

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 4/26 C22C 1/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01119729.3

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187852C

[22] 申请日 1998.12.24 [21] 申请号 01119729.3
分案原申请号 98804424.2

[30] 优先权

[32] 1997.12.26 [33] JP [31] 358955/1997

[71] 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 中村贤治

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵 红

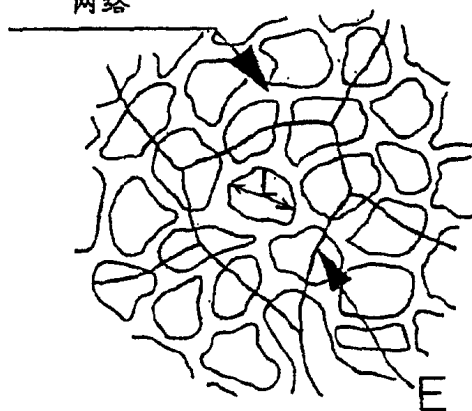
权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 9 页

[54] 发明名称 吸氢合金及其制造方法

[57] 摘要

一种吸氢合金, 它是用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn)$ 表示的合金系列, 其特征在于: 在原子数比中 Mm 为 1 时, 全体组成相对于 Mml , 其 $(Ni - Al - Co - Mn)$ 的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn) \leq 9$, 而且, $3.5 \leq Ni$, 内部组织由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在吸氢合金相中的第二相构成。另外也可以是用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn - Cu)$ 表示的合金系列, 全体组成相对于 Mml , 其 $(Ni - Al - Co - Mn - Cu)$ 的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn + Cu) \leq 7.0$, 而且, $4.0 \leq Ni$ 。该吸氢合金有利于确保氢的吸收·放出以及导电性。

网络



ISSN 1008-4274

1. 一种吸氢合金，它是用 $Mm-(Ni-Al-Co-Mn-Mo)$ 表示的合金系列，其特征在于，在原子数比中 Mm 为 1 时，全体组成相对于 $Mm1$ ，
5 其 $(Ni-Al-Co-Mn-Mo)$ 的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn + Mo) \leq 8$ ，
用全体组成为 $MmNi(3.55+i)Al(0.3+j)Co(0.75+k)Mn(0.4+l)Mo$ ，且
 $0.5 < (i + j + k + l + m) \leq 3$ 表示，而且，

内部组织

10 由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在上述吸氢合金相中的第二相构成。

2. 根据权利要求 1 所述的吸氢合金，其特征在于，第二相具有 $\mu-NiMoCo$ 型或 Co_7Mo_6 型的结晶结构。

15 3. 一种权利要求 1 所述的吸氢合金的制造方法，其特征在于，该方法包括下述工序：使具有权利要求 1 所述的组成的熔融合金急剧冷却凝固，再在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围内保持 30 分钟~120 小时，使第二相呈网络状析出。

20 4. 一种权利要求 2 所述的吸氢合金的制造方法，其特征在于，该方法包括下述工序：使具有权利要求 2 所述的组成的熔融合金急剧冷却凝固，再在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围内保持 30 分钟~120 小时，使第二相呈网络状析出。

吸氢合金及其制造方法

本申请是申请号为 98804424.2 的专利申请的分案申请。

5 技术领域

本发明涉及能可逆地吸收、放出氢、且具有导电性的吸氢合金、吸氢合金的制造方法、使用该吸氢合金的吸氢合金电极、吸氢合金电极的制造方法、以及电池。

背景技术

10 迄今,在一般式为 AB_5 型的吸氢合金中,能够提供 A 位置为 Mm、同时 B 位置为 Ni 的 $MmNi_5$ 型的吸氢合金(Mm 为稀土金属合金)。在 $MmNi_5$ 型的吸氢合金中,能提供用 Mn、Co、Al 等置换 Ni 的一部分而改善其特性的吸氢合金。尤其能提供其组成式为 $Mm Ni_{3.55} Al_{0.30} Co_{0.75} Mn_{0.4}$ 的吸氢合金。

15 另外在特开平 8-315813 号公报中公开了一种由母相和第二相构成的吸氢合金,为了提高激活度,在 Mm(稀土金属混合物)的原子数比为 1 时,上述母相具有用原子数比(Ni + Co + Mn + Al)为 4.5~5.5 表示的 $CaCu_5$ 型(= AB_5 型)的结晶结构,上述第二相含有 Ni 及/或 Co。在该公报中记载了第二相具有 $Mo(Ni-Co)_3$ 这样的组成。

20 在特开平 7-286225 号公报中公开了一种由吸氢合金相和第二相构成的吸氢合金,上述吸氢合金相在 Mm 是稀土金属混合物时,具有用一般式 $MmNi_xMy$ 表示的结构,其中, $5.0 \leq (x+y) \leq 5.5$ 、而且其合金组织具有 $CaCu_5$ 型的结晶结构,而上述第二相以 Mm 以外的元素为主要成分,且呈不吸氢的海岛状分布。在吸氢合金中,一般说来,伴随吸氢而发生膨胀,伴随氢的放出而发生收缩,由此引起的应力致使合金呈粉末状,在该合金中,不含有分散成海岛状的 Mm 的第二相使应力缓解,能抑制粉末化。

25 在特开平 8-315813 号公报中公开了一种由吸氢合金构成的碱性蓄电池用的吸氢合金电极,该吸氢合金的母相具有用一般式 $Mm-(Ni-Co-Mn-Al)_x$ 表示的结构,其中 $4.5 \leq x \leq 5.5$ 、且具有 $CaCu_5$ 型的结晶结构,其颗粒形状呈球状、鹅卵状。在这种吸氢合金中,在吸氢合

30

金的颗粒表面上生成由含有高熔点的 Ni 及/或 Co 的金属间化合物构成的、对吸氢·放氢具有催化性能的第二相。

在特开平 4-168240 号公报中,公开了这样一种吸氢合金:在组成式 AB_x 中,使 A 侧为镧或稀土金属混合物,使 B 侧至少为镍、钴、铝、锰、铬、铜、锆中的一种, X 的范围在 5.5 以上, $x \leq 6.5$ 。在这样的吸氢合金中,能抑制由氢的吸收·放出引起的吸氢合金的粉末化。在 5 上述的特开平 4-168240 号公报的实施例 10 中,公开了将 $MmNi_3Co_2Al_{0.5}Mn_{0.5}$ 作为用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn)$ 表示的吸氢合金,用原子数比使 Mm 为 1 时, Ni 至少为 3,其结果,并不意味着能充分生成导电性良好的导电网络。

因此,在工业界,迄今能够提供备有用吸氢合金形成的负极的电池。在此情况下,一般说来,在室温范围内,正极的内阻及负极的内阻的比率没有明显的不同。例如,正极的内阻:负极的内阻 = 约 (1:1)。与此不同,在低温范围内使用电池时,负极的内阻有相对增大的趋势。15 尤其是在 0° 附近,用吸氢合金形成的负极的内阻显著增大,例如,正极的内阻:负极的内阻 = 1.3:(3 ~ 3.5) 左右。这样在低温范围内,由于用吸氢合金形成的负极的内阻的相对增大率较大,所以在低温范围内使用电池时,负极的内阻将支配反映的速率。另外在对电池进行高速充电的情况下,内阻引起发热,从而限制了高速充电性。因此,考虑到 20 高速充电性,电极或电池的内阻低才好。

在上述的各吸氢合金中,不能说充分地呈网络状地形成了含 Ni 多的导电性好的第二相。因此,由第二相构成的导电路径的形成不充分。

即使对于与特开平 4-168240 号公报有关的合金来说,由第二相构成的导电路径的形成也不充分。

25 本发明就是鉴于上述实际情况而完成的,其目的在于提供一种有利于提高导电性、从而有利于降低内阻、能提高低温输出功率及提高高速充电性的吸氢合金、吸氢合金的制造方法、吸氢合金电极、吸氢合金电极的制造方法、以及电池。

发明的公开

30 (吸氢合金的发明)

①关于形态 1 的吸氢合金是用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn)$ 表示的合金系列,其特征在于:在原子数比中 Mm 为 1 时,全体组成相对于 $Mm1$,

其(Ni - Al - Co - Mn)的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn) \leq 9$, 而且, $3.5 \leq Ni$, 而内部组织由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在吸氢合金相中的第二相构成。Mm 指的是稀土金属混合物。稀土金属混合物指的是 Ce、La 等稀土类元素的集合体。

- 5 在与形态 1 有关的吸氢合金中, 如果(Ni + Al + Co + Mn)的原子数比的合计量在 5.5 以下, 则导电性好的第二相的比例相对地变小, 其结果, 不能充分地形成由第二相形成的导电网络, 吸氢合金的内阻变高, 无望实现充分地提高输出功率的效果。另一方面, 如果(Ni + Al + Co + Mn)的原子数比的合计量超过 9, 则由第二相形成的导电网络过多, 吸
10 氢合金相的比例相对地下降, 不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述的情况后, 可以适当地选择(Ni + Al + Co + Mn)的原子数比的合计量, 例如作为合计量的下限值可以采用 5.6、5.7、5.8、6.0、6.2、6.6、6.7 等, 作为上限值可以采用 8.8、8.6、8.4 等。

- 在与形态 1 有关的吸氢合金中, 之所以规定 $3.5 \leq Ni$, 是因为这样
15 就容易确保使含 Ni 的导电性良好的第二相呈网络状。在此情况下, 作为 Ni 的原子数比的下限值, 例如可以采用 3.6、3.7、3.8、3.96 等。

- 如果采用与形态 1 有关的吸氢合金的优选形态, 则全体组成可用 $MmNi(3.55 + a)Al(0.3 + b)Co(0.75 + c)Mn(0.4 + d)$, 且 $0.5 < x (= a + b + c + d) \leq 4$ 表示。上述的 $MmNi(3.55 + a)Al(0.3 + b)Co(0.75 + c)Mn(0.4 + d)$
20 意味着组成式为 $MmNi_{3.55+a}Al_{0.3+b}Co_{0.75+c}Mn_{0.4+d}$, 在字体大小的限制方面, 有时采用大的字体。关于其他组成式也一样。

- 规定 $0.5 < x (= a + b + c + d) \leq 4$ 的理由基本上与上述相同, 如果 x 值在 0.5 以下, 则导电性好的第二相的比例相对地变小, 不能充分地形成由第二相形成的导电网络, 吸氢合金的内阻变高, 无望实现充分地
25 提高输出功率的效果。另一方面, 如果 x 的值超过 4, 则由第二相形成的导电网络过多, 吸氢合金相的比例相对地下降, 不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述情况, 可以适当地选择上述的 x 的值, 例如, 作为下限值可以采用 0.6、0.7、0.8、0.9 等, 作为上限值可以采用 3.8、3.6 等。

