

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3869003号
(P3869003)

(45) 発行日 平成19年1月17日(2007. 1. 17)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006. 10. 20)

(51) Int. Cl.	F I
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

請求項の数 8 (全 12 頁)

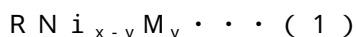
(21) 出願番号	特願平8-530186	(73) 特許権者	株式会社三徳
(86) (22) 出願日	平成8年4月3日(1996. 4. 3)		兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1996/000916		
(87) 国際公開番号	W01996/031633	(74) 代理人	弁理士 酒井 一
(87) 国際公開日	平成8年10月10日(1996. 10. 10)		
審査請求日	平成15年2月18日(2003. 2. 18)	(72) 発明者	金子 明仁
(31) 優先権主張番号	特願平7-99456		兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
(32) 優先日	平成7年4月3日(1995. 4. 3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	河野 一夫
(31) 優先権主張番号	特願平7-262035		
(32) 優先日	平成7年9月18日(1995. 9. 18)	(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)	C22C 19/00
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		H01M 4/38

(54) 【発明の名称】 希土類金属-ニッケル水素吸蔵合金及びその製造法、並びにニッケル水素2次電池用負極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)



(式中Rは、La、Ce、Pr、Nd、またはこれらの混合元素を示し、MはCo、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C、またはこれらの混合元素を示す。3.5 $x < 5$ 、0 $< y \leq 2$)で表される組成を示し、合金中の結晶はLaNi₅型単相構造であり、かつ合金中の結晶粒のC軸と垂直に存在する逆位相境界がC軸方向に20nm当たり2本以上、17本未満含まれる結晶を5容量%以上、95容量%未満含有する希土類金属-ニッケル水素吸蔵合金。

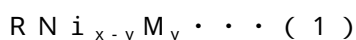
10

【請求項2】

前記式(1)において、x及びyが、3.8 $x \leq 4.9$ 、且つ1.0 $y \leq 1.8$ である請求の範囲1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】

請求の範囲1に記載の希土類金属-ニッケル水素吸蔵合金の製造法であって、下記式(1)



(式中Rは、La、Ce、Pr、Nd、またはこれらの混合元素を示し、MはCo、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C、またはこれらの混合元素を示す。3.5 $x < 5$ 、0 $< y \leq 2$)で表される組成の合

20

金溶解物を、過冷度 $50 \sim 500$ 、冷却速度 $1000 \sim 10000$ / 秒の冷却条件で、ロール表面粗さが、該ロール表面凹凸の平均最大高さ (R_{max}) $30 \sim 150 \mu m$ の表面粗さであるロール鑄造装置を用いて、 $0.1 \sim 2.0 mm$ の厚さに均一に凝固させることを特徴とする希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金の製造法。

【請求項 4】

前記冷却条件で、ロール表面粗さが、該ロール表面凹凸断面の平均最大高さ (R_{max}) $30 \sim 150 \mu m$ の表面粗さであるロール鑄造装置を用いて、 $0.1 \sim 2.0 mm$ の厚さに均一に凝固させた後、得られた合金を、真空中又は不活性雰囲気中で、温度 $800 \sim 1000$ 、 $0.1 \sim 12$ 時間加熱することを特徴とする請求の範囲 3 に記載の製造法。

【請求項 5】

前記平均最大高さ (R_{max}) が $60 \sim 120 \mu m$ である請求の範囲 3 又は 4 に記載の製造法。

【請求項 6】

請求の範囲 1 に記載の希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金と導電剤とを負極材料として含むニッケル水素 2 次電池用負極。

【請求項 7】

前記希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金が粒度 $20 \sim 100 \mu m$ の粉末である請求の範囲 6 に記載のニッケル水素 2 次電池用負極。

【請求項 8】

前記負極材料中の前記希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金の含有割合が $70 \sim 95$ 重量%であって、且つ導電剤の含有割合が $5 \sim 20$ 重量%である請求の範囲 6 に記載のニッケル水素 2 次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、水素貯蔵容器、ヒートポンプ並びにニッケル水素 2 次電池の負極材料等に利用することにより、高容量でかつ長寿命を発揮する希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金及びその製造法、並びにニッケル水素 2 次電池用負極に関する。

背景技術

現在多量に生産されているニッケル水素 2 次電池の負極合金材料としては、La、Ce、Pr、Nd、またはこれらの混合元素 (ミッシュメタル) を A サイトに、Ni、Co、Mn、Al を B サイトに有する AB_5 型合金 (本発明においては、 $LaNi_5$ 型と称する) が主に使用されている。この合金は水素吸蔵量が他の合金に比べて大きく、常温における水素吸収放出圧が $1 \sim 5$ 気圧と使用に供し易いという特徴を有している。

