(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101238231 B
(45)授权公告日 2011.04.13

(21)申请号 200680029156.6
(22)申请日 2006.08.11
(30)优先权数据
233533/2005 2005.08.11 JP
233781/2005 2005.08.11 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.02.05
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2006/315945 2006.08.11
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/018292 JA 2007.02.15
(73)专利权人 株式会社杰士汤浅国际
地址 日本京都府
专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所
(72)发明人 金本学 挂谷忠司 黑葛原实 绵田正治 境哲男 尾崎哲也
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 陈海红
(51)Int.Cl.
C22C 19/00(2006.01)
C22F 1/00(2006.01)
C22F 1/02(2006.01)
C22F 1/10(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
审查员 吕哲

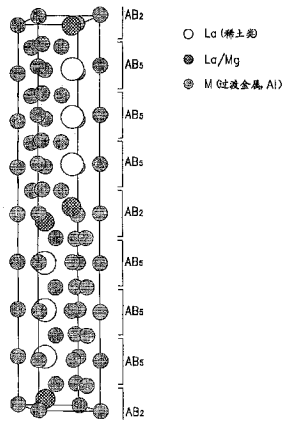
权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 7 页

(54)发明名称

储氢合金、储氢合金电极、二次电池和储氢合金的制造方法

(57)摘要

一种储氢合金，其特征在于，含有组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$表示的含有 Pr_5Co_{19}型晶体结构的相，其中A为选自包括Y(钇)在内的稀土类元素中的1种或2种以上的元素，B为Mg元素，C为选自Ni、Co、Mn和Al中的1种或2种以上的元素，w表示-0.1～0.8的范围的数；并且，合金整体的组成由通式：$R1_xR2_yR3_z$表示，其中，15.¨¨17.8，3.¨¨5.0，78.8≤z≤79.6，x+y+z＝100，R1为选自包括Y(钇)在内的稀土类元素中的1种或2种以上的元素，R2为Mg元素，R3为选自Ni、Co、Mn和Al中的1种或2种以上的元素，上述z中表示Mn+Al的值为0.5以上、表示Al的值为4.1以下。



CN 101238231 B

1. 一种储氢合金，其特征在于，包含组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，其中 A 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，B 为 Mg 元素，C 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，w 表示 -0.1 ～ 0.8 的范围的数；并且，合金整体的组成由通式：$R1_xR2_yR3_z$ 表示，其中，$15.8 \leq x \leq 17.8$，$3.4 \leq y \leq 5.0$，$78.8 \leq z \leq 79.6$，$x+y+z = 100$，R1 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的一种或两种以上的元素，R2 为 Mg 元素，R3 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的一种或两种以上的元素，上述 z 中表示 Mn+Al 的值为 0.5 以上、表示 Al 的值为 4.1 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，Mn 的组成比为 0.2 ～ 3.7。

3. 根据权利要求 2 所述的储氢合金，其特征在于，Mn 的组成比为 1.0 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，在上述通式：$R1_xR2_yR3_z$ 中，上述 x、y 和 z 为 $16.3 \leq x \leq 17.6$、$3.6 \leq y \leq 4.7$、$78.8 \leq z \leq 79.1$，上述 z 中表示 Mn+Al 的值为 1.6 以上、表示 Al 的值为 1.9 以下。

5. 根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，以 8 重量％以上的比例形成了上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

6. 根据权利要求 5 所述的储氢合金，其特征在于，以 26 重量％以上的比例形成了上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

7. 根据权利要求 5 所述的储氢合金，其特征在于，以 65 重量％以上的比例形成了上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

8. 根据权利要求 5 所述的储氢合金，其特征在于，以 79 重量％以上的比例形成了上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

9. 根据权利要求 1 所述的储氢合金，其特征在于，合金的一次粒子的尺寸为 10 ～ 100nm。

10. 一种储氢合金，其特征在于，包含组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，其中 A 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，B 为 Mg 元素，C 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，w 表示 -0.1 ～ 0.8 的范围的数；合金整体的组成由通式：$R1_aR2_bR3_cCu_d$ 表示，其中 R1 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的一种或两种以上的元素，R2 为 Mg，R3 为选自 Ni、Co、Mn、和 Al 中的一种或两种以上的元素，a、b、c 和 d 分别为满足 $15 \leq a \leq 19$、$2 \leq b \leq 7$、$70 \leq c \leq 80$、$1 \leq d \leq 7$、$a+b+c+d = 100$ 的数，并且进行熔融和退火以使 Cu 元素的含量成为 1 ～ 8 摩尔％，并以 15 重量％以上的比例形成了含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

11. 根据权利要求 10 所述的储氢合金，其特征在于，以 34 重量％以上的比例形成了上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

12. 一种储氢合金的制造方法，其特征在于，将熔融合金以 1000K/ 秒以上的冷却速度冷却，进而将所得到的合金在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ～ 1020℃的温度范围进行退火，从而制造出权利要求 1 ～ 8 的任一项所述的储氢合金。

13. 一种储氢合金的制造方法，其特征在于，将熔融合金以 1000K/ 秒以上的冷却速度冷却，进而将所得到的合金在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ～ 980℃的温度范围进行退火，从而制造出权利要求 10 ～ 11 的任一项所述的储氢合金。

14. 根据权利要求 13 所述的储氢合金的制造方法，其特征在于，上述退火时的温度范围为 920 ～ 970℃。

15. 一种储氢合金电极，其特征在于，将权利要求 1 ～ 11 的任一项所述的储氢合金用作为储氢介质。

16. 一种二次电池，其特征在于，具备权利要求 15 所述的储氢合金电极。

储氢合金、储氢合金电极、二次电池和储氢合金的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及储氢合金、储氢合金电极、二次电池以及储氢合金的制造方法。

背景技术

[0002] 储氢合金是能够安全且容易地储藏作为能源的氢的合金。 因此，作为新的能量转换以及储藏用材料非常地受到关注。

[0003] 作为功能性材料的储氢合金的应用领域，遍及氢的储藏和运输、热的储藏和运输、热能－机械能的转换、氢的分离和精制、氢同位素的分离、将氢作为活性物质的电池、合成化学中的触媒、温度传感器等等很广泛的范围。

[0004] 例如，将储氢合金用于负极材料的镍氢蓄电池，具有下述优点：(a) 为高容量；(b) 即使进行过充电或过放电电池也不容易劣化；(c) 可进行高速率充放电；(d) 对环境的不良影响小，清洁；等等。 因此，作为民用电池受到关注，另外，其应用和实用化正在蓬勃地进行。

[0005] 作为这样的储氢合金的一个应用例的镍氢蓄电池的电极材料，迄今为止具有 $CaCu_5$ 型晶体结构的 AB_5 型稀土类-Ni 系合金已经实用化。 但是，其放电容量在约 300mAh/g 时达到极限，进一步的高容量化较困难，这是现状。

[0006] 对此，近年来作为将 AB_5 系储氢合金具有的耐久性、和 AB_2 系储氢合金具有的高容量组合的新的储氢合金，各种的稀土类-Mg-Ni 系合金受到关注。 曾经报道通过将该合金用于电极，显示出高于 AB_5 型合金的放电容量。

[0007] 例如，下述专利文献 1 公开了使用具有 $PuNi_3$ 型晶体结构的 $LaCaMgNi_9$ 合金的电极。

[0008] 专利文献 1：日本国专利第 3015885 号公报

[0009] 可是，该专利文献 1 所述的合金，虽然储氢量多，但存在氢的释放速度缓慢（即速率特性差）的问题。

[0010] 另外，专利文献 2 除了记载含有以 La_5Ni_{19} 表示的金属间化合物相的储氢合金以外，还记载了含有以 $(La-M)_5Ni_{19}$ (M 为 Ca、Mg) 表示的金属间化合物相的储氢合金。 该专利文献 2 所述的储氢合金，是将不同的 2 种以上的储氢合金作为材料，采用机械合金化来制造的。

[0011] 专利文献 2：日本国专利第 3397981 号公报

[0012] 此外，下述专利文献 3 ～ 5 曾经公开了，使用具有 $CeNi_3$ 型、Gd_2Co_7 型、Ce_2Ni_7 型或 $PuNi_3$ 型等的晶体结构的稀土类-Mg-Ni 系合金的电极保持高的储氢容量，并且显示良好的释放氢特性。

[0013] 专利文献 3：日本国特开平 11-323469 号公报

[0014] 专利文献 4：日本国特开 2002-273346 号公报

[0015] 专利文献 5：日本国特开 2002-105563 号公报

[0016] 另外，下述专利文献 6 曾经公开了，关于具有 Ce_5Co_{19} 型晶体结构的合金，与具

有 $CaCu_5$ 型晶体结构的稀土类 -Ni 合金复合化而成的电极，在氢化反应速度这一点上优异。

[0017] 专利文献 6：日本国专利第 3490871 号公报

[0018] 另外，除了上述专利文献以外，作为以高容量为目标的储氢电极用的储氢合金，曾提出了下述各种合金：稀土类元素 -Mg-Ni 系的储氢合金、以稀土类元素 -Mg-Ni 系的元素作为主构成元素，除此以外以 Cu、Co、Mn、Al 等元素作为构成元素而含有的储氢合金（例如专利文献 7 ～ 10）。

[0019] 专利文献 7：日本国特开 2000-80429 号公报

[0020] 专利文献 8：日本国特开 2004-115870 号公报

[0021] 专利文献 9：日本国特开 2000-265229 号公报

[0022] 专利文献 10：日本国特开 2000-21439 号公报

发明内容

[0023] 然而，作为这些现有技术而知道的稀土类 -Mg-Ni 系合金，在用于储氢电极的场合，虽然与 AB_5 型稀土类系合金相比，在容易得到优异的放电容量这一点上优异，但是在反复进行充放电时，放电容量和放电速度容易下降，存在循环特性以及速率特性差的问题。

[0024] 另外，AB_5 型稀土类系合金，为了提高循环特性，需要使用高价的钴作为必需成分，在这种场合，存在制造成本昂贵的问题。

[0025] 鉴于这样的现有技术的问题，本发明的一个课题是提供高容量、且循环特性优异的储氢合金。另外，本发明的另一课题是提供高容量、且循环特性优异、而且廉价的储氢合金。

[0026] 本发明者们为了解决上述课题而反复进行潜心研究的结果发现，含有某种特定的晶体结构而构成的储氢合金，具有高容量且对充放电循环的耐久性优异，从而完成了本发明。

[0027] 即，本发明提供一种储氢合金，其特征在于，含有组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，其中 A 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，B 为 Mg 元素，C 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，w 表示 -0.1 ～ 0.8 的范围的数；并且，合金整体的组成由通式：$R1_xR_{2y}R_{3z}$ 表示，其中，$15.8 \le x \le 17.8$，$3.4 \le y \le 5.0$，$78.8 \le z \le 79.6$，$x+y+z = 100$，R1 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，R2 为 Mg 元素，R3 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，上述 z 中表示 Mn+Al 的值为 0.5 以上、表示 Al 的值为 4.1 以下。

[0028] 本发明的储氢合金，通过含有与上述专利文献所公开的内容完全不同的含有 Pr_5Co_{19} 晶体结构的相，从而具有高容量且对充放电循环的耐久性优异。