- 30 ②关于形态 2 的吸氢合金是用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn - Mo)$ 表示的合金系列, 其特征在于: 在原子数比为 1 时, 全体组成相对于 $Mm1$, 其(Ni - Al - Co - Mn - Mo)的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn + Mo) \leq$

8, 而且, $3.5 \leq \text{Ni}$, 内部组织由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在吸氢合金相中的第二相构成。

在与形态 2 有关的吸氢合金中, 如果 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Mo})$ 的原子数比的合计量在 5.5 以下, 则导电性好的第二相的比例相对地变小, 不能充分地形成由第二相形成的导电网络, 吸氢合金的内阻变高, 无望实现充分地提高输出功率的效果。另一方面, 如果 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Mo})$ 的原子数比的合计量超过 8, 则由第二相形成的导电网络过多, 吸氢合金相的比例相对地下降, 不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述的情况后, 可以适当地选择 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Mo})$ 的原子数比的合计量, 例如, 作为下限值可以采用 5.6、5.7、5.8、6.0、6.2、6.6、6.8 等, 作为上限值可以采用 7.8、7.6、7.4 等。

在与形态 2 有关的吸氢合金中, 之所以规定 $3.5 \leq \text{Ni}$, 是因为这样就容易确保含大量 Ni 的导电性良好的第二相。在此情况下, 作为 Ni 的原子数比的下限值, 例如可以采用 3.6、3.7、3.8、3.96 等。

如果采用与形态 2 有关的吸氢合金的优选形态, 可以用全体组成为 $\text{MmNi}(3.55 + i)\text{Al}(0.3 + j)\text{Co}(0.75 + k)\text{Mn}(0.4 + l)\text{Mm}$, 且 $0.5 < (i + j + k + l + m) \leq 3$ 表示。

在与形态 2 有关的吸氢合金中, 规定 $0.5 < (i + j + k + l + m) \leq 3$ 的理由基本上与上述相同, 如果 $(i + j + k + l + m)$ 在 0.5 以下, 则导电性好的第二相的比例相对地变小, 不能充分地形成由第二相形成的导电网络, 吸氢合金的内阻变高, 无望实现充分地提高输出功率的效果。另一方面, 如果 $(i + j + k + l + m)$ 超过 3, 则由第二相形成的导电网络过多, 吸氢合金相的比例相对地下降, 不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述情况, 可以适当地选择 $(i + j + k + l + m)$ 的原子数比的合计值, 例如, 作为下限值可以采用 0.6、0.7、0.8 等, 作为上限值可以采用 2.9、2.8 等。

③关于形态 3 的吸氢合金是用 $\text{Mm} - (\text{Ni} - \text{Al} - \text{Co} - \text{Mn} - \text{Cu})$ 表示的合金系列, 其特征在于: 在原子数比中 Mm 为 1 时, 全体组成相对于 $\text{Mm}1$, 其 $(\text{Ni} - \text{Al} - \text{Co} - \text{Mn} - \text{Cu})$ 的合计量为 $5.5 < (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Cu}) \leq 7.0$, 而且, $4.0 \leq \text{Ni}$, 内部组织由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在吸氢合金相中的第二相构成。

与形态 3 有关的吸氢合金的意图在于尽可能地降低成本高的 Co,

主要用 Cu、Ni 来代替,既确保吸氢合金的性能,又降低成本。在与形态 3 有关的吸氢合金中,如果 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Cu})$ 的原子数比的合计量在 5.5 以下,则第二相的比例相对地变小,不能充分地形成由第二相形成的导电网络,吸氢合金的内阻变高,无望实现充分地提高输出功率的效果。另一方面,如果 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Cu})$ 的原子数比的合计量超过 7.0,则由第二相形成的导电网络过多,吸氢合金相的比例相对地下降,不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述的情况后,可以适当地选择 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Cu})$ 的原子数比的合计量,例如,作为下限值可以采用 5.6、5.8、6.0、6.2 等,作为上限值可以采用 6.8、6.6、6.4 等。

在与形态 3 有关的吸氢合金中,之所以规定 $4.0 \leq \text{Ni}$,是因为这样就容易确保使含大量 Ni 的导电性良好的第二相呈网络状。在此情况下,作为 Ni 的原子数比的下限值,例如可以采用 4.2、4.4 等。在形态 3 中,由于用 Ni 代替 Co,所以 Ni 的下限值比形态 2 及形态 3 都高。

如果采用与形态 3 有关的吸氢合金的优选形态,可以用全体组成为 $\text{MmNi}(3.95 + p)\text{Al}(0.3 + q)\text{Co}(0.4 + r)\text{Mn}(0.45 + s)\text{Cu}(0.10 + t)$,且 $0.3 < (p + q + r + s + t) \leq 1.8$ 表示。在该吸氢合金中,规定 $0.3 < (p + q + r + s + t) \leq 1.8$ 的理由基本上与上述相同,如果 $(p + q + r + s + t)$ 的原子数比的合计量在 0.3 以下,则导电性好的第二相的比例相对地变小,不能充分地形成由第二相形成的导电网络,吸氢合金的内阻变高,无望实现充分地提高输出功率的效果。另一方面,如果 $(p + q + r + s + t)$ 的原子数比的合计量超过 1.8,则由第二相形成的导电网络过多,吸氢合金相的比例相对地下降,不能获得充分地吸氢·放氢的能力。

考虑到上述情况,可以适当地选择 $(p + q + r + s + t)$ 的原子数比的合计量,例如,作为下限值可以采用 0.4、0.5、0.6、0.7 等,作为上限值可以采用 1.6、1.4 等。

另外与 Cu 有关的 t 的值可以根据所要求的吸氢合金的价格、吸氢合金中的 Co 的含量等适当地选择,作为 t 值的下限值,例如可以采用 0.02、0.05、0.1、0.2 等,但不限于此。

如果采用与形态 3 有关的吸氢合金的优选形态,则关于与 Al 有关的 q、与 Mn 有关的 s,都可以根据后面所述的表 5 进行选择,作为 q 的下限值,可以采用 0.04、0.05 等。作为 s 的下限值,可以采用 0.10、

0.14 等。在此情况下, 伴随 q 、 s 值的增加, 即伴随 Al 量的增加、Mn 量的增加, 有利于降低吸氢合金的氢平衡压。

如果采用与形态 3 有关的吸氢合金的更优选形态, 则能满足 ($q > 0.06$) 的条件和 ($s > 0.18$) 的条件这两者中的至少一者。在此情况下, 由于 Al 量的增加、Mn 量的增加, 有利于降低吸氢合金的氢平衡压。

另外也可以满足 ($q > 0.06$) 的条件和 ($s > 0.18$) 的条件这两者。

④如果采用与上述的形态 1 ~ 形态 3 涉及的吸氢合金, 则由于在吸氢合金的内部, 第二相容易形成导电网络, 所以有利于提高吸氢合金的导电性、降低吸氢合金的内阻。另外由于能使吸氢合金内部的导电路径微细, 所以还有利于降低吸氢合金中的电流密度的离散。另外如果能期待对吸氢·放氢的催化作用的第二相形成导电网络, 则能进一步提高吸氢·放氢的能力。

特别是在冬季等低温环境中使用吸氢合金时, 能适当地提高输出功率。

(吸氢合金的制造方法的发明)

①与形态 4 有关的吸氢合金的制造方法的特征在于包括下述程序: 使具有上述各形态中的任意一种形态中所记载的组成的合金熔融液急剧冷却凝固, 再在 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内保持 30 分钟 ~ 120 小时, 使第二相呈网络状析出。因此, 可以制造上述任意一种吸氢合金。可以根据吸氢合金的尺寸等, 适当地选择加热时间。

如果采用与形态 4 有关的制造方法, 则由于合金熔融液被急剧冷却凝固时, 元素在过饱和气氛中固溶, 所以没有第二相的析出, 或者析出很少。可是通过加热吸氢合金进行加热处理, 能有效地使第二相在组织中析出。

如果采用与形态 4 有关的制造方法, 则由于通过急剧冷却凝固, 使晶粒微细化, 所以通过热处理析出的第二相产生的导电网络也容易微细化。如果导电网络这样微细化, 则有利于降低吸氢合金中的电流密度的离散, 能有助于导电性的均匀化。另外还能有助于提高催化性能。因此在用于电池的情况下, 不易引起局部的过充电、过放电。

急剧冷却凝固可以采用众所周知的熔融金属急剧冷却法, 即, 使熔融金属接触正在旋转的冷却滚筒等旋转体, 形成薄片或粉末。进行

急剧冷却凝固时,可以采用 10^4 K/sec 以上的冷却速度,最好采用采用 10^5 K/sec 以上的冷却速度。急剧冷却凝固产生的微细化的程度,最好使吸氢合金的平均粒径或厚度在 15 微米以下、或 10 微米以下、或 5 微米以下。

- 5 ②与形态 5 有关的吸氢合金的制造方法的特征在于包括下述程序:用使具有上述各形态中的任意一种形态所记载的组成的合金熔融液凝固的块体,将块体粉碎,然后进行氢化粉碎。由此能制造上述任意一种吸氢合金。

10 如果采用与形态 5 有关的制造方法,则由于吸氢合金的熔融液的凝固成晶锭等块体,所以凝固时并不需要那么急剧地冷却,形成导电网络的第二相通过凝固,在组织内部析出。可以认为在吸氢合金相的晶粒边界处呈网络状地生成第二相。

15 如果采用与形态 5 有关的制造方法,则最好将块体粉碎后,使所生成的粉碎物吸氢·放氢进行氢化粉碎。在此情况下,由于吸氢·放氢时吸氢合金相的晶格膨胀·收缩,受其影响,吸氢合金相容易断裂成微细状。因此,隐藏在作为粉碎物的吸氢合金相内部的导电性良好的第二相容易露出来。如果使用第二相这样露出后的吸氢合金,则能提高相邻的吸氢合金的粉末粒子之间的第二相的网络的直接接触性,能谋求提高总体的导电性。氢化粉碎的程度,例如能达到小于 300 目
20 (45 微米以下)、或小于 200 目(75 微米以下)。

(吸氢合金电极的发明、吸氢合金电极的制造方法的发明)

