

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4290023号  
(P4290023)

(45) 発行日 平成21年7月1日 (2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日 (2009.4.10)

(51) Int.Cl.	F I
<b>H O 1 M 4/38 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/38 A
<b>C 2 2 C 19/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 19/00 F
<b>C 2 2 F 1/10 (2006.01)</b>	C 2 2 F 1/10 Z
<b>C 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	C 2 2 F 1/00 6 2 1
	C 2 2 F 1/00 6 4 1 A
請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-16553 (P2004-16553)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成16年1月26日 (2004.1.26)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2005-206908 (P2005-206908A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成17年8月4日 (2005.8.4)	(74) 代理人	100087572
審査請求日	平成18年5月15日 (2006.5.15)		弁理士 松川 克明
		(72) 発明者	安岡 茂和
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	村田 徹行
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	石田 潤
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$  は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$  の条件を満たす。) で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、前記アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が、 $C u - K$  線を X 線源とする X 線回折測定において  $2 \theta = 32^\circ \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_A$  と、 $2 \theta = 35^\circ \sim 36^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_B$  との強度比  $I_A / I_B$  が  $1.00$  以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項 2】

請求項 1 に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、上記の強度比  $I_A / I_B$  が  $1.15$  以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造するにあたり、上記一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$  は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$  の条件を満たす。) で表される水素吸蔵合金を、この水素吸蔵合金の液化開始温度よりも  $40 \sim 80$  低い温度で熱処理したことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 4】

正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池に

において、上記の負極における水素吸蔵合金に、請求項 1 又は請求項 2 に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、アルカリ蓄電池の負極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池に係り、特に、アルカリ蓄電池の容量を高めるように、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含む水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を改善し、上記の水素吸蔵合金が充放電サイクルによって劣化するのを抑制し、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高容量で、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

【0003】

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

20

【0004】

ここで、このニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、 $\text{CaCu}_5$ 型の結晶を主相とする希土類 - ニッケル系水素吸蔵合金や、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$  及び  $\text{Ni}$  を含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が一般に使用されていた。

【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

【0006】

そして、近年においては、上記のような希土類 - ニッケル系水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させるために、上記の希土類 - ニッケル系水素吸蔵合金に  $\text{Mg}$  等を含有させて、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ 型や  $\text{CeNi}_3$ 型等の結晶構造を有する水素吸蔵合金を用いることが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

30

【0007】

しかし、上記のような水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用して充放電を繰り返して行った場合、この水素吸蔵合金が劣化して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

【特許文献 1】特開平 11 - 323469 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

この発明は、希土類 - ニッケル系水素吸蔵合金に  $\text{Mg}$  等が含有されて、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の結晶構造になったアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を負極に使用したアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、上記のアルカリ蓄電池を繰り返して充放電させた場合において、負極に使用した水素吸蔵合金が劣化するのを抑制し、上記のアルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明においては、上記のような課題を解決するため、正極と、水素吸蔵合金を用い

50

た負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、その負極における水素吸蔵合金として、一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金が、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において  $2\theta = 32^\circ \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_A$  と、 $2\theta = 35^\circ \sim 36^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_B$  との強度比  $I_A / I_B$  が1.00以上であるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いるようにしたのである。

#### 【0010】

また、上記のようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造するにあたっては、一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金を、この水素吸蔵合金の液化開始温度よりも40～80℃低い温度で熱処理することによって得ることができる。

10

#### 【0011】

ここで、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含む水素吸蔵合金を製造した当初においては、 $Mg$ が多い相と少ない相とに分かれて均質になっていないが、上記のようにこの水素吸蔵合金をその液化開始温度よりも40～80℃低い温度で熱処理すると、 $Mg$ が多い相と少ない相とに分かれていた組織が均質化され、これにより上記の強度比  $I_A / I_B$  が高くなって1.00以上になると考えられる。特に、上記の水素吸蔵合金をその液化開始温度よりも40～70℃低い温度で熱処理すると、組織がより均質化されて、上記の強度比  $I_A / I_B$  が1.15以上になる。

