



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119604635 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 11

(21) 申请号 202380056108.X

(22) 申请日 2023.05.29

(30) 优先权数据

2022-121447 2022.07.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/019839 2023.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024256 JA 2024.02.01

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 易宏总 冈部亚希子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

C22C 19/00 (2006.01)

B22F 1/05 (2022.01)

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图12页

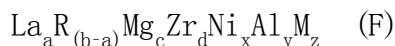
(54) 发明名称

储氢合金和碱性蓄电池

(57) 摘要

所公开的储氢合金的组成由 $La_aR_{(b-a)}Mg_cZr_dNi_xAl_yM_z$ 的式子表示(R为包括Y且不包括La的至少1种稀土元素。 $0.10 \leq a \leq 0.40$ 、 $0.67 \leq b \leq 0.96$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.05$ 、 $b+c+d=1.00$ 。M为选自Co、Mn、Ag和Sn中的至少1种元素。 $3.10 \leq x \leq 3.80$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $3.45 \leq x+y+z \leq 3.85$)。在该合金中,作为结晶相,以特定的比率包含分别具有 Ce_2Ni_7 型结构、 Ce_5Co_{19} 型结构、 Pr_5Co_{19} 型结构和 $CaCu_5$ 型结构的4个相。

1. 一种储氢合金,其组成由以下的式(F)表示,



R为包括Y且不包括La的至少1种稀土元素;满足 $0.10 \leq a \leq 0.40$ 、 $0.67 \leq b \leq 0.96$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.05$ 和 $b+c+d=1.00$ 的式子;M为选自Co、Mn、Ag和Sn中的至少1种元素;满足 $3.10 \leq x \leq 3.80$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 和 $3.45 \leq x+y+z \leq 3.85$,

作为结晶相,包含第1相、第2相、第3相和第4相,所述第1相为选自由具有 Ce_2Ni_7 型结构的相、具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相和具有 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相组成的相组中的1种,所述第2相为选自所述相组中的另一种,所述第3相为选自所述相组中的又一种,所述第4相具有 CaCu_5 型结构,

在所述结晶相中,在将所述第1相的构成比率设为 α 、将所述第2相的构成比率设为 β 、将所述第3相的构成比率设为 γ 、将所述第4相的构成比率设为 δ 时,

满足 $\delta < \alpha$ 、 $\gamma \leq \beta \leq \alpha$ 、 $60 \leq \alpha + \beta \leq 83$ 、 $\alpha/\beta \leq 15.0$ 和 $1 \leq \delta \leq 15$,其中, α 、 β 、 γ 和 δ 的单位为质量%。

2. 根据权利要求1所述的储氢合金,其中,所述式(F)中,满足 $0.01 \leq c < 0.10$ 。

3. 根据权利要求1所述的储氢合金,其中,所述式(F)中,满足 $0.20 < c \leq 0.30$ 。

4. 根据权利要求1所述的储氢合金,其平均粒径处于 $15\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围。

5. 一种碱性蓄电池,其包含正极、负极和碱性电解液,所述负极包含负极活性物质,所述负极活性物质包含权利要求1~4中任一项所述的储氢合金。

6. 根据权利要求5所述的碱性蓄电池,其中,在所述碱性电解液中溶解有氢氧化钾,所述碱性电解液的钾浓度处于 $5.5\text{mol/L} \sim 8.0\text{mol/L}$ 的范围。

7. 根据权利要求5所述的碱性蓄电池,其中,所述储氢合金的质量饱和磁化强度处于 $1.0\text{emu/g} \sim 4.0\text{emu/g}$ 的范围。

储氢合金和碱性蓄电池

技术领域

[0001] 本公开涉及储氢合金和碱性蓄电池。

背景技术

[0002] 镍氢蓄电池等碱性蓄电池被用于各种用途。关于镍氢蓄电池中使用的储氢合金，一直以来提出了各种方案。

[0003] 专利文献1(日本专利第5171114号公报)公开了：“一种碱性蓄电池用储氢合金，其特征在于，是作为碱性蓄电池的负极活性物质使用的碱性蓄电池用储氢合金，上述储氢合金除了La以外还含有包含Y的稀土类元素和选自第4族中的元素R、以及由Co、Mn、Zn中的至少1种以上构成的元素M，其通式表示为 $\text{La}_\alpha\text{R}_{1-\alpha-\beta}\text{Mg}_\beta\text{Ni}_{\gamma-\eta-\varepsilon}\text{Al}_\eta\text{M}_\varepsilon$ ($\alpha, \beta, \gamma, \eta, \varepsilon$ 为 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq \beta \leq 0.2$ 、 $3.7 \leq \gamma \leq 3.9$ 、 $0.1 \leq \eta \leq 0.3$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 0.2$)，且晶体结构中 A_5B_{19} 型结构为40%以上，上述 A_5B_{19} 型结构由 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 结晶相和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 结晶相构成，且包含 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 结晶相作为主体。”。

[0004] 专利文献2(日本特开2008-084649号公报)公开了：“一种碱性蓄电池用储氢合金，其特征在于，是作为碱性蓄电池的负极活性物质使用的碱性蓄电池用储氢合金，上述储氢合金具有至少由 Ce_2Ni_7 型结构和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构构成的混合相。”。

[0005] 专利文献3(日本专利第5512080号公报)公开了：“一种碱性蓄电池，其特征在于，具备正极、包含稀土类-Mg-Ni系储氢合金的负极、隔膜和电解液，

[0006] 上述稀土类-Mg-Ni系储氢合金的主要晶体结构为 Ce_2Ni_7 型结构或其类似的结构，

[0007] 具有由通式： $(\text{A}_\alpha\text{Ln}_{1-\alpha})_{1-\beta}\text{Mg}_\beta\text{Ni}_{\gamma-\delta-\varepsilon}\text{Al}_\delta\text{T}_\varepsilon$ 表示的组成，

[0008] (式中，A表示选自Pr、Nd、Sm和Gd中的至少包含Sm的1种以上的元素，Ln表示选自La、Ce、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sr、Sc、Y、Ti、Zr和Hf中的至少1种元素，T表示选自V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Sn、In、Cu、Si、P和B中的至少1种元素，下标 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ 分别表示满足 $0.4 \leq \alpha$ 、 $0.05 < \beta < 0.15$ 、 $3.0 \leq \gamma \leq 4.2$ 、 $0.15 \leq \delta \leq 0.30$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 0.20$ 的数，A中的Sm量相对于A整体为35%以上)。”。

[0009] 专利文献4(日本专利第6061354号公报)公开了：“一种储氢合金，其特征在于，是具有相互不同的晶体结构的2个以上的结晶相在该晶体结构的c轴方向上层叠而成的储氢合金，含有具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型晶体结构的结晶相(以下，称为“ $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相”)， $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 相、 Ce_2Ni_7 相和 CaCu_5 相的合计含量为70质量%以上， CaCu_5 相为30质量%以下(包括除了 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相以外为0的情况)，其组成由 $\text{La}_h\text{R}_6\text{R}_7\text{Mg}_k\text{R}'_{m1}\text{R}''_{m2}$ 表示，(其中， R_6 为选自包括Y且除La以外的稀土元素中的1种或2种以上的元素， R_7 为选自Zr、Ti、Zn、Sn和V中的1种或2种以上的元素， R' 为选自Ni和Co中的1种或2种元素，并且 R'' 为选自Mn和Al中的1种或2种元素，满足 $11 \leq h \leq 16$ 、 $0 \leq i \leq 6$ 、 $0 \leq j \leq 0.65$ 、 $2 \leq k \leq 5.5$ 、 $0.70 \leq h/(h+i) \leq 0.85$ 、 $72 \leq m1 \leq 77$ 、 $3 \leq m2 \leq 6$ (其中，Mn含量为3mol%以下)、 $m1+m2=m$ 、 $h+i+j+k+m=100$)。”。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

- [0012] 专利文献1:日本专利第5171114号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2008-084649号公报
[0014] 专利文献3:日本专利第5512080号公报
[0015] 专利文献4:日本专利第6061354号公报

发明内容

[0016] 一直以来,为了提高各种特性,对合金组成和结晶相比率进行了大量研究,但-10℃的放电特性的提高是极限,无法提高其以下的极低温、例如-30℃下的放电特性。特别是完全无法使-30℃下的高倍率放电特性和常温下的充放电循环特性这两种特性均良好。

[0017] 由于碱性蓄电池在各种状况下使用,所以要求各种特性。例如,在车辆紧急呼叫系统这样的车载设备等用途中,近年来,要求在极低温下以高倍率放电(例如,-30℃、2It(A)放电)的特性良好的电池。此外,要求除了极低温高倍率放电特性以外充放电循环特性也良好的电池。

[0018] 本公开的一个方面涉及一种储氢合金。该储氢合金的组成由以下的式(F)表示,

[0019] $\text{La}_a\text{R}_{(b-a)}\text{Mg}_c\text{Zr}_d\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{M}_z$ (F)

[0020] (R为包括Y且不包括La的至少1种稀土元素。满足 $0.10 \leq a \leq 0.40$ 、 $0.67 \leq b \leq 0.96$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.05$ 和 $b+c+d=1.00$ 的式子。M为选自Co、Mn、Ag和Sn中的至少1种元素。满足 $3.10 \leq x \leq 3.80$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 和 $3.45 \leq x+y+z \leq 3.85$ 。)

[0021] 作为结晶相,包含第1相、第2相、第3相和第4相,所述第1相为选自由具有 Ce_2Ni_7 型结构的相、具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相和具有 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相组成的相组中的1种,所述第2相为选自上述相组中的另一种,所述第3相为选自上述相组中的又一种,所述第4相具有 CaCu_5 型结构,

[0022] 在上述结晶相中,在将上述第1相的构成比率设为 α (质量%)、将上述第2相的构成比率设为 β (质量%)、将上述第3相的构成比率设为 γ (质量%)、将上述第4相的构成比率设为 δ (质量%)时,

[0023] 满足 $\delta < \alpha$ 、 $\gamma \leq \beta \leq \alpha$ 、 $60 \leq \alpha + \beta \leq 83$ 、 $\alpha/\beta \leq 15.0$ 和 $1 \leq \delta \leq 15$ 。

