

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534159

(P2017-534159A)

(43) 公表日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 10/26	(2006.01)	HO 1 M 10/26		5 H O 2 8
HO 1 M 4/38	(2006.01)	HO 1 M 4/38	A	5 H O 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2017-525826 (P2017-525826) (86) (22) 出願日 平成27年11月10日 (2015.11.10) (85) 翻訳文提出日 平成29年7月12日 (2017.7.12) (86) 国際出願番号 PCT/US2015/059857 (87) 国際公開番号 W02016/077288 (87) 国際公開日 平成28年5月19日 (2016.5.19) (31) 優先権主張番号 14/540,191 (32) 優先日 平成26年11月13日 (2014.11.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、1 0 0 (74) 代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト (74) 代理人 100098501 弁理士 森田 拓 (74) 代理人 100116403 弁理士 前川 純一 (74) 代理人 100135633 弁理士 二宮 浩康 最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 電解質、及び金属水素化物電池

(57) 【要約】

電解質組成物を含有する金属水素化物電池であって、前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物／水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を1種以上含有し、ここで前記電解質組成物はKOHを含有し、この組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物／水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を含有し、稼動の間のアノード材料の劣化度が低下している。アノード材料は有利には、電解質組成物を6Mの水性KOHで置き換えた場合に、同じ電池において95%の、同じアノード材料の劣化度を示し、6Mの水性KOHの50%の導電率を示す。アノード材料は例えば、Mgを含有するABx〔式中、xは約0.5～約5である〕の高容量水素吸蔵合金であり、400mAh/gの放電容量を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード活物質を含有する少なくとも 1 つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも 1 つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を有する、金属水素化物電池であって、

アノード材料は、Mg を含有する AB_x 水素吸蔵合金を有し、式中、 x は約 0.5 ~ 約 5 であり、

前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する水溶液を含み、

前記電解質組成物は KOH を含有する場合、該組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を 1 種以上含む、

前記金属水素化物電池。

【請求項 2】

前記アノード材料は、Mg 及び Ni を、約 1 : 2 から約 2 : 1 の原子比で含有し、400 mAh / g の放電容量を有する、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記電解質組成物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

前記電解質組成物が、LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Be(OH)₂、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 5】

前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物を 1 種以上含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される少なくとも 2 種の異なる化合物を含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電池であって、

前記電解質組成物が、NaOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0.5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M で含有し、NaOH と KOH とのモル比は、約 5 : 1 から約 1 : 11 であるか、又は

前記電解質組成物は、CsOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0.5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M で含有し、CsOH と KOH とのモル比は、約 5 : 1 から約 1 : 3 であるか、又は

前記電解質組成物は、RbOH 及び KOH の水溶液を含有し、RbOH は約 2 M ~ 約 6 M の濃度であり、KOH は約 0.5 M ~ 約 3 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 2.5 M ~ 約 8 M であり、RbOH と KOH とのモル比は、約 5 : 1 から約 3 : 2 であるか、又は

前記電解質組成物は、水酸化アンモニウム化合物及び KOH の水溶液を含有し、水酸化アンモニウムは約 0.3 M ~ 約 3 M の濃度であり、KOH は約 1 M ~ 約 6 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 1.3 M ~ 約 8 M であり、水酸化アンモニウムと KOH とのモル比は、約 1 : 2 から約 1 : 8 である、

前記電池。

【請求項 8】

前記電池におけるアノード材料の劣化度が、電解質組成物を 6 M の水性 KOH で置き換

10

20

30

40

50

えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 90%であり、前記電解質組成物の導電率は、6 Mの水性KOHの導電率の 55%である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の電池。

【請求項9】

アノード活物質を含有する少なくとも1つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも1つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を有する金属水素化物電池であって、

前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を1種以上含有する水溶液を含み、

前記電池内にあるアノード材料の劣化度は、電解質組成物を6 Mの水性KOHで置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 95%であり、

前記電解質組成物の導電率は、6 Mの水性KOHの 50%であり、

前記電解質組成物がKOHを含有する場合、該組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を1種以上含有する、

前記金属水素化物電池。

【請求項10】

前記アノード材料がMgを含有する、請求項9に記載の電池。

【請求項11】

前記アノード材料がMg及びNiを、約1:2から約2:1の原子比で含有し、400 mAh/gの放電容量を有する、請求項9に記載の電池。

【請求項12】

前記電解質組成物が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を1種以上含有する、請求項9に記載の電池。

【請求項13】

前記電解質組成物が、LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Be(OH)₂、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を1種以上含有する、請求項9に記載の電池。

【請求項14】

前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物を1種以上含有する、請求項9に記載の電池。

【請求項15】

金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される少なくとも2種の異なる化合物を含有する、請求項9から14までのいずれか1項に記載の電池。

【請求項16】

請求項15に記載の電池であって、

前記電解質組成物は、NaOH及びKOHの水溶液を、それぞれ約0.5 M～約6 Mの濃度で、これらを合わせた合計濃度約1 M～約8 Mで含有し、NaOHとKOHとのモル比は、約5:1から約1:1であるか、又は

前記電解質組成物は、CsOH及びKOHの水溶液を、それぞれ約0.5 M～約6 Mの濃度で、これらを合わせた合計濃度約1 M～約8 Mで含有し、CsOHとKOHとのモル比は、約5:1から約1:3であるか、又は

前記電解質組成物は、RbOH及びKOHの水溶液を含有し、RbOHは約2 M～約6 Mの濃度であり、KOHは約0.5 M～約3 Mの濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約2.5 M～約8 Mであり、RbOHとKOHとのモル比は、約5:1から約3:2であるか、又は

前記電解質組成物は、水酸化アンモニウム化合物及びKOHの水溶液を含有し、水酸化

10

20

30

40

50

アンモニウムは約 0.3 M ~ 約 3 M の濃度であり、KOH は約 1 M ~ 約 6 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 1.3 M ~ 約 8 M であり、水酸化アンモニウムと KOH とのモル比は、約 1 : 2 から約 1 : 8 である、

前記電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の電解質組成物を含有する金属水素化物 (MH) 電池に関する。

【0002】

政府支援に関する申告

10

本発明は、Advanced Research Projects Agency-Energyによって推奨されるDE-AR0000386のもと、Robust Affordable Next Generation EV Storage Program (RANGE)で、政府の支援を受けた。政府は、本発明においてある程度の権利を有する。

【0003】

背景技術

電極の最適化により、電気化学的性能及び金属水素化物電池のサイクル寿命を最適化することに、多くの進歩が遂げられてきた。金属水素化物電池の電解質は現在、30質量%の水性KOHである。水性KOH電解質は、多くのアノード材料に対して、腐食性である。本発明は、金属水素化物電池用の改善された電解質を狙いとする。