20

#### 【0012】

なお、上記のようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造するにあたっては、上記のように水素吸蔵合金を熱処理する他、この水素吸蔵合金の組成や、この水素吸蔵合金を得る場合における溶融・冷却条件などを制御することによっても製造することができる。

#### 【0013】

ここで、水素吸蔵合金としては、容量を高めると共に、サイクル寿命を向上させるためには、一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$ の条件を満たす。)で表されるものを用いる必要がある。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

以上のように、この発明においては、正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、その負極における水素吸蔵合金として、一般式  $L n_{1-x} M g_x N i_y - a A l_a$  (式中、 $L n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 < a \leq 0.3$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金が、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において  $2\theta = 32^\circ \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_A$  と、 $2\theta = 35^\circ \sim 36^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_B$  との強度比  $I_A / I_B$  が1.00以上であるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いるようにしたため、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金における水素吸蔵能力が高く、アルカリ蓄電池における容量が高められる。

40

#### 【0015】

また、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金においては、上記のように組織が均質化されているため、繰り返して充放電を行った場合においても、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が劣化するのが抑制され、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が向上する。

#### 【実施例】

50

## 【 0 0 1 6 】

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池においては、負極に用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金が劣化するのが抑制されて、サイクル寿命が向上することを明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

## 【 0 0 1 7 】

( 実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 )

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 においては、負極に用いるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造するにあたり、希土類元素の  $\text{La}$ 、 $\text{Pr}$  及び  $\text{Nd}$  と、 $\text{Mg}$  と、 $\text{Ni}$  と、 $\text{Al}$  とを用い、これらを所定の合金組成になるように混合した後、これを誘導溶解炉により  $1500$  で溶融させ、これを冷却させて、希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含む水素吸蔵合金のインゴットを作製した。なお、この水素吸蔵合金の組成を  $\text{ICP}$  (高周波プラズマ分析法) によって分析した結果、この水素吸蔵合金の組成は、 $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.4})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$  になっていた。また、この水素吸蔵合金について、 $\text{DSC}$  (示差走査熱量計) を用いて液化開始温度  $T_m$  を測定した結果、この水素吸蔵合金の液化開始温度  $T_m$  は  $1040$  であった。

## 【 0 0 1 8 】

そして、実施例 1 ～ 5 及び比較例 2、3 においては、上記の水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中で  $10$  時間熱処理するようにした。ここで、熱処理する熱処理温度  $T$  を、下記の表 1 に示すように、実施例 1 では  $960$ 、実施例 2 では  $970$ 、実施例 3 では  $980$ 、実施例 4 では  $990$ 、実施例 5 では  $1000$  にし、上記の液化開始温度  $T_m$  より  $40 \sim 80$  低い温度の範囲で熱処理する一方、比較例 2 では上記の液化開始温度  $T_m$  より  $100$  低い  $940$ 、比較例 3 では上記の液化開始温度  $T_m$  より  $30$  低い  $1010$  にして、熱処理を行った。

## 【 0 0 1 9 】

次いで、上記の実施例 1 ～ 5 及び比較例 2、3 に示すように熱処理した水素吸蔵合金のインゴットと、熱処理しなかった比較例 1 の水素吸蔵合金のインゴットとを、それぞれ不活性雰囲気中で機械的に粉砕して、各水素吸蔵合金の粉末を得た。ここで、上記の各水素吸蔵合金の粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、各水素吸蔵合金の粉末の重量平均粒径は  $65 \mu\text{m}$  であった。

## 【 0 0 2 0 】

また、上記の各水素吸蔵合金の粉末について、 $\text{Cu-K}$  管を X 線源とする X 線回折測定装置を用い、スキャンスピード  $1^\circ/\text{min}$ 、管電圧  $40 \text{ kV}$ 、管電流  $40 \text{ mA}$ 、スキャンステップ  $0.02^\circ$  で X 線回折測定を行った。

## 【 0 0 2 1 】

そして、上記の実施例 4 に示すように  $990$  で熱処理した水素吸蔵合金の粉末における測定結果を図 1 に示した。この X 線回折測定結果によると、この水素吸蔵合金は、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型の結晶構造のものとピークの位置が略一致しており、この水素吸蔵合金は、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型の結晶構造或いはこれに近い結晶構造になっていると考えられる。