[0029] 再有，x、y、z 是表示元素数之比的，并不表示重量％。

[0030] 另外，所谓上述 Pr_5Co_{19} 型晶体结构，是属于 $P6_3/mmc$ 的空间群的六方晶系，是具有晶格常数的 c 轴长度 /a 轴长度之比为 6.2 ～ 6.6 的晶体结构的。

[0031] 另外，本发明提供储氢合金，其特征在于，在上述通式：$R1_xR2_yR3_z$ 中，x、y 以

及 z 为 $16.3 \leq x \leq 17.6$、$3.6 \leq y \leq 4.7$、$78.8 \leq z \leq 79.1$，上述 z 中的表示 Mn+Al 的值为 1.6 以上，表示 Al 的值为 1.9 以下。

[0032] 如果是这样的构成，则可以提高含有 Pr_5Co_{19} 晶体结构的相的生成比率，从而获得高容量、且对充放电循环的耐久性更优异的储氢合金。

[0033] 另外，本发明的储氢合金，优选存在 8 重量％以上的含有 Pr_5Co_{19} 晶体结构的相。

[0034] 如果是这样的构成，则成为更加高容量、且对充放电循环的耐久性更优异的储氢合金。

[0035] 另外，本发明提供一种储氢合金的制造方法，其特征在于，将熔融合金以 1000K/ 秒以上的冷却速度冷却，进而将所得到的合金在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ～ 1020℃的温度范围进行退火，从而制造出上述储氢合金。

[0036] 根据上述那样的制造方法，可以提高作为亚稳定相的含有 Pr_5Co_{19} 晶体结构的相的生成比率，能够得到高容量的储氢合金。

[0037] 此外，在此，所谓熔融合金，是指基于目标的储氢合金的组成，按规定量称量原料坯料（材料），使其加热熔融而形成的熔融合金。

[0038] 另外，本发明者们在制作含有上述那样的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的储氢合金过程中发现，通过在添加规定比例以上的 Cu 的状态下将合金熔融及退火，可促进含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的生成，从而完成了本发明。

[0039] 即，本发明提供储氢合金，其特征在于，进行熔融和退火以使 Cu 元素的含量成为 1 ～ 8 摩尔％，并以 15 重量％以上的比例形成了含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

[0040] 本发明的储氢合金，经熔融和退火进行制备并使得作为该合金的必需成分含有 1 ～ 8 摩尔％的 Cu 元素，由此在合金中以 15 重量％以上的比例形成 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，由此构成为具备高储氢容量和优异的循环特性的储氢合金。 另外，Cu 与 Co 相比，较便宜，因此具有这样优异特性的储氢合金可以较廉价地提供。

[0041] 本发明中，优选合金整体的组成由通式：$R1_aR2_bR3_cCu_d$ 表示，其中 R1 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，R2 为选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的 1 种或 2 种以上的元素，R3 为选自 Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr 和 Hf 中的 1 种或 2 种以上的元素，a、b、c 和 d 分别为满足 $15 \leq a \leq 19$、$2 \leq b \leq 7$、$70 \leq c \leq 80$、$1 \leq d \leq 7$、$a+b+c+d = 100$ 的数。

[0042] 在本发明的储氢合金中，优选上述 R2 是 Mg，上述 R3 是选自 Co、Mn、Al 及 Ni 之中的 1 种或 2 种以上的元素。

[0043] 另外，本发明提供一种储氢合金的制造方法，其特征在于，将熔融合金以 1000K/ 秒以上的冷却速度冷却，进而将得到的合金在加压状态的惰性气体气氛下在 860 ～ 980℃的温度范围进行退火，从而制造出上述储氢合金。 退火时的温度范围优选为 920 ～ 970℃。

[0044] 另外，本发明的储氢合金，合金的一次粒子尺寸优选为 10 ～ 100nm。

[0045] 一般地，储氢合金若微粉化（粒径极细小）则晶体结构容易破坏，结果耐久性下降，但如果为这样的构成，则储氢和释放氢时该合金的微粉化被抑制，耐久性更加优异。

[0046] 另外，本发明的储氢合金电极，是将上述那样的储氢合金作为储氢介质使用的，本发明的二次电池，是将该储氢合金电极作为负极使用的。

[0047] 发明效果

[0048] 如以上那样，本发明的储氢合金在用于储氢电极的场合，储氢容量为高容量，在反复进行充放电时也具有优异的耐久性。

[0049] 另外，本发明的二次电池，是将以具有上述那样的特性的储氢合金为储氢介质的储氢合金电极用于负极的电池，与以往的 AB_5 型稀土类系合金相比，具有高容量、且循环特性也优异。

附图说明

[0050] 图 1 是表示 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的结构模型的图。

[0051] 图 2 是表示二次粒子的透射式电子显微镜 (TEM) 照片的图。

[0052] 图 3 是表示热处理温度与 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的存在比例的关系的图。

[0053] 图 4 是表示热处理温度与容量保持率的关系的图。

[0054] 图 5 是表示热处理温度与 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的存在比例的关系的图。

[0055] 图 6 是表示热处理温度与容量保持率的关系的图。

[0056] 图 7 是表示热处理温度与 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的存在比例的关系的图。

[0057] 图 8 是表示热处理温度与容量保持率的关系的图。

[0058] 图 9 是表示热处理温度与 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的存在比例的关系的图。

[0059] 图 10 是表示热处理温度与容量保持率的关系的图。

具体实施方式

[0060] 本发明的储氢合金的第 1 实施形态，含有组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，其中 A 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，B 为 Mg 元素，C 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，w 表示 -0.1 ～ 0.8 的范围的数。

[0061] 通过含有组成由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，成为高容量、且对充放电循环的耐久性优异的储氢合金。 即，由通式：$A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ 表示的 Pr_5Co_{19} 型晶体结构，由 3 个 $CaCu_5$ 型晶体结构的 AB_5 单元和 1 个拉弗斯 (laves) 结构的 $A_{(1-w)}B_{(1+w)}C_4$ 单元的叠层结构构成，在 $A_{(1-w)}B_{(1+w)}C_4$ 单元中，通过以 $w = -0.1 \sim 0.8$ 的比例存在原子半径大的元素 A（稀土类元素）和原子半径小的元素 B(Mg)，单元之间的畸变减小，成为适合于可逆的储氢和释放氢的晶格体积。 可以认为，当 w 小于 -0.1 时，稀土类元素的比例增加，单元之间的畸变增大，晶格体积也增大，由此氢化物以稳定的状态存在，储藏的氢难以释放出；当 w 大于 0.8 时，Mg 的比例增加，晶格常数减小，难以储氢。

[0062] 上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的存在及其含量（重量％），例如可以通过对经粉碎的储氢合金粉末进行 X 射线衍射测定，对得到的 X 射线衍射图谱采用里德伯法 (Rietveld Method) 解析，从而进行评价。 更具体地，可根据实施例所述的方法进行测定。

[0063] 图 1 是表示含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的结构模型的图。根据 X 射线衍射测定和里德伯法结构解析，知道上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相是具备该图 1 所示的结构模型的相。

[0064] 以下示出上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的具体的晶体结构。

[0065] 作为结晶系属于六方晶，作为空间群属于 $P6_3/mmc$。

[0066] 另外，作为晶格参数，a 轴长＝ 4.980 ～ 5.080 Å、c 轴长＝ 30.88 ～ 33.53 Å。晶格常数的 c 轴长 /a 轴长之比为 6.20 ～ 6.60、V（体积）＝ 663.1 ～ 749.3 $Å^3$。

[0067] 另外，本发明的第 1 实施形态的储氢合金，合金整体的组成由通式：$R1_xR2_yR3_z$ 表示，其中，$15.8 \leq x \leq 17.8$，$3.4 \leq y \leq 5.0$，$78.8 \leq z \leq 79.6$，$x+y+z = 100$，R1 为选自包括 Y（钇）在内的稀土类元素中的 1 种或 2 种以上的元素，R2 为 Mg 元素，R3 为选自 Ni、Co、Mn 和 Al 中的 1 种或 2 种以上的元素，上述 z 中表示 Mn+Al 的值为 0.5 以上、表示 Al 的值为 4.1 以下。另外，优选合金整体的组成按以下表示：在上述通式 $R1_xR2_yR3_z$ 中，x、y 以及 z 为 $16.3 \leq x \leq 17.6$、$3.6 \leq y \leq 4.7$、$78.8 \leq z \leq 79.1$，上述 z 中的表示 Mn+Al 的值为 1.6 以上，表示 Al 的值为 1.9 以下。

[0068] 本发明的第 1 实施形态的储氢合金，作为 R1，为包括 Y（钇）在内的稀土类元素，即可以使用选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc 以及 Y 之中的 1 种或 2 种以上的元素，从氢解离平衡压力的观点考虑，特别优选 La、Ce、Pr 以及 Nd。

[0069] 另外，作为稀土类元素的混合物的混合稀土合金（Mm）廉价，因此可以优选使用。

[0070] 本发明的第 1 实施形态的储氢合金，作为 R2，可使用 Mg 元素。通过使用 Mg 元素，储氢容量和耐久性提高。

[0071] 本发明的第 1 实施形态的储氢合金，作为 R3，是至少包含 Mn 或 Al 的任一方的，上述 z 中表示 Mn+Al 的值（即 Mn+Al 相对于整体的组成比）为 0.5 以上，优选为 1.6 以上。

[0072] Mn+Al 的组成比为 0.5 以上时，含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的生成量增大。

[0073] 另外，Mn 的组成比，优选为 0.2 ～ 3.7，更优选为 1.0 ～ 3.7。

[0074] 如果 Mn 在上述范围内，则可以维持含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，并可以谋求高容量化。

[0075] 此外，作为 R3，优选含有 Ni，通过将 Ni 作为必需元素，能够使氢的贮存和释放特性良好。

[0076] 对于上述合金组成，如上述那样，Al 为 4.1 以下，优选为 1.9 以下。

[0077] 如果在上述组成范围内，则含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的生成量增大。Al 的组成比超过 4.1 时，含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的生成量显著地减少，氢的储藏量和耐久性降低。

[0078] 作为本发明的第 1 实施形态的储氢合金的具体组成，可以列举例如：$La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{69.2}Co_{6.0}Mn_{1.9}Al_{1.9}$、$La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$、$La_{17.0}Mg_{4.2}Ni_{77.0}Mn_{1.8}$、$La_{17.2}Mg_{4.0}Ni_{73.3}Co_{3.9}Mn_{1.6}$、$La_{12.8}Pr_{4.0}Mg_{3.6}Ni_{72.1}Co_{4.4}Mn_{3.1}$、$La_{13.4}Ce_{4.2}Mg_{3.6}Ni_{71.1}Co_{4.0}Mn_{3.7}$、$La_{13.9}Ce_{2.1}Nd_{0.8}Mg_{4.1}Ni_{72.2}Co_{4.0}Mn_{2.9}$、$La_{14.1}Ce_{2.0}Nd_{0.9}Mg_{4.1}Ni_{76.3}Mn_{2.6}$、$La_{17.6}Mg_{3.6}Ni_{76.4}Mn_{1.4}Al_{1.0}$、L

$a_{17.8}Mg_{3.4}Ni_{68.2}Co_{6.4}Mn_{2.1}Al_{2.1}$、$La_{16.3}Mg_{4.7}Ni_{69.9}Co_{6.0}Mn_{2.0}Al_{1.1}$、$La_{15.8}Mg_{5.0}Ni_{71.1}Co_{4.1}Mn_{2.0}Al_{2.0}$、$La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.9}Mn_{0.9}Al_{4.1}$、$La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.7}Co_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.3}$ 等。

