



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103259003 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201310045698. 4

H01M 10/30(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 05

### (30) 优先权数据

2012-034227 2012. 02. 20 JP

2012-268799 2012. 12. 07 JP

2012-268800 2012. 12. 07 JP

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本国京都府

(72) 发明人 金本学 奥田大辅 儿玉充浩

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/24(2006. 01)

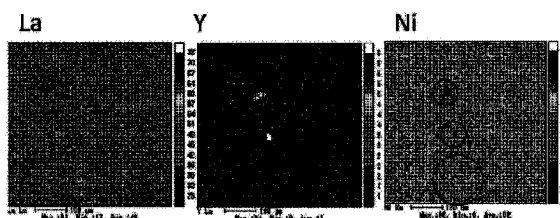
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

### (54) 发明名称

贮氢合金、电极、镍氢蓄电池及贮氢合金的制造方法

### (57) 摘要

本发明提供耐腐蚀性优异的贮氢合金、使用其而成的电极及镍氢蓄电池、以及该贮氢合金的制造方法。一种贮氢合金,其含有 La、Ni、及、Y 或重稀土元素且具有至少二个相,第一相具有通式  $R1_aR2_bR3_cNi_dR4_e$  (式中, R1 是 La 作为必须成分的至少 1 种以上的元素, R2 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R3 是 Ca 及 / 或 Mg, R4 是选自 Co、Mn 及 Al 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足  $a+b+c = 1, 0 \leq b \leq 0. 3, 0 \leq c \leq 0. 4, 3. 0 < d+e < 4. 0, 0 \leq e \leq 1$  的数值。) 所示的组成, Y 或重稀土元素的浓度第二相比所述第一相高,且分散于所述第一相中。



1. 一种贮氢合金,其特征在于,  
其含有 La 和 Ni,还含有 Y 或重稀土元素,且具有至少二个相,  
第一相具有通式  $R1_aR2_bR3_cNi_dR4_e$  所示的组成,

式中, R1 是 La 作为必须成分的至少 1 种以上的元素, R2 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R3 是 Ca 及 / 或 Mg, R4 是选自 Co、Mn 及 Al 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足  $a+b+c = 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ 、 $3.0 < d+e < 4.0$ 、且  $0 \leq e \leq 1$  的数值,

第二相中的 Y 或重稀土元素的浓度比所述第一相高、且第二相分散于所述第一相中。

2. 如权利要求 1 所述的贮氢合金,其中,  
所述第二相中的 Ni 的浓度是所述第一相中的 Ni 的浓度的 0.02 倍以下。

3. 一种贮氢合金,其特征在于,  
其含有 La 和 Ni,还含有 Y 或重稀土元素,且具有至少二个相,

第一相具有通式  $R1_aR2_bNi_cCo_dR3_e$  所示的组成,式中, R1 是 La、以及选自除了 Y 和重稀土元素以外的稀土元素、Mg、Ca 及 Zr 中的至少 1 种的元素, R2 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R3 是选自 Mn、Al、Zn、Fe、Cu 及 Si 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足  $0 < b < 0.3$ 、 $a+b = 1$ 、 $5.15 < c+d+e < 5.45$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、且  $0 \leq e \leq 1$  的数值,

第二相中 Y 或重稀土元素的浓度比所述第一相高、Ni 的浓度为所述第一相的 0.02 倍以下,且第二相分散于所述第一相中。

4. 如权利要求 3 所述的贮氢合金,其中,  
在所述通式中,  
R1 是 La 及 Ce,  
R3 是 Mn 及 / 或 Al,  
c、d 及 e 满足  $5.20 < c+d+e < 5.45$ 、且  $0 \leq d \leq 0.45$ 。

5. 一种电极,其特征在于,  
其含有权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的贮氢合金。

6. 一种镍氢蓄电池,其特征在于,  
其具备权利要求 5 所述的电极作为负极。

7. 一种贮氢合金的制造方法,其特征在于,  
其为权利要求 1 至 4 中任一项所述的贮氢合金的制造方法,其具有以下工序:  
使用高频感应熔化法使原料金属在低于 Y 或重稀土元素的熔点温度下熔融,并进行合金化的工序,

对得到的熔融合金进行冷却的工序,以及  
将冷却后的合金在  $900 \sim 1080^\circ\text{C}$  进行热处理的工序。

## 贮氢合金、电极、镍氢蓄电池及贮氢合金的制造方法

### 技术领域

[0001] 该发明涉及耐腐蚀性优异的贮氢合金、使用其而成的电极及镍氢蓄电池、以及该贮氢合金的制造方法。

### 背景技术

[0002] 贮氢合金是安全且能够容易地贮藏氢的材料,作为绿色能源受到期待,作为能源的新的贮藏、转换材料而受到注目。

[0003] 这样的贮氢合金的应用领域虽然涉及氢的贮藏和运输、热的贮藏和运输、热-机械能的转换、氢的分离和精制、氢同位素的分离、镍氢蓄电池、合成化学中的催化剂、温度传感器等多方面,其中,使用贮氢合金作为负极活性物质的镍氢蓄电池由于具有小型、轻量高输出功率等优点而需求不断扩大。

[0004] 作为镍氢蓄电池的负极活性物质,以往,虽然一直使用稀土元素及 Ni 作为主要构成元素的 AB<sub>5</sub> 型合金,但这样的贮氢合金在高温环境下保存电池、或反复充放电时,具有容易腐蚀、因腐蚀而在表面生成稀土的氢氧化物等,其形态发生变化这样的问题。

[0005] 因此,为了寻求镍氢蓄电池的长寿命化,提高贮氢合金的耐腐蚀性是重要的。作为提高贮氢合金的耐腐蚀性的方法,提出有在负极中含有 Y(钇)(参照专利文献 1、2) 的方案。然而,这些方法中,还不能充分提高贮氢合金的耐腐蚀性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本特开平 6-215765 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2001-307721 号公报

