

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-532455

(P2017-532455A)

(43) 公表日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 2 C 19/00 (2006.01)		C 2 2 C	19/00	F
H 0 1 M 4/38 (2006.01)		H 0 1 M	4/38	A
C 2 2 F 1/10 (2006.01)		C 2 2 F	1/10	A
C 2 2 F 1/00 (2006.01)		C 2 2 F	1/00	6 4 1 A
		C 2 2 F	1/00	6 6 1 C
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2017-530386 (P2017-530386)	(71) 出願人	511123625
(86) (22) 出願日	平成27年8月27日 (2015.8.27)		バオトウ リサーチ インスティテュート
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月26日 (2017.4.26)		オブ レア アース
(86) 国際出願番号	PCT/CN2015/088274		中華人民共和国 0 1 4 0 3 0 インナー
(87) 国際公開番号	W02016/029861		モンゴリア、バオトウ、シトゥ ディベ
(87) 国際公開日	平成28年3月3日 (2016.3.3)		ロップメント ディストリクト、ホワンホ
(31) 優先権主張番号	201410429187.7		ー ストリート ナンバー 3 6
(32) 優先日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	201410427179.9		
(32) 優先日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
(31) 優先権主張番号	201410427281.9		
(32) 優先日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 希土類系水素吸蔵合金およびその用途

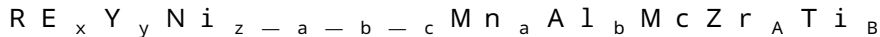
(57) 【要約】

本発明は希土類系水素吸蔵合金に関するものであり、以下の一般式 (I) によって示される。 $RE_x Y_y Ni_z - a - b - c Mn_a Al_b M_c Zr_A Ti_B$ (I)。ここで、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示す。この合金は、好適な圧力—組成—温度特性、高い水素吸蔵容量、高い電気化学容量を有する。この合金はマグネシウム元素を含まず、その製造は容易かつ安全である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類系水素吸蔵合金であって、該希土類系水素吸蔵合金は、一般式 (I)



によって表され、ここで RE は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、M は、Cu、Fe、Co、Sn、V、W から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、および $x + y = 3$ 、 $1.3 \leq z \leq 7$ 、 $6 \leq a + b \leq 5$ 、 $c = 0$ 、 $4 \leq A + B \leq 0$ である、希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 2】

$x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1.2 \leq z \leq 8.5$ 、 $5 \leq a + b \leq 0$ 、 $3 \leq 5 \leq c \leq 0$ 、 $2.5 \leq A + B \leq 0$ である請求項 1 に記載された希土類系水素吸蔵合金。 10

【請求項 3】

$c = 0$ 、 $A = B = 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 4】

$1.2 \leq z \leq 1.1$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 5】

$1.1 > z \geq 9.5$ 、 $4.5 \leq a + b > 0$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 6】

$9.5 > z \geq 8.5$ 、 $3.5 \leq a + b > 0$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。 20

【請求項 7】

$A = B = 0$ 、 $c > 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 8】

$3.5 \leq a + b \leq 0$ 、 $3 \leq 0 \leq c > 0$ である請求項 7 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 9】

$2.5 \leq A + B > 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 10】

$1.2 \leq z \leq 1.1$ 、 $4 \leq a + b > 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。 30

【請求項 11】

$1.1 > z \geq 9.5$ 、 $3.5 \leq a + b > 0$ 、 $3 \leq c \leq 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 12】

$9.5 > z \geq 8.5$ 、 $3 \leq a + b > 0$ 、 $2.5 \leq c \leq 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 13】

以下の i) ~ iv) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。 40

i) $2 \leq x \leq 0.5$

ii) $3 \leq a \leq 0.5$

iii) $1 \leq b \leq 0.3$

iv) $z = 1.1 \leq 4$

【請求項 14】

以下の i) ~ iv) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) $2 \leq x \leq 0.5$

ii) $2 \leq a \leq 0.5$

iii) $1 \leq b \leq 0.2$

i v) z = 1 0 . 5

【請求項 1 5】

以下の i) ~ i v) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 1 2 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) 2 . 0 x 0 . 5

i i) 2 . 0 a 0 . 5

i i i) 1 . 0 b 0 . 2

i v) z = 9

【請求項 1 6】

以下の i) ~ v) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 7 から請求項 1 2 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。 10

i) 2 . 0 x 0 . 5

i i) 2 . 0 a 0 . 5

i i i) 1 . 0 b 0 . 3

i v) 1 1 . 4 z 9

v) 2 . 5 c 0 . 1

【請求項 1 7】

以下の i) ~ v i i) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 9 から請求項 1 2 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。 20

i) 2 x 0 . 5

i i) 2 . 5 a 0 . 5

i i i) 1 . 0 b 0 . 2

i v) z = 1 1 . 4

v) 2 . 5 c 0 . 1

v i) 1 . 0 A 0 . 1

v i i) 1 . 0 B 0 . 1

【請求項 1 8】

以下の i) ~ v i i) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 9 から請求項 1 2 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。 30

i) 2 . 0 x 0 . 5

i i) 2 . 0 a 0 . 5

i i i) 1 . 0 b 0 . 2

i v) z = 1 0 . 5

v) 2 . 0 c 0 . 1

v i) 1 . 0 A 0 . 1

v i i) 1 . 0 B 0 . 1

【請求項 1 9】

以下の i) ~ v i i) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 9 から請求項 1 2 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。 40

i) 2 . 0 x 0 . 5

i i) 2 . 0 a 0 . 5

i i i) 1 . 0 b 0 . 2

i v) z = 9

v) 2 . 0 c 0 . 1

v i) 1 . 0 A 0 . 1

v i i) 1 . 0 B 0 . 1

【請求項 2 0】

i) 前記希土類系水素吸蔵合金は、 313K で $1.2 \sim 1.5$ 重量%、好ましくは $1.3 \sim 1.5$ 重量%の最大水素吸蔵容量を有すること、

ii) Ni-MH 電池用の負電極として使用されると、前記希土類系水素吸蔵合金は、 70mA/g の電流密度で、最大放電容量 $300 \sim 400\text{mAh/g}$ 、好ましくは $350 \sim 400\text{mAh/g}$ 、好ましくは $370 \sim 400\text{mAh/g}$ 、さらに好ましくは $380 \sim 400\text{mAh/g}$ を有すること、;

iii)、前記希土類系水素吸蔵合金は、充電および放電を 100 サイクル後、 70mA/g の電流密度で、 85% 以上、好ましくは 90% 以上、更に好ましくは 95% 以上の容量保持を有すること

のうちの一つまたは2以上を特徴とする請求項1から請求項19までのいずれか1項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

10

【請求項21】

請求項1から請求項20までのいずれか1項に記載された希土類系水素吸蔵合金の水素吸蔵媒体としての使用。

【請求項22】

請求項1から請求項20までのいずれか1項に記載された希土類系水素吸蔵合金の二次電池の電極材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素吸蔵合金の技術分野に属し、希土類系水素吸蔵合金およびその用途に係るものである。

20

【背景技術】

【0002】

水素吸蔵合金は、水素吸蔵密度の大きい機能性材料である。現状では、水素吸蔵合金は、以下の6つに大きく分類できる。

LaNi_5 などの希土類系 AB_5 型、

Mg_2Ni 、 MgNi 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ などのマグネシウム系、

La_2MgNi_9 、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ などの希土類-マグネシウム-ニッケル系 AB_{3-4} 型、

30

TiNi 、 TiFe などのチタン系 AB 型、

ZrNi_2 などのラーベス相を有するジルコニウム系またはチタン系の AB_2 型、

$(\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Fe}_x$ などのバナジウム系固溶体型。

【0003】

現在広く用いられている水素吸蔵材料は、 LaNi_5 型水素吸蔵合金である。この合金は、主に、金属水素化物-ニッケル(MH-Ni)二次電池の負電極材料として使用され、理論電気化学容量は約 $373\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ である。市販の負電極材料は、最大容量 $350\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を有する $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ (Mm は混合希土類酸化物を示す)である。より良好な電気化学特性又はより大きい水素吸蔵容量を有する水素吸蔵合金を開発するために、マグネシウム系合金は活発に研究されている。マグネシウム系合金は、理論容量が大きい。特に、希土類-マグネシウム-ニッケル系 AB_3 型、 A_2B_7 型および A_5B_{19} 型合金の研究は大きく進展しており、これらの合金は工業的に利用されている。他方、チタン、ジルコニウムおよびバナジウム系水素吸蔵材料は、活性化特性が低く、コストが高いなどの欠点のため、広く使われていなかった。

40

【0004】

$\text{CN}201310228766.0$ は、ニッケル水素電池用の A_2B_7 型水素吸蔵合金およびその作製方法を開示している。この合金の組成は、一般式 $\text{Ln}_a\text{Mg}_b\text{Ni}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$ により表される。ここで、 Ln は1または2以上の希土類元素を示し、 Y は Al 、 Co 、 Nb 、 V 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 As 、 Ga 、 Mo 、 Sn 、 In 、 W 、 Si および P から選択される1または2以上の元素を示し、 Z は、 Ag 、 Sr 、 Ge から選択される1ま

50

たは2以上の元素を示し、 $0.5 \leq a < 2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $5 < X + Y + Z < 9$ 、 $0 < Y < 3$ 、 $0 < Z < 1$ である。

【0005】

中国特許出願公開第101210294号(CN101210294A)は、 aA_5B_{19} 型合金を開示している。 aA_5B_{19} 型合金は、 $X_5 - aY_aZ_b$ の式で表され、ここで、Xは、1または2以上の希土類金属を示し、Yは、1または2以上のアルカリ土類金属を示し、Zは、Mn、Al、V、Fe、Si、Sn、Ni、Co、Cr、Cu、Mo、ZnおよびBから選択される1または2以上の元素を示し、 $0 < a < 2$ 、 $17.5 \leq b \leq 22.5$ である。

【0006】

中国特許出願公開第102195041号(CN102195041A)は、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を開示している。アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金は、 $La_xRe_yMg_{1-x-y}Ni_n - m - vAl_mT_v$ の式で表され、ここで、Reは、Y(イットリウム)(Laを除く)を含む少なくとも一つの希土類元素を示し、Tは、Co、MnおよびZnから選択される少なくとも一つの元素を示し、 $0.17 \leq x \leq 0.64$ 、 $3.5 \leq n \leq 3.8$ 、 $0.06 \leq m \leq 0.22$ 、 $v \geq 0$ である。合金の主な相は A_5B_{19} 型結晶構造である。

【0007】

中国特許出願公開第101238231号(CN101238231A)は、水素吸蔵合金を開示している。この水素吸蔵合金は、一般式 $A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ により表される Pr_5Co_{19} 型結晶構造の相を含む。ここで、Aは、Y(イットリウム)を含む希土類元素から選択された1または2以上の元素を示し、Bは、Mg元素を示し、Cは、Ni、Co、MnおよびAlから選択される1または2以上の元素を示し、wは、 -0.1 から 0.8 までの数字を示す。この合金は、概ね一般式 $R_{1x}R_{2y}R_{3z}$ によって規定された組成を有する。ここで $15.8 \leq x \leq 17.8$ 、 $3.4 \leq y \leq 5.0$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.6$ 、および $x + y + z = 100$ であり、R1は、Y(イットリウム)を含む希土類元素から選択される1または2以上の元素を示し、R2は、Mg元素を示し、R3は、Ni、Co、MnおよびAlから選択される1または2以上の元素を示す。zは、Mn + Alの化学量論的数を意味するとき、 0.5 以上であり、zは、Alの化学量論的数を意味するとき、 4.1 以下である。

【0008】

中国特許出願公開第102660700号(CN102660700A)は、 AB_3 型水素吸蔵合金およびその作製方法を開示する。 AB_3 型水素吸蔵合金の化学式は、 $La_{0.35}Pr_{0.30}Mg_xNi_{2.90}Al_{0.30}$ であり、 $x = 0.30 \sim 0.35$ である。

【0009】

中国特許出願公開第102195041号(CN102195041A)はアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を開示しており、その組成は一般式 $La_xRe_yMg_{1-x-y}Ni_n - m - yAl_mT_v$ である(ReはYを含む希土類元素であり、TはCo、Mn、Znであり、 $0.17 \leq x \leq 0.64$ 、 $3.5 \leq n \leq 3.8$ 、 $0.06 \leq m \leq 0.22$ 、 $v \geq 0$)。この合金の主な相は、 aA_5B_{19} 型結晶構造を有する。

【0010】

中国特許出願公開第103326004号(CN103326004A)は、ニッケル水素電池用 A_2B_7 水素吸蔵合金およびその作製方法を開示する。ニッケル水素電池用 A_2B_7 水素吸蔵合金の構造一般式は、 $Ln_aMg_bNi_xY_yZ_z$ であり、ここで、Lnは、希土類元素から選択される少なくとも一つの元素を示し、Yは、Al、Co、Nb、V、Fe、Cu、Zn、As、Ga、Mo、Sn、In、W、SiおよびPから選択される少なくとも一つの元素を示し、Zは、Ag、SrおよびGeから選択される少なくとも一つの元素を示し、 $0.5 \leq a < 2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $5 < X + Y + Z < 9$ 、 $0 < Y < 3$ 、 $0 < Z < 1$ である。

