

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月15日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018292 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 19/00 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
C22F 1/02 (2006.01)

立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315945

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2006年8月11日 (11.08.2006)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金本 学 (KANEMOTO, Manabu) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内 Kyoto (JP). 掛谷 忠司 (KAKEYA, Tadashi) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内 Kyoto (JP). 黒葛原 実 (KUZUHARA, Minoru) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内 Kyoto (JP). 綿田 正治 (WATADA, Masaharu) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

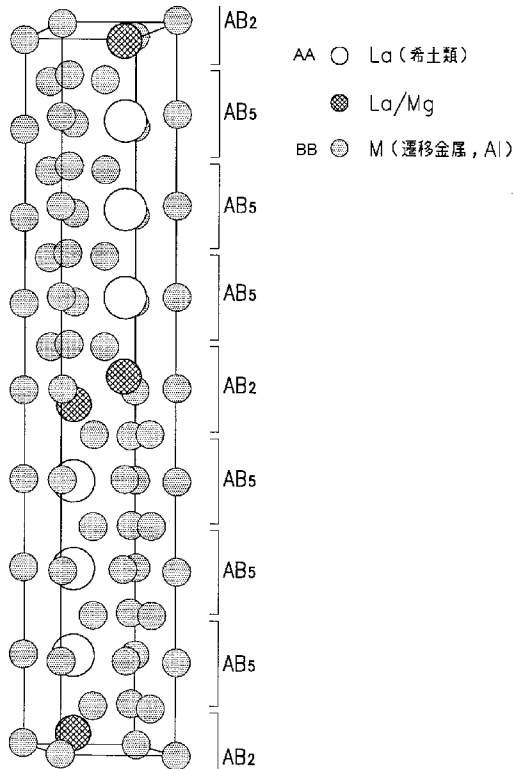
(30) 優先権データ:
特願2005-233533 2005年8月11日 (11.08.2005) JP
特願2005-233781 2005年8月11日 (11.08.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション (GS YUASA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP). 独

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN-STORAGE ALLOY, HYDROGEN-STORAGE ALLOY ELECTRODE, SECONDARY CELL, AND PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN-STORAGE ALLOY

(54) 発明の名称: 水素吸蔵合金、水素吸蔵合金電極、二次電池、および水素吸蔵合金の製造方法



AA... La (RARE EARTH ELEMENT)
BB... M (TRANSITION METAL, Al)

(57) Abstract: A hydrogen-storage alloy characterized by containing a phase comprising a Pr₅Co₁₉-form crystal structure having a composition represented by the general formula A_(4-w)B_(1+w)C₁₉ (wherein A represents one or more elements selected among the rare earth elements including Y (yttrium); B represents Mg; C represents one or more elements selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, and Al; and w indicates a number in the range of -0.1 to 0.8) and by having an overall composition represented by the general formula R₁_xR₂_yR₃_z (wherein 15.8 ≤ x ≤ 17.8, 3.4 ≤ y ≤ 5.0, and 78.8 ≤ z ≤ 79.6, provided that x+y+z=100; R₁ is one or more elements selected among the rare earth elements including Y (yttrium); R₂ is Mg; R₃ is one or more elements selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, and Al; and that part of the z which indicates Mn+Al is a value of 0.5 or larger and that part of the z which indicates Al is a value of 4.1 or smaller).

(57) 要約: 組成が、一般式: A_(4-w)B_(1+w)C₁₉ (但し、AはY(イットリウム)を含む希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素、BはMg元素、CはNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素、wは-0.1~0.8の範囲の数を表す)で表されるPr₅Co₁₉型結晶構造からなる相を含有し、合金全体の組成が、一般式: R₁_xR₂_yR₃_z (但し、15.8 ≤ x ≤ 17.8、3.4 ≤ y ≤ 5.0、78.8 ≤ z ≤ 79.6、x+y+z=100で表され、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種又は2種以上の元素であり、R₂はMg元素であり、R₃はNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記zのうちMn+Alを示す値が0.5以上であり、Alを示す値が4.1以下である)で表されることを特徴とする水素吸蔵合金。

WO 2007/018292 A1



シオン内 Kyoto (JP). 境 哲男 (SAKAI, Tetsuo) [JP/JP];
〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立
行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka
(JP). 尾崎 哲也 (OZAKI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒6018520
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内
Kyoto (JP).

(74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大
阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 5 番 1 4 号 堺筋稲
畑ビル 2 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水素吸蔵合金、水素吸蔵合金電極、二次電池、および水素吸蔵合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素吸蔵合金、水素吸蔵合金電極、二次電池、および水素吸蔵合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵用材料として非常に注目されている。

機能性材料としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱－機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサーなどの広範囲にわたって提案されている。

[0003] 例えば、水素吸蔵合金を負極材料に使用したニッケル水素蓄電池は、(a) 高容量であること、(b) 過充電・過放電に強いこと、(c) 高効率充放電が可能であること、(d) クリーンであること、などの特長を持つため、民生用電池として注目され、高性能化(充・放電のサイクル特性の向上、電池の高容量化等)を目指して、その応用・実用化が活発に行われている。

[0004] このような水素吸蔵合金の一応用例であるニッケル水素蓄電池の電極材としては、これまでに CaCu_5 型結晶構造を有する AB_5 型希土類－Ni系合金が実用化されているが、放電容量は約 300mAh/g で限界に来ており、さらなる高容量化は困難な状況である。

[0005] これに対し、近年、 AB_5 系水素吸蔵合金が有する耐久性と、 AB_2 系水素吸蔵合金が有する高容量とを組み合わせた新たな水素吸蔵合金として種々の希土類－Mg－Ni系合金が注目されており、該合金を電極に用いることで AB_5 型合金を上回る放電容量を示すことが報告されている。

[0006] 例えば、下記特許文献1には、 PuNi_3 型結晶構造を有する LaCaMgNi_9 合金を用い

た電極が開示されている。

特許文献1: 日本国特許第3015885号公報

[0007] しかしながら、該特許文献1に記載された合金は、水素吸蔵量は多いものの水素の放出速度が遅い(即ち、レート特性が悪い)という問題を有している。

[0008] また、特許文献2には、 $\text{La}_{5}\text{Ni}_{19}$ で表記される金属間化合物の相を含む水素吸蔵合金の他に、 $(\text{La}-\text{M})_{5}\text{Ni}_{19}$ (M: Ca, Mg) で表記される金属間化合物の相を含む水素吸蔵合金が記載されている。該特許文献2に記載の水素吸蔵合金は、異なる2種類以上の水素吸蔵合金を材料としてメカニカルアロイングを適用して、製造されるものである。

特許文献2: 日本国特許第3397981号公報

[0009] さらに、下記特許文献3~5には、 $\text{Ce}_{3}\text{Ni}_{3}$ 型、 $\text{Gd}_{2}\text{Co}_{7}$ 型、 $\text{Ce}_{2}\text{Ni}_{7}$ 型又は PuNi_{3} 型などの結晶構造を有する希土類-Mg-Ni系合金を用いた電極が高い水素吸蔵容量を維持しつつ、良好な水素放出特性を示すことが開示されている。

特許文献3: 日本国特開平11-323469号公報

特許文献4: 日本国特開2002-273346号公報

特許文献5: 日本国特開2002-105563号公報

[0010] また、下記特許文献6には、 $\text{Ce}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造を有する合金に関しても CaCu_{5} 型結晶構造を有する希土類-Ni合金と複合化させた電極が水素化反応速度の点で優れていることが開示されている。

特許文献6: 日本国特許第3490871号公報

[0011] また、前記特許文献以外にも、高容量を目的とした水素吸蔵電極用の水素吸蔵合金として、希土類元素-Mg-Ni系の水素吸蔵合金や希土類元素-Mg-Ni系の元素を主構成元素とし、それ以外にCu、Co、Mn、Al等の元素を構成元素として含む水素吸蔵合金が種々提案されている(例えば、特許文献7~10)。

特許文献7: 日本国特開2000-80429号公報

特許文献8: 日本国特開2004-115870号公報

特許文献9: 日本国特開2000-265229号公報

特許文献10: 日本国特開2000-21439号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、これらの従来技術として知られている希土類-Mg-Ni系合金は、水素吸蔵電極に用いた場合に AB_5 型希土類系合金と比べて優れた放電容量が得られやすい点で優れるものの、充・放電を繰り返した際に、放電容量や放電速度が低下しやすく、サイクル特性やレート特性が劣るといった問題がある。
- [0013] また、 AB_5 型希土類系合金では、サイクル特性を高めるために高価なCoを必須成分として使用する必要があり、この場合には、製造コストが高価になるという問題がある。
- [0014] このような従来技術の問題点に鑑み、本発明は、高容量で且つサイクル特性に優れた水素吸蔵合金を提供することを一の課題とする。また、本発明は、高容量であり且つサイクル特性にも優れ、しかも、安価に水素吸蔵合金を提供することを他の課題とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ある特定の結晶構造が含まれてなる水素吸蔵合金が、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。
- [0016] 即ち、本発明は、組成が、一般式： $A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ （但し、AはY（イットリウム）を含む希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素、BはMg元素、CはNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素、wは-0.1~0.8の範囲の数を表す）で表される Pr_5Co_{19} 型結晶構造からなる相を含有し、合金全体の組成が、一般式： $R_1^xR_2^yR_3^z$ （但し $15.8 \leq x \leq 17.8$ 、 $3.4 \leq y \leq 5.0$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.6$ 、 $x+y+z=100$ で表され、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種又は2種以上の元素であり、R2はMg元素であり、R3はNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記zのうちMn+Alを示す値が0.5以上であり、Alを示す値が4.1以下である）で表されることを特徴とする水素吸蔵合金を提供する。

本発明に係る水素吸蔵合金は、上記特許文献に開示されたものとは、全く異なるP

$r \text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相を含有することにより、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性に優れたものとなる。

尚、 x 、 y 、 z は元素数の比を表したものであり、重量%を表したものではない。
また、前記 $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 型結晶構造とは、 $P6_3/mmc$ の空間群に属する六方晶系で、格子定数の c 軸長/ a 軸長の比が $6.2 \sim 6.6$ である結晶構造を有するものである。

[0017] また、本発明は、前記一般式: $R_1^x R_2^y R_3^z$ において、 x 、 y および z が、 $16.3 \leq x \leq 17.6$ 、 $3.6 \leq y \leq 4.7$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.1$ 、であり、前記 z のうち $\text{Mn} + \text{Al}$ を示す値が 1.6 以上であり、 Al を示す値が 1.9 以下であることを特徴とする水素吸蔵合金を提供する。

かかる構成であれば、 $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相の生成比率を高めることができ、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性により優れた水素吸蔵合金となる。

[0018] また、本発明に係る水素吸蔵合金は、 $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相が 8 重量%以上存在することが好ましい。

かかる構成であれば、より一層、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性に優れたものとなる。

[0019] また、本発明は、熔融合金を 1000K /秒以上の冷却速度で冷却し、得られた合金を更に加圧状態の不活性ガス雰囲気下において $860 \sim 1020^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼鈍し、前記水素吸蔵合金を製造することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法を提供する。

上記のような製造方法によれば、準安定相である $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相の生成比率を高めることができ、高容量な水素吸蔵合金を得ることができる。

尚、ここで熔融合金とは、目的とする水素吸蔵合金の組成に基づいて、原料インゴット(材料)を所定量秤量し、加熱熔融させたものをいう。

[0020] また、本発明者らは、上記のような $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相を含有した水素吸蔵合金を作成する過程において、所定割合以上の Cu を添加した状態で合金を熔融および焼鈍することにより、 $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の生成を促進させうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0021] 即ち、本発明は、 Cu 元素の含有量が $1 \sim 8$ モル%となるように熔融および焼鈍され