【0004】

20

概要

ここに開示されているのは、アノード活物質を含有する少なくとも1つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも1つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を有する、金属水素化物電池 (セル) であり、

前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を1種以上含有する水溶液を有し、

電池内にあるアノード材料の劣化度は、電解質組成物を6Mの水性KOHで置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の95%であり、

電解質組成物の導電率は、6Mの水性KOHの50%であり、

電解質組成物がKOHを含有する場合、この組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を1種以上、含有する。

30

【0005】

ここに開示されているのはまた、アノード活物質を含有する少なくとも1つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも1つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を有する、金属水素化物電池であり、

アノード材料は、Mgを含有し、

電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を1種以上含有する水溶液を含み、

電解質組成物がKOHを含有する場合、この組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を1種以上、含有する。

40

【0006】

詳細な説明

電解質組成物は、金属水素化物電池 (金属水素化物セル) において、有用である。金属水素化物電池は、少なくとも1つの負極、少なくとも1つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及びこれらの電極と接触している電解質組成物を有する。

【0007】

負極の活物質 (アノード材料) は、水素を吸蔵可能な AB_x タイプの合金を含有し、ここで式中、 x は、約 0.5 ~ 約 5 である。A は、水素化物を形成する要素であり、B は、

50

弱い、又は非水素化物を形成する要素である。これらの合金は、水素を可逆的に吸着、及び脱着できる。

【0008】

AB_xタイプの合金は例えば、以下の分類のものである（単なる例）：AB（HfNi, TiFe, TiNi）、AB₂（Mn₂Zr, TiFe₂）、A₂B（Hf₂Fe, Mg₂Ni）、AB₃（NdCo₃, GdFe₃）、A₂B₇（Pr₂, Ni₇, Ce₂Co₇）、及びAB₅（LaNi₅, CeNi₅）。

【0009】

アノード活物質は例えば、Zr、Mn、V、Fe、及びNi；Zr、Mn、V、Co、及びNi；Ti、V、及びNi；La、及びNi；Ti、Zr、Ni、Cr、並びにAl、Si、V、Mn、Fe、Co、Cu、Nb、Ag、及びPdから成る群から選択される1種以上の元素；Zr、Mo、及びNi；又はランタニド金属、並びにNi、及びCoから選択される少なくとも1種の金属を含有する。

10

【0010】

アノード材料は、V、Zr、Nb、La、Si、Ca、Sc、Mg、Ti、及びYから成る群から選択されるホスト元素を1種以上と、Cu、Mn、C、Fe、Ni、Al、Co、Mo、W、Ti、Li、及びReから成る群から選択される改質剤元素とを1種以上含有する、無秩序多成分材料を含有することができる。ホスト元素は一般的に、水素化物形成剤である。ホストマトリックスは例えば、Ti、Mg、及びVのうち1種以上であり、改質剤は、Ni、Cu、Fe、及びAlのうち1種以上を含む。このような無秩序材料は、米国特許第4623597号明細書（U.S. Pat. No. 4,623,597）に教示されている。

20

【0011】

アノード材料は、V、Ti、Zr、及びNi、又はV、Ti、Zr、Ni、及びCrと、Al、Mn、Mo、Cu、W、Fe、及びCoから成る群から選択される1種以上の改質元素とを含有する、多成分の多相合金を含むことができる。このような多相材料は、米国特許第5096667号明細書（U.S. Pat. No. 5,096,667）に教示されている。

【0012】

アノード材料は、（ベース合金）_aCo_bMn_cFe_dSn_eを含有する無秩序材料を含有することができ、ここでベース合金は、Tiを0.1～60原子%（at%）、Zrを0.1～40原子%、Vを0～60原子%、Niを0.1～57原子%、及びCrを0～56原子%、含有し、bは、0～7.5原子%であり、cは、13～17原子%であり、dは、0～3.5原子%であり、eは、0～1.5原子%であり、ここでa、b、c、d、及びeは、100原子%に等しい。このような合金は、米国特許第5536591号明細書（U.S. Pat. No. 5,536,591）に開示されている。

30

【0013】

アノード活物質は例えば、LaNi₅タイプの合金、改質されたLaNi₅タイプの合金、TiNiタイプの合金、又は改質されたTiNiタイプの合金である。アノード活物質は例えば、Ti、V、及びZrから成る群から選択される1種以上の元素と、Ni、Cr、Co、Mn、Mo、Nb、Fe、Al、Mg、Cu、Sn、Ag、Zn、及びPdから成る群から選択される1種以上の元素とを含有するか、又はアノード活物質は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、及びMmから成る群から選択される1種以上の元素と、Ni、Cr、Co、Mn、Fe、Cu、Sn、Al、Si、B、Mo、V、Nb、Ta、Zn、Zr、Ti、Hf、及びWから成る群から選択される1種以上の元素とを含有する。このような合金はさらに、Al、B、C、Si、P、S、Bi、In、及びSbから成る群から選択される1種以上のガラス形成元素を含有することができる。このような材料は有利には、1.2E23/ccより大きい、又は1.5E23/ccより大きい水素吸蔵箇所の密度を有する、無秩序の多成分材料である。このような材料は、米国特許第5840440号明細書（U.S. Pat. No. 5,840,440）に開示されている。

40

【0014】

50

アノード材料は、(ベース合金) $a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Al}_d\text{Sn}_e$ を含有する、改質された $\text{Ti}-\text{V}-\text{Zr}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Cr}$ 合金を含有することができ、ここでベース合金は、 Ti を0.1~60原子%、 Zr を0.1~40原子%、 V を0~60原子%、 Ni を0.1~57原子%、 Mn を5~22原子%、及び Cr を0~56原子%含有し、 b は0.1~10原子%であり、 c は0~3.5原子%であり、 d は0.1~10原子%であり、 e は、0.1~3原子%である。適切な材料は、米国特許第6270719号明細書(U.S. Pat. No. 6,270,719)に教示されている。