与形态 6 有关的吸氢合金电极的特征在于:使用具有上述各形态中,记载的组成的吸氢合金。如果采用该吸氢合金电极,则能呈网络状地生成具有导电性的第二相,能提高电极本身的导电性。因此,能提高电池的输出功率。特别是在冬季等低温环境中使用时,能提高电
25 池的输出功率。另外在对电池进行快速充电时,由于能降低电极的内阻,所以能减少由内阻引起的发热,有利于提高电池的快速充电性。另外由于导电网络微细,所以有利于抑制局部的过充电·过放电。如果采用形态 6,则能用粘接材料将吸氢合金的粉末粘合起来、或者进行
30 通电烧结、或者用热处理炉烧结。

与形态 7 有关的吸氢合金电极的制造方法的特征在于,该方法包括下述工序:将具有上述各形态中的任意一种形态中记载的组成的粉

末状的吸氢合金粉末和粘接材料混合起来，使混合后的混合物附着在集电体上，形成吸氢合金电极。混合物通常呈料浆或膏剂形态。使呈料浆或膏剂等形态的混合物附着在集电体上的工序本身，与以往形成电池的方法实际上没有什么不同，所以既能降低吸氢合金的内阻、提高导电性，又能利用以往使用的已有的设备，能抑制设备费用的增加。作为集电体最好是多孔物体。在此情况下，将混合物填充在集电体的孔中即可。

与形态 8 有关的吸氢合金电极的制造方法的特征在于，该方法包括下述工序：不使用粘接材料，使具有上述各形态中记载的组成的粉末状的吸氢合金粉末附着在集电体上，然后进行烧结，形成吸氢合金电极。在此情况下，由于不使用不易导电的粘接材料，而使吸氢合金的粉末粒子之间直接结合，所以有利于使相邻的吸氢合金粒子的第二相之间直接结合。因此能提高粒子之间的导电性，进而提高电极的导电性，能提高电池的输出功率。特别是能提高在低温下使用时的电池的输出功率。另外在对电池进行快速充电时，由于降低了电极的内阻，所以能降低由内阻引起的发热，有利于提高电池的快速充电性。作为集电体，最好是多孔物体。在此情况下，将混合物填充在集电体的孔中即可。

（电池的发明）

本发明涉及的电池是一种备有由正极反应生成的正极和由负极反应生成的负极的电池，其特征在于：负极由具有上述各形态中的任意一种形态中记载的组成的吸氢合金构成。

因此，如上所述，既能确保负极的吸氢·放氢性能，又能降低负极的导电性，从而能提高电池的输出功率。特别是在冬季等低温环境中使用时，也能提高电池的输出功率。另外在对电池进行快速充电时，由于能降低电极的内阻，所以能减少由内阻引起的发热，有利于提高电池的快速充电性。

（相关事项）

①通过将吸氢合金规定为上述的组成，导电性良好的第二相形成导电网络，容易存在于组织内部。从而能提高吸氢合金的导电性。因此如果将该吸氢合金作为电极使用，则能促进电荷的移动，能获得良好的导电性。

已知 Ni 对于吸氢合金的吸氢、放氢具有催化作用。在第二相含 Ni 或第二相主要含 Ni 的情况下，第二相具有良好的催化作用，所以能促进吸氢·放氢反应，能谋求进一步提高输出功率。即，吸氢合金具有吸氢功能、以及促进该反应的催化功能。

5 特别是在用于电动汽车使用的电池的情况下，通过促进吸氢·放氢反应，能提高电池的低温输出功率，有助于提高高速充电性。

②作为本发明涉及的导电性良好的第二相，可以主要采用具有 Ni 型或 AlNi_3 型的结晶结构的第二相，也可以采用具有 $\mu\text{-NiMoCo}$ 型或 Co_7Mo_6 型的结晶结构的第二相。

10 特别是根据本发明者进行的观察（X 射线衍射），确认了以下事项。在与形态 1 有关的发明的吸氢合金中，确认了第二相主要具有 Ni 型或 AlNi_3 型的结晶结构。在与形态 2 有关的发明的吸氢合金中，确认了第二相主要具有 $\mu\text{-NiMoCo}$ 型或 Co_7Mo_6 型的结晶结构。在与形态 3 有关的吸氢合金中，确认了第二相主要具有 Ni 型或 AlNi_3 型的结晶结构。

15 ③在本发明涉及的吸氢合金中，根据上述的组成规定第二相的相率。相率例如可以为 6~36 wt%，但不受此限制。为了使在吸氢合金总体中的重量比在 30% 以下、33% 以下，可以使 x 值（ $x = a + b + c + d$ ）在 3.9 以下、3.8 以下，使 y 值（ $y = i + j + k + l + m$ ）在 2.9 以下、2.8 以下。

20 ④如果采用本发明的吸氢合金，则能适当地选择 Mm 中占有的 La，可使其重量比为 30% 以上、40% 以上、60% 以上、70% 以上、80% 以上、90% 以上、95% 以上。如后文所述，如果使 Mm 中占有的 La 的含有量接近 100%，则能获得降低吸氢合金的氢平衡压的优点。在此情况下，用于电池时，有利于避免电池的内压随着反复循环而上升。

附图的简单说明

图 1 是表示电流-电压（I-V）特性的曲线图。

图 2 是表示 0℃时的 x 值（ $x = a + b + c + d$ ）和输出功率密度比的关系曲线图。

30 图 3 是表示 25℃时的 x 值（ $x = a + b + c + d$ ）和输出功率密度比的关系曲线图。

图 4 是表示 0℃时的 y 值（ $y = i + j + k + l + m$ ）和输出功率密度比

的关系曲线图。

图 5 是表示 25℃时的 y 值 ($y = i + j + k + l + m$) 和输出功率密度比的关系曲线图。

图 6 是示意地表示导电网络之一例的结构图。

5 图 7 是表示 0℃和 25℃时的添加物的添加量和输出功率密度比的关系曲线图。

图 8 是表示增加吸氢合金中的 Mn、Al 时吸氢合金的氢平衡压的曲线图。

10 图 9 是表示增加吸氢合金的稀土金属混合物中的 La 时吸氢合金的氢平衡压的曲线图。

图 10 是表示用于电池中的应用例的分解图。

实施发明的最佳方案

以下根据实施例连同比较例，说明实施本发明的最佳方案。

(1) 吸氢合金的组成

15 准备了调合成表 1 中的 No.1 ~ No.9 所示的目标组成 (用将 Mm 作为 1 时的原子数比表示) 的合金。用电弧熔融法将该合金熔融后，使其凝固，用钨研钵将该凝固体粉碎，形成了吸氢合金粉末。调整了粉末粒径，使粒径为 45 ~ 75 微米的粉末占总体的 60 wt%，其余的为 45 微米以下。

20 在此情况下，将作为 No.1 的基准 1 (比较例 A) 作为基准。将 Mm 作为稀土金属混合物时，基准 1 采用组成为 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}$ 的。关于表 1 中的 No.2 ~ No.9 所示的吸氢合金是在基准 1 中增加了各合金元素后的吸氢合金，其组成式用 $\text{MmNi}(3.55 + a)\text{Al}(0.3 + b)\text{Co}(0.75 + c)\text{Mn}(0.4 + d)$ 表示。而且，设 $(a + b + c + d) = x$ 时，使合金元素在用 $0.5 < x (= a + b + c + d) \leq 4$ 表示的范围内适当地变化。

换句话说，作为 No.1 的基准 1 (比较例 A) 是 $a \sim d$ 及 x 值都为 0，具有以往的组成 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}$ ， $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn})$ 为 5.0 ($5.0 = 3.55 + 0.3 + 0.75 + 0.4$) 的吸氢合金，第二相的相率为 0%。

30 作为 No.2 的比较例 B 是具有 $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn})$ 为 5.5、 x 值为 0.5 的组成的吸氢合金，第二相的相率为 5.7 wt% 和较少。

No.3 ~ No.9 是本发明的材料，如表 1 所示， $(\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co} + \text{Mn})$ 的原子数比的合计量为 6.0 ~ 9.0，且 Ni 为 3.5 以上。在 No.3 ~ No.9 中，

相率为 9~33 wt%，较多。

表 1

组成 (以 Mm 为 1 时的原子数比)							X 值 = a + b + c + d	第二相的相 率, wt %	
No.	Mm	Ni	Al	Co	Mn	Ni+Al+			
		a	b	c	d	Co+Mn			
No.1	1	3.55	0.30	0.75	0.4	5.0	0	0	比较例 A = 基准 1
		0	0	0	0				
No.2	1	3.93	0.43	0.75	0.4	5.5	0.5	5.7	比较例 B
		0.38	0.13	0	0				
No.3	1	4.30	0.55	0.75	0.4	6.0	1	10.7	发 明 材 料
		0.75	0.25	0	0				
No.4	1	4.68	0.68	0.75	0.4	6.5	1.5	15.3	
		1.13	0.38	0	0				
No.5	1	5.05	0.80	0.75	0.4	7.0	2	19.4	
		1.50	0.50	0	0				
No.6	1	5.43	0.93	0.75	0.4	7.5	2.5	23.1	
		1.88	0.63	0	0				
No.7	1	5.80	1.05	0.75	0.4	8.0	3	16.5	
		2.25	0.75	0	0				
No.8	1	6.18	1.18	0.75	0.4	8.5	3.5	19.6	
		2.63	0.88	0	0				
No.9	1	6.55	1.30	0.75	0.4	9.0	4	32.5	
		3.00	1.00	0	0				

使用相当于本发明的材料的 No.3~No.9 涉及的吸氢合金，用 X 射线衍射 (XRD) 研究了其内部组织，表明它是由用一般式 AB₅ 表示的吸氢合金相和具有 Ni 型或 AlNi₃ 型结晶结构的 Ni 浓度高的第二相构成。第二相呈网络状。

(2) 电池的组装、激活处理

表 2 表示实施例 1~实施例 12 的制造方法的方案，同时也表示比较例 1 的制造方法。

使用具有上述表 1 中的 No.1 ~ No.9 所示的组成的各吸氢合金各为 2.0 ~ 2.2 g, 根据表 2 所示的实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法, 分别形成负极。然后, 将该负极和正极组合起来, 制作成采用烧结式正极的正极/负极的容量比在 10 以上的负极额定电池。

- 5 激活处理: 只在第一循环中, 按 20 mA/g 充电 20 小时, 按 50 mA/g 放电到 1V 为止。在第二循环及其以后, 按 50 mA/g 充电 6 小时, 放电到 1V, 使容量达到饱和为止, 约反复进行 10 次。

(3) 输出功率密度的测定

- 10 使用备有根据实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法形成的上述负极的上述电池, 在室温下调整成 SOC 50% 后, 将电池置于设定为目标温度 (0°C 及 25°C) 的恒温槽内持续 2 小时。所谓 SOC 50%, 意味着相对于满充电, 充电 50%。