てなり、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相が15重量%以上の割合で形成されてなることを特徴とする水素吸蔵合金を提供する。

本発明に係る水素吸蔵合金は、該合金の必須成分としてCu元素を1～8モル%含有するように溶融および焼鈍されて調製されたことにより、合金中に $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造の相が15重量%以上の割合で形成され、これによって高い水素吸蔵容量と優れたサイクル特性を備えたものとして構成されたものである。また、CuはCoと比べて比較的安価であるため、このような優れた特性を有する水素吸蔵合金は、比較的安価に提供され得る。

[0022] 本発明においては、好ましくは、合金全体の組成が、一般式 $\text{R}_1^a \text{R}_2^b \text{R}_3^c \text{Cu}^d$ (但し、 R_1 はY(イットリウム)を含む希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素であり、 R_2 はMg、Ca、Sr、Baからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、 R_3 はNi、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ、 $15 \leq a \leq 19$ 、 $2 \leq b \leq 7$ 、 $70 \leq c \leq 80$ 、 $1 \leq d \leq 7$ 、 $a+b+c+d=100$ を満たす数である)で表されるものとする。

本発明に係る水素吸蔵合金においては、好ましくは、前記 R_2 がMgであり、前記 R_3 がCo、Mn、AlおよびNiからなる群より選択される1種又は2種以上の元素である。

[0023] また、本発明は、溶融合金を1000K/秒以上の冷却速度で冷却し、得られた合金を更に加圧状態の不活性ガス雰囲気下において860～980℃の温度範囲で焼鈍し、前記水素吸蔵合金を製造することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法を提供するものである。焼鈍の際の温度範囲は、好ましくは920～970℃である。

[0024] また、本発明に係る水素吸蔵合金は、合金の一次粒子のサイズが10～100nmであることが好ましい。

一般的に、水素吸蔵合金は、微粉化すると(極端に粒径が小さくなる)結晶構造が崩れ易く、結果的に耐久性が低下するが、かかる構成であれば、水素吸蔵・放出時の該合金の微粉化が抑制され、より一層耐久性が優れたものとなる。

[0025] また、本発明に係る水素吸蔵合金電極は、上記のような水素吸蔵合金を水素貯蔵媒体として用いたものであり、本発明に係る二次電池は、該水素吸蔵合金電極を負

極として用いたものである。

発明の効果

[0026] このように、本発明に係る水素吸蔵合金は、水素吸蔵電極に用いた場合に水素吸蔵容量が高容量であり、充・放電を繰り返した際にも優れた耐久性を有するものとなる。

[0027] また、本発明に係る二次電池は、上記のような特性を有する水素吸蔵合金を水素吸蔵媒体とする水素吸蔵合金電極を負極に用いたものであり、従来の AB_5 型希土類系合金と比べて高容量であり、且つサイクル特性にも優れたものとなる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] Pr_5Co_{19} 型結晶構造の構造モデルを示した図。

[図2] 二次粒子の透過型電子顕微鏡写真(TEM像)を示した図。

[図3] 熱処理温度と Pr_5Co_{19} 型結晶構造相の存在割合との関係を示した図。

[図4] 熱処理温度と容量保持率との関係を示した図。

[図5] 熱処理温度と Pr_5Co_{19} 型結晶構造相の存在割合との関係を示した図。

[図6] 熱処理温度と容量保持率との関係を示した図。

[図7] 熱処理温度と Pr_5Co_{19} 型結晶構造相の存在割合との関係を示した図。

[図8] 熱処理温度と容量保持率との関係を示した図。

[図9] 熱処理温度と Pr_5Co_{19} 型結晶構造相の存在割合との関係を示した図。

[図10] 熱処理温度と容量保持率との関係を示した図。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明に係る水素吸蔵合金の第一実施形態は、組成が、一般式： $A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ (但し、Aは、Y(イットリウム)を含む希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素、BはMg元素、CはNi、Co、MnおよびAlからなる群より選ばれる1種又は2種以上の元素、wは-0.1~0.8の範囲の数を表す)で表される Pr_5Co_{19} 型結晶構造からなる相を含有する。

[0030] 組成が、前記一般式： $A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ で表されるような Pr_5Co_{19} 結晶構造からなる相を含有することで、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性に優れた水素吸蔵合金となる。すなわち、一般式： $A_{(4-w)}B_{(1+w)}C_{19}$ で表される Pr_5Co_{19} 型結晶構造は、3つ

のCaCu₅型の結晶構造のAB₅ユニットと1つのラーベス構造のA_(1-w)B_(1+w)C₄ユニットの積層構造からなり、A_(1-w)B_(1+w)C₄ユニットにおいて、原子半径の大きい元素A(希土類元素)と原子半径の小さい元素B(Mg)がw=-0.1~0.8の割合で存在することにより、ユニット間の歪みが小さくなり、可逆的な水素吸蔵放出に適した格子体積となる。wが-0.1より小さいと、希土類元素の割合が増加してユニット間の歪みが大きくなり、格子体積も大きくなり、これによって水素化物が安定した状態で存在することとなり、吸蔵した水素の放出が行われにくくなる。wが0.8より大きいと、Mgの割合が増加して格子定数が小さくなって水素を吸蔵しにくくなると考えられる。

[0031] 前記Pr₅Co₁₉型結晶構造からなる相の存在及びその量(重量%)は、例えば、粉碎した水素吸蔵合金粉末についてX線回折測定を行い、得られたX線回折パターンをリートベルト法により解析することによって評価できる。より具体的には、実施例記載の方法により測定される。

図1はPr₅Co₁₉結晶構造からなる相の構造モデルを示したものである。X線回折測定とリートベルト法による構造解析によれば、前記Pr₅Co₁₉結晶構造からなる相が、該図1に示すような構造モデルを備えたものであることがわかる。

[0032] 前記Pr₅Co₁₉型結晶構造からなる相の具体的な結晶構造を以下に示す。

結晶系としては、六方晶に属し、空間群としては、P6₃/mmcに属する。

また、格子パラメータとしては、a軸長=4.980~5.080Åであり、c軸長=30.88~33.53Åである。

格子定数のc軸長/a軸長の比は、6.20~6.60であり、V(体積)=663.1~749.3Å³である。

[0033] また、本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金は、合金全体の組成が、一般式: $R1_x R2_y R3_z$ (但し、 $15.8 \leq x \leq 17.8$ 、 $3.4 \leq y \leq 5.0$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.6$ 、 $x+y+z=100$ で表され、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種又は2種以上の元素であり、R2はMg元素であり、R3はNi、Co、MnおよびAlからなる群より選ばれる1種又は2種以上の元素であり、前記zのうちMn+Alを示す値が0.5以上であり、Alを示す値が4.1以下である)で表されるものである。また、好ましくは、前記一般式: $R1_x R2_y R3_z$ において、x、yおよびzが、 $16.3 \leq x \leq 17.6$ 、 $3.6 \leq y \leq 4.$

7、78. $8 \leq z \leq 79.1$ であり、前記zのうちMn + Alを示す値が1.6以上であり、Alを示す値が1.9以下で表されるものである。

[0034] 本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金は、R1として、Y(イットリウム)を含む希土類元素、即ち、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc及びYからなる群から選択される1種又は2種以上の元素が用いられるが、水素解離平衡圧の観点から、特にLa、Ce、Pr及びNdが好ましい。

また、希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)が安価であるため、好適に用いられる。

[0035] 本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金は、R2として、Mg元素が用いられる。Mg元素を用いることで、水素吸蔵容量や耐久性が向上する。

[0036] 本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金は、R3として、少なくともMn又はAlの何れか一方を含むものであり、前記zのうちMn + Alを示す値(即ち、全体に対するMn + Alの組成比)が0.5以上、好ましくは1.6以上である。

Mn + Alの組成比が0.5以上であれば、 $\text{Pr Co}_{5/19}$ 結晶構造からなる相の生成量が増大する。

また、Mnの組成比は、0.2~3.7が好ましく、1.0~3.7がより好ましい。

Mnが上記範囲内であれば、 $\text{Pr Co}_{5/19}$ 結晶構造からなる相を維持しつつ、高容量化を図ることができる。

更に、R3としてNiを含むものが好ましい。Niを必須元素とすることで、水素の吸蔵放出特性を良好にすることができる。

[0037] 前記合金組成においては、上記の如くAlは4.1以下であり、好ましくは1.9以下である。

上記組成範囲内であれば、 $\text{Pr Co}_{5/19}$ 結晶構造からなる相の生成量が増大する。Alの組成比が4.1を超えると著しく $\text{Pr Co}_{5/19}$ 結晶構造からなる相の生成量が減少し、水素吸蔵量や耐久性が低下する。

[0038] 本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金の具体的な組成としては、例えば、L

a Mg Ni Co Mn Al、La Mg Ni Co Mn Al、La Mg Ni Mn、La Mg Ni Co Mn、La Pr Mg Ni Co Mn、La Ce Mg

16.9 4.1 69.2 6.0 1.9 1.9 16.9 4.1 71.1 5.8 1.0 1.1 17.0 4.2 77.0
1.8 17.2 4.0 73.3 3.9 1.6 12.8 4.0 3.6 72.1 4.4 3.1 13.4 4.2 3.6

$\text{Ni}_{71.1} \text{Co}_{4.0} \text{Mn}_{3.7} \text{, La}_{13.9} \text{Ce}_{2.1} \text{Nd}_{0.8} \text{Mg}_{4.1} \text{Ni}_{72.2} \text{Co}_{4.0} \text{Mn}_{2.9} \text{, La}_{14.1} \text{Ce}_{2.0} \text{Nd}_{0.9} \text{Mg}_{4.1} \text{Ni}_{76.3}$
 $\text{Mn}_{2.6} \text{, La}_{17.6} \text{Mg}_{3.6} \text{Ni}_{76.4} \text{Mn}_{1.4} \text{Al}_{1.0} \text{, La}_{17.8} \text{Mg}_{3.4} \text{Ni}_{68.2} \text{Co}_{6.4} \text{Mn}_{2.1} \text{Al}_{2.1} \text{, La}_{16.3} \text{Mg}_{4.7} \text{Ni}_{69.}$
 $\text{Co}_{9.0} \text{Mn}_{6.0} \text{Al}_{2.0} \text{, La}_{15.8} \text{Mg}_{5.0} \text{Ni}_{71.1} \text{Co}_{4.1} \text{Mn}_{2.0} \text{Al}_{2.0} \text{, La}_{17.0} \text{Mg}_{4.1} \text{Ni}_{73.9} \text{Mn}_{0.9} \text{Al}_{4.1} \text{, La}_{17.0}$
 $\text{Mg}_{4.1} \text{Ni}_{73.7} \text{Co}_{4.7} \text{Mn}_{0.2} \text{Al}_{0.3}$ 等が挙げられる。

[0039] 本発明の第一実施形態に係る水素吸蔵合金は、前記 $\text{Pr}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相を含有するものであり、通常、該合金中に前記 $\text{Pr}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相が8重量%以上、好ましくは65重量%以上、更に好ましくは79重量%以上存在する。その上限は、限定されないが、通常、95重量%程度である。

$\text{Pr}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の存在割合が高いほど、高容量となる。

$\text{Pr}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相は、図1の結晶構造モデルに示したように AB_{2} ユニットと AB_{5} ユニットとの積層構造を有するが、耐久性の高い AB_{5} ユニットの比率が高く、且つ合金中に含有させたMn又はAlが AB_{2} ユニットと AB_{5} ユニットとの層間に生じる歪みを緩和し、結晶構造の安定性が増したために合金の耐久性が増したものと考えられる。

また、他の生成相との粒界面での歪みが緩和され、微粉化が抑制される。微粉化が抑制されることで、アルカリ電解液と水素吸蔵合金との接触面積が少なくなり、該水素吸蔵合金の腐食が抑制されサイクル寿命が向上し、耐久性に優れたものとなる。