しかしながら、従来の $LaNi_5$ 型構造の希土類金属 - ニッケル系合金は、水素吸蔵時の初期活性が低く、 100% 水素吸蔵量を得るために、初期に数回 ~ 十数回水素の吸収放出を行わなければならない。また、この合金は水素の吸収放出によって合金が膨張収縮するため、クラックが入り、微粉化して電池特性を劣化させるという欠点が生じる。

また最近、更に高電池容量の電極が望まれており、電池容量を増加させるために、希土類金属に対してニッケルを主成分とする遷移金属の含有量を少なくした組成を有する合金が開発されている。しかしこの合金は、電池容量が増加するが、長寿命化が犠牲にされている。

このように、従来ニッケル水素 2 次電池の負極材料等に使用する希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金としては、より高容量で、かつ長寿命であることが望まれている。

しかし、例えば寿命を延長させるために Co 等の割合を増加させる方法や、合金自体を熱処理し組成偏析の解消、鑄造時の歪を除去する方法が提案されているが、いずれの方法によっても電池容量が低下する。一方容量増加のために Mn の割合を増加させると長寿命化が犠牲になっている。よって初期高活性化、長寿命化を同時に充足し、且つニッケル水素二次電極の負極とした際には、更に高電池容量化も同時に充足するような合金については知られていないのが実状である。

前述のとおり、従来の $LaNi_5$ 型構造等のニッケル水素 2 次電池においては、組成の検

10

20

30

40

50

討がなされているのがほとんどであるが、合金の特性は更に細かい結晶状態や結晶分布にも左右される。そこで、近年このような結晶状態等が合金特性にどのような影響を及ぼすのかについて注目されている。

ところで、従来 Ce_2Ni_7 構造や CeNi_3 構造を示す合金には、逆位相境界が存在することが知られている。この逆位相境界とは、成分原子の配列の規則性が不完全な超格子構造において、副格子上的原子配列が逆転している逆位相領域と呼ばれる領域の、正位相と逆位相との境界面のことを言う（株式会社培風館発行の「物理学辞典縮刷版（昭和61年10月20日発行）」439 - 440頁参照）。

ところが、このような逆位相境界が LaNi_5 型構造に存在すること、さらにこの逆位相境界の作用については知られていない。よって水素吸蔵合金の性能を改善するためにこの構造を応用することについては、従来全く知られていない。

従来、希土類金属含有合金の製造法として、単ロールや双ロールを備えたロール鑄造装置を用いて、該ロール表面に希土類金属含有合金の溶湯を供給し、冷却速度を制御して急冷凝固させる方法が知られている。一般に使用されているロール鑄造装置におけるロール表面粗さは、アモルファス材料の作製等において、該表面凹凸の最大高さ（ R_{max} ）が数 μm 以下の表面粗さを有するもの、或いは鏡面に近い状態なものが使用されているに過ぎない。

発明の開示

本発明の目的は、特に従来のニッケル水素2次電池の負極材料として使用しうる希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金に比して、ニッケル水素2次電池の負極とした際に、初期活性、電池容量及び電池寿命のすべてを同時に改善することができる希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金及びその製造法を提供することにある。

本発明の別の目的は、初期高活性、高電池容量及び長寿命のすべてを同時に兼ね備えた、ニッケル水素2次電池用負極を提供することにある。

本発明者は、従来 LaNi_5 型構造の結晶には全く存在が認められていない逆位相境界を、組成を後述する特定の組成とした LaNi_5 型単相構造の結晶に存在させることができること、並びにこの逆位相境界の特定の分布等が水素吸収放出を行なわせるための初期活性を高くし、またこの境界が水素吸収放出による微粉化を防止する機能にも好影響を与えることを見い出した。このような逆位相境界の存在が水素吸蔵能に好作用を及ぼすのは、逆位相境界に面して希土類元素が配列し、この境界を通して容易に水素が移動できるからと考えられる。また、このような特定の逆位相境界を有する LaNi_5 型単相構造の結晶を示す合金が、特定組成の合金溶湯を、特定表面粗度のロールに、特定冷却条件により供給し、特定厚さに鑄造することによって得られることを見い出した。

本発明によれば、下記式（1）



（式中Rは、La、Ce、Pr、Nd、またはこれらの混合元素を示し、MはCo、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C、またはこれらの混合元素を示す。3.5 $x < 5$ 、 $0 < y \leq 2$ ）で表される組成（以下組成Aと称す）を示し、合金中の結晶は LaNi_5 型単相構造であり、かつ合金中の結晶粒のC軸と垂直に存在する逆位相境界がC軸方向に20nm当たり2本以上、17本未満含まれる結晶を5容量%以上、95容量%未満含有する希土類金属 - ニッケル水素吸蔵合金が提供される。