- 15 然后, 按照 $-1/3C$ 、 $1/3C$ 、 $-1C$ 、 $1C$ 、 $-3C$ 、 $3C$ 、 $-6C$ 、 $6C$ 的顺序, 中间各中止 5 分钟, 分别充放电 10 秒。根据各电流值和第 10 秒的电压值的关系, 获得了电池的电流 - 电压特性 (I-V 特性) (图 1)。

在图 1 中, 根据 IV 特性曲线 ($V = RI + V_0$) 的斜率 R (= 内阻) 和截距 V_0 (= 断路电动势), 按照下面的式 1, 计算出电池的输出功率 P 。

- 20 用构成负极的吸氢合金的重量除计算出来的输出功率 P , 将除得的结果作为输出功率密度。式 1 以铅蓄电池为标准。

$$\begin{aligned} \text{电池的输出功率 } P &= (2/3)V_0 \times I \text{ [意味着 } (2/3 \cdot V_0) \text{ 时的 } I] \\ &= (2/3)V_0 \times (V_0 / (3R)) \\ &= (2 \cdot V_0^2) / (3^2 \cdot R) \quad \dots \dots \text{式 1} \end{aligned}$$

- 25 (4) 试验结果

- 求出了备有用实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法形成的负极的电池的输出功率密度。将该试验结果示于图 2、图 3。图 2 表示试验温度为 0°C 时的试验结果。图 3 表示试验温度为 25°C 时的试验结果。在图 2、图 3 中, 用 × 号表示的比较例 A 意味着这样一种电池: 它备有用具有表 1 中的 No.1 的组成 (以往的组成) 的吸氢合金, 根据表 2 中的比较例 1 的制造方法 (机械粉碎 + 使用粘接材料 + 使用集电体) 形成的负极。在图 2、图 3 中, 纵轴表示将用该比较例 1 的制造方法制造的电池

的输出功率密度作为 100% 的相对值，横轴表示 x 值($x = a + b + c + d$)。

在 x 值为 0.5、1.5、2.5、3.5 的吸氢合金的情况下，进行求输出功率密度比的试验。

根据试验温度为 0℃ 的图 2 所示的特性曲线、以及试验温度为 25℃ 的图 3 所示的特性曲线，可以理解在具有用实施例 1 ~ 实施例 12 制造的负极的电池中，获得了右上方的特性曲线。换句话说，随着 x 值($x = a + b + c + d$) 的增加，电池的输出功率密度比增大。特别是 x 为 1.5、2.5、3.5 时，输出功率密度比增大。

但是，如果 x 值超过 4，成为导电路径的第二相的比例相对地增加、进行吸氢及放氢的吸氢合金相的比例相对地减少，所以意味着电池的输出功率密度比减小。

在试验温度为 25℃ 的图 3 所示的特性曲线上，获得了输出功率密度比为 130% ~ 135%。与此不同，在试验温度为 0℃ 的图 2 所示的特性曲线上，输出功率密度比超过了 140%。换句话说，根据图 2 和图 3 的比较可以理解，试验温度为 0℃ 的图 2 所示的特性曲线与试验温度为 25℃ 的图 3 所示的特性曲线相比，前者的输出功率密度比大。因此，在装有使用本发明的吸氢合金的负极的电池与装有使用以往技术的吸氢合金的负极的电池相比，前者在低温范围的输出功率特性好。

表 2

	实施内容							
	吸氢合金粉末的制造过程				使用吸氢合金粉末的电极的 制造过程			
	晶锭法		急剧冷却凝固热 处理法③					
	机械 粉碎 ①	机械粉碎 + 氢化粉 碎②	机械 粉碎 ④	机械粉碎 + 氢化粉 碎⑤	使用粘 接材料 ⑥	使用集 电体⑥	通电 烧结 ⑦	用烧结 炉烧结 ⑧
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				○			○	
实施例 9	○							○
实施例 10			○					○
实施例 11		○						○
实施例 12				○				○
比较例 1	○				○	○		
○表示实施例了								

以下,说明表 2 中的①~⑧。

①机械粉碎:

- 5 用电弧熔融法将具有目标组成的合金熔融后,使该熔融合金凝固而成晶锭,用钨研钵将其粉碎,通过调整,使粒径为 45~75 微米的粉末占粉末总体的 60 wt%,其余的为 45 微米以下,获得了合金粉末。

②机械粉碎+氢化粉碎:

- 10 用电弧熔融法将具有目标组成的合金熔融后,使该熔融合金凝固而成晶锭,对该晶锭进行机械粉碎,粉碎到 100 目左右。然后,在氢

气氛中反复进行吸氢合金的吸氢处理、放氢处理，对吸氢合金进行氢化粉碎，使粒径小于 300 目，获得了合金粉末。

③急剧冷却凝固·热处理法：

将具有目标组成的合金熔融后，利用滚筒急剧冷却法，使熔融金属接触冷却滚筒，以 10^5 K/sec 以上的冷却速度，使熔融金属急剧冷却凝固，由此形成平均粒径在 10 微米以下的作为具有微细结晶的凝固片的带状片（厚度：10~100 微米）。然后，在 1200℃ 的惰性气氛（氩气气氛）中保持 60 分钟，进行热处理。

④机械粉碎：

10 对热处理后的带状片进行机械粉碎，通过调整，使粒径为 45~75 微米的粉末占粉末总体的 60 wt%，其余的为 45 微米以下，获得了合金粉末。

⑤机械粉碎 + 氢化粉碎：

15 对热处理后的带状片进行机械粉碎，通过调整，使粒径为 45~75 微米的粉末占粉末总体的 60 wt%，其余的为 45 微米以下，获得了吸氢合金粉末。然后，在氢气气氛中对吸氢合金粉末反复进行吸氢处理、放氢处理，对吸氢合金进行氢化粉碎，使粒径小于 300 目，获得了合金粉末。

⑥使用粘接材料、使用集电体：

20 使用作为粘接材料的 CMC（羧甲基纤维素）、作为溶剂的乙醇、以及水，将它们与吸氢合金粉末混合，形成了料浆。其次，将料浆涂敷在多孔的镍集电体上，进行干燥。然后，按照规定的形状进行挤压成形，压缩成片状（厚度：300 微米左右），形成电极（负极）。多孔镍是这样形成的：在发泡有机物上生成镀镍膜后，将发泡有机物烧掉，留下镀镍膜。

⑦通电烧结：

25 对吸氢合金粉末的集合体进行挤压成形，压缩成片状（厚度：300 微米左右）。然后，在惰性气氛中，沿厚度方向用 1 A/cm² 的电流密度通电 2 秒钟左右，将粉末粒子之间的接触部分烧结在一起。由此能期待相邻的粉末粒子的第二相之间良好的电阻焊接。

⑧在烧结炉内的烧结：

通过压缩成形，将吸氢合金粉末的集合体压缩成厚 300 微米左右

的片状，形成了紧密压缩体。然后，将紧密压缩体置于流通氢气的还原性气氛的炉内，在 1200℃ 的温度下持续加热 30 分钟，将粉末粒子之间的接触部分烧结在一起。由此能期待相邻的粉末粒子之间的第二相彼此良好的导通。

- 5 另外按照实施例 1 的制造方法，使用 $x = (a + b + c + d) = 1.5$ 的吸氢合金，形成负极，将该负极装入电池中，求出电池的内阻。另外，使用 $y = (i + j + k + l + m) = 1.0$ 的吸氢合金，形成负极，将该负极装入电池中，也求出电池的内阻。这时，在 0℃、25℃ 两种情况下测定了内阻。作为比较例，使用组成为 $x = 0$ 的吸氢合金、以及使用组成为
- 10 $y = 0$ 的吸氢合金，按照同样的程序形成电池。在表 3 中，相对于该比较例 ($x = 0$)、比较例 ($y = 0$)，示出了内阻的相对值。

从表 3 可知， x 值 ($x = a + b + c + d$) 为 1.5 时，相对于比较例 ($x = 0$) 来说，0℃ 时内阻为 80.4%，25℃ 时为 78.2%，都降低了。 y 值 ($y = i + j + k + l + m$) 为 1.0 时，相对于比较例 ($y = 0$) 来说，0℃ 时内阻

15 为 94.7%，25℃ 时为 74.2%，也都降低了。因此在低温范围内，输出功率良好。

表 3

温度	电池的内阻 (相对值)		
	比较例 ($x = 0$ 、 $y = 0$)	$x = 1.5$ $x = a + b + c + d$	$y = 1.0$ $y = i + j + k + l + m$
0℃	100 % →	80.4 %	94.7 %
25℃	100 % →	78.2 %	74.2 %

- 可是，如上述的⑥所示，将含有吸氢合金粉末的料浆涂敷在多孔镍的集电体上，干燥后压缩成规定的形状，形成电极，在此情况下，
- 20 由多孔镍形成的集电体本身构成的导电路径是一种比较大的形态。其理由如上所述，多孔镍是在多孔的发泡有机物上生成了镀镍膜后，将发泡有机物烧掉，留下镀镍膜，从而使集电体构成的导电路径的微细化受到限制。

- 25 如果用含有本实施例的吸氢合金的料浆，将该料浆涂敷在多孔镍的集电体上，填充集电体上的孔，从而形成电极，除了能获得由多孔镍形成的集电体构成的导电路径以外，还能在吸氢合金粉末粒子内部

形成由第二相构成的微细的导电网络。因此，能进一步降低电极中的导电性的局部离散，更有利于谋求导电性的均匀化。因此更有利于降低电极或电池的内阻、提高导电性。

(使用其他吸氢合金的电池)

- 5 另一种吸氢合金是组成中含有 Mo 的吸氢合金。对该吸氢合金也进行了同样的试验。该吸氢合金的全体组成为 $MmNi(3.55 + i)Al(0.3 + j)Co(0.75 + k)Mn(0.4 + l)Mo^m$ ，当 $(i + j + k + l + m) = y$ 时，该吸氢合金的组成范围在用 $0.5 < y = (i + j + k + l + m) \leq 3$ 表示的范围内，并可适当地改变 y 值。

- 10 即，如表 4 所示，作为 No.10 的基准 2，将具有比较例 C 的组成的吸氢合金作为基准。基准 2 的 i ~ m 都为 0、y 值也为 0、故具有 $MmNi_{3.55}Al_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 的组成。

- 15 在作为该基准 2 的 No.10 中，第二相的相率为 0。具有作为 No.11 的比较例 D 的组成的吸氢合金具有 y 值为 0.3 网格少的组成，相率为 4.8 wt%。