[0024] 本公开的另一个方面涉及一种碱性蓄电池。该碱性蓄电池包含正极、负极和碱性电解液,所述负极包含负极活性物质,上述负极活性物质包含本公开的一个方面的上述储氢合金。

[0025] 只要能够组合,则可以组合任意地选自所附的请求保护的范围内记载的多个请求保护的技术方案的2个以上请求保护的技术方案所记载的事项。另外,只要能够组合,则实施方式中记载的构成可以任意组合。

[0026] 根据本公开,能够得到极低温高倍率放电特性和常温下的充放电循环特性良好的碱性蓄电池、以及其中使用的储氢合金。

附图说明

[0027] 图1是示意地表示实施方式1的碱性蓄电池的局部分解立体图。

[0028] 图2是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。

[0029] 图3是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。

- [0030] 图4是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0031] 图5是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0032] 图6是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0033] 图7是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0034] 图8是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0035] 图9是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0036] 图10是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0037] 图11是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。
[0038] 图12是表示实施方式1的碱性蓄电池的评价结果的图。

具体实施方式

[0039] 以下,举例说明本公开的实施方式,但本公开并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料,但只要能够实施本公开的发明,则也可以应用其他数值、其他材料。在本说明书中,“数值A~数值B”这样的记载包含数值A和数值B,可以替换为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,在例示了与特定的物性、条件等相关的数值的多个下限和多个上限的情况下,只要下限不成为上限以上,则也可以分别任意地选择所例示的多个下限中的任一个和所例示的多个上限中的任一个来进行组合。

[0040] 如上所述,目前要求极低温高倍率放电特性和充放电循环特性良好的碱性蓄电池。研究的结果是,本申请发明人等新发现了:通过使用具有特定的组成和特定的晶体结构的储氢合金,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性良好的碱性蓄电池。本公开基于该新的见解。本公开提供一种储氢合金,其具有能够使上述2种特性均良好的组成和结晶相的构成比率。

[0041] (储氢合金)

[0042] 以下,有时将本实施方式的储氢合金称为“储氢合金(M)”。储氢合金(M)具有以下(I)组成和(II)结晶相。

[0043] (I)组成

[0044] 储氢合金(M)的组成由以下的式(F)表示。

[0045] $\text{La}_a\text{R}_{(b-a)}\text{Mg}_c\text{Zr}_d\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{M}_z$ (F)

[0046] (R为包括Y且不包括La的至少1种稀土元素。满足 $0.10 \leq a \leq 0.40$ 、 $0.67 \leq b \leq 0.96$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.05$ 和 $b+c+d=1.00$ 的式子。M为选自Co、Mn、Ag和Sn中的至少1种元素。满足 $3.10 \leq x \leq 3.80$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 和 $3.45 \leq x+y+z \leq 3.85$ 。)

[0047] 元素R可以仅由一种元素构成,也可以由多种稀土元素构成。例如,元素R可以为选自Sm、Y、Pr和Nd中的至少1种元素。元素R可以为Sm、Y、Pr和Nd中的任1种元素,也可以为它们中的多种元素。

[0048] 元素M可以为Co、Mn、Ag和Sn中的任1种元素,也可以为它们中的多种元素。

[0049] 储氢合金(M)的例子包括后述的实施例中作为储氢合金(M)的例子而示出的储氢合金(例如,电池A1的负极中使用的储氢合金的粉末a1、以及通过活化而成为粉末a1的粉末a1')。

[0050] 储氢合金的上述粉末(粉末a1和a1')的组成式为 $\text{La}_{0.35}\text{Sm}_{0.47}\text{Mg}_{0.15}\text{Zr}_{0.03}\text{Ni}_{3.36}\text{Al}_0$ 。

₀₉,其结晶相的比率为Ce₅Co₁₉型结晶相38质量%、Ce₂Ni₇型结晶相37质量%、Pr₅Co₁₉型结晶相19质量%、CaCu₅型结晶相6质量%。关于这些组成与结晶相的比率的组合,通过将Zr作为必须元素、将La和Mg的组成比设为上述范围、以及将制作合金时的锭的热处理条件设为规定的条件(例如960°C、10小时)而能够首次实现。粉末a1'和a1以外的其他储氢合金(M)也是同样的。这些见解是以往没有的新的见解。

[0051] 并且,通过使用粉末a1等储氢合金(M),能够实现以往无法实现的效果,即,能够使-30°C这样的极低温下的高倍率放电特性和常温下的充放电循环寿命特性这两者良好。储氢合金的粉末a1的构成和效果是以往没有的见解和效果,是本发明人等首次发现的。实施例所示的储氢合金(例如粉末a1)是储氢合金(M)的1例,关于组成、结晶相的比率,可以是各种组合、模式。这些例子包括本说明书中公开的例子,例如包括以下记载的例子。

[0052] 式(F)中,可以满足 $0.01 \leq c < 0.10$ (例如, $0.02 \leq c \leq 0.09$)。通过满足该式,能够特别提高碱性蓄电池的充放电循环特性。

[0053] 式(F)中,也可以满足 $0.20 < c \leq 0.30$ (例如, $0.21 \leq c \leq 0.30$ 或 $0.21 \leq c \leq 0.28$)。通过满足该式,能够特别提高碱性蓄电池在极低温下的高倍率放电特性。

[0054] 式(F)中,可以满足以下的条件(1),也可以满足条件(2)或(2'),还可以满足条件(3)或(3')。

[0055] (1) 元素R包含Sm或为Sm。

[0056] (2) $z = 0$ 。

[0057] (2') $0 < z \leq 0.05$ (例如 $0.01 \leq z \leq 0.05$)。

[0058] (3) 满足 $0.01 \leq c < 0.10$ (例如, $0.02 \leq c \leq 0.09$)。

[0059] (3') 满足 $0.10 \leq c \leq 0.30$ (例如, $0.20 < c \leq 0.30$ 或 $0.21 \leq c \leq 0.28$)。

[0060] 式(F)中,也可以以以下的任一模式满足上述的条件。

[0061] 模式a:满足条件(1)、(2)、(3)。

[0062] 模式b:满足条件(1)、(2')、(3)。

[0063] 模式c:满足条件(1)、(2')、(3')。

[0064] 模式d:满足条件(1)、(2)、(3')。

[0065] 式(F)中,x可以为3.30以上或3.40以上,也可以为3.70以下或3.50以下。式(F)中,y可以为0.09以上,也可以为0.19以下。

[0066] 储氢合金(M)的组成可以通过变更材料的混合比率来变更。例如,通过变更制作合金的锭时的材料的混合比率,能够变更储氢合金(M)的组成。

[0067] 储氢合金(M)的组成可以通过ICP发光分析法求出。ICP发光分析可以使用JIS K0116中规定的电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析装置来进行。具体而言,首先,对合金试样进行使用酸(硝酸、盐酸等)的前处理来得到试样溶液。接下来,将所得到的试样溶液喷雾到上述分析装置的等离子体火炬中,对特定元素的发光进行测定。根据发光的波长和强度,能够确定试样中所含的元素的种类以及该元素的量。

[0068] (II) 结晶相

[0069] 储氢合金(M)中,作为结晶相,包含分别选自由具有Ce₂Ni₇型结构的相、具有Ce₅Co₁₉型结构的相和具有Pr₅Co₁₉型结构的相组成的相组中的第1相、第2相和第3相(结晶相)、以及具有CaCu₅型结构的第4相(结晶相)。

[0070] 在储氢合金(M)的结晶相中,将第1相的构成比率设为 α (质量%),将第2相的构成比率设为 β (质量%),将第3相的构成比率设为 γ (质量%),将第4相的构成比率设为 δ (质量%)。此时,满足 $\delta < \alpha$ 、 $\gamma \leq \beta \leq \alpha$ 、 $60 \leq \alpha + \beta \leq 83$ 、 $\alpha/\beta \leq 15.0$ 和 $1 \leq \delta \leq 15$ 。

[0071] 在本说明书中,有时将具有 CaCu_5 型结构的相称为“ CaCu_5 型结晶相”,同样地,有时将具有 Ce_2Ni_7 型结构的相、具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相和具有 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相分别称为“ Ce_2Ni_7 型结晶相”、“ $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相”和“ $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相”。需要说明的是,在本说明书中,只要没有特别记载,则结晶相的构成比率是指以质量%表示时的构成比率。

[0072] 第1相是 Ce_2Ni_7 型结晶相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相中构成比率最高的相。第2相是上述3个相中构成比率与第1相相同或比第1相低的相。第3相是上述3个相中构成比率与第2相相同或比第2相低的相。储氢合金(M)的结晶相通常由第1~第3相和 CaCu_5 型结晶相构成。储氢合金(M)的结晶相可以包含这4个相以外的结晶相(第5相)。然而,在结晶相中,通常第5相的构成比率比第3相的构成比率低。

[0073] 构成比率 α 、 β 和 γ 可以满足 $\gamma < \beta \leq \alpha$,也可以满足 $\gamma \leq \beta < \alpha$,还可以满足 $\gamma < \beta < \alpha$ 。 α 可以为29以上、38以上、或50以上,可以为77以下、65以下、55以下、或48以下。 β 可以为5以上、9以上、或20以上,可以为37以下、27以下、或20以下。 γ 可以为4以上、11以上、或17以上,可以为28以下、19以下、或17以下。 δ 可以为1以上、4以上、或9以上,可以为15以下、12以下、或8以下。

[0074] α/β 可以为1.0以上、4.1以上、或7.8以上,可以为15.0以下、10.7下、或7.8以下。

[0075] 构成比率 α 、 β 、 γ 和 δ 可以满足以下的模式。

[0076] 模式A: α 处于70~75的范围, β 处于6~9的范围, γ 处于3~8的范围, δ 处于11~15的范围。

[0077] 模式B: α 处于60~66的范围, β 处于14~20的范围, γ 处于8~12的范围, δ 处于8~13的范围。

[0078] 模式C: α 处于50~60的范围, β 处于17~28的范围, γ 处于6~20的范围, δ 处于1~13的范围。

[0079] 模式D: α 处于33~48的范围, β 处于27~37的范围, γ 处于13~26的范围, δ 处于6~14的范围。

[0080] 第1相、第2相和第3相的晶体结构可以为以下的任一种模式。例如,在满足 $\gamma < \beta < \alpha$ 的情况下,第1相、第2相和第3相的晶体结构可以为以下的任一种模式。

