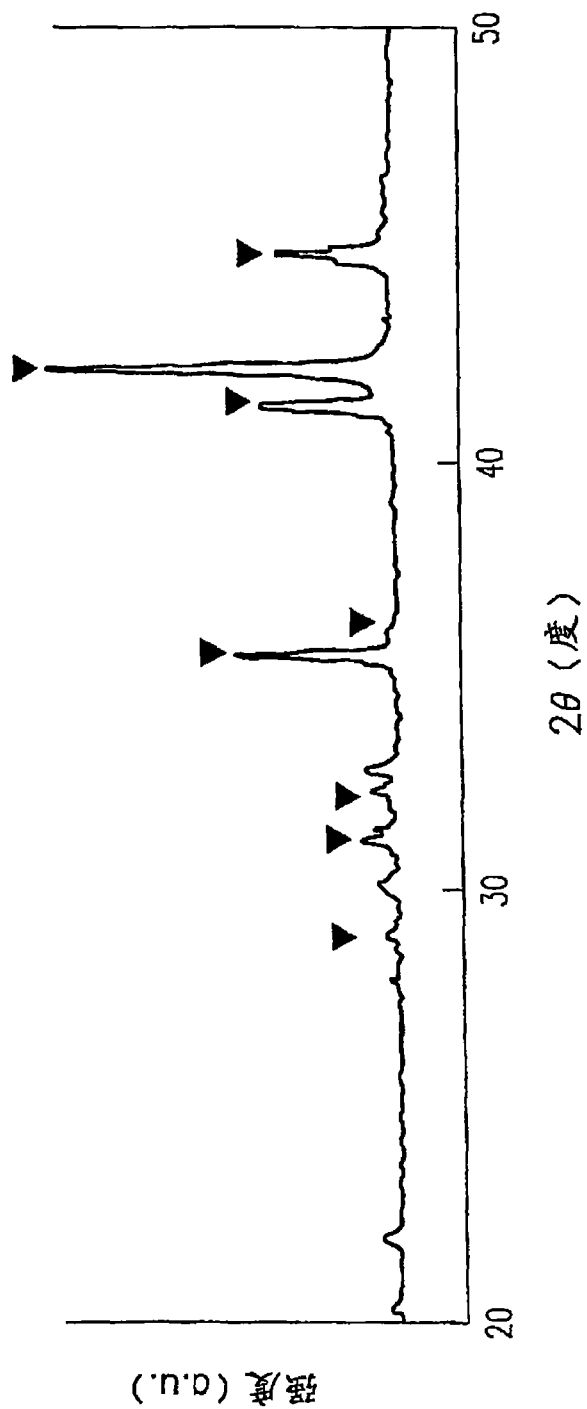


图 1

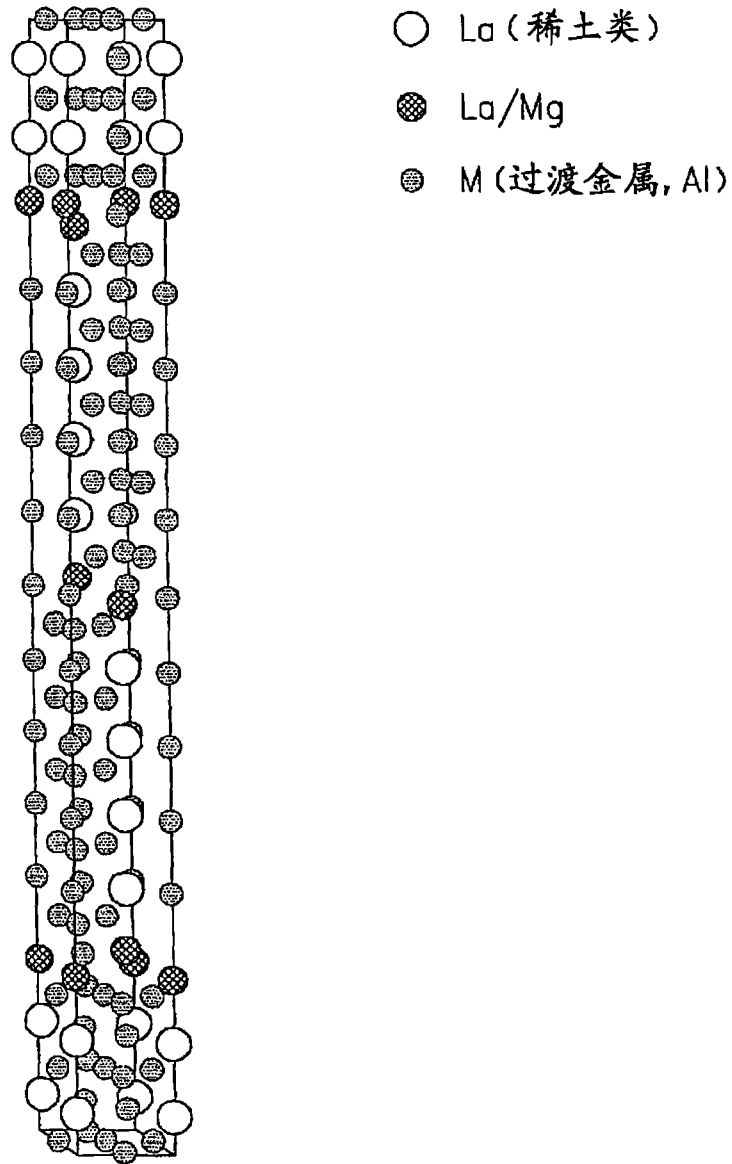