また本発明によれば、前記式（1）で表される組成Aの合金溶融物を、過冷度50～500、冷却速度1000～10000 / 秒の冷却条件で、ロール表面粗さが、該ロール表面凹凸の平均最大高さ（ R_{max} ）30～150 μm の表面粗さであるロール鑄造装置を用いて、0.1～2.0mmの厚さに均一に凝固させ、好ましくはこの凝固後、得られた合金を真空中又は不活性雰囲気中で、温度800～1000、0.1～12時間加熱することを特徴とする前記希土類 - ニッケル水素吸蔵合金の製造法が提供される。

更に本発明によれば、前記希土類 - ニッケル水素吸蔵合金と導電剤とを負極材料として含むニッケル水素2次電池用負極が提供される。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

Fig. 1は、実施例1で調製した帯状鋳塊の、逆位相境界が存在する結晶粒の存在割合を測定するための高分解能透過電子顕微鏡写真である。

Fig. 2は、Fig. 1に示すA部分の拡大写真であり、実施例1で調製した帯状鋳塊の結晶粒内に含まれている逆位相境界の存在量を測定するための高分解能透過電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の水素吸蔵合金は、前記式(1)で表される組成Aを示し、合金中の結晶はLaNi₅型単相構造であり、かつ合金中の結晶粒のC軸と垂直に存在する逆位相境界がC軸方向に20nm当たり2本以上、17本未満含まれる結晶を5容量%以上、95容量%未満含有する希土類金属-ニッケル水素吸蔵合金である。結晶粒のC軸と垂直に存在するこの逆位相境界がC軸方向に20nm当たり2本以上、17本未満含まれる結晶の含有量が5容量%未満である場合には、初期活性化が低下する。一方95容量%以上である場合には、ニッケル水素二次電池の負極とした際に電池寿命が低下する。

合金中の結晶構造がLaNi₅型単相構造であることは、例えば通常のX線回折図を作成し解析することによって同定することができる。また、逆位相境界の測定は、加速電圧200kV以上の高分解能透過型電子顕微鏡を用いて、合金結晶粒の[100]軸から電子線を入射し倍率30万倍以上で(100)面の高分解能像を撮影し、C軸方向([001]方向)の単位長さ当たりの逆位相境界数を計測することにより行うことができる。また、逆位相境界を含有する結晶粒の存在量の測定は、加速電圧200kV以上の透過型電子顕微鏡を用いて倍率1万~5万倍にて結晶粒の(100)面の透過電子顕微鏡像を撮影し、逆位相境界を含有する結晶の面積率を計測することにより行うことができる。

前記式(1)においてRを1とした場合、 $3.5 < x < 5$ 、好ましくは $3.8 < x < 4.9$ であり、 $0 < y < 2$ 、好ましくは $1.0 < y < 1.8$ である。 x が3.50未満の場合には、寿命が低下し、5以上の場合には逆位相境界が生成しない。式(1)中のMが2を超える場合には表面活性が低下して水素吸蔵量が低下する。

組成Aにおいて、式中RはLa、Ce、Pr、Ndの希土類金属のうち1種または2種以上から選択することができる。2種以上組み合わせる場合には各元素の含有割合が、好ましくはLa20~60原子%、Ce0~60原子%、Pr0~50原子%、Nd0~50原子%となるように適宜選択することができる。また、ミッシュメタルを原料として用いることもできる。

式(1)中、Mに係わる金属は1種類でもまた2種類以上を組み合わせても良い。2種類以上の金属の組合せは、各金属の性質に基づいて適宜行うことができる。具体的には、Coは結晶格子を広げて平衡水素圧を下げる作用と、微粉化を防止し寿命を向上させる作用とを有する。その配合割合は、式中Rを1として(以下の元素でも同様基準)、好ましくは0.01~1.0原子比、特に好ましくは0.02~0.8原子比である。

Alは結晶格子を広げて平衡水素圧を下げる作用と、水素吸蔵量を増加させる作用とを有する。その配合量は、好ましくは、0.1~1.0原子比、特に好ましくは0.2~0.3原子比である。

Mnは結晶格子を広げて平衡水素圧を下げる作用と、水素吸蔵量を増加させる作用とを有する。その配合量は、好ましくは0.1~1.0原子比、特に好ましくは0.2~0.6原子比である。