[0081] 模式1:第1相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第2相为 Ce_2Ni_7 型结晶相,第3相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相。

[0082] 模式2:第1相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第2相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第3相为 Ce_2Ni_7 型结晶相。

[0083] 模式3:第1相为 Ce_2Ni_7 型结晶相,第2相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第3相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相。

[0084] 模式4:第1相为 Ce_2Ni_7 型结晶相,第2相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第3相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相。

[0085] 模式5:第1相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第2相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第3相为 Ce_2Ni_7 型结晶相。

[0086] 模式6:第1相为 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相,第2相为 Ce_2Ni_7 型结晶相,第3相为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相。

[0087] 在满足上述模式a~d中的任一个的情况下,也可以进一步满足上述模式A~D中的任一个。在这些组合的模式的任一个中,也可以满足上述模式1~6中的任一个。

[0088] 各结晶相的构成比率可以通过变更储氢合金(M)的组成和/或储氢合金(M)的制作条件来变更。例如,通过变更合金的锭的热处理的条件,能够变更结晶相的构成比率。如果降低该热处理的温度,则观察到容易形成 A_2B_7 型结晶相(Ce_2Ni_7 型结晶相)的趋势。如果提高热处理的温度,则观察到容易形成 A_5B_{19} 型结晶相($\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相)的趋势。如果减少热处理的时间,则观察到容易形成 A_5B_{19} 型结晶相的 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相的趋势。如果增加热处理的时间,则观察到容易形成 A_5B_{19} 型结晶相的 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相的趋势。

[0089] 构成储氢合金(M)的结晶相的构成比率通过对粉碎的合金粉末进行X射线衍射测定,利用Rietveld法对所得到的X射线衍射图案进行解析来确定。具体的条件在实施例中进行说明。

[0090] 储氢合金(M)的质量饱和磁化强度可以处于 $1.0 \sim 4.0 \text{emu/g}$ 的范围。通过使质量饱和磁化强度为该范围,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性特别高的碱性蓄电池。质量饱和磁化强度可以处于 $1.0 \sim 2.0 \text{emu/g}$ 的范围,也可以处于 $2.0 \sim 4.0 \text{emu/g}$ 的范围。通过使质量饱和磁化强度为 4.0emu/g 以下,能够提高碱性蓄电池的充放电循环特性。通过使质量饱和磁化强度为 1.0emu/g 以上,能够提高碱性蓄电池的极低温高倍率放电特性。

[0091] 储氢合金(M)的质量饱和磁化强度根据位于储氢合金表面的镍簇的量而变化。合金粒子的表面的镍簇可以通过在碱水溶液中搅拌合金的工序而变高。另外,通过进行电池的初始活化,能够提高质量饱和磁化强度。

[0092] 质量饱和磁化强度使用试样振动型磁力计(VSM)(东英工业株式会社制的小型全自动振动试样型磁力计VSM-C7-10A)进行测定。具体而言,质量饱和磁化强度的值是将储氢合金粉末 0.2g 填充到磁力计的样品架中,施加 10kOe 的磁场进行测定而得的值。

[0093] 储氢合金(M)以粉末(粒子)的状态作为负极活性物质使用。储氢合金(M)的平均粒径可以处于 $15 \sim 30\mu\text{m}$ 的范围。通过使平均粒径为该范围,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性特别高的碱性蓄电池。通过使平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下,能够提高碱性蓄电池的极低温高倍率放电特性。通过使平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 以上,能够提高碱性蓄电池的充放电循环特性。在本说明书中,平均粒径是在体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径(D50)。中值粒径使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置求出。储氢合金(M)的平均粒径可以通过改变合金的粉碎条件来进行调整。

[0094] (储氢合金(M)的制造方法的一个例子)

[0095] 以下,对储氢合金(M)的制造方法的一个例子进行说明。需要说明的是,储氢合金(M)也可以通过以下说明的方法以外的方法进行制造。

[0096] 该一个例子的制造方法包括制造式(F)所示的合金的锭的工序(i)和对该锭进行热处理的工序(ii)。该制造方法可以在工序(ii)之后进一步包括将锭粉碎从而得到合金粉末(合金粒子)的工序(iii)。该制造方法也可以在工序(iii)之后进一步包括使合金粉末活化的工序(iv)。该制造方法可以在上述工序中的任一工序之后进一步包括对合金或合金粉末进行清洗的工序。以下对各个工序进行说明。

[0097] (工序(i))

[0098] 工序(i)是使构成合金的金属合金化从而制造具有式(F)所示的组成的合金的锭的工序。作为成为材料的金属,可以使用单质金属,也可以使用合金。合金化的方法没有限定,可以利用公知的合金化方法。作为合金化方法,可以使用等离子体电弧熔融法、高频熔融法和急冷凝固法等。这些方法可以单独使用,也可以组合多种方法。例如,可以组合急冷凝固法和高频熔融法。

[0099] 在工序(i)中,通过上述方法等将合金的材料(各构成元素的单质金属)的混合物合金化。例如,可以通过加热使混合物熔融从而将构成元素合金化。在工序(i)中,在混合合金的材料时,调整各金属的混合比,使得储氢合金(M)成为所期望的组成。需要说明的是,合金的材料的一部分可以使用构成元素的合金。

[0100] 将材料的混合物熔融而得到熔融状态的合金,使其固化从而得到锭。合金的固化可以通过将熔融状态的合金冷却来进行。例如,合金的固化可以通过将熔融状态的合金供给到铸模等容器并在容器内进行冷却来进行。从提高合金中的构成元素的分散性的观点出发,可以适当调整熔融状态的合金的供给速度等。另外,也可以适当调整熔融状态的合金的冷却速度。

[0101] (工序(ii))

[0102] 工序(ii)是对工序(i)中得到的锭进行热处理的工序。通过该热处理,能够使结晶相的构成比率变化。另外,通过热处理,容易调整储氢合金中的构成元素的分散性,并且储氢合金容易活化。热处理例如可以在非活性气体(例如氩气)的气氛下以800~1100℃的范围的温度进行7~13小时的范围的时间。优选的一个例子的热处理是在非活性气体(例如氩气)的气氛下,在900~980℃的范围(例如900~960℃的范围)的温度下进行9~12小时的范围的时间。根据该条件,容易实现上述结晶相的构成比率。热处理的温度可以处于900~980℃、910~980℃、920~980℃、940~980℃、950~980℃、960~980℃的范围。在这些范围的任一范围中,只要下限不为上限以上,则也可以将上限设为980℃、960℃或950℃。另外,在这些温度范围内进行的热处理的时间可以处于7~13小时(例如9~12小时)的范围。由此,能够得到储氢合金(M)的锭。

[0103] (工序(iii))

[0104] 工序(iii)是将经过工序(ii)的合金(锭)粉碎从而得到合金粉末(合金粒子)的工序。合金的粉碎方法没有限定,可以使用公知的粉碎方法。合金的粉碎可以通过湿式粉碎或干式粉碎等来进行,也可以将它们组合。粉碎可以使用球磨机等。在湿式粉碎中,在粉碎时使用液体介质(水等)。需要说明的是,所得到的粒子可以根据需要进行分级。通过变更粉碎的条件,能够变更合金粒子的平均粒径。这样,能够得到储氢合金(M)的粉末。该粉末可以进一步活化之后作为负极活性物质使用。

[0105] (工序(iv))

[0106] 工序(iv)是使工序(iii)中得到的合金粉末(合金粒子)活化的工序。活化可以通过使合金粉末与碱水溶液接触来进行。使合金粉末与碱水溶液接触的方法没有特别限定。例如,可以在碱水溶液中浸渍合金粉末,也可以在碱水溶液中添加合金粉末并进行搅拌。活化根据需要可以在加热下进行。需要说明的是,也可以不使用碱水溶液而使用酸性水溶液进行活化。也可以在使用碱水溶液后使用酸性水溶液进行活化。

[0107] 作为碱水溶液,例如可以使用包含碱金属氢氧化物(氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等)等作为碱的水溶液。作为碱金属氢氧化物,优选使用氢氧化钠和/或氢氧化钾。从活化的效率等观点出发,碱水溶液中的碱的浓度可以处于5~50质量%的范围(例如10~45质量%的范围)。

[0108] 可以对利用碱水溶液进行活化处理后的合金粉末进行水洗。通常将活化处理后的合金粉末脱水。为了降低残留在合金粉末的表面的杂质,水洗优选进行到在清洗中用过的水的pH成为9以下。活化后(或活化和清洗后)的合金粉末也可以用作储氢合金(M)的粉末。

[0109] 由此,能够得到储氢合金(M)的粉末。所得到的合金粉末可以作为镍氢蓄电池的负极活性物质使用。如后所述,通过使用储氢合金(M)作为负极活性物质,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性良好的碱性蓄电池(镍氢蓄电池)。

[0110] (碱性蓄电池)

[0111] 以下,有时将本实施方式的碱性蓄电池称为“碱性蓄电池(A)”。碱性蓄电池(A)包含正极、含有负极活性物质的负极和碱性电解液。负极活性物质包含上述储氢合金(M)。关于储氢合金(M),如上所述,因此省略重复的说明。

[0112] 碱性蓄电池(A)例如为包含氢氧化镍作为正极活性物质的镍氢蓄电池。因此,在本说明书中,可以将碱性蓄电池(A)替换为“镍氢蓄电池(A)”。如实施例所示,碱性蓄电池(A)具有良好的极低温高倍率放电特性和良好的充放电循环特性。这样的碱性蓄电池(A)可优选用于在极低温下进行高倍率放电的用途等。例如,碱性蓄电池(A)可优选用作车载用的电池。

[0113] 在碱性蓄电池(A)中,优选在碱性电解液中溶解有氢氧化钾(KOH)。通过溶解有氢氧化钾,能够得到电导率高的水溶液。碱性电解液的钾浓度(更详细而言为钾离子的浓度)可以处于5.5~8.0mol/L的范围。通过设为该范围,能够特别提高极低温高倍率放电特性和充放电循环特性。通过使碱性电解液的钾浓度为8.0mol/L以下,能够提高充放电循环特性。通过使钾浓度为5.5mol/L以上,能够提高极低温高倍率放电特性。