10

20

30

40

50

【0011】

上記の合金は、Y元素を含まないか、またはZr元素を含まないか、またはTi元素を含まない。しかしながら、それら全ては、アルカリ土類金属またはマグネシウム元素を含む。活性金属元素マグネシウムはその蒸気圧が高いので、合金製造は困難であり、合金の組成は制御が難しい。流出した微細なマグネシウム粉末は引火性が高いので燃えやすく、安全面での危険性が潜在している。

【0012】

「新規な $La_{1-x}Ce_xY_2Ni_9$ ($0 < x < 1$) 型水素吸蔵合金の電気化学研究」の調査 (Electrochimica Acta、46 (2001)、2385~2393)、および「Ni-MHバッテリー用負電極としての $R-Y-Ni$ ($R=La、Ce$) システムに属する新規な三元金属間化合物」 (Journal of Alloys and Compounds (330~332 (2002))、782~786) は、 AB_3 型 $La-Y-Ni$ 水素吸蔵合金を報告している。しかし、この合金はMnおよびAlを含まず、その最大水素吸蔵容量はわずか $260\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】中国特許第201310228766.0号明細書

【特許文献2】中国特許出願公開第101210294号明細書

【特許文献3】中国特許出願公開第102195041号明細書

20

【特許文献4】中国特許出願公開第101238231号明細書

【特許文献5】中国特許出願公開第102660700号明細書

【特許文献6】中国特許出願公開第102195041号明細書

【特許文献7】中国特許出願公開第103326004号明細書

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】「新規な $La_{1-x}Ce_xY_2Ni_9$ ($0 < x < 1$) 型水素吸蔵合金の電気化学研究」、Electrochimica Acta、46号、2001年、2385頁~2393頁

【非特許文献2】「Ni-MHバッテリー用負電極としての $R-Y-Ni$ ($R=La、Ce$) システムに属する新規な三元金属間化合物」、Journal of Alloys and Compounds、330~332号、2002年、782頁~786頁

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

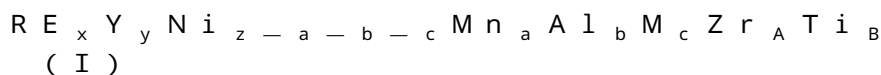
本発明の目的は、水素吸蔵容量の大きい希土類系水素吸蔵合金を提供することである。本発明の他の目的は、電気化学容量の大きい希土類系水素吸蔵合金を提供することである。本発明の別の目的は、作製の容易な希土類系水素吸蔵合金、または制御の容易な組成、または安全な作製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0016】

上記の目的の一つまたは2つ以上を達成するために、本出願の第1の観点によれば、以下の一般式(I)によって表される希土類系水素吸蔵合金が提供される。



ここでREは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1 \leq z \leq 7$ 、 $6 \leq a + b < 10$ 、 $5 \leq c \leq 10$ 、 $4 \leq A + B \leq 10$ である。

【0017】

50

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1.2 < z < 8.5$ 、 $5 < a + b < 10$ 、 $0 < c < 2.5$ 、 $A + B = 0$ である。

【0018】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、REは、Laおよび/またはCeを示す。

【0019】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Laを示す。

【0020】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Ceを示す。

【0021】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、LaおよびCeからなるミッシュメタル（好ましくはLaとCeの原子比が0.8 : 0.2である）を示す。

【0022】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Laが約64重量%、Ceが約25重量%、Prが約3重量%、Ndが約8重量%のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0023】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $2 < z < 8.5$ 、 $A + B > 0$ である。

【0024】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $c = 0$ 、 $A = B = 0$ である。

【0025】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $1.1 > z > 0.9$ 、 $4 < a + b < 5$ である。

【0026】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $1.2 < z < 1.5$ 、 $5 < a + b < 10$ である。

【0027】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $9 < z < 8.5$ 、 $3 < a + b < 5$ である。

【0028】

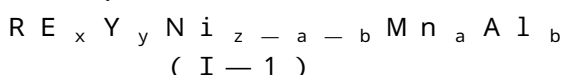
一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $A = B = 0$ 、 $c > 0$ である。

【0029】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $3 < a + b < 10$ 、 $3 < c < 10$ である。

【0030】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $c = 0$ 、 $A = B = 0$ 、 $1.1 > z > 0.9$ 、 $4 < a + b < 5$ である。この具体例において、一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、以下の一般式 (I-1) によって表わすことができる。



ここで、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1.1 > z > 0.9$ 、 $4 < a + b < 5$ 、 $a + b > 0$

10

20

30

40

50

である。 $z = 10.5$ のとき、水素吸蔵合金は化学量論的な A_2B_7 型であり、 $z \neq 10.5$ のとき、水素吸蔵合金は非化学量論的な A_2B_7 型である。

【0031】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq x \leq 0.5$ 、好ましくは $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $1.2 \leq x \leq 0.8$ である。

【0032】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq a \leq 0$ 、好ましくは $2.5 \leq a \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0.6 \leq a \leq 0.4$ である。

10

【0033】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $1.0 \leq b \leq 0$ 、好ましくは $1.0 \leq b \leq 0.2$ 、さらに好ましくは $0.3 \leq b \leq 0$ である。

【0034】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $10.8 \leq z \leq 9.5$ 、好ましくは $z = 10.5$ である。

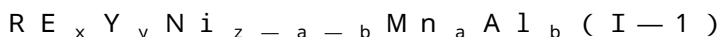
【0035】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq a \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq b \leq 0.2$ 、 $z = 10.5$ である。

20

【0036】

一般式 (I) によって表される希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $c = 0$ 、 $A = B = 0$ 、 $12.5 \leq z \leq 11$ である。この具体例において、一般式 (I) によって表される希土類系水素吸蔵合金は、以下の一般式 (I-1) によって表わすことができる。



ここで RE は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y \leq 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $12.5 \leq z \leq 11$ 、 $5.5 \leq a + b < 0$ である。 $z = 11.4$ のとき、水素吸蔵合金は化学量論的な A_5B_{19} 型であり、 $z \neq 11.4$ のとき、水素吸蔵合金は非化学量論的な A_5B_{19} 型である。

30

【0037】

一般式 (I-1) によって表される、希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq x \leq 0.5$ 、好ましくは $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq x \leq 1$ である。

【0038】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $3.0 \leq a \leq 0$ 、好ましくは $3.0 \leq a \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $1.0 \leq a \leq 0.5$ である。

【0039】

40

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $1.5 \leq b \leq 0$ 、好ましくは $1.5 \leq b \leq 0.3$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq b \leq 0$ である。

【0040】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $12.5 \leq z \leq 11$ 、好ましくは、 $11.4 \leq z \leq 11.0$ 、さらに好ましくは $z = 11.4$ である。

【0041】

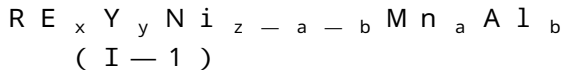
一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、 $3.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq b \leq 0.3$ 、 $z = 11.4$ であ

50

る。

【0042】

一般式 (I) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $c = 0$ 、 $A = B = 0$ 、 $9.5 > z \geq 8.5$ 、 $3.5 \leq a + b > 0$ である。この具体例において、一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、以下の一般式 (I-1) によって表すことができる。



ここで RE は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y \leq 0.5$ 、 $x + y = 3$ であり、 $9.5 > z \geq 8.5$ 、 $3.5 \leq a + b > 0$ である。 $z = 9$ のとき、水素吸蔵合金は化学量論的な AB_3 型であり、 $z \neq 9$ とき、水素吸蔵合金は非化学量論的な AB_3 型である。

10

【0043】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq x \leq 0.5$ 、好ましくは $2.0 \leq x \leq 0.5$ である。

【0044】

一般の公式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2 \leq a \leq 0.5$ 、好ましくは $2 \leq a \leq 0.5$ である。

【0045】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $1.0 \leq b \leq 0$ 、好ましくは $1.0 \leq b \leq 0.2$ である。

20

【0046】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $9.5 > z \geq 8.5$ 、好ましくは $z = 9$ である。

【0047】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他のさらに好ましい具体例によれば、 $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、 $2.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq b \leq 0.2$ 、 $z = 9$ である。

【0048】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、La および / または Ce を示す。

30

【0049】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、La を示す。

【0050】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、Ce を示す。

【0051】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、La および Ce からなるミッシュメタル (好ましくは、La と Ce の原子比は $0.8 : 0.2$ である) を示す。

40

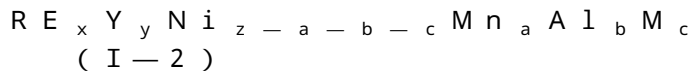
【0052】

一般式 (I-1) によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、La が約 64 重量%、Ce が約 25 重量%、Pr が約 3 重量%、Nd が約 8 重量% のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0053】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $A = B = 0$ 、 $3.5 \leq a + b \leq 0$ 、 $3.0 \leq c > 0$ である。この具体例において、一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、以下の一般式 (I-2) によって表わすことができる。

50



ここでREは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1.2 \leq z \leq 8.5$ 、 $3.5 \leq a + b < 0$ 、 $3.0 \leq c < 0$ である。

【0054】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq x \leq 0.5$ 、好ましくは $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $1.2 \leq x \leq 1$ である。

10

【0055】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.0 \leq a \leq 0.5$ 、好ましくは $1 \leq a \leq 0.5$ である。

【0056】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $1.0 \leq b \leq 0.3$ 、好ましくは $0.5 \leq b \leq 0.3$ である。

【0057】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $1.2 \leq z \leq 8.5$ 、好ましくは $1.1 \leq z \leq 9$ 、さらに好ましくは $1.1 \leq z \leq 1.0$ である。

20

【0058】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.5 \leq c \leq 0.1$ 、好ましくは $1 \leq c \leq 0.5$ である。

【0059】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、 $2.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq b \leq 0.3$ 、 $2.5 \leq c \leq 0.1$ 、 $1.1 \leq z \leq 9$ である。

【0060】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例において、REは、Laおよび/またはCeを示す。

30

【0061】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Laを示す。

【0062】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Ceを示す。

【0063】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、LaおよびCeからなるミッシュメタル(好ましくは、LaとCeの原子比は $0.8 : 0.2$ である)を示す。

40

【0064】

一般式(I-2)によって表される希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、Laが約64重量%、Ceが約25重量%、Prが約3重量%、Ndが約8重量%のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0065】

一般式(I)によって表される本発明の希土希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $1.2 \leq z \leq 1.1$ であり、 $4 \leq a + b < 0$ である。

【0066】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の

50

元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ であり、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $1.2 < z < 1.4$ ($z = 1.1$ 、4のとき、合金は化学量論的 $A_5 B_{19}$ 型であり、 $z \neq 1.1$ 、4のとき、合金は非化学量論的 $A_5 B_{19}$ 型である)、 $4 - a + b > 0$ 、 $3.5 - c = 0$ 、 $2.5 - A + B > 0$ であり、

好ましくは、 $2.5 - x = 0.5$ 、より好ましくは、 $2.0 - x = 0.5$ 、
 好ましくは、 $2.5 - a = 0$ 、より好ましくは、 $2.5 - a = 0.5$ 、
 好ましくは、 $1.0 - b = 0$ 、より好ましくは、 $1.0 - b = 0.2$ 、さらに好ましくは、 $0.5 - b = 0$ 、
 好ましくは、 $2.5 - a = 0.5$ 、 $1.0 - b = 0.2$ 、
 好ましくは、 $2.5 - c = 0$ 、より好ましくは、 $2.5 - c = 0.1$ 、さらに好ましくは、 $0.5 - c = 0$ 、
 好ましくは、 $1.0 - A = 0$ 、より好ましくは、 $1.0 - A = 0.1$ 、さらに好ましくは、 $0.5 - A = 0.1$ 、
 好ましくは、 $1.0 - B = 0$ 、より好ましくは、 $1.0 - B = 0.1$ 、さらに好ましくは、 $0.3 - B = 0$ 、
 好ましくは、 $z = 1.1$ 、4である。

【0067】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $2.0 - x = 0.5$ 、 $2.5 - a = 0.5$ 、 $1.0 - b = 0.2$ 、 $2.5 - c = 0.1$ 、 $1.0 - A = 0.1$ 、 $1.0 - B = 0.1$ 、 $z = 1.1$ 、4である。

【0068】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 $1.1 > z > 0.9$ 、 $3.5 - a + b > 0$ 、 $3 - c = 0$ である。

【0069】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ であり、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $1.1 > z > 0.9$ ($z = 1.0$ 、5のとき、合金は化学量論的 $A_2 B_7$ 型であり、 $z \neq 1.0$ 、5のとき、合金は非化学量論的 $A_2 B_7$ 型である)、 $3.5 - a + b > 0$ 、 $3 - c = 0$ 、 $2 - A + B > 0$ あり、
 好ましくは $2.5 - x = 0.5$ 、より好ましくは $2.0 - x = 0.5$ 、
 好ましくは $2.0 - a = 0$ 、より好ましくは $2.0 - a = 0.5$ 、さらに好ましくは $1.0 - a = 0.5$ 、
 好ましくは $1.0 - b = 0$ 、より好ましくは $1.0 - b = 0.2$ 、さらに好ましくは $0.5 - b = 0$ 、
 好ましくは $2.0 - c = 0$ 、より好ましくは $2.0 - c = 0.1$ 、さらに好ましくは $0.5 - c = 0$ 、
 好ましくは $1.0 - A = 0.1$ 、より好ましくは $0.5 - A = 0.1$ 、
 好ましくは $1.0 - B = 0.1$ 、より好ましくは $0.3 - B = 0.1$ 、
 好ましくは、 $1.0 - 0.8 - z > 0.9$ 、より好ましくは $z = 1.0$ 、5である。