## 【 0 0 2 2 】

また、上記の各水素吸蔵合金の粉末について、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型の結晶構造の  $(107)$  面に対応する  $2\theta = 32 \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度 ( $I_A$ ) と、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型の結晶構造の  $(110)$  面に対応する  $2\theta = 35^\circ \sim 36^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度 ( $I_B$ ) とを測定し、これらの強度比 ( $I_A/I_B$ ) を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

## 【 0 0 2 3 】

この結果、上記の実施例 1 ～ 5 及び比較例 2、3 に示すように熱処理した各水素吸蔵合

10

20

30

40

50

金は、熱処理しなかった比較例 1 における水素吸蔵合金に比べて上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が高くなっており、実施例 1 ~ 5 に示すように、上記の水素吸蔵合金を、その液化開始温度  $T_m$  より 40 ~ 80 低い温度である 960 ~ 1000 の範囲で熱処理した場合には、上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が高くなって 1.00 以上になっていた。特に、上記の水素吸蔵合金をその液化開始温度  $T_m$  より 40 ~ 70 低い温度である 970 ~ 1000 の範囲で熱処理した実施例 2 ~ 5 のものにおいては、上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) がさらに高くなって 1.15 以上になり、その中でも、上記の水素吸蔵合金をその液化開始温度  $T_m$  より 50 低い 990 で熱処理した実施例 4 のものにおいて、上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が最大になっていた。

#### 【0024】

次に、上記の実施例 1 ~ 5 及び比較例 2, 3 に示すように処理した各水素吸蔵合金の粉末を使用し、それぞれ水素吸蔵合金粉末 100 重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウムを 0.4 重量部、カルボキシメチルセルロースを 0.1 重量部、水にポリテトラフルオロエチレンが 60 重量% 分散されたポリテトラフルオロエチレン分散液を 2.5 重量部の割合で混合させてペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施した厚みが 60  $\mu$ m のパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、上記の各水素吸蔵合金粉末を用いた各負極を作製した。

#### 【0025】

一方、正極を作製するにあたっては、亜鉛を 2.5 重量%、コバルトを 1.0 重量% 含有する水酸化ニッケル粉末を硫酸コバルト水溶液中に投入し、これを攪拌しながら、1 モルの水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下して pH が 11 になるまで反応させ、その後、沈殿物を濾過し、これを水洗し、真空乾燥させて、表面に水酸化コバルトが被覆された水酸化ニッケルを得た。

#### 【0026】

そして、このように水酸化コバルトが被覆された水酸化ニッケルに 2.5 重量% の水酸化ナトリウム水溶液を 1 : 10 の重量比になるように加えて含浸させ、これを 8 時間攪拌しながら 85 で加熱処理した後、これを水洗し、乾燥させて、上記の水酸化ニッケルの表面がナトリウム含有コバルト酸化物で被覆された正極材料を得た。

#### 【0027】

そして、この正極材料を 9.5 重量部、酸化亜鉛を 3 重量部、水酸化コバルトを 2 重量部の割合で混合させたものに、0.2 重量% のヒドロキシプロピルセルロース水溶液を 50 重量部加え、これらを混合させてスラリーを調製し、このスラリーを目付け 600  $g / m^2$  のニッケル発泡体に充填し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して非焼結式ニッケル極からなる正極を作製した。

#### 【0028】

また、セパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、 $KOH$  と  $NaOH$  と  $LiOH \cdot H_2O$  とが 8 : 0.5 : 1 の重量比で含まれ、これらの総和が 30 重量% になったアルカリ電解液を使用した。

#### 【0029】

そして、上記の各負極とこれらを使用して、設計容量が 1500 mAh で、図 2 に示すような円筒型になった実施例 1 ~ 5 及び比較例 2, 3 の各アルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0030】

