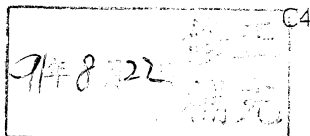


公告本

申請日期	89. 7. 27
案 號	89101593
類 別	1701M 4/38

(以上各欄由本局填註)



511313

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於可充電電池負極之 AB ₅ 型稀土族過渡金屬間化合物
	英 文	AB ₅ -TYPE RARE EARTH TRANSITION INTERMETALLIC COMPOUNDS FOR THE NEGATIVE ELECTRODES OF RECHARGEABLE BATTERIES
二、發明人 創作	姓 名	1. 彭宗平 2. 馬寶民 3. 詹姆斯·藍迪 4. 陳群
	國 籍	1. 中華民國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 新竹市光復路二段清華大學西院 19 號 5 樓 2. 美國北卡萊那州阿佩克市埃迪莫耳大道 505 號 3. 美國亞力桑那州坦培市北斯康德爾路 1535 號 1146 室 4. 美國亞力桑那州皮亞市北 83 大道 15740 號 2014 室
三、申請人	姓 名 (名稱)	三德股份有限公司 Santoku Corporation
	國 籍	日本 Japan
	住、居所 (事務所)	日本 兵庫縣 神戶市 東灘區 深江北街 4-14-34 號 4-14-34 Fukae-kitamachi, Higashinada-ku, Kobe, Hyogo 658-0013, Japan
	代 表 人 姓 名	井上 祐輔 Yusuke Inoue

裝

訂

線

IPC分類：

B6

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1999/01/29 案 號 : 60/117,832 , ☒ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁答欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

發明領域：

本發明係有關於適用在電池及電池製造方法之氫吸收合金。本發明特別有關於不含錳之稀土族過渡金屬 AB_5 型材料，其具有優良之高速放電特性，因而適用於可充電電池。

先前技術：

用於電池應用之金屬氫化物合金種類包括 AB 型合金（例如 $TiNi$ ）、 A_2B 型合金（例如 Ti_2Ni ）、 AB_2 型合金（例如 $ZrMn_2$ ）、 AB_5 型合金（例如 $LaNi_5$ ）以及多元合金（complex alloy）（例如 $V-Ti-Zr-Ni$ ）。就電池應用而言，這些氫吸收合金系統中 AB_5 是最具吸引力的合金系統，因為其良好的環保特性。這些合金可以減少習用鎘蓄電池或其類似物所造成的環境污染。

已知 $LaNi_5$ 的氫貯藏容量理論值約為 372 mAh/gm。理論上，如此高的貯藏容量將使得該化合物成為用於可充電電池負極誘人的材料。然而，高原壓力（plateau pressure）以及不良之長期安定性（循環壽命）使得 $LaNi_5$ 無法實際使用於可充電電池。為了克服這些缺點，許多稀土族以及過渡金屬替代物已被開發來降低高原壓力以及延長循環壽命。

商用 AB_5 型氫吸收合金通常含有稀土金屬合金（misch metal）作為稀土成分（即 A 部分）以及鈷、鋁、錳、鎳作為過渡金屬成分（即 B 部分）。這樣組合的合金係以降低貯藏容量為代價來提供較長的循環壽命。

目前商業上可購得之 AB_5 型氫吸收合金主要係設計用在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）



訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 ()

消費電子設備，例如電話設備，其通常需要低放電電流以及低放電率。近來，AB₅型氫吸收合金已被考慮用在電動車輛(EV)以及混合電動車輛(HEV)。就這樣的應用而言，電池必須能在很短的時間週期內釋放出大量的電流。因此，就這些應用而言，高放電率是必須而且是必要的。為了達到電動車輛(EV)或混合電動車輛(HEV)所需的高放電率，這些AB₅型合金必須進一步改良以允許電子快速傳遞。本發明的目的之一係提供適用於電動車輛(EV)或混合電動車輛(HEV)的具有適當高放電率的AB₅型氫吸收合金。本發明之上述和其他目的可由後續說明而更為明顯。

發明概要：

本發明係有關於不含錳之稀土族過渡金屬 AB₅ 型氫吸收合金，其具有優良之高速放電特性，而適用於可充電電池（特別是用於電動車輛或混合電動車輛的可充電電池）。較佳地，該氫吸收合金具有 AB₅ 型結構，不含錳以及 MnNi₄ 相，並且其單位晶格容積(unit cell volume)在約 25°C 時為 87 至 88.5 Å³。更佳地，該氫吸收合金之高原壓力在 25°C 時為約 1 至約 60 apsi（每平方英吋大氣壓磅）（0.075 至 4.5 atm），更佳為約 3 至約 10 apsi（0.2 至 0.8 atm）。

本發明之氫吸收合金組成物之通式為 $R(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$ ，其中 R 係為由稀土族元素以及釔所組成之族群（鐳、鈾、鐳、釷、鈾、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷以及釷為其具代表性者）中選出的至少一元素，而 M 係為由週期表 IVB、VB、VIB 族中選出的至少一高熔點金屬（典型地，M 係為由鈦、鈮、鉻、鋳、鈮、鉬、鉛、鉍以

本發明

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

及鎢中選出的至少一高熔點金屬)，u 之值為 0 至約 2.5，v 之值為 0 至約 0.10，w 之值為 0 至約 0.05，B/A 比值（即指 $\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w}$ ）/R）z 係為約 4.70 至約 5.50。

圖示說明：

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯特徵，下文特舉本發明較佳實施例，並配合所附圖示，作詳細說明如下。

第 1 圖：在 Sievert 型氣-固反應器中壓力組成等溫線 (PCT) 之測量示意圖；

第 2 圖： $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 以及 $(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ 在不同放電率的放電容量比較；

第 3 圖： LaNi_5 以及 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 在 25℃ 之壓力組成等溫線 (PCT) 之曲線比較；

第 4(a)圖至第 4(d)圖：其係用以說明 $\text{R}(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$ 的放電容量與高原壓力之間的關係；

第 5 圖：其係比較 $\text{R}(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$ 以及習用含錳 AB_5 的高原壓力對 $\text{C}_{1000}/\text{C}_{50}$ 比值的影響；及

第 6 圖：其係用以說明 $\text{R}(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$ 型 AB_5 合金在 25℃ 的單位晶格容積與高原壓力之間的關係。

圖號說明：

- | | | | |
|-----|------------|------|-------|
| 100 | 塑膠球格陣列封裝構造 | | |
| 110 | 基板 | 110a | 拒銲劑 |
| | | 112 | 晶粒覆蓋區 |
| 113 | 散熱墊 | 114 | 承墊 |
| | | 115 | 點膠區 |
| 116 | 導電線路 | 117 | 手指 |
| | | 118 | 錫球銲墊 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

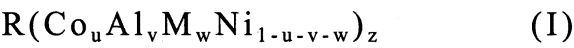
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

- | | | | | | |
|-----|----------------------|-----|-----|-----|-----|
| 119 | 基板定位電眼 | 120 | 晶粒 | 124 | 鉅線 |
| 130 | 錫球 | 140 | 封膠體 | | |
| 200 | 基板條 | 210 | 白墨 | 220 | 打線頭 |
| 300 | 基板 | 310 | 十字形 | 320 | 箭形 |
| 330 | 五角形 | 340 | 菱形 | 350 | 三角形 |
| 360 | 散熱墊 | 370 | 散熱墊 | 380 | 膠 |
| 410 | 尋找並且校準晶粒定位電眼以及基板定位電眼 | | | | |
| 420 | 繼續打線製程 | | | | |
| 430 | 尋找不良品電眼 | | | | |
| 440 | 停止打線製程並且跳離到下一個工作件 | | | | |
| 450 | 停止打線製程並且通知一操作員 | | | | |