### 发明内容

[0010] 因此,本发明是鉴于上述现状寻求可提供耐腐蚀性优异的贮氢合金、使用其而成的电极及镍氢蓄电池、以及该贮氢合金的制造方法。

[0011] 本发明人通过使 Y 在贮氢合金中并不是均匀地分布而是使其偏析,由此发现了妨碍 Y 与 La、Ni 形成稳定的化合物的情况。于是,成功发现在碱溶液中氢氧化钇 (Y(OH)<sub>3</sub>) 的被膜变得容易形成,且飞跃性提高贮氢合金的耐腐蚀性的方法。通常,认为在合金中偏析与性能下降相联系,是不优选的。本发明是基于这样的新颖的见解而完成的。

[0012] 即本发明所述的贮氢合金,其特征在于,其为含有 La、Ni、及 Y 或重稀土元素且具有至少二个相的贮氢合金,第一相具有通式 R<sub>1</sub><sub>a</sub>R<sub>2</sub><sub>b</sub>R<sub>3</sub><sub>c</sub>Ni<sub>d</sub>R<sub>4</sub><sub>e</sub>。(式中,R<sub>1</sub> 是 La 为必须成分的至少 1 种以上的元素,R<sub>2</sub> 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素,R<sub>3</sub> 为 Ca 及 / 或 Mg,R<sub>4</sub> 是选自 Co、Mn 及 Al 中的至少 1 种的元素,a、b、c、d 及 e 是满足 a+b+c = 1、0 ≤ b ≤ 0.3、0 ≤ c ≤ 0.4、3.0 < d+e < 4.0、且 0 ≤ e ≤ 1 的数值。)所示的组成,第二相中 Y 或重稀土元素的浓度比上述第一相中高,且第二相分散于所述第一相中。在此,重稀土元素 (Gd、Tb、Dd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 由于离子半径、原子半径与 Y 相近、且反应级数 (order of reaction)

与 Y 几乎相同, Y 的效果也同样适用。

[0013] 上述贮氢合金中, 上述第二相中的 Ni 的浓度优选为上述第一相中的 Ni 的浓度的 0.02 倍以下。

[0014] 另外, 本发明所述的贮氢合金, 其特征在于, 其为具含有 La、Ni、及 Y 或重稀土元素且具有至少二个相的贮氢合金, 第一相具有通式  $R1_aR2_bNi_cCo_dR3_e$  (式中, R1 是 La、以及选自除了 Y 和重稀土元素以外的稀土元素、Mg、Ca 及 Zr 中的至少 1 种的元素, R2 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R3 是选自 Mn、Al、Zn、Fe、Cu 及 Si 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足  $0 < b < 0.3$ 、 $a+b = 1$ 、 $5.15 < c+d+e < 5.45$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、且  $0 \leq e \leq 1$  的数值。) 所示的组成, 第二相中, Y 或重稀土元素的浓度比上述第一相中高且 Ni 的浓度为上述第一相的 0.02 倍以下, 且第二相分散于上述第一相中。在此, 重稀土元素 (Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 由于离子半径、原子半径与 Y 相近, 且反应级数与 Y 几乎相同, 因此认为获得与 Y 同样的效果。

[0015] 上述贮氢合金优选为 R1 是 La 及 Ce, R3 是 Mn 及 / 或 Al, c、d 及 e 是  $5.20 < c+d+e < 5.45$ 、且  $0 \leq d \leq 0.45$ 。

[0016] 含有本发明所述的贮氢合金的电极、具有该电极作为负极的镍氢蓄电池也是另外的本发明之一。

[0017] 另外, 本发明所述贮氢合金的制造方法也是另外的本发明之一。即本发明所述贮氢合金的制造方法的特征在于, 其具有如下的工序: 使用高频感应熔化法将原料金属在低于 Y 或重稀土元素的熔点温度进行熔融, 进行合金化的工序; 对得到的熔融合金进行冷却的工序; 将冷却后的合金在  $900 \sim 1080^\circ\text{C}$  进行热处理的工序。

[0018] 本发明由于由上述的构成形成, 因此可以飞跃性提高贮氢合金的耐腐蚀性, 且可以得到长寿命的镍氢蓄电池。

## 附图说明

[0019] 图 1 为示意性表示本发明所述贮氢合金的切断面的母相和偏析相的图。

[0020] 图 2 表示利用 EPMA 装置拍摄的实施例 1 的贮氢合金锭的切断面的照片。

[0021] 图 3 表示利用 EPMA 装置拍摄的实施例 6 的贮氢合金锭的切断面的照片。

## 具体实施方式

[0022] 以下对本发明进行详述。

[0023] 本发明所述第 1 方式的贮氢合金为含有 La、Ni、及 Y 或重稀土元素且具有至少二个相的贮氢合金, 为 Y 或重稀土元素的浓度高于母相 (第一相) 的偏析相 (第二相) 分散于该母相中的稀土类 -Mg-Ni 型合金。需要说明的是, 所谓稀土类 -Mg-Ni 型的贮氢合金, 是指多个  $AB_5$  单元和  $A_2B_4$  单元沿 C 轴方向层叠而成的晶体结构的贮氢合金, 例如可举出具有  $PuNi_3$ 、 $Ce_2Ni_7$ 、 $Pr_5Co_{19}$ 、 $Ce_5Co_{19}$  等晶体结构的物质。上述偏析相的有无可以使用 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, 电子探针显微分析仪) 进行分析。需要说明的是, 图 1 是示意性表示贮氢合金的切断面中的母相和偏析相的图。本发明中所谓具有偏析相 (第二相) 是指 EPMA 的分析中合金中的成分元素的比例与母相 (第一相) 不同的相, 该偏析相 (第二相) 为母相以外的相。

[0024] 本发明所述贮氢合金中,上述偏析相中的 Ni 的浓度优选低于上述母相中的 Ni 的浓度,例如上述偏析相中的 Ni 的浓度优选为上述母相中的 Ni 的浓度的 0.02 倍以下,更优选为 0.001 ~ 0.02 倍。

[0025] 本发明所述第 2 方式的贮氢合金是含有 La、Ni、及 Y 或重稀土元素且具有至少二个相的贮氢合金,是 Y 或重稀土元素的浓度高于母相(第一相)且 Ni 的浓度为母相的 0.02 倍以下的偏析相(第二相)分散于该母相中的 AB<sub>5</sub> 型的贮氢合金。上述偏析相的有无可以使用 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, 电子探针显微分析仪) 进行分析。需要说明的是,图 1 是示意性表示贮氢合金的切断面中的母相和偏析相的图。需要说明的是,本发明中具有偏析相(第二相)是指 EPMA 的分析中,合金中的成分元素的比例与母相(第一相)不同且该偏析相(第二相)为 AB<sub>5</sub> 型(CaCu<sub>5</sub> 型)以外的相。