[0079] 本发明的第 1 实施形态的储氢合金，是含有上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的，通常，该合金中存在上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相 8 重量％以上，优选存在 65 重量％以上，更优选存在 79 重量％以上。 其上限没有限制，通常为 95 重量％左右。

[0080] 含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的存在比例越高，容量越高。

[0081] 含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，如图 1 的晶体结构模型所示那样，具有 AB_2 单元与 AB_5 单元的叠层结构，但耐久性高的 AB_5 单元的比率高、且合金中含有的 Mn 或 Al 缓和在 AB_2 单元与 AB_5 单元的层间产生的畸变，可以认为，由于晶体结构的稳定性增加，因此合金的耐久性增加。

[0082] 另外，与其它的生成相的晶界界面的畸变得到缓和，可抑制微粉化。 通过抑制微粉化，碱性电解液与储氢合金的接触面积减小，该储氢合金的腐蚀被抑制，循环寿命提高，耐久性优异。

[0083] 另外，也可以认为，由于与以往的 $CeNi_3$ 型、 $PuNi_3$ 型等比较，晶体中所含有的 Mg 含量少，因此耐碱性提高。

[0084] 此外，本发明的储氢合金中的该含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的存在比例（重量％），可根据实施例所述的方法测定。

[0085] 作为其它的生成相，可以列举含有 $CeNi_3$ 型、$PuNi_3$ 型、Ce_2Ni_7 型、Ce_5Co_{19} 型、$CaCu_5$ 型等的晶体结构的相。

[0086] 本发明的第 1 实施形态的储氢合金，优选合金的一次粒子的尺寸为 10 ～ 100nm。

[0087] 通过将上述一次粒子的尺寸确定为 10 ～ 100nm 的范围，可以缓和伴随储氢的体积膨胀，难以发生微粉化。 另外，热处理时容易引起由原子的重新排列所导致的相变，容易生成上述含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。

[0088] 在一次粒子的尺寸超过 100nm 时，引起由微粉化导致的循环劣化，在不足 10nm 的场合，容易发生由氧化引起的劣化。

[0089] 此外，上述一次粒子的尺寸，可通过实施例所述的透射电子显微镜观察来求得。

[0090] 另外，本发明的第 1 实施形态的储氢合金，其二次粒子的平均粒径优选为 20 ～ 60μm。

[0091] 如果二次粒子的平均粒径在上述范围内，则可以得到良好的高速率放电特性，且可以抑制由强碱电解液导致的腐蚀，耐久性更加优异。

[0092] 此外，所谓二次粒子，是指多数的一次粒子结合而形成的由多晶体构成的粒子。

[0093] 图 2 表示二次粒子的透射式电子显微镜照片（TEM 像）。

[0094] 本发明的第一实施形态所涉及的储氢合金，是通过配合达到规定的合金组成的量的原料坯料（材料），进行熔融、冷却凝固，所得到的粗生成物在 860 ～ 1020℃的温度范围进行退火，从而形成。

[0095] 首先，基于目标的储氢合金的组成，称量规定量的原料坯料（材料），投入坩埚

中，在惰性气体气氛中或真空中采用高频熔融炉加热至 1200 ～ 1600℃，使材料熔融。

[0096] 然后将使上述材料熔融而成的熔融合金进行冷却，但此时的冷却该熔融合金的冷却速度为 1000K/ 秒以上。

[0097] 通过这样地将熔融合金以 1000K/ 秒以上进行急冷，能够高效率地形成作为亚稳定相的本发明的合金相（含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相）。

[0098] 作为急冷、固化的冷却方法，可优选使用能够以 100,000K/ 秒以上进行急冷的熔旋 (Melt spinning) 法。

[0099] 此外，作为其它的冷却方法，可以使用例如模铸法（冷却速度可为 1,000K/ 秒）、气体雾化法（冷却速度可为 10,000K/ 秒）。

[0100] 其次，进行合金的急冷凝固后，为了使目标的合金相的生成比例提高，在加压状态的惰性气体气氛中采用电炉进行热处理。作为采用该电炉进行的热处理（退火），优选在 860 ～ 1020℃的炉内温度范围进行 3 ～ 50 小时的热处理。

[0101] 上述热处理温度的下限温度、上限温度，分别设定为 860℃、1020℃，是为了使含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的生成比例提高。

[0102] 通过进行最低 3 小时的热处理，可以以高比例得到目标的含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相。另外，超过 50 小时的热处理会出现 $LaNi_3$ 晶体结构相之类的稳定相，因此并不优选。

[0103] 更优选的热处理的条件为 900 ～ 980℃、5 ～ 10 小时。

[0104] 另外，使上述热处理气氛为加压状态的惰性气体气氛（例如氩、氦），是为了防止热处理中材料的氧化、并防止镁的蒸发。

[0105] 特别是氦气气氛，防止镁蒸发的效果大，因此优选。

[0106] 在惰性气体下进行热处理时，确定为 0.1MPa 以上的压力范围，优选为 0.2 ～ 0.5MPa（表压）的压力范围。

[0107] 在该压力范围内进行热处理时，可以得到耐蚀性更加优异的储氢合金。

[0108] 此外，在该压力范围内进行热处理的场合，作为热处理温度更优选 900 ～ 980℃。

[0109] 通过在上述温度、时间以及压力状态的惰性气体气氛下进行热处理，能够得到较多地含有包含 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的储氢合金。

[0110] 其次，就本发明的第 2 实施形态的储氢合金进行说明。

[0111] 本发明的第 2 实施形态的储氢合金，是进行熔融和退火以使 Cu 元素的含量成为 1 ～ 8 摩尔％，并以 15 重量％以上的比例形成了含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相的储氢合金。该含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，与上述第 1 实施形态中说明的相同。

[0112] Pr_5Co_{19} 型晶体结构相，本来为亚稳定相，但通过加入 Cu 元素而稳定化，生成比例大幅度增加。Pr_5Co_{19} 型晶体结构相，通过加入 Cu 元素而稳定化、生成比例大幅度增加的原因尚未确定，但可以认为，是因为 Cu 选择性地置换被稀土类元素晶格点或者 IIA 族元素 (Mg、Ca、Sr、Ba 等）晶格点夹着的特定的 Ni 等元素晶格点的缘故。

[0113] 另外，含有 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的相，相对于碱性电解液是稳定的，且由该 Pr_5Co_{19} 型晶体结构的结晶相构成的一次粒子，介于由 Ce_2Ni_7 型结晶相等其它结晶相构成的一次粒子的晶界，减少 Ce_2Ni_7 型结晶相等结晶相与电解液直接接触的机会，由此可推

测合金的腐蚀被抑制，循环特性得到改善。

[0114] 另外，通过晶体中的Ni等元素被Cu置换，氢解离平衡压力降低，同时合金的导电性提高，可适应大电流放电。

[0115] 在本发明的第2实施形态的储氢合金中，Cu元素的含量为1～8摩尔%，更优选为2～7摩尔%。Cu元素的含量为2～7摩尔%时，上述含有Pr_5Co_{19}型晶体结构的相的生成量进一步增多，本发明的上述效果特别显著。

[0116] Cu元素的含量超过8摩尔%时，上述含有Pr_5Co_{19}型晶体结构的相的生成比例降低，有时循环特性差。这可以推测原因是：当Cu元素的含量超过8摩尔%时，相对于碱性电解液的耐蚀性差的其它结晶相（Ce_2Ni_7型结晶相、Ce_5Co_{19}型结晶相、$AuBe_7$型结晶相等）的生成比例增加。

[0117] 本发明的第2实施形态的储氢合金，是以15重量%以上的比例形成了上述含有Pr_5Co_{19}型晶体结构的相的，优选以25重量%以上的形成该相，更优选以40重量%以上的比例形成该相，特别优选以50～85重量%以上的比例形成该相。

[0118] Pr_5Co_{19}型晶体结构的存在比例越高，与其它生成相的晶界越减少，膨胀收缩时的畸变越得到缓和，微粉化越被抑制。通过抑制微粉化，碱性电解液与储氢合金的接触面积减少，该储氢合金的腐蚀被抑制，循环寿命提高。

[0119] 另外，本发明的第2实施形态的储氢合金，优选是其化学组成由通式$R1_aR2_bR3_cCu_d$表示的储氢合金，其中R1为选自包括钇在内的稀土类元素中的1种或2种以上的元素，R2为选自Mg、Ca、Sr和Ba中的1种或2种以上的元素，R3为选自Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr和Hf中的1种或2种以上的元素，a、b、c和d分别为满足$15 \leq a \leq 19$、$2 \leq b \leq 7$、$70 \leq c \leq 80$、$1 \leq d \leq 7$、$a+b+c+d = 100$的数。

[0120] 作为上述R1的稀土类元素，可使用选自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc以及Y之中的1种或2种以上的元素，从氢解离平衡压力的观点考虑，特别优选为选自La、Ce、Pr以及Nd中的1种或2种以上的元素。特别是作为稀土类元素的混合物的混合稀土合金（Mm）廉价，因此可以优选使用。

[0121] 作为上述R2，可使用选自Mg、Ca、Sr以及Ba中的1种或2种以上的元素，从储氢性和耐蚀性的观点考虑，特别优选为Mg。

[0122] 作为上述R3，可使用选自Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、Zr以及Hf中的1种或2种以上的元素，尤其优选使用选自Co、Mn、Al以及Ni之中的1种或2种以上的元素。通过使用Ni、Co，能够成为耐碱性和电极催化活性优异的储氢合金。另外，通过使用Mn、Al，能够调整氢解离平衡压力。特别优选在达到0.3～0.6摩尔%（添加二者的场合为其合计量）的范围内添加Mn或Al的至少任一方。

[0123] 作为本发明的储氢合金的具体的化学组成，可以列举例如$La_aMg_b(NiMn)_cCu_d$、$La_aMg_b(NiAl)_cCu_d$等。

[0124] 而且，a、b、c以及d，是与上述通式中的相同的意义的数。

[0125] 本发明的第2实施形态的储氢合金，其一次粒子的粒径优选为10～100nm。

[0126] 通过将上述一次粒子的粒径确定为10～100nm的范围，可具有下述效果：(1)Pr_5Co_{19}型晶体结构的相，在Ce_2Ni_7型晶体结构的相等其它的结晶相的晶界均匀地分散，

有效缓和伴随氢储藏的体积变化，防止微粉化，进而可显著改善耐蚀性；(2) 容易发生伴随热处理的相变，可以高效率获得本发明的合金相。在晶体粒径不足 10nm 时，容易受到氧化；而在超过 100nm 时，容易引起微粉化。

[0127] 为了将一次粒子的粒径确定在上述范围，可优选采用：对熔融的材料采用冷却速度为 100,000K/ 秒以上的熔旋法进行急冷，并在后述的条件下进行退火的方法。

[0128] 此外，所谓上述一次粒子的粒径为 10 ～ 100nm，意味着该一次粒子的大约全部包括在最小 10nm、最大 100nm 的范围内。具体地，在电子显微镜照片中以任意的 100 个粒子作为对象测定粒径的场合，是指粒径为 10 ～ 100nm 的范围内的粒子所占有的比例，按面积比计为 80％以上。另外，所谓一次粒子，是指由 1 个微晶构成的具有单晶结构的粒子（也称为晶粒）。一次粒子的粒径，可通过采用透射式电子显微镜的观察来求出。具体地，使用透射式电子显微镜（日立 H9000）测定晶粒的最长的长边和最短的短边的长度，由下式求出。