發明說明：

氮吸收合金粉末組成物包含一合金具有下列通式(I)之組成：



其中 u、v、w、1-u-v-w 以及 z 之值大致係在表 A 所述之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

表 A

	Co u	Al v	M w	Ni l-u-v-w	B/A 比值 z
最寬範圍	0-0.25	0-0.10	0-0.05	差額 (Balance)	4.70-5.50
較佳	0-0.15	0-0.06	0.005- 0.03	差額	4.90-5.35
最佳	0-0.15	0-0.06	0.005- 0.02	差額	5.00-5.15
代表性範圍 A	0.01- 0.2	0.001- 0.05	0.01- 0.03	差額	4.85-5.45
代表性範圍 B	0.05- 0.2	0.02- 0.04	0.01- 0.02	差額	4.9-5.2

R 係為由週期表 IIIB 族（其特別指鏷（或稀土）系以及釷）中選出的至少一元素；典型地，R 係為由鏷、鈾、釷、釷、鈾、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷以及釷所組成之族群中選出的至少一元素；較佳地 R 係為由鏷、鈾、釷、釷以及釷所組成之族群中選出的至少一元素；更佳地，R 係為鏷。

M 係為由週期表 IVB、VB、VIB 族中選出的至少一高熔點金屬；較佳地，M 係為由鈦、鈮、鉻、鎢、鈳、鈳、鈳、鈳以及鈳中選出的至少一高熔點金屬。

該氫吸收合金組成物也可以通式(II)表示：

$$R\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{z-u-v-w} \quad \text{(II)}$$

其中 u、v、w、l-u-v-w 以及 z 之值大致係在表 B 所述之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 B

	Co u	Al v	M w	Ni 1-u-v-w	z
最寬範圍	0-1.375	0-0.55	0-0.275	差額 (Balance)	4.70-5.50
較佳	0-0.8025	0-0.321	0.0245- 0.1605	差額	4.90-5.35
最佳	0-0.7725	0-0.309	0.025- 0.103	差額	5.00-5.15
代表性範圍 A	0.0485- 1.09	0.00485 -0.2725	0.0485- 0.1635	差額	4.85-5.45
代表性範圍 B	0.245- 1.04	0.098- 0.208	0.049- 0.104	差額	4.9-5.2

本發明合適之組成物實施例包含：

$(La_{0.62}Ce_{0.26}Nd_{0.09}Pr_{0.03})(Al_{0.03}Cr_{0.01}Co_{0.15}Ni_{0.86})_{5.1}$;
 $La(Al_{0.03}Cr_{0.01}Co_{0.15}Ni_{0.81})_{5.1}$;
 $La(Co_{0.10}Al_{0.03}Cr_{0.01}Ni_{0.86})_{5.1}$; 以及
 $(La_{0.64}Ce_{0.26}Nd_{0.08}Pr_{0.03})(Co_{0.10}Al_{0.03}Cr_{0.01}Ni_{0.86})_5$ 。

該組成物大致上是不含錳以及 $MnNi_4$ 相。較佳之組成物在約 25℃ 時具有 87 至 88.5 A³ 的單位晶格容積及/或約 1 至約 60 apsi (0.075 至 4.5 atm) 的高原壓力，更佳為約 3 至約 10 apsi (0.2 至 0.8 atm) (在 25℃)。該組成物較佳係為粉末狀。

代表通式 AB₅ 之 A 成分的 R 係為由稀土族元素以及鈮所組成之族群 (即為鐳、鈾、鐳、釷、鈾、釷、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾以及鈾) 中選出的至少一元素。稀土族元素價昂，因此低成本的氫吸收合金可以利用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

稀土金屬合金(複數個稀土金屬元素之混合物)提供。典型之稀土金屬合金包含約 10 到 50 重量百分比的鐳、約 5 到 60 重量百分比的鈾、約 2 到 10 重量百分比的鐳以及 10 到 45 重量百分比的鈾。具有高鐳成分(例如大於或等於 50 重量百分比的鐳)之稀土金屬合金是較佳的。

成分鈾以及鋁係可有效改良該單位晶格之柵格參數(lattice parameter),藉此控制高原壓力,並且延長該氫吸收金屬之壽命。然而,在本發明一實施例中,其氫吸收合金組成物大致不含鈾,卻仍可獲得高放電率以及良好之特性。

除了前述成分之外,根據本發明之氫吸收合金可以含有雜質(impurity),其係為由鉛、碳、氮、氧、氟、氯、硫、磷及其類似物中選出的至少一元素。雜質出現的量可以多到本發明合金特徵不受影響的程度。較佳地,雜質出現的量係在 6000 ppm 或以下。

該氫吸收合金基本上不含錳,然而錳可以出現而視為雜質,較佳該組成物不包含錳。

本發明氫吸收合金的重要特徵為:在高放電率下(較佳大於約 500 mA/g),該合金仍然維持出色之容量。

本發明氫吸收合金可以利用習知方法製造,其較佳係使用快速淬火法(rapid quench method),例如,單滾筒法(single roll method)、雙滾筒法(double roll method)或其類似方法。更佳係使用在約 900°C 至約 1100°C 下,進行約 2 至約 24 小時的等溫熱處理來改善特性。

單滾筒製造裝置一般包含一由銅、鎳或其類似物的化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

物製成的冷卻滾筒，其具有良好之導熱性以及一熔融金屬注射噴嘴用以注入熔融金屬至該滾筒之活動表面(traveling surface)。該滾筒及其類似物係容置於一冷卻室內，該冷卻室係已調整至真空或在鈍性氣體環境。此外，雖然該冷卻滾筒之旋轉速度係視其潤濕特性、冷卻速度以及合金注入量而定，然而一般係設定在約 300 至約 5000 rpm。當合金經由注射噴嘴注入到冷卻滾筒活動表面上之後，該合金係從接觸冷卻滾筒之表面固化。

雙滾筒製造裝置一般包含一對以上的冷卻滾筒（其係設於一冷卻室內使得個別之活動表面彼此對置），一熔化爐（用以將原料金屬熔化以製備合金）以及一熔融金屬注射噴嘴用以注入由熔化爐供應之合金。該冷卻滾筒係以導熱性良好之材料（例如銅、鎳或其類似物）組成。一般而言，該冷卻滾筒係在約 300 至約 2000 rpm 的高速下轉動。當熔融合金從注射噴嘴由冷卻滾筒之間的方向注入之後，該合金係由接觸冷卻滾筒之側邊固化。

旋轉盤製造裝置一般包含一旋轉盤構件作為設在一氬氣環境之冷卻室內的高速旋轉構件，以及一熔融金屬噴嘴用以暫時儲存該熔融合金，並進而注入至該旋轉盤構件之活動表面。該旋轉構件通常係由對於熔融金屬具低潤濕特性之陶瓷或金屬材料組成，以避免合金附著固化在該旋轉構件上。當被注入旋轉盤之活動表面時，其將被動力分散成粉狀並且被其本身的表面張力球化，並且其會飄飛在冷卻室內卻不與冷卻室之內部表面接觸而進一步被環境氣體（例如氬氣或其類似物）冷卻而固化。該合金微粒係收