【0070】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、REは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $2.0 - x = 0.5$ 、 $2.0 - a = 0.5$ 、 $1.0 - b = 0.2$ 、 $2.0 - c = 0.1$ 、 $1.0 - A = 0.1$ 、 $1.0 - B = 0.1$ 、 $z = 1.0$ 、5である。

【0071】

10

20

30

40

50

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、 $9.5 > z \geq 8.5$ 、 $3 \leq a + b < 0.2$ 、 $5 \leq c \leq 0$ である。

【0072】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例によれば、RE は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y \leq 0.5$ 、 $x + y = 3$ であり、

M は、Cu、Fe、Co、Sn、V、W から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $9.5 > z \geq 8.5$ ($z = 9$ のとき、合金は化学量論的 AB_3 型であり、 $z \neq 9$ とき、合金は非化学量論的 AB_3 型である)、 $3 \leq a + b < 0.2$ 、 $5 \leq c \leq 0$ 、 $2 \leq A + B < 0$ 、好ましくは $2.5 \leq x \leq 0.5$ 、より好ましくは $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $1.2 \leq x \leq 0.8$ (例えば、 $x = 1$)、

好ましくは $2.0 \leq a \leq 0$ 、より好ましくは $2.0 \leq a \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0.6 \leq a \leq 0.4$ (例えば、 $a = 0.5$)、

好ましくは $1.0 \leq b \leq 0$ 、より好ましくは $1.0 \leq b \leq 0.2$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq b \leq 0$ 、

好ましくは $2.0 \leq c \leq 0$ 、より好ましくは $2.0 \leq c \leq 0.1$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq c \leq 0$ 、

好ましくは $1.0 \leq A \leq 0$ 、より好ましくは $1.0 \leq A \leq 0.1$ 、さらに好ましくは $0.5 \leq A \leq 0.1$ 、

好ましくは $1.0 \leq B \leq 0$ 、より好ましくは $1.0 \leq B \leq 0.1$ 、さらに好ましくは $0.3 \leq B \leq 0.2$ 、

好ましくは $9.4 \leq z \leq 8.5$ 、より好ましくは $9.4 \leq z \leq 9$ 、さらに好ましくは $z = 9$ である。

【0073】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の他の好ましい具体例において、RE は、La、Ce、Pr、Nd、Sm および Gd から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、M は、Cu、Fe、Co、Sn、V および W から選択される 1 または 2 以上の元素を示し、 $2.0 \leq x \leq 0.5$ 、 $2.0 \leq a \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq b \leq 0.2$ 、 $2.0 \leq c \leq 0.1$ 、 $1.0 \leq A \leq 0.1$ 、 $1.0 \leq B \leq 0.1$ 、 $z = 9$ である。

【0074】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 x は 0.1、0.2、0.3、または 0.4 とでき、 x は 0.5、0.6 または 0.7 でもよく、 x は 0.8、0.9 または 1 でもよく、 x は 1.1、1.2 または 1.3 でもよく、 x は 1.4、1.5 または 1.6 でもよく、 x は 1.7、1.8 または 1.9 でもよく、 x は 2、2.1 または 2.2 でもよく、 x は 2.3、2.4 または 2.5 でもよい。

【0075】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 y は 0.5、0.6 または 0.7 でもよく、 y は 0.8、0.9 または 1 でもよく、 y は 1.1、1.2 または 1.3 でもよく、 y は 1.4、1.5 または 1.6 でもよく、 y は 1.7、1.8 または 1.9 でもよく、 y は 2、2.1 または 2.2 でもよく、 y は 2.3、2.4 または 2.5 でもよく、 y は 2.6、2.7、2.8 または 2.9 でもよい。

【0076】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 a は 0 でもよく、 a は 0.1、0.2、0.3、0.4 または 0.5 でもよく、 a は 0.6、0.7、0.8、0.9 または 1 でもよく、 a は 1.1、1.2、1.3、1.4 または 1.5 でもよく、 a は 1.6、1.7、1.8、1.9 または 2 でもよく、 a は 2.1、2.2、2.3、2.4 または 2.5 でもよく、 a は 2.6、2.7、2.8、2.9 または 3 でもよい。

【 0 0 7 7 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の好ましい具体例によれば、 b は 0 でもよく、 b は 0 . 1、0 . 2 または 0 . 3 でもよく、 b は 0 . 4、0 . 5 または 0 . 6 でもよく、 b は 0 . 7、0 . 8 または 0 . 9 でもよく、 b は 1 でもよい。

【 0 0 7 8 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 z は 8 . 5、8 . 6、8 . 7、8 . 8、8 . 9 または 9 でもよく、 z は 9 . 1、9 . 2、9 . 3、9 . 4 または 9 . 5 でもよく、 z は 9 . 6、9 . 7、9 . 8、9 . 9 または 1 0 でもよく、 z は 1 0 . 1、1 0 . 2、1 0 . 3、1 0 . 4 または 1 0 . 5 でもよく、 z は 1 0 . 6、1 0 . 7、1 0 . 8、1 0 . 9 または 1 1 でもよく、 z は 1 1 . 1、1 1 . 2、1 1 . 3、1 1 . 4 または 1 1 . 5 でもよく、 z は 1 1 . 6、1 1 . 7、1 1 . 8、1 1 . 9 または 1 2 でもよく、 z は 1 2 . 1、1 2 . 2、1 2 . 3、1 2 . 4 または 1 2 . 5 でもよい。

10

【 0 0 7 9 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金のための具体例において、 c が 0 でもよく、 c は 0 . 1、0 . 2、0 . 3、0 . 4 または 0 . 5 でもよく、 c は 0 . 6、0 . 7、0 . 8、0 . 9 または 1 でもよく、 c は 1 . 1、1 . 2、1 . 3、1 . 4 または 1 . 5 でもよく、 c は 1 . 6、1 . 7、1 . 8、1 . 9 または 2 でもよく、 c は 2 . 1、2 . 2、2 . 3、2 . 4 または 2 . 5 でもよく、 c は 2 . 6、2 . 7、2 . 8、2 . 9 または 3 でもよく、 c は 3 . 1、3 . 2、3 . 3、3 . 4 または 3 . 5 でもよい。

20

【 0 0 8 0 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 A は 0 でもよく、 A は 0 . 1、0 . 2 または 0 . 3 でもよく、 A は 0 . 4、0 . 5 または 0 . 6 でもよく、 A は 0 . 7、0 . 8 または 0 . 9 でもよく、 A は 1 でもよい。

【 0 0 8 1 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 B は 0 でもよく、 B は 0 . 1、0 . 2 または 0 . 3 でもよく、 B は 0 . 4、0 . 5 または 0 . 6 でもよく、 B は 0 . 7、0 . 8 または 0 . 9 でもよく、 B は 1 でもよい。

【 0 0 8 2 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 x は 0 . 5、1、1 . 2、1 . 5、2 または 2 . 5 でもよく、 x は 1、1 . 2 または 1 . 5 でもよい。

30

【 0 0 8 3 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 y は 0 . 5、1、1 . 5、1 . 8、2 または 2 . 5 でもよく、 y は 1 . 5、1 . 8 または 2 でもよい。

【 0 0 8 4 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 a は 0、0 . 5、0 . 8、1、1 . 5、2、2 . 5 または 3 でもよく、 a は 0 . 5、0 . 8、1、1 . 5、2 または 2 . 5 でもよい。

40

【 0 0 8 5 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 b は 0、0 . 2、0 . 3、0 . 5、0 . 8、1 または 1 . 5 でもよく、 b は 0、0 . 2、0 . 3 または 0 . 5 でもよい。

【 0 0 8 6 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 c は 0、0 . 1、0 . 2、0 . 5、1、1 . 5、2 または 2 . 5 でもよく、 c は、0、0 . 1 または 0 . 5 でもよい。

【 0 0 8 7 】

一般式 (I) によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 A

50

は0、0.1、0.2、0.3、0.5または1でもよく、Aは0.1、0.3または0.5でもよい。

【0088】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、Bは0、0.1、0.2、0.3、0.5または1でもよく、Bは0、0.1、0.2または0.3でもよい。

【0089】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 $z = 9$ のとき、合金は化学量論的 AB_3 型であり、 $z \neq 9$ とき、合金は非化学量論的 AB_3 型である。

【0090】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 $z = 10.5$ のとき、合金は化学量論的 A_2B_7 型であり、 $z \neq 10.5$ のとき、合金は非化学量論的 A_2B_7 型である。

【0091】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 $z = 11.4$ のとき、合金は化学量論的 A_5B_{19} 型であり、 $z \neq 11.4$ のとき、合金は非化学量論的 A_5B_{19} 型である。

【0092】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例において、 Y_2Ni_7 、 La_2Ni_7 、 $LaNi_5$ 、 Ni_5Y 、 Ce_2Ni_7 、 $Al_2Ni_6Y_3$ および LaY_2Ni_9 から選択される1または2以上の相を有する。

【0093】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 、 La_2Ni_7 、 $LaNi_5$ および Ce_2Ni_7 から選択される1または2以上の相を有する。

【0094】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 、 La_2Ni_7 、 $LaNi_5$ および $Al_2Ni_6Y_3$ から選択される1または2以上の相を有する。

【0095】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 および LaY_2Ni_9 から選択される1または2以上の相を有する。

【0096】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 および La_2Ni_7 、 Ni_5Y から選択される1つまたは2以上の相を有する。

【0097】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 LaY_2Ni_9 相を有する。

【0098】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 および La_2Ni_7 から選択される1または2以上の相を有する。

【0099】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、 Y_2Ni_7 相を有する。

【0100】

一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の具体例によれば、313 Kの温度で、1.2~1.5重量%好ましくは1.3~1.5重量%、任意で1.2~1.4重量%または1.3~1.4重量%の最大水素吸蔵容量を有する。

【0101】

10

20

30

40

50

具体例によれば、Ni-MHバッテリー用負電極として使われるとき、一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、電流密度70mA/gでは、300~400mAh/g、好ましくは350~400mAh/g、さらに好ましくは370~400mAh/g、もっとさらに好ましくは380~400mAh/gの最大放電容量を有する。カットオフ放電電圧は、1.0Vであってもよい。

【0102】

具体例によれば、Ni-MHバッテリー用負電極として使われるとき、一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、電流密度70mA/gでは、100サイクルの充放電後、容量保持率は85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。カットオフ放電電圧は、1.0Vであってもよい。

10

【0103】

本出願の第2の観点によれば、本発明の一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の水素吸蔵媒体としての使用が提供される。

【0104】

本出願の第3の観点によれば、本発明の一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金の二次電池の電極製造においての使用が提供される。

【0105】

本発明の一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、電極に製造することができ、電極は他の適切な材料に連結した二次電池にできる。本発明の一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金から製造される二次電池は複数回放電および再充電できる。

20

【0106】

本発明の一般式(I)によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、以下のステップを含む方法によって製作される。

(i) 合金製品の組成に応じて原料を提供する。

(ii) 原料を溶解する。

(iii) 溶解した原料を銅ローラー上で急速に凝固させる。好ましくは、ステップ(iii)での銅ローラーの線速度は3~4m/秒であり銅ローラーには冷却水が供給される。

30

【0107】

具体例によれば、本発明の希土類系水素吸蔵合金を作製する方法では、急速な凝固ステップの後に、作製した合金を、700~800℃で6~10時間(例えば、真空または不活性気体下で750℃、8時間)アニールを行なう。

【0108】

具体例によれば、本発明の水素吸蔵合金は、以下のステップを含む高温溶解・急冷法により製造できる。

正確に各原料を秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たす成分を提供する。なお、原料として使用される各金属元素または中間合金の純度は99.0%よりも大きい。

40

原料を順次Al₂O₃るつばに装入する。

3.0Paの圧力までのるつばを真空引きし、その後、0.055MPaの圧力までのるつばに不活性気体Arを充填する。

原料を溶解し、溶解した原料の温度を約6分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は3.4m/秒である。銅ローラーは、温度25℃の冷却水で冷却される。

【0109】

具体例によれば、本発明の希土類系水素吸蔵合金を作製する方法では、燃焼によって消失する原料の質量比は前もって適当な量だけ増加させる。その増加率は以下の表で表される。

50

【表 1】

原料	RE	Y	Mn	Al
増加率	2%	1%	5%	3%

【0110】

上述の方法以外に、本発明の一般式（I）によって表される水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金を製造する以下の他の方法によって作製できる。

高温製錬および鑄造法、機械的合金化法（MA）方法、粉末焼結法、高温製錬およびガス噴霧法、減少拡散方法、置換拡散法、燃焼合成（CS）方法または自己伝播高温合成（SHS）方法。

【0111】

第4の本発明の観点によれば、一般式（I）によって表される希土類系水素吸蔵合金が水素吸蔵媒体として提供される。

【0112】

第5の本発明の観点によれば、一般式（I）によって表される希土類系水素吸蔵合金が二次電池の電極を製造するために提供される。

【0113】

一般式（I）によって表される希土類系水素吸蔵合金は、新規な水素吸蔵材料を製造するため、様々な比率の他の水素吸蔵合金によって合成できる。

【0114】

例えば構造的応力を緩和して成分分離をなくしたりするなど、一般式（I）によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金のミクロ組織および特性を改善するために、あるいは水素吸収/脱着のプラトー特性または放電/充電のプラトー特性を改善し、あるいは水素吸蔵容量およびサイクル寿命を増加させるために、熱処理が行われる。