Feは合金表面を活性化させて水素吸収放出速度を高める作用を有する。その配合量は、好ましくは0.1原子比以下、特に好ましくは0.01~0.03原子比である。

Cuは結晶格子を広げて平衡水素圧を下げる作用を有する。その配合量は、好ましくは0.01~1.0原子比、特に好ましくは0.05~0.5原子比である。

ZrはPCT曲線(水素解離圧-組成等温線)のヒステリシス特性を改善する作用と、粒界に析出し割れを防止して寿命を向上させる作用とを有する。その配合量は、好ましくは0.1原子比以下、特に好ましくは0.01~0.03原子比である。

TiはPCT曲線のヒステリシス特性を改善する作用を有する。その配合量は、好ましく

10

20

30

40

50

は 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。

Mo は活性度を上げ、水素吸収放出速度を高める作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。

Si は平衡水素圧を下げる作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.03 ~ 1.0 原子比、特に好ましくは 0.05 ~ 0.2 原子比である。

V は逆位相境界を生じやすくする作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.01 ~ 0.5 原子比、特に好ましくは 0.03 ~ 0.1 原子比である。

Cr は割れ防止作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.01 ~ 0.5 原子比、特に好ましくは 0.1 ~ 0.3 原子比である。

Nb は割れ防止作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.01 ~ 0.1 原子比、特に好ましくは 0.03 ~ 0.05 原子比である。 10

Hf はヒステリシス特性を改善する作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。

Ta はヒステリシス特性を改善する作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.01 ~ 0.1 原子比、特に好ましくは 0.03 ~ 0.05 原子比である。

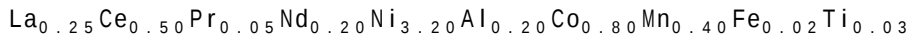
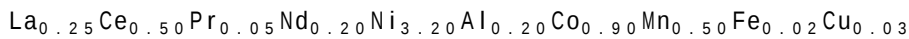
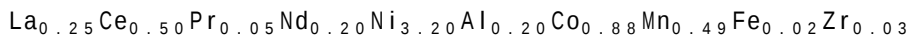
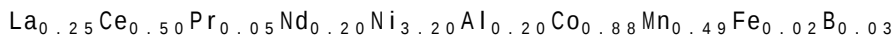
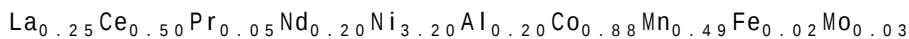
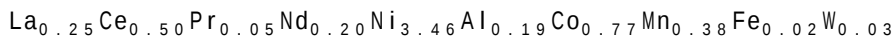
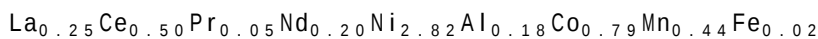
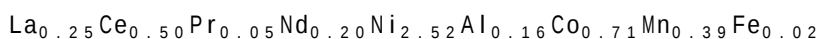
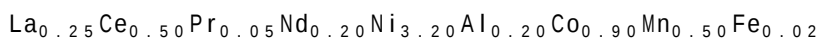
W は活性度を上げ、水素吸収放出速度を高める作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。

B は活性度を上げ、水素吸収放出速度を高める作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。

C は水素吸収放出速度を高める作用を有する。その配合量は、好ましくは 0.1 原子比以下、特に好ましくは 0.01 ~ 0.03 原子比である。 20

本発明の水素吸蔵合金には、前記組成 A の各原材料中又は水素吸蔵合金の製造時等に不可避免的に含有される不純物が含有されていてもよい。

前記式 (1) で表される組成 A の具体例としては、下記合金組成等を好ましく挙げることができる。



本発明の水素吸蔵合金の製造法では、前記組成 A となるように配合した原材料金属混合物を、溶融し、得られた合金溶融物を、過冷度 50 ~ 500、冷却速度 1000 ~ 10000 / 秒、好ましくは 3000 ~ 10000 / 秒の冷却条件で、特定の表面粗さであるロールを備えたロール鑄造装置を用いて、0.1 ~ 2.0 mm に均一に凝固させる。

この際、過冷度とは、(合金の融点) - (融点以下の合金溶融物の実際の温度) の値である。更に詳細には、「過冷」とは、合金溶融物が冷却されて合金の融点に達しても凝固が実際に生じず、更に降下した温度であって、核生成温度に達すると合金溶融物中に微細な固相、即ち結晶が形成され凝固がはじめて生ずる現象をいう。このような過冷度制御は、例えばるつぼ等を用いて調製した合金溶融物の温度を制御すると共に、凝固させるための単ロールに導くまでの時間及び速度等を適宜調整することにより行うことができる。過冷度及び冷却速度が前記必須の温度範囲外の場合には、所望の逆位相境界が析出した L a N i₅ 型単相構造の合金が得られない。 40