また、従来の CeNi_{3} 型、 PuNi_{3} 型等と比較して、結晶中に含まれるMg含有量が少ないため、耐アルカリ性が向上したことも考えられる。

尚、本発明の水素吸蔵合金中の該 $\text{Pr}_{5}\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の存在割合(重量%)は、実施例記載の方法により測定される。

他の生成相としては、 CeNi_{3} 型、 PuNi_{3} 型、 $\text{Ce}_{2}\text{Ni}_{7}$ 型、 $\text{Ce}_{5}\text{Co}_{19}$ 型、 CaCu_{5} 型等の結晶構造からなる相が挙げられる。

[0040] 本発明の一実施形態に係る水素吸蔵合金は、好ましくは、合金の一次粒子のサイズが10~100nmである。

前記一次粒子のサイズを10~100nmの範囲とすることで、水素吸蔵に伴う体積膨張を緩和して微粉化が起こりにくくなる。また、熱処理時に原子の再配列による相変

態が容易に起こり、前記 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相が生成しやすくなる。

一次粒子のサイズが100nmを超える場合、微粉化によるサイクル劣化が起こり、10nm未満の場合、酸化による劣化が起こりやすくなる。

尚、前記一次粒子のサイズは、実施例記載の透過型電子顕微鏡観察により求めることができる。

[0041] また、本発明の一実施形態に係る水素吸蔵合金は、二次粒子の平均粒子径が、20～60 μm であることが好ましい。

二次粒子の平均粒子径が上記範囲内にあれば、良好な高率放電特性が得られ、且つ強アルカリ電解質による腐食が抑制されて、より耐久性に優れたものとなる。

尚、二次粒子とは、複数の一次粒子が結合してできた多結晶体からなる粒子をいう。

図2に二次粒子の透過型電子顕微鏡写真(TEM像)を示す。

[0042] 本発明の一実施形態に係る水素吸蔵合金は、所定の合金組成となる量の原料インゴット(材料)を配合し、熔融し、冷却固化して得られた粗生成物を860～1020℃の温度範囲で焼鈍することにより形成される。

[0043] まず、目的とする水素吸蔵合金の組成に基づいて、原料インゴット(材料)を所定量秤量し、ルツボに入れ、不活性ガス雰囲気中又は真空中で高周波熔融炉を用いて、1200～1600℃に加熱し、材料を熔融させる。

前記材料を熔融させた熔融合金をその後冷却するが、その際の該熔融合金を冷却する冷却速度は、1000K/秒以上とする。

このように熔融合金を1000K/秒以上で急冷することで、準安定相である本発明の合金相($\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相)を効率よく形成させることができる。

急冷して固化する冷却法としては、100,000K/秒以上で急冷可能なメルトスピニング法を用いることができる。

尚、その他の冷却法としては、例えば、金型鋳造法(冷却速度としては、1,000K/秒が可能)、ガスアトマイズ法(冷却速度としては、10,000K/秒が可能)が使用できる。

[0044] 次に、合金の急冷凝固後、目的の合金相の生成割合を向上させるために、加圧状

態の不活性ガス雰囲気中で、電気炉を用いて熱処理を行う。該電気炉で行う熱処理（焼鈍）としては、860～1020℃の炉内温度範囲において3～50時間の熱処理が好ましい。

[0045] 前記熱処理温度の下限温度、上限温度をそれぞれ860℃、1020℃と定めたのは、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の生成割合を向上させるためである。

[0046] 最低3時間の熱処理を行うことにより、目的の $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相を高い割合で得ることができる。また、50時間を超える熱処理は、 LaNi_5 結晶構造相のような安定相が出現するので好ましくない。

より好ましい熱処理条件は、900～980℃で、5～10時間である。

[0047] また、前記熱処理雰囲気を、加圧状態の不活性ガス雰囲気（例えば、アルゴン、ヘリウム）とするのは、熱処理中の材料の酸化を防止しつつ、マグネシウムの蒸発を防止するためである。

特に、ヘリウムガス雰囲気は、マグネシウムの蒸発防止効果が大きく好ましい。

[0048] 不活性ガス下で熱処理を行う際には、0.1MPa以上の圧力範囲、好ましくは0.2～0.5MPa（ゲージ圧）の圧力範囲とする。

該圧力範囲内で熱処理を行えば、より耐久性に優れた水素吸蔵合金が得られる。

尚、該圧力範囲内で熱処理を行う場合であっても熱処理温度としては、900～980℃がより好適である。

[0049] 前記温度、時間及び加圧状態の不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことで、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 結晶構造からなる相が多く含まれる水素吸蔵合金を得ることができる。

[0050] 次に、本発明の第二実施形態に係る水素吸蔵合金について説明する。

本発明の第二実施形態に係る水素吸蔵合金は、Cu元素の含有量が1～8モル%となるように合金の原料が溶融および焼鈍されてなり、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相が15重量%以上の割合で形成されてなるものである。該 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相は、前記第一実施形態において説明したものと同一である。

$\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相は本来、準安定相であるが、Cu元素を加えることで安定化し、生成割合が大幅に増加する。 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相がCu元素を加えることで安定化し、生成割合が大幅に増加する原因は定かではないが、希土類元素サイトまたはIIA

族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)サイトに挟まれた特定のNi等の元素サイトを選択的にCuが置換するためと考えられる。

また、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相はアルカリ電解液に対して安定であり、且つ該 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造の結晶相からなる一次粒子が Ce_2Ni_7 型結晶相等の他の結晶相からなる一次粒子の粒界に介在し、 Ce_2Ni_7 型結晶相等の結晶相が電解液と直接接触する機会を減らすことにより、合金の腐食が抑制されてサイクル特性が改善されたものと推測される。

[0051] また、結晶中のNi等の元素がCu元素に置換されることにより、水素解離平衡圧が低下するとともに合金の導電性が向上し、大電流放電に対応可能となる。

[0052] 本発明の第二実施形態に係る水素吸蔵合金においては、Cu元素の含有量は1～8モル%であるが、より好ましくは2～7モル%である。Cu元素の含有量が2～7モル%であれば前記 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の生成量がさらに多くなり、本発明の上記効果が特に顕著なものとなる。

Cuの含有量が8%を超えると、前記 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相の生成割合が低下してしまい、サイクル特性が劣る場合がある。これは、Cuの含有量が8%を超えると、アルカリ電解液に対する耐食性が劣る他の結晶相(Ce_2Ni_7 型結晶相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶相、 AuBe_5 型結晶相など)の生成割合が増えることが原因であると推測される。

[0053] また、本発明の第二実施形態に係る水素吸蔵合金は、前記 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造からなる相が15重量%以上の割合で形成されたものであるが、25重量%以上の割合で形成されたものが好ましく、40重量%以上の割合で形成されたものがより好ましく、50～85重量%の割合で形成されたものが特に好ましい。

$\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造の存在割合が高いほど他の生成相との粒界が減り、膨張収縮時の歪みが緩和されて微粉化が抑制されることとなる。微粉化が抑制されることで、アルカリ電解液と水素吸蔵合金との接触面積が少なくなり、該水素吸蔵合金の腐食が抑制されサイクル寿命が向上することとなる。

[0054] また、本発明の第二実施形態に係る水素吸蔵合金は、その化学組成が一般式 $\text{R1}_a\text{R2}_b\text{R3}_c\text{Cu}_d$ (但し、R1はイットリウムを含む希土類元素から選択される1種又は2種

以上の元素であり、R2はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、R3はNi、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、a、b、c及びdはそれぞれ、 $15 \leq a \leq 19$ 、 $2 \leq b \leq 7$ 、 $70 \leq c \leq 80$ 、 $1 \leq d \leq 7$ 、 $a+b+c+d=100$ を満たす数である)で表されるものが好ましい。

[0055] 前記R1の希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ScおよびYからなる群より選択される1種又は2種以上の元素が用いられるが、水素解離平衡圧の観点から、特にLa、Ce、PrおよびNdからなる群より選択される1種又は2種以上の元素が好ましい。特に、希土類元素の混合物であるミッシュメタル(Mm)が安価であるため、好適に用いられる。

[0056] 前記R2としては、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種又は2種以上の元素が用いられるが、水素吸蔵量、耐食性の観点から、特にMgが好ましい。

[0057] 前記R3としては、Ni、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択される1種又は2種以上の元素が用いられるが、とりわけCo、Mn、AlおよびNiからなる群より選択される1種又は2種以上の元素を用いることが好ましい。NiやCoを用いることにより、耐アルカリ性、電極触媒活性に優れたものとなる。また、MnやAlを用いることにより、水素解離平衡圧を調整することができ、特に、Mn又はAlの少なくとも何れか一方を、0.3~0.6モル% (両方添加する場合はその合計量)となる範囲内で添加することが好ましい。

[0058] 本発明の水素吸蔵合金の具体的な化学組成としては、例えば、 $\text{La}_a \text{Mg}_b (\text{NiMn})_c \text{Cu}_d$ 、 $\text{La}_a \text{Mg}_b (\text{NiAl})_c \text{Cu}_d$ などが挙げられる。

尚、a、b、cおよびdは前記一般式中のものと同義の数である。

[0059] 本発明に係る第二実施形態の水素吸蔵合金は、一次粒子の粒径が10~100nmであることが好ましい。

前記一次粒子の粒径を10~100nmの範囲とすることで、(1) $\text{Pr}_5 \text{Co}_{19}$ 型結晶構造の相が、 $\text{Ce}_2 \text{Ni}_7$ 型結晶構造の相といった他の結晶相の粒界に均一に分散するためか、水素吸蔵に伴う体積変化を有効に緩和して微粉化を防ぎ、ひいては耐食性を顕著に改善することができる、(2)熱処理に伴う相変化が容易に起こり、本発明の合金

相を高効率で得ることができる、という効果がある。結晶粒径が10nm未満では、酸化を受けやすく、また、100nmを超えるものでは、微粉化が起りやすくなる。

一次粒子の粒径を上記範囲とするには、熔融した材料を冷却速度が100000K/秒以上であるメルトスピニング法を用いて急冷し、後述する条件下において焼鈍する方法を好適に採用することができる。

[0060] 尚、前記一次粒子の粒径が10～100nmであるとは、該一次粒子の略全てが最小10nm、最大100nmの範囲内に含まれることを意味するものである。具体的には、電子顕微鏡写真において任意の100個を対象として粒径を測定した場合に、粒径が10～100nmの範囲内である粒子によって占められる割合が、面積比で80%以上であることをいう。また、一次粒子とは、一個の結晶子で構成された単結晶構造を有する粒子(結晶粒ともいう)のことをいう。一次粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡を用いた観察により求めることができる。具体的には、透過型電子顕微鏡(Hitachi H9000)を用い、結晶粒の最も長い長辺と最も短い短辺の長さを測定し、下記の式により求める。

$$\text{一次粒子の粒径} = (\text{長辺} + \text{短辺}) / 2$$

[0061] 本発明に係る第二実施形態の水素吸蔵合金は、前記一般式で表される化学組成となるように合金材料を配合し、加熱して熔融し、1000K/秒以上の冷却速度で急冷凝固させ、その後加圧状態の不活性ガス雰囲気下で、得られた粗生成物を860～980℃の温度範囲、好ましくは920～970℃の温度範囲で焼鈍することにより得ることができる。

[0062] より具体的に説明すると、まず、目的とする水素吸蔵合金の化学組成に基づいて、原料インゴット(合金材料)を所定量秤量し、ルツボに入れ、不活性ガス雰囲気中又は真空中で高周波熔融炉を用い、1200～1600℃に加熱して材料を熔融させる。その後、熔融した材料を冷却して固化させる。