对基准 2 调整合金元素，获得了与本发明的材料相当的 No.12 ~ No.17 的吸氢合金。No.12 ~ No.17 的 $(Ni + Al + Co + Mn + Mo)$ 的原子数比的合计量为 5.8 ~ 7.8，Ni 为 3.5 以上。

表 4

组成, 以 Mm 为 1 时的原子数比							Ni+Al+ Co+Mn +Mo	y 值 = i + j + k + l + m	第二相 的相率 wt%	
No.	Mm	Ni	Al	Co	Mn	Mo				
		i	j	k	l	m				
No. 10	1	3.55	0.30	0.75	0.4	0.00	5.0	0	0	比较例 C = 基准 2
		0	0	0	0	0				
No. 11	1	3.65	0.3	0.85	0.4	0.10	5.3	0.3	4.8	比较例 D
		0.10	0	0.10	0	0.10				
No. 12	1	3.81	0.3	1.01	0.4	0.26	5.8	0.8 ≈ 0.78	11.9	发 明 材 料
		0.26	0	0.26	0	0.26				
No. 13	1	3.98	0.3	1.18	0.4	0.43	6.3	1.3 ≈ 1.29	18	
		0.43	0	0.43	0	0.43				
No. 14	1	4.14	0.3	1.34	0.4	0.59	6.8	1.8 ≈ 1.77	23.3	
		0.59	0	0.59	0	0.59				
No. 15	1	4.31	0.3	1.51	0.4	0.76	7.3	2.3 ≈ 2.28	27.9	
		0.76	0	0.76	0	0.76				
No. 16	1	4.41	0.3	1.61	0.4	0.86	7.6	2.6 ≈ 2.58	30.5	
		0.86	0	0.86	0	0.86				
No. 17	1	4.47	0.3	1.67	0.4	0.92	7.8	2.8 ≈ 2.76	32	
		0.92	0	0.92	0	0.92				

用 X 射线衍射(XRD)研究了与本发明的材料相当的 No.12 ~ No.17 的吸氢合金的内部组织, 表明它是由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和具有 μ -NiMoCo 型或 Co_7Mo_6 型的结晶结构的第二相构成的。第二相呈网络状, 富有导电性。

使用具有上述表 4 所示的组成的吸氢合金, 根据上述表 2 所示的实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法, 分别制造了负极。与上述相同, 对该使用该负极的电池进行了求输出功率密度比的试验。在此情况下, 设 y 值为 0.5、1、1.5、2.5。

将备有根据实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法制造的负极的电池的输出功率密度比的试验结果示于图 4、图 5。图 4 表示试验温度为 0℃

时的试验结果。图 5 表示试验温度为 25℃时的试验结果。

在图 4、图 5 中，用 × 号表示的比较例 C 意味着这样一种电池：它备有用具有表 4 中的 No.10 的组成（以往的组成）的吸氢合金，根据表 2 中的比较例 1 的制造方法（机械粉碎 + 使用粘接材料 + 使用集电体）形成的负极。在图 4、图 5 中，纵轴表示将备有用该比较例 1 的制造方法形成的负极的电池的输出功率密度作为 100% 的相对值，横轴表示 y 值（ $y = i + j + k + l + m$ ）。

根据试验温度为 0℃的图 4 所示的特性曲线、以及试验温度为 25℃的图 5 所示的特性曲线可以理解，实施例 1 ~ 实施例 12 的制造方法都是增加 y 值比减小 y 值时，输出功率密度比增大。即，y 值为 0.5 ~ 3 时能获得良好的结果。特别是 y 值为 1 及 1.5 时，输出功率比增大。另外如果 y 值过大，由于导电性良好的第二相的比例增加，吸氢合金相的比例相对地减小，所以电池的输出功率密度比有降低的倾向。

在试验温度为 25℃的图 5 所示的特性曲线中，输出功率密度比难以超过 140%。与此不同，在试验温度为 0℃的图 4 所示的特性曲线中，有时输出功率密度比超过了 140%。换句话说，根据图 4 和图 5 的比较可以理解，试验温度为 0℃的图 4 所示的特性曲线与试验温度为 25℃的图 5 所示的特性曲线相比，前者的输出功率密度比大。因此，如果采用本发明的吸氢合金，则与现有技术的电池相比，能在低温范围内提高输出功率特性。

可是，本实施例的吸氢合金主要适用于电动机和内燃机并用的混合式汽车用电池。在混合式汽车中，要求对电池一下子进行大量的充放电。其能力一般地作为电池输出功率来表示。另外在汽车中，容积、重量都有限制，要求小型化。因此在混合式汽车中，要求单位重量或单位体积的电池输出功率，即输出功率密度。另外，电池一般在低温范围内输出功率下降。由于汽车一般在室外使用，所以也要求低温范围的输出功率密度。

这一点在备有使用具有表 1 及表 4 所示的组成的本发明的吸氢合金形成的负极的电池中，如上所述，能由第二相获得良好的导电网络，能谋求降低内阻、提高导电性。因此，能提高电池的输出功率密度。特别是能谋求提高低温范围内的输出功率、提高高速充电性。

（第二相的相率的计算）

另外在本实施例中，在上述表 1 中，通过如下计算求得了作为第二相的 AlNi_3 的相率。可以考虑将吸氢合金分为吸氢合金相（假定其组成为 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.76}\text{Mn}_{0.4}$ ）、以及第二相（具有从全体组成中减去吸氢合金相的组成后的值的组成），将第二相对吸氢合金全体的重量比作为相率。即，如果以表 1 中的 No.5 为例，则如下所示。

①（组成的区分）

· 吸氢合金相 = $\text{MmNi}_{3.55}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}$

· 第二相 = $\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{1.50}$

②（原子量）

10 · Mm 的平均原子量 = 33 wt% La + 47 wt% Ce + 4 wt% Pr + 16 wt% Nd = 140.411（根据试验中使用的稀土金属混合物的组成）

· Ni 的原子量 = 58.71、Al 的原子量 = 26.98、Co 的原子量 = 58.93、Mn 的原子量 = 54.94

③（式量（[化学]式量））

15 · 吸氢合金相 = $(140.411 \times 1) + (58.71 \times 3.55) + (26.98 \times 0.3) + (58.93 \times 0.75) + (54.94 \times 0.4) = W1$

· 第二相 = $(26.98 \times 0.5) + (58.71 \times 1.50) = W2$

④（第二相的相率）

20 · 第二相的相率 = 第二相的式量 / (吸氢合金相的式量 + 第二相的式量) = $(W1 \times 100) / (W1 + W2) \approx 19.4 \text{ wt} \%$

（导电网络）

图 6 示意地表示具有导电性的第二相的形态的一例。在图 6 中，具有导电性的第二相形成呈网格状的导电网络。

25 导电网络在二维的垂直剖面中的一部分被断开，但还包括图中未示出的呈三维网状连接的形态。

在本实施例的吸氢合金中，导电网络距离 L 的平均值是微小的。特别是在使熔融金属急剧冷却凝固后通过热处理，在晶粒边界析出的第二相中生成导电网络的情况下，导电网络更加微细化，网络距离 L 的平均值虽然由吸氢合金的组成、以及从熔融金属开始凝固的速度等决定，但容易达到 30 微米以下、20 微米以下、10 微米以下、7 微米以下、4 微米以下。根据 EPMA 分析，已经确认了这一点。

在对吸氢合金进行氢化粉碎的情况下，伴随吸氢合金相中的吸

氢·放氢而发生膨胀·收缩等,从而吸氢合金的粉末粒子被粉碎。这时在吸氢合金相优先容易产生龟裂,吸氢合金相被粉碎。这样如果吸氢合金相被粉碎,则隐藏在吸氢合金相内部的构成导电网络的第二相就容易从被粉碎的粉末粒子的表面露出。因此,如果不使用粘接材料,而通过通电烧结或在烧结炉内烧结,将吸氢合金的粉末粒子之间结合起来,则有利于增加将导电性良好的第二相之间直接连接起来的频度。图6中的E是假定的氢化粉碎时的龟裂形态。

(另一种吸氢合金的形态)

下一种形态的吸氢合金是增加 Cu、Ni 的含有量的合金,以便减少价格高的 Co 的含有量,主要用 Cu、Ni 代替 Co。

即,该吸氢合金是用 $Mm - (Ni - Al - Co - Mn - Cu)$ 表示的系列合金,在原子数比中 Mm 为 1 时,相对于 Mm1,全体组成 $(Ni - Al - Co - Mn - Cu)$ 的合计量为 $5.5 < (Ni + Al + Co + Mn + Cu) \leq 7.0$, 而且, $4.0 \leq Ni$, 内部组织由用一般式 AB_5 表示的吸氢合金相和混合在吸氢合金相中的第二相构成。在此情况下,一般说来第二相多半具有 Ni 型或 $AlNi_3$ 型的结晶结构。

在本形态中,作为基准 3 (比较例 E),采用了组成为 $MmNi_{3.95}Al_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.45}Cu_{0.10}$ 的合金。然后用以 Al、Ni、Co、Mn 为主要成分含有的金属制的添加物,将该添加物适当地配合在基准 3 中,如表 5 中的 No.22 ~ No.27 所示,调整了吸氢合金的组成。上述添加物的组成式为 $Al_{7.37}Ni_{54.42}Co_{17.36}Mn_{20.56}$ 。

No.21 ~ No.27 的各试验材料的全体组成可用 $MmNi(3.95 + p)Al(0.3 + q)Co(0.4 + r)Mn(0.45 + s)Cu(0.10 + t)$ 表示。即基准 3 是 p、q、r、s、t 为 0 的组成。从表 5 可以理解,调整后的范围可以用 $0.3 < (p + q + r + s + t) \leq 1.8$ 表示。

将具有上述组成(表 5 所示的 No.21 ~ No.27)的熔融的吸氢合金凝固成晶锭后进行粉碎,形成了合金粉末。然后将作为粘接材料的 CMC (羧甲基纤维素)、作为溶剂的乙醇、水、以及上述合金粉末混合起来,制成料浆。其次,通过将该料浆涂敷在多孔的镍集电体上,填充集电体的孔,形成了负极。即,根据表 2、并根据工序①和工序⑥,形成了电极(负极)。