[0026] 若贮氢合金发生腐蚀,则稀土类的氢氧化物等在表面生成,形态发生变化,因此可以对循环试验前后的贮氢合金粉末的比表面积进行测定,将其作为测量贮氢合金的腐蚀量的指标。本发明人等对循环试验前后的贮氢合金粉末的比表面积进行测定,结果可知 Y 偏析了的贮氢合金与均质化而成的贮氢合金比较,比表面积值小、耐腐蚀性增大。可认为这是由于 Y 发生偏析了的贮氢合金与作为碱溶液的电解液接触时,偏析了的 Y 优先溶出、快速地在合金表面形成氢氧化钇的钝态被膜。另一方面,认为 Y 均匀分布的贮氢合金中, Y 与 La 或 Ni、尤其是与 Ni 形成稳定的合金,因此难以形成氢氧化钇的钝态被膜。另外,可推测这样的 Y 的效果,也同样适用于离子半径、原子半径与 Y 相近,且反应级数(order of reaction)与 Y 大致相同的重稀土元素(Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)。

[0027] 上述偏析相中的 Y 或重稀土元素的浓度优选为上述母相中的 Y 或重稀土元素的浓度的 2 倍以上,更优选为 4 ~ 100 倍。

[0028] 上述偏析相的比例优选为 0.05 ~ 2%,更优选为 0.1 ~ 1%。如果偏析相的比例为 0.05 ~ 2%,则可以有效地在合金表面形成钝态被膜,如果偏析相的比例为 0.1 ~ 1%,则可以更显著地在合金表面形成钝态被膜,并可以抑制贮氢合金的腐蚀。需要说明的是,偏析相的比例是指在包含上述合金的锭或粒子的大致中心的截面中的规定区域内,偏析相的面积相对于母相的面积的比例。

[0029] 上述偏析相的尺寸优选为 1 μm 以上,更优选为 5 μm 以上。如果偏析相的尺寸为 1 μm 以上,则可以有效地在合金表面形成钝态被膜,如果偏析相的尺寸为 5 μm 以上,则可以更显著地在合金表面形成钝态被膜,且可以抑制贮氢合金的腐蚀。需要说明的是,偏析相的尺寸为测定偏析相的长边和短边,并算出其平均值而得的大小。

[0030] 本发明所述第 1 方式的贮氢合金的母相具有通式 R<sub>1</sub><sub>a</sub>R<sub>2</sub><sub>b</sub>R<sub>3</sub><sub>c</sub>Ni<sub>d</sub>R<sub>4</sub><sub>e</sub>(式中, R<sub>1</sub> 是 La 为必须成分的至少 1 种以上的元素, R<sub>2</sub> 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R<sub>3</sub> 是 Ca 及 / 或 Mg, R<sub>4</sub> 是选自 Co、Mn 及 Al 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足 a+b+c = 1、0 ≤ b ≤ 0.3、0 ≤ c ≤ 0.4、3.0 < d+e < 4.0、且 0 ≤ e ≤ 1 的数值。)所示的组成。需要说明的是,上述贮氢合金为上述通式所示的合金是无可厚非的,但是作为例如不可避免的杂质也可以含有该通式中没有规定的元素。需要说明的是, R<sub>1</sub> 以上述 La 为必须成分,进而也可以含有选自 Pr、Nd 及 Sm 中的至少 1 种以上的元素。

[0031] 本发明所述第 2 方式的贮氢合金的母相具有通式

[0032] R<sub>1</sub><sub>a</sub>R<sub>2</sub><sub>b</sub>Ni<sub>c</sub>Co<sub>d</sub>R<sub>3</sub><sub>e</sub>(式中, R<sub>1</sub> 是 La、以及选自除了 Y 和重稀土元素以外的稀土元素、

Mg、Ca 及 Zr 中的至少 1 种的元素, R2 是选自 Y 及重稀土元素中的至少 1 种的元素, R3 是选自 Mn、Al、Zn、Fe、Cu 及 Si 中的至少 1 种的元素, a、b、c、d 及 e 是满足  $0 < b < 0.3$ 、 $a+b = 1$ 、 $5.15 < c+d+e < 5.45$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、且  $0 \leq e \leq 1$  的数值。) 所示的组成。需要说明的是, 上述贮氢合金为上述通式所示的合金是无可厚非的, 但是作为例如不可避免的杂质也可以含有该通式中没有规定的元素。

[0033] 上述母相在上述通式中, R1 是 La 及 Ce, R3 是 Mn 及 / 或 Al, c、d 及 e 优选满足  $5.20 < c+d+e < 5.45$ 、且  $0 \leq d \leq 0.45$ 。更优选满足  $5.25 \leq c+d+e \leq 5.35$  且  $0 \leq d \leq 0.2$ 。

[0034] 作为本发明所述贮氢合金的制造方法没有特别限定, 例如可以利用以下的方法。首先, 将按照得到的合金为目标组成的方式称量的原料金属加入坩埚中, 在氩气等惰性气体的气氛下, 利用低于 Y 或重稀土元素的熔点例如  $1500^{\circ}\text{C}$  以下、优选  $1450^{\circ}\text{C}$  以下的高频感应加热, 使该原料金属完全熔融。若熔融温度超过 Y 或重稀土元素的熔点, 则容易引起这些物质的均质化。需要说明的是, 熔融温度的下限只要能够熔融其他的原料金属, 则没有特别限定。另外, 通过将熔点低的金属配置于坩埚中, 可以使母相铸入均质的合金。进而, 由于熔点低的 Mg、Ca 容易挥发, 所以优选最后投入, 或者投入合金化的 Mg、Ca。