熔融した材料を冷却する際の冷却速度は、1000K/秒以上(急冷ともいう)が好ましい。冷却速度が1000K/秒未満の場合はCaCu₅型結晶構造などの安定相が生成しやすいが、1000K/秒以上で急冷することで、準安定相であるPrCo₅₁₉相が生成しやすくなる。斯かる観点から冷却方法としては、冷却速度が100000K/秒以上

であるメルトスピニング法、冷却速度が10000K/秒程度であるガスアトマイズ法などを好適に用いることができる。

[0063] 次に、合金が凝固した後、不活性ガス雰囲気下で、電気炉を用いて熱処理(焼鈍)を行う。具体的には、860～980℃の範囲の熱処理温度において、0.2～1.0MPa(ゲージ圧)の加圧状態の不活性雰囲気下で3～50時間の再結晶焼鈍を行う。

放冷凝固後においては、合金は準安定相である $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相と安定相との混合相となっているが、上記のような熱処理を行うことにより、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相の存在割合を大幅に増大させることができる。

従来は1000～1100℃で、真空中で熱処理して均一化処理を行っていたが、斯かる条件下での熱処理ではMgが揮発しやすく、結晶構造が変化する虞がある。本発明では、熱処理の際の温度条件として、好ましくは860～980℃とし、また、熱処理の際の圧力条件として、好ましくは0.2～1.0MPa(ゲージ圧)の加圧状態とする。さらに、熱処理の際の雰囲気として、好ましくはアルゴンやヘリウムなどの不活性雰囲気を用い、特に好ましくはヘリウムガスを用いる。斯かる条件の下で熱処理すると、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 相を高効率で得ることができる。

[0064] 熱処理雰囲気を、不活性ガス雰囲気(例えば、アルゴン、ヘリウム)とするのは、熱処理中の材料の酸化を防止するためである。また、前記熱処理温度は860～980℃であるが、特に好ましくは920℃～970℃である。熱処理温度が920℃～970℃の範囲であれば、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相の割合が顕著に増加し、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型結晶構造相が主相(即ち、合金中で最も多く占める相)となる。

[0065] 本発明に係る第二実施形態の水素吸蔵合金電極は、上述のような水素吸蔵合金を水素吸蔵媒体として備えたものである。本発明に係る第二実施形態の水素吸蔵合金を水素吸蔵媒体として電極に使用する際には、該水素吸蔵合金を粉砕して使用することが好ましい。

電極製作時の水素吸蔵合金の粉砕は、熱処理の前後のどちらで行ってもよいが、粉砕により表面積が大きくなるため、合金の表面酸化を防止する観点から、熱処理後に粉砕するのが望ましい。粉砕は、合金表面の酸化防止のために不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

前記粉砕には、例えば、機械粉砕、水素化粉砕などが用いられる。

[0066] また、本発明に係る二次電池は、該水素吸蔵合金電極を負極として用い、例えば、ニッケル水素蓄電池として構成される。本発明の水素吸蔵合金、即ち水素吸蔵合金電極は、ニッケル水素蓄電池等の電解液に用いられる強アルカリ水溶液に対して耐腐食性を有するため、水素の吸収・放出を繰り返し行うサイクル特性が優れている。その結果、二次電池の充・放電のサイクル特性も優れたものとなる。

尚、二次電池の正極としては、例えば、ニッケル電極(焼結式または非焼結式)が用いられる。

実施例

[0067] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、各種特性については以下の方法によって測定を行った。

[0068] <結晶粒(一次粒子)サイズの測定方法>

結晶粒(一次粒子)サイズは、透過型電子顕微鏡(Hitachi H9000)を用いて測定を行った。

結晶粒サイズは、透過型電子顕微鏡を用い、任意の100個を対象としそれぞれの結晶粒の最も長い長辺と最も短い短辺との長さを測定し、下記の式により求めた。

$$\text{結晶粒サイズ} = (\text{長辺} + \text{短辺}) / 2$$

[0069] <平均粒子径の測定方法>

水素吸蔵合金の粒度分布及び平均粒径は、粒度分析計(マイクロトラック社製、品番「MT3000」)を用い、レーザ回折・散乱法で測定した。

尚、平均粒径とは、累積平均径D50を指し、粉体の全体積を100%とした際の累積カーブが50%となる点の粒径をいう。

[0070] <結晶構造の測定及び存在割合の測定>

得られた水素吸蔵合金を粉砕して平均粒径(D50)が20 μ mの粉末とし、これをX線回折装置(BrukerAXS社製、品番M06XCE)を用いて、40kV、100mA(Cu管球)の条件下で測定を行った。さらに、構造解析として、リートベルト法(解析ソフト:RIETAN2000)による解析を行った。

[0071] <放電容量の測定方法>

[電極の作製]

合金粉末100重量部に、ニッケル粉末(INCO社製、#210)3重量部を加え混合した後、増粘剤(メチルセルロース)を溶解した水溶液を加え、更に、結着剤(スチレンブタジエンゴム)を1.5重量部加え、ペースト状にしたものを厚み45 μ m穿孔鋼板(開孔率:60%)の両面に塗布して乾燥した後、厚さ0.36mmにプレスし、負極とした。正極には、容量過剰のシンター式水酸化ニッケル電極を用いた。

[開放形電池の作製]

前記負極をセパレータを介して前記正極で挟み込み、これら電極に10kgf/cm²の圧力がかかるようにアクリル板で固定し、開放形セルに組み立てた。

電解液は6.8mol/lのKOH水溶液と0.8mol/lのLiOH水溶液とからなる混合液を用いた。

[放電容量の測定]

20°Cの水槽中で、充電は0.1ItAで150%、放電は0.2ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を10サイクル繰り返し、最大となったところで求めた。

[0072] <充・放電サイクル特性の測定>

上述のようにして作製した開放形電池を用い、20°Cの水槽中で、充電は0.1ItAで150%、放電は0.2ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を10サイクル繰り返した。

11サイクル目、充電は0.1ItAで150%、放電は1ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を行い、12サイクル目、充電は0.1ItAで150%、放電は3ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を行った。

13サイクルから52サイクルまでは、充電は1ItAで75%、放電は0.5ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を繰り返した。

53サイクルから55サイクルまでは、充電は、0.1ItAで150%、放電は0.2ItAで終止電圧-0.6V(vs.Hg/HgO)の条件で充放電を繰り返した。

[0073] <サイクル劣化率の測定方法>

サイクル劣化率=(53サイクル目容量/10サイクル目容量)×100で求めた。

[0074] <耐食性測定方法>

充放電試験後の負極を水洗乾燥させ、質量飽和磁化及び比表面積を測定した。

[質量飽和磁化の測定法]

振動試料型磁力計(VSM)(理研電子製、機種名:BHV-10H)を用いて質量飽和磁化を測定した。

尚、充放電試験前の水素吸蔵合金の質量飽和磁化は、 $0.2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であり、腐食が進行する従い質量飽和磁化の値は大きくなる。

[0075] <比表面積の測定>

BET法(QUANTACHROME製、機種名:直読全自動表面測定装置モノソープMS-19)により、比表面積を測定した。

尚、充放電試験前の水素吸蔵合金の比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、腐食が進行するに従い比表面積が大きくなる。

[0076] (実施例1)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、ルツボに入れ、減圧ヘリウムガス雰囲気下で高周波溶融炉を用いて、 1500°C に加熱し、材料を溶融した。溶融後、炉内の鋳型中で放置する金型鋳造法にて合金を固化させた。

次に、前記合金を大気圧下、ヘリウムガス雰囲気中で、電気炉を用いて熱処理を行った。該電気炉で 940°C の温度において、7時間の再結晶焼鈍を行った後、炉内にて放置冷却して $\text{La}_{16.9} \text{Mg}_{4.1} \text{Ni}_{71.1} \text{Co}_{5.8} \text{Mn}_{1.0} \text{Al}_{1.1}$ の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金の粉砕は、ヘリウムガス雰囲気中で機械的に行い、平均粒径が $D_{50}=60 \mu\text{m}$ となるように調整した。尚、粒度分布幅は、 $D_{10}=16 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=125 \mu\text{m}$ であった。

得られた水素吸蔵合金の結晶構造及び存在割合(重量%)を測定した。また、得られた水素吸蔵合金を用いて10サイクル目放電容量、12サイクル目放電容量、サイクル劣化率、サイクル後質量飽和磁化及びサイクル後比表面積を測定した。

[0077] (実施例2)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、 0.2 MPa 下、焼鈍温度 940

℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例1と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0078] (実施例3)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、ルツボに入れ、減圧ヘリウムガス雰囲気下で、高周波溶融炉を用いて1500℃に加熱し、材料を溶融した。溶融後、メルトスピニング法を用いて100,000K/秒以上で急冷して合金を固化させた。

次に、前記合金を0.2MPa下、ヘリウムガス雰囲気中で、電気炉を用い860℃の温度において7時間の再結晶焼鈍を行った後、炉内にて放置冷却してLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0079] (実施例4)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度900℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0080] (実施例5)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0081] (実施例6)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度980℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0082] (実施例7)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度1020

℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0083] (実施例8)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.5MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0084] (実施例9)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、大気圧下、ヘリウム雰囲気中で焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0085] (実施例10)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{69.2}Co_{6.0}Mn_{1.9}Al_{1.9}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0086] (実施例11)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.0}Mg_{4.2}Ni_{77.0}Mn_{1.8}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0087] (実施例12)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.2}Mg_{4.0}Ni_{73.3}Co_{3.9}Mn_{1.6}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0088] (実施例13)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa Pr Mg Ni Co Mn の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

$\begin{matrix} 12.8 & 4.0 & 3.6 & 72.1 & 4.4 & 3.1 \end{matrix}$

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0089] (実施例14)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa Ce Mg Ni Co Mn の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

$\begin{matrix} 13.4 & 4.2 & 3.6 & 71.1 & 4.0 & 3.7 \end{matrix}$

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0090] (実施例15)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa Ce Nd Mg Ni Co Mn の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

$\begin{matrix} 13.9 & 2.1 & 0.8 & 4.1 & 72.2 & 4.0 & 2.9 \end{matrix}$

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0091] (実施例16)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa Ce Nd Mg Ni Mn の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

$\begin{matrix} 14.1 & 2.0 & 0.9 & 4.1 & 76.3 & 2.6 \end{matrix}$

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行い、その結果を表1に示した。

[0092] (実施例17)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa Mg Ni Mn Al の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

$\begin{matrix} 17.6 & 3.6 & 76.4 & 1.4 & 1.0 \end{matrix}$

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0093] (実施例18)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0. 2MPa下、焼鈍温度940

℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.8} Mg_{3.4} Ni_{68.2} Co_{6.4} Mn_{2.1} Al_{2.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0094] (実施例19)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.3} Mg_{4.7} Ni_{69.9} Co_{6.0} Mn_{2.0} Al_{1.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0095] (実施例20)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{15.8} Mg_{5.0} Ni_{71.1} Co_{4.1} Mn_{2.0} Al_{2.0}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0096] (実施例21)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.0} Mg_{4.1} Ni_{73.9} Mn_{0.9} Al_{4.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0097] (実施例22)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.0} Mg_{4.1} Ni_{73.7} Co_{4.7} Mn_{0.2} Al_{0.3}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0098] (比較例1)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、焼鈍温度1000℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例2と同様の操作を行いLa_{13.1} Ce_{1.8}

d Ni_{1.1} Co_{64.1} Mn_{9.9} Al_{5.0}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0099] (比較例2)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、焼鈍温度1000℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例2と同様の操作を行いLa_{17.1}Mg_{8.0}Ni_{62.2}Co_{12.7}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0100] (比較例3)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、ルツボに入れ、減圧ヘリウムガス雰囲気下で高周波溶融炉を用いて、1500℃に加熱し、材料を溶融した。

溶融後、炉内の鑄型中で放置する金型鑄造法にて合金を固化させ、La_{16.9}Mg_{4.1}Ni_{71.1}Co_{5.8}Mn_{1.0}Al_{1.1}の組成からなる合金を得た。