水素吸収/脱着プロセスまたは合金の充電/放電プロセスを改善する、または合金の抗酸化能を高める、あるいは合金の性能を高めまたは合金の電気/熱伝導率を改善するために、様々な表面処理が行われる。

【0115】

本発明において、特に明記しない限り、元素の記号は、周期律表と一致している。本発明の一般式（I）において、Yはイットリウムを示し、Niはニッケルを示し、Mnはマンガンを示し、Alはアルミニウムを示し、Zrはジルコニウムを示し、Tiは、チタンを示す。

【発明の効果】

【0116】

本発明の効果

本発明の一般式（I）によって表される本発明の希土類系水素吸蔵合金は、1または2以上の以下のような利点を有する。

（1）良好な圧力-組成-温度（P-c-T）特性を有する。通常の状態では、水素吸蔵容量は1.28重量%以上に達することができ、合金の最大水素吸蔵容量は1.36重量%以上に達することができる。

（2）本発明の希土類系水素吸蔵合金の水素吸蔵電極としての電気化学的性能、および水素ガス吸収および脱着性能は、従来のLaNi₅型水素吸蔵合金よりも良好である。

（3）本発明の希土類系水素吸蔵合金は、マグネシウムを含まないため、本発明の希土酸化物系水素吸蔵の作製方法は、従来の希土類-マグネシウム-ニッケル水素吸蔵合金の作製方法と比較してより容易で安全である。

（4）本発明の希土類系水素吸蔵合金は、良好な活性化性能、率排出能力、充電/放電あるいは水素吸蔵/脱着サイクルの安定性を有する。本発明の希土類系水素吸蔵合金は、広

10

20

30

40

50

い温度範囲で作用し、自己放電率が低い。

(5) 本発明の希土類系水素吸蔵合金の主要成分の1つは、イットリウム(Y)である。イットリウムは希土類鉱物内に豊富にあるので、イットリウムの使用は中国の希土類資源の包括的な利用に有益である。

【0117】

本明細書に記載の図面は、本発明のさらなる理解を促し、本出願の一部を構成するために使用される。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1-1】水素吸蔵合金 $\text{LaCe}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ (実施例A23) のXRDパターン。 10

【図1-2】図1-1(実施例A23)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{LaCe}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ の再描画XRDパターン。

【図1-3】水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ (実施例A13) のP-c-T曲線。

【図2-1】水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ (実施例B2) のXRDパターン。

【図2-2】図2-1(実施例B2)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ の再描画XRDパターン。

【図2-3】水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ (実施例B2) のP-c-T曲線。 20

【図3-1】水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ (実施例C13) のXRDパターン。

【図3-2】図3-1(実施例C13)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ の再描画XRDパターン。

【図4-1】水素吸蔵合金 $\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$ (実施例D28) のXRDパターン。

【図4-2】図4-1(実施例D28)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$ の再描画XRDパターン。

【図4-3】合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}$ (実施例D38) の圧力-組成-温度(P-c-T)曲線。 30

【図5-1】水素吸蔵合金 $\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ (実施例E18) のXRDパターン。

【図5-2】図5-1(実施例E18)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ の再描画XRDパターン。

【図6-1】合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.1}$ (実施例F35) のX線回折パターン。

【図7-1】水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ (実施例G18) のXRDパターン。 40

【図7-2】図7-1(実施例G18)の元のXRDデータによる、水素吸蔵合金 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ の再描画XRDパターン。

【発明を実施するための形態】

【0119】

本発明の具体例を、実施例および図面を参照してさらに説明する。実施例およびその説明は本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

以下の実施例では、

1. 相の構造分析は、以下の試験条件によりX線回折(XRD)により行われる。すなわち、Cuターゲット、Ka線、管電圧40kV、管電流100mA、走査角2シータ、20~80度、走査速度：3度/分、および走査ステップ0.02度である。 50

【 0 1 2 0 】

2．水素吸蔵量水素吸蔵量の測定装置には、水素吸蔵合金用 P C T 測定器、恒温水槽および分析用天秤が含まれる。試験に使用する水素の純度は、99.999%である。

【 0 1 2 1 】

測定手順には、以下が含まれる。

合金プレートを粉砕し、粉砕された合金を 14 メッシュ (1200 μ m) スクリーンおよび 200 メッシュ (74 μ m) スクリーンによりふるい分け、200 メッシュスクリーンを通過する約 2.5 g の合金粉末を集めてサンプル容器に入れる。5 分間サンプル容器を真空引きし、その後容器に水素を充填し、理想気体方式に従ってサンプル容器量を校正し、そして 30 分間サンプル容器を真空引きし、0.001 MPa 以下で圧力を維持し、353 K で 3 回、合金を活性化する。その後 2 時間サンプル容器を真空引きし、313 K で圧力—組成—温度 (P C T) 曲線を得る。

10

【 0 1 2 2 】

3．希土類系水素吸蔵合金は、以下のステップを含む高温溶解・急冷法により製造される。

正確に各原料を秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たす成分を提供する。なお、原料として使用する各元素金属または中間合金の純度は、99.0%より大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入し、3.0 MPa の圧力までのつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までのつばに不活性気体 Ar を充填する。

20

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は 3.4 m / 秒である。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされる。

【 0 1 2 3 】

4．関係する以下の実施例に関連する電気化学的パラメータには、以下が含まれる。

N は繰返数、 C_{max} は最大放電容量、 S_{100} は 100 サイクル後の容量保持比率を示す。 HRD_{350} は 350 mA · g⁻¹ の放電電流密度 (I_d) 下での放電能力を表し、 LTD_{243} は 243 K の温度での容量保持比率を示し、 SD_{72} は 72 時間電池を蓄えた後の容量保持比率 (自己放電性能) を示す。

【 0 1 2 4 】

30

高率放電容量 (HRD_{350}) は、主に水素吸蔵電極の力学性能を表す。 HRD_{350} は、以下の式により算出した。

【 数 1 】

$$HRD = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\%$$

ここで、 C_d は、放電電流密度 (I_d) および 1.0 V (対 Ni (OH)₂ / NiOOH 対向電極) のカットオフ放電電圧で測定される放電容量を示し、 C_{60} は、合金電極が高放電電流密度 (I_d) で完全に放電したあとの、A · g⁻¹ 放電電流密度および 1.0 V のカットオフ電圧で測定される残留放電容量を示す。 HRD は、350 mA · g⁻¹ の放電電流密度 (I_d) で測定した HRD_{350} を示す。

40

【 0 1 2 5 】

LTD_{243} は、243 K の低温での放電性能を表す。低温放電性能 (LTD) は、以下の式により算出される。

【数 2】

$$LTD = \frac{C_T}{C_{298}} \times 100\%$$

この式において、 C_T は、低温（243 K）で、70 mA / g の電流密度で最大放電容量を示し、 C_{298} は、標準温度（298 K）で、70 mA / g の電流密度で最大放電容量を示す。

【0126】

10

SD_{72} は、電池を72時間放置したあと測定された自己放電率を示す。 SD_{72} は、自己放電能力（チャージ保持能力）を表す。

試験条件には、以下が含まれる。

0.2 C の割合で6時間電池を充電し、10分間電池を放置し、0.2 C の割合で1.0 V まで電池を放電することによって、放電容量 C_a を測定する。その後、6時間0.2 C の割合で電池を充電し、72時間電池を放置し、0.2 C の割合で1.0 V まで電池を放電することによって、放電容量 C_b を測定する。その後、0.2 C の割合で電池の充電および放電を行うことにより放電容量 C_c を測定する。

72時間電池を放置したあとの電荷保持率を示す SD_{72} は、以下の式によって算出される。

20

$$2C_b / (C_a + C_c) \times 100\%$$

【0127】

実施例 A1 ~ A23

実施例 A1 ~ A23 の A_2B_7 型 $RE_xY_yNi_{z-a-b}Mn_aAl_b$ 水素吸蔵合金を、高温溶解・急冷法によって製造した。

【0128】

実施例 A13 および実施例 A14 の合金は、同じ原料組成を用いて製造した。実施例 A13 の合金は、以下のステップを含む、上述した高温溶解・急冷法によって製造した。各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0 % よりも大きい。

30

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約6分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 °C の冷却水で冷やされた。

【0129】

また実施例 A14 の合金も、上述の高温製錬急速法によって製造した。ただし、アニール工程を製造方法に加えた。

40

具体的には、以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たす成分を提供する。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0 % よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約6分間保持し、その後急冷する。急冷するために使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 °C の冷却水で冷やされた。

50

急速凝固された合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 、8 時間でさらにアニールされた。

【0130】

実施例 A20 の M1 は、La が約 64 %、Ce が約 25 %、Pr が約 3 %、Nd が約 8 % のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0131】

電極の試験方法には、以下が含まれる。

実施例 A1 ~ A23 の合金を機械的に粉碎して 200 ~ 300 メッシュの合金粉末にし、1 : 4 の重量比で合金粉末にカルボニル・ニッケル粉末を混合する。16 MPa の圧力で混合粉末を平板化して ϕ 15 mm MH 電極板を形成し、2 つのニッケル発泡体間に電極板を配置し、一方、バッテリタブとしてニッケル発泡体間にニッケルベルトを配置する。試験用に水素吸蔵陽極 (MH 電極) を形成するために 16 MPa の圧力でニッケル発泡体をプレスし、電極の端をスポット溶接して確実に電極とニッケル発泡体を密接に接触させた。

10

【0132】

電気化学的性能を試験するために 2 電極システムを使用し、負電極を MH 電極とした。正電極は、余剰容量を有する焼結 $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$ 電極とした。電解液は、6 モル・ L^{-1} KOH とした。組み立てた電池を 24 時間放置した。その後、ガルバノスタティック法を用いた LAND 電池試験装置で試験して、その電気化学性能 (例えば活性化時間、最大容量、高率放電容量 HRD、サイクリング安定性など) を検証した。試験中の環境温度は、298 K である。充電電流密度は、70 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、充電時間は、6 時間である。放電電流密度は、70 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、放電カットオフ電圧は 1.0 V で、各充放電の間隔は 10 分であった。

20

【0133】

実施例 A1 ~ A23 の A_2B_7 型 $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_{z-a-b}\text{Mn}_a\text{Al}_b$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を表 1 に示す。

【0134】

【表 2】

表 1 A_2B_7 型 $RE_xY_yNi_{z-a-b}Mn_aAl_b$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	C_{max} (mAh·g ⁻¹)	S_{100} (%)	HRD ₃₅₀ (%)	LTD ₂₄₃ (%)	SD ₇₂
A1	LaY ₂ Ni _{8.7} Mn _{0.5} Al _{0.3}	3	381	95	93	81	80
A2	LaY ₂ Ni _{9.7} Mn _{0.5} Al _{0.3}	2	386	93	91	82	83
A3	LaY ₂ Ni ₁₀ Mn _{0.5} Al _{0.3}	2	375	93	91	86	84
A4	LaY ₂ Ni ₁₀ Mn _{0.5}	2	378	93	93	82	81
A5	LaY ₂ Ni _{9.5} Mn	1	367	91	90	85	82
A6	La _{0.5} Y _{2.5} Ni _{9.5} Mn	1	352	95	92	87	81
A7	La _{0.5} Y _{2.5} Ni _{9.5} Al	3	337	98	87	85	86
A8	La ₂ YNi _{9.5} Mn	3	365	88	89	82	85
A9	La _{2.5} Y _{0.5} Ni _{9.5} Mn	3	351	85	85	79	87
A10	LaY ₂ Ni ₁₀ Al _{0.5}	3	346	98	91	85	83
A11	LaY ₂ Ni _{9.3} MnAl _{0.2}	1	352	93	90	86	83
A12	LaY ₂ Ni ₉ MnAl _{0.5}	2	349	96	87	83	85
A13	LaY ₂ Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	2	362	90	89	84	80
A14	LaY ₂ Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	369	92	91	86	83
A15	LaY _{1.5} Ce _{0.5} Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	357	93	88	81	83
A16	LaY _{1.5} Sm _{0.5} Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	343	95	91	86	85
A17	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	363	93	90	85	80
A18	La _{0.8} Ce _{0.2} Y _{1.5} Sm _{0.5} Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	354	96	84	83	80
A19	La _{0.8} Ce _{0.2} Y _{1.5} Nd _{0.5} Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	352	97	82	83	81
A20	MlY ₂ Ni _{9.5} Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	352	96	90	85	83
A21	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni _{8.5} Mn _{1.5} Al _{0.5}	3	353	92	88	86	82
A22	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni _{7.5} Mn _{2.5} Al _{0.5}	3	342	93	82	87	85
A23	LaCe _{0.5} Y _{1.5} Ni _{9.7} Mn _{0.5} Al _{0.3}	3	361	90	85	87	86

【0135】

表 1 によると、実施例 A 1 3 の LaY₂Ni_{9.5}Mn_{0.5}Al_{0.5} 合金と比較して、実施例 A 1 4 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能だけでなくサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

【0136】

実施例 A 2 3 の LaCe_{0.5}Y_{1.5}Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 合金のミクロ組織が、X 線回折装置によって分析された。図 1—1 は、X 線回折装置による XRD パターンを示す。図 1—1 に示すように、合金は Ce₂Ni₇ 相、Y₂Ni₇ 相、LaNi₅ 相、LaY₂Ni₉ 相または La_{0.5}Ce_{0.5}Y₂Ni₉ 相を含む。