图 2

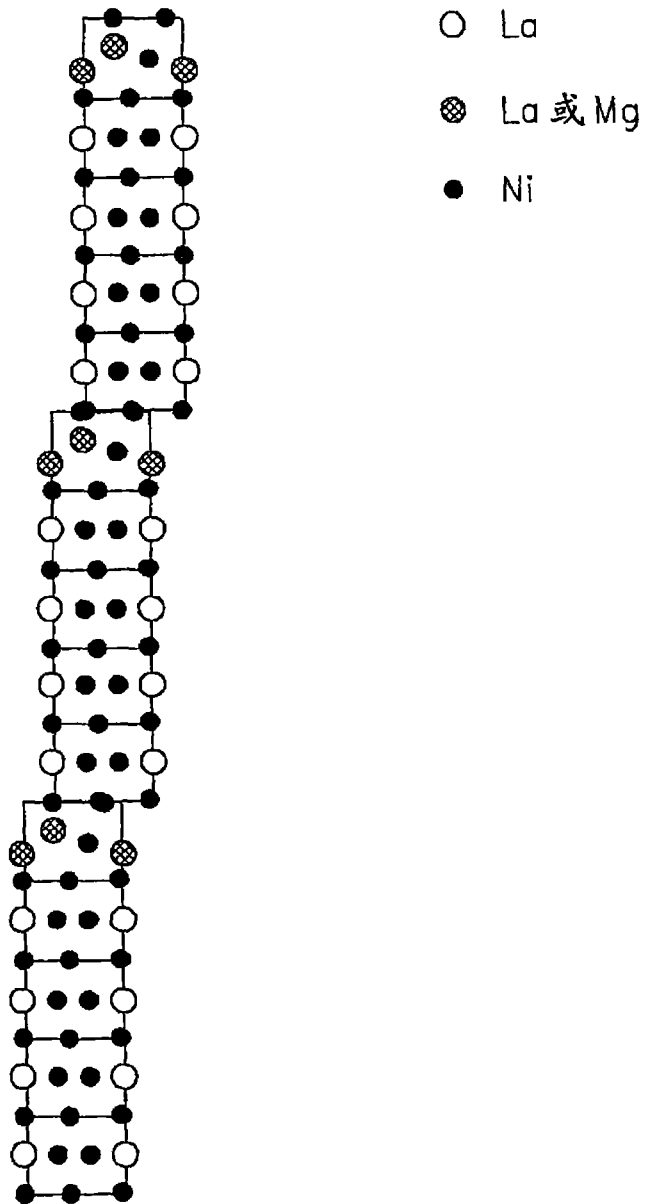


图 3