一方、前記ロール鑄造装置とは、単ロール又は双ロールを備え、該ロール表面において合金溶融物を冷却凝固させる装置を言う。このロール鑄造装置において、ロールの表面粗さは、ロールの表面凹凸、即ち、被測定面の表面に直角な平面で被測定面を切断したときの切り口に現れる輪郭の最大高さ (R_{max}) の平均値 (平均最大高さ (R_{max})) で規定する 50

。この平均最大高さ (R_{max}) とは、具体的には、JIS B 0601 (1976) で規定される、前記ロール表面凹凸の基準長さを 8 mm として複数箇所測定した最大高さ (R_{max}) の平均値をいう。本発明の製造法では、この平均最大高さ (R_{max}) が 30 ~ 150 μm 、好ましくは 60 ~ 120 μm の範囲にある表面粗さのロールを用いて合金熔融物を冷却凝固させる。JIS B 0601 (1976) に示されるこのような表面粗さの表し方としては、他に 10 点平均粗さ (R_z) 及び中心線平均粗さ (R_a) も知られているが、本発明の製造法においては、最大高さ (R_{max}) の平均値で表される表面粗さを採用する。

前記平均最大高さ (R_{max}) の測定は、JIS B 0601 (1976) に準拠して、市販の触針式、或いはレーザーセンサー式の表面粗度計を用いて測定することができる。また、ロールにこのような表面粗さを付与するには、ロールや円板等を研磨仕上げする際に用いるグラインダーの砥粒の種類と粒子サイズ (番手) とを選択して研磨することにより得ることができる。

このようなロール表面粗さが制御されたロール鑄造装置を用いることによって、本発明の水素吸蔵合金の組織構造的特徴である LaNi_5 型単相構造における前述の特定の逆位相境界が得られる機構については十分解明されていないが、平均最大高さ (R_{max}) が 30 μm 未満では、結晶核の発生数が少なく、その結果得られた合金組織は、 LaNi_5 型構造の結晶粒と Ce_2Ni_7 型構造の結晶粒の 2 相組織となり、通常、 LaNi_5 型単相構造が得られない。一方、平均最大高さ (R_{max}) が 150 μm を超える場合には、凝固した合金薄片のロールからの剥離性が悪く、実質的に合金を製造することができない。尚、本発明の水素吸蔵合金を製造するにあたっては、本発明のこのロール鑄造装置を用いた製造法に限定されるものではなく、例えば、前記表面粗さと同様な表面粗さに制御された円板鑄造装置等を用いることによっても、前記組成 A の合金熔融物を前記冷却条件において特定の均一厚さに冷却凝固させることにより得ることができるものと考えられる。

本発明の製造法において、前記原材料金属混合物の熔融は、例えば真空熔融法、高周波熔融法等により、好ましくはるつぼ等を用いて、不活性ガス雰囲気下等で行うことができる。

本発明の製造法において、前記過冷度及び冷却速度による冷却は、例えば合金熔融物を、前記表面粗さであるロール鑄造装置の単ロール又は双ロール上に、好ましくは連続的に供給して、得られる母合金の厚さが 0.1 ~ 2.0 mm の範囲となるように冷却すれば良い。この際、ロール鑄造装置のロール面の所望箇所に、前記所定表面粗さとするグラインダー等をロール表面に接触するように設置し、ロール表面がロールの回転と共に常時一定表面粗さを保持しうるようにすれば、連続的に目的の合金を得ることができ、工業的にも非常に有利である。

即ち、本発明においては、前記組成 A の範囲内となるように制御した特定組成の原材料金属混合物を、その組成に対応して冷却条件を前記特定範囲から設定し、特定表面粗さを有する冷却装置を用いて冷却することによって、従来の水素吸蔵合金の LaNi_5 型構造の結晶には全く見られない結晶粒の C 軸と垂直方向に存在する逆位相境界を、C 軸方向に 20 nm あたり 2 本以上、17 本未満含む結晶を 5 容量% 以上、95 容量% 未満含有する水素吸蔵合金を調製することができる。

更に本発明の製造法では、前記冷却条件で、ロール表面が、平均最大高さ (R_{max}) 30 ~ 150 μm の表面粗さであるロール鑄造装置を用いて、0.1 ~ 2.0 mm の厚さに均一に凝固させて得られた合金を、真空中又は不活性雰囲気中で、温度 800 ~ 1000、好ましくは 850 ~ 950 において、0.1 ~ 12 時間、好ましくは 4 ~ 8 時間加熱することにより、 LaNi_5 型の格子と逆位相境界の配列とが一層鮮明となり、格子ひずみが緩和され、水素吸蔵合金の水素吸蔵能が増加した合金を得ることができる。この際、同時に Co、Al、Mn 等の式 (1) 中における M 元素の偏析が消失した均質構造となり、水素吸収・放出時 (充放電時) の格子の伸縮が均一となって、合金中にクラックが入りにくくなる。その結果、微粉化が抑制され、ニッケル水素二次電池用負極とした場合に電池寿命が改善される合金を得ることができる。このような加熱の制御温度は、 ± 10 以