[0035] 接着, 利用模具铸造法、熔体纺丝法等对熔融后的原料金属以  $10000^{\circ}\text{C} / \text{秒}$  以下、优选  $5 \sim 100^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 、更优选  $10 \sim 100^{\circ}\text{C} / \text{秒}$  的条件进行冷却, 得到合金锭。如果冷却速度处于该范围内, 则易于发生 Y 或重稀土元素的偏析。

[0036] 进而, 通过将得到的锭在  $900 \sim 1080^{\circ}\text{C}$ 、优选  $940 \sim 1050^{\circ}\text{C}$  下进行热处理, 可以得到本发明所述的贮氢合金。如果热处理温度为该范围内, 则母相容易被均质化。

[0037] 作为本发明所述的贮氢合金的用途没有特别限定, 可以应用于以镍氢蓄电池、燃料电池、氢汽车用的燃料用罐等为代表的各种用途中, 其中, 优选用于镍氢蓄电池的负极活性物质中。这样一来, 具备含有本发明所述的贮氢合金的负极的镍氢蓄电池也是本发明之一。

[0038] 关于本发明所述的镍氢蓄电池, 例如除了含有本发明所述贮氢合金作为负极活性物质的负极以外, 还具备含有以氢氧化镍作为主要成分的正极活性物质的正极 (镍电极)、间隔件、及碱电解液等。

[0039] 上述负极是配合本发明所述的贮氢合金作为负极活性物质的负极。本发明所述的贮氢合金可以以例如粉末化后的贮氢合金粉末的形式配合到负极中。

[0040] 上述贮氢合金粉末的平均粒径优选为  $20 \sim 100 \mu\text{m}$ , 更优选为  $40 \sim 70 \mu\text{m}$ 。平均粒径低于  $20 \mu\text{m}$  时, 合金的活化变得不充分, 另一方面, 平均粒径超过  $100 \mu\text{m}$  时, 生产性有时会下降。上述贮氢合金粉末例如在惰性气体的存在下, 通过以机械粉碎本发明所述的贮氢合金等来得到。

[0041] 上述负极除了上述贮氢合金粉末以外, 还可以含有导电剂、粘结剂 (包含增粘剂。) 等。

[0042] 作为上述导电剂, 可举出例如天然石墨 (鳞状石墨、鳞片状石墨、土状石墨等)、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳晶须、碳纤维、气相生长碳等碳系导电剂; 由镍、钴、铜等金属的粉末或纤维等构成的金属系导电剂; 氧化钨等。这些导电剂可以单独使用也可以并用 2 种以上。另外, 还可以含有作为防腐蚀剂的氧化钨等稀土类氧化物。

[0043] 相对于上述贮氢合金粉末 100 质量份, 上述导电剂的配合量优选为  $0.1 \sim 10$  质量

份,更优选为 0.2 ~ 5 质量份。上述导电剂的配合量低于 0.1 质量份时,难以得到充分的导电性,另一方面,上述导电剂的配合量超过 10 质量份时,放电容量的提高效果有时变得不充分。

[0044] 作为上述粘结剂,可举出例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯或聚丙烯等聚丙烯系树脂、乙烯-丙烯-双烯橡胶 (EPDM)、磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR)、氟橡胶、聚乙烯醇、甲基纤维素、羧基甲基纤维素、黄原胶等。这些粘结剂可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0045] 相对于上述贮氢合金粉末 100 质量份,上述粘结剂的配合量优选为 0.1 ~ 1.0 质量份,更优选为 0.5 ~ 1.0 质量份。上述粘结剂的配合量低于 0.1 质量份时,难以得到充分的增粘性,另一方面,上述粘结剂的配合量超过 1.0 质量份时,有时会降低电极的性能。

[0046] 作为上述正极,可举出例如将在作为主要成分的氢氧化镍中混合氢氧化锌或氢氧化钴而成的氢氧化镍复合氧化物,作为正极活性物质配合得到的电极等。作为该氢氧化镍复合氧化物,优选使用利用共沉淀法均匀分散后的物质。

[0047] 上述正极除了上述氢氧化镍复合氧化物以外,优选含有用于改善电极性能的添加剂。作为上述添加剂,可举出例如氢氧化钴、氧化钴等导电改性剂,或者,可是在上述氢氧化镍复合氧化物上涂布氢氧化钴而成的物质,或者也可以利用氧气或含氧气体、 $K_2S_2O_8$ 、次氯酸等对上述氢氧化镍复合氧化物的一部分进行氧化。

[0048] 作为上述添加剂,另外还可以使用含有 Y、Yb 等稀土元素的化合物、含 Ca 的化合物等提高析氧过电位的物质。Y、Yb 等稀土元素由于其一部分溶解、且配置于负极表面,所以抑制负极活性物质的腐蚀的效果也被期待。

[0049] 进而,上述正极与上述负极同样,还可以含有上述的导电剂、粘结剂等。

[0050] 这样的正极及负极可以通过如下方法等进行制造:在各活性物质中根据需要加入上述的导电剂、粘结剂等的基础上,使这些物质与水或醇、甲苯等有机溶剂一起混炼,将得到的糊剂涂布在导电性支撑体,使其干燥后,利用压延成形。

[0051] 作为上述导电性支撑体,可举出例如钢板、在钢板上实施了包含镍等金属材料的镀敷的镀敷钢板等。作为上述导电性支撑体的形状,可举出例如发泡体、纤维群的成形体、实施了凹凸加工的 3 维基材;冲孔板等 2 维基材。这些导电性支撑体中,作为正极为用,优选以对碱的耐腐蚀性和抗氧化性优异的镍为材料,包含集电性优异的多孔体结构的发泡体。另一方面,作为负极为用,优选廉价、且导电性优异的铁箔中实施了镀镍的穿孔钢板。

[0052] 上述导电性支撑体的厚度优选为 30 ~ 100  $\mu\text{m}$ ,更优选为 40 ~ 70  $\mu\text{m}$ 。上述导电性支撑体的厚度低于 30  $\mu\text{m}$  时,则有时生产性会下降,另一方面,上述导电性支撑体的厚度超过 100  $\mu\text{m}$  时,放电容量会变得不充分。