【0137】

図 1—2 は、実施例 A 2 3 の元の XRD データに従って、水素吸蔵合金の再描画 XRD パターンを示す。図示するように、合金は、Y₂Ni₇ 相、La₂Ni₇ 相、LaNi₅ 相および Ce₂Ni₇ 相を含む。

【0138】

図 1—3 は、シーベルト方法を適用することによって 313 K で測定された実施例 A 1 3 の LaY₂Ni_{9.5}Mn_{0.5}Al_{0.5} 合金の圧力—組成—温度曲線 (P—c—T 曲線) である。図 1—3 に示すように、合金の最大水素吸蔵容量は 1.36 重量%に達することができ、水素脱着プラトー圧は約 0.05 MPa である。A 3 1 2 1 2 4 8 2 0 0

10

20

30

40

50

1 曲線は合金の水素吸収曲線を示し、D 3 1 2 1 2 4 8 2 0 0 1 曲線は合金の水素脱着曲線を示す。

【0139】

実施例 B 1 ~ B 2 2

実施例 B 1 ~ B 2 2 の $A_5 B_{19}$ 型 $RE_x Y_y Ni_{z-a-b} Mn_a Al_b$ は、高温溶解・急冷法を採用することにより作製した。

【0140】

実施例 B 1 3 および実施例 B 1 4 の合金は、同じ原料から作製した。実施例 B 1 3 の合金は、上述の高温溶解・急冷法によって作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

【0141】

実施例 B 1 4 の合金は、上述の高温溶解・急冷法によって作製し、さらに、アニール熱処理ステップを、作製方法に追加した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までつばに不活性気体 Ar を充填した。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 で 8 時間、さらにアニールされた。

【0142】

実施例 B 2 0 の M I は、La が約 64%、Ce が約 25%、Pr が約 3%、Nd が約 8% のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0143】

試験電極を作製する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。

【0144】

実施例 B 1 ~ B 2 2 の $A_5 B_{19}$ 型 $RE_x Y_y Ni_{z-a-b} Mn_a Al_b$ 水素吸蔵合金、およびその電気化学性能を以下の表に示す。

【0145】

10

20

30

40

【表 3】

表 2 A_5B_{19} 型 $RE_xY_yNi_z-a-bMnAl_b$ 水素吸蔵合金
およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	C_{max} (mAh·g ⁻¹)	S_{100} (%)	HRD_{350} (%)	LTD_{243} (%)	SD_{72}
B1	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	3	372	93	95	80	83
B2	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	2	383	90	91	82	81
B3	$LaY_2Ni_{11.7}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	2	365	95	90	83	85
B4	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.8}$	2	376	93	93	80	82
B5	$LaY_2Ni_{9.9}Mn_{1.5}$	1	367	91	90	85	81
B6	$La_{0.5}Y_{2.5}Ni_{9.9}Mn_{1.5}$	3	351	94	93	87	82
B7	$La_{2.0}YNi_{9.9}Mn_{1.5}$	2	361	92	89	84	85
B8	$La_{2.5}Y_{0.5}Ni_{9.9}Mn_{1.5}$	1	353	89	87	80	87
B9	$LaY_2Ni_{9.9}Al_{1.5}$	3	330	98	88	83	89
B10	$LaY_2Ni_{10.6}Al_{0.8}$	3	342	96	91	87	83
B11	$LaY_2Ni_{9.4}Mn_{1.5}Al_{0.5}$	1	362	93	90	83	80
B12	$LaY_2Ni_{10.1}MnAl_{0.3}$	2	383	90	87	85	82
B13	$LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	2	380	92	89	81	80
B14	$LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	383	93	91	86	83
B15	$LaY_{1.5}Ce_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	372	96	88	81	85
B16	$LaY_{1.5}Sm_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	363	95	90	85	83
B17	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	370	93	90	82	80
B18	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Sm_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	354	96	87	85	83
B19	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Nd_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	351	97	87	83	85
B20	$MLY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$	3	360	94	90	81	82
B21	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_{9.4}Mn_{1.5}Al_{0.5}$	3	362	91	87	85	83
B22	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_{7.9}Mn_3Al_{0.5}$	3	350	93	82	86	85

【0146】

表 2 によれば、実施例 B 13 の $LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}$ 合金と比較して、実施例 B 14 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

【0147】

$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ 合金（実施例 B 2）のミクロ組織が、X 線回折装置によって分析された。図 2—1 は、X 線回折装置による XRD パターンを示す。図 2—1 に示すように、合金は、 $MnNi_8Y_3$ 相、 $YNi_{3.912}Al_{1.088}$ 相、 $LaNi_5$ 相、 Ni_7Y_2 相または LaY_2Ni_9 などを含む。また合金は、 YNi_3 相、 Y_2Ni_7 相、 LaY_2Ni_9 相、 $LaNi_5$ 相、 Pr_5Co_{19} 相または Ce_5Co_{19} 相などを含む。

【0148】

図 2—2 は、実施例 B 2 の元の XRD データによる水素吸蔵合金の再描画 XRD パターンを示す。図示するように、合金は Y_2Ni_7 、 La_2Ni_7 、 $LaNi_5$ および $Al_2Ni_6Y_3$ 相を含む。

【0149】

図 2—3 は、シーベルト法を適用することによって 313 K で測定された LaY_2Ni

$1.0.6 \text{ Mn } 0.5 \text{ Al } 0.3$ 合金（実施例 B 2）の圧力—組成—温度曲線（P—c—T 曲線）である。図 2—3 に示すように、合金の最大水素吸蔵容量は 1.33 重量％に達することができ、水素脱着プラトー圧は約 0.1 MPa である。A 3 2 5 1 2 3 3 3 0 0 1 曲線は合金の水素吸収曲線を示し、D 3 2 5 1 2 3 3 3 0 0 1 曲線は合金の水素脱着曲線を示す。

【0150】

実施例 C 1 ~ C 2 2

実施例 C 1 ~ C 2 2 の AB_3 型 $\text{RE}_x \text{Y}_y \text{Ni}_{z-a-b} \text{Mn}_a \text{Al}_b$ 水素吸蔵合金は高温溶解・急冷法により作製した。

【0151】

実施例 C 1 3 および実施例 C 1 4 の合金は、同じ原料から作製した。実施例 C 1 3 の合金は、上述の高温溶解・急冷法により作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用された各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

【0152】

実施例 C 1 4 の合金は、上述の高温溶解・急冷法により作製し、さらに、アニール熱処理ステップを、作製方法に追加した。

具体的には、この方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用された各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 で 8 時間、さらにニールされた。

【0153】

実施例 C 2 0 の M I は、La が約 64%、Ce が約 25%、Pr が約 3% を占め、Nd が約 8% のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0154】

試験電極を作製する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。

【0155】

実施例 C 1 ~ C 2 2 の $\text{RE}_x \text{Y}_y \text{Ni}_{z-a-b} \text{Mn}_a \text{Al}_b$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を、以下の表 3 に示す。

【0156】

10

20

30

40

【表 4】

表 3 $RE_x Y_y Ni_{z-a-b} Mn_a Al_b$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	C_{max} (mAh·g ⁻¹)	S_{100} (%)	HRD ₃₅₀ (%)	LTD ₂₄₃ (%)	SD ₇₂
C1	LaY ₂ Ni _{7.7} Mn _{0.5} Al _{0.3}	2	345	92	89	80	81
C2	LaY ₂ Ni _{8.2} Mn _{0.5} Al _{0.3}	2	362	93	91	81	83
C3	LaY ₂ Ni _{8.5} Mn _{0.5} Al _{0.3}	3	369	95	93	82	80
C4	LaY ₂ Ni _{8.5} Mn _{0.5}	2	367	93	93	80	78
C5	LaY ₂ Ni ₈ Mn	1	357	91	90	80	82
C6	La _{0.5} Y _{2.5} Ni ₈ Mn	3	351	97	93	85	80
C7	La _{2.0} YNi ₈ Mn	2	359	95	89	82	82
C8	La _{2.5} Y _{0.5} Ni ₈ Mn	1	354	91	87	79	85
C9	LaY ₂ Ni ₈ Al	3	342	98	87	81	85
C10	LaY ₂ Ni _{8.5} Al _{0.5}	3	339	98	91	81	83
C11	LaY ₂ Ni _{7.7} MnAl _{0.2}	1	342	93	90	83	83
C12	LaY ₂ Ni _{7.5} MnAl _{0.5}	2	332	96	87	81	85
C13	LaY ₂ Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	2	352	90	89	80	80
C14	LaY ₂ Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	362	91	92	83	82
C15	LaY _{1.5} Ce _{0.5} Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	345	93	88	82	85
C16	LaY _{1.5} Sm _{0.5} Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	335	95	92	80	86
C17	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	357	92	90	80	82
C18	La _{0.8} Ce _{0.2} Y _{1.5} Sm _{0.5} Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	351	97	86	82	86
C19	La _{0.8} Ce _{0.2} Y _{1.5} Nd _{0.5} Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	348	98	87	82	87
C20	MLY ₂ Ni ₈ Mn _{0.5} Al _{0.5}	3	352	96	90	81	83
C21	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni ₇ Mn _{1.5} Al _{0.5}	3	343	90	87	83	82
C22	La _{0.8} Ce _{0.2} Y ₂ Ni _{6.5} Mn ₂ Al _{0.5}	3	337	92	89	85	86

【0157】

表 3 によれば、実施例 C 1 3 の $LaY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}$ 合金と比較して、実施例 C 1 4 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

【0158】

$LaY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}$ 合金（実施例 C 1 3）のミクロ組織が、X 線回折装置によって分析された。図 3—1 は、X 線回折装置による XRD パターンを示す。図 3—1 に示すように、合金は、 $MnNi_8Y_3$ 相、 $Al_{0.20}LaNi_{2.80}$ 相または $LaMn_{0.17}Ni_{2.83}$ 相などを含む。また、合金は YNi_3 相または $LaNi_3$ 相などを含む。

【0159】

図 3—2 は、実施例 C 1 3 の元の XRD データによる水素吸蔵合金の再描画 XRD パターンを示す。図示するように、合金は、 LaY_2Ni_9 相または Ni_7Y_2 相を含む。

【0160】

実施例 D 1 ~ D 3 8

実施例 D 1 ~ D 3 8 の $RE_xY_yNi_{z-a-b}Mn_aAl_bM_c$ 水素吸蔵合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

【0161】

10

20

30

40

50

実施例 D 7 および D 8 の合金ならびに実施例 D 2 8 および D 2 9 の合金は、同じ原料から作製した。実施例 D 7 および D 2 8 の合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

【0162】

実施例 D 8 および D 2 9 の合金は高温溶解・急冷法を適用することにより作製し、さらに、アニール熱処理ステップを、作製方法に追加した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 で 8 時間、さらにアニールされた。

【0163】

実施例 D 3 7 の M1 は、La が約 64%、Ce が約 25%、Pr が約 3%、Nd が約 8% のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0164】

試験電極を作製する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。

【0165】

実施例 D 1 ~ D 3 8 の $RE_x Y_y Ni_z - a - b Mn_a Al_b M_c$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を、以下の表に表す。

【0166】

10

20

30

【表 5】

表 4 $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_{z-a-b-c}\text{Mn}_a\text{Al}_b\text{M}_c$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	$C_{\max}$ (mAh·g ⁻¹)	S_{100} (%)	HRD_{350} (%)	LTD_{243} (%)	SD_{72}
D1	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	3	352	95	93	81	83
D2	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}\text{Fe}$	2	346	94	93	82	81
D3	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}\text{Co}$	2	368	92	90	81	83
D4	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}\text{Sn}$	2	356	93	92	80	80
D5	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}(\text{VFe})$	1	347	95	87	82	81
D6	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{6.5}\text{MnAl}_{0.5}\text{W}$	3	352	93	90	78	80
D7	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	3	371	90	88	81	80
D8	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	2	376	92	91	83	82
D9	$\text{La}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	3	362	96	93	84	80
D10	$\text{La}_2\text{YNi}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	2	367	90	87	80	82
D11	$\text{La}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	1	360	87	85	77	83
D12	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAlCu}$	3	355	95	83	82	85
D13	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAlCu}_{0.1}$	3	361	92	82	79	87
D14	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Fe}$	2	363	93	90	81	81
D15	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Co}$	2	378	90	92	83	82
D16	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Sn}$	2	362	95	92	82	79
D17	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}(\text{VFe})$	1	357	93	90	82	81
D18	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{W}$	3	352	97	91	83	80
D19	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	3	365	91	90	81	82
D20	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{Fe}$	2	353	94	91	80	79
D21	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{Co}$	2	369	95	90	81	80
D22	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{Sn}$	2	356	96	92	78	82
D23	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}(\text{VFe})$	1	347	93	90	82	81
D24	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{W}$	3	342	98	91	84	83
D25	$\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{MnAl}_{0.5}\text{CoCu}$	3	352	95	93	85	83
D26	$\text{LaY}_2\text{Ni}_5\text{MnAl}_{0.5}\text{CuSn}$	2	349	96	91	82	81
D27	$\text{LaY}_2\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{CoCuSn}_{0.5}$	2	354	95	90	78	80
D28	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$	2	372	90	89	81	79
D29	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$	3	377	92	91	84	82
D30	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.9}\text{MnAl}_{0.5}(\text{VFe})$	1	352	93	91	82	81
D31	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{W}$	3	339	98	91	85	83
D32	$\text{LaY}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Cu}$	3	363	92	89	83	82
D33	$\text{LaY}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Co}$	3	353	95	90	85	83
D34	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{1.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Fe}$	3	356	93	90	82	80
D35	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Sn}$	3	334	97	90	85	83
D36	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_8\text{MnAl}_{0.5}\text{Sn}$	3	331	97	91	84	84
D37	$\text{MlY}_2\text{Ni}_{7.7}\text{MnAl}_{0.3}\text{CoCu}_{0.5}$	3	355	92	90	83	82
D38	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}$	2	363	92	88	81	80