【0015】

適切なアノード材料は、 AB_2 タイプの合金を含有することができ、それは例えば、 Zr を2~5原子%、 Ti を26~33原子%、 V を7~13原子%、 Cr を8~20原子%、 Mn を36~42原子%と、 Ni を1~6原子%、 Fe を2~6原子%、及び Al を0.1~2原子%の1つ以上とを含有する改質された TiMn_2 合金である。この合金はさらに、 Mm を最大1原子%含有することができる。例えば、 $\text{Zr}_{3.63}\text{Ti}_{29.8}\text{V}_{8.82}\text{Cr}_{9.85}\text{Mn}_{39.5}\text{Ni}_{2.0}\text{Fe}_{5.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mm}_{0.4}$ ； $\text{Zr}_{3.6}\text{Ti}_{29.0}\text{V}_{8.9}\text{Cr}_{10.1}\text{Mn}_{40.1}\text{Ni}_{2.0}\text{Fe}_{5.1}\text{Al}_{1.2}$ ； $\text{Zr}_{3.6}\text{Ti}_{28.3}\text{V}_{8.8}\text{Cr}_{10.0}\text{Mn}_{40.7}\text{Ni}_{1.9}\text{Fe}_{5.1}\text{Al}_{1.6}$ 、及び $\text{Zr}_{1.1}\text{Ti}_{33}\text{V}_{12.54}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{36}\text{Fe}_{2.25}\text{Al}_{0.21}$ である。このような合金は、米国特許第6536487号明細書(U.S. Pat. No. 6,536,487)に開示されている。

【0016】

適切なアノード材料は、 A_5B_{19} タイプの構造が40原子%である合金、又は式 $\text{La}_a\text{R}_{1-a-b}\text{Mg}_b\text{Ni}_{c-d-e}$ (式中、0.5原子%、0.1原子%、0.2原子%、3.7原子%、0.1原子%、0.3、及び0.2)である合金を含有することができる。これらの合金は例えば、米国特許第7829220号明細書(U.S. Pat. No. 7,829,220)に教示されている。

【0017】

アノード材料は、少なくとも Ni 及び希土類を含有する水素吸蔵合金粒子を、含有することができる。この粒子は、表面層及び内部を有することができ、ここで表面層は、内部より多いニッケル含分を有し、10nm~50nmの大きさを有するニッケル粒子が、表面層に存在する。この材料は、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{a-b-c}\text{Al}_b\text{Z}_c$ の合金を含有することができ、ここで Ln は、1種以上の希土類元素であり、 Z は、 Zr 、 V 、 Bn 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ga 、 Zn 、 Sn 、 In 、 Cu 、 Si 、 P 、及び B のうち1種以上であり、0.05原子%、0.3原子%、2.8原子%、0.05原子%、0.25原子%、及び0.01原子%、0.25である。これらの材料は、米国特許第8053114号明細書(U.S. Pat. No. 8,053,114)に教示されている。

【0018】

アノード材料は、少なくとも A_2B_7 タイプの構造及び A_5B_{19} タイプの構造を有する多相を有する結晶構造と、バルクよりも多いニッケル含分を有する表面層とを有することができる。この合金は、式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ のものであってよく、式中、 Ln は、 Y を含む1種以上の希土類であり、 M は、 Co 、 Mn 、及び Zn のうち1種以上であり、ここで0.1原子%、0.2原子%、3.5原子%、0.1原子%、0.3原子%、及び0.2である。このような材料は、米国特許第8124281号明細書(U.S. Pat. No. 8,124,281)に開示されている。

【0019】

アノード材料は、式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ty})_z$ の水素吸蔵合金を含有することができ、式中、 Ln は、1種以上のランタニド元素、 Ca 、 Sr 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、及び Hf であり、 T は、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Ga 、 Zn 、 Sn 、 In 、 Cu 、 Si 、 P 、及び B から選択される1種以上の元素であり、ここで0< x <1原子%、0< y <0.5原子%、及び2.5< z <4.5原子%である。適切な合金は、米国特許第8257862号明細書(U.S. Pat. No. 8,257,862)に教示されている。

【0020】

10

20

30

40

50

アノード材料は、米国特許第 8 4 0 9 7 5 3 号明細書 (U.S. Pat. No. 8,409,753) に教示されたように、L a、N d、M g、N i、及び A l；L a、N d、M g、N i、A l、及び C o；L a、P r、N d、M g、N i、及び A l、又は L a、C e、P r、N d、N i、A l、C o、及び M n を含有することができる。これらの合金は、これらの元素を混合し、アルゴン下で高周波誘導炉において加熱して溶融させ、冷却してインゴットを形成することによって製造される。

【0021】

アノード材料は、 AB_2 タイプの主層、及び第二相を有する多相合金を含有することができる。この材料は、改質剤元素によって改質されている。この合金は例えば、T i、Z r、B、N i、及び改質剤を含有する。改質剤は、軽量希土類、例えば Y であり得る。合金は、式 $Ti_A Zr_{B-X} Y_X V_C Ni_D M_E$ のものであってよく、式中、A、B、C、及び D はそれぞれ、0 よりも大きく、50 原子% 以下であり、X は、0 より大きく、4 原子% 以下であり、M は、C o、C r、S n、A l、及び M n から選択される 1 種以上の金属であり、E は、0 ~ 30 原子% である。これらの材料は、例えば米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 7 7 6 0 7 号明細書 (U.S. Pub. No. 2013/0277607) に教示されている。

10

【0022】

アノード材料は、改質された A_2B_7 タイプの水素吸蔵合金を含有することができる。例えば A_xB_y 合金について、A は、少なくとも 1 種の希土類元素を含み、かつ M g も含み、B は、少なくとも N i を含み、X と Y との原子比は、1 : 2 から 1 : 5、例えば 1 : 3 から 1 : 4 である。この合金は、B、C o、C u、F e、C r、及び M n から成る群から選択される 1 種以上の元素によって改質されていてよい。N i と (複数の) 改質剤との原子比は、50 : 1 から 200 : 1 であり得る。希土類は、L a、C e、N d、P r、及び M m を含む。希土類と M g との原子比は、5 : 1 から 6 : 1 であり得る。元素 B はさらに、A l を含むことができ、ここで N i と A l との原子比は、30 : 1 から 40 : 1 であり得る。合金の表面は、多孔質酸化物担持マトリックスに担持された、触媒作用のある金属領域を含有することができる。触媒作用のある金属領域は、N i、又は N i 合金であり得る。

20

【0023】

アノード材料は、 AB_x の高容量水素吸蔵合金であってよく、式中、x は約 0.5 ~ 約 5 であり、400 mAh / g、425 mAh / g、450 mAh / g、又は 475 mAh / g の放電容量を有する。

30

【0024】

アノード材料は例えば、マグネシウム (M g) を含有する高容量 MH 合金であり、例えば、M g 及び N i を含有する AB 、 AB_2 、又は A_2B タイプの合金である。例えば、本発明によるアノード材料は、M g N i、M g N i₂、又は M g₂N i である。このような M g 及び N i 含有合金は、希土類元素、及び遷移金属から成る群から選択される 1 種以上の元素によって改質されていてよい。例えば、M g 及び N i を含有するアノード材料は、C o、M n、A l、F e、C u、M o、W、C r、V、T i、Z r、S n、T h、S i、Z n、L i、C d、N a、P b、L a、C e、P r、N d、M m、P d、P t、N b、S c、及び C a から成る群から選択される元素 1 種以上によって、改質されていてよい。