[0129] 一次粒子的粒径＝（长边＋短边）/2

[0130] 本发明的第 2 实施形态的储氢合金，可通过配合合金材料以使得达到由上述通式表示的化学组成，进行加热、熔融，以 1000K/ 秒以上的冷却速度使其急冷凝固，然后在加压状态的惰性气体气氛下，对得到的粗生成物在 860 ～ 980℃的温度范围、优选在 920 ～ 970℃的温度范围进行退火，从而获得。

[0131] 更具体地说明，首先，基于目标的储氢合金的化学组成，称量规定量的原料坯料（合金材料），投入坩埚内，在惰性气体气氛中或真空中采用高频熔融炉加热至 1200 ～ 1600℃使材料熔融。然后，将熔融的材料冷却，使其固化。

[0132] 冷却熔融的材料时的冷却速度，优选为 1000K/ 秒以上（也称为急冷）。在冷却速度不足 1000K/ 秒的场合，容易生成 $CaCu_5$ 型晶体结构等稳定相，但通过以 1000K/ 秒以上进行急冷，容易生成作为亚稳定相的 Pr_5Co_{19} 相。从这一观点出发，作为冷却方法，可优选使用冷却速度为 100,000K/ 秒以上的熔旋法、冷却速度为 10,000K/ 秒左右的气体雾化法。

[0133] 其次，合金凝固后，在惰性气体气氛下采用电炉进行热处理（退火）。具体地，在 860 ～ 980℃的范围的热处理温度，在 0.2 ～ 1.0MPa（表压）的加压状态的惰性气体气氛下进行 3 ～ 50 小时的再结晶退火。

[0134] 空冷凝固后，合金成为作为亚稳定相的 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相与稳定相的混合相，但通过进行上述那样的热处理，可大幅度增加 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的存在比例。

[0135] 以往在 1000 ～ 1100℃在真空中热处理来进行均匀化处理，但在这样的条件下的热处理中，Mg 容易挥发，晶体结构有可能变化。本发明中，作为热处理时的温度条件，优选为 860 ～ 980℃，另外，作为热处理时的压力条件，优选为 0.2 ～ 1.0MPa（表压）的加压状态。而且，作为热处理时的气氛，优选使用氩和氦等惰性气氛，特别优选使用氦气。在这样的条件下进行热处理时，能够以高效率获得 Pr_5Co_{19} 相。

[0136] 热处理气氛确定为惰性气体气氛（例如氩、氦）是为了防止热处理中材料的氧化。另外，上述热处理温度为 860 ～ 980℃，特别优选为 920 ～ 970℃。如果热处理温度为 920 ～ 970℃的范围，则 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的比例显著增加，Pr_5Co_{19} 型晶体结构相成为主相（即在合金中最多地占有的相）。

[0137] 本发明的第 2 实施形态的储氢合金电极，是具备上述那样的储氢合金作为储氢介质的电极。 在将本发明的第 2 实施形态的储氢合金作为储氢介质用于电极时，优选粉碎该储氢合金来使用。

[0138] 制作电极时的储氢合金的粉碎，可以在热处理前或热处理后进行，但由于通过粉碎，表面积变大，因此从防止合金的表面氧化的观点考虑，优选在热处理后进行粉碎。 为了防止合金表面的氧化，优选粉碎在惰性气体中进行。

[0139] 上述粉碎，可以使用例如机械粉碎、氢化粉碎等。

[0140] 另外，本发明的二次电池，使用该储氢合金电极作为负极，例如可以构成为镍－氢蓄电池。 本发明的储氢合金，即储氢合金电极，针对在镍－氢蓄电池等的电解液中使用的强碱水溶液具有耐蚀性，因此反复进行氢的储藏和释放的循环特性优异。 其结果，二次电池的充放电循环特性也优异。

[0141] 此外，作为二次电池的正极，可以使用例如镍电极（烧结式或非烧结式）。

[0142] 实施例

[0143] 以下，采用实施例以及比较例更具体地说明本发明，但本发明并不受以下的实施例限定。 而且，关于各种特性，由以下的方法进行测定。

[0144] ＜晶粒（一次粒子）尺寸的测定方法＞

[0145] 晶粒（一次粒子）尺寸，使用透射式电子显微镜（日立 H9000）进行测定。

[0146] 晶粒尺寸，使用透射式电子显微镜，以任意的 100 个晶粒为对象，测定各个晶粒的最长的长边和最短的短边的长度，由下式求出。

[0147] 晶粒尺寸＝（长边＋短边）/2

[0148] ＜平均粒径的测定方法＞

[0149] 储氢合金的粒度分布以及平均粒径，采用粒度分析计（マイクロトラック公司制，型号“MT3000”），采用激光衍射－散射法进行测定。

[0150] 此外，所谓平均粒径，是指累积平均粒径 D50，是指将粉体的总体积作为 100％时的累积曲线变为 50％的点的粒径。

[0151] ＜晶体结构的测定及存在比例的测定＞

[0152] 将得到的储氢合金粉碎，制成平均粒径（D50）为 20μm 的粉末，采用 X 射线衍射装置（BrukerAXS 公司制，型号 M06XCE），在 40kV、100mA（Cu 管球）的条件下对其进行测定。 此外，作为结构解析，用里德伯（Rydberg）法（解析软件：RIETAN2000）进行解析。

[0153] ＜放电容量的测定方法＞

[0154] [电极的制作]

[0155] 在合金粉末 100 重量份中，添加镍粉末（INCO 公司制，#210）3 重量份，混合后再加入溶解了增粘剂（甲基纤维素）的水溶液，进而加入粘合剂（苯乙烯丁二烯橡胶）1.5 重量份，制成膏状，将该膏涂布在厚度 45μm 的穿孔钢板（开口率 60％）的两面，干燥后压制成厚度 0.36mm，制成负极。 正极使用容量过剩的烧结式氢氧化镍电极。

[0156] (b) 开放型电池的制作

[0157] 使隔膜介于中间从而将上述负极用上述正极夹入，用丙烯酸系树脂板固定以使得对这些电极施加 10kgf/cm^2 的压力，组装成开放型电池。

[0158] 作为电解液，使用含有 6.8 摩尔 /L 的 KOH 及 0.8 摩尔 /L 的 LiOH 的混合液。

[0159] [放电容量的测定]

[0160] 在 20℃的水槽中，以 0.1ItA 充 150％的容量，以 0.2ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)，在这样的条件下反复进行 10 个循环的充放电，求出达到最大的放电容量。

[0161] < 充放电循环特性的测定 >

[0162] 使用上述那样制作的开放型电池，在 20℃的水槽中，以 0.1ItA 充 150％的容量，以 0.2ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)，在这样的条件下反复进行 10 个循环的充放电。

[0163] 第 11 个循环在下述条件下进行充放电：以 0.1ItA 充 150％的容量，以 1ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)；第 12 个循环在下述条件下进行充放电：以 0.1ItA 充 150％的容量，以 3ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)。

[0164] 第 13 个循环～第 52 个循环是在下述条件下反复进行充放电：以 1ItA 充 75％的容量，以 0.5ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)。

[0165] 第 53 个循环～第 55 个循环是在下述条件下反复进行充放电：以 0.1ItA 充 150％的容量，以 0.2ItA 放电至终止电压 -0.6V(vs.Hg/HgO)。

[0166] < 循环劣化率的测定方法 >

[0167] 根据循环劣化率＝(第 53 个循环的容量 / 第 10 个循环的容量)×100 求得。

[0168] < 耐蚀性测定方法 >

[0169] 将充放电试验后的负极进行水洗、干燥，测定质量饱和磁化以及比表面积。

[0170] [质量饱和磁化的测定方法]

[0171] 使用振动试样型磁力计 (VSM)(理研电子公司制，型号：BHV-10H)，测定质量饱和磁化。

[0172] 再者，充放电试验前的储氢合金的质量饱和磁化为 0.2Am^2/kg 以下，伴随腐蚀的进行，质量饱和磁化的值增大。

[0173] < 比表面积的测定 >

[0174] 由 BET 法 (QUANTACHROME 公司制，型号：直读全自动表面测定装置モノソーブ MS-19) 测定比表面积。

[0175] 再者，充放电试验前的储氢合金的比表面积为 0.1m^2/g 以下，伴随腐蚀的进行，比表面积增大。

[0176] (实施例 1)

[0177] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，投入坩埚中，在减压氦气气氛下采用高频熔融炉加热至 1500℃将材料熔融。熔融后采用在炉内的铸模中放置的模铸法使合金固化。

[0178] 其次，将上述合金在大气压力下在氦气气氛中采用电炉进行热处理。在该电炉中在 940℃的温度进行 7 小时的再结晶退火，然后在炉内放置冷却，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0179] 该储氢合金的粉碎，在氦气气氛中机械地进行，调整成为平均粒径为 D50 ＝ 60μm。再有，粒度分布范围是 D10 ＝ 16μm、D90 ＝ 125μm。

[0180] 测定了所得到的储氢合金的晶体结构以及存在比例 (重量％)。另外，使用得到

的储氢合金测定第 10 个循环的放电容量、第 12 个循环的放电容量、循环劣化率、循环后质量饱和磁化以及循环后的比表面积。

[0181] （实施例 2）

[0182] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 1 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0183] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0184] （实施例 3）

[0185] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，投入坩埚内，在减压氦气气氛下采用高频熔融炉加热至 1500℃使材料熔融。 熔融后采用熔旋法以 100,000K/ 秒以上进行急冷，使合金固化。

[0186] 接着，将上述合金在 0.2MPa 下、氦气气氛中采用电炉在 860℃的温度进行 7 小时的再结晶退火，然后在炉内放置冷却，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0187] （实施例 4）

[0188] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 900℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0189] （实施例 5）

[0190] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0191] （实施例 6）

[0192] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 980℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0193] （实施例 7）

[0194] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 1020℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0195] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0196] （实施例 8）

[0197] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.5MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0198] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0199] （实施例 9）

[0200] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在大气压下、氦气氛中在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0201] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0202] （实施例 10）

[0203] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{69.2}Co_{6.0}Mn_{1.9}Al_{1.9}$ 的组成的储氢合金。

[0204] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0205] （实施例 11）

[0206] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.0}Mg_{4.2}Ni_{77.0}Mn_{1.8}$ 的组成的储氢合金。

[0207] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0208] （实施例 12）

[0209] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.2}Mg_{4.0}Ni_{73.3}Co_{3.9}Mn_{1.6}$ 的组成的储氢合金。

[0210] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0211] （实施例 13）

[0212] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{12.8}Pr_{4.0}Mg_{3.6}Ni_{72.1}Co_{4.4}Mn_{3.1}$ 的组成的储氢合金。

[0213] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0214] （实施例 14）

[0215] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{13.4}Ce_{4.2}Mg_{3.6}Ni_{71.1}Co_{4.0}Mn_{3.7}$ 的组成的储氢合金。

[0216] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0217] （实施例 15）

[0218] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{13.9}Ce_{2.1}Nd_{0.8}Mg_{4.1}Ni_{72.2}Co_{4.0}Mn_{2.9}$ 的组成的储氢合金。