尚、該合金には、再結晶焼鈍は行わなかった。該合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0101] (比較例4)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{18.2}Mg_{3.0}Ni_{68.3}Co_{6.3}Mn_{2.1}Al_{2.1}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0102] (比較例5)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{14.5}Mg_{6.5}Ni_{69.4}Co_{5.9}Mn_{1.9}Al_{1.8}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0103] (比較例6)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{17.8}Mg_{4.3}Ni_{75.6}Mn_{2.3}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0104] (比較例7)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.4}Mg_{3.6}Ni_{78.5}Mn_{1.5}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0105] (比較例8)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{72.2}Mn_{1.9}Al_{5.0}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0106] (比較例9)

目的の組成に基づき原料インゴットを所定量秤量し、0.2MPa下、焼鈍温度940℃、焼鈍時間7時間で再結晶焼鈍を行うことを除き、他は実施例3と同様の操作を行いLa_{16.9}Mg_{4.0}Ni_{74.8}Co_{4.1}Al_{0.2}の組成からなる水素吸蔵合金を得た。

該水素吸蔵合金を用いて実施例1と同様の測定を行った。

[0107] 上記の実施例及び比較例につき、製造条件と測定結果を下記表1~4に示す。

[0108] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成		B	B	B	B	B	B	B	B
製造方法		金型 鑄造	金型 鑄造	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング
熱処理圧力条件(MPa)		大気圧	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
熱処理温度・時間		940℃, 7hr	940℃, 7hr	860℃, 7hr	900℃, 7hr	940℃, 7hr	980℃, 7hr	1020℃, 7hr	940℃, 7hr
リートベルト解析	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
結晶構造 (重量%)	AB5(CaCu5)	5	18	17	22	13	17	38	5
	A5B19(Ce5Co19)	20	30	56	10	0	0	14	0
	A2B7(Ce2Ni7)(Gd2Co7)	34	10	22	24	5	4	36	5
	AB3(PuNi3)	0	0	0	0	0	0	0	0
	A5B19(Pr5Co19)	39	42	5	44	82	79	12	90
	AB2(AuBe5)	2	0	0	0	0	0	2	0
10 サイクル目放電容量 (0.2tA 放電)(mAh/g)		351	340	345	351	346	343	325	347
サイクル劣化率(53th/10th)(%)		93.1	94	95.4	96.8	98.1	98.4	94.5	98.4
サイクル後質量飽和磁化(Am ² /kg)		4.22	3.9	3.52	3.46	3.1	2.95	3.55	2.55
サイクル後比表面積(m ² /g)		3.75	3.41	2.26	2.22	2.05	2.01	2.61	1.94

[0109] [表2]

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
組成		B	A	C	D	E	F	G	H
製造方法		ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング
熱処理圧力条件(MPa)		大気圧	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱処理温度・時間		940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr
リート ベルト 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
結晶 構造 (重量%)	AB5(CaCu5)	15	16	20	22	21	20	23	21
	A5B19(Ce5Co19)	5	0	4	4	4	10	6	5
	A2B7(Ce2Ni7)(Gd2Co7)	10	7	9	9	5	15	13	14
	AB3(PuNi3)	0	0	0	0	0	0	0	0
	A5B19(Pr5Co19)	70	77	67	65	70	55	58	60
	AB2(AuBe5)	0	0	0	0	0	0	0	0
10 サイクル目放電容量 (0.2tA 放電)(mAh/g)		346	340	337	336	335	337	332	335
サイクル劣化率(53th/10th)(%)		96	97.3	96.5	96.4	96.7	95.5	96.2	96.4
サイクル後質量飽和磁化(Am ² /kg)		3.5	3.31	2.76	3.44	3.5	3.55	3.4	2.89
サイクル後比表面積(m ² /g)		2.25	2.21	2.31	2.33	2.39	2.44	2.3	2.22

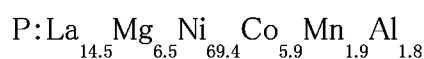
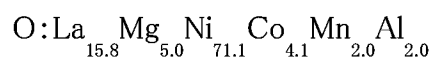
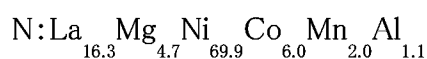
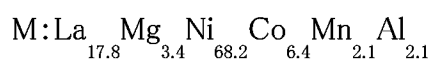
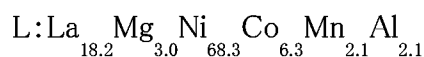
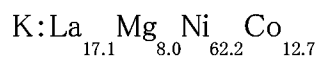
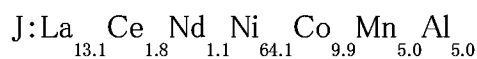
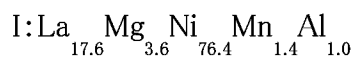
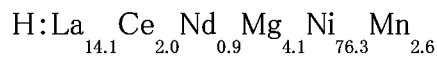
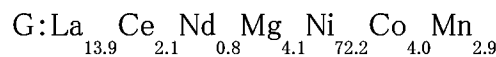
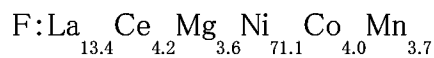
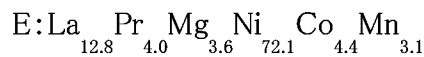
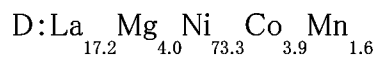
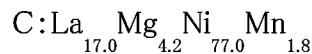
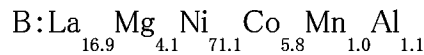
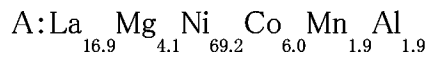
[0110] [表3]

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 1	比較例 2
組成		I	M	N	O	T	U	J	K
製造方法		ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	ルト スピニング	金型 鑄造	金型 鑄造
熱処理圧力条件(MPa)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱処理温度・時間		940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	1000°C, 7hr	1000°C, 7hr
リート ベルト 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
結晶 構造 (重量%)	AB5(CaCu5)	6	25	11	16	19	17	100	0
	A5B19(Ce5Co19)	0	26	21	14	15	14	0	18
	A2B7(Ce2Ni7)(Gd2Co7)	19	38	17	37	46	43	0	70
	AB3(PuNi3)	0	0	0	0	0	0	0	7
	A5B19(Pr5Co19)	75	8	51	31	13	26	0	0
	AB2(AuBe5)	0	3	0	2	7	0	0	5
10 サイクル目放電容量 (0.2tA 放電)(mAh/g)		360	333	342	340	336	341	302	327
サイクル劣化率(53th/10th)(%)		96.9	93.9	95.5	94.8	94.4	94.1	99.3	90
サイクル後質量飽和磁化(Am ² /kg)		2.88	3.75	3.55	3.71	3.65	3.6	2.27	7.21
サイクル後比表面積(m ² /g)		2.3	3.11	2.99	3.01	3.05	3.11	0.94	6.95

[0111] [表4]

		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
組成		B	L	P	Q	R	S	V
製造方法		金型 鑄造	メルト スピニング	メルト スピニング	メルト スピニング	メルト スピニング	メルト スピニング	メルト スピニング
熱処理圧力条件(MPa)		なし	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱処理温度・時間		なし	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr	940°C, 7hr
リート ベルト 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
結晶 構造 (重量%)	AB5(CaCu5)	45	33	29	17	22	15	20
	A5B19(Ce5Co19)	26	3	7	20	22	20	22
	A2B7(Ce2Ni7)(Gd2Co7)	10	42	50	61	53	49	55
	AB3(PuNi3)	0	0	0	0	0	0	0
	A5B19(P-5Co19)	0	0	0	2	3	0	3
	AB2(AuBe5)	7	22	14	0	0	16	0
10 サイクル目放電容量 (0.2ItA 放電)(mAh/g)		315	319	316	344	339	327	339
サイクル劣化率(53th/10th)(%)		88.2	92.1	90.1	92.3	92.3	91.5	91.4
サイクル後質量飽和磁化(Am ² /kg)		6.21	4.56	5.13	4.44	4.34	4.68	4.66
サイクル後比表面積(m ² /g)		5.5	4.12	4.85	3.95	3.81	4.53	4.32

[0112] 尚、前記表1～4中の水素吸蔵合金の組成は以下の通りである。



Q:La	Mg	Ni	Mn		
17.8	4.3	75.6	2.3		
R:La	Mg	Ni	Mn		
16.4	3.6	78.5	1.5		
S:La	Mg	Ni	Mn	Al	
16.9	4.0	72.2	1.9	5.0	
T:La	Mg	Ni	Mn	Al	
17.0	4.1	73.9	0.9	4.1	
U:La	Mg	Ni	Co	Mn	Al
17.0	4.1	73.7	4.7	0.2	0.3
V:La	Mg	Ni	Co	Al	
16.9	4.0	74.8	4.1	0.2	

[0113] 表1~4に示したように、実施例1~実施例22で得られた水素吸蔵合金は、高容量で且つ充・放電サイクルに対する耐久性に優れることが判明した。

[0114] (実験例1)

表5に示す如く、Cu元素含有量の異なる化学組成1~5の原料インゴットを所定量秤量してルツボに入れ、減圧アルゴンガス雰囲気下で高周波溶融炉を用いて1500℃に加熱し、材料を溶融した。溶融後、メルトスピニング法を適用して急冷し、合金を固化させた。

次に、得られた合金を0.2MPa(ゲージ圧、以下同じ)に加圧されたアルゴンガス雰囲気下で、表1に示したそれぞれの温度で熱処理を行った。得られた合金について、上記と同様にして結晶構造、相の存在割合、および平均粒子径を測定した。

Pr₅Co₁₉型結晶構造相の生成割合を表5及び図3に示す。

[0115] [表5]

Pr₅Co₁₉型結晶構造相の生成割合(重量%)

化学組成		熱処理なし	820℃	840℃	860℃	920℃	970℃	980℃	1030℃
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{75.6} Mn _{2.1}	組成1(Cuなし)	7	14	15	13	19	22	20	10
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{75.5} Mn _{2.1} Cu _{1.1}	組成2	0	15	21	37	52	43	28	15
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{74.5} Mn _{2.1} Cu _{2.1}	組成3	0	17	24	35	70	67	40	18
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成4(基準)	0	15	18	40	81	45	34	15
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{70.2} Mn _{2.1} Cu _{6.4}	組成5	5	20	30	39	65	38	28	12

[0116] 該実験例においても、上記と同様にして充放電特性の測定を行った。

結果を表6及び図4に示す。

[0117] [表6]

容量保持率の結果 (%)

	熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
組成1	68	72	77	76	76	77	75	74
組成2	70	73	77	80	81	79	77	74
組成3	72	77	78	80	85	86	79	76
組成4	71	76	78	82	87	85	80	75
組成5	72	75	79	81	81	79	78	74

[0118] (実験例2)

表7に示す如く、Mn元素の含有量の異なる化学組成1、4、6~8の原料インゴットおよびMn元素の代わりにAl元素を添加した化学組成の原料インゴットを使用する点を除き、他は実験例1と同様にして各実験および測定を行った。Pr₅Co₁₉型結晶構造の相の生成割合を表7及び図5に示し、容量保持率の測定結果を表8及び図6に示す。

[0119] [表7]

Pr₅Co₁₉型結晶構造相の生成割合 (重量%)

化学組成		熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{76.8} Mn _{2.1}	組成1(Cuなし)	7	14	15	13	19	22	20	10
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成4(基準)	0	15	18	40	81	45	34	15
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{70.2} Mn _{4.3} Cu _{4.3}	組成6	5	20	28	43	75	35	25	8
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{68.1} Mn _{6.4} Cu _{4.3}	組成7	0	23	35	45	68	34	20	5
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{70.2} Al _{4.3} Cu _{4.3}	組成8	0	18	25	40	70	30	15	3