用安装了该负极的电池,求出 0°C 、 25°C 时电池的输出功率密度

(W/kg)，示于表 5 中。所谓电池的输出功率密度 (W/kg)，意味着由电池的单位质量取出的输出功率。

将试验结果示于图 7。在图 7 中，纵轴表示将基准 3 的输出功率密度作为 100 时的相对的输出功率密度比，横轴表示添加物相对于基准 3 的添加量。所谓添加物为 10 wt%，意味着基准 3 为 90 wt%，添加物为 10 wt%。在图 7 中，特性曲线 R1 表示 25℃时的输出功率密度比，特性曲线 R2 表示 0℃时的输出功率密度。

从图 7 所示的特性曲线 R1、特性曲线 R2 可以理解，随着添加物的添加量的增加，电池的输出功率密度比升高。特别是对特性曲线 R1 (试验温度：25℃) 和特性曲线 R2 (试验温度：0℃) 进行比较时，可知特性曲线 R2 所代表的电池的输出功率密度比的增加倾向大。这意味着本形态的吸氢合金对提高电池的低温输出功率有贡献。

从图 7 可以理解，添加物的添加量为 Kx 时，最好 $5 \text{ wt}\% \leq Kx \leq 17 \text{ wt}\%$ 。尤其是 $8 \text{ wt}\% \leq Kx \leq 15 \text{ wt}\%$ 就更好。换句话说，最好在 No.23、No.24、No.25、No.26、No.27 附近。

可是，为了避免电池的内压随着反复循环而上升，吸氢合金的氢平衡压低者好。在图 7 所示的试验结果中，将最好的表 5 所示的 No.24 (添加物的添加量：10 wt%) 作为基准 4。然后，通过适当地增加 Mn，对基准 4 进行了调整，以便构成表 5 所示的 No.28 ~ No.30 的组成。在 No.28 中，所谓“增加 0.2Mn”，意味着在原子数比中 Mm 为 1 时，相对于基准 4，将 Mn 增加 0.2。

然后将 No.28 ~ No.30 的试验材料熔融后的熔融液凝固成晶锭。此后，将晶锭粉碎，形成了吸氢合金的粉末。将该粉末收容在密闭的容器内，进行氢平衡压试验 (试验温度：40℃)，求得了 P-T-C 特性 (压力-氢浓度-等温线图)。根据该特性求得了氢平衡压。

同样，通过适当地增加 Al，对具有上述组成的基准 4 进行了调整，以便构成表 5 所示的 No.31 ~ No.33 的组成。在 No.31 中，所谓“增加 0.2Al”，意味着在原子数比中 Mm 为 1 时，相对于基准 4，将 Al 增加 0.2。

然后将 No.31 ~ No.33 的试验材料熔融后的熔融液凝固成晶锭，将晶锭粉碎，形成了吸氢合金的粉末。对该粉末也与上述同样地进行氢平衡压试验 (试验温度：40℃)，求得了各吸氢合金的氢平衡压。

- 将这些试验结果示于图 8。图 8 的横轴表示在原子数比中 Mm 为 1 时，基准 4 中增加的 Al 或 Mn 的原子数比。图 8 的纵轴表示吸氢合金的氢平衡压。在图 8 中，特性曲线 R3 表示增加 Al 时吸氢合金的氢平衡压的变化，特性曲线 R4 表示增加 Mn 时吸氢合金的氢平衡压的变化。
- 5 从图 8 所示的试验结果可以理解，伴随添加 Mn、添加 Al，吸氢合金的氢平衡压逐渐下降。

表 5

No.	Mm	组成 (原子数比)					ABx	输出功率 W/kg		
		Ni	Al	Co	Mn	Cu	x = p+q	0℃	25℃	
		p	q	r	s	t	+r+s+t			
No.21 基准 3	1	3.95	0.30	0.40	0.45	0.10	5.20	986	2017	比较 例 E
		0	0	0	0	0				
No.22 基准 3 + 6% 添加物	1	4.22	0.34	0.49	0.55	0.10	5.70	1164	2037	发 明 材 料
		0.27	0.04	0.09	0.10	0	0.5			
No.23 基准 3 + 8% 添加物	1	4.32	0.35	0.52	0.59	0.10	5.88	1303	2131	
		0.37	0.05	0.12	0.14	0	0.68			
No.24 基准 3 + 10% 添加物	1	4.42	0.36	0.55	0.63	0.10	6.07	1395	2220	
		0.47	0.06	0.15	0.18	0	0.86			
No.25 基准 3 + 12% 添加物	1	4.53	0.38	0.58	0.67	0.10	6.27	1347	2161	
		0.58	0.08	0.18	0.22	0	1.06			
No.26 基准 3 + 14% 添加物	1	4.64	0.39	0.62	0.71	0.10	6.47	1364	2192	
		0.69	0.09	0.22	0.26	0	1.26			
No.27 基准 3 + 16% 添加物	1	4.76	0.41	0.66	0.76	0.10	6.69	1279	1981	
		0.81	0.11	0.26	0.31	0	1.49			
No.28 基准 4 + 0.2Mn 追加	1	4.42	0.36	0.55	0.83	0.10	6.27	-	-	发 明 材 料
		0.47	0.06	0.15	0.38	0	1.06			
No.29 基准 4 + 0.4Mn 追加	1	4.42	0.36	0.55	1.03	0.10	6.47	-	-	
		0.47	0.06	0.15	0.58	0	1.26			
No.30 基准 4 + 0.6Mn 追加	1	4.42	0.36	0.55	1.23	0.10	6.67	-	2383	
		0.47	0.06	0.15	0.78	0	1.46			
No.31 基准 4 + 0.2Al 追加	1	4.42	0.56	0.55	0.63	0.10	6.27	-	-	
		0.47	0.26	0.15	0.18	0	1.06			
No.32 基准 4 + 0.4Al 追加	1	4.42	0.76	0.55	0.63	0.10	6.46	-	2460	
		0.47	0.46	0.15	0.18	0	1.26			
No.33 基准 4 + 0.6Al 追加	1	4.42	0.96	0.55	0.63	0.10	6.67	-	-	
		0.47	0.66	0.15	0.18	0	1.46			
No.34 基准 4 (90wt%La)	1	4.42	0.36	0.55	0.63	0.10	6.07	-	2363	
		0.47	0.06	0.15	0.18	0	0.86			
No.35 基准 4 (100wt%La)	1	4.42	0.36	0.55	0.63	0.10	6.07	-	2548	
		0.47	0.06	0.15	0.18	0	0.86			

另外，本发明者将上述的基准 4 的稀土金属混合物中 La 占有的比率改变为 60%、70%、80%、90% (No.34)、100% (No.35)，制作了吸氢合金。然后对这些吸氢合金也按照与上述相同的顺序，形成了吸氢合金的粉末。然后对这些粉末与上述相同地进行氢平衡压试验（试验温度：40℃），求得了各吸氢合金的氢平衡压。

将该试验结果示于图 9。在图 9 中，横轴表示 La 在稀土金属混合物中占有的比率，纵轴表示吸氢合金的氢平衡压。在图 9 中，如特性曲线 5 所示，伴随 La 在稀土金属混合物中占有的比率的增加，吸氢合金的氢平衡压逐渐下降。

10 (应用例)

图 10 表示应用于密闭式的镍-氢蓄电池的一个例子。在该例中，在容器 10 内设有用上述的吸氢合金形成的负极 11、以及镍系列的正极 12，用聚丙烯等非纺织品形成的隔板 13 将正极 12 和负极 11 隔开。在容器 10 中收容着起电解质作用的电解液即碱性水溶液（KOH 溶液）。本例的电池是碱性电池。15 表示隔离片，16 表示安全阀，17 表示正极端子，18 表示负极端子。