ここで、上記の各アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図 2 に示すように、正極 1 と負極 2 との間にセパレータ 3 を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶 4 内に収容させると共に、この電池缶 4 内に上記のアルカリ電解液を注液した後、電池缶 4 と正極蓋 6 との間に絶縁パッキン 8 を介して封口し、正極 1 を正極リード 5 を介して正極蓋 6 に接続させると共に、負極 2 を負極リード 7 を介して電池缶 4 に接続させ、上記の絶縁パッキン 8 により電池缶 4 と正極蓋 6 とを電氣的に分離させた。また、上記の正極蓋 6 と正極外部端子 9 との間にコイルスプリング 10 を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合に

10

20

30

40

50

は、このコイルスプリング 10 が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

【0031】

そして、上記の実施例 1～5 及び比較例 2, 3 の各アルカリ蓄電池を、それぞれ 150 mA の電流で 16 時間充電させた後、1500 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させ、これを 1 サイクルとして、3 サイクルの充放電を行い、各アルカリ蓄電池を活性化させた。

【0032】

次いで、このように活性化された実施例 1～5 及び比較例 2, 3 の各アルカリ蓄電池を、それぞれ 1500 mA の電流で電池電圧が最大値に達した後、10 mV 低下するまで充電させ、その後、1500 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させ、これを 1 サイクルとして、充放電を繰り返して行い、それぞれ放電容量が 1 サイクル目の放電容量の 80% になるまでのサイクル回数を求め、これをサイクル寿命として下記の表 1 に示した。

【0033】

【表 1】

	水素吸蔵合金の組成	T (°C)	T <sub>m</sub> -T (°C)	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	サイクル寿命 (回)
実施例 1	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	960	80	1.00	322
実施例 2	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	970	70	1.15	346
実施例 3	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	980	60	1.17	365
実施例 4	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	990	50	1.98	360
実施例 5	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	1000	40	1.36	346
比較例 1	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	—	—	0.82	—
比較例 2	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	940	100	0.86	284
比較例 3	(La <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.4</sub> ) <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> Ni <sub>3.13</sub> Al <sub>0.17</sub>	1010	30	0.95	308

【0034】

この結果、負極に前記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が 1.00 以上になった水素吸蔵合金を用いた実施例 1～5 の各アルカリ蓄電池は、前記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が 1.00 未満になった水素吸蔵合金を用いた比較例 2, 3 の各アルカリ蓄電池に比べて、サイクル寿命が向上しており、さらに、前記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が 1.15 以上になった水素吸蔵合金を用いた実施例 2～5 の各アルカリ蓄電池においては、サイクル寿命がさらに向上していた。

【0035】

(実施例 6)

実施例 6 においては、負極に用いるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を製造するにあたり、上記の場合と混合させる Ni と Al との割合を異ならせ、それ以外は上記の場合と同様に、希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含む水素吸蔵合金のインゴットを作製した。なお、この水素吸蔵合金の組成を ICP (高周波プラズマ分析法) によって分析した結果、この水素吸蔵合金の組成は、(La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.4</sub>Nd<sub>0.4</sub>)<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.1</sub>Al<sub>0.2</sub> になっており、また DSC (示差走査熱量計) を用いて測定した液化開始温度 T<sub>m</sub> は 1030 であつた。

【0036】

そして、この実施例 6 においては、上記の水素吸蔵合金のインゴットを、アルゴン雰囲気中で、上記の液化開始温度 T<sub>m</sub> より 50 低い 980 の温度で 10 時間熱処理し、そ

の後、上記の場合と同様に、これを不活性雰囲気中で機械的に粉砕して、水素吸蔵合金の粉末を得た。

【 0 0 3 7 】

ここで、この水素吸蔵合金の粉末について、上記の場合と同様にして、上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) を求めた結果、この水素吸蔵合金における上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) は、下記の表 2 に示すように 1 . 5 4 になっていた。

【 0 0 3 8 】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用い、それ以外は、上記の場合と同様にして、実施例 6 のアルカリ蓄電池を作製した。

【 0 0 3 9 】

次いで、上記の実施例 5 及びこの実施例 6 の各アルカリ蓄電池を、上記の場合と同様にして活性化させた後、上記のように 1 5 0 0 m A の電流で電池電圧が最大値に達した後、1 0 m V 低下するまで充電させ、その後、1 5 0 0 m A の電流で電池電圧が 1 . 0 V になるまで放電させ、これを 1 サイクルとして、4 0 0 サイクルの充放電を繰り返して行った。