40

【0025】

適切なアノード材料は例えば、M g 及び N i、任意で C o、M n、A l、F e、C u、M o、W、C r、V、T i、Z r、S n、T h、S i、Z n、L i、C d、N a、P b、L a、C e、P r、N d、M m、P d、P t、N b、S c、及び C a から成る群から選択される元素を 1 種以上、含有する。

【0026】

M m とは、「ミッシュメタル」である。ミッシュメタルとは、希土類元素の混合物である。M m は例えば、L a、N d、及び P r を含有する混合物、例えば C e、L a、N d、及び P r を含有する混合物である。

【0027】

50

マグネシウム含有MH合金は、30質量%(wt%)のKOH電解質における腐食に対して特に敏感である。

【0028】

例えば、適切なMH合金は、以下のものを含む： $MgNi$ 、 $Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni$ 、 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni$ 、 $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{0.8}Zr_{0.2}Ni$ 、 $Mg_{0.7}Ti_{0.225}La_{0.075}Ni$ 、 $Mg_{0.8}Al_{0.2}Ni$ 、 $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$ 、 $Mg_{0.08}Pd_{0.2}Ni$ 、 $Mg_{0.09}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$ 、 $Mg_{0.09}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$ 、 $Mg_{50}Ni_{45}Pd_5$ 、 $Mg_{0.85}Ti_{0.15}Ni_{1.0}$ 、 $Mg_{0.95}Ti_{0.15}Ni_{0.9}$ 、 Mg_2Ni 、 $Mg_{2.0}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ 、 $Mg_2Ni_{0.6}Mn_{0.4}$ 、 $Mg_2Ni_{0.7}Cu_{0.3}$ 、 $Mg_{0.8}La_{0.2}Ni$ 、 $Mg_{2.0}Co_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{2.1}Cr_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{2.0}Nb_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{2.0}Ti_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{2.0}V_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{1.3}Al_{0.7}Ni$ 、 $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ 、 $Mg_{1.5}Ti_{0.3}Zr_{0.1}Al_{0.1}Ni$ 、 $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ 、及び $(MgAl)_2Ni$ 、 $Mg_{1.70}Al_{0.3}Ni$ 。

【0029】

例えば、本発明によるアノード材料は、約1:2から約2:1の原子比でのMg及びNiの合金であり、この合金は、Co、Mn、Al、Fe、Cu、Mo、W、Cr、V、Ti、Zr、Sn、Th、Si、Zn、Li、Cd、Na、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Mm、Pd、Pt、Nb、Sc、及びCaから成る群から選択される元素1種以上によって、改質されていてよい。単数又は複数の改質元素は、合金全体を基準として、約0.1原子%から約30原子%(at%)まで、又は約0.25原子%から約15原子%まで、又は約0.5原子%から、約1原子%から、約2原子%から、約3原子%から、約4原子%から若しくは約5原子%から約15原子%までであり得る。MgとNiとの原子比は例えば、約1:1である。よって、Mg及びNiは合わせて、改質された合金中に、合金全体を基準として約70原子%～約99.9原子%で存在し得る。Mg-Ni合金は、Mg及びNiが合わせて100原子%存在する場合、改質されていないとよい。

【0030】

適切なアノード材料は、約1:2から約2:1の原子比でMg及びNiを含有し、ここでMg及びNiは合わせて、合金全体を基準として70原子%の水準で存在する。

【0031】

適切なアノード材料は例えば、Mgを20原子%で含有する合金である。

【0032】

適切なアノード材料は、約1:2から約2:1の原子比でMg及びNiを含有することができ、さらにCo及び/又はMnを含有することができる。適切なアノード材料は例えば、 $Mg_{52}Ni_{39}Co_6Mn_3$ 、及び $Mg_{52}Ni_{39}Co_3Mn_6$ である。

【0033】

適切な高容量アノード材料は例えば、米国特許第5616432号明細書(U.S. Pat. Nos. 5,616,432)、及び米国特許第5506069号明細書(U.S. Pat. Nos. 5,506,069)に開示されている。

【0034】

これらの合金は、メルトスピニング急冷固化、及び/又は機械的な合金化によって形成することができる。その他の手法は、RFスパッタリング、レーザーアブレーションを含む。

【0035】

正極の活物質(カソード材料)は、充電/放電反応に関与する。活物質は例えば、ニッケル水酸化物活物質、すなわち水酸化ニッケル又は改質された水酸化ニッケルである。

【0036】

カソード材料は、少なくとも1種の改質剤を有する多相の無秩序水酸化ニッケル材料を含有することができる。少なくとも1種の改質剤は例えば、金属、金属酸化物、金属酸化物合金、金属水素化物、及び/又は金属水素化物合金である。改質剤は例えば、Al、Ba、Ca、F、K、Li、Mg、Na、Sr、Bi、Co、Cr、Cu、Fe、In、L

a H₃、M n、R u、S b、S n、T i H₂、T i O、及びZ nから成る群から選択される1種以上の成分である。このような材料は、米国特許第5 3 4 8 8 2 2号明細書(Pat. No. 5,348,822)に教示されている。

【0037】

適切なカソード材料は、F、L i、N a、K、M g、B a、L n、S e、N d、P r、Y、C o、Z n、A l、C r、M n、F e、C u、Z n、S c、S n、S b、T e、B i、R u、及びP bから選択される少なくとも1種の改質剤、例えば3種の改質剤を含有する、無秩序の多相ニッケル水酸化物マトリックスを含有することができる。適切なカソード材料は、米国特許第5 6 3 7 4 2 3号明細書(U.S. Pat. No. 5,637,423)に教示されている。

10

【0038】

カソード材料は、1種以上の第II族元素及びC oによって改質された水酸化ニッケルを、固溶体の状態で含有することができる。このような材料は、米国特許第5 3 6 6 8 3 1号明細書(U.S. Pat. No. 5,366,831)に教示されている。

【0039】

カソード活物質は、水酸化ニッケルと、コバルト、水酸化コバルト及び酸化コバルトから成る群から選択される1種以上の成分と、炭素粉末とを含有することができる。カソード材料はさらに、C a、S r、B a、C u、A g、又はYの化合物、例えばC a(OH)₂、C a O、C a F₂、C a S、C a S O₄、C a S i₂O₅、C a C₂O₄、C a W O₄、S r C O₃、S r(OH)₂、B a O、C u₂O、A g₂O、Y₂(C O₃)₃、又はY₂O₃を含有