[0114] (碱性蓄电池(A)的制造方法)

[0115] 除了使用储氢合金(M)以外,碱性蓄电池(A)的制造方法没有特别限定,可以使用公知的制造方法。在一个例子的制造方法中,首先,由正极、负极和隔膜形成电极组。接下来,将电极组和电解液收纳于外装体。这样,能够制造碱性蓄电池。

[0116] 以下,对碱性蓄电池(A)的构成和构成要素的例子进行说明。然而,碱性蓄电池(A)的构成和构成要素不限于以下所示的例子。储氢合金(M)以外的构成要素也可以应用于碱性蓄电池(例如镍氢蓄电池)的公知的构成要素。

[0117] 碱性蓄电池(A)的一个例子包含外装体和收纳于外装体的电极组和碱性电解液。电极组的形态没有限定,可以为卷绕体,也可以为卷绕体以外的形态(例如层叠体)。卷绕体的电极组通过卷绕正极、负极和隔膜以使得隔膜配置在正极与负极之间而形成。层叠体的电极组通过层叠正极、负极和隔膜以使得隔膜配置在正极与负极之间而形成。碱性蓄电池(A)的形状没有限定,可以为圆筒形、方形或纽扣形(包括硬币形)等。

[0118] (正极)

[0119] 正极没有特别限定,可以使用公知的镍氢蓄电池中使用的正极。正极包含含有正极活性物质的正极合剂。正极可以包含正极集电体和被正极集电体支撑的正极合剂(正极

合剂层)。正极可以为糊式正极。

[0120] 正极集电体没有特别限定,可以使用公知的正极集电体。正极集电体的例子包括由金属(镍或镍合金等)形成的多孔性的集电体。具体而言,正极集电体的例子包括镍发泡体和烧结镍板等。

[0121] 正极合剂包含镍化合物(正极活性物质)的粒子,也可以根据需要包含其他成分(导电材料、粘结剂、增稠剂等)。镍化合物的粒子可以使用碱性蓄电池中使用的公知的镍化合物(例如氢氧化镍)的粒子。正极合剂中的氢氧化镍的一部分也可以变化为羟基氧化镍。

[0122] 镍化合物的粒子可以包含氢氧化镍和羟基氧化镍以外的微量成分。镍化合物的粒子的表面可以被其他化合物被覆。用于这种被覆的化合物的例子包括金属氢氧化物等。具体而言,用于被覆的化合物的例子包括氢氧化钴、 γ -羟基氧化钴、 β -羟基氧化钴等。

[0123] 导电材料没有特别限定,可以使用公知的导电材料。导电材料的例子包括金属纤维等导电性纤维;镍粉、钴粉等金属粒子等。这些导电材料可以单独使用一种或组合使用两种以上。作为导电材料,可以使用导电性的钴化合物(氢氧化钴、 γ 型的羟基氧化钴等)。

[0124] 相对于活性物质100质量份,导电材料的量可以处于0.01~20质量份的范围(例如,0.1~10质量份的范围)。

[0125] 导电材料可以添加到正极糊剂中,与其他成分一起混合使用。另外,也可以用导电材料预先涂覆活性物质粒子的表面。对利用导电材料的涂覆的方法没有限定,可以使用公知的方法。例如,涂覆可以通过在活性物质粒子的表面涂敷导电材料来进行。或者,涂覆可以通过使包含导电材料的分散液附着于活性物质粒子的表面并使其干燥来进行。或者,涂覆可以通过机械化学法等进行。

[0126] 粘结剂没有特别限定,可以使用碱性蓄电池中使用的公知的粘结剂。粘结剂的例子包括苯乙烯-丁二烯共聚橡胶等橡胶状材料;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚偏二氟乙烯等氟树脂;乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物等丙烯酸系树脂及其Na离子交联体等。这些粘结剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。相对于正极活性物质100质量份,粘结剂的量可以为7质量份以下,也可以处于0.01~5质量份的范围。

[0127] 增稠剂的例子包括羧甲基纤维素及其改性体(包括Na盐、铵盐等盐)、甲基纤维素等纤维素衍生物;聚乙烯醇等具有乙酸乙烯酯单元的聚合物的皂化物;聚环氧乙烷等聚环氧乙烷等。这些增稠剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。相对于正极活性物质100质量份,增稠剂的量可以为5质量份以下,也可以处于0.01~3质量的范围。

[0128] 正极可以通过使包含正极活性物质的正极合剂附着于正极集电体而形成。在制造正极时,正极合剂通常以包含分散介质的糊剂的形态使用。在正极的制造方法的一个例子中,首先,制备包含正极活性物质的正极糊剂。接下来,将正极糊剂涂布或填充于正极集电体后,进行干燥和压延。由此,能够制造包含正极集电体和被正极集电体支撑的正极合剂层的正极。

[0129] (负极)

[0130] 负极除了包含储氢合金(M)作为负极活性物质以外,没有特别限定。负极活性物质以外的构成要素可以使用公知的镍氢蓄电池中使用的负极的构成要素。在1个观点中,本公开提供一种包含储氢合金(M)作为负极活性物质的负极。该负极可用作碱性蓄电池(具体而言为镍氢蓄电池)的负极。

[0131] 负极可以包含负极集电体和被负极集电体支撑的负极合剂层。负极集电体没有限定,可以使用公知的负极集电体。负极集电体的例子包括多孔性或无孔的金属(不锈钢、镍、镍合金等)的片材。

[0132] 负极可以通过使包含负极活性物质的负极合剂附着于负极集电体来形成。在制造负极时,负极合剂通常以包含分散介质的糊剂的形态使用。在负极的制造方法的一个例子中,首先,制备包含储氢合金(M)的粉末的负极糊剂。接下来,将负极糊剂涂布或填充于负极集电体后,进行干燥和压延。这样,能够制造包含负极集电体和被负极集电体支撑的负极合剂层的负极。

[0133] 负极合剂可以根据需要包含负极活性物质以外的成分(导电剂、粘结剂、增稠剂等)。分散介质、导电材料、粘结剂和增稠剂可以使用与对于正极例示的物质相同的物质。相对于负极活性物质100质量份,导电材料、粘结剂和增稠剂的量可以处于作为相对于正极活性物质100质量份的量而例示的范围。

[0134] (碱性电解液)

[0135] 作为碱性电解液,可以使用包含碱性溶质的水溶液。溶质的例子包括碱金属氢氧化物,具体而言,包括氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠等。溶质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0136] 碱性电解液中所含的溶质(具体而言,碱金属氢氧化物)的浓度可以处于2.5~13mol/L的范围(例如3~12mol/L)的范围。碱性电解液的比重可以处于1.1~1.6的范围(例如1.2~1.5的范围)。

[0137] 如上所述,碱性电解液优选包含氢氧化钾。碱性电解液可以包含氢氧化钾和其他碱金属氢氧化物(氢氧化锂和/或氢氧化钠)。碱性电解液可以仅包含氢氧化钾作为溶质,也可以包含氢氧化钾和氢氧化钠。

[0138] (隔膜)

[0139] 隔膜没有特别限定,可以使用碱性蓄电池(例如镍氢蓄电池)中使用的公知的隔膜。隔膜的形态的例子包括微多孔膜、无纺布和机织布等。隔膜可以由具有绝缘性的材料形成。隔膜的材料例子包括聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;氟树脂;聚酰胺树脂等。

[0140] (其他)

[0141] 上述以外的构成要素(外装体、引线等)没有特别限定,可以使用碱性蓄电池(例如镍氢蓄电池)中使用的公知的构成要素。在碱性蓄电池(A)为圆筒形的电池的情况下,一个例子的外装体包含有底圆筒形的电池壳体、以及将电池壳体封口的封口体和衬垫。

[0142] 以下,参照附图对本实施方式的一个例子进行具体说明。以下说明的一个例子的实施方式的构成要素可以应用上述构成要素。另外,以下说明的一个例子的实施方式的构成要素可以基于上述的记载进行变更。另外,可以将以下说明的事项应用于上述实施方式。另外,在以下说明的一个例子的实施方式中,也可以省略本公开的碱性蓄电池中并非必须的构成要素。

[0143] (实施方式1)

[0144] 将实施方式1的碱性蓄电池10示于图1。碱性蓄电池10为镍氢蓄电池。

[0145] 图1是示意地表示碱性蓄电池10的结构的部分解立体图。碱性蓄电池10包含电池壳体4和收纳于电池壳体4内的电极组和碱性电解液11。电池壳体4为有底圆筒形的壳体。

电极组通过将负极1、正极2和隔膜3卷绕以使得隔膜3配置在负极1与正极2之间而形成。电池壳体4的开口部通过封口体7和绝缘衬垫8进行了封口。封口体7包含正极端子5和安全阀6。正极2与封口体7经由正极集电板9电连接。电池壳体4与负极1电连接,作为负极端子发挥功能。

[0146] 负极1包含负极集电体和配置在负极集电体上的负极合剂层。负极合剂层包含储氢合金(M)的粉末作为负极活性物质。

[0147] (附记)

[0148] 通过以上的实施方式的记载,公开了下述的技术。

[0149] (技术1) 一种储氢合金,其组成由以下的式(F)表示,

[0150] $\text{La}_a\text{R}_{(b-a)}\text{Mg}_c\text{Zr}_d\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{M}_z$ (F)

[0151] (R为包括Y且不包括La的至少1种稀土元素。满足 $0.10 \leq a \leq 0.40$ 、 $0.67 \leq b \leq 0.96$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.05$ 和 $b+c+d=1.00$ 的式子。M为选自Co、Mn、Ag和Sn中的至少1种元素。满足 $3.10 \leq x \leq 3.80$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 和 $3.45 \leq x+y+z \leq 3.85$ 。)