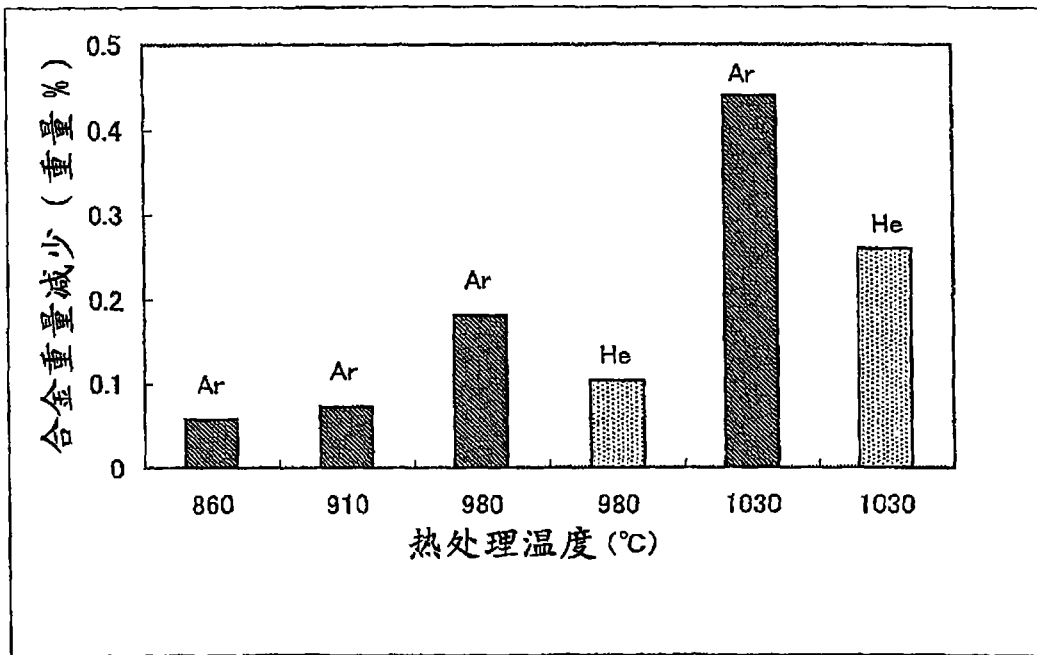


图 4

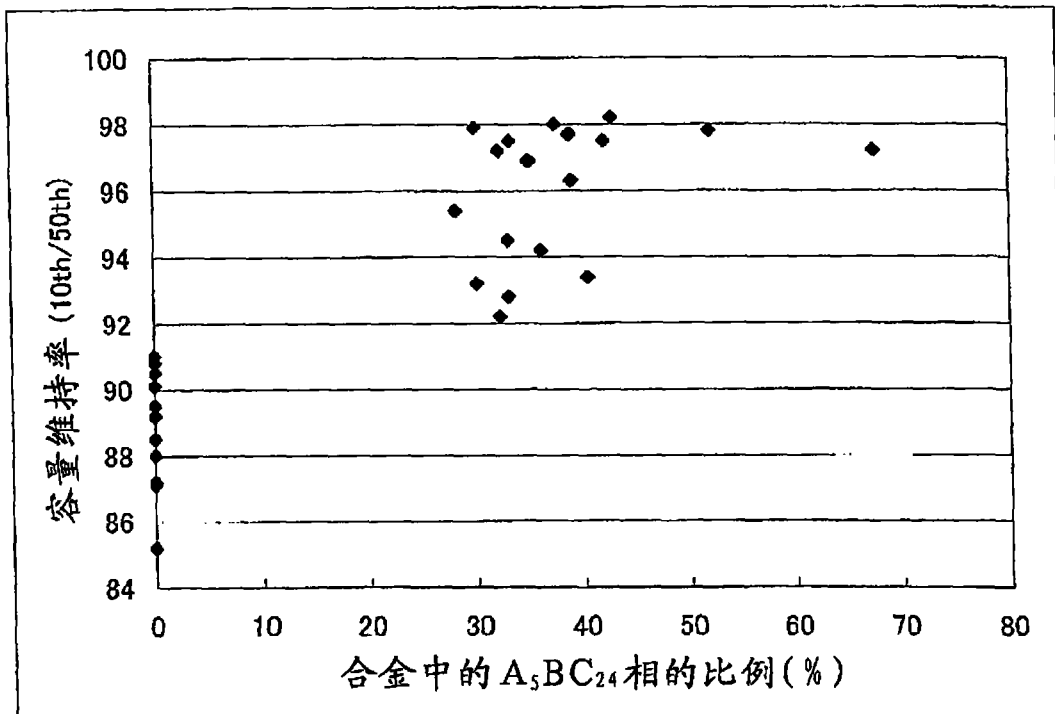


图 5