10

20

30

40

50

内を保持するのが好ましく、通常の熱処理炉等により行うことができる。また前記加熱に供する合金は、そのままの形状でも、粗碎片、粉碎紛等としてから加熱に供することもできる。この加熱後の合金は、通常の粉碎、微粉碎工程により、水素吸蔵用合金粉末とすることができる。

本発明のニッケル水素２次電池用負極は、前記水素吸蔵合金と導電剤とを負極材料として含有する。

前記水素吸蔵合金は、粉碎物として使用するのが好ましく、粉碎粒度は $20 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $40 \sim 50 \mu\text{m}$ の均一粒度であるのが望ましい。この粉碎は、例えばスタンプミル等で前記合金を粗粉碎した後、遊星ボールミル等の装置を用い、ヘキサン等の非酸化性溶媒中において機械粉碎する方法等により行うことができる。前記合金の含有割合は、負極材料全量に対して、 $70 \sim 95$ 重量％、特に $80 \sim 90$ 重量％が好ましい。 70 重量％未満では、得られる負極の水素吸蔵量が低下し、高容量化の達成が困難であるので好ましくない。一方 95 重量％を越える場合には、導電性が低下し、また耐久性も悪くなるので好ましくない。

前記導電剤としては、銅、ニッケル、コバルト、炭素等を挙げることができ、使用に際しては、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粒度の粉末として用いることができる。導電剤の含有割合は、負極材料全量に対して $5 \sim 20$ 重量％、特に $10 \sim 20$ 重量％が好ましい。

本発明のニッケル水素２次電池用負極には、前記必須成分の他に結着剤を含有させることもできる。結着剤としては、４－フッ化エチレン－６－フッ化プロピレン共重合体（ＦＥＰ）、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルローズ等を好ましく挙げることができる。結着剤の含有割合は、負極材料全量に対して 10 重量％未満が望ましい。

本発明のニッケル水素２次電池用負極を調製するには、例えば前記負極材料を、ニッケルメッシュ、ニッケル又は銅のエキスパンドメタル、ニッケル又は銅のパンチングメタル、発泡ニッケル、ウール状ニッケル等の集電基体に、結着成形する方法等により得ることができる。結着成形は、ロールプレス法、成形プレス法等により行うことができ、形状はシート状又はペレット状に結着成形するのが好ましい。得られた負極は、通常のニッケル水素２次電池用負極と同様に用いることで２次電池を構成させることができる。

本発明の水素吸蔵合金は、特定組成を有し、その結晶粒のＣ軸と垂直に存在する逆位相境界をＣ軸方向に 20 nm 当たり２本以上、 17 本未満含む結晶を 50 容量％以上、 95 容量％未満含有するので、ニッケル水素２次電池用負極材料として使用した場合などにおいて初期高活性、高電気容量、長寿命の全てを同時に発揮させることができる。また本発明の製造法では、このような水素吸蔵合金を、合理的に且つ工業的にも容易に得ることができる。

本発明のニッケル水素２次電池用負極は、初期高活性、高電気容量、長寿命の全てを同時に発揮するので、従来の負極に代わっての需要が期待できる。

実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

La 8 . 4 重量部、Ce 16 . 8 重量部、Pr 1 . 7 重量部、Nd 6 . 9 重量部、Ni 4 5 . 4 重量部、Co 12 . 8 重量部、Mn 6 . 7 重量部、Al 1 . 3 重量部及びFe 0 . 27 重量部となるよう原材料金属混合物を調製し、高周波誘導溶解炉にてアルゴン雰囲気中溶融して合金溶融物とした。続いてこの合金溶融物温度を 1450 とし、過冷度 150 、冷却速度 $2000 \sim 5000$ / 秒の条件下、単ロール鑄造装置（単ロールである銅製水冷ロールの表面粗さは、平均最大高さ（ R_{max} ）が $100 \mu\text{m}$ のもの）を用いて、 $0.3 \sim 0.4 \text{ mm}$ の厚さの帯状合金を製造した。得られた合金の原子比換算組成を表 1 に示す。

得られた合金の粉末 X 線回折図をリガク電機社製の X 線回折装置で測定し、 LaNi_5 型単相構造であることを同定した。また、この合金を、日本電子製高分解能透過電子顕微鏡（JEL 4000 EX）を用いて、結晶粒の（ 100 ）面を観察し結晶粒のＣ軸と垂直に