[0152] 作为结晶相,包含第1相、第2相、第3相和第4相,所述第1相为选自由具有 Ce_2Ni_7 型结构的相、具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相和具有 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构的相组成的相组中的1种,所述第2相为选自该相组中的另一种,所述第3相为选自该相组中的又一种,所述第4相具有 CaCu_5 型结构,在上述结晶相中,在将上述第1相的构成比率设为 α (质量%)、将上述第2相的构成比率设为 β (质量%)、将上述第3相的构成比率设为 γ (质量%)、将上述第4相的构成比率设为 δ (质量%)时,

[0153] 满足 $\delta < \alpha$ 、 $\gamma \leq \beta \leq \alpha$ 、 $60 \leq \alpha + \beta \leq 83$ 、 $\alpha/\beta \leq 15.0$ 和 $1 \leq \delta \leq 15$ 。

[0154] (技术2)

[0155] 根据技术1中记载的储氢合金,其中,上述式(F)中,满足 $0.01 \leq c < 0.10$ 。

[0156] (技术3)

[0157] 根据技术1中记载的储氢合金,其中,上述式(F)中,满足 $0.20 < c \leq 0.30$ 。

[0158] (技术4)

[0159] 根据技术1~3中任一项记载的储氢合金,其平均粒径处于 $15 \sim 30\mu\text{m}$ 的范围。

[0160] (技术5)

[0161] 一种碱性蓄电池,其包含正极、负极和碱性电解液,所述负极包含负极活性物质,上述负极活性物质包含技术1~4中任一项记载的储氢合金。

[0162] (技术6)

[0163] 根据技术5中记载的碱性蓄电池,其中,在上述碱性电解液中溶解有氢氧化钾,

[0164] 上述碱性电解液的钾浓度处于 $5.5 \sim 8.0\text{mol/L}$ 的范围。

[0165] (技术7)

[0166] 根据技术5或6中记载的碱性蓄电池,其中,上述储氢合金的质量饱和磁化强度处于 $1.0 \sim 4.0\text{emu/g}$ 的范围。

[0167] <实施例>

[0168] 以下,通过实施例更详细地说明本公开。在以下的实施例中,制作多个镍氢蓄电池并进行评价。图2至图12是表示实施方式1所涉及的这些蓄电池的评价结果的图。

[0169] (实验例1)

[0170] 在实验例1中,改变储氢合金(负极活性物质)而制作了多种镍氢蓄电池。具体而言,按照以下的步骤制作了具有与图1所示的结构类似的结构镍氢蓄电池(电池A1)。

[0171] (电池A1的制作)

[0172] (1) 储氢合金的制作

[0173] 按照以下的步骤制造了作为电池A1的负极活性物质使用的储氢合金。

[0174] (1-a) 合金锭的制作

[0175] 将成为合金的原料的金属(La、Sm、Mg、Zr、Ni和Al的各单体)混合以使得式(F)中的a~d和x~z成为图2所示的值从而得到混合物,将该混合物在高频熔化炉中熔炼后进行冷却,由此得到了储氢合金的锭。

[0176] (1-b) 锭的热处理和粉碎

[0177] 将所得到的锭在氩气氛下以960℃进行10小时热处理。将热处理后的锭粉碎成粗粒子。使用湿式球磨机将所得到的粗粒子在水的存在下粉碎而制成粉末,得到了湿润状态的粉末。将该粉末用网眼直径为75μm的筛进行筛分。由此,得到了平均粒径为21.2μm的储氢合金粉末(粉末a1')。

[0178] (1-c) 储氢合金的组成分析和结晶相的结构解析

[0179] 通过以下的方法进行粉末a1'的组成和结晶相的结构解析。如上所述,储氢合金的组成通过ICP发光分析法得到。另外,储氢合金的结晶相的构成比率通过进行X射线衍射测定,利用Rietveld法对所得到的X射线衍射图案进行解析而得到。具体而言,将所得到的储氢合金用研钵粉碎后,使用粉末X射线衍射装置(Bruker AXS公司制,D8Advance)对粉碎后的合金进行测定。测定条件设为发散狭缝0.5deg.、散射狭缝None、受光狭缝0.1mm、X射线源Cu-Kα射线、管电压40kV、管电流40mA。需要说明的是,衍射角为 $2\theta=10.0\sim 90.0^\circ$ 的范围,计数时间为3秒,扫描步长为 0.020° 。基于所得到的X射线衍射的结果,通过Rietveld法(使用PANalytical制High Score Plus Ver. 4.8)进行结构解析。通过该结构解析,得到了构成储氢合金的结晶相的构成比率。

[0180] 通过以上工序得到的储氢合金的粉末的组成由组成比为图2所示的组成比的式(F)表示,结晶相的构成比率由图3表示。即,粉末a1'为储氢合金(M)的粉末。

[0181] (1-d) 粉末的活化和清洗

[0182] 将上述(1-b)中得到的粉末与碱水溶液(温度:100℃)混合,继续搅拌50分钟,由此使合金粉末活化。碱水溶液使用氢氧化钾的浓度为40质量%的碱水溶液。接下来,回收活化的合金粉末,用温水清洗,脱水。清洗进行至使用后的温水的pH成为9以下。其结果是,得到了杂质被除去的状态的合金粉末。由此,得到了电池A1的负极活性物质中使用的储氢合金(储氢合金(M))的粉末a1。

[0183] (1-e) 储氢合金粉末的平均粒径的测定

[0184] 使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置对所得到的粉末a1的平均粒径(D50)进行了测定。

[0185] (2) 负极的制作

[0186] 首先,按照以下的步骤制作储氢合金。将100质量份的储氢合金的粉末a1、0.2质量份的羧甲基纤维素(增稠剂)、0.2质量份的科琴黑(导电材料)和0.5质量份的苯乙烯丁二烯橡胶(粘结剂)混合,得到了混合物。向所得到的混合物中添加水并进一步混合,由此制备了

负极糊剂。

[0187] 接下来,将负极糊剂涂布于负极集电体的两面而形成涂膜。负极集电体使用实施了镀镍的铁制的冲孔金属。将所得到的涂膜干燥后,与负极集电体一起进行压制,由此形成了负极合剂层。负极合剂层以在负极整体中厚度实质上相同的方式形成。接下来,将由负极集电体和负极合剂层构成的片材切割成规定的尺寸,由此得到了负极。

[0188] (3) 正极的制作

[0189] 首先,通过将氢氧化镍的粒子与规定量的水混合来制备正极糊剂。接下来,将正极糊剂填充到发泡镍多孔体(正极集电体)的片材中,并使其干燥。将所得到的片材沿厚度方向压缩后,切割成规定的尺寸,由此制作了正极。

[0190] (4) 碱性蓄电池的制作

[0191] 通过将制作的正极和负极与隔膜进行卷绕来制作卷绕体(电极组)。隔膜使用经磺化处理的聚丙烯制的无纺布。

[0192] 接下来,将卷绕体和碱性电解液收纳于电池壳体。碱性电解液使用氢氧化碱金属的浓度为 7.5mol/L 的电解液。就氢氧化碱金属而言,将 KOH 、 NaOH 和 LiOH 以 $\text{KOH}:\text{NaOH}:\text{LiOH}=7.0:0.2:0.3$ (摩尔比)进行混合来使用。碱性电解液中的钾浓度设为 7.0mol/L 。碱性电解液以每 1Ah 正极容量成为 2.1cc 的方式注入到电池壳体内。

[0193] 接下来,利用衬垫和封口体将电池壳体的开口部封口。此时,将发泡镍多孔体(正极集电体)与封口体(正极端子)经由连接构件电连接。另外,将负极与电池壳体(负极端子)经由连接构件电连接。由此,制作了碱性蓄电池(电池A1)。

[0194] (其他电池)

[0195] 除了储氢合金的粉末(负极活性物质)不同以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了图2所示的多个碱性蓄电池。关于储氢合金的粉末,除了以式(F)中的 $a \sim d$ 和 $x \sim y$ 成为图2所示的值的方式来制作锭以外,通过与粉末a1的制作方法相同的方法和条件进行制作。关于储氢合金的粉末,在活化前的阶段与粉末a1'同样地进行了评价。

[0196] 使用所制作的合金粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的负极的制作相同的方法来制作负极。然后,使用该负极,通过与电池A1的制作方法相同的方法制作了其他电池(镍氢蓄电池)。

[0197] 如上所述,制作了理论容量为 1200mAh 的多个AA尺寸的碱性蓄电池(镍氢蓄电池)。所制作的电池在 50°C 的气氛中各进行10次充电和放电从而活化后,进行以下的评价。

[0198] (1) 低温下的高倍率放电试验(-10°C 、 $2I_t$ (A))

[0199] 低温下的高倍率放电试验按照以下的步骤进行。首先,将电池在 20°C 的气氛中以 $0.5I_t$ (A)的电流值充电2小时24分钟(充电控制: $-dV=5\text{mV}$)。接下来,将电池在 -10°C 的气氛中放置3小时。接下来,在 -10°C 的气氛中,将电池以 $2I_t$ (A)的电流值放电至电池电压成为 0.8V 。将此时的放电时间作为低温放电特性(分钟)。低温下的高倍率放电的放电时间越长,则表示低温下的高倍率放电特性越优异。在此, I_t (A) $=1200\text{mA}$ (理论容量/h)。

[0200] (2) 极低温下的高倍率放电试验(-30°C 、 $2I_t$ (A))

[0201] 极低温下的高倍率放电试验按照以下的步骤进行。首先,将电池在 20°C 的气氛中以 $0.5I_t$ (A)的电流值充电2小时24分钟(充电控制: $-dV=5\text{mV}$)。接下来,将电池在 -30°C 的气氛中放置3小时。接下来,在 -30°C 的气氛中,将电池以 $2I_t$ (A)的电流值放电至电池电压成为

0.8V。将此时的放电时间作为极低温放电特性(分钟)。极低温下的高倍率放电的放电时间越长,则表示极低温下的高倍率放电特性越优异。

[0202] (3) 常温下的充放电循环试验

[0203] 常温(20℃)下的充放电循环试验按照以下的步骤进行。首先,反复进行将以下的充电工序、休止工序和放电工序作为1个循环的充放电循环。

[0204] 充电工序:将电池在20℃的气氛中以1It(A)的电流值充电1小时12分钟(充电控制: $-dV=5\text{mV}$)。

[0205] 休止工序:将电池在20℃的气氛中放置30分钟。

[0206] 放电工序:在20℃的气氛中,将电池以1It(A)的电流值放电至电池电压成为1.0V。然后,测定该放电工序中的放电容量。

[0207] 将充放电循环试验的初始的放电容量设为100%,将能够维持60%以上的放电容量的循环数设为循环数N。充放电循环试验的循环数N越多,则表示充放电循环特性越优异。