工业上的应用领域

如上所述，本发明能作为吸氢合金、吸氢合金电极、以及电池利用。尤其是能作为安装在车辆上、除了常温范围外、在低温范围也能使用的吸氢合金、吸氢合金电极、以及电池利用。

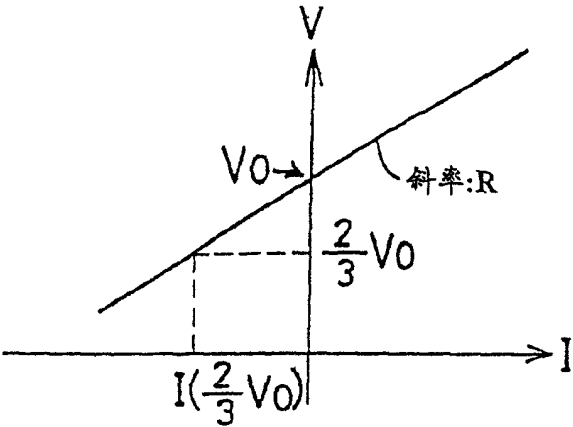


图 1

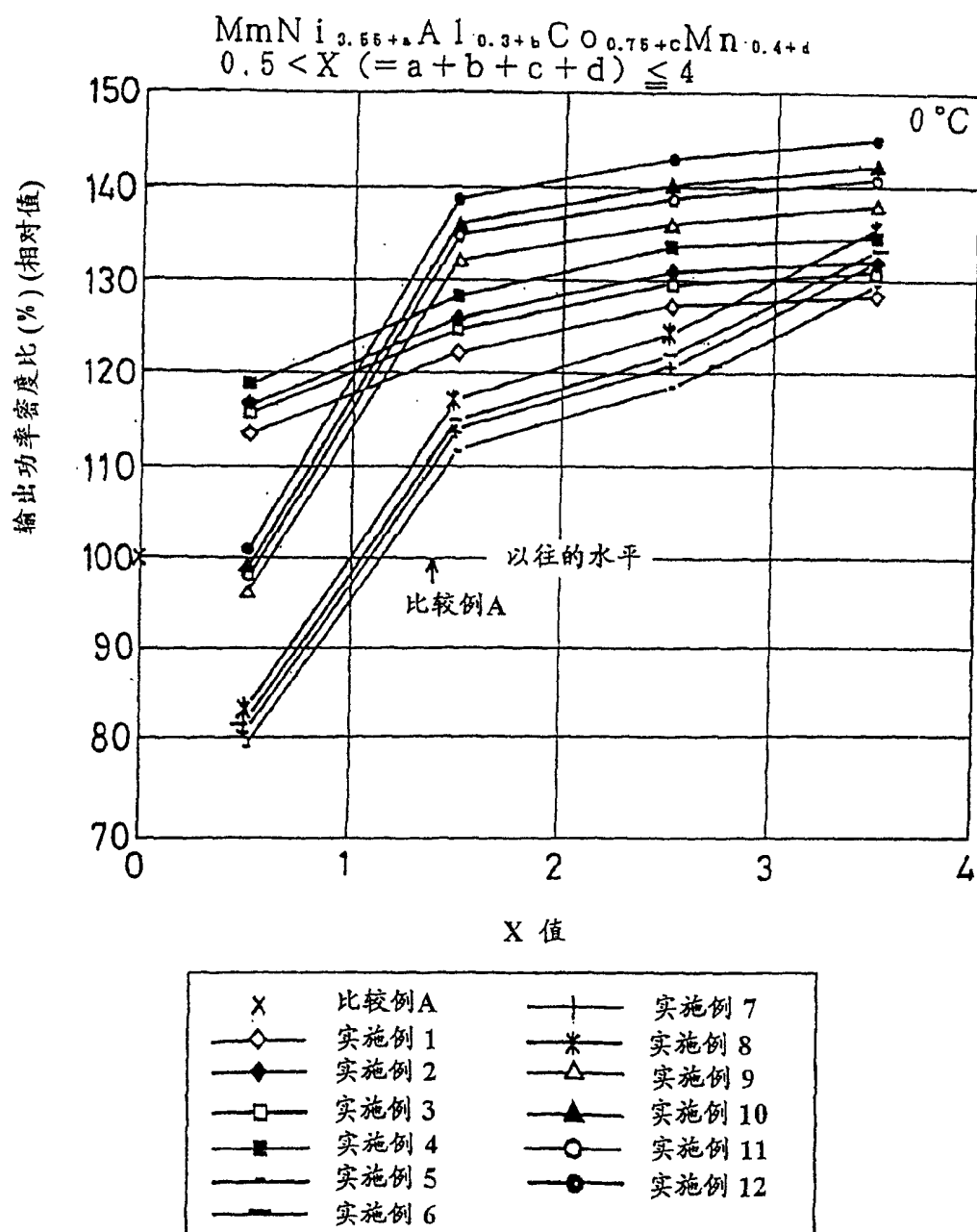


图 2

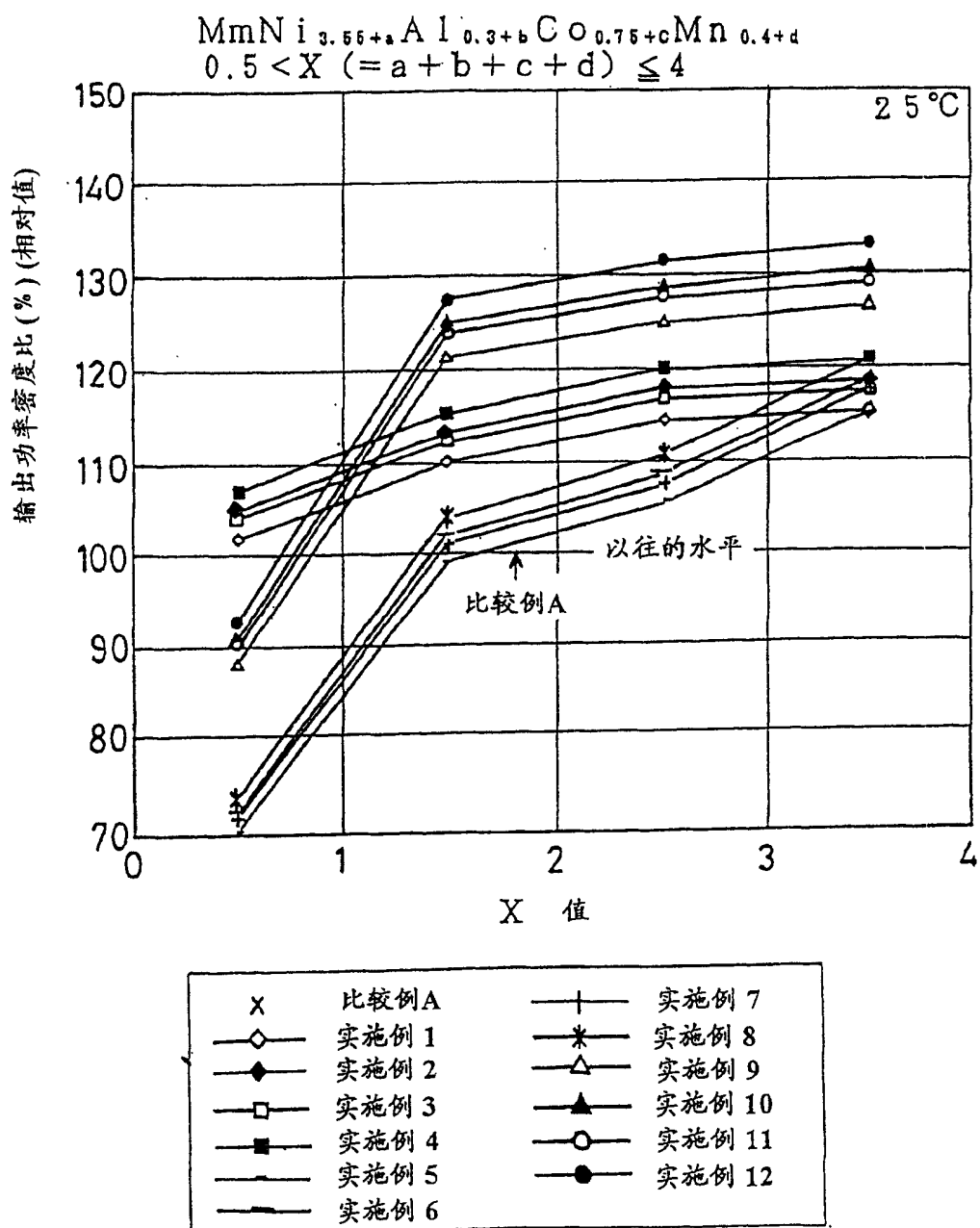


图 3

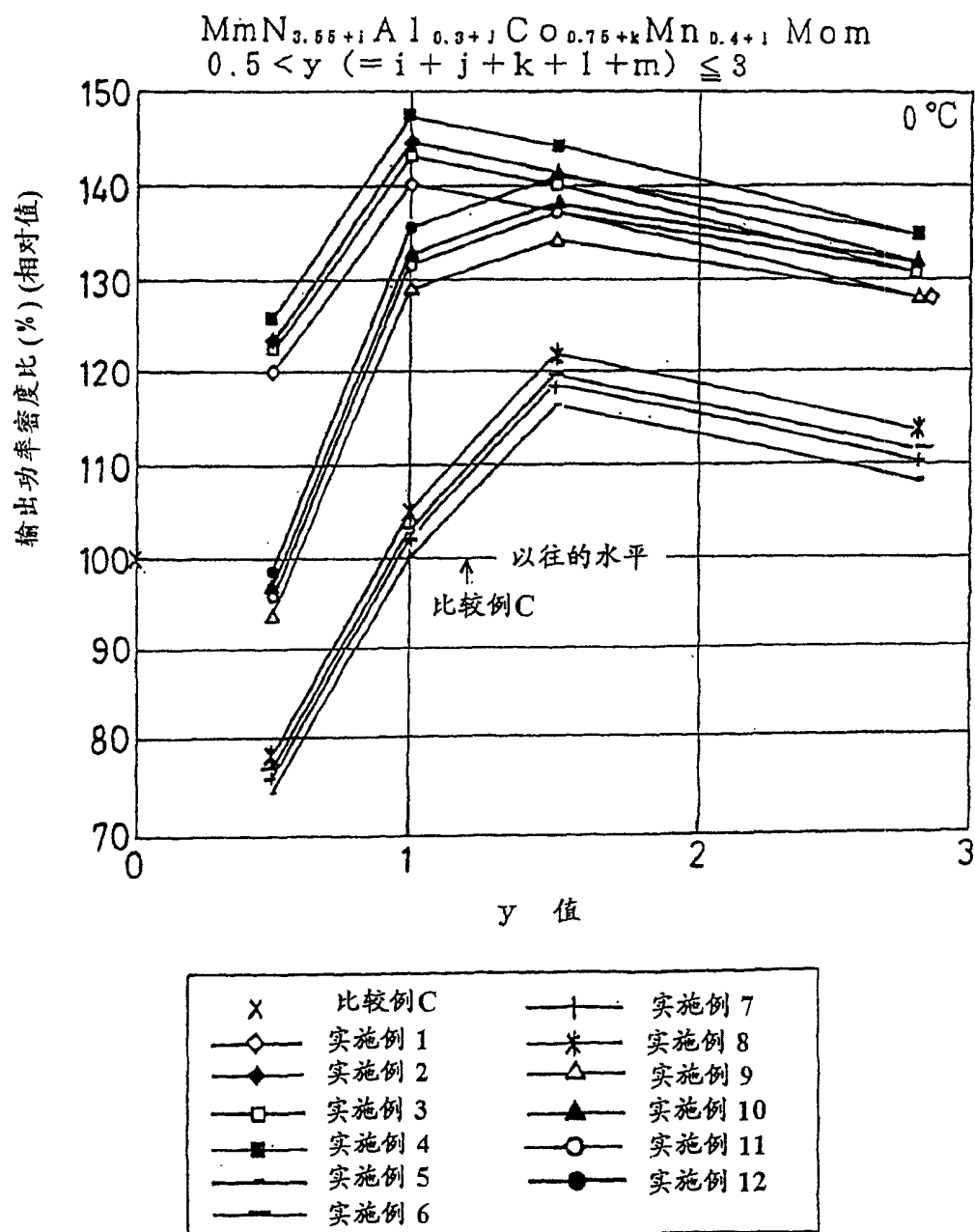