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明()

集在設於冷卻室底部的容器。

氣體霧化裝置一般包含一熔化爐利用一加熱器加熱並且熔化置於冷卻室氬氣內之金屬原料；一熔融金屬注射噴嘴設於該熔化爐之底部；複數個惰性氣體噴嘴設在該熔融金屬注射噴嘴低端開口之對面附近，用以注射冷卻用惰性氣體（例如氬氣或其類似物）；以及一關閉閥用以開/關該熔融金屬注射噴嘴。該熔融合金會被冷卻室中的惰性氣體分散霧化而不與冷卻室內牆接觸，並且被冷卻固化。製得之合金顆粒具有球狀外形。

當帶狀、薄片狀或球狀氬吸收合金利用前述之快速冷卻法製得時，等軸結晶以及柱狀構造將視材料、冷卻滾筒或冷卻盤、熔融合金之冷卻速率或其他之條件形成。較佳為柱狀結構。

習知的真空進氣熔化以及模鑄製造方法亦可用來獲得本發明氬吸收合金之高放電率以及良好特性。

製造時，可以利用鑄造以及高頻感應加熱熔化的方法製得具有本發明組成物之熔融合金（母合金）。亦可直接將該組合物之個別元素加入坩鍋。其必須做一些調整，例如稀土族元素（高蒸氣壓）加入量必須稍多於合金組成中的量。藉此調整使得因為元素揮發而改變之合金組成可獲得補償以維持目標組成。

熔融金屬之冷卻製程較佳係在氬氣或其類似物之惰性氣體環境下進行，並且較佳在真空中進行以避免該熔融金屬因氧化而變質。

冷卻滾筒較佳係以銅合金、鐵合金、鎳合金、鉍合金或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

鉬合金製成。鍍鉻或其類似物亦可使用。

可對已冷卻之合金實施等溫熱處理，或較佳於該已冷卻之合金被研磨或以其他方式加工成為適當的粉末狀之後進行等溫熱處理。熟悉該技藝者可以決定適當的粉末形狀。

等溫熱處理較佳係在約 900°C 至約 1100°C 進行約 2 至約 24 小時。加工環境為惰性氣體環境或真空以避免該氫吸收合金在高溫時氧化。較佳地，該熱處理係在約 950°C 至約 1100°C 進行約 4 至約 12 小時。

製得的氫吸收合金較佳主要為單一相。更佳有超過 10% 包含一第二相。

下述之實施例係用以說明本發明各個不同的方面，並非用以限定其範圍

實施例

本發明之壓力組成等溫線(PCT)或電化學測驗結果係藉由前述之習用真空進氣熔化、模鑄或是快速固化技術作出。

壓力組成等溫線(PCT)

PCT 測量係在 25°C 至 50°C 下進行，其係使用 Sievert 型氣-固反應器（參見第一圖）。

一般係將大約 2 克的合金置入樣品槽，並且使用一機械泵抽真空至 2×10^{-2} 陶爾。所有的活化測量以及 PCT 測量係使用第 5 級氫氣（純度 99.999%）。控制槽內測試溫度的是能昇溫至約 500°C 的管式爐。其溫度係由置於樣品槽外的 K 式熱電偶測定。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

合金活化

活化係在 25°C 下進行，其使用 225psi (15 大氣壓) 的氫壓。在約 225psi 的初始壓力，氫培養時間(incubation time) 約為 2 分鐘，然後大部分的活化係在 5 分鐘內完成。由於是放熱反應，樣品槽很容易偵測到 5°C 的昇溫。為了確保完全活化，樣品係在室溫保持在氫氣 (以剩下之氫氣壓力) 下總共 60 分鐘。

活化後，樣品槽被加熱至 100°C 以完全釋出所吸收之氫氣 (2×10^{-2} 陶爾)，其係使用一機械泵抽走釋出之氫氣。

PCT 測量

PCT 測量係在 25°C 以及 50°C 下進行。氫吸收以及釋放容量係藉由測量定量參考槽與樣品槽之間的壓力差而決定。

高原斜率

高原斜率係定義為吸收或釋放曲線的平坦部分的斜率。釋放曲線的斜率通常決定合金本身的放電率。此外，高原斜率也提供原料均質性的指標。具有接近單一相結構的合金通常有較平坦之高原斜率。

氫貯藏容量(C_{th})

該容量(C_{th})係定義為在特定壓力 (15、30 或 100 psi) 的氫貯藏容量，其係藉由關係式 $C_{th} = x F / (3.6 M_{AB_5})$ mAh/g 計算。其中 F 以及 M_{AB_5} 是法拉第常數以及化合物 M_{AB_5} 之分子量，x 代表氫原子數目/ AB_5 ，如 AB_5H_x 所界定。

可轉換容量

不同於容量，可轉換容量係定義為在釋放曲線上兩過渡

五、發明說明()

部分之兩轉折點間的容量。由於在低於環境壓力下的不完全釋放，該可轉換容量對於合金效能的真實容量更具有代表性。也因為在低於環境壓力下的不完全釋放，合金在 50°C 將展現高可轉換容量（相較於 25°C 之測量值）。

電化學測試

EG&G Model 273 恆電位器/恆流器係用於在室溫下之等電流充電/放電。合金粉末係以壓碎或研磨製得，然後過 90 μm 篩。負極係將活性合金材料與 Nickel 210 粉末以 1:4 比例混合製備。然後將其使用 Carver 壓製機在 5000 psi 下冷壓 5 分鐘而成為一多孔圓片。該圓片直徑 9.5 毫米厚度 1.5 毫米，並且含有 0.1 克之活性物質。該圓片係以銀膠以及收縮套筒貼附至一銅桿，該銅桿係焊接至一鎳線。該負極係置於一兩隔間 Phillips 電池，其係以多孔玻璃陶瓷隔開。一鎳網係用來作為相對之電極，而 Hg/HgO/6M KOH 電極係作為參考電極。電解液為 6M 氫氧化鉀溶液。該電池在測試前 1 小時係以氮氣淨化。

樣品活化

理論容量係以 PCT 測量法決定。樣品係在 0.5 小時內快速充電至該容量百分之八十。然後靜置 5 分鐘。然後將樣品充電額外的百分之四十的容量一小時，其導致一理論容量百分之一百二十的充電。然後是另外 5 分鐘的靜置，接著以 500 mA/g 放電。重複該程序 20 循環，以確認完全活化。負極與參考電極間電壓下降對時間的關係被監測。

速率能力測試

合金的速率能力係藉由在 50, 100, 250, 500, 750 以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 ()

1000 mA/g 放電測定，每次係以前述的百分之一百二十充電。負極與參考電極間電壓下降對時間的關係被監測。

結果

第二圖所示係為放電容量的比較，其係以電化學測試測量本發明一標稱合金成分 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 。以及一習用可得之 AB_5 型合金其具有 $(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ 之標稱合金成分。兩合金之理論放電容量接近 360 mAh/g (當外插至放電率 0 mA/g 時)。