[0053] 上述导电性支撑体为多孔性的支撑体的情况下,其内径优选为 0.8 ~ 2  $\mu\text{m}$ ,更优选为 1 ~ 1.5  $\mu\text{m}$ 。内径低于 0.8  $\mu\text{m}$  时,生产性会下降,另一方面,内径超过 2  $\mu\text{m}$  时,贮氢合金的保持性能会变得不充分。

[0054] 作为在上述导电性支撑体中的各电极用糊剂的涂布方法,可举出例如使用敷料辊等的辊式涂布、丝网涂布、刮刀涂布、旋涂、棒涂等。

[0055] 作为上述间隔件,可举出例如聚乙烯或聚丙烯等聚丙烯系树脂、以丙烯酸、聚酰胺等为材料的多孔膜或无纺布等。

[0056] 上述间隔件的单位面积重量优选为  $40 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 。单位面积重量低于  $40\text{g}/\text{m}^2$  时,有时会发生短路或自放电性能的降低,另一方面,单位面积重量超过  $100\text{g}/\text{m}^2$  时,由于每单位体积间隔件所占的比例增加,所以存在电池容量下降的倾向。另外,上述间隔件的通气度优选为  $1 \sim 50\text{cm}/\text{sec}$ 。通气度低于  $1\text{cm}/\text{sec}$  时,电池内压有时过高,另一方面,通气度超过  $50\text{cm}/\text{sec}$  时,有时会发生短路或自放电性能的降低。进而,上述间隔件的平均纤维直径优选为  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。平均纤维直径低于  $1 \mu\text{m}$  时,间隔件的强度下降,有时电池组装工序中的不良率增加,另一方面,平均纤维直径超过  $20 \mu\text{m}$  时,有时会发生短路或自放电性能的下落。

[0057] 上述间隔件优选对其纤维表面实施亲水化处理。作为该亲水化处理,可举出例如磺化处理、电晕处理、氟气体处理、等离子体处理等。其中,对纤维表面实施了磺化处理的间隔件,对于能引起迁移 (shuttle) 现象的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_3^-$  等杂质或来自负极的溶出元素的吸附能力提高,所以抑制自放电效果提高,故优选。

[0058] 作为上述碱电解液,可举出例如含有氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等的碱性的水溶液。上述碱电解液可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0059] 上述碱电解液的浓度优选离子浓度的总计为  $9.0\text{M}$  以下的电解液,更优选  $5.0 \sim 8.0\text{M}$  的电解液。

[0060] 可以向上述碱电解液中添加用于正极中的析氧过电位提高、负极的耐腐蚀性的提高、自放电提高等的各种添加剂。作为这样的添加剂可举出例如 Y、Yb、Er、Ca、Zn 等氧化物或氢氧化物等。这些添加剂可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0061] 本发明所述的镍氢蓄电池为开放型镍氢蓄电池的情况下,该电池可通过如下方法制造:例如隔着间隔件以正极夹持负极,在以对这些电极施加规定的压力的方式固定了电极的状态下,注入碱电解液,通过组装开放形电池单元而制造。

[0062] 另一方面,本发明所述的镍氢蓄电池为密闭型镍氢蓄电池的情况下,该电池可以通过在层叠正极、间隔件及负极的前或后,注入碱电解液,用外装材料密封而制造。另外,在使正极和负极隔着间隔件层叠而成的发电元件卷绕得到的密闭型镍氢蓄电池中,优选在卷绕上述发电元件的前或后,将碱电解液注入到发电元件中。作为碱电解液的注液法没有特别限定,可以在常压进行注液,也可以使用例如真空浸渗法、加压浸渗法、离心浸渗法等。另外,作为密闭型镍氢蓄电池的外装材料,可举出例如实施了包含铁、镍等金属材料的镀敷的铁、不锈钢、由聚丙烯系树脂等构成的物质。

[0063] 作为上述密闭型镍氢蓄电池的方式没有特别限定,可举出例如币形电池、纽扣电池、方型电池、扁平型电池等具有正极、负极及单层或复层的间隔件的电池、或者具备辊状的正极、负极及间隔件的圆筒型电池等。

#### [0064] 【实施例】

[0065] 以下列举实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0066] [ 本发明所述的第 1 方式的贮氢合金 ]

[0067] < 镍氢蓄电池的制作 >

[0068] 通过以下示出的方法,制作了镍氢蓄电池。

[0069] (1) 贮氢合金的制作

[0070] ( 实施例 1 ~ 5)

[0071] 化学组成按照下述表 1 记载的情况,以规定量称量原料锭,加入 La、Al 后,在坩埚



中加入 Ni、Y,在减压氩气气氛下使用高频熔融炉,加热熔融到 1500℃,进而投入 MgNi<sub>2</sub>、Ca 熔融。熔融后,应用熔体纺丝法进行急冷,在 1000℃ / 秒使合金固化。然后,使得到的合金在氩气气氛下分别在 970℃进行 5 小时的热处理后,进行粉碎,得到了平均粒径 (D50) 50 μm 的贮氢合金粉末。

[0072] (比较例 1 ~ 2)

[0073] 除了将高频熔融炉中的加热温度设为 1550℃以外,与实施例 1 ~ 5 同样,得到了贮氢合金粉末。

[0074] (2)Y 的浓度分布的测定

[0075] 使贮氢合金锭树脂固定后,用砂纸研磨,清洗。需要说明的是,可以使用粉末或镍氢蓄电池电极组代替锭。以通过上述合金的锭或粒子的大致中心部的截面露出的方式进行研磨,对上述截面进行 Pt-Pd 涂布后,使用 EPMA 装置(岛津制作所型号 8705),在 0.5×0.5mm 的范围进行 Y 的浓度分析。结果示于下述表 1。偏析相相对于母相的 Y 浓度和 Ni 浓度通过比较强度比来算出。另外,作为 Y 的偏析相的比例,以在母相中分布析出的偏析相的面积比率算出。进而,Y 的偏析相的尺寸通过测量在母相中分布析出的偏析相的长边和短边的平均值算出。

[0076] 如下述表 1 所示,能够在将原料锭在 1500℃熔融后的物质中确认到 Y 的偏析。这可以推定由于熔融温度低于 Y 的熔点温度,所以均质化不充分,而作为偏析相析出。需要说明的是,图 2 为表示利用 EPMA 装置拍摄的实施例 1 的贮氢合金锭的切断面的图片,在以圆包围的区域分布有偏析相。