图 4

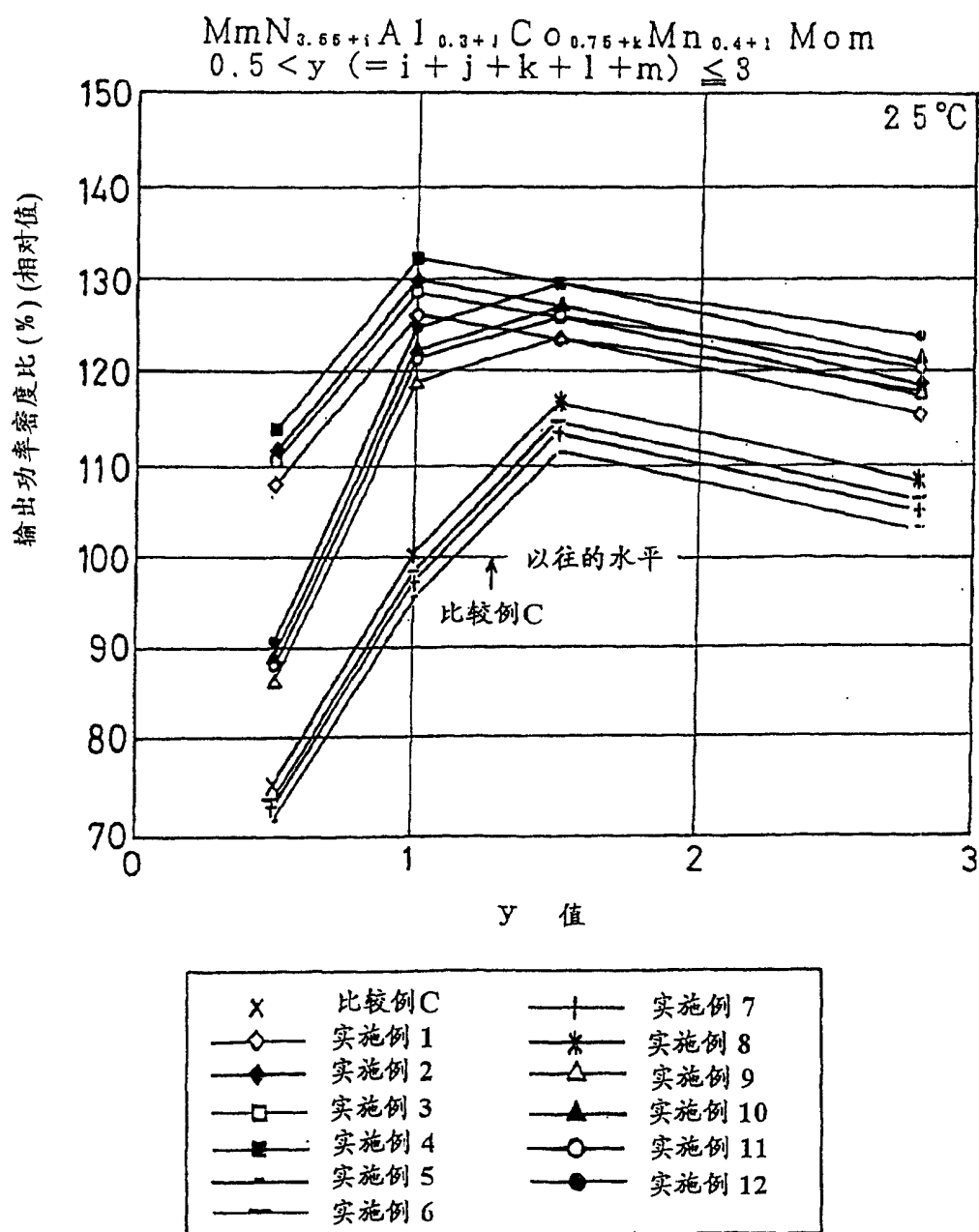


图5

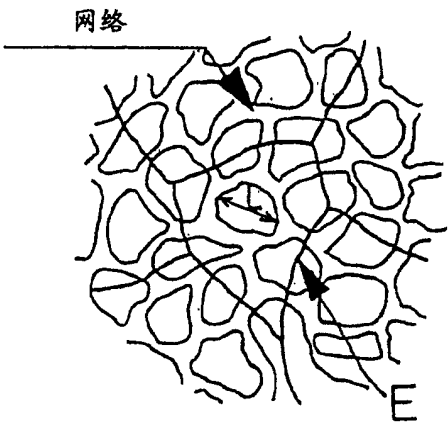
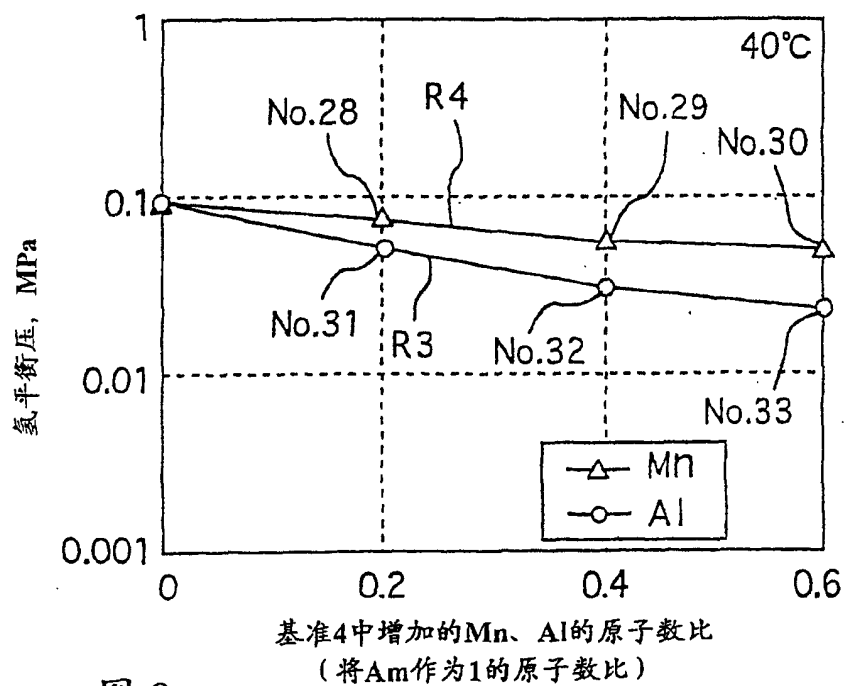
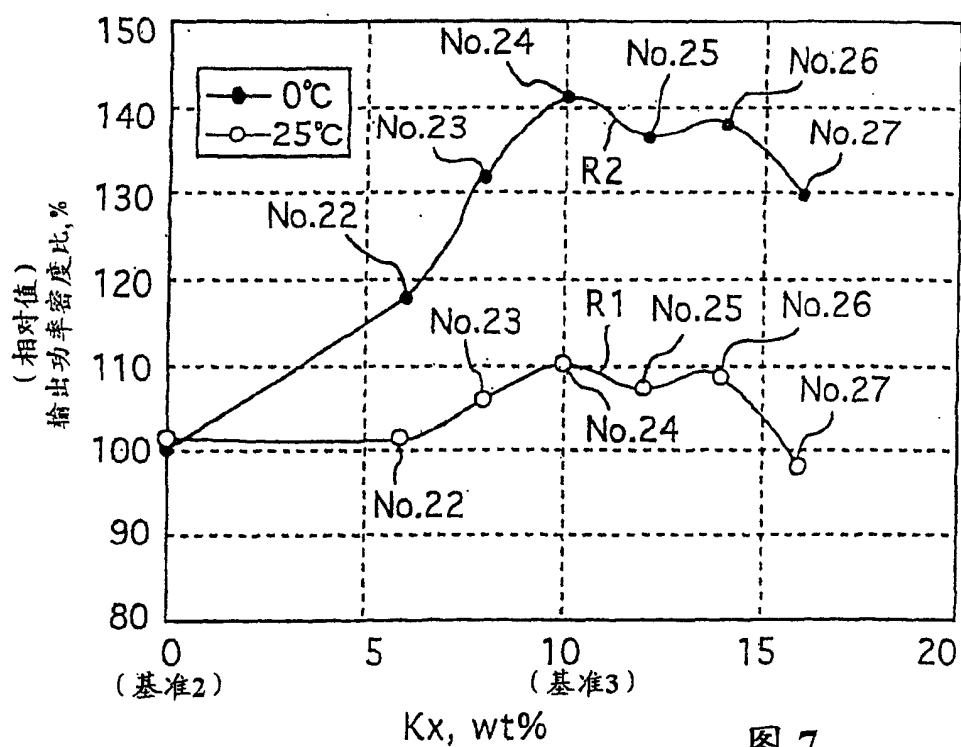


图 6



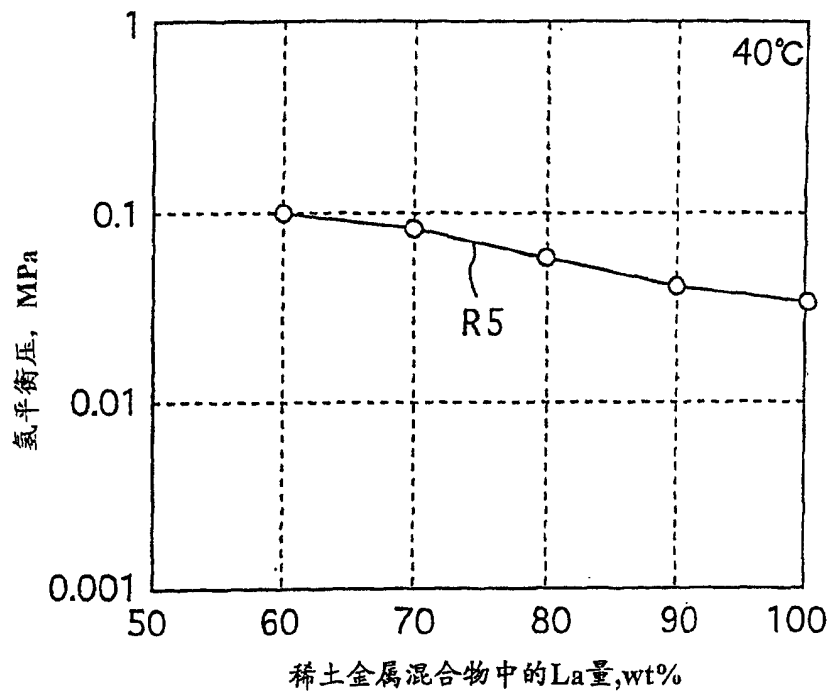


图 9

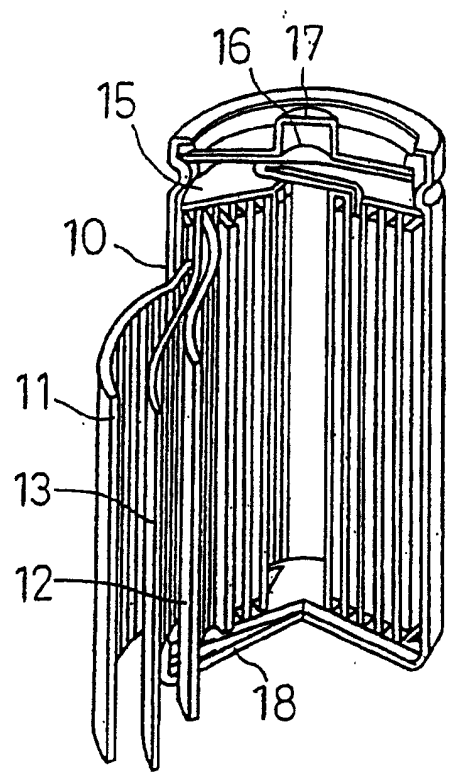


图 10