$(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ 的放電容量隨著放電率增加而以接近指數方式遞減。當以 1000 mA/g 的速率放電時，其獲得接近 50 mAh/g 的放電容量。如此低的放電容量使得該合金在高速率應用時不具吸引力。

不同於 $(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ ，當放電速率由 50 mA/g 增至 1000 mA/g 時， $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 的放電容量係成線性下降。當以 1000 mA/g 的速率放電時，其獲得大約 350mAh/g 的放電容量。在高速率放電時的高剩餘放電容量使 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 能應用在 EV 或 HEV。

第三圖所示係為 LaNi_5 以及 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ (即本發明之合金) 之 PCT 曲線比較。如圖所示， $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 之高原壓力係顯著地小於 LaNi_5 之高原壓力。表格 C 列出這兩個合金的柵格參數、單位晶格容積以及氫儲藏容量。單位晶格

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

容 積 由 LaNi_5 的 86.68 A^3 增 加 至 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 的 87.27 A^3 。其在單位晶格容積的增加將會擴大 AB_5 （例如 CaCu_5 結構）的空隙處週邊的空間尺寸，因而增加氫在空隙處的佔有率。此外，單位晶格容積的增加可降低 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 的高原壓力而不犧牲氫儲藏容量。增加單位晶格容積也允許氫原子更容易進出 CaCu_5 結構的空隙處，因而能在高速率放電時有高容量。

表 C

LaNi_5 以及 $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 在 25°C 測得之 柵格參數、單位晶格容積以及高原壓力。

合金	柵格參數 (A)		單位晶格 容積 A^3	高原 壓力 apsi	PCT 容量 @		
	a	c			15 apsi	30 apsi	100 apsi
LaNi_5	5.0125	3.9838	86.684	> 33	27	52	369
發明 離子*	5.0333	3.9963	87.677	6.3	354	381	409

註*: $\text{La}(\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{0.86})_{5.1}$ 標稱合金成分

第 4(a)圖至第 4(d)圖所示為許多不含錳 AB_5 型合金與對應之習用含錳 AB_5 型合金的放電容量與高原壓力之間的關係，其係以 50, 250, 500 及 1000 mA/g 的速率放電。在 50 mA/g 放電率時，相較於對應之合金，所有不含錳 AB_5 型合金都顯現稍微高的放電容量（在相同的高原壓力下）。當放電率增加至 250, 500 及 1000 mA/g 時，該放電容量差

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明 ()

異更為明顯。當高原壓力在 3 至 10 apsi 時，不含錳 AB_5 型合金清楚顯示出較高的放電容量。這種關係可以進一步以在 1000 mA/g 與 50 mA/g 的容量比表示，即第五圖所示的 C_{1000}/C_{50} 。所有不含錳 AB_5 型合金的 C_{1000}/C_{50} 比都大於 0.6，而習用合金的 C_{1000}/C_{50} 比都小於 0.4。很明顯的， C_{1000}/C_{50} 比最顯著的增進皆發生在高原壓力 3 至 10 apsi 之間。高原壓力在此範圍內的不含錳合金，對於高放電率應用是最具吸引力的。

第 6 圖：其係用以說明不含錳合金在 25°C 的單位晶格容積與高原壓力之間的關係。大部分單位晶格容積介於 $87 A^3$ 至 $88.5 A^3$ 之間的不含錳合金具有 3 至 10 apsi 的高原壓力，其對於高放電率應用是最具吸引力的。

實施例一

該發明合金系列 $La(Co_{0.1}Al_{0.03}Cr_xNi_{ba1})_5$ (其中 x 等於 0, 0.01, 0.02 及 0.03) 以及對照用合金 $(La_{0.32}Ce_{0.49}Nd_{0.14}Pr_{0.04})(Co_{0.12}Al_{0.06}Mn_{0.1}Ni_{0.72})_{5.1}$ 係以真空吸氣熔化以及模塑法製備。單位晶格容積係以 x-ray 繞射 (XRD) 測定之柵格參數計算。在 30 psi 之高原壓力以及理論容量係分別由 25°C 量測之 PCT 曲線換算決定。電化學測試係在 50, 500 及 1000 mA/g 進行以決定高速放電特性。如表 D 所示，本發明合金的 C_{1000}/C_{50} 比都大於 0.8，而對照樣品之 C_{1000}/C_{50} 比證明只有 0.15。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 D

銘 x	高原 壓力 apsi	PCT 容量 (30 apsi) mAh/gm	晶格 容積 A ³	放電容量 (mA/g)			C ₁₀₀₀ /C ₅₀
				50	500	1000	
0	5.1	366	87.735	321	317	263	0.82
0.01	7.2	365	87.618	380	375	350	0.92
0.02	6.4	363	87.757	352	346	317	0.90
0.03	3.0	383	87.832	345	304	283	0.82
對照組	1.5	311	88.31	340	75	50	0.15

實施例二

該氫吸收合金系列 $\text{La}(\text{Co}_y\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{\text{bal}})_5$ (其中 y 等於 0, 0.08, 0.15 及 0.18) 以及對照用合金 $(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ 係以真空吸氣熔化以及模塑法製備。單位晶格容積係以 x-ray 繞射 (XRD) 測定之柵格參數計算。在 30 psi 之高原壓力以及理論容量係分別由 25°C 量測之 PCT 曲線換算決定。電化學測試係在 50, 500 及 1000 mA/g 進行以決定高速放電特性。如表 E 所示, 本發明合金的 $\text{C}_{1000}/\text{C}_{50}$ 比都大於 0.8, 而對照樣品之 $\text{C}_{1000}/\text{C}_{50}$ 比證明只有 0.15。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明 ()

表 E

鈷 y	高原 壓力 apsi	PCT 容量 (30 apsi) mAh/gm	晶 格 容 積 A ³	放 電 容 量 (mA/g)			C ₁₀₀₀ /C ₅₀
				50	500	1000	
0.0	16.8	383	87.512	356	325	290	0.81
0.08	6.3	387	87.677	349	342	295	0.85
0.15	4.7	385	87.814	375	342	300	0.80
0.18	3.0	387	87.885	350	342	292	0.83
對照組	1.5	311	88.31	340	75	50	0.15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實施例三

該氫吸收合金系列 $R(\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.01}\text{Ni}_{\text{bal}})_5$ (其中 R 係為 釷、鈾、釷以及 鐳指定比例之混合物) 以及對照用合金 (具有 $(\text{La}_{0.32}\text{Ce}_{0.49}\text{Nd}_{0.14}\text{Pr}_{0.04})(\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.72})_{5.1}$ 之標稱合金成分) 係以真空吸氣熔化以及模塑法製備。單位晶格容積係以 x-ray 繞射(XRD)測定之柵格參數計算。在 30 psi 之高原壓力以及理論容量係分別由 25°C 量測之 PCT 曲線換算決定。電化學測試係在 50, 500 及 1000 mA/g 進行以決定高速放電特性。如表 F 所示, 本發明合金的 C_{1000}/C_{50} 比都大於 0.7, 而對照樣品之 C_{1000}/C_{50} 比證明只有 0.15。雖然有些發明合金在 50 mA/g 放電率測量得到低如 225 mA/g 或 230 mA/g 之放電容量, 然而相較於對照組合金, 其較高的 C_{1000}/C_{50} 比仍然在放電率 1000 mA/g 時有較高的放電容量