[0208] 将各电池的负极中使用的储氢合金的制作条件的一部分和评价结果、以及电池的评价结果示于图2~图5。在图4和图5中也示出电池A1的结果。在以下的表中,有时将 CaCu_5 型结晶相、 Ce_2Ni_7 型结晶相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结晶相分别表示为 CaCu_5 、 Ce_2Ni_7 、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 。在以下的表中,(b-a)的列的值表示式(F)中的Sm、Y、Pr和Nd的组成比。例如,电池A7中使用的储氢合金的组成由 $\text{La}_{0.08}\text{Sm}_{0.55}\text{Pr}_{0.10}\text{Mg}_{0.24}\text{Zr}_{0.03}\text{Ni}_{3.43}\text{Al}_{0.19}$ 的式表示。同样地,z的列的值表示式(F)中的Co、Mn、Ag和Sn的组成比。

[0209] 在以下的表中,低温放电特性和极低温放电特性分别优选为10分钟以上,循环数N(充放电循环特性)优选为1000次循环以上。需要说明的是,极低温放电特性为“0分钟”是指无法进行极低温下的放电(后述的表中也是同样的)。

[0210] 电池A1~A25是使用了储氢合金(M)的碱性蓄电池(A)。电池R1~R19是比较例的电池。如图3和图5所示,碱性蓄电池(A)的极低温高倍率放电特性和充放电循环特性均优异。

[0211] (实验例2)

[0212] 在实验例2中,除了改变一部分条件以外,通过与实验例1的储氢合金的粉末a1的制作相同的方法和条件制作了多种储氢合金的粉末。具体而言,使合金的锭的热处理的条件如图6所示那样变化。在实验例2中,锭的热处理与粉末a1的制作同样地在氩气氛下进行,使热处理的温度和/或热处理的时间如图6所示那样变化。储氢合金的组成与电池A20中使用的储氢合金的组成相同。关于储氢合金的粉末,在活化前的阶段与实验例1同样地进行了评价。

[0213] 使用所得到的储氢合金的粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了多个电池(镍氢蓄电池)。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0214] 将储氢合金的制作条件的一部分和评价结果、以及电池的评价结果示于图6和图7。需要说明的是,在图6和图7中也示出电池A20的结果。

[0215] 电池A20和A20a~A20f是使用了储氢合金(M)的碱性蓄电池(A)。电池R20~R24是比较例的电池。如图7所示,碱性蓄电池(A)的极低温高倍率放电特性和充放电循环特性均优异。

[0216] (实验例3)

[0217] 在实验例3中,通过以下的方法制作了多个电池(镍氢蓄电池)。

[0218] (电池B1~B4)

[0219] 除了如图8所示那样改变储氢合金粉末的质量饱和磁化强度以外,通过与实验例1的储氢合金的粉末a1的制作相同的方法和条件制作了多种储氢合金的粉末。储氢合金粉末的质量饱和磁化强度通过在用碱水溶液对合金粉末进行处理后,投入酸性水溶液进行搅拌的处理而改变。此时,通过改变搅拌时间,从而如图8所示那样使合金粉末的磁化率变化。合金粉末的组成与粉末a1的组成相同。另外,即使改变质量饱和磁化强度,结晶相的构成比率也与粉末a1大致相同。

[0220] 通过上述方法对所得到的储氢合金的粉末的平均粒径(D50)进行测定。另外,所得到的储氢合金的粉末的质量饱和磁化强度通过上述方法进行测定。

[0221] 使用所得到的储氢合金的粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了电池B1~B4(镍氢蓄电池)。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0222] (电池C1~C4)

[0223] 除了改变储氢合金粉末的平均粒径以外,通过与实验例1的储氢合金的粉末a1的制作相同的方法和条件制作了多种储氢合金的粉末。储氢合金粉末的平均粒径通过改变粉碎工序的条件而改变。合金粉末的组成与粉末a1的组成相同。另外,即使改变平均粒径,结晶相的构成比率也与粉末a1大致相同。所制作的储氢合金的平均粒径(D50)通过上述方法进行测定。此外,对于所得到的储氢合金的粉末,通过上述方法测定质量饱和磁化强度。需要说明的是,质量饱和磁化强度不仅根据碱水溶液中的处理而变化,还根据平均粒径而变化。

[0224] 使用所得到的储氢合金的粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的制作同样的方法和条件制作了电池C1~C4(镍氢蓄电池)。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0225] (电池D1~D4)

[0226] 除了如图8所示那样改变碱性电解液的钾浓度(K浓度)以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了电池D1~D4(镍氢蓄电池)。K浓度通过改变溶解于碱性电解液的KOH的量而变化。负极活性物质使用电池A1的制作中使用的粉末a1。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0227] 将储氢合金的评价结果的一部分、电解液中的K浓度和电池的评价结果示于图8。需要说明的是,在图8中还示出电池A1的结果。

[0228] 图8所示的电池是使用了储氢合金(M)的碱性蓄电池(A)。根据电池B1~B4的比较明确了,通过将储氢合金的质量饱和磁化强度设为1.0~4.0emu/g的范围,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性特别优异的电池。

[0229] 根据电池C1~C4的比较明确了,通过将储氢合金的平均粒径设为15~30 μ m的范围,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性特别优异的电池。

[0230] 根据电池D1~D4的比较明确了,通过将碱性电解液中的K浓度设为5.5~8.0mol/L的范围,能够得到极低温高倍率放电特性和充放电循环特性特别优异的电池。

[0231] (实验例4)

[0232] 在实验例4中,除了改变一部分条件以外,通过与实验例1的储氢合金的粉末a1的制作相同的方法和条件制作了多种储氢合金的粉末。具体而言,使合金的组成和锭的热处理的条件如图9所示那样变化,制作了储氢合金的粉末。关于储氢合金的粉末,在活化前的阶段通过与实验例1相同的方法进行了评价。

[0233] 使用所制作的储氢合金的粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了电池R25~R28(镍氢蓄电池)。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0234] 将储氢合金的制作条件的一部分和评价结果以及电池的评价结果示于图9。需要说明的是,在图9中还示出电池A1的结果。

[0235] 电池R25~R28是比较例的电池。如图10所示,比较例的电池的极低温高倍率放电特性和充放电循环特性低。

[0236] (实验例5)

[0237] 在实验例5中,除了改变Mg的含有率以外,通过与实验例1的储氢合金的粉末a1的制作相同的方法和条件制作了多种储氢合金的粉末。具体而言,以式(F)中的c的值成为图11所示的的方式制作储氢合金。关于储氢合金的粉末,在活化前的阶段与实验例1同样地进行了评价。

[0238] 使用所得到的储氢合金的粉末作为负极活性物质,除此以外,通过与电池A1的制作相同的方法和条件制作了多个电池(镍氢蓄电池)。所得到的电池与实验例1同样地进行了评价。

[0239] 将储氢合金的制作条件的一部分和评价结果以及电池的评价结果示于图11和图12。需要说明的是,在图11和图12中还示出电池A1的结果。

[0240] 电池A26~A31是使用了储氢合金(M)的碱性蓄电池(A)。如图12所示,c的值为0.01以上且小于0.10(例如处于0.02~0.09的范围)的电池A26和A27的充放电循环特性特别高。c的值大于0.20且为0.30以下(例如处于0.21~0.28的范围)的电池A30和A31的低温和极低温下的高倍率放电特性特别高。