[0219] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0220] （实施例 16）

[0221] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{14.1}Ce_{2.0}Nd_{0.9}Mg_{4.1}Ni_{76.3}Mn_{2.6}$ 的组成的储氢合金。

[0222] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定，其结果示于表 1。

[0223] （实施例 17）

[0224] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.6}Mg_{3.6}Ni_{76.4}Mn_{1.4}Al_{1.0}$ 的组成的储氢合金。

[0225] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0226] （实施例 18）

[0227] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.8}Mg_{3.4}Ni_{68.2}Co_{6.4}Mn_{2.1}Al_{2.1}$ 的组成的储氢合金。

[0228] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0229] （实施例 19）

[0230] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.3}Mg_{4.7}Ni_{69.9}Co_{6.0}Mn_{2.0}Al_{1.1}$ 的组成的储氢合金。

[0231] （实施例 20）

[0232] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{15.8}Mg_{5.0}Ni_{71.1}Co_{4.1}Mn_{2.0}Al_{2.0}$ 的组成的储氢合金。

[0233] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0234] （实施例 21）

[0235] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.9}Mn_{0.9}Al_{4.1}$ 的组成的储氢合金。

[0236] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0237] （实施例 22）

[0238] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.7}Co_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.3}$ 的组成的储氢合金。

[0239] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0240] （比较例 1）

[0241] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在退火温度 1000℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 2 同样的操作，得到含有 $La_{13.1}Ce_{1.8}Nd_{1.1}Ni_{64.1}Co_{9.9}Mn_{5.0}Al_{5.0}$ 的组成的储氢合金。

[0242] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0243] （比较例 2）

[0244] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在退火温度 1000℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 2 同样的操作，得到含有 $La_{17.1}Mg_{8.0}Ni_{62.2}Co_{12.7}$ 的组成的储氢合金。

[0245] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0246] （比较例 3）

[0247] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，放入坩埚内，在减压氦气气氛下采用高频熔融炉加热至 1500℃将材料熔融。 熔融后采用在炉内的铸模中放置的模铸法使合金固化，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$ 的组成的合金。

[0248] 再者，该合金没有进行再结晶退火。 采用该合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0249] （比较例 4）

[0250] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{18.2}Mg_{3.0}Ni_{68.3}Co_{6.3}Mn_{2.1}Al_{2.1}$ 的组成的储氢合金。

[0251] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0252] （比较例 5）

[0253] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{14.5}Mg_{6.5}Ni_{69.4}Co_{5.9}Mn_{1.9}Al_{1.8}$ 的组成的储氢合金。

[0254] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0255] （比较例 6）

[0256] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{17.8}Mg_{4.3}Ni_{75.6}Mn_{2.3}$ 的组成的储氢合金。

[0257] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0258] （比较例 7）

[0259] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.4}Mg_{3.6}Ni_{78.5}Mn_{1.5}$ 的组成的储氢合金。

[0260] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0261] （比较例 8）

[0262] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{72.2}Mn_{1.9}Al_{5.0}$ 的组成的储氢合金。

[0263] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0264] （比较例 9）

[0265] 基于目标的组成称量规定量的原料坯料，在 0.2MPa 下在退火温度 940℃、退火时间 7 小时的条件下进行再结晶退火，除此以外，进行其他与实施例 3 同样的操作，得到含有 $La_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{74.8}Co_{4.1}Al_{0.2}$ 的组成的储氢合金。

[0266] 采用该储氢合金，进行与实施例 1 同样的测定。

[0267] 关于上述的实施例以及比较例，制造条件和测定结果示于下述表 1 ～ 4。

[0268]

表 1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
组成		B	B	B	B	B	B	B	B
制造方法		模铸	模铸	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋
热处理压力条件（MPa）		大气压	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
热处理温度和时间		940℃、7小时	940℃、7小时	860℃、7小时	900℃、7小时	940℃、7小时	980℃、7小时	1020℃、7小时	940℃、7小时
里德伯解析	Rwp	3.76	3.70	3.52	3.25	3.35	3.33	4.06	3.50
	Re	1.87	1.90	1.80	1.85	2.01	2.05	1.99	2.01
	S	2.01	1.95	1.96	1.76	1.67	1.62	2.04	1.74
晶体结构（重量%）	$AB_5(CaCu_5)$	5	18	17	22	13	17	38	5
	$A_5B_{19}(Ce_5Co_{19})$	20	30	56	10	0	0	14	0
	$A_2B_7(Ce_2Ni_7)(Gd_2Co_7)$	34	10	22	24	5	4	36	5
	$AB_3(PuNi3)$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$A5B_{19}(Pr_5Co_{19})$	39	42	5	44	82	79	12	90
	$AB_2(AuBe_5)$	2	0	0	0	0	0	2	0
第 10 个循环的放电容量（0.2ItA 放电）（mAh/g）		351	340	345	351	346	343	325	347
循环劣化率（53th/10th）(%)		93.1	94	95.4	96.8	98.1	98.4	94.5	98.4
循环后质量饱和磁化(Am^2/kg)		4.22	3.9	3.52	3.46	3.1	2.95	3.55	2.55
循环后比表面积(m^2/g)		3.75	3.41	2.26	2.22	2.05	2.01	2.61	1.94

[0269]

表 2

		实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
组成		B	A	C	D	E	F	G	H
制造方法		熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋
热处理压力条件（MPa）		大气压	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
热处理温度和时间		940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时
里德伯解析	Rwp	3.65	3.24	3.55	4.22	3.99	3.45	3.77	3.35
	Re	1.88	1.88	1.90	2.01	2.11	1.97	1.96	1.97
	S	1.94	1.72	1.87	2.10	1.89	1.75	1.92	1.70
晶体结构（重量%）	$AB_5(CaCu_5)$	15	16	20	22	21	20	23	21
	$A_5B_{19}(Ce_5Co_{19})$	5	0	4	4	4	10	6	5
	$A_2B_7(Ce_2Ni_7)(Gd_2Co_7)$	10	7	9	9	5	15	13	14
	$AB_3(PuNi3)$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$A5B_{19}(Pr_5Co_{19})$	70	77	67	65	70	55	58	60
	$AB_2(AuBe_5)$	0	0	0	0	0	0	0	0
第 10 个循环的放电容量（0.2ItA 放电）（mAh/g）		346	340	337	336	335	337	332	335
循环劣化率（53th/10th）(%)		96	97.3	96.5	96.4	96.7	95.5	96.2	96.4
循环后质量饱和磁化(Am^2/kg)		3.5	3.31	2.76	3.44	3.5	3.55	3.4	2.89
循环后比表面积(m^2/g)		2.25	2.21	2.31	2.33	2.39	2.44	2.3	2.22

[0270]

[0271]

表 3

		实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	比较例 1	比较例 2
组成		I	M	N	O	T	U	J	K
制造方法		熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	模铸	模铸
热处理压力条件（MPa）		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
热处理温度和时间		940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	1000℃、7小时	1000℃、7小时
里德伯解析	Rwp	3.69	4.12	3.87	4.01	3.54	3.46	3.04	4.59
	Re	1.87	2.08	1.98	2.11	2.11	2.05	1.81	2.12
	S	1.97	1.98	1.95	1.9	1.68	1.69	1.68	2.17
晶体结构（重量%）	$AB_5(CaCu_5)$	6	25	11	16	19	17	100	0
	$A_5B_{19}(Ce_5Co_{19})$	0	26	21	14	15	14	0	18
	$A_2B_7(Ce_2Ni_7)(Gd_2Co_7)$	19	38	17	37	46	43	0	70
	$AB_3(PuNi3)$	0	0	0	0	0	0	0	7
	$A5B_{19}(Pr_5Co_{19})$	75	8	51	31	13	26	0	0
	$AB_2(AuBe_5)$	0	3	0	2	7	0	0	0
第 10 个循环的放电容量（0.2ItA 放电）（mAh/g）		360	333	342	340	336	341	302	327
循环劣化率（53th/10th）(%)		96.9	93.9	95.5	94.8	94.4	94.1	99.3	90
循环后质量饱和磁化(Am^2/kg)		2.88	3.75	3.55	3.71	3.65	3.6	2.27	7.21
循环后比表面积(m^2/g)		2.3	3.11	2.99	3.01	3.05	3.11	0.94	6.95

表 4

		比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
组成		B	L	P	Q	R	S	V
制造方法		模铸	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋	熔旋
热处理压力条件（MPa）		无	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
热处理温度和时间		无	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时	940℃、7小时
里德伯解析	Rwp	3.56	4.99	5.12	4.23	3.98	3.88	3.55
	Re	1.91	2.14	2.11	2.01	1.99	1.97	2.05
	S	1.86	2.33	2.43	2.10	2.00	1.97	1.73
晶体结构（重量%）	$AB_5(CaCu_5)$	45	33	29	17	22	15	20
	$A_5B_{19}(Ce_5Co_{19})$	26	3	7	20	22	20	22
	$A_2B_7(Ce_2Ni_7)(Gd_2Co_7)$	10	42	50	61	53	49	55
	$AB_3(PuNi3)$	0	0	0	0	0	0	0
	$A5B_{19}(Pr_5Co_{19})$	0	0	0	2	3	0	3
	$AB_2(AuBe_5)$	7	22	14	0	0	16	0
第 10 个循环的放电容量（0.2ItA 放电）（mAh/g）		315	319	316	344	339	327	339
循环劣化率（53th/10th）(%)		88.2	92.1	90.1	92.3	92.3	91.5	91.4
循环后质量饱和磁化(Am^2/kg)		6.21	4.56	5.13	4.44	4.34	4.68	4.66
循环后比表面积(m^2/g)		5.5	4.12	4.85	3.95	3.81	4.53	4.32

[0272] 再者，上述表 1 ～ 4 中的储氢合金的组成如下：

[0273] A：$La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{69.2}Co_{6.0}Mn_{1.9}Al_{1.9}$

[0274] B：$La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}$

[0275] C：$La_{17.0}Mg_{4.2}Ni_{77.0}Mn_{1.8}$

[0276] D：$La_{17.2}Mg_{4.0}Ni_{73.3}Co_{3.9}Mn_{1.6}$

[0277] E：$La_{12.8}Pr_{4.0}Mg_{3.6}Ni_{72.1}Co_{4.4}Mn_{3.1}$

[0278] F：$La_{13.4}Ce_{4.2}Mg_{3.6}Ni_{71.1}Co_{4.0}Mn_{3.7}$

[0279] G：$La_{13.9}Ce_{2.1}Nd_{0.8}Mg_{4.1}Ni_{72.2}Co_{4.0}Mn_{2.9}$

[0280] H：$La_{14.1}Ce_{2.0}Nd_{0.9}Mg_{4.1}Ni_{76.3}Mn_{2.6}$

[0281] I：$La_{17.6}Mg_{3.6}Ni_{76.4}Mn_{1.4}Al_{1.0}$

[0282] J：$La_{13.1}Ce_{1.8}Nd_{1.1}Ni_{64.1}Co_{9.9}Mn_{5.0}Al_{5.0}$

[0283] K：$La_{17.1}Mg_{8.0}Ni_{62.2}Co_{12.7}$

[0284] L：$La_{18.2}Mg_{3.0}Ni_{68.3}Co_{6.3}Mn_{2.1}Al_{2.1}$

[0285] M：$La_{17.8}Mg_{3.4}Ni_{68.2}Co_{6.4}Mn_{2.1}Al_{2.1}$

[0286] N：$La_{16.3}Mg_{4.7}Ni_{69.9}Co_{6.0}Mn_{2.0}Al_{1.1}$

[0287] O：$La_{15.8}Mg_{5.0}Ni_{71.1}Co_{4.1}Mn_{2.0}Al_{2.0}$

[0288] P：$La_{14.5}Mg_{6.5}Ni_{69.4}Co_{5.9}Mn_{1.9}Al_{1.8}$

[0289] Q：$La_{17.8}Mg_{4.3}Ni_{75.6}Mn_{2.3}$

[0290] R：$La_{16.4}Mg_{3.6}Ni_{78.5}Mn_{1.5}$

[0291] S：$La_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{72.2}Mn_{1.9}Al_{5.0}$