表 4 によれば、それぞれ実施例 D 7 および D 2 8 の合金と比較して、実施例 D 8 および D 2 9 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

【0168】

$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$ 合金（実施例 D 2 8）のミクロ組織が、X 線回折装置によって分析された。図 4—1 は、X 線回折装置による XRD パターンを示す。図 4—1 に示すように、合金は、主に La_2Ni_7 相を含む。

【0169】

図 4—2 は、実施例 D 2 8 の元の XRD データによる水素吸蔵合金 $\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$ の再描画 XRD パターンを示す。図に示すように、合金は、 Y_2Ni_7 相、 La_2Ni_7 相または Ni_5Y 相を含む。

10

【0170】

図 4—3 は、シーベルト方法を適用することによって 313 K で測定される $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}$ 合金（実施例 D 3 8）の圧力—組成—温度曲線（P—c—T 曲線）である。図 4—3 に示すように、合金の最大水素吸蔵容量は 1.28 重量 % に達し、水素脱着プラトー圧は約 0.03 MPa である。A32513142001 曲線は合金の水素吸収曲線を示し、D32513142001 曲線は合金の水素脱着曲線を示す。

【0171】

実施例 E 1 ~ E 3 4

20

実施例 E 1 ~ E 3 4 の $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_z - a - b - c\text{Mn}_a\text{Al}_b\text{M}_c\text{Zr}_A\text{Ti}_B$ 水素吸蔵合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

【0172】

実施例 E 1 4 および実施例 E 1 5 の合金は、同じ原料から作製した。実施例 E 1 4 の合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

30

3.0 MPa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

【0173】

実施例 E 1 5 の合金は、高温溶解・急冷法を適用することにより作製し、さらにアニール熱処理ステップを作製方法に追加した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

40

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 MPa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 で 8 時間、さらにアニールされた。

50

【 0 1 7 4 】

実施例 E 2 8 の M 1 は、L a が約 6 4 %、C e が約 2 5 %、P r が約 3 %、N d が約 8 % のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【 0 1 7 5 】

試験電極を作製する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。

【 0 1 7 6 】

実施例 E 1 ~ E 3 4 の $RE_x Y_y Ni_{z-a-b-c} Mn_a Al_b M_c Zr_A Ti_B$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を、以下の表に示す。

【 0 1 7 7 】

【表 6】

表 5 $RE_xY_yNi_{z-a-b-c}Mn_aAl_bM_cZr_ATi_B$ 水素吸蔵合金
およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	$C_{max} \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{100} \text{ (%)}$	HRD ₃₅₀ (%)	LTD ₂₄₃ (%)	SD ₇₂
E1	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	386	96	92	79	82
E2	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	389	94	92	82	83
E3	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}$	2	382	93	91	80	81
E4	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	387	91	90	82	79
E5	$\text{La}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	373	95	93	84	82
E6	$\text{La}_2\text{YNi}_{10}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	379	92	91	81	80
E7	$\text{La}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	1	381	89	87	78	81
E8	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{MnZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	1	373	92	90	83	81
E9	$\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{Mn}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	365	91	87	79	83
E10	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.5}\text{Mn}_2\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	359	89	85	75	84
E11	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{10}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	352	96	90	79	82
E12	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.2}\text{MnAl}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	1	360	92	89	81	80
E13	$\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{MnAl}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	354	94	89	82	83
E14	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	367	92	90	79	80
E15	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	375	93	92	83	83
E16	$\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{Mn}_{0.5}\text{AlZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	3	366	97	90	80	85
E17	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$	2	378	91	93	80	77
E18	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$	3	371	93	91	79	80
E19	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{8.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{CoZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$	3	362	95	88	76	82
E20	$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{7.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_2\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$	4	351	98	85	72	85
E21	$\text{LaY}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	3	363	95	90	82	85
E22	$\text{LaY}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_9\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}$	5	342	98	87	80	86
E23	$\text{LaY}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$	3	349	93	91	80	82
E24	$\text{LaY}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}$	4	337	97	89	81	85
E25	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{2.2}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}$	3	370	95	91	82	81
E26	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}$	3	362	95	88	78	79
E27	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}$	3	359	96	90	80	81
E28	$\text{MlY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}$	3	357	93	91	80	81
E29	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}$	3	374	92	92	81	82
E30	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	2	369	95	91	83	82
E31	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}$	2	387	93	90	83	81
E32	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$	2	366	93	92	82	80
E33	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}(\text{VFe})_{0.5}\text{Zr}_{0.3}$	2	361	95	91	80	81
E34	$\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{W}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}$	3	355	96	90	82	80

【0178】

表 5 によれば、実施例 E 1 4 の $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$ 合金と比較して、実施例 E 1 5 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した

10

20

30

40

50

。

【0179】

$\text{La}_{1.2}\text{Y}_{1.8}\text{Ni}_{9.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ 合金（実施例E18）のミクロ組織が、X線回折装置によって分析された。図5—1は、X線回折装置によるXRDパターンを示す。図5—1に示すように、合金は、 La_2Ni_7 相、 LaY_2Ni_9 相、 Y_2Ni_7 相、 Ni_5La 相または LaNi_5 相などを含む。また、合金は Ce_2Ni_7 または Y_2Ni_7 相を含む。

【0180】

図5—2は、実施例E18の元のXRDデータによる水素吸蔵合金の再描画XRDパターンを示す。図に示すように、合金は、 Y_2Ni_7 相、 La_2Ni_7 相、 Ni_5Y 相を含む。

10

【0181】

実施例F1～F35

実施例F1～B35の $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_z-\text{a}-\text{b}-\text{c}\text{Mn}_a\text{Al}_b\text{M}_c\text{Zr}_A\text{Ti}_B$ 水素吸蔵合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

【0182】

実施例F12および実施例F13の合金は、同じ原料から作製した。実施例F12の合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

20

順次、原料を Al_2O_3 るつばに装入する。

3.0Paの圧力までるつばを真空引きし、その後、0.055MPaの圧力までるつばに不活性気体Arを充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約6分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4m/秒であった。銅ローラーは、25の冷却水で冷やされた。

【0183】

実施例F13の合金は、高温溶解・急冷法を適用することにより作製し、さらに、アニール熱処理ステップを、作製方法に追加した。

30

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0%よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 るつばに装入する。

3.0Paの圧力までるつばを真空引きし、その後、0.055MPaの圧力までるつばに不活性気体Arを充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約6分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4m/秒であった。銅ローラーは、25の冷却水で冷やされた。

40

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で750で8時間、さらにアニールされた。

【0184】

実施例F24のM1は、Laが約64%、Ceが約25%、Prが約3%、Ndが約8%のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0185】

試験電極を作製する方法は、実施例A1～A23と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例A1～A23のそれと同じであった。

【0186】

50

実施例 F 1 ~ F 3 5 の $RE_x Y_y Ni_{z-a-b-c} Mn_a Al_b M_c Zr_A Ti_B$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を、以下の表 6 に示す。

【 0 1 8 7 】

【 表 7 】

表 6 $RE_x Y_y Ni_{z-a-b-c} Mn_a Al_b M_c Zr_A Ti_B$ 水素吸蔵合金
およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	$C_{max} \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	S_{100} (%)	HRD_{350} (%)	LTD_{243} (%)	SD_{72}
F1	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	377	95	92	83	80
F2	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	387	93	90	82	81
F3	$LaY_2Ni_{11.7}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	2	371	95	91	80	85
F4	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.8}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	380	94	92	82	82
F5	$La_{0.5}Y_{2.5}Ni_{10.6}Mn_{0.8}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	374	96	93	85	77
F6	$La_2YNi_{10.6}Mn_{0.8}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	383	89	90	81	83
F7	$La_{2.5}Y_{0.5}Ni_{10.6}Mn_{0.8}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	1	377	88	87	78	85
F8	$LaY_2Ni_{9.9}Mn_{1.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	1	375	93	91	85	82
F9	$LaY_2Ni_{10.6}Al_{0.8}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	353	98	92	85	83
F10	$LaY_2Ni_{9.4}Mn_{1.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	1	369	95	91	83	83
F11	$LaY_2Ni_{10.1}MnAl_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	388	93	89	85	82
F12	$LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	385	92	91	83	82
F13	$LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	387	93	93	85	83
F14	$LaY_2Ni_{8.9}Mn_2Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	375	92	90	82	85
F15	$LaY_2Ni_{8.4}Mn_{2.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	371	91	88	81	86
F16	$LaY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}ZrTi_{0.3}$	4	357	98	92	86	87
F17	$LaY_{1.5}Ce_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.5}$	3	380	95	90	83	82
F18	$LaY_{1.5}Sm_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Ti_{0.5}$	3	365	94	90	82	81
F19	$LaY_{1.5}Sm_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Ti$	4	357	96	91	83	79
F20	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	378	92	90	85	83
F21	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_{9.4}MnAlZr_{0.3}Ti_{0.2}$	4	361	97	83	80	85
F22	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Sm_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.2}$	3	357	96	89	84	80
F23	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Nd_{0.5}Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Zr_{0.2}$	3	358	96	90	85	82
F24	$MlY_2Ni_{9.9}MnAl_{0.5}Ti_{0.2}$	3	363	96	91	82	82
F25	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Cu_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	370	93	90	82	80
F26	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Fe_{0.5}Zr_{0.5}$	2	358	96	90	83	81
F27	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{0.1}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	1	377	92	93	84	78
F28	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	2	374	95	91	82	80
F29	$LaY_2Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.2}CoZr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	362	96	88	79	82
F30	$LaY_2Ni_{8.7}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_2Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	4	351	97	85	75	83
F31	$LaY_2Ni_{8.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{2.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	4	342	98	81	71	85
F32	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Sn_{0.5}Ti_{0.3}$	2	361	95	90	81	79
F33	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}(VFe)_{0.5}Zr_{0.3}$	1	356	95	91	83	82
F34	$LaY_2Ni_{10.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}W_{0.5}Zr_{0.3}$	3	350	98	92	84	83
F35	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.1}$	1	377	93	93	85	83

【 0 1 8 8 】

表 6 によれば、実施例 F 1 2 の $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.9}\text{MnAl}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}$ 合金と比較して、実施例 F 1 3 のアニール熱処理された合金電極は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

【0189】

$\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{0.1}$ 合金（実施例 F 3 5）のミクロ組織が、X 線回折装置によって分析された。図 6—1 は、X 線回折装置による XRD パターンを示す。図 6—1 に示すように、合金は、 Y_2Ni_7 相、 La_2Ni_7 相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相または LaNi_5 相を含む。

【0190】

実施例 G 1 ~ G 3 4

実施例 G 1 ~ G 3 4 の $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_{z-a-b-c}\text{Mn}_a\text{Al}_b\text{M}_c\text{Zr}_A\text{Ti}_B$ 水素吸蔵合金は、高温溶解・急冷法により作製した。

【0191】

実施例 G 1 5 および実施例 G 1 6 の合金は、同じ原料から作製した。実施例 G 1 5 の合金は、上述の高温溶解・急冷法により作製した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、約 6 分の溶解された原料の温度を保って、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

【0192】

実施例 G 1 6 の合金は、高温溶解・急冷法により作製し、さらにアニール熱処理ステップを作製方法に追加した。

具体的には、方法には以下のステップが含まれる。

各原料を正確に秤量することによって化学式の化学量論的比率を満たしている成分を提供する（燃焼損失の高い原料を適正量増加させた）。ここで、原料として使用される各元素金属または中間合金の純度は、99.0% よりも大きい。

順次、原料を Al_2O_3 のつばに装入する。

3.0 Pa の圧力までをつばを真空引きし、その後、0.055 MPa の圧力までをつばに不活性気体 Ar を充填する。

原料を溶解して、溶解した原料の温度を約 6 分間保持し、その後急冷する。急冷に使用する銅ローラーの線速度は、3.4 m / 秒であった。銅ローラーは、25 の冷却水で冷やされた。

急速に凝固させられた合金板は、真空または不活性ガス雰囲気下で 750 で 8 時間、さらにアニールされた。

【0193】

実施例 G 2 5 の M1 は、La は約 64%、Ce が約 25%、Pr が約 3%、Nd が約 8% のランタンリッチミッシュメタルを示す。

【0194】

試験電極を作製する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。電気化学性能を試験する方法は、実施例 A 1 ~ A 2 3 と同じであった。

【0195】

実施例 G 1 ~ G 3 4 の $\text{RE}_x\text{Y}_y\text{Ni}_{z-a-b-c}\text{Mn}_a\text{Al}_b\text{M}_c\text{Zr}_A\text{Ti}_B$ 水素吸蔵合金およびその電気化学性能を、以下の表に示す。