[0077] (3) 开放形镍氢蓄电池的制作

[0078] 向如上述那样得到的贮氢合金粉末 100 质量份中加入溶解了导电剂(镍粉末)5 质量份、增粘剂(甲基纤维素)的水溶液,进而,加入粘结剂(苯乙烯丁二烯橡胶)1 质量份,将由此制成的糊剂状物质涂布在厚度 35 μm 的穿孔钢板(开口率 50%)的两面,使其干燥后,压制成厚度 0.33mm,得到负极板(500mAh)。

[0079] 另外,正极板使用具有负极容量的 3 倍的容量的烧结式氢氧化镍电极。

[0080] 进而,隔着间隔件以正极夹持负极,以对这些电极施加 1N 的力的方式固定这些电极,注入 7M 氢氧化钾水溶液,组装开放形电池单元。

[0081] < 充放电试验 >

[0082] 在 20℃以 0.1ItA 充电 15 小时、停止 1 小时,以 0.2ItA 放电至相对 Hg/Hg0 参比电极为 -0.6A,将此作为 1 个循环,反复进行 10 个循环的充放电循环。然后,在 20℃以 1ItA 充电 45 分钟、停止 15 分钟,以 0.5ItA 放电至相对 Hg/Hg0 参比电极为 -0.6A,将此作为 1 个循环,反复进行 40 个循环的充放电循环。

[0083] < 电池的解体和比表面积值的测定 >

[0084] 去除充放电试验后的负极,用 100℃热水洗直至为中性。干燥后,使用比表面积测定装置(Quantachrome 制 Monosorb、BET 法),求出比表面积值。结果示于下述表 1。

[0085] 需要说明的是,表 1 中,各个 B/A 比的比表面积值的差表示在 B/A 比几乎相等的贮氢合金间,以不含有 Y 的贮氢合金的比表面积值为基准的情况下的比表面积值的差别,与作为基准的贮氢合金相比,比表面积值小的情况用负值表示;与作为基准的贮氢合金相比,比表面积值大的情况用正值表示。

[0086] 【表 1】

[0087]

	La	Y	Ca	Mg	Ni	Al	B/A	单板试验后的比表面积值 (m <sup>2</sup> /g)	各个B/A比的比表面积值的差	Y的偏析相	Y偏析相相对于母相的Y浓度 (倍)	Y偏析相相对于母相的Ni浓度 (倍)	Y偏析相的比例 (%)	Y偏析相尺寸 (μm)
比较例 1	0.71	0.13	-	0.16	3.45	0.15	3.6	1.8	0.1	无	-	-	-	-
实施例 1	0.71	0.13	-	0.16	3.45	0.15	3.6	1.6	-0.1	有	6倍以上	0.02倍以下	0.7	15
实施例 2	0.71	0.2	-	0.16	3.45	0.15	3.6	1.6	-0.1	有	6倍以上	0.02倍以下	0.5	15
实施例 3	0.7	0.19	-	0.11	3.26	0.16	3.42	1.1	-0.3	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	15
比较例 2	0.6	0.1	0.1	0.2	3.3	-	3.3	2.1	0	无	-	-	-	-
实施例 4	0.6	0.1	0.1	0.2	3.2	0.1	3.3	1.7	-0.4	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	10
实施例 5	0.6	0.1	0.1	0.2	3.3	-	3.3	1.7	-0.4	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	15

[0088] 贮氢合金通过腐蚀,在表面生成稀土类的氢氧化物等,形态发生变化。因此认为,

可以通过测定比表面积值,作为合金腐蚀量的指标,且比表面积值越大、腐蚀量越多。具有 Y 的偏析相的合金与不具有偏析相的合金比较可知,比表面积值小。这被认为原因是贮氢合金与碱溶液接触时,偏析的 Y 优先溶出,快速在合金表面形成氢氧化钇的被膜。此外,可推测这样的 Y 的效果,也同样适用于离子半径、原子半径与 Y 相近,且反应级数与 Y 大致相同的重稀土元素 (Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)。

[0089] [ 本发明所述的第 2 方式的贮氢合金 ]

[0090] < 镍氢蓄电池的制作 >

[0091] 通过以下示出的方法制作镍氢蓄电池。

[0092] (1) 贮氢合金的制作

[0093] ( 实施例 6 ~ 10、比较例 4 ~ 6)

[0094] 化学组成按照下述表 2 记载的情况,以规定量称量各个原料锭,加入 La、Ce、Pr、Nd、Al、Mn 后,在坩埚中加入 Ni、Co、Y,在减压氩气气氛下使用高频熔融炉加热至 1500℃,熔融材料。熔融后,使用水冷后的模具以 50℃ / 秒进行冷却,使合金固化。然后,将得到的合金在氩气气氛下,分别在 1000℃ 进行 5 小时热处理后,进行粉碎,得到了平均粒径 (D50) 50 μ m 的贮氢合金粉末。需要说明的是,

[0095] 平均粒径使用 Micro trak 社制 MT3000 装置进行测定。

[0096] ( 比较例 3)

[0097] 除了高频熔融炉中的加热温度设为 1550℃ 以外,与实施例 6 ~ 10 及比较例 4 ~ 6 同样得到了贮氢合金粉末。

[0098] ( 参考例 1、2)

[0099] 化学组成按照下述表 2 记载的情况,以规定量称量各个原料锭,加入 La、Al 后,在坩埚中加入 Ni、Y,在减压氩气气氛下使用高频熔融炉加热熔融至 1500℃,进而投入 MgNi<sub>2</sub>、Ca 熔融。熔融后,应用熔体纺丝法进行急冷,以 1000℃ / 秒使合金固化。接着,将得到的合金在氩气气氛下,分别在 970℃ 进行 5 小时热处理后,进行粉碎,得到平均粒径 (D50) 50 μ m 的贮氢合金粉末。