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

表 F

合金 代號 y	高原 壓力 apsi	PCT 容量 (30 apsi) mAh/gm	晶格 容積 A ³	放電容量 (mA/g)			C ₁₀₀₀ /C ₅₀
				50	500	1000	
A	34.8	48	87.330	302	280	258	0.85
B	31.9	103	87.311	318	258	241	0.76
C	50.8	34	87.737	225	195	175	0.78
D	32.6	72	87.295	295	283	255	0.86
對照組	1.5	311	88.310	340	75	50	0.15
合金 A: (La _{0.41} Ce _{0.10} Nd _{0.40} Pr _{0.10})(Co _{0.1} Al _{0.03} Cr _{0.01} Ni _{0.86}) ₅							
合金 B: (La _{0.41} Ce _{0.12} Nd _{0.16} Pr _{0.30})(Co _{0.1} Al _{0.03} Cr _{0.01} Ni _{0.86}) ₅							
合金 C: (La _{0.41} Ce _{0.18} Nd _{0.31} Pr _{0.10})(Co _{0.1} Al _{0.03} Cr _{0.01} Ni _{0.86}) ₅							
合金 D: (La _{0.64} Ce _{0.26} Nd _{0.08} Pr _{0.03})(Co _{0.1} Al _{0.03} Cr _{0.01} Ni _{0.86}) ₅							

實施例四

該具有標稱合金成分 La(Co_{0.1}Al_{0.03}M_uNi_{0.87-u})₅ (其中 M 係為鈦、鈮、鉻以及鉬，並且 u 等於 0, 0.01, 0.02 以及 0.03) 的氫吸收合金系列係以真空吸氣熔化以及模塑法製備。單位晶格容積係以 x-ray 繞射 (XRD) 測定之柵格參數計算。氫儲藏容量係由 25°C 測得之 PCT 曲線外插求得。表格 G 所示為該等合金之柵格參數以及高原壓力。所有合金之單位晶格容積約為 87.58 ± 0.39 A³，而其 25°C 之高原壓力約 3 至 8.5 apsi。表格 H 所列為 25°C 之氫儲藏容量以及計算而得之可轉換容量。大部分合金在 25°C 之氫儲藏容量係超過 300 mAg/h，因而對於用在可充電電池具吸引力

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 G
La(Co_{0.1}Al_{0.03}M_uNi_{0.87-u})₅ 合金系列之柵格參數以及高原壓力

M	μ	柵格參數				高原壓力 (psi) @ 25 °C
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	容積 (Å ³)	
-----	0	5.0334	5.0334	3.9987	87.735	5.10
Ti	0.01	5.0318	5.0318	3.9946	87.589	6.06
	0.02	5.0350	5.0350	3.9953	87.717	6.27
	0.03	5.0355	5.0355	3.9994	87.824	5.64
Nb	0.01	5.0259	5.0259	3.9906	87.296	8.10
	0.02	5.0397	5.0397	3.9987	87.957	7.76
	0.03	5.0494	5.0494	3.9978	88.273	7.42
Cr	0.01	5.0303	5.0303	3.9983	87.618	6.43
	0.02	5.0348	5.0348	3.9974	87.757	6.35
	0.03	5.0353	5.0353	4.0001	87.832	3.00
Mo	0.02	5.0353	5.0353	3.9968	87.760	7.44
	0.03	5.0354	5.0354	3.9982	87.794	6.60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



結

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

表 H

在 15, 30 及 100 apsi 的組成物氫儲藏容量以及在 25°C 測得的 $\text{La}(\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{M}_x\text{Ni}_{0.87-u})_5$ 可轉換容量。

M	μ	容量 @ 15 apsi mAh/g	容量 @ 30 apsi mAh/g	容量 @ 100 apsi mAh/g	可轉換容量 mAh/g
-----	0	332.70	366.37	389.39	248.65
Ti	0.01	338.80	368.29	389.67	250.29
	0.02	309.81	337.50	359.14	245.29
	0.03	271.62	307.42	335.13	202.79
Nb	0.01	318.03	349.12	370.41	203.9
	0.02	281.69	312.45	337.82	160.92
	0.03	252.52	288.97	311.31	188.49
Cr	0.01	312.41	365.03	395.04	233.86
	0.02	336.12	362.99	381.39	244.89
	0.03	359.29	383.06	405.29	214.5
Mo	0.02	320.76	369.62	392.67	285.81
	0.03	329.84	364.06	388.04	249.43

因此，本發明提供不含錳之稀土族過渡金屬 AB_5 型氫吸收合金，其具有優良之高速放電特性，因而適用於電動車輛或混合電動車輛之可充電電池。

雖然只有本發明特定較佳實施例被揭示並且藉由圖示說明，然而任何熟習此技藝者當可作各種之更動與修改，因此可以理解的是本發明在此係預期涵蓋所有落入本發明精神和範圍內之更動與修改。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

四、中文發明摘要 (發明之名稱:用於可充電電池負極之 AB₅ 型稀土族過渡金屬間化合物)

不含錳之稀土族過渡金屬 AB₅ 型氫吸收合金其具有優良之高速放電特性，因而適用於電動車輛或混合電動車輛之可充電電池。該合金包含以 $R(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$ 通式表示之組成物，其中 R 係為由稀土族元素以及釔所組成之族群中選出的至少一元素，M 係為由週期表 IVB、VB、VIB 族中選出的至少一高熔點金屬，u 之值為 0 至約 2.5，v 之值為 0 至約 0.10，w 之值為 0 至約 0.05，以及 z，即指 $(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})/R$ 之比值，係為約 4.70 至約 5.50；其單位晶格容積(unit cell volume)在約 25°C 時為 87 至 88.5 A³，其高原壓力在 25°C 時為約 3 至約 10 apsi (0.2 至 0.8 atm)；該組成物大致上係不含錳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:AB₅-TYPE RARE EARTH TRANSITION INTERMETALLIC COMPOUNDS FOR THE NEGATIVE ELECTRODES OF RECHARGEABLE BATTERIES)

Manganese-free rare earth-transition metal AB₅-type hydrogen-absorbing alloys having favorable high rate discharge characteristics, suitable for use in rechargeable batteries for electrical vehicles or hybrid electrical vehicles, include compositions of the general formula: $R(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})_z$, where R is at least one element selected from rare earth elements and yttrium (Y), M is at least one refractory metal selected from Groups IVB, VB, and VIB of the periodic table, the value of u is from 0 to about 0.25, v is from 0 to about 0.10, w is from 0 to about 0.05, and z, the ratio of $R(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})/R$, is from about 4.70 to about 5.50. The unit cell volume is from about 87 to about 88.5 A³ at 25°C, the plateau pressure is from about 3 to about 10 apsi at 25°C, and the composition is essentially free of manganese.