[0120] [表8]

容量保持率の結果 (%)

	熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
組成1(Cuなし)	68	72	77	76	76	77	75	74
組成4(基準)	71	76	78	82	87	85	80	75
組成6	69	75	78	82	84	83	78	76
組成7	68	72	77	80	80	79	76	70
組成8	69	74	79	80	85	78	72	69

[0121] (実験例3)

表9に示したように、La元素とMn元素の合計量の含有量が異なる各化学組成の原料インゴットを使用する点を除き、他は実験例1と同様にして各実験および測定を行った。Pr₅Co₁₉型結晶構造の相の生成割合を表9及び図7に示し、容量保持率の測定結果を表10及び図8に示す。

[0122] [表9]

Pr₅Co₁₉型結晶構造相の生成割合 (重量%)

化学組成		熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{76.6} Mn _{2.1}	組成1 (Cuなし)	7	14	15	13	19	22	20	10
La _{19.1} Mg _{2.1} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成9	4	12	13	42	55	50	38	10
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成4 (基準)	0	15	18	40	81	45	34	15
La _{14.9} Mg _{6.4} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成10	4	20	25	25	70	38	21	12

[0123] [表10]

容量保持率の結果 (%)

	熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
組成1 (Cuなし)	68	72	77	76	76	77	75	74
組成9	73	74	80	81	86	87	82	77
組成4 (基準)	71	76	78	82	87	85	80	75
組成10	68	73	78	81	83	83	77	74

[0124] (実験例4)

表11に示したように、Ni元素の含有量が異なる各化学組成の原料インゴットを使用する点を除き、他は実験例1と同様にして各実験および測定を行った。Pr₅Co₁₉型結晶構造の相の生成割合を表11及び図9に示し、容量保持率の測定結果を表12及び図10に示す。

[0125] [表11]

Pr₅Co₁₉型結晶構造相の生成割合 (重量%)

化学組成		熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{76.6} Mn _{2.1}	組成1 (Cuなし)	7	14	15	13	19	22	20	10
La _{17.8} Mg _{4.4} Ni _{71.1} Mn _{2.2} Cu _{4.4}	組成11	6	13	18	30	56	48	28	8
La _{17.4} Mg _{4.3} Ni _{71.7} Mn _{2.2} Cu _{4.3}	組成12	4	12	13	35	60	50	30	8
La _{17.0} Mg _{4.3} Ni _{72.3} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成4 (基準)	0	15	18	40	81	45	34	15
La _{16.7} Mg _{4.2} Ni _{72.9} Mn _{2.1} Cu _{4.3}	組成13	4	20	25	38	70	38	30	8

[0126] [表12]

容量保持率の結果 (%)

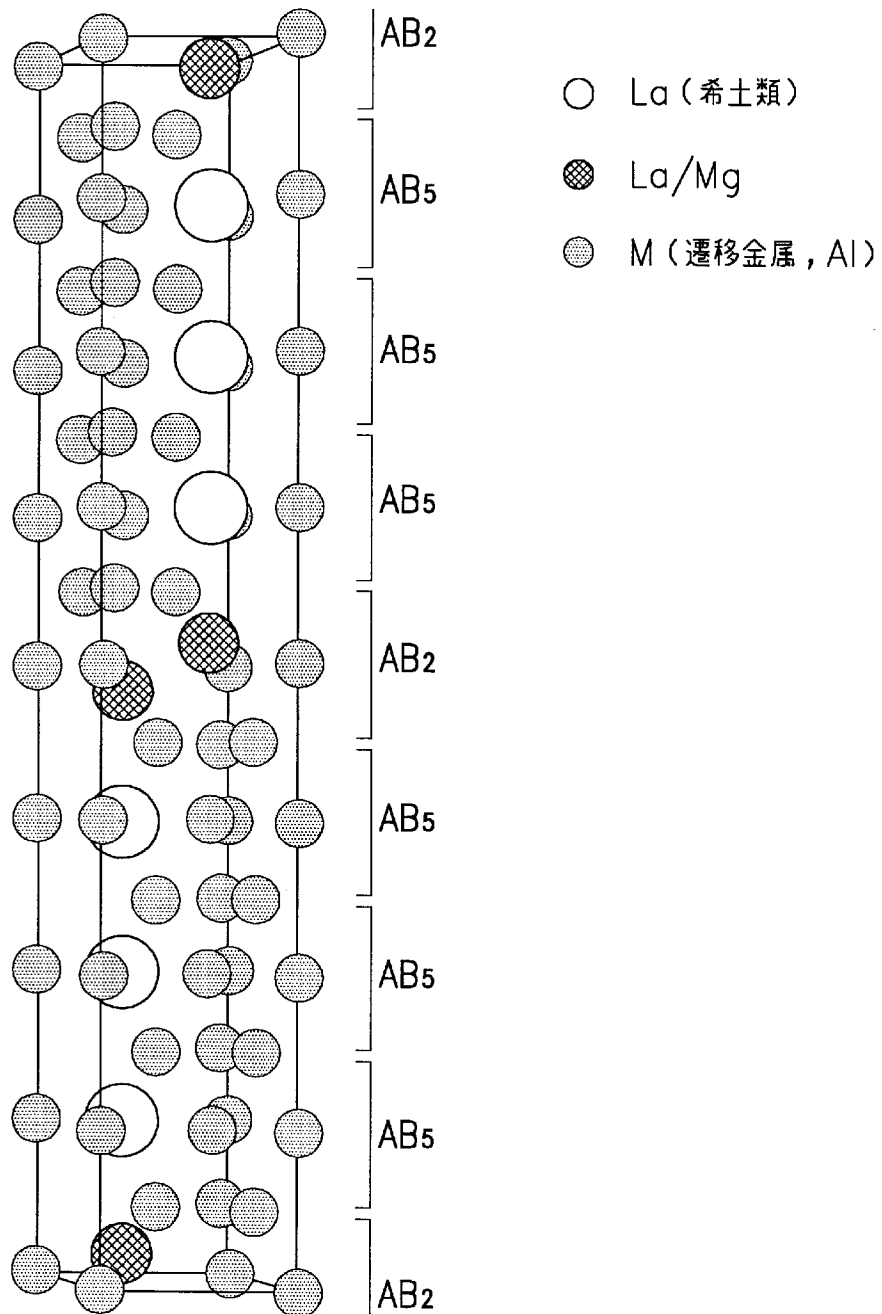
	熱処理 なし	820 °C	840 °C	860 °C	920 °C	970 °C	980 °C	1030 °C
組成1 (Cuなし)	68	72	77	76	76	77	75	74
組成11	68	72	75	78	80	80	78	73
組成12	70	74	76	81	84	84	79	75
組成4 (基準)	71	76	78	82	87	85	80	75
組成13	73	78	78	81	86	85	78	75

請求の範囲

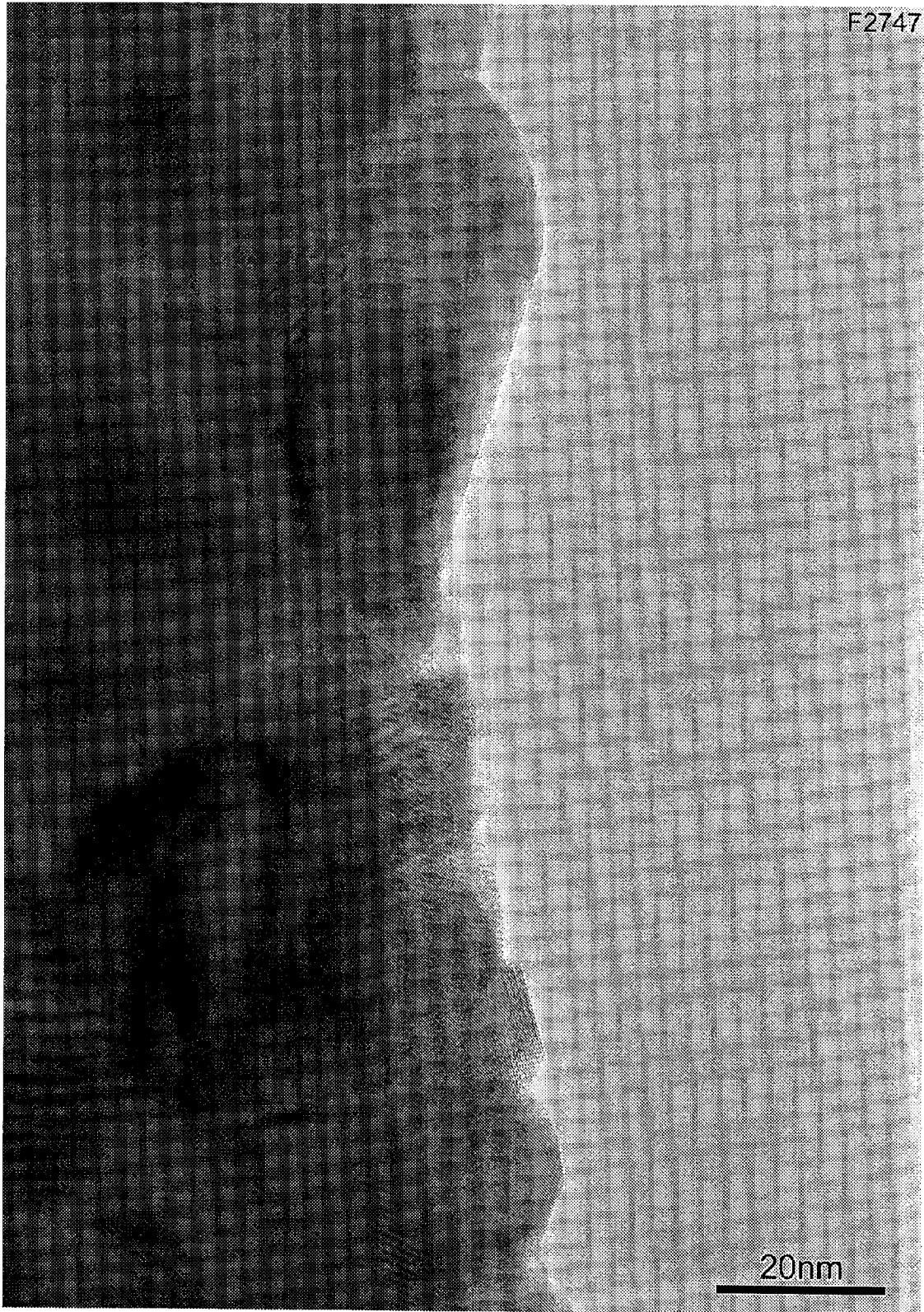
- [1] 組成が、一般式： $A_{(4-w)} B_{(1+w)} C_{19}$ (但し、AはY(イットリウム)を含む希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素、BはMg元素、CはNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素、wは-0.1~0.8の範囲の数を表す)で表される $Pr_5 Co_{19}$ 型結晶構造からなる相を含有し、
合金全体の組成が、一般式： $R1_x R2_y R3_z$ (但し、 $15.8 \leq x \leq 17.8$ 、 $3.4 \leq y \leq 5.0$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.6$ 、 $x+y+z=100$ で表され、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種又は2種以上の元素であり、R2はMg元素であり、R3はNi、Co、MnおよびAlからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記zのうちMn+Alを示す値が0.5以上であり、Alを示す値が4.1以下である)で表されることを特徴とする水素吸蔵合金。
- [2] 前記一般式： $R1_x R2_y R3_z$ において、前記x、yおよびzが、 $16.3 \leq x \leq 17.6$ 、 $3.6 \leq y \leq 4.7$ 、 $78.8 \leq z \leq 79.1$ であり、前記zのうちMn+Alを示す値が1.6以上であり、Alを示す値が1.9以下であることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金。
- [3] 前記 $Pr_5 Co_{19}$ 型結晶構造からなる相が8重量%以上の割合で形成されてなることを特徴とする請求項1又は2記載の水素吸蔵合金。
- [4] Cu元素の含有量が1~8モル%となるように溶融および焼鈍されてなり、 $Pr_5 Co_{19}$ 型結晶構造からなる相が15重量%以上の割合で形成されたことを特徴とする水素吸蔵合金。
- [5] 合金全体の組成が、一般式 $R1_a R2_b R3_c Cu_d$ (但し、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種又は2種以上の元素であり、R2はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、R3はNi、Co、Mn、Al、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、V、Nb、Ta、Ti、ZrおよびHfからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、a、b、c及びdはそれぞれ、 $15 \leq a \leq 19$ 、 $2 \leq b \leq 7$ 、 $70 \leq c \leq 80$ 、 $1 \leq d \leq 7$ 、 $a+b+c+d=100$ を満たす数である)で表されることを特徴とする請求項4記載の水素吸蔵合金。
- [6] 前記R2がMgであり、前記R3がCo、Mn、AlおよびNiからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であることを特徴とする請求項5記載の水素吸蔵合金。