【0196】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 7 $RE_x Y_y Ni_{z-a-b-c} Mn_a Al_b M_c Zr_A Ti_B$ 水素吸蔵合金
およびその電気化学性能

実施例	水素吸蔵合金	電気化学性能					
		N	$C_{max} \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	S_{100} (%)	HRD_{350} (%)	LTD_{243} (%)	SD_{72}
G1	$LaY_2Ni_{7.7}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	353	96	91	80	80
G2	$LaY_2Ni_{8.2}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	367	93	90	79	81
G3	$LaY_2Ni_{8.5}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	375	92	91	77	80
G4	$La_{0.5}Y_{2.5}Ni_{8.5}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	4	351	97	94	81	76
G5	$La_2YNi_{8.5}Mn_{0.5}Al_{0.3}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	2	363	93	89	75	79
G6	$LaY_2Ni_{8.9}Mn_{0.5}Zr_{0.1}Ti_{0.3}$	1	374	90	92	81	77
G7	$LaY_2Ni_{8.5}Mn_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	372	93	92	78	79
G8	$LaY_2Ni_8Mn_{0.5}ZrTi_{0.3}$	3	365	97	87	73	81
G9	$LaY_2Ni_8MnZr_{0.5}Ti_{0.3}$	1	363	91	90	77	80
G10	$LaY_2Ni_{7.5}Mn_{1.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	359	90	87	74	83
G11	$LaY_2Ni_7Mn_2Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	350	93	85	71	85
G12	$LaY_2Ni_{8.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.1}$	3	343	98	92	80	83
G13	$LaY_2Ni_{7.7}MnAl_{0.3}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	1	352	92	89	78	81
G14	$LaY_2Ni_{7.5}MnAl_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	340	97	90	81	82
G15	$LaY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	2	359	91	89	79	82
G16	$LaY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$	3	370	92	91	80	82
G17	$LaY_2Ni_{7.5}Mn_{0.5}AlZr_{0.5}Ti_{0.3}$	4	352	96	88	75	84
G18	$LaY_2Ni_{8.3}Mn_{0.5}Al_{0.2}Zr_{0.1}$	3	367	93	90	79	80
G19	$LaY_{1.5}Ce_{0.5}Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}$	3	351	94	89	77	80
G20	$LaY_{1.5}Sm_{0.5}Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}$	2	357	93	91	76	83
G21	$LaY_{1.5}Sm_{0.5}Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Ti$	3	348	96	93	80	82
G22	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	368	92	91	79	80
G23	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Sm_{0.5}Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.2}$	3	355	95	88	80	79
G24	$La_{0.8}Ce_{0.2}Y_{1.5}Nd_{0.5}Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.2}$	3	352	96	90	81	80
G25	$MlY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Ti_{0.2}$	3	359	96	91	78	80
G26	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}Cu_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	363	93	94	82	81
G27	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}Fe_{0.5}Zr_{0.5}$	2	352	93	92	83	81
G28	$LaY_2Ni_{8.2}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{0.1}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	2	375	90	89	84	80
G29	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_{0.5}Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	2	373	93	91	81	82
G30	$LaY_2Ni_{7.3}Mn_{0.5}Al_{0.2}CoZr_{0.3}Ti_{0.2}$	3	361	96	87	77	83
G31	$LaY_2Ni_{6.3}Mn_{0.5}Al_{0.2}Co_2Zr_{0.3}Ti_{0.2}$	4	348	98	82	73	85
G32	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}Sn_{0.5}Ti_{0.3}$	2	359	94	92	80	79
G33	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}(VFe)_{0.5}Zr_{0.3}$	1	352	96	89	82	80
G34	$LaY_2Ni_{7.8}Mn_{0.5}Al_{0.2}W_{0.5}Zr_{0.3}$	3	355	95	91	82	81

【0197】

表 7 によれば、実施例 G 1 5 の $LaY_2Ni_8Mn_{0.5}Al_{0.5}Zr_{0.5}Ti_{0.3}$ 合金と比較して、実施例 G 1 6) のアニール熱処理された合金電極合金は、電気化学容量が増加し、自己放電性能のみならずサイクル寿命、放電容量、低温放電特性が改善した。

10

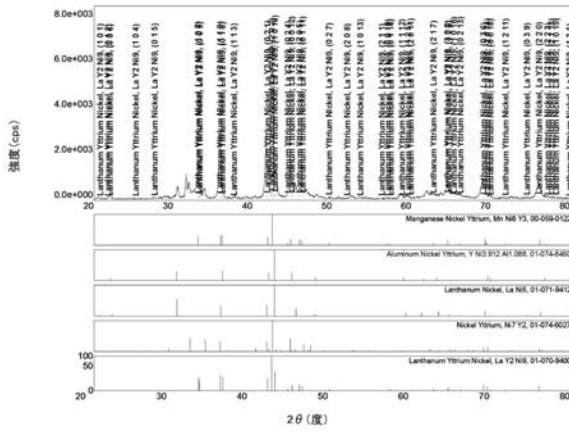
20

30

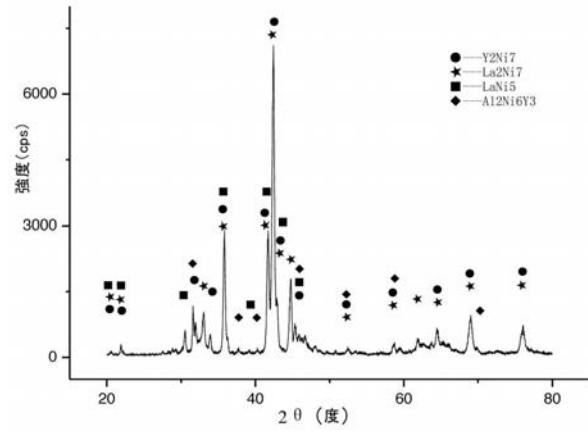
40

50

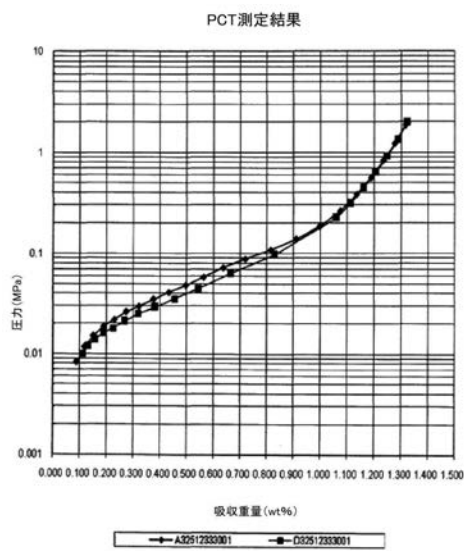
【 図 2 - 1 】



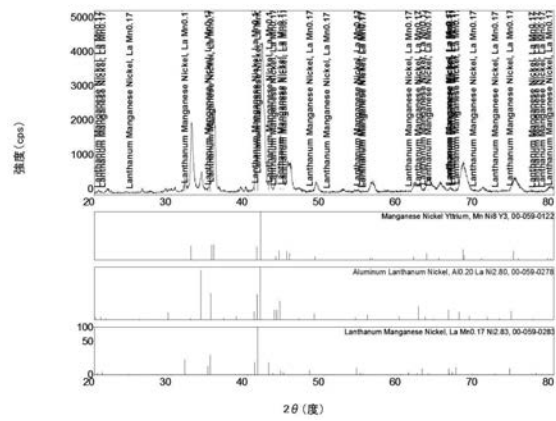
【 図 2 - 2 】



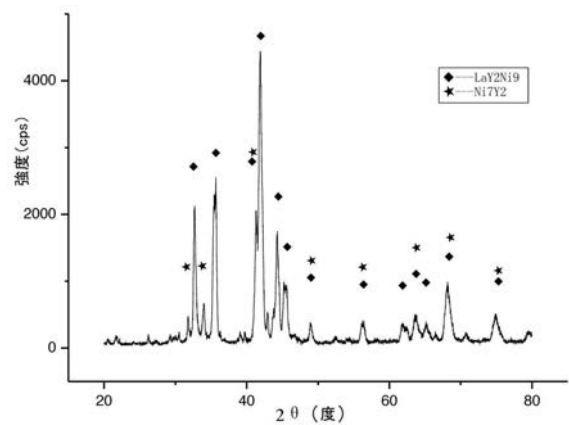
【 図 2 - 3 】



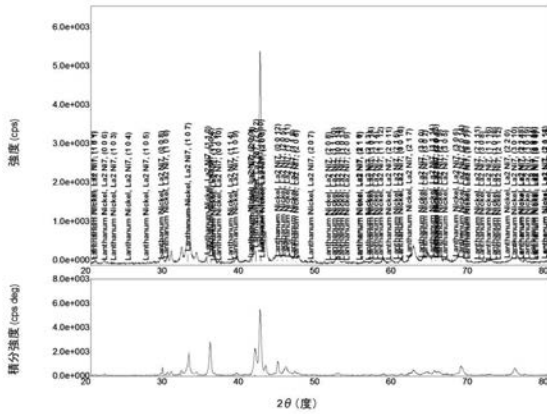
【 図 3 - 1 】



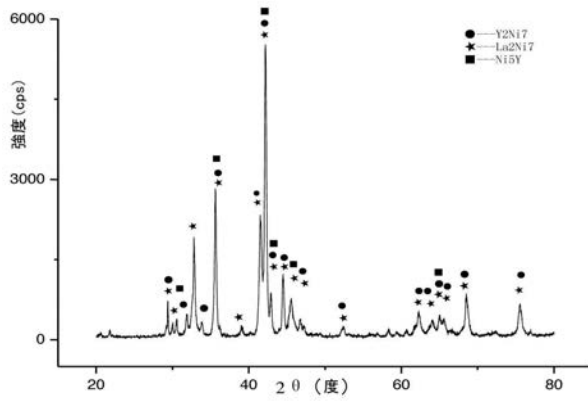
【 図 3 - 2 】



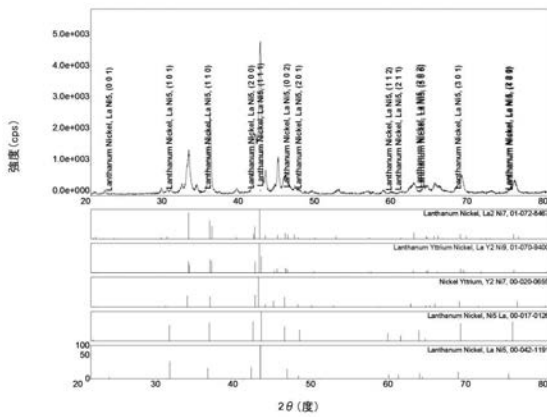
【図 4 - 1】



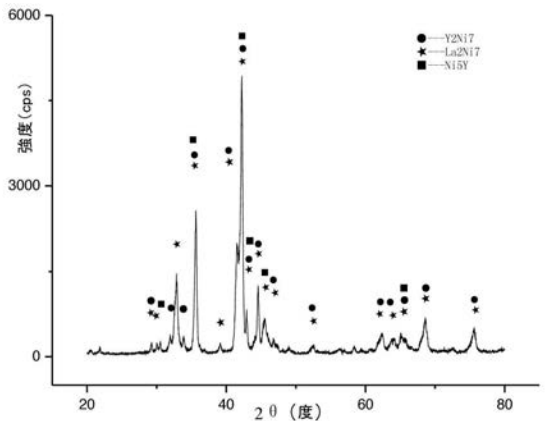
【図 4 - 2】



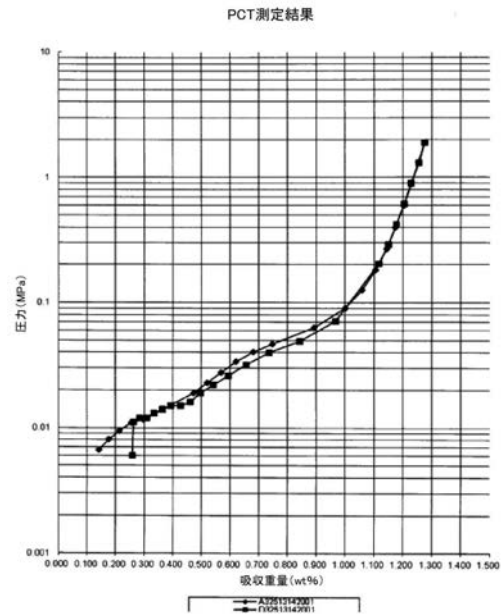
【図 5 - 1】



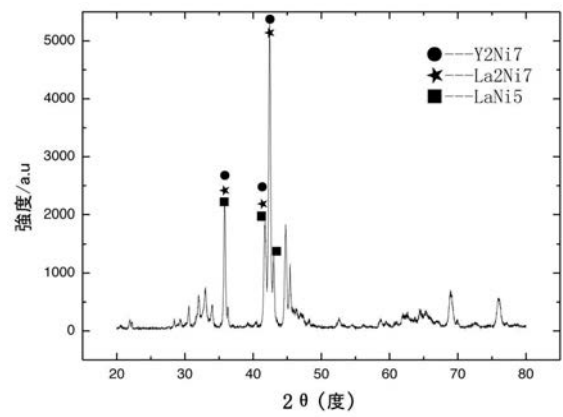
【図 5 - 2】



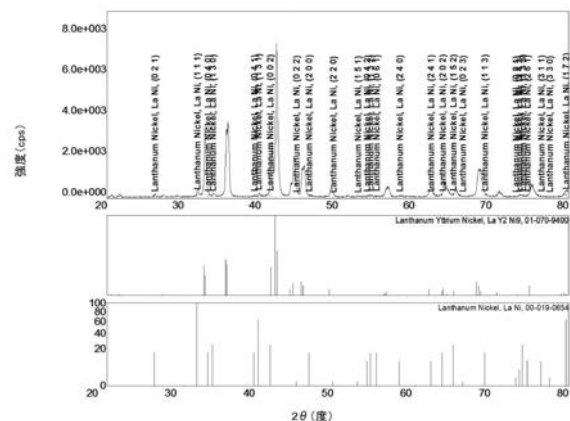
【図 4 - 3】



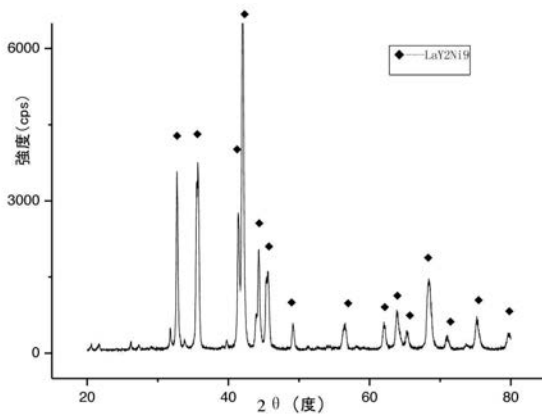
【図 6 - 1】



【図 7 - 1】



【図 7 - 2】



【手続補正書】

【提出日】平成29年5月1日(2017.5.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

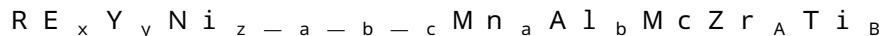
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類系水素吸蔵合金であって、該希土類系水素吸蔵合金は、一般式 (I)