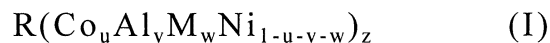
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

- 1、一種用於電池之氫吸收合金，該合金包含一以下列通式表示之組成物：



其中 R 係為由稀土族元素以及鈮所組成之族群中選出的至少一元素，

M 係為由週期表 IVB、VB、VIB 族中選出的至少一高熔點金屬，

u 之值為 0 至約 2.5，

v 之值為 0 至約 0.10，

w 之值為 0 至約 0.05，及

z，即指 $(\text{Co}_u\text{Al}_v\text{M}_w\text{Ni}_{1-u-v-w})/R$ 之比值，係為約 4.70 至約 5.50；以及

該組成物大致上係不含錳。

- 2、依申請專利範圍第 1 項之用於電池之氫吸收合金，其中，在約 25°C 時，該組成物之單位晶格容積為 87 至 88.5 Å³，並且其高原壓力為約 1 至約 60 apsi。
- 3、依申請專利範圍第 1 項之用於電池之氫吸收合金，其中 R 係為由鐳、銻、鐳、釷、鈾、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷以及鈮所組成之族群中選出的至少一元素。
- 4、依申請專利範圍第 1 項之用於電池之氫吸收合金，其中 R 係為由鐳、銻、釷、釷以及鈮所組成之族群中選出的至少一元素。
- 5、依申請專利範圍第 1 項之用於電池之氫吸收合金，其中 R 係為鐳。

六、申請專利範圍

- 6、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中M係為由鈦、鈮、鉻、鋳、鈮、鉬、鉛、鉭以及鎢所組成之族群中選出的至少一高熔點金屬。
- 7、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0至約0.15，v之值為0至約0.06，w之值為約0.005至約0.03，以及z之值係為約4.9至約5.35。
- 8、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0至約0.15，v之值為0至約0.06，w之值為約0.005至約0.02，以及z之值係為約5至約5.15。
- 9、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0.01至約0.2，v之值為0.001至約0.05，w之值為約0.01至約0.03，以及z之值係為約4.85至約5.45。
- 10、依申請專利範圍第2項之用於電池之氫吸收合金，其中高原壓力係為由約3 apsi至約10 apsi。
- 11、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0.05至約0.2，v之值為0.02至約0.04，w之值為約0.01至約0.02，以及z之值係為約4.9至約5.2。
- 12、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中該合金包含由鉛、碳、氮、氧、氟、氯、硫以及磷所組成族群中選出的至少一元素。
- 13、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中該元素出現的量係在6000 ppm或以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

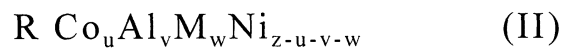
訂

線

六、申請專利範圍

14、依申請專利範圍第1項之用於電池之氫吸收合金，其中該合金係以900°C至1100°C等溫熱處理約2至約24小時。

15、一種用於電池之氫吸收合金，該合金包含一以下列通式表示之組成物：



其中 R 係為由稀土族元素以及鈮所組成之族群中選出的至少一元素，

M 係為由週期表 IVB、VB、VIB 族中選出的至少一高熔點金屬，

u 之值為 0 至約 1.375，

v 之值為 0 至約 0.55，

w 之值為 0 至約 0.275，及

z 之比值為約 4.70 至約 5.50；以及

該組成物大致上係不含錳。

16、依申請專利範圍第15項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0至約0.8025，v之值為0至約0.321，w之值為約0.0245至約0.1605，以及z之值係為約4.9至約5.35。

17、依申請專利範圍第15項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0至約0.7725，v之值為0至約0.309，w之值為約0.025至約0.103，以及z之值係為約5.00至約5.15。

18、依申請專利範圍第15項之用於電池之氫吸收合金，其中u之值為0.0485至約1.09，v之值為0.00485

六、申請專利範圍

至約 0.2725， w 之值為約 0.0485 至約 0.1635，以及 z 之值係為約 4.85 至約 5.45。

19、依申請專利範圍第 15 項之用於電池之氫吸收合金，其中 R 係為由鐳、銻、鐳、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍以及鉍所組成之族群中選出的至少一元素。

20、依申請專利範圍第 15 項之用於電池之氫吸收合金，其中 M 係為由鈦、鈦、鉻、鉻、鉻、鉻、鉻、鉻以及鉻所組成之族群中選出的至少一高熔點金屬。

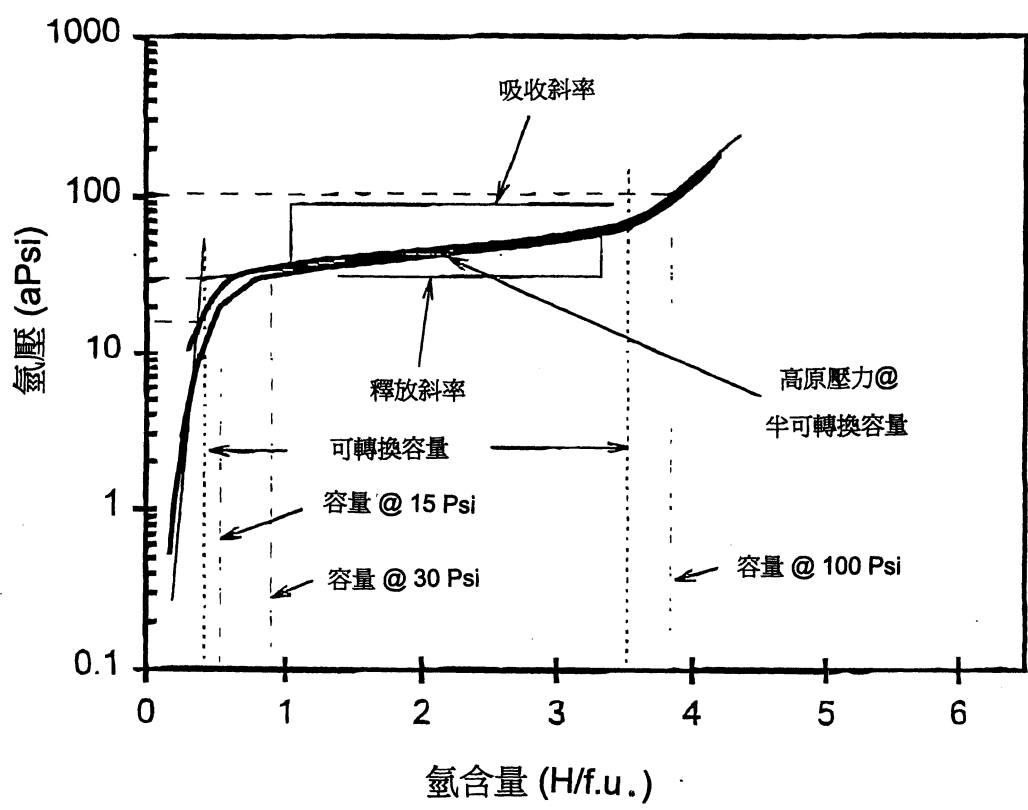
21、依申請專利範圍第 15 項之用於電池之氫吸收合金，其中 u 之值為 0.245 至約 1.04， v 之值為 0.098 至約 0.208， w 之值為約 0.049 至約 0.104，以及 z 之值係為約 4.9 至約 5.2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