- [7] 合金の一次粒子のサイズが10～100nmであることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載の水素吸蔵合金。
- [8] 熔融合金を1000K/秒以上の冷却速度で冷却し、得られた合金を更に加圧状態の不活性ガス雰囲気下において860～1020℃の温度範囲で焼鈍し、請求項1～3の何れか一項に記載の水素吸蔵合金を製造することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。
- [9] 熔融合金を1000K/秒以上の冷却速度で冷却し、得られた合金を更に加圧状態の不活性ガス雰囲気下において860～980℃の温度範囲で焼鈍し、請求項4～6の何れか一項に記載の水素吸蔵合金を製造することを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。
- [10] 前記焼鈍の際の温度範囲が920～970℃であることを特徴とする請求項9記載の水素吸蔵合金の製造方法。
- [11] 請求項1～7の何れか一項に記載の水素吸蔵合金が水素貯蔵媒体として用いられたことを特徴とする水素吸蔵合金電極。
- [12] 請求項11に記載の水素吸蔵合金電極を備えたことを特徴とする二次電池。

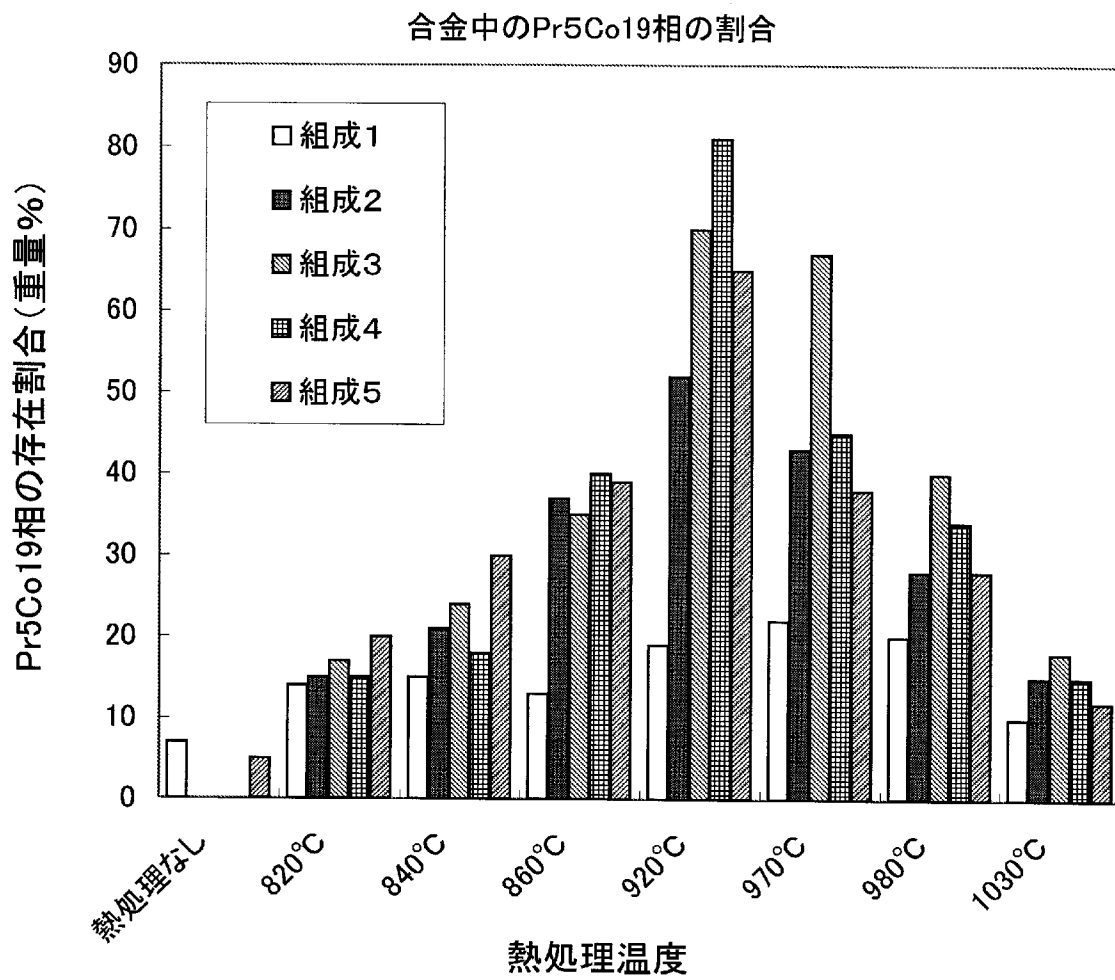
[図1]



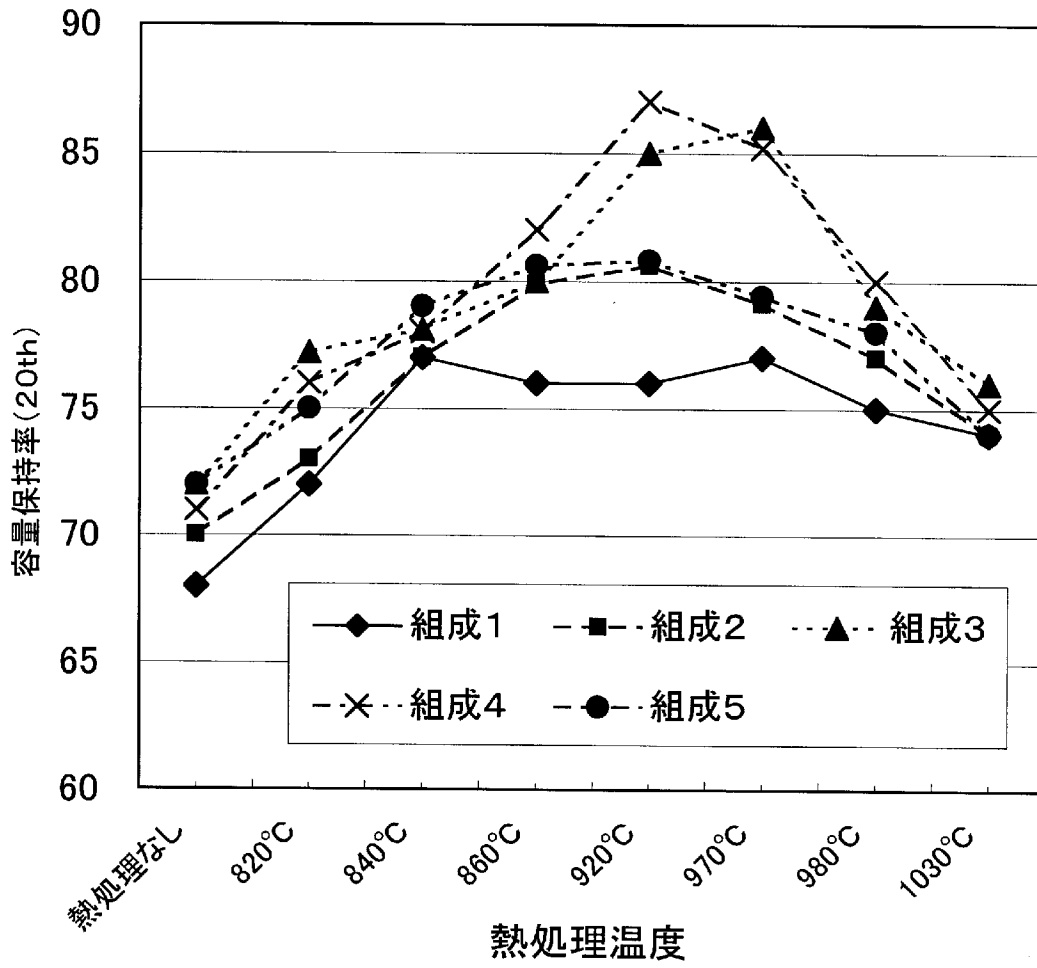
[図2]



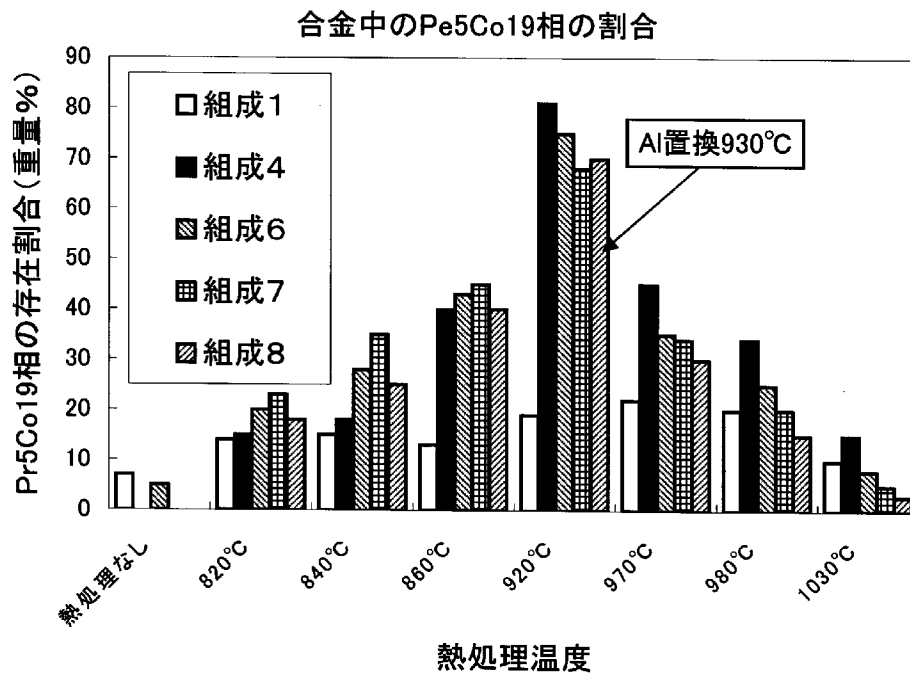
[図3]