[0292] T：$La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.9}Mn_{0.9}Al_{4.1}$

[0293] U：$La_{17.0}Mg_{4.1}Ni_{73.7}Co_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.3}$

[0294] V：$La_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{74.8}Co_{4.1}Al_{0.2}$

[0295] 如表1～4所示那样判明，在实施例1～实施例22中得到的储氢合金为高容量，且对充放电循环的耐久性优异。

[0296] （实验例1）

[0297] 如表5所示那样，称量规定量的Cu元素含量不同的化学组成1～5的原料坯料，投入坩埚中，在减压氩气气氛下使用高频熔融炉加热至1500℃，将材料熔融。熔融后采用熔旋法进行急冷，使合金固化。

[0298] 接着，将得到的合金在加压到0.2MPa（表压，下同）的氩气气氛下以表1所示的各个温度进行热处理。对于得到的合金，与上述同样地测定晶体结构、相的存在比例以及平均粒径。Pr_5Co_{19}型晶体结构相的生成比例示于表5及图3。

[0299]

表 5

化学组成		没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{76.6}Mn_{2.1}$	组成 1(无 Cu)	7	14	15	13	19	22	20	10
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{75.5}Mn_{2.1}Cu_{1.1}$	组成 2	0	15	21	37	52	43	28	15
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{74.5}Mn_{2.1}Cu_{2.1}$	组成 3	0	17	24	35	70	67	40	18
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 4(基准)	0	15	18	40	81	45	34	15
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{70.2}Mn_{2.1}Cu_{6.4}$	组成 5	5	20	30	39	65	38	28	12

[0300] 在该实验例中也与上述同样地进行充放电特性的测定。

[0301] 其结果示于表 6 及图 4。

[0302] 表 6 容量保持率的结果（%）

[0303]

化学组成	没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
组成 1	68	72	77	76	76	77	75	74
组成 2	70	73	77	80	81	79	77	74
组成 3	72	77	78	80	85	86	79	76
组成 4	71	76	78	82	87	85	80	75
组成 5	72	75	79	81	81	79	78	74

[0304] （实验例 2）

[0305] 如表 7 所示那样，使用 Mn 元素含量不同的化学组成 1、4、6 ～ 8 的原料坯料、以及代替 Mn 元素添加了 Al 元素的化学组成的原料坯料，除此以外，其他与实验例 1 同样地操作，进行各实验以及测定。 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例示于表 7 及图 5，容量保持率的测定结果示于表 8 及图 6。

[0306]

表 7 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例（重量%）

化学组成		没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{76.6}Mn_{2.1}$	组成 1（无 Cu）	7	14	15	13	19	22	20	10
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 4（基准）	0	15	18	40	81	45	34	15
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{70.2}Mn_{4.3}Cu_{4.3}$	组成 6	5	20	28	43	75	35	25	8
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{68.1}Mn_{6.4}Cu_{4.3}$	组成 7	0	23	35	45	68	34	20	5
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{70.2}Al_{4.3}Cu_{4.3}$	组成 8	0	18	25	40	70	30	15	3

[0307] 表 8 容量保持率的结果（%）

[0308]

化学组成	没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
组成 1（无 Cu）	68	72	77	76	76	77	75	74
组成 4（基准）	71	76	78	82	87	85	80	75
组成 6	69	75	78	82	84	83	78	76
组成 7	68	72	77	80	80	79	76	70
组成 8	69	74	79	80	85	78	72	69

[0309] （实验例 3）

[0310] 如表 9 所示那样，使用 La 元素与 Mn 元素的合计含量不同的各化学组成的原料坯料，除此以外，其他与实验例 1 同样地操作，进行各实验以及测定。Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例示于表 9 及图 7，容量保持率的测定结果示于表 10 及图 8。

[0311]

表 9 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例（重量%）

化学组成		没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{76.6}Mn_{2.1}$	组成 1（无 Cu）	7	14	15	13	19	22	20	10
$La_{19.1}Mg_{2.1}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 9	4	12	13	42	55	50	38	10
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 4（基准）	0	15	18	40	81	45	34	15
$La_{14.9}Mg_{6.4}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 10	4	20	25	25	70	38	21	12

[0312] 表 10 容量保持率的结果（%）

[0313]

化学组成	没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
组成 1（无 Cu）	68	72	77	76	76	77	75	74
组成 9	73	74	80	81	86	87	82	77
组成 4（基准）	71	76	78	82	87	85	80	75
组成 10	68	73	78	81	83	83	77	74

[0314] （实验例 4）

[0315] 如表 11 所示那样，使用 Ni 元素的含量不同的各化学组成的原料坯料，除此以外，其他与实验例 1 同样地操作，进行各实验以及测定。Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例示于表 11 及图 9，容量保持率的测定结果示于表 12 及图 10。

[0316]

表 11 Pr_5Co_{19} 型晶体结构相的生成比例（重量%）

化学组成		没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{76.6}Mn_{2.1}$	组成 1(无 Cu)	7	14	15	13	19	22	20	10
$La_{17.8}Mg_{4.4}Ni_{71.1}Mn_{2.2}Cu_{4.4}$	组成 11	6	13	18	30	56	48	28	8
$La_{17.4}Mg_{4.3}Ni_{71.7}Mn_{2.2}Cu_{4.3}$	组成 12	4	12	13	35	60	50	30	8
$La_{17.0}Mg_{4.3}Ni_{72.3}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 4（基准）	0	15	18	40	81	45	34	15
$La_{16.7}Mg_{4.2}Ni_{72.9}Mn_{2.1}Cu_{4.3}$	组成 13	4	20	25	38	70	38	30	8

[0317] 表 12 容量保持率的结果（%）

[0318]

化学组成	没有热处理	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
组成 1（无 Cu）	68	72	77	76	76	77	75	74
组成 11	68	72	75	78	80	80	78	73
组成 12	70	74	76	81	84	84	79	75
组成 4（基准）	71	76	78	82	87	85	80	75
组成 13	73	78	78	81	86	85	78	75