によって表され、ここでREは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選択される1または2以上の元素を示し、Mは、Cu、Fe、Co、Sn、V、Wから選択される1または2以上の元素を示し、 $x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、および $x + y = 3$ 、 $1.3 \leq z \leq 7.6$ 、 $a + b > 0$ 、 $5 \leq c \leq 0.4$ 、 $A + B = 0$ である、希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 2】

$x > 0$ 、 $y = 0.5$ 、 $x + y = 3$ 、 $1.2 \leq z \leq 8.5$ 、 $5 \leq c \leq 0.3$ 、 $a + b > 0$ 、 $5 \leq c \leq 0.2$ 、 $A + B = 0$ である請求項 1 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 3】

$c = 0$ 、 $A = B = 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 4】

$1.2 \leq z \leq 1.1$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 5】

$1.1 > z \geq 9.5$ 、 $4 \leq c \leq 0.5$ 、 $a + b > 0$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 6】

$9.5 > z$ 、 8.5 、 3.5 、 $a + b > 0$ である請求項 3 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 7】

$A = B = 0$ 、 $c > 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 8】

3.5 、 $a + b = 0$ 、 3.0 、 $c > 0$ である請求項 7 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 9】

2.5 、 $A + B > 0$ である請求項 2 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 10】

12.5 、 $z = 11.4$ 、 $a + b > 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 11】

$11 > z$ 、 9.5 、 3.5 、 $a + b > 0$ 、 3 、 $c = 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 12】

$9.5 > z$ 、 8.5 、 3 、 $a + b > 0$ 、 2.5 、 $c = 0$ である請求項 9 に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 13】

以下の i) ~ iv) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) $2.0 < x < 0.5$

ii) $3.0 < a < 0.5$

iii) $1.5 < b < 0.3$

iv) $z = 11.4$

【請求項 14】

以下の i) ~ iv) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) $2.0 < x < 0.5$

ii) $2.5 < a < 0.5$

iii) $1.0 < b < 0.2$

iv) $z = 10.5$

【請求項 15】

以下の i) ~ iv) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) $2.0 < x < 0.5$

ii) $2.0 < a < 0.5$

iii) $1.0 < b < 0.2$

iv) $z = 9$

【請求項 16】

以下の i) ~ v) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 7 から請求項 12 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) $2.0 < x < 0.5$

ii) $2.0 < a < 0.5$

iii) $1.0 < b < 0.3$

iv) $11.4 < z < 9$

v) $2.5 < c < 0.1$

【請求項 17】

以下の i) ~ vii) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、お

よび請求項 9 から請求項 12 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) 2 x 0.5
 ii) 2.5 a 0.5
 iii) 1.0 b 0.2
 iv) z = 11.4
 v) 2.5 c 0.1
 vi) 1.0 A 0.1
 vii) 1.0 B 0.1

【請求項 18】

以下の i) ~ vii) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 9 から請求項 12 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) 2.0 x 0.5
 ii) 2.0 a 0.5
 iii) 1.0 b 0.2
 iv) z = 10.5
 v) 2.0 c 0.1
 vi) 1.0 A 0.1
 vii) 1.0 B 0.1

【請求項 19】

以下の i) ~ vii) のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1、請求項 2、および請求項 9 から請求項 12 までのうちのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

i) 2.0 x 0.5
 ii) 2.0 a 0.5
 iii) 1.0 b 0.2
 iv) z = 9
 v) 2.0 c 0.1
 vi) 1.0 A 0.1
 vii) 1.0 B 0.1

【請求項 20】

i) 前記希土類系水素吸蔵合金は、313K で 1.2 ~ 1.5 重量%、好ましくは 1.3 ~ 1.5 重量%の最大水素吸蔵容量を有すること、

ii) Ni-MH 電池用の負電極として使用されると、前記希土類系水素吸蔵合金は、70 mA/g の電流密度で、最大放電容量 300 ~ 400 mAh/g、好ましくは 350 ~ 400 mAh/g、好ましくは 370 ~ 400 mAh/g、さらに好ましくは 380 ~ 400 mAh/g を有すること、

iii)、前記希土類系水素吸蔵合金は、充電および放電を 100 サイクル後、70 mA/g の電流密度で、85% 以上、好ましくは 90% 以上、更に好ましくは 95% 以上の容量保持を有すること

のうちの一つまたは 2 以上を特徴とする請求項 1 から請求項 19 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金。

【請求項 21】

請求項 1 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金の水素吸蔵媒体としての使用。

【請求項 22】

請求項 1 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金の二次電池の電極材料としての使用。

【請求項 23】

請求項 1 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金を備えた水素吸蔵媒体。

【請求項 24】

請求項 1 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金を備えた、二次電池の電極材料。

【請求項 25】

請求項 1 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載された希土類系水素吸蔵合金を備えた二次電池。

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2015/088274		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
C22C 19/03 (2006.01) i; H01M 4/38 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C 19/-; H01M 4/-				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: hydrogen storage, alloy, hydrogen storage alloy?, rare earth??, yttrium, illinium, nickel, manganese, aluminum, RE,Y,Ni, Mn, Al				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
PX	CN 104513925 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims 1-10	1-22		
PX	CN 104532095 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 22 April 2015 (22.04.2015), claims 1-10	1-22		
PX	CN 104513916 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims 1-10	1-22		
PY	CN 104513915 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims 1-10	1-22		
PX	CN 104532062 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 22 April 2015 (22.04.2015), claims 1-10	1-22		
PX	CN 104518204 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims 1-10	1-22		
PX	CN 104152749 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTH et al.), 19 November 2014 (19.11.2014), claims 1-10, and description, paragraph 19	1-22		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 20 November 2015 (20.11.2015)		Date of mailing of the international search report 04 December 2015 (04.12.2015)		
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer NIE, Xiaoxue Telephone No.: (86-10) 62085018		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/088274**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101170173 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS), 30 April 2008 (30.04.2008), the whole document	1-22
A	WO 02101855 A1 (SANTOKU CORP. et al.), 19 December 2002 (19.12.2002), the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/088274

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104513925 A	15 April 2015	None	
CN 104532095 A	22 April 2015	None	
CN 104513916 A	15 April 2015	None	
CN 104513915 A	15 April 2015	None	
CN 104532062 A	22 April 2015	None	
CN 104518204 A	15 April 2015	None	
CN 104152749 A	19 November 2014	None	
CN 101170173 A	30 April 2008	CN 100524908 C	05 August 2009
WO 02101855 A1	19 December 2002	CN 1515040 A	21 July 2004
		JP 5437544 B2	12 March 2014
		US 7160502 B2	09 January 2007
		EP 1418636 A1	12 May 2004
		US 2004217327 A1	04 November 2004
		TW 541753 B	11 July 2003
		JP 2002367608 A	20 December 2002
		CN 1263181 C	05 July 2006

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2015/088274																								
A. 主题的分类 C22C 19/03(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22C19/-; H01M4/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: 储氢, 贮氢, 合金, 稀土, 钇, 镍, 锰, 铝, hydrogen storage alloy?, rare earth? ?, yttrium, illinium, nickel, manganese, aluminum, RE, Y, Ni, Mn, Al																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104513925 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104532095 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104513916 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104513915 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104532062 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104518204 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104152749 A (包头稀土研究院 等) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 权利要求1-10, 说明书第19段</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 104513925 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104532095 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104513916 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104513915 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104532062 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104518204 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22	PX	CN 104152749 A (包头稀土研究院 等) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 权利要求1-10, 说明书第19段	1-22
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 104513925 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104532095 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104513916 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104513915 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104532062 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104518204 A (包头稀土研究院 等) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 权利要求1-10	1-22																								
PX	CN 104152749 A (包头稀土研究院 等) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 权利要求1-10, 说明书第19段	1-22																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2015年 11月 20日		国际检索报告邮寄日期 2015年 12月 4日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		受权官员 聂晓雪 电话号码 (86-10)62085018																								

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/088274

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101170173 A (北京有色金属研究总院) 2008年 4月 30日 (2008 - 04 - 30) 全文	1-22
A	WO 02101855 A1 (SANTOKU CORP等) 2002年 12月 19日 (2002 - 12 - 19) 全文	1-22

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/088274

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104513925	A	2015年 4月 15日	无	
CN	104532095	A	2015年 4月 22日	无	
CN	104513916	A	2015年 4月 15日	无	
CN	104513915	A	2015年 4月 15日	无	
CN	104532062	A	2015年 4月 22日	无	
CN	104518204	A	2015年 4月 15日	无	
CN	104152749	A	2014年 11月 19日	无	
CN	101170173	A	2008年 4月 30日	CN	100524908 C 2009年 8月 5日
WO	02101855	A1	2002年 12月 19日	CN	1515040 A 2004年 7月 21日
				JP	5437544 B2 2014年 3月 12日
				US	7160502 B2 2007年 1月 9日
				EP	1418636 A1 2004年 5月 12日
				US	2004217327 A1 2004年 11月 4日
				TW	541753 B 2003年 7月 11日
				JP	2002367608 A 2002年 12月 20日
				CN	1263181 C 2006年 7月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	C 2 2 F 1/00	6 8 1
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C

(31)優先権主張番号 201410427199.6
 (32)優先日 平成26年8月28日(2014.8.28)
 (33)優先権主張国 中国(CN)
 (31)優先権主張番号 201410429202.8
 (32)優先日 平成26年8月28日(2014.8.28)
 (33)優先権主張国 中国(CN)
 (31)優先権主張番号 201410427220.2
 (32)優先日 平成26年8月28日(2014.8.28)
 (33)優先権主張国 中国(CN)
 (31)優先権主張番号 201410427259.4
 (32)優先日 平成26年8月28日(2014.8.28)
 (33)優先権主張国 中国(CN)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(71)出願人 511123647
 ナショナル エンジニアリング リサーチ センター オブ レア アース メタラジー アンド
 ファンクション マテリアルズ
 中華人民共和国 0 1 4 0 3 0 インナー モンゴリア、バオトウ、シトゥ ディベロップメント
 ディストリクト、ホワンホー ストリート ナンバー 3 6

(71)出願人 517069103
 ティエンチン パオガン リサーチ インスティテュート オブ レア アース カンパニー、リ
 ミテッド
 中華人民共和国 3 0 0 3 0 0 ティエンチン、ドンリー ディストリクト、ホワミン インダス
 トリアル パーク、フアフエン ロード ナンバー 6、ブロック ビー、ビルディング 5

(74)代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所

(72)発明者 ヤン、ホイチョン
 中華人民共和国 0 1 4 0 3 0 ネイメンゲー、バオトウ シティ、シツウ ディベロップメント
 ディストリクト、フアンフー ストリート ナンバー 3 6

(72)発明者 ワン、リー
 中華人民共和国 0 1 4 0 3 0 ネイメンゲー、バオトウ シティ、シツウ ディベロップメント
 ディストリクト、フアンフー ストリート ナンバー 3 6

(72)発明者 ション、ウェイ
 中華人民共和国 0 1 4 0 3 0 ネイメンゲー、バオトウ シティ、シツウ ディベロップメント
 ディストリクト、フアンフー ストリート ナンバー 3 6

(72)発明者 リー、バオチェン

中華人民共和国 014030 ネイメンゲー、バオトウ シティ、シツウ ディベロップメント
ディストリクト、フアンフー ストリート ナンバー 36

(72)発明者 リー、ジン

中華人民共和国 014030 ネイメンゲー、バオトウ シティ、シツウ ディベロップメント
ディストリクト、フアンフー ストリート ナンバー 36

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA19 BA14 CB17 HA01 HA02 HA19