[0100] (2) Y 的浓度分布的测定

[0101] 使贮氢合金锭树脂固定后,用砂纸研磨,清洗。需要说明的是,可以使用粉末或镍氢蓄电池电极组代替锭。以通过上述合金的锭或粒子的大致中心部的截面露出的方式进行研磨,对上述截面进行 Pt-Pd 涂布后,使用 EPMA 装置 ( 岛津制作所制型号 8705),以 0.5×0.5mm 的范围进行 Y 的浓度分析。结果示于下述表 2。偏析相相对于母相的 Y 浓度和 Ni 浓度通过比较强度比来算出。另外,作为 Y 的偏析相的比例,以母相中分布析出的偏析相的面积比率算出。进而, Y 的偏析相的尺寸通过测量母相中分布析出的偏析相的长边和短边的平均值来算出。

[0102] 如下述表 2 所示,能够在将原料锭在 1500℃ 熔融后的物质中确认到 Y 的偏析。这可以推定由于熔融温度低于 Y 的熔点温度,所以均质化不充分,而作为偏析相析出。此外,图 3 表示利用 EPMA 装置拍摄的实施例 6 的贮氢合金锭的切断面的图片,在以圆包围的区域分布有偏析相。

[0103] (3) 开放形镍氢蓄电池的制作

[0104] 向如上述那样得到的贮氢合金粉末 100 质量份中,加入溶解了导电剂 ( 镍粉末 ) 5

质量份、增粘剂（甲基纤维素）的水溶液，进而，加入粘结剂（苯乙烯丁二烯橡胶）1 质量份，将如此得到的糊剂状物质涂布在厚度  $35\ \mu\text{m}$  的穿孔钢板（开口率 50%）的两面，使其干燥后，压制成厚度 0.33mm，得到负极板（500mAh）。

[0105] 另外，正极板使用具有负极容量的 3 倍的容量烧结式氢氧化镍电极。

[0106] 进而，隔着间隔件以正极夹持负极，以对这些电极施加 1N 的力的方式使这些电极固定，注入 7M 氢氧化钾水溶液，组装了开放形电池。

[0107] < 充放电试验 >

[0108] 在  $20^\circ\text{C}$  以 0.1ItA 充电 15 小时、停止 1 小时、以 0.2ItA 放电至相对 Hg/HgO 参比电极为  $-0.6\text{V}$ ，以此为一个循环，反复进行 10 个循环的充放电循环。然后，在  $20^\circ\text{C}$  以 1ItA 充电 45 分钟，停止 15 分钟，以 0.5ItA 放电至相对 Hg/HgO 参比电极为  $-0.6\text{V}$ ，以此为一个循环，反复进行 40 个循环的充放电循环。

[0109] < 电池的解体和比表面积值的测定 >

[0110] 取出充放电试验后的负极，用  $100^\circ\text{C}$  热水洗直至为中性。干燥后，使用比表面积测定装置（Quantachrome 制 Monosorb、BET 法）求出比表面积值。结果示于下述表 2。

[0111] 需要说明的是，表 2 中，“各个 B/A 比的比表面积值的差”表示在 B/A 比几乎相等的贮氢合金间，以不含有 Y 的贮氢合金的比表面积值为基准的情况下的比表面积值的差别，与作为基准的贮氢合金相比，比表面积值小的情况以负值表示，与作为基准的贮氢合金相比，比表面积值大的情况以正值表示。另外，表 2 中，“各个 B/A 比的比表面积值的差”为空栏，表示未测定。

[0112] 【表 2】

[0113]

	La	Ce	Y	Pr	Nd	Ca	Mg	Ni	Co	Mn	Al	B/A	单板试验后的 比表面积的值 (m <sup>2</sup> /g)	各个B/A比的 比表面积值的差	Y的 偏析相	Y偏析相 相对于母相 的Y浓度 (倍)	Y偏析相 相对于母相 的Ni浓度 (倍)	Y偏析相 的比例 (%)	Y偏析相 的尺寸 (μm)
比较例 3	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	4.45	0.2	0.3	0.35	5.3	1.5	-1	无	-	-	-	-
实施例 6	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	4.45	0.2	0.3	0.35	5.3	1	-1.5	有	5倍以上	0.02倍以下	0.8	20
实施例 7	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	4.5	0.2	0.3	0.35	5.35	1.1	-	有	5倍以上	0.02倍以下	0.8	20
实施例 8	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	4.4	0.2	0.3	0.35	5.25	1.1	-	有	5倍以上	0.02倍以下	0.8	20
实施例 9	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	4.25	0.4	0.3	0.35	5.3	1	-1.5	有	5倍以上	0.02倍以下	0.8	20
实施例 10	0.8	0.1	0.1	-	-	-	-	3.85	0.8	0.3	0.35	5.3	0.9	-1.6	有	5倍以上	0.02倍以下	0.8	20
比较例 4	0.8	0.1	-	0.02	0.08	-	-	4.35	0.2	0.3	0.35	5.2	3.2	-	无	-	-	-	-
比较例 5	0.8	0.1	-	0.02	0.08	-	-	4.45	0.2	0.3	0.35	5.3	2.5	-	无	-	-	-	-
比较例 6	0.8	0.1	-	0.02	0.08	-	-	4.12	0.45	0.32	0.3	5.19	1.5	-1.7	无	-	-	-	-
参考例 1	0.71	-	0.13	-	-	-	0.16	3.45	-	-	0.15	3.6	1.6	-0.1	有	6倍以上	0.02倍以下	0.7	15
参考例 2	0.6	-	0.1	-	-	0.1	0.2	3.3	-	-	-	3.3	1.9	-	有	5倍以上	0.02倍以下	0.3	5

[0114] 贮氢合金通过腐蚀在表面生成稀土类的氢氧化物等,形态发生变化。因此认为,可以通过测定比表面积值作为合金腐蚀量的指标,且比表面积值越大,腐蚀量越多。具有Y的

偏析相的合金与不具有偏析相的合金比较可知,比表面积值小。这被认为原因是贮氢合金与碱溶液接触时,偏析的 Y 优先溶出,快速在合金表面形成氢氧化钇的被膜。尤其是 B/A 比从 5.25 至 5.35 时,其效果大。另外可知,Co 量以 Co/A 比计即便少于 0.2 时,通过添加 Y,耐腐蚀性也提高。此外,可推测这样的 Y 的效果,也同样适用于离子半径、原子半径与 Y 相近,且反应级数与 Y 大致相同的重稀土元素 (Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)。