10

20

30

40

50

存在する逆位相境界の20nmあたりに存在する本数と、この逆位相境界が存在する結晶粒が合金中に含有する割合とを求めた。結果を表2に示す。また逆位相境界が存在する結晶粒の存在割合を測定するために使用した顕微鏡写真をFig. 1に、結晶粒のC軸と垂直に存在する逆位相境界の20nmあたりに存在する本数を測定するために使用した顕微鏡写真をFig. 2に示す。図面において、AはFig. 2に示す顕微鏡写真の拡大前の部分を、Bは逆位相境界を、Cは結晶粒のC軸をそれぞれ示す。

続いてこの合金をPCT測定用自動高圧ジーベルツ装置（レスカ製）を用いて、JIS H7201（1991）「水素吸蔵合金の圧力-組成等温線（PCT線）の測定方法」に準拠して水素吸蔵量、水素吸蔵圧を測定した。結果を表2に示す。

次に合金をスタンプミルで粗粉碎後、ヘキサン溶媒中において遊星ボールミルで平均粒径80μmに粉碎した。得られた合金粉末10gと、導電剤として銅粉1gと、結着剤としてFEP粉末（4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体）0.3gとを混合し、直径20mmのペレット電極を作製した。この電極を6規定（N）のKOH溶液に浸漬し、酸化水銀参照電極を用いて電池を構成し、ポテンションガルバノスタット（北斗電工製）により電極特性を測定した。結果を表2に示す。

初期活性および電池寿命は繰り返し充放電を行い、電池容量が定常に達した時点を目安として測定した。電池寿命は100サイクル目の容量を定常状態の容量と比較した。

実施例 2

実施例1において調製した帯状合金を、アルゴン気流中、900℃で4時間の加熱した以外は、実施例1と全く同様に、水素吸蔵合金を製造した。得られた水素吸蔵合金及びこの合金を用いて実施例1と同様に作製した電池について、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

比較例 1

表1に示す組成の原材料金属混合物を、実施例1と同様に合金熔融物とした。次いで得られた合金熔融物を金型鑄造法により、熔融物温度1450℃として水冷銅金型に注湯し、厚さ20mmの合金鑄塊を製造した。この際過冷度は約30℃、冷却速度は合金鑄塊厚さ方向で、10～500℃/minにばらついていた。この合金鑄塊を熱処理炉に入れ、アルゴン気流中1000℃で8時間加熱した。得られた加熱後の合金鑄塊は、現行使用されているニッケル水素2次電池用水素吸蔵合金と同様なものである。この合金鑄塊及びこの合金鑄塊を用いて実施例1と同様に作製した電池について、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

実施例 3～10

原材料金属混合物の組成を表1に示す組成とした以外は、実施例1と全く同様に、水素吸蔵合金を製造した。得られた合金及びこの合金を用いた電池について、実施例1と同様な測定を行った。結果を表2に示す。

実施例 11

単ロールの表面粗さが、平均最大高さ（ R_{max} ）60μmの単ロールに代えた以外は実施例3と同様に帯状合金を作製し、続いて得られた帯状合金を、アルゴン気流中、900℃で4時間加熱した以外は、実施例3と全く同様に、水素吸蔵合金を製造した。得られた水素吸蔵合金及びこの合金を用いて実施例1と同様に作製した電池について、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

実施例 12

単ロールの表面粗さが、平均最大高さ（ R_{max} ）120μmの単ロールに代えた以外は実施例4と同様に帯状合金を作製し、続いて得られた帯状合金を、アルゴン気流中、900℃で4時間加熱した以外は、実施例4と全く同様に、水素吸蔵合金を製造した。得られた水素吸蔵合金及びこの合金を用いて実施例1と同様に作製した電池について、実施例1と同様な測定を行なった。結果を表2に示す。

比較例 2

原材料金属混合物の組成を表1に示す組成とした以外は、実施例1と全く同様に、水素吸蔵合金を製造した。この合金の式（1）におけるxの値は、本発明で規定される範囲外の

10

20

30

40

50

5 . 0 2 であった。得られた合金及びこの合金を用いた電池について、実施例 1 と同様な測定を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 3

単ロールの表面粗さが、平均最大高さ (R_{max}) $5 \mu m$ の単ロールに代えた以外は実施例 1 と同様に水素吸蔵合金を製造した。得られた水素吸蔵合金及びこの合金を用いて実施例 1 と同様に作製した電池について、実施例 1 と同様な測定を行なった。結果を表 2 に示す。

比較例 4

単ロールの表面粗さが、平均最大高さ (R_{max}) $5 \mu m$ の単ロールに代えた以外は実施例 2 と同様に水素吸蔵合金を製造した。得られた水素吸蔵合金及びこの合金を用いて実施例 1 と同様に作製した電池について、実施例 1 と同様な測定を行なった。結果を表 2 に示す。