20

【0040】

カソード活物質は、金属酸化物と、1種以上のC o、C a、A g、M n、Z n、V、S b、C d、Y、S r、B a、及び、C a、S r、B a、S b、Y又はZ nの酸化物とを含有することができる。金属酸化物は例えば、酸化ニッケル、及び/又は酸化マンガンである。このような活物質は、米国特許第5 4 5 5 1 2 5号明細書(U.S. Pat. No. 5,455,125)に教示されている。

【0041】

カソード材料は、水酸化ニッケルと、Y、I n、S b、B a及びB eから成る群から選択されるさらなる成分と、C o及び/又はC aとを含有することができる。このような材料は、米国特許第5 4 6 6 5 4 3号明細書(U.S. Pat. No. 5,466,543)に開示されている。

30

【0042】

カソード材料は、硫酸ニッケル及び水酸化アンモニウムを反応させて、ニッケルアンモニウム錯体を形成することによって製造することができる。この錯体はそれから、水酸化ナトリウムと反応させて、水酸化ニッケルを形成する。この方法は、C o、Z n、及びC dのうち1種以上を含有する水酸化ニッケルをもたらすことができる。これらの材料は、例えば米国特許第5 4 9 8 4 0 3号明細書(U.S. Pat. No. 5,498,403)に教示されている。

40

【0043】

カソード活物質は、米国特許第5 4 8 9 3 1 4号明細書(U.S. Pat. No. 5,489,314)に教示されたような、水酸化ニッケル及びコバルトオキシ水酸化物を含有することができる。

【0044】

カソード材料は、米国特許第5 5 0 6 0 7 0号明細書(U.S. Pat. No. 5,506,070)に教示されたような、水酸化ニッケル、一酸化コバルト、及び単体の亜鉛を含有することができる。

【0045】

カソード材料は、水酸化ニッケルと、ニッケル粉末と、第二の粉末と、コバルト、水酸

50

化コバルト及び水酸化コバルトのうち少なくとも１つとを含有することができる。第二の粉末は、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、及びYのうち１種以上を含有する。このような材料は、米国特許第5571636号明細書（U.S. Pat. No. 5,571,636）に教示されている。

【0046】

カソード活物質は、水酸化ニッケル又は水酸化マンガンの粒子を含有することができ、これは、その中に少なくとも部分的に埋め込まれた導電性材料を有する。導電性材料は例えば、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金；金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ケイ化物、若しくは金属ホウ化物；又は炭素（黒鉛）を有するものであり得る。これらの材料は例えば、米国特許第6177213号明細書（U.S. Pat. No. 6,177,213）に開示されている。

10

【0047】

カソード材料は、Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La、希土類、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr、及びZnから成る群から選択される少なくとも３種の改質剤を含有する水酸化ニッケル粒子を含有することができる。例えば、水酸化ニッケル粒子は、少なくとも４種の改質剤、例えばCa、Co、Mg、及びZnを含有することができる。このような材料は、米国特許第6228535号明細書（U.S. Pat. No. 6,228,535）に開示されている。

【0048】

正極は例えば、水酸化ニッケル、及び炭素材料、例えば黒鉛を含有する。正極は、ポリマーバインダーを含有することもできる。ポリマーバインダーは例えば、熱可塑性有機ポリマーであり、例えば以下のものからなる群から選択される熱可塑性有機ポリマーである：ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化エチレンプロピレン（FEP）、過フッ化アルコキシ（PFA）、ポリビニルアセテート、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、アリルアセテート、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、多環式チオエーテル、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、及びポリアミド。前述のもののブレンド及びコポリマーも、適している。ポリマーバインダーはまた、エラストマー又はゴム、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、又はスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-メチルアクリレートコポリマーであり得る。適切な活物質は例えば、米国特許第6617072号明細書（U.S. Pat. No. 6,617,072）に教示されている。

20

30

40

【0049】

カソード活物質は、米国特許第7396379号明細書（U.S. Pat. No. 7,396,379）に教示されたような、水酸化ニッケル、及びニッケルオキシ水酸化物を含有することができる。

【0050】

一般的にカソード活物質粒子は、焼結された又はペースト化された電極で形成される。ペースト化された電極は、材料と様々な添加剤及び／又はバインダーとを混合し、このペーストを導電性支持体に付与することによって製造することができる。好ましくは、１種以上のコバルト添加剤を、ペースト化された電極に添加する。導電率を向上させるため、利便性を改善させるため、及び正極の電極抵抗を低減させるために、コバルト添加剤は、

50

Co及び/又はCoOを含有することができる。

【0051】

一般的に、カソード活物質は、水酸化ニッケル、又は改質水酸化ニッケルである。改質された水酸化ニッケルは、1種以上の改質剤、例えばCo、Cd、Ag、V、Sb、Ca、Mg、Al、Bi、Cr、Cu、Fe、In、希土類、Mn、Ru、Sn、Ti、Ba、Si、Sr、又はZnを含有することができる。適切な改質された水酸化ニッケルは、例えば球形粉末の形の、 $(Ni, Co, Zn)(OH)_2$ である。改質された水酸化ニッケルにおいて、ニッケルは一般的に、これらの金属を基準として80原子%、例えば90原子%の水準で存在する。

【0052】

MH電池は例えば、可逆的に水素を吸蔵可能な AB_x タイプの合金を含有する少なくとも1種の負極を有し、かつ、水酸化ニッケル又は改質された水酸化ニッケル活物質を含有する少なくとも1つの正極を有する。

【0053】

負極を正極から分離するセパレータが、存在していてよい。セパレータは例えば、天然若しくは合成繊維の不織布である。天然繊維は、木綿を含む。合成繊維は、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、PP/PEコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ塩化ビニル、及びガラスを含む。

【0054】

電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を1種以上、含有する。

【0055】

金属水酸化物、及び金属酸化物/水酸化物は、遷移金属、希土類金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属、ポスト遷移金属、及びメタロイド金属から成る群から選択される金属を含有する。

【0056】

遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Hf、W、Au、Ag、及びPtを含む。

【0057】

希土類金属は、Sc、Y、La、及びランタニドを含む。

【0058】

アルカリ土類金属は、Be、Mg、Ca、Ba、及びSrを含む。

【0059】

アルカリ金属は、Na、K、Rb、Cs、及びLiを含む。

【0060】

ポスト遷移金属は、Al、Ga、In、Bi、Pb、及びSnを含む。

【0061】

メタロイド金属は、Ge、As、Sb、及びTeを含む。

【0062】

その例は、水酸化チタン、水酸化ニッケル、水酸化イットリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、及び水酸化アンチモンを含む。