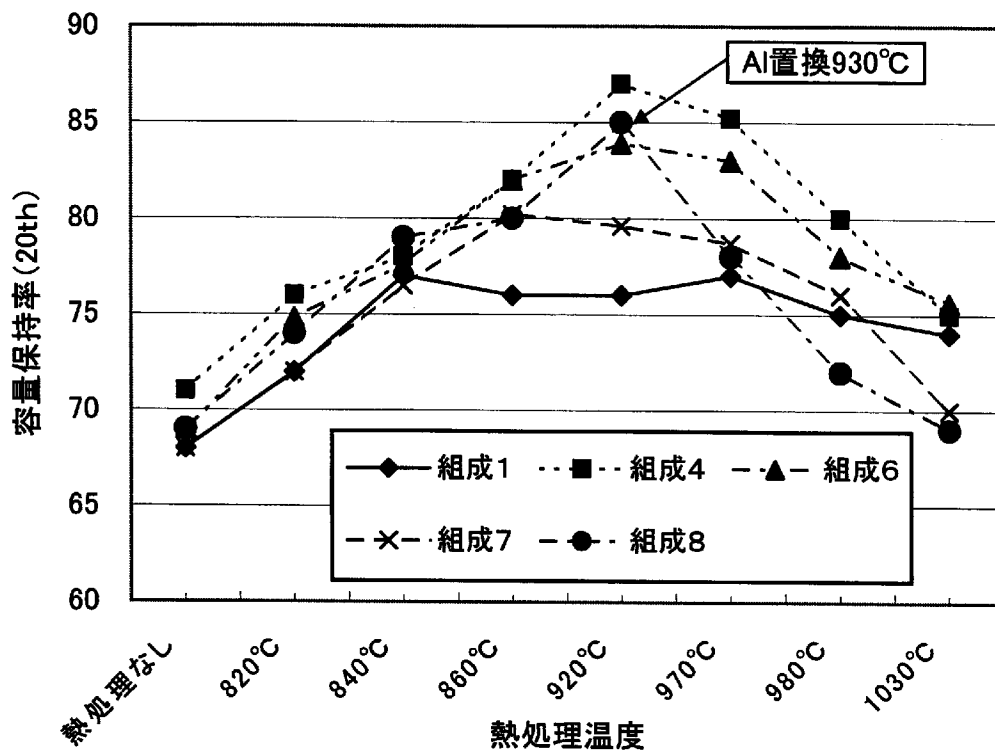
[図4]



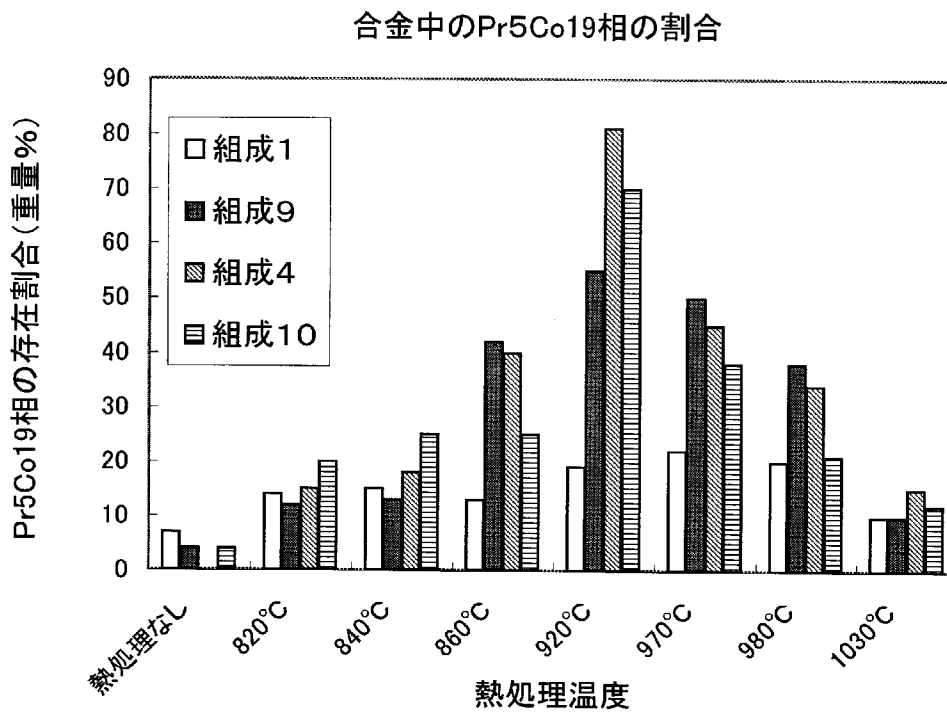
[図5]



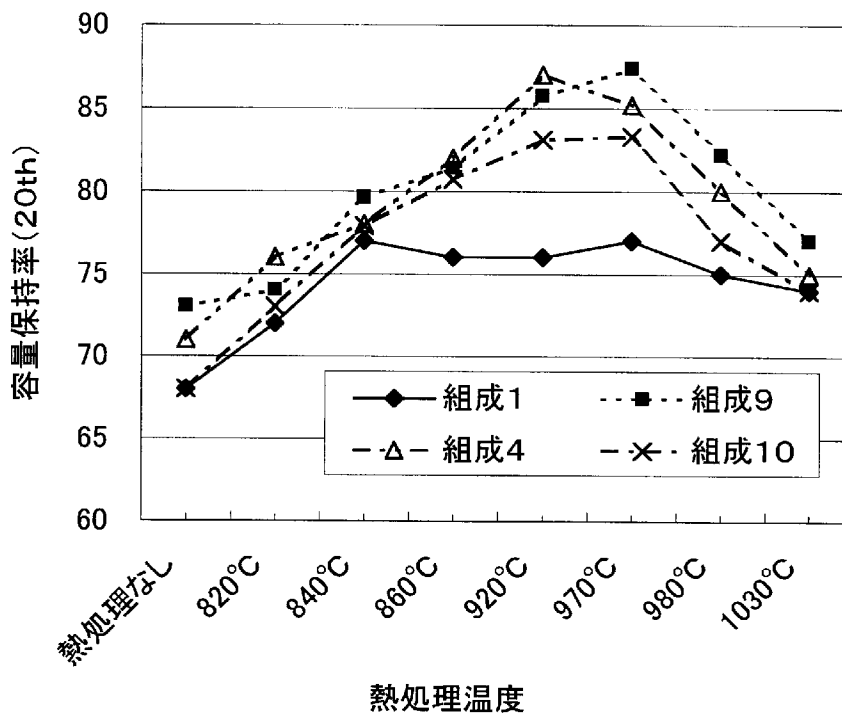
[図6]



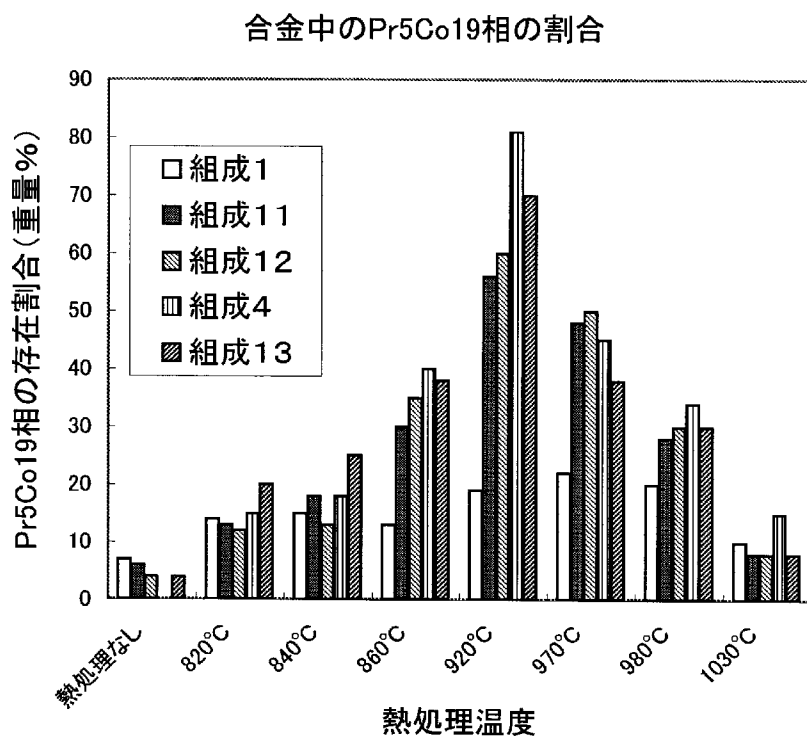
[図7]



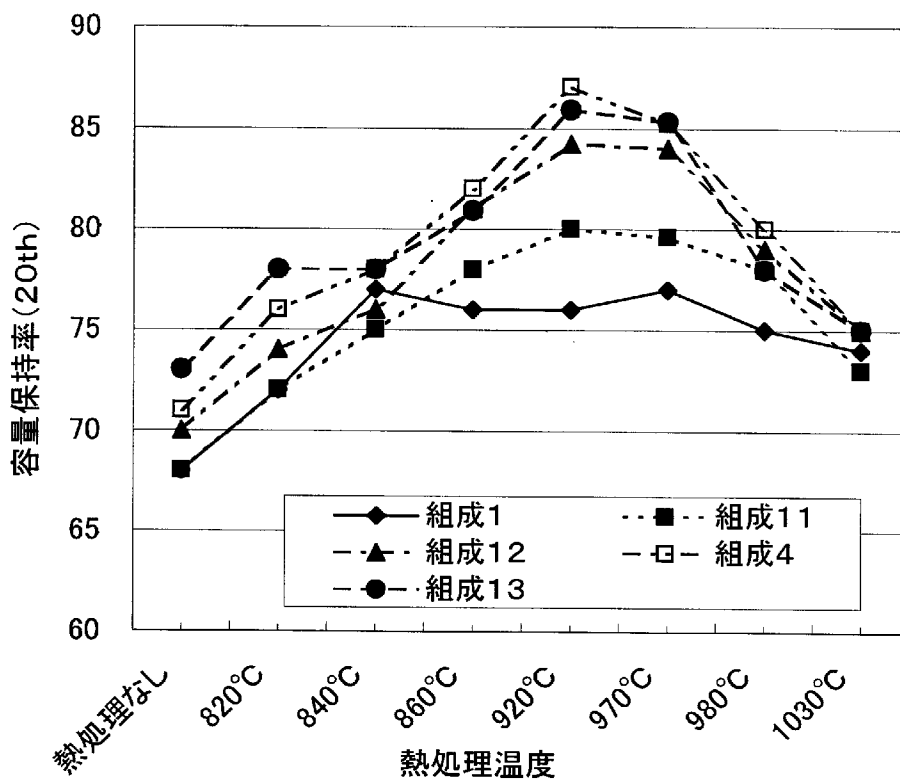
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C22C19/00(2006.01) i, C22F1/00(2006.01) i, C22F1/02(2006.01) i, C22F1/10(2006.01) i, H01M4/38(2006.01) i</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) <i>C22C19/00-C22C19/07, C22F1/00-C22F1/18, H01M4/38</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2006</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2006</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2006</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>		
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>									
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	JP 11-100601 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99), (Family: none)	1-12										
A	WO 01/048841 A1 (Toshiba Corp.), 05 July, 2001 (05.07.01), & US 2003-96164 A1 & EP 1253654 A1	1-12										
A	JP 2002-164045 A (Toshiba Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), (Family: none)	1-12										
A	JP 2002-105564 A (Toshiba Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), (Family: none)	1-12										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 27 September, 2006 (27.09.06)	Date of mailing of the international search report 03 October, 2006 (03.10.06)											
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer											
Facsimile No.	Telephone No.											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-023341 A (Yuasa Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), (Family: none)	1-12
A	JP 2004-115870 A (Santoku Corp.), 15 April, 2004 (15.04.04), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22C19/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/02(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22C19/00-C22C19/07, C22F1/00-C22F1/18, H01M4/38		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-100601 A（三洋電機株式会社）1999.04.13（ファミリーなし）	1-12
A	WO 01/048841 A1（株式会社東芝）2001.07.05 & US 2003-96164 A1 & EP 1253654 A1	1-12
A	JP 2002-164045 A（株式会社東芝）2002.06.07（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2002-105564 A（株式会社東芝）2002.04.10（ファミリーなし）	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.09.2006	国際調査報告の発送日 03.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 諸岡 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9352

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-023341 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2005. 01. 27 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-115870 A (株式会社三徳) 2004. 04. 15 (ファミリーなし)	1-12