[0241] 产业上的可利用性

[0242] 本公开能够用于碱性蓄电池(例如镍氢蓄电池)。

[0243] 附图标记说明

[0244] 1 负极

[0245] 2 正极

[0246] 3 隔膜

[0247] 4 电池壳体

[0248] 7 封口体

[0249] 8 绝缘衬垫

[0250] 9 正极集电板

[0251] 10 碱性蓄电池

[0252] 11 碱性电解液

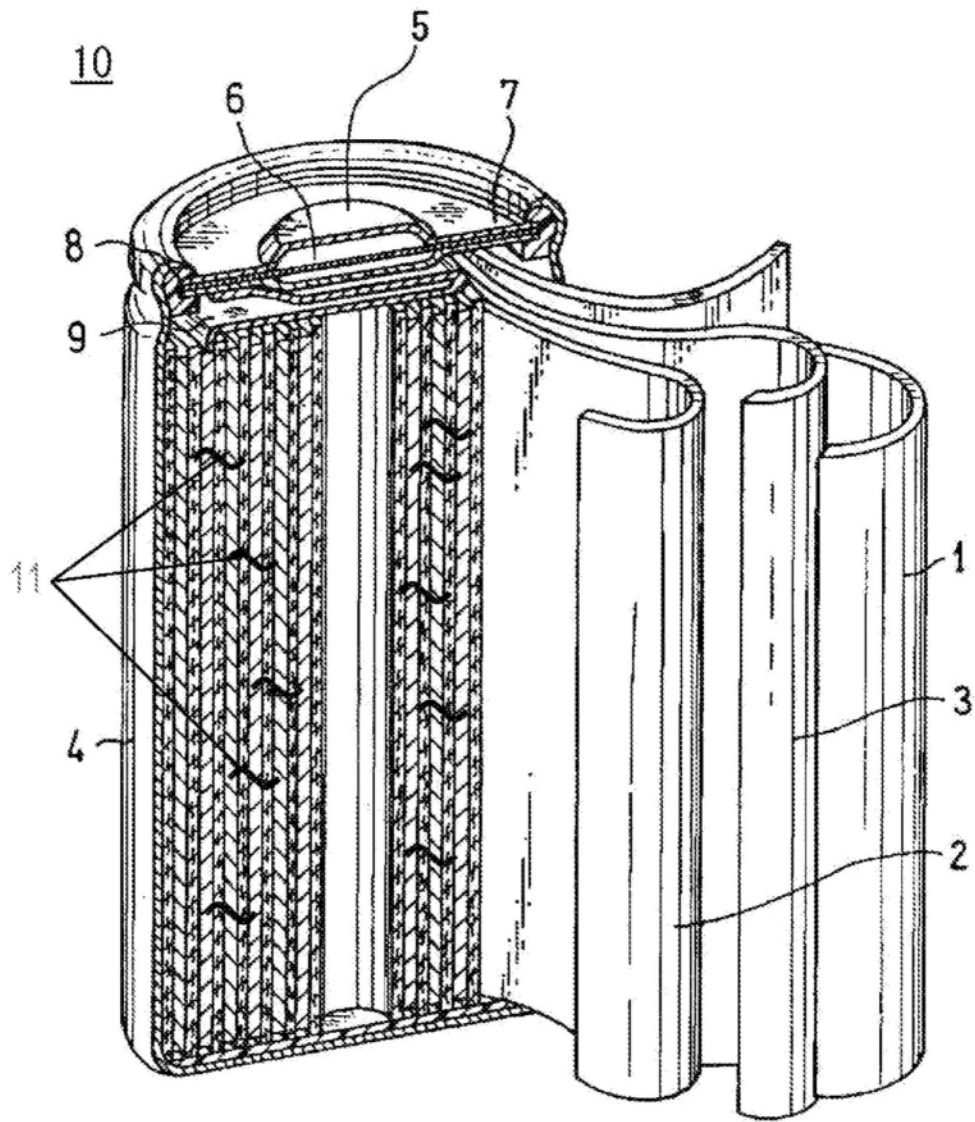


图1

电池	La	Sm	Y	Pr	Nd		b	Mg	Zr	Ni	Al	Co	Mn	Ag	Sn	x+y+z	热处理
	a				b-a			c	d	x	y	z					
A1	0.35	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.15	0.03	3.36	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45	960℃ 10小时
A2	0.40	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.07	0.02	3.41	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	3.60	
A3	0.10	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89	0.09	0.02	3.30	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.47	
A4	0.14	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.88	0.10	0.02	3.46	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.63	
A5	0.34	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67	0.28	0.05	3.30	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.47	
A6	0.08	0.55	0.10	0.00	0.00	0.00	0.73	0.24	0.03	3.42	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	3.61	
A7	0.08	0.55	0.00	0.10	0.00	0.00	0.73	0.24	0.03	3.43	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	3.62	
A8	0.08	0.55	0.00	0.00	0.10	0.10	0.73	0.24	0.03	3.41	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	3.60	
A9	0.29	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.74	0.24	0.02	3.40	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.50	
A10	0.30	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.30	0.02	3.30	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.47	
A11	0.30	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	0.01	0.04	3.46	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	3.62	
A12	0.13	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.05	0.05	3.40	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.57	
A13	0.30	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.08	0.01	3.30	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	3.48	
R1	0.55	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.04	0.03	3.52	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	3.66	
R2	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.09	0.05	3.41	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	3.55	
R3	0.29	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.02	0.01	3.45	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.62	
R4	0.32	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.28	0.05	3.51	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.68	
R5	0.21	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.31	0.01	3.44	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.61	
R6	0.39	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	0.00	0.05	3.46	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.63	
R7	0.33	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.18	0.08	3.53	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.70	
R8	0.30	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.19	0.00	3.50	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.67	

图2

电池	第1相		第2相		$\alpha + \beta$	α / β	第3相		CaCu5	低温放电特性(分钟)	极低温放电特性(分钟)	充放电循环特性(循环数N)
	α	结晶相	β	结晶相			γ	结晶相				
A1	38	Ce5Co19	37	Ce2Ni7	75	1.0	19	Pr5Co19	6	19.4	11.3	1400
A2	66	Pr5Co19	16	Ce5Co19	82	4.1	9	Ce2Ni7	9	24.3	18.3	1260
A3	65	Ce2Ni7	16	Ce5Co19	81	4.1	11	Pr5Co19	8	17.2	12.4	1810
A4	61	Ce2Ni7	21	Pr5Co19	82	2.9	8	Ce5Co19	10	18.8	13.1	1970
A5	35	Ce5Co19	30	Pr5Co19	65	1.2	21	Ce2Ni7	14	26.3	20.8	1480
A6	54	Ce2Ni7	28	Pr5Co19	82	1.9	9	Ce5Co19	9	23.7	15.3	1370
A7	75	Ce2Ni7	7	Ce5Co19	82	10.7	6	Pr5Co19	12	24.5	18.5	1280
A8	54	Ce2Ni7	27	Pr5Co19	81	2.0	13	Ce5Co19	6	25.2	19.0	1290
A9	48	Ce2Ni7	29	Ce5Co19	77	1.7	13	Pr5Co19	10	20.5	14.1	1350
A10	60	Ce5Co19	20	Pr5Co19	80	3.0	12	Ce2Ni7	8	26.3	19.3	1260
A11	58	Ce2Ni7	18	Pr5Co19	76	3.2	17	Ce5Co19	7	17.1	11.7	1680
A12	50	Ce2Ni7	21	Ce5Co19	71	2.4	19	Pr5Co19	10	18.3	12.2	1810
A13	70	Ce5Co19	9	Pr5Co19	79	7.8	8	Ce2Ni7	13	26.7	22.6	1200
R1	60	Ce5Co19	19	Pr5Co19	79	3.2	13	Ce2Ni7	8	22.8	12.2	430
R2	66	Pr5Co19	13	Ce2Ni7	79	5.1	9	Ce5Co19	12	12.3	3.5	570
R3	53	Ce5Co19	25	Ce2Ni7	78	2.1	14	Pr5Co19	8	8.8	0	1080
R4	54	Pr5Co19	24	Ce5Co19	78	2.3	15	Ce2Ni7	7	17.7	12.5	680
R5	56	Ce5Co19	20	Pr5Co19	76	2.8	12	Ce2Ni7	12	23.4	12.7	410
R6	57	Pr5Co19	20	Ce2Ni7	77	2.9	18	Ce5Co19	5	3.2	0	1650
R7	54	Ce5Co19	24	Ce2Ni7	78	2.3	14	Pr5Co19	8	11.3	2.1	1430
R8	70	Pr5Co19	11	Ce5Co19	81	6.4	7	Ce2Ni7	12	17.9	13	520

图3

电池	La	Sm	Y	Pr	Nd	b	Mg	Zr	Ni	Al	Co	Mn	Ag	Sn	x+y+z	热处理	
	a	0.47	b-a				c	d	x	y	z						Sn
			0.00	0.00	0.00						0.82	0.15	0.03	3.36			
A1	0.35	0.47	0.00	0.00	0.00	0.82	0.15	0.03	3.36	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45	960℃ 10小时	
A14	0.19	0.59	0.00	0.00	0.00	0.78	0.20	0.02	3.80	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	3.84		
A15	0.35	0.48	0.00	0.00	0.00	0.83	0.15	0.02	3.20	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45		
A16	0.18	0.54	0.00	0.00	0.00	0.72	0.26	0.02	3.50	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	3.75		
A17	0.25	0.52	0.00	0.00	0.00	0.77	0.21	0.02	3.70	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	3.73		
A18	0.20	0.72	0.00	0.00	0.00	0.92	0.05	0.03	3.38	0.19	0.01	0.00	0.00	0.00	3.58		
A19	0.22	0.72	0.00	0.00	0.00	0.94	0.04	0.02	3.36	0.19	0.00	0.01	0.00	0.00	3.56		
A20	0.20	0.72	0.00	0.00	0.00	0.92	0.05	0.03	3.37	0.19	0.00	0.00	0.01	0.00	3.57		
A21	0.21	0.73	0.00	0.00	0.00	0.94	0.04	0.02	3.33	0.19	0.00	0.00	0.00	0.01	3.53		
A22	0.22	0.71	0.00	0.00	0.00	0.93	0.05	0.02	3.50	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	3.61		
A23	0.20	0.51	0.00	0.00	0.00	0.71	0.27	0.02	3.50	0.19	0.05	0.00	0.00	0.00	3.74		
A24	0.20	0.75	0.00	0.00	0.00	0.95	0.03	0.02	3.75	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.85		
A25	0.33	0.56	0.00	0.00	0.00	0.89	0.09	0.02	3.40	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45		
R9	0.27	0.66	0.00	0.00	0.00	0.93	0.06	0.01	3.81	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	3.84		
R10	0.34	0.57	0.00	0.00	0.00	0.91	0.08	0.01	3.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	3.25		
R11	0.28	0.54	0.00	0.00	0.00	0.82	0.14	0.04	3.50	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	3.78		
R12	0.31	0.50	0.00	0.00	0.00	0.81	0.18	0.01	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.70		
R13	0.33	0.44	0.00	0.00	0.00	0.77	0.21	0.02	3.50	0.23	0.07	0.00	0.00	0.00	3.80		
R14	0.34	0.40	0.00	0.00	0.00	0.74	0.24	0.02	3.50	0.23	0.00	0.07	0.00	0.00	3.80		
R15	0.33	0.43	0.00	0.00	0.00	0.76	0.22	0.02	3.50	0.23	0.00	0.00	0.07	0.00	3.80		
R16	0.34	0.45	0.00	0.00	0.00	0.79	0.19	0.02	3.50	0.23	0.00	0.00	0.00	0.07	3.80		
R17	0.33	0.45	0.00	0.00	0.00	0.78	0.20	0.02	3.50	0.22	0.02	0.02	0.02	0.02	3.80		
R18	0.28	0.53	0.00	0.00	0.00	0.81	0.17	0.02	3.78	0.19	0.03	0.00	0.00	0.00	4.00		
R19	0.33	0.48	0.00	0.00	0.00	0.81	0.17	0.02	3.20	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	3.28		