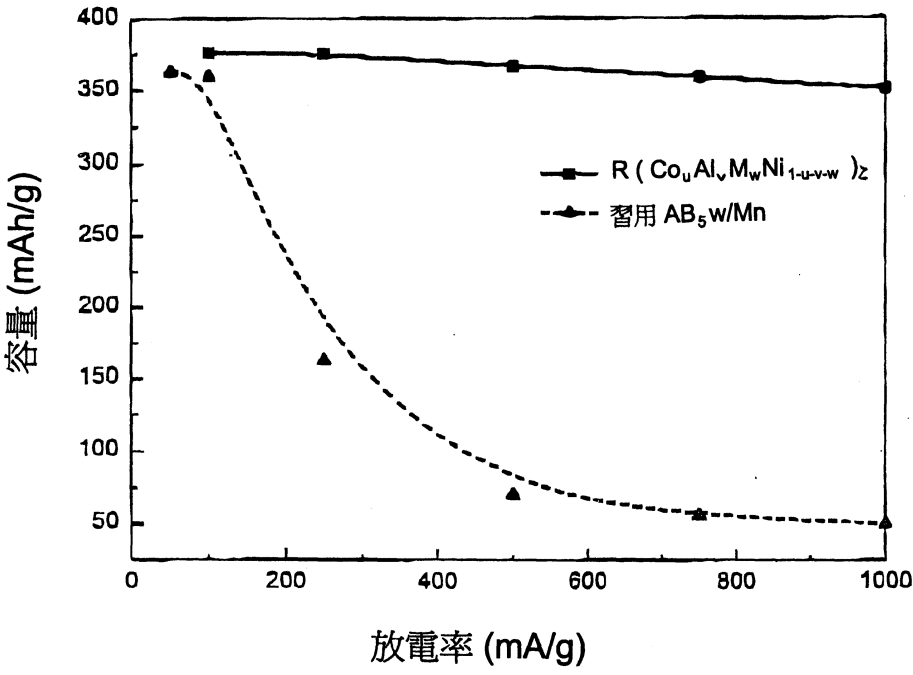
訂

線

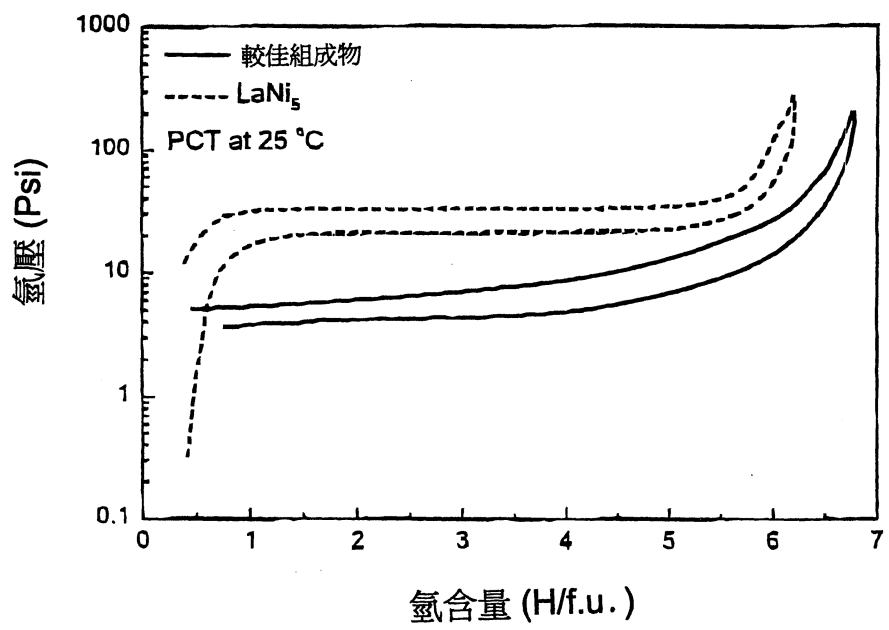
89101593



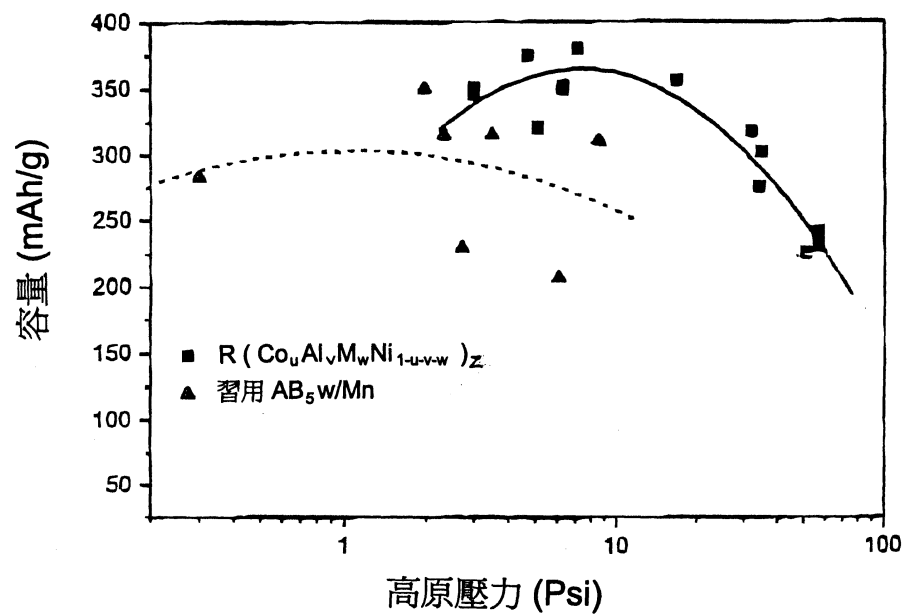
第 1 圖



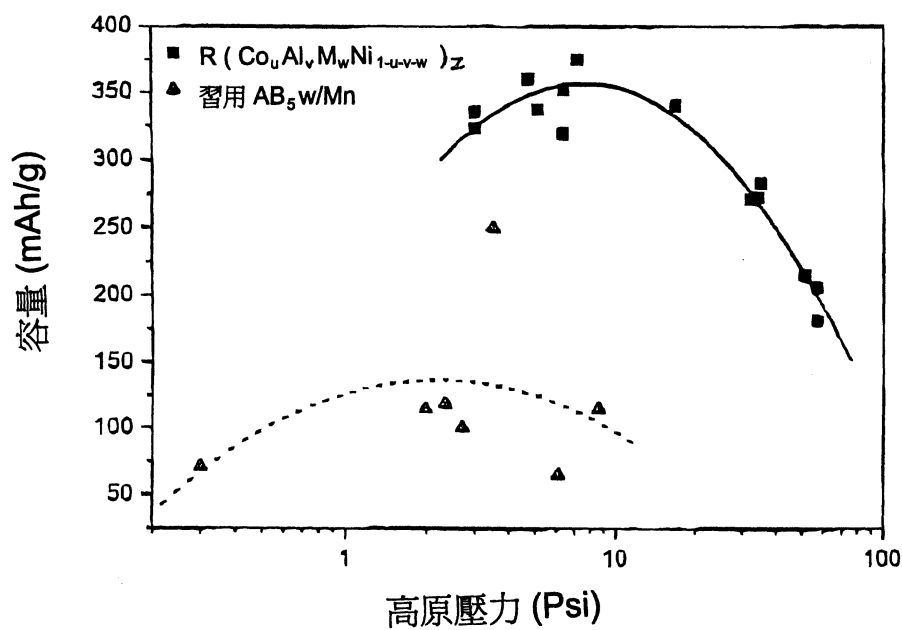
第 2 圖