【0063】

その例はまた、水酸化ベリリウム、水酸化アルミニウム、水酸化スカンジウム、水酸化バナジウム、水酸化クロム、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化亜鉛、水酸化ガリウム、水酸化ゲルマニウム、水酸化砒素、水酸化ジルコニウム、水酸化銀、水酸化インジウム、水酸化スズ、水酸化金、水酸化鉛、及び水酸化ビスマスを含む。

【0064】

存在する多くの水酸化物及び金属酸化物/水酸化物は、強塩基、例えばKOH又はNaOHの水溶液中で一緒に用いることが有利である。

【0065】

10

20

30

40

50

電解質組成物が KOH を含有するのであれば、この組成物は、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を 1 種以上、含有する。

【0066】

金属酸化物・水酸化物は、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{NiO}(\text{OH})$ 、及び $\text{FeO}(\text{OH})$ を含む。

【0067】

アンモニウムイオンは、式 $^+\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ のカチオンであり、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、水素及びヒドロカルビルから選択されるか、又は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち 2 つが一緒になってヒドロカルビレンであるか、又は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち 3 つが一緒になってヒドロカルビレンである。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち 1 つ以上が水素である場合、アンモニウムイオンは、プロトン性である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の 4 つ全てがヒドロカルビル又はヒドロカルビレンである場合、アンモニウムイオンは、非プロトン性である。

10

【0068】

アンモニウムイオンはまた、式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{N} - ^+\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5$ のヒドラジニウムカチオンも含み、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、水素、及びヒドロカルビルから選択されるか、又は R_1 及び R_2 は一緒になって及び / 又は $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ のうち 2 つは一緒になって、ヒドロカルビレンである。

【0069】

アンモニウムイオンはまた、式 $\text{HO} - \text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ のヒドロキシアンモニウムカチオンも含み、式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素及びヒドロカルビルから選択されるか、又は $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうち 2 つは一緒になって、ヒドロカルビレンである。

20

【0070】

ヒドロカルビルは、炭素原子を有するカチオン性窒素に結合された、炭化水素に基づくあらゆる基である。ヒドロカルビレンは、ヒドロカルビルの環形成バージョンである。

【0071】

ヒドロカルビルは例えば、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、又はアラルキルであり、これらはハロゲン、ヒドロキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ、チオ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルチオ、アミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアミノ、ジ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアミノ、ニトロ、シアノ、 $-\text{COOH}$ 、及び $-\text{COO}^-$ から成る群から選択される 1 つ以上の基によって置換されていてよい。ヒドロカルビルはまた、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、及び $-\text{N}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル})-$ から成る群から選択される 1 つ以上の基によって中断されていてよい。ヒドロカルビルは、1 つ以上の前記基によって置換され、かつ、1 つ以上の前記基によって中断されていてよい。例えばアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール又はアラルキルは、クロロ、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、チオ、メチルチオ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、シアノ、及びニトロから成る群から選択される 1 ~ 3 個の基によって置換されていてよく、及び / 又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、及び $-\text{N}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル})-$ から成る群から選択される 1 ~ 3 個の基によって中断されていてよい。

30

40

【0072】

ヒドロカルビルはまた、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、例えば $\text{R}'(\text{OC}_2\text{H}_4)_n$ - 又は $\text{R}'(\text{OC}_3\text{H}_6)_n$ - も含み、式中、 R' は、水素又はアルキルであり、 n は 1 ~ 50 の整数であり、例えば 1 ~ 40、1 ~ 30、又は 1 ~ 20、例えば 1 ~ 10 の整数である。

【0073】

$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のうち 2 つ又は 3 つが一緒になってヒドロカルビレンである場合、これは N 原子とともに、これらが複素環を形成することを意味する。この環は例えば、五員環又は六員環である。複素環は、さらなるヘテロ原子を含有することができ、飽和又は不飽和であ

50

り得る。ヒドロカルビレンは例えば、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_3)N$
 $-CH=C(CH_3)-CH=$ 、 $=CH-CH=CH-CH=CH-$ 、 $=C(CH_3)-C$
 $=CH-CH=CH-$ 、 $=C-C(CH_3)=CH-CH=CH-$ 、 $=C-CH=C(CH_3)-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ 、
 $-CH=CH-N=CH-$ 、 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-N=CH-$ 、
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $=CH-(CH_2)_3-$ である。さらなる
 ヘテロ原子は例えば、N、O、又はSである。

【0074】

アンモニウムイオン環の例は、ピペリジニウム、ピロリニウム、2,4-ジメチルピラ
 ゾリウム、ピロリニウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、モルホリニウム、及びメチ
 ルピリジニウムである。ピリジニウムは、 $R_1 \sim R_4$ のうち3つがともに環を形成する場合
 の例である。ヒドロカルビレン環はまた、縮合して例えばキノリニウム、又はイソキノリ
 ニウムを形成することができる。

10

【0075】

アルキルは例えば、1~25個の炭素原子であり、分枝状又は非分枝状であり、これは
 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル
 、*tert*-ブチル、2-エチルブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペン
 チル、1,3-ジメチルブチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イ
 ソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘ
 プチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、1,1,3-トリメチルヘキシル、1,1
 ,3,3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル
 、ドデシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシ
 ル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシル、及びドコシ
 ルを含む。

20

【0076】

アルケニルは、アルキルの不飽和バージョンであり、例えばアリルである。

【0077】

シクロアルキルは、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル
 、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、トリメチルシクロ
 ヘキシル、*tert*-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、又はシクロオクチルを含
 む。

30

【0078】

シクロアルケニルは、シクロアルキルの不飽和バージョンである。

【0079】

アリールは、フェニル、*o*-、*m*-若しくは*p*-メチルフェニル、2,3-ジメチルフ
 エニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェ
 ニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2-メチル-6-エチル
 フェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、2-エチルフェニル、又は2,6-ジエチル
 フェニルを含む。

40

【0080】

アラルキルは、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α, α -ジメチルベンジル、及び2-
 フェニルエチルを含む。

【0081】

プロトン性アンモニウムイオンの例は、 NH_4^+ (アンモニウム)、メチルアンモニウム
 、エチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリメチルアン
 モニウム (NMe_3H^+)、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジエチル
 メチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、メトキシメチルアンモニウム、ジ
 ブチルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、アニリニウム、ピリジニウム、2-メ
 チルピリジニウム、イミダゾリウム、1-メチルイミダゾリウム、1,2-ジメチルイミ
 ダゾリウム、イミダゾリニウム、1-エチルイミダゾリウム、1-(4-スルホブチル)