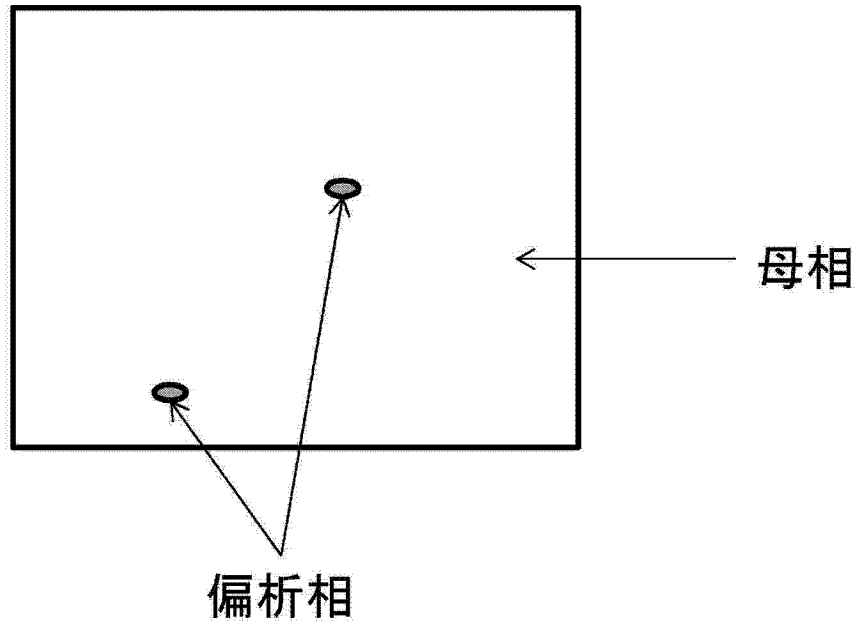


图 1

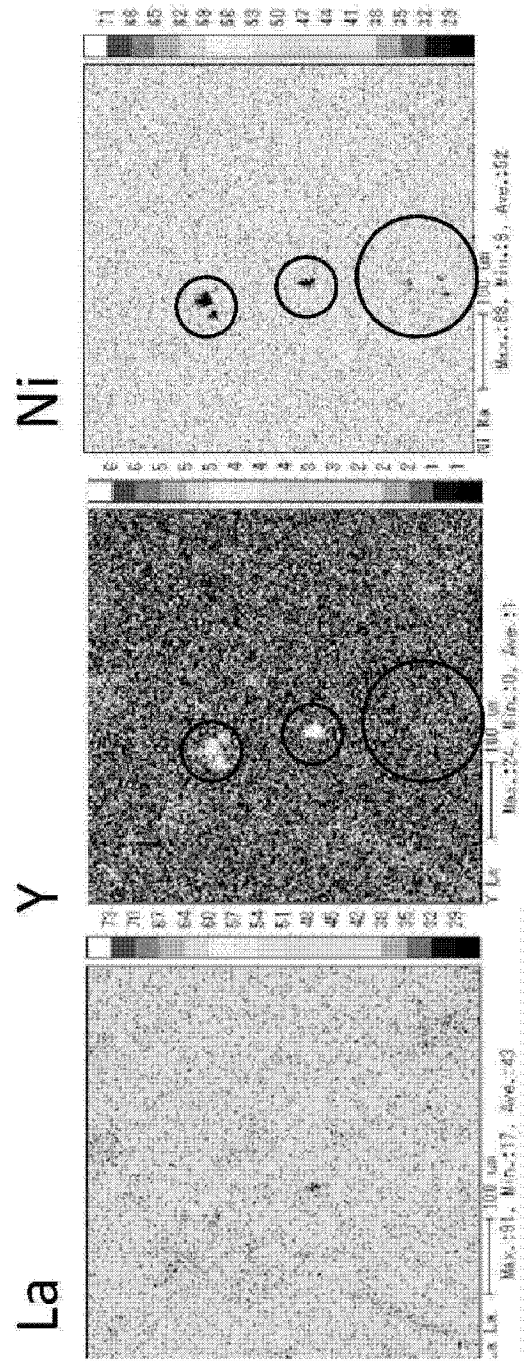


图 2



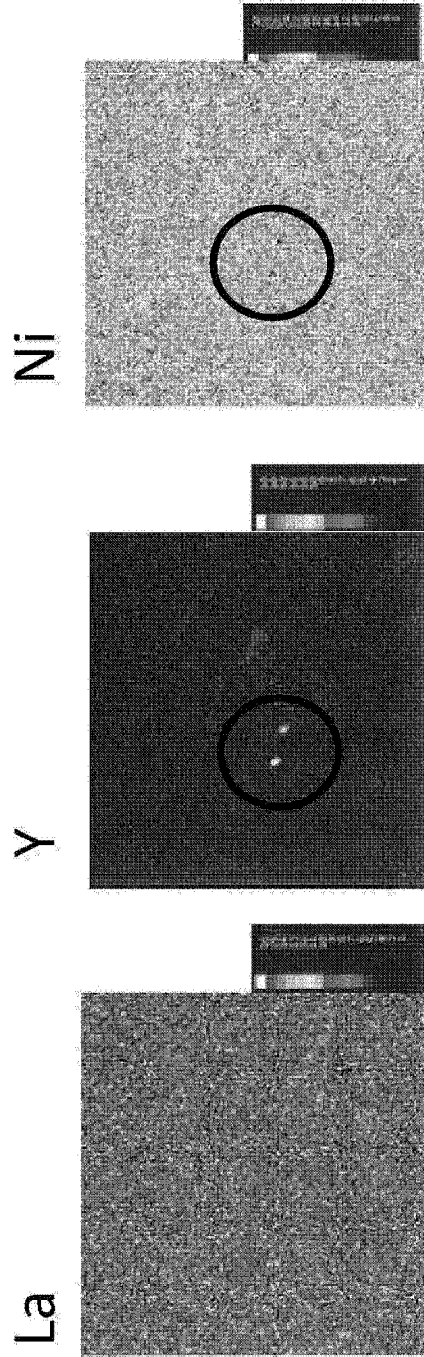


图 3