【 0 0 4 0 】

そして、4 0 0 サイクル後における実施例 5 及び実施例 6 の各アルカリ蓄電池を分解し、それぞれ負極における水素吸蔵合金を取り出して、各水素吸蔵合金における上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) を上記の場合と同様にして測定し、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

	水素吸蔵合金の組成	$I_A / I_B$	
		初期	400サイクル後
実施例5	$(La_{0.2}Pr_{0.4}Nb_{0.4})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.13}Al_{0.17}$	1. 98	1. 13
実施例6	$(La_{0.2}Pr_{0.4}Nb_{0.4})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.1}Al_{0.2}$	1. 54	0. 80

【 0 0 4 2 】

この結果、実施例 5 及び実施例 6 の何れのアルカリ蓄電池においても、4 0 0 サイクル後における上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が初期のものに比べて大きく低下していた。これは、充放電によって水素吸蔵合金の組織の均質性が低下したためであると考えられる。

【 0 0 4 3 】

このため、初期における強度比 ( $I_A / I_B$ ) が低いと、すぐに水素吸蔵合金の組織の均質性が低下し、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が短くなると考えられ、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させるためには、初期における上記の強度比 ( $I_A / I_B$ ) が高い水素吸蔵合金を用いることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 4 】

【図 1】この発明の実施例 4 に示すように 9 9 0 で熱処理した水素吸蔵合金の X 線回折測定結果を示した図である。

【図 2】この発明の実施例 1 ~ 6 及び比較例 2 , 3 において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 5 】

- 1 正極
- 2 負極

10

20

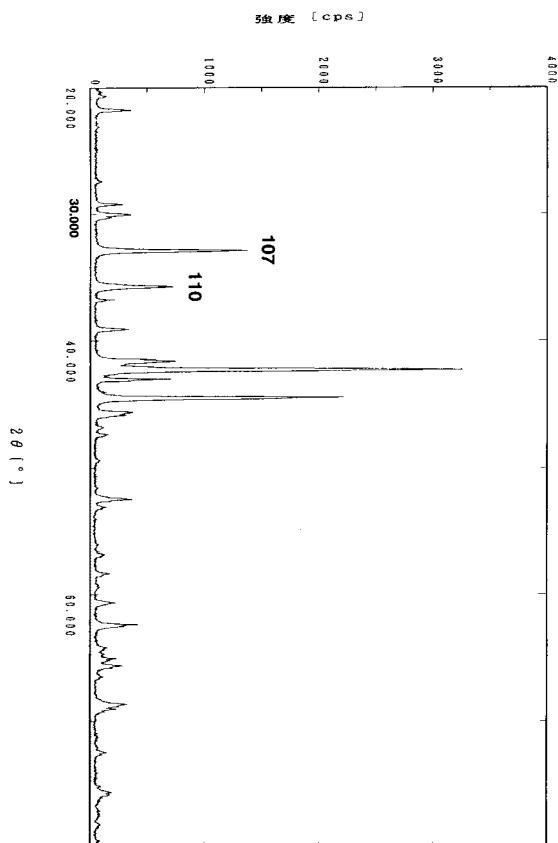
30

40

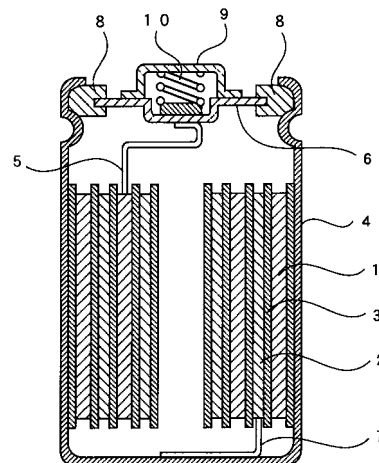
50

- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 正極リード
- 6 正極蓋
- 7 負極リード
- 8 絶縁パッキン
- 9 正極外部端子
- 10 コイルスプリング

【図1】



【図2】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 6 1 C
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 0 5 5 6 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 3 8
C 2 2 C	1 9 / 0 0
C 2 2 F	1 / 0 0