表 1

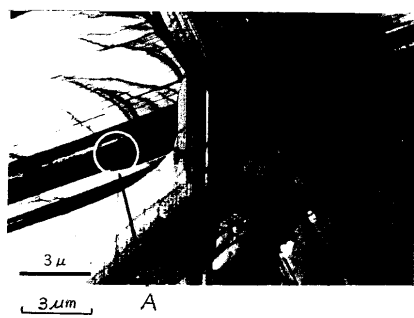
	合金組成 (原子比)																
	R 元 素 群					M 元 素 群					素 群					R 計	M 計
	La	Ce	Pr	Nd	Ni	Al	Co	Mn	Fe	Ti	Cu	Zr	B	Mo	W		
実施例 1	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.90	0.50	0.02							1	1.62
実施例 2	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.90	0.50	0.02							1	1.62
実施例 3	0.25	0.50	0.05	0.20	2.52	0.16	0.71	0.39	0.02							1	1.28
実施例 4	0.25	0.50	0.05	0.20	2.82	0.18	0.79	0.44	0.02							1	1.43
実施例 5	0.25	0.50	0.05	0.20	3.46	0.19	0.77	0.38	0.02						0.03	1	1.39
実施例 6	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.88	0.49	0.02					0.03		1	1.62
実施例 7	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.88	0.49	0.02				0.03			1	1.62
実施例 8	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.88	0.49	0.02			0.03				1	1.62
実施例 9	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.88	0.49	0.02							1	1.62
実施例 10	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.88	0.49	0.02	0.03						1	1.62
実施例 11	0.25	0.50	0.05	0.20	2.52	0.16	0.71	0.39	0.02							1	1.28
実施例 12	0.25	0.50	0.05	0.20	2.82	0.18	0.79	0.44	0.02							1	1.43
比較例 1	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.90	0.50	0.02							1	1.62
比較例 2	0.25	0.50	0.05	0.20	3.60	0.20	0.80	0.40	0.02							1	1.42
比較例 3	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.90	0.50	0.02							1	1.62
比較例 4	0.25	0.50	0.05	0.20	3.20	0.20	0.90	0.50	0.02							1	1.62

表 1 中の R、M、 x 及び y は、式 (1) 中の R、M、 x 及び y に対応したものである。

表 2

	逆位相境界		結晶構造	PCT特性		電池特性		
	結晶粒のC軸と垂直に存在する逆位相境界の数@ (本/20nm)	合金中に2 ≦ @ < 17を満たす結晶粒を含む割合(容量%)		水素吸蔵量 30℃ (H/M)	水素吸蔵圧 30℃ (×10 ⁻¹ atm)	電池容量 (mAh/g)	電池寿命 100サイクル目の容量維持率 (%)	初期活性 (サイクル)
実施例 1	7 ~ 13	10	LaNi ₅ 型構造	0.97	2.3	280	92	3
実施例 2	9 ~ 11	8	LaNi ₅ 型構造	0.99	2	290	95	4
実施例 3	8 ~ 10	50	LaNi ₅ 型構造	1.05	1.5	330	90	5
実施例 4	10 ~ 13	30	LaNi ₅ 型構造	1.01	1.8	310	90	5
実施例 5	3 ~ 10	15	LaNi ₅ 型構造	0.98	2.3	285	95	3
実施例 6	5 ~ 12	7	LaNi ₅ 型構造	0.99	2.2	279	92	3
実施例 7	4 ~ 11	15	LaNi ₅ 型構造	0.97	2.3	281	91	4
実施例 8	3 ~ 9	20	LaNi ₅ 型構造	0.98	2.3	282	90	4
実施例 9	2 ~ 7	13	LaNi ₅ 型構造	0.98	2.2	283	90	4
実施例 10	4 ~ 12	18	LaNi ₅ 型構造	0.98	2.2	278	91	4
実施例 11	8 ~ 9	50	LaNi ₅ 型構造	1.06	1.4	360	95	5
実施例 12	11 ~ 12	30	LaNi ₅ 型構造	1.02	1.7	320	95	5
比較例 1	0	0	LaNi ₅ 型構造 Ce ₂ Ni ₇ 型構造	0.78	2.2	268	80	6
比較例 2	0	0	LaNi ₅ 型構造	0.78	2.6	265	90	7
比較例 3	0 ~ 1	< 5	LaNi ₅ 型構造 Ce ₂ Ni ₇ 型構造	0.95	2.3	260	80	6
比較例 4	0 ~ 1	< 5	LaNi ₅ 型構造 Ce ₂ Ni ₇ 型構造	0.95	2.3	260	80	6

【 図 1 】 Fig. 1



【 図 2 】 Fig. 2