[0319] 本发明中表示数值范围的“以上”和“以下”包括本数。

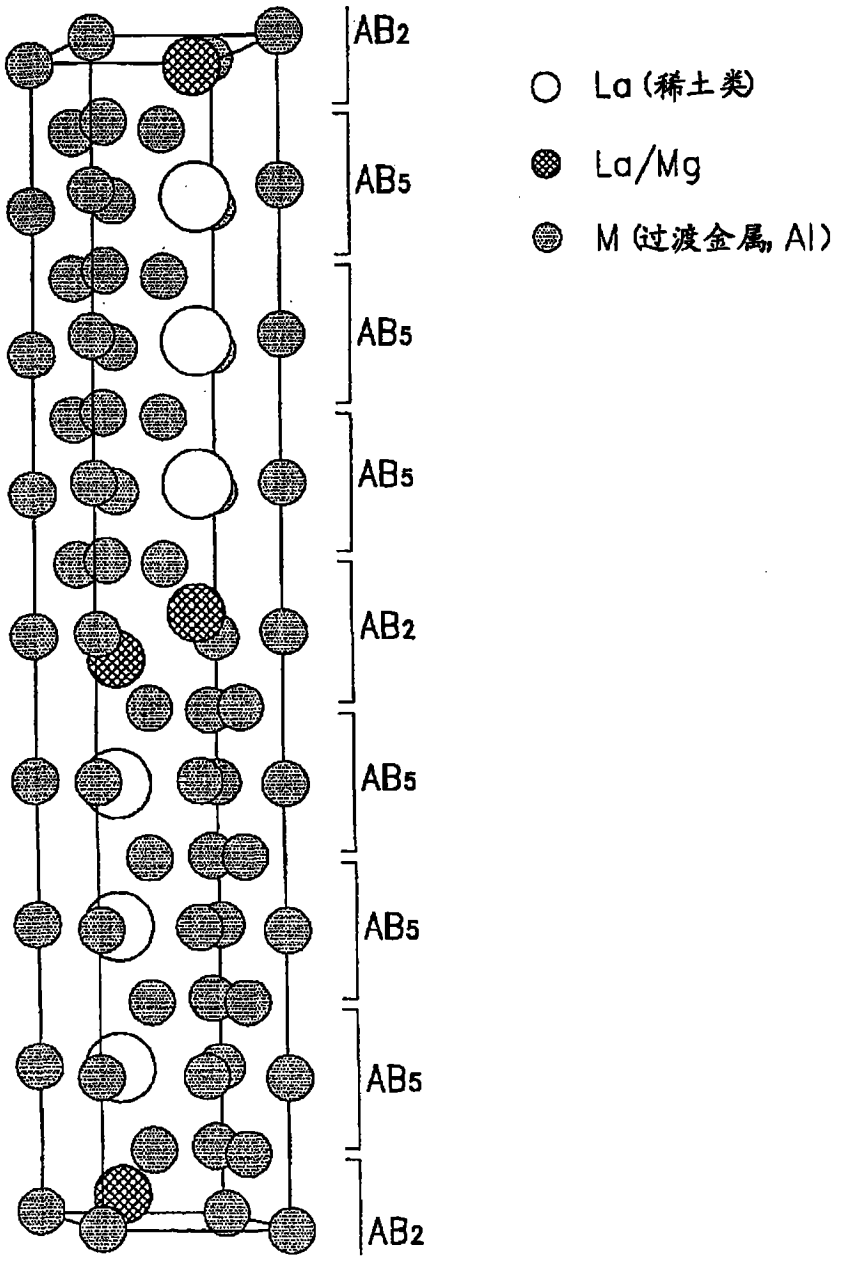


图 1

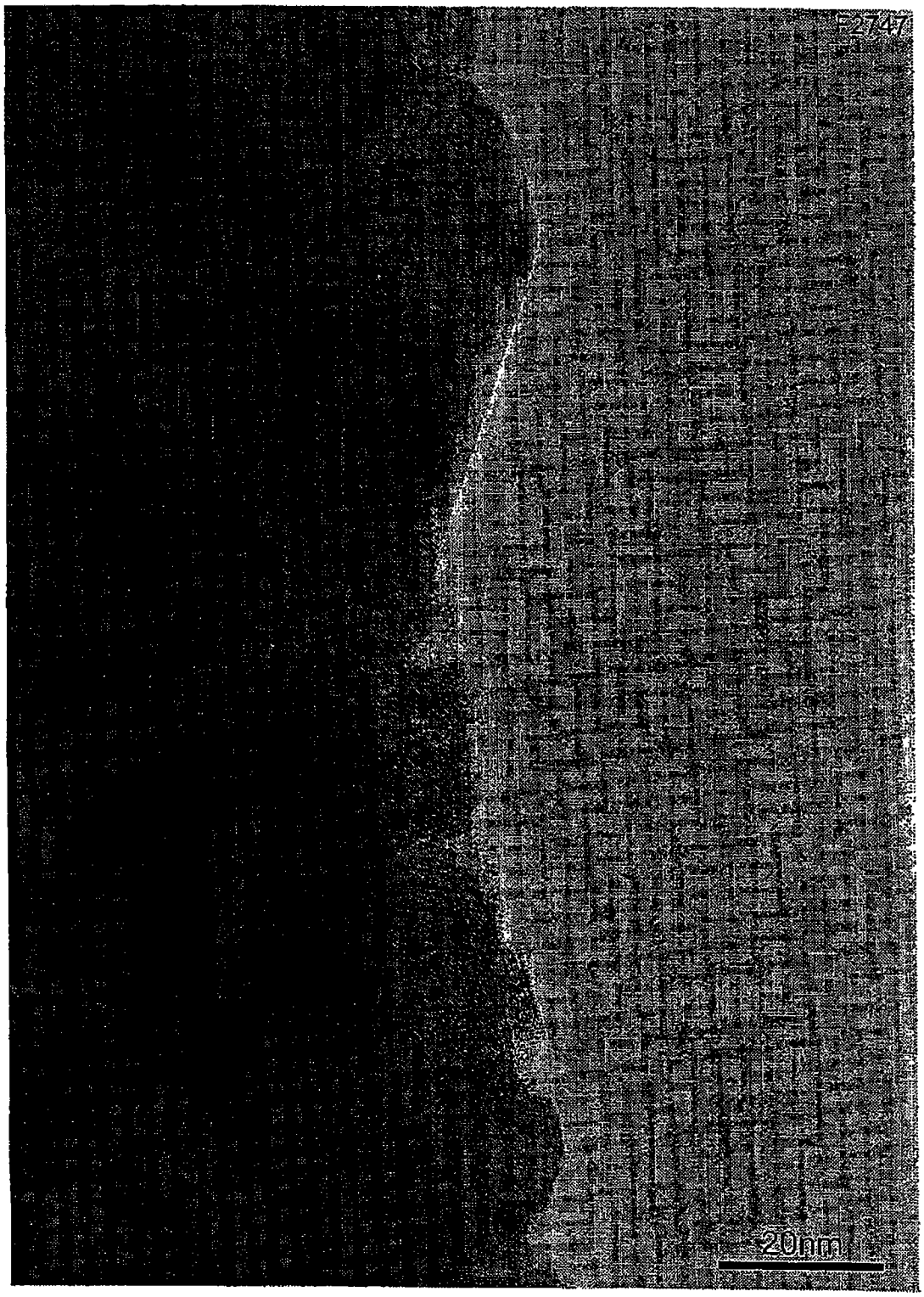


图 2

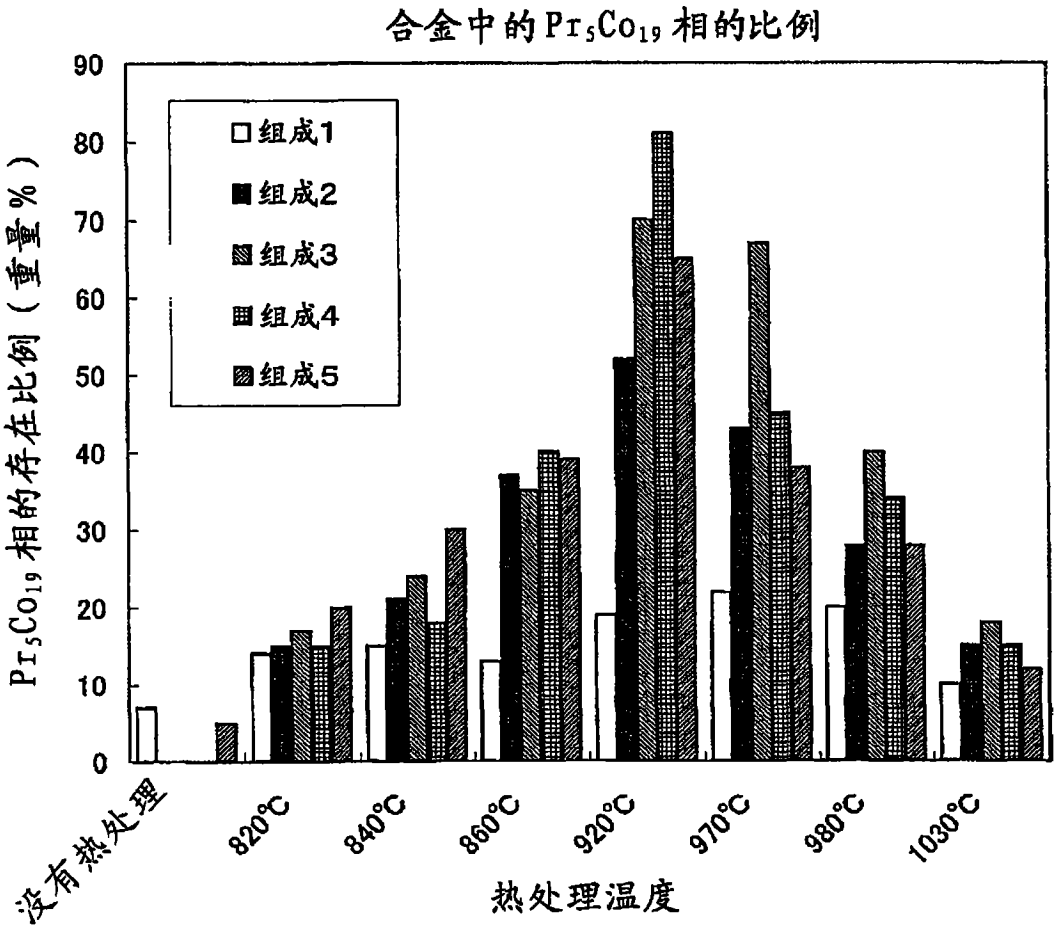

合金中的Pr_5Co_{19}相的比例
Pr_5Co_{19}相的存在比例（重量%）
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
组成1
组成2
组成3
组成4
组成5
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 3

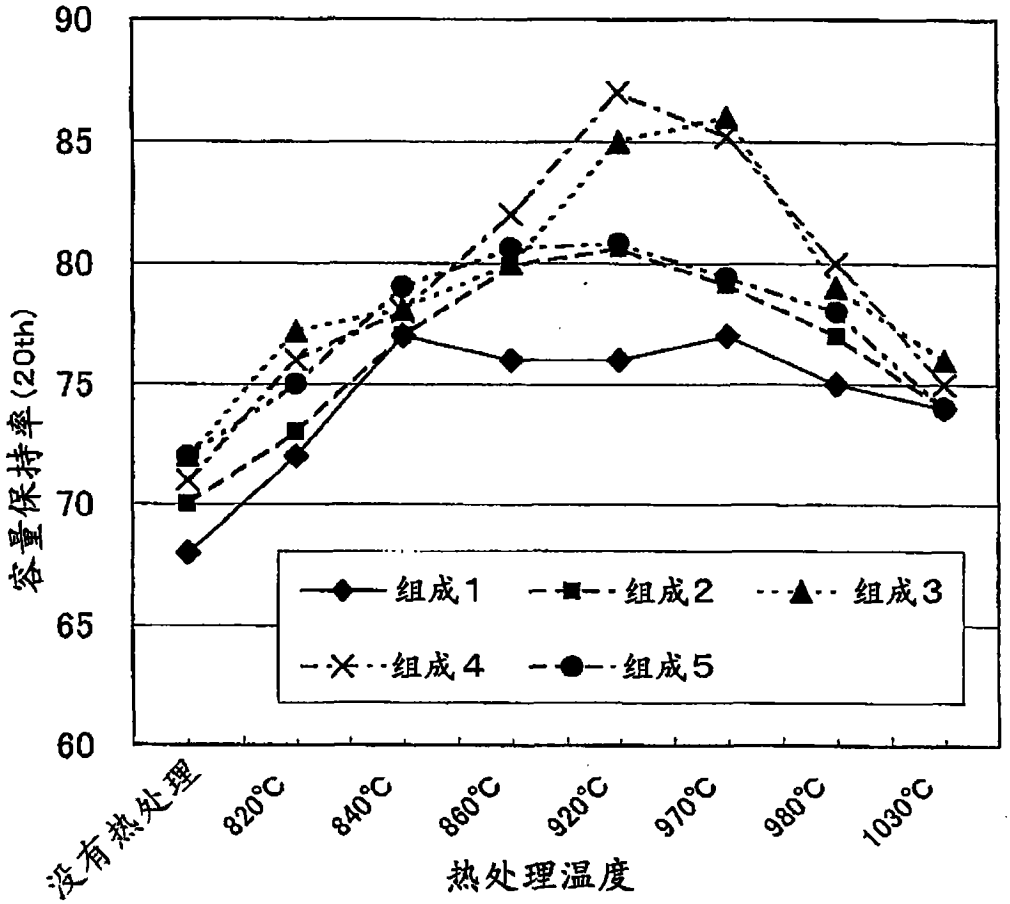

90
85
80
75
70
65
60
容量保持率(20th)
组成1
组成2
组成3
组成4
组成5
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 4

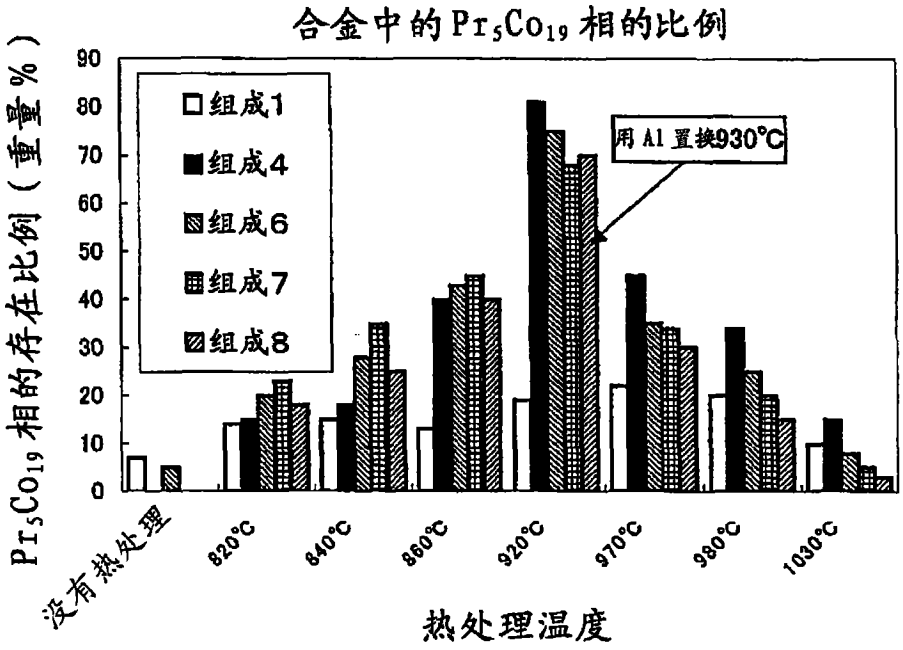

合金中的Pr_5Co_{19}相的比例
Pr_5Co_{19}相的存在比例（重量%）
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
组成1
组成4
组成6
组成7
组成8
用Al置换930℃
没有热处理
820℃
840℃
860℃
920℃
970℃
980℃
1030℃
热处理温度