50

- 3 - メチルイミダゾリウム、1 - アリルイミダゾリウム、エタノールアンモニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム、ピロリニニウム、及びピロリジニウムを含む。

【0082】

非プロトン性アンモニウムの例は、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ - n - ブチルアンモニウム、n - ブチル - トリエチルアンモニウム、ベンジル - トリメチルアンモニウム、トリ - n - ブチルメチルアンモニウム、ベンジル - トリエチルアンモニウム、1 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 3, 5 - ジメチルピリジニウム、1, 2, 4 - トリメチルピラゾリウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム（コリン）、トリ - （ヒドロキシエチル）メチルアンモニウム、ジメチル - ジ（ポリオキシエチレン）アンモニウム、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ヒドロキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - エチル - 1 - メチルピペリジニウム、4 - エチル - 4 - メチルモルホリニウム、1 - （シアノメチル） - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - （3 - シアノプロピル）ピリジニウム、1, 3 - ビス（シアノメチル）イミダゾリウム、及び1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムを含む。

10

【0083】

ピロリニウムは、ピロールのアンモニウムであり、ピロリニニウムは、ピロリンのアンモニウムであり、ピロリジニウムは、ピロリジンのアンモニウムである。ピロリンは、1 - 、2 - 又は3 - ピロリンであってよく、従って1 - 、2 - 又は3 - ピロリンのアンモニウムカチオンが含まれる。

20

【0084】

ヒドラジニウムイオンの例は、ヒドラジニウム（ H_2NNH_3^+ ）である。

【0085】

ヒドロキシアンモニウムイオンの例は、ヒドロキシアンモニウム（ $\text{HO} - \text{NH}_3^+$ ）である。

【0086】

水溶液における1種以上の金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、又は水酸化アンモニウム化合物のモル濃度は、合計で、約1 M（モル）～約8 M、約2 M～約7 M、約2 M～約6 M、又は約3 M、約4 M若しくは約5 Mである。各化合物のモル濃度は、約0.25 Mの低さであり得る。

30

【0087】

有利には、電解質組成物は、 NaOH 、 CsOH 、水酸化アンモニウム、及び RbOH から成る群から選択される化合物を1種以上、含有する。

【0088】

例えば、水溶液は、約3 M～約7 Mの濃度、例えば約4 M、約5 M、又は約6 Mの濃度で、 NaOH を含有することができる。水溶液は、 NaOH と KOH の両方を、それぞれ約0.5 M～約6 Mの濃度で、約1 M～約8 Mの合計濃度で含有することができる。 $\text{NaOH} : \text{KOH}$ の適切なモル比は、約5 : 1、約4 : 1、約3 : 1、約4 : 2、約3 : 2、約1 : 2、約1 : 3、約1 : 5、約1 : 10、約1 : 11、及びこれらの間の比を含む。 NaOH 及び KOH を合わせた合計濃度は、約2 M～約7 M、又は約3 M～約6 Mであるのが有利である。

40

【0089】

水溶液は、約2 M～約6 Mの濃度、例えば約3 M、約4 M、又は約5 Mの濃度で、 CsOH を含有することができる。水溶液は、 CsOH と KOH の両方を、それぞれ約0.5 M～約6 Mの濃度で、約1 M～約8 Mの合計濃度で含有することができる。 $\text{CsOH} : \text{KOH}$ の適切なモル比は、約5 : 1、約4 : 1、約3 : 1、約2 : 1、約1 : 1、約3 : 2、約1 : 2、約1 : 3、及びこれらの間の比を含む。 CsOH 及び KOH を合わせた合計濃度は、約2 M～約7 M、又は約2 M～約6 Mであるのが有利である。

50

【 0 0 9 0 】

水溶液は、約 0 . 3 M ~ 約 5 M の濃度、例えば約 0 . 6 M、約 1 M、約 2 M、約 3 M、又は約 4 M の濃度で、水酸化アンモニウムを含有することができる。水溶液は水酸化アンモニウム化合物と K O H を両方、含有することができ、ここで水酸化アンモニウムの濃度は約 0 . 3 M ~ 約 3 M であり、K O H の濃度は約 1 M ~ 6 M であり、合計濃度は約 1 . 3 M ~ 約 8 M である。水酸化アンモニウム：K O H の適切なモル比は、約 1 : 2、約 1 : 3、約 1 : 4、約 1 : 5、約 1 : 6、約 1 : 7、約 1 : 8、及びこれらの間の比を含む。

【 0 0 9 1 】

水溶液は、約 2 M ~ 約 6 M の濃度、例えば約 3 M、約 4 M、又は約 5 M の濃度で、R b O H を含有することができる。水溶液は、R b O H と K O H を両方、含有することができ、ここで R b O H の濃度は約 2 M ~ 約 6 M であり、K O H の濃度は約 0 . 5 M ~ 3 M であり、合計濃度は約 2 . 5 M ~ 約 8 M である。R b O H : K O H の適切なモル比は、約 5 : 1、約 4 : 1、約 3 : 1、約 2 : 1、及び約 3 : 2 を含む。

10

【 0 0 9 2 】

電池内にあるアノード材料の劣化度は有利には、電解質組成物を 6 M の水性 K O H で置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 9 0 %、8 5 %、8 0 %、7 5 %、又は 7 0 % である。

【 0 0 9 3 】

電解質組成物の導電率は有利には、6 M の水性 K O H の導電率の 5 5 %、6 0 %、6 5 %、7 0 %、又は 7 5 % である。

20

【 0 0 9 4 】

劣化度は例えば、液式セルにおける稼働条件のもと、アノード材料のサイクル安定性により測定する。典型的な電池セルは、実施例に記載したように製造することができる。セルを 1 0 0 m A / g の電流密度で 5 時間充電し、1 0 0 m A / g の電流密度で、0 . 9 V のカットオフ電圧に達するまで放電し、2 4 m A / g の電流密度で、0 . 9 V のカットオフ電圧に達するまで放電し、最後に、8 m A / g の電流密度で、0 . 9 V のカットオフ電圧に達するまで放電する。完全放電容量は、各サイクルについて 1 0 0 m A / g、2 4 m A / g、及び 8 m A / g で測定した容量の合計である。

【 0 0 9 5 】

劣化度は、特定のサイクル回数、例えば 5 回、6 回、7 回、8 回、9 回、又は 1 0 回のサイクル後に測定する。劣化度は、1 サイクルあたりの容量損失のパーセンテージと規定される。