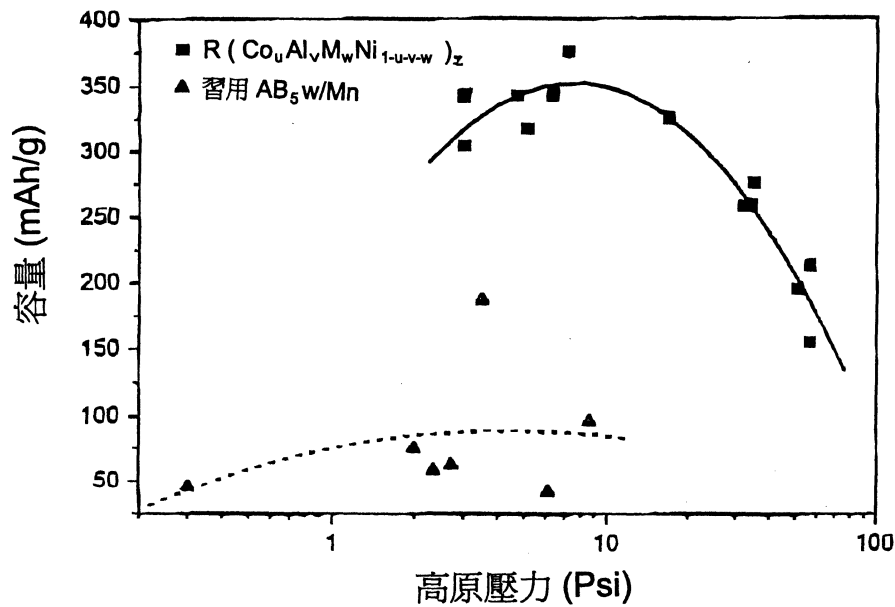
第 3 圖



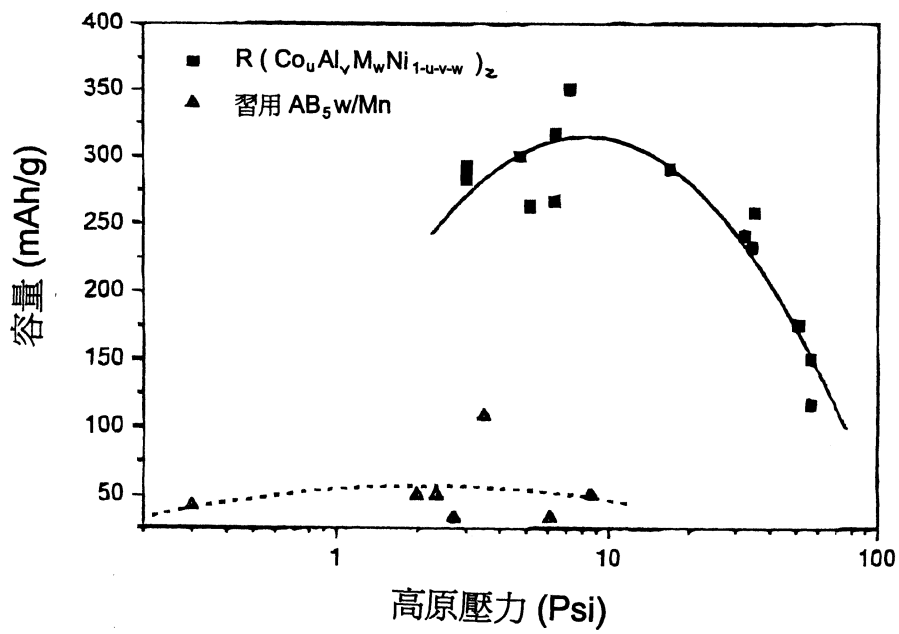
第 4a 圖



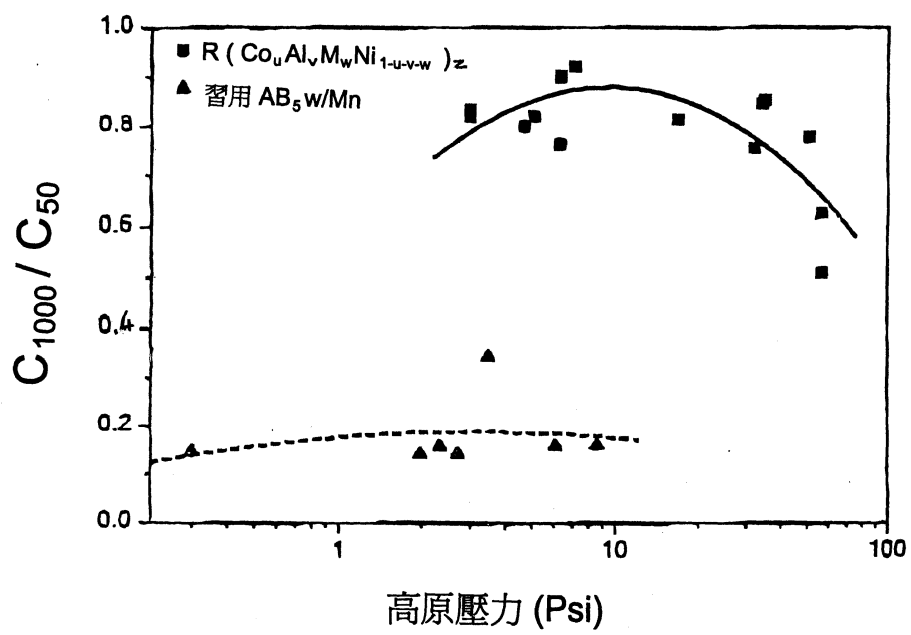
第 4b 圖



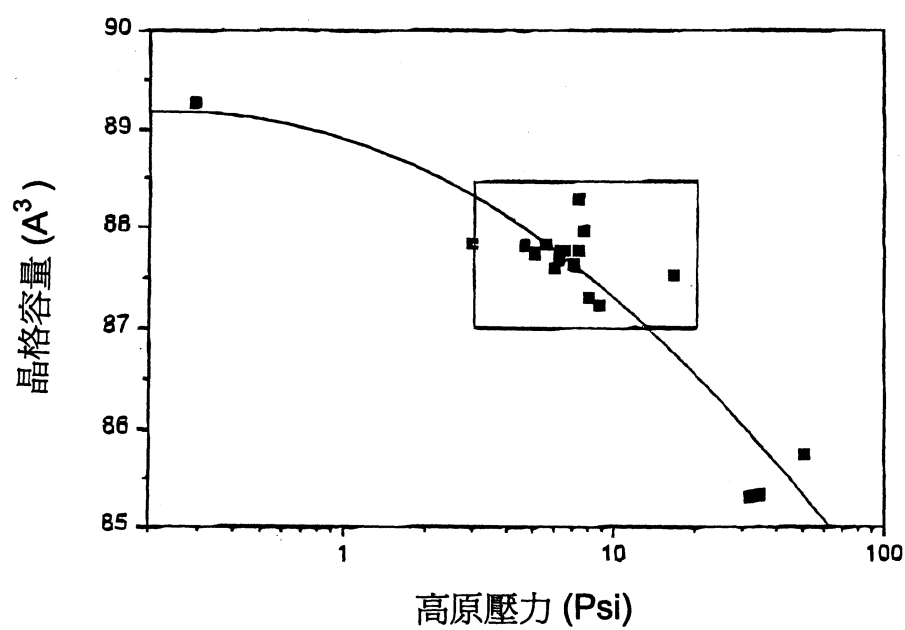
第 4c 圖



第 4d 圖



第 5 圖



第 6 圖

光
學