图 5

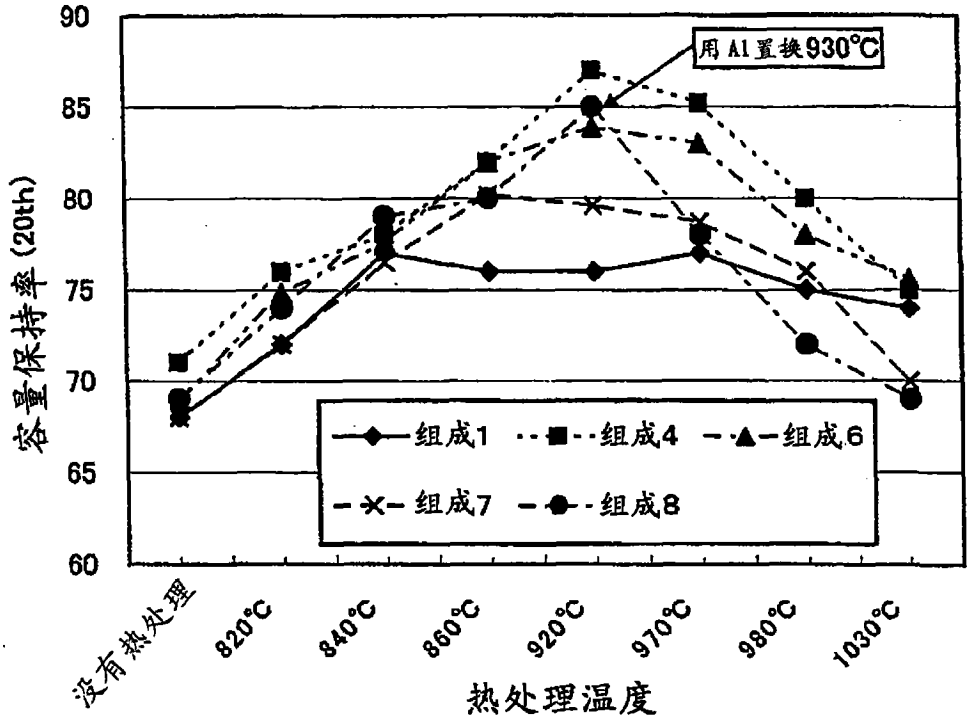

容量保持率(20th)
90
85
80
75
70
65
60
用Al置换930℃
组成1
组成4
组成6
组成7
组成8
没有热处理
820℃
840℃
860℃
920℃
970℃
980℃
1030℃
热处理温度

图 6

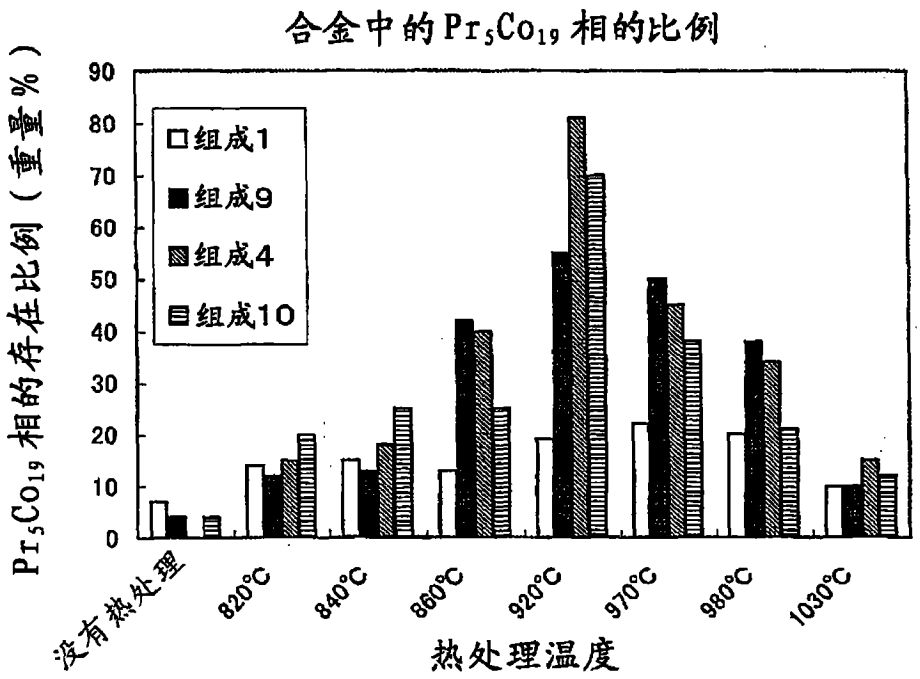

合金中的Pr_5Co_{19}相的比例
Pr_5Co_{19}相的存在比例（重量%）
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
组成1
组成9
组成4
组成10
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 7

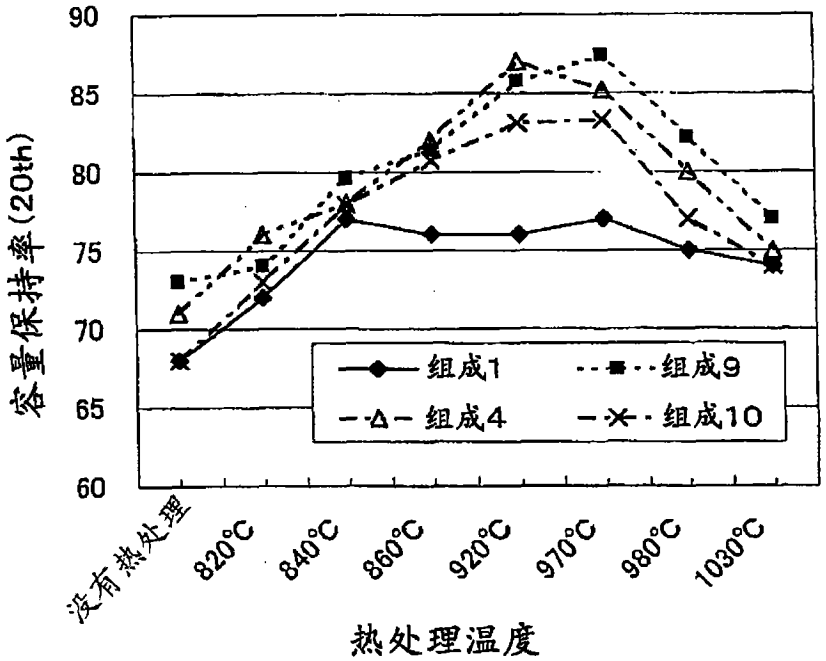

容量保持率(20th)
90
85
80
75
70
65
60
组成1
组成9
组成4
组成10
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 8

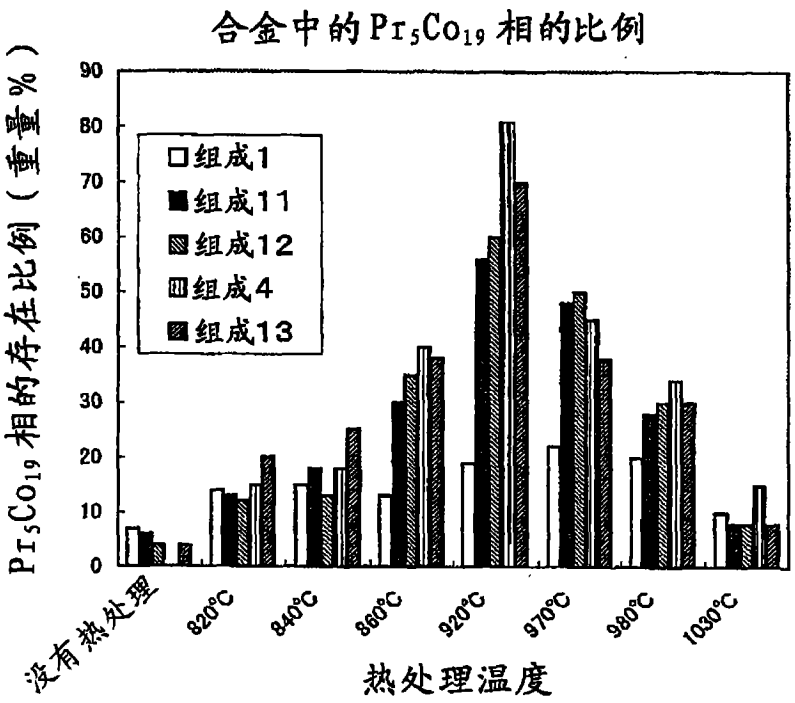

合金中的Pr_5Co_{19}相的比例
Pr_5Co_{19}相的存在比例（重量%）
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
组成1
组成11
组成12
组成4
组成13
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 9

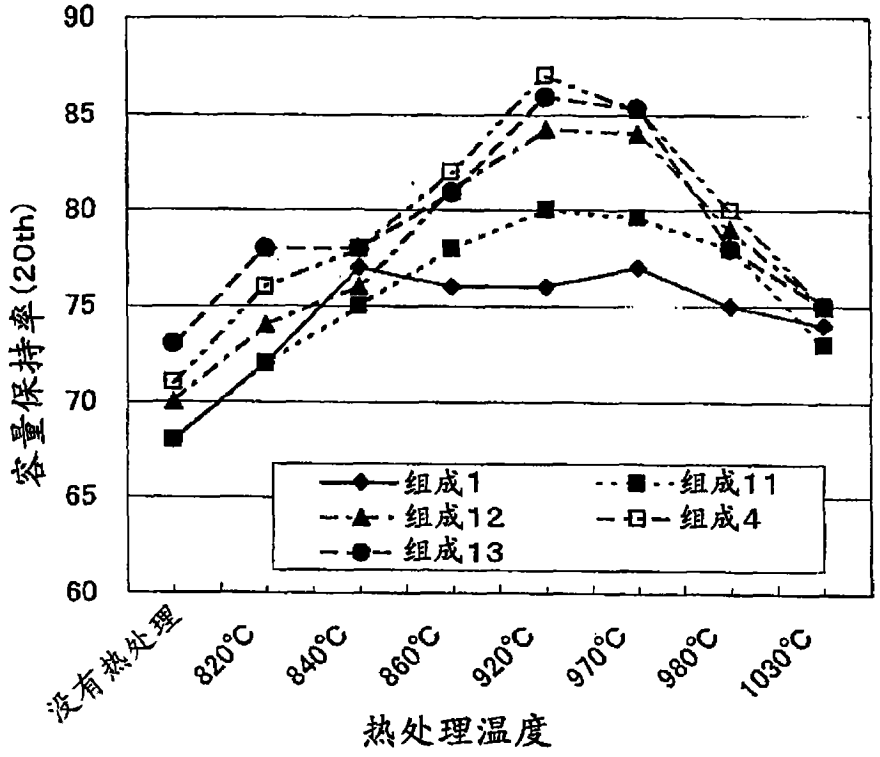

容量保持率(20th)
90
85
80
75
70
65
60
组成1
组成11
组成12
组成4
组成13
没有热处理
820°C
840°C
860°C
920°C
970°C
980°C
1030°C
热处理温度

图 10