图4

电池	第1相		第2相		$\alpha + \beta$	α / β	第3相		CaCu5	低温放电特性(分钟)	极低温放电特性(分钟)	充放电循环特性(循环数N)
	α	结晶相	β	结晶相			γ	结晶相				
A1	38	Ce5Co19	37	Ce2Ni7	75	1.0	19	Pr5Co19	6	19.4	11.3	1400
A14	55	Pr5Co19	17	Ce5Co19	72	3.2	15	Ce2Ni7	13	25.2	21.3	1380
A15	57	Ce2Ni7	20	Pr5Co19	77	2.9	10	Ce5Co19	13	19.1	11.7	1590
A16	57	Ce2Ni7	20	Ce5Co19	77	2.9	13	Pr5Co19	10	18.6	11.5	1770
A17	70	Ce5Co19	9	Pr5Co19	79	7.8	7	Ce2Ni7	14	20.4	14.6	1220
A18	75	Pr5Co19	6	Ce5Co19	81	12.5	4	Ce2Ni7	15	19.1	14.4	1330
A19	54	Ce5Co19	27	Pr5Co19	81	2.0	6	Ce2Ni7	13	20.7	15.2	1490
A20	71	Ce5Co19	9	Pr5Co19	80	7.9	9	Ce2Ni7	11	21.3	16.4	1470
A21	63	Pr5Co19	16	Ce5Co19	79	3.9	8	Ce2Ni7	13	20	14.5	1400
A22	66	Pr5Co19	14	Ce5Co19	80	4.7	12	Ce2Ni7	8	20.7	15.9	1380
A23	58	Ce5Co19	19	Pr5Co19	77	3.1	14	Ce2Ni7	9	21.1	16.2	1290
A24	57	Pr5Co19	21	Ce5Co19	78	2.7	13	Ce2Ni7	9	20.6	14.3	1180
A25	70	Ce2Ni7	9	Pr5Co19	79	7.8	8	Ce5Co19	13	17.2	13.3	1640
R9	63	Ce5Co19	16	Pr5Co19	79	3.9	11	Ce2Ni7	10	18.3	14.3	510
R10	63	Ce5Co19	16	Ce2Ni7	79	3.9	14	Pr5Co19	7	5.6	0	1180
R11	70	Pr5Co19	10	Ce2Ni7	80	7.0	7	Ce5Co19	13	13.4	2.1	910
R12	51	Ce5Co19	26	Pr5Co19	77	2.0	15	Ce2Ni7	8	24.5	18.1	480
R13	48	Ce5Co19	25	Pr5Co19	73	1.9	21	Ce2Ni7	6	13.6	4.2	1210
R14	50	Pr5Co19	24	Ce5Co19	74	2.1	18	Ce2Ni7	8	16.7	12.8	680
R15	49	Pr5Co19	25	Ce5Co19	74	2.0	17	Ce2Ni7	9	21.8	15.6	330
R16	50	Pr5Co19	25	Ce5Co19	75	2.0	21	Ce2Ni7	4	18.1	14.6	880
R17	48	Ce5Co19	24	Pr5Co19	72	2.0	23	Ce2Ni7	5	7.8	0	1310
R18	53	Pr5Co19	25	Ce2Ni7	78	2.1	17	Ce5Co19	5	23.5	17.1	530
R19	55	Ce5Co19	24	Ce2Ni7	79	2.3	17	Pr5Co19	4	5.2	0	1710

图5

电池	La	Sm	Y	Pr	Nd	b		Mg	Zr	Ni	Al	Co	Mn	Ag	Sn	x+y+z	热处理	
	a		b-a					c	d	x	y						温度(°C)	时间(h)
A20																	960	10.0
A20a																	920	11.0
A20b																	980	10.5
A20c																	940	9.5
A20d																	910	12.0
A20e																	950	11.5
A20f	0.20	0.72	0.00	0.00	0.00	0.92	0.05	0.03	0.03	3.37	0.19	0.00	0.00	0.01	0.00	3.57	900	9.0
R20																	1050	13.5
R21																	850	6.0
R22																	1100	6.5
R23																	1000	14.0
R24																	800	5.5

图6

电池	第1相		第2相		$\alpha + \beta$	α / β	第3相		CaCu5		低温放电特性(分钟)	极低温放电特性(分钟)	充放电循环特性(循环数N)
	α	结晶相	β	结晶相			γ	结晶相	δ				
A20	71	Ce5Co19	9	Pr5Co19	80	7.9	9	Ce2Ni7	11		21.3	16.4	1470
A20a	63	Ce2Ni7	20	Pr5Co19	83	3.2	14	Ce5Co19	3		18.1	11.8	1890
A20b	33	Pr5Co19	27	Ce5Co19	60	1.2	26	Ce2Ni7	14		24.7	18.5	1480
A20c	76.5	Ce5Co19	5.1	Ce2Ni7	81.6	15.0	4.4	Pr5Co19	14		26.3	19.2	1310
A20d	34	Ce2Ni7	34	Pr5Co19	68	1.0	26	Ce5Co19	6		19.3	12.4	1620
A20e	75	Pr5Co19	7.0	Ce2Ni7	82	10.7	3	Ce5Co19	15		26.4	21.2	1420
A20f	54	Ce2Ni7	25	Ce5Co19	79	2.2	20	Pr5Co19	1		18.9	12.4	1780
R20	60	Pr5Co19	30	Ce2Ni7	90	2.00	8	Ce5Co19	2		10.8	0	1180
R21	29	Ce5Co19	29	Pr5Co19	58	1.00	28	Ce2Ni7	14		24.3	16.7	500
R22	77	Pr5Co19	5	Ce5Co19	82	15.4	4	Ce2Ni7	14		18.9	5.6	1100
R23	40	Ce2Ni7	25	Pr5Co19	65	1.6	15	Ce5Co19	20		21.5	15.8	490
R24	50	Ce2Ni7	30	Ce5Co19	80	1.7	20	Pr5Co19	0		5.1	0	1880

图7

电池	质量饱和和 磁化强度 (emu/g)	平均粒径 (μm)	电解液 K浓度 (mol/L)	低温放电 特性(分钟)	极低温放电 特性(分钟)	充放电循环 特性(循环数N)
A1	2.0	21.2	7.0	19.4	11.3	1400
B1	4.0	21.2	7.0	27.5	22.3	1290
B2	1.0	21.2	7.0	18.7	12.5	1810
B3	4.3	21.2	7.0	28.2	24.1	1030
B4	0.9	21.2	7.0	16.4	10.8	1980
C1	2.1	30.0	7.0	19.3	13.2	1880
C2	2.1	15.0	7.0	27.4	21.7	1320
C3	2.3	33.6	7.0	15.3	10.2	1990
C4	3.3	13.2	7.0	28.3	22.8	1150
D1	2.0	21.2	8.0	26.7	22.1	1380
D2	2.0	21.2	5.5	18.5	12.4	1770
D3	2.0	21.2	9.0	27.3	24.3	1210
D4	2.0	21.2	3.8	14.1	10.8	1970

图8

电池	La	Sm	Y	Pr	Nd	b			Mg	Zr	Ni	Al	Co	Mn	Ag	Sn	x+y+z	热处理	
	a		b-a						c	d	x	y						温度(°C)	时间(h)
A1	0.35	0.47	0.00	0.00	0.00	0.82	0.15	0.03	3.36	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45	960	10
R25	0.50	0	0	0.10	0.30	0.90	0.10	0.00	3.70	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.90	1081	12
R26	0	0	0	0	0.90	0.90	0.10	0.00	3.60	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.80	1063	12
R27	0.18	0.36	0	0	0.36	0.90	0.10	0.00	3.20	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.47	1000	10
R28	0.72	0	0	0.10	0	0.82	0.18	0.00	3.13	0.15	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.48	900	15

图9

电池	第1相		第2相		$\alpha + \beta$	α / β	第3相		CaCu5	低温放电特性(分钟)	极低温放电特性(分钟)	充放电循环特性(循环数N)	
	α	结晶相	β	结晶相			γ	结晶相					
A1	38	Ce5Co19	37	Ce2Ni7	75	1.0	19	Pr5Co19	6		19.4	11.3	1400
R25	74	Ce5Co19	11	Pr5Co19	85	6.7	4	Ce2Ni7	11		12.2	0	320
R26	64	Ce5Co19	20	Ce2Ni7	84	3.2	0	Pr5Co19	9		11.5	0	450
R27	不含CaCu5										4.5	0	1130
R28	55	Ce2Ni7	21	Ce5Co19	76	2.6	14	Pr5Co19	10		3.3	0	1220

图10

电池	La	Sm	Y	Pr	Nd	b	Mg	Zr	Ni	Al	Co	Mn	Ag	Sn	x+y+z
	a	b-a					c	d	x	y	z			Sn	
A1	0.35	0.47	0.00	0.00	0.00	0.82	0.15	0.03	3.36	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45
A26	0.31	0.64	0.00	0.00	0.00	0.95	0.02	0.03	3.38	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	3.50
A27	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.88	0.09	0.03	3.41	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.51
A28	0.34	0.53	0.00	0.00	0.00	0.87	0.10	0.03	3.40	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	3.51
A29	0.35	0.42	0.00	0.00	0.00	0.77	0.20	0.03	3.44	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.54
A30	0.34	0.42	0.00	0.00	0.00	0.76	0.21	0.03	3.41	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	3.53
A31	0.30	0.39	0.00	0.00	0.00	0.69	0.28	0.03	3.40	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	3.50

图11

电池	第1相		第2相		$\alpha + \beta$	α / β	第3相		CaCu5	低温放电特性 (分钟)	极低温放电特性 (分钟)	充放电循环特性 (循环数N)
	α	结晶相	β	结晶相			γ	结晶相				
A1	38	Ce5Co19	37	Ce2Ni7	75	1.0	19	Pr5Co19	6	19.4	11.3	1400
A26	65	Ce2Ni7	17	Pr5Co19	82	3.8	12	Ce5Co19	6	16.3	10.8	1900
A27	51	Ce2Ni7	21	Ce5Co19	72	2.4	17	Pr5Co19	11	17.2	10.9	1830
A28	40	Ce2Ni7	34	Pr5Co19	74	1.2	22	Ce5Co19	4	19.4	12.4	1380
A29	40	Pr5Co19	40	Ce5Co19	80	1.0	9	Ce2Ni7	11	18.9	13.1	1350
A30	55	Ce5Co19	24	Pr5Co19	79	2.3	9	Ce2Ni7	12	27.3	22.1	1070
A31	67	Pr5Co19	14	Ce5Co19	81	4.8	13	Ce2Ni7	6	28.3	22.7	1090

图12