30

【 0 0 9 6 】

1 サイクルあたりの容量損失のパーセンテージは、

【 数 1 】

$$\frac{cap_{high} - cap_{low}}{(\eta_{low} - \eta_{high}) \cdot cap_{high}} \cdot 100$$

であり、

40

式中、

cap_{high} は、放電容量の最高値であり、

cap_{low} は、放電容量の最低値であり、

η_{high} は、最高放電容量のサイクル数であり、

η_{low} は、最低放電容量のサイクル数である。

【 0 0 9 7 】

本発明による電解質組成物を用いた液式セルにおけるアノード材料を使用する場合の 1 サイクルあたりの容量損失パーセントと、6 M の K O H を用いた液式セルにおける 1 サイクルあたりの容量損失パーセントとの比に 1 0 0 を掛けると、実施形態及び請求項の相対的な劣化度パーセンテージが得られる。

50

【0098】

例えば、アノード材料の放電容量 $c_{a p_{high}}$ は、本発明による電解質組成物において1サイクル後、 400 mA/g と特定される。本発明による電解質組成物で10サイクル後、 $c_{a p_{low}}$ は、 350 mA/g と特定される。1サイクルあたりの容量損失パーセンテージは、 $(400 - 350) / (9 \cdot 400) \cdot 100 = 1.39\%$ である。

【0099】

同じ液式セルにおいて同じアノード材料を用いると、電解質組成物を 6 M KOH に置き替えた場合、放電容量は、1サイクル後に 400 mA/g と、10サイクル後には 200 mA/g と特定される。1サイクルあたりの容量損失パーセンテージは、 $(400 - 200) / (9 \cdot 400) \cdot 100 = 5.56\%$ である。

10

【0100】

この例では、本発明による電解質組成物を用いた液式セルにおけるアノード材料の劣化度は、同じ液式セルで、ただし電解質として 6 M KOH を用いた同じアノード材料の25%である $((1.39 / 5.56) \cdot 100)$ 。

【0101】

容量は、Arbin Instruments Battery Test Systemを用いて、又はMaccor Instruments Battery Test Systemを用いて、適切に測定する。

【0102】

導電率は、適切な導電率デバイス、例えばYSI model 3200の導電率測定器により、又はTRACEABLE VWR Inc.製の試料を用いてデジタル導電率測定器により、測定する。

20

【0103】

ここで全ての測定、例えば劣化度、導電率、及び濃度は、25、大気圧下で特定する。

【0104】

実施形態の要素について言及する「1つの(a、又はan)」という語は、「1つ」、又は「1つ以上」を意味することがある。

【0105】

「約」という用語は例えば、通常の測定手順及び取り扱い手順により、これらの手順における不注意によるミス、製造元、製造者、又は使用する成分の純度における際によって、使用方法における差などによって起こり得る変異を言う。「約」という用語はまた、特定の初期混合物から得られる組成物について、様々な平衡条件により異なる量を含む。「約」という用語で修飾されているかどうかに関わらず、実施形態及び請求項は、言及された量に等しい量を含む。

30

【0106】

本明細書における全ての数値は、明示されているかどうかに関わらず、「約」という用語で修飾されている。「約」という用語は一般的に、当業者が、言及された値に等しい(すなわち、同じ機能及び/又は結果を有する)と考える数の範囲を言う。多くの場合、「約」という用語は、最も近い重要な数字に丸められた数を含むことができる。

【0107】

「約」という用語によって修飾された値はもちろん、特定の値を含む。例えば、「約5.0」は、5.0を含まなければならない。

40

【0108】

「実質的に～から成る」という用語は、さらなる成分、工程、及び/又は部材が、特許請求された組成物、方法、又は構造の基本的で新規な特性を事実上変更しない限り、組成物、方法、又は構造が、さらなる成分、工程、及び/又は部材を含有することができることを意味する。

【0109】

ここで論じられた米国特許、米国特許出願公開、及び米国特許出願は、それぞれ参照によって、本明細書に組み込まれるものとする。

【0110】

50

以下、本発明の幾つかの実施形態を示す。

【0111】

E1：アノード活物質を含有する少なくとも1つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも1つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を含有する、金属水素化物電池であって、

アノード材料はMgを含有し、例えばMgを20原子%含有し、

前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を1種以上含有する水溶液を含み、

前記電解質組成物がKOHを含有する場合、該組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物/水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を1種以上、含有する、

前記金属水素化物電池。

10

【0112】

E2：前記アノード材料が、 AB_x の水素吸蔵合金を含有し、式中、 x は約0.5～約5であり、400mAh/g、425mAh/g、450mAh/g、又は475mAh/gの放電容量を有する、実施形態1に記載の電池。

【0113】

E3：前記アノード材料がMg及びNiを、約1：2から約2：1の原子比で含有する、実施形態1又は2に記載の電池。

【0114】

E4：前記アノード材料がさらに、Co、Mn、Al、Fe、Cu、Mo、W、Cr、V、Ti、Zr、Sn、Th、Si、Zn、Li、Cd、Na、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Mm、Pd、Pt、Nb、Sc、及びCaから成る群から選択される改質元素を1種以上含有する、実施形態3に記載の電池。

20

【0115】

E5：1種以上の前記改質元素は、合金全体を基準として、約0.1原子%から約30原子%まで、又は約0.25原子%から約15原子%まで、又は約0.5原子%から、約1原子%から、約2原子%から、約3原子%から、約4原子%から若しくは約5原子%から約15原子%まで存在する、実施形態4に記載の電池。

【0116】

E6：MgとNiとの原子比が約1：1である、実施形態3から5までのいずれかに記載の電池。

30

【0117】

E7：前記アノード材料が、 $Mg_{52}Ni_{39}Co_6Mn_3$ 、又は $Mg_{52}Ni_{39}Co_3Mn_6$ である、実施形態1から5までのいずれかに記載の電池。

【0118】

E8：前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物を1種以上含有する、実施形態1から7までのいずれかに記載の電池。

【0119】

E9：前記電解質組成物が、金属水酸化物を1種以上含有する、実施形態1から8までのいずれかに記載の電池。

40

【0120】

E10：前記電解質組成物が、金属酸化物/水酸化物を1種以上含有する、実施形態1から9までのいずれかに記載の電池。

【0121】

E11：前記電解質組成物が、遷移金属水酸化物を1種以上含有する、実施形態1から10までのいずれかに記載の電池。

【0122】

E12：前記電解質組成物が、希土類金属水酸化物を1種以上含有する、実施形態1から11までのいずれかに記載の電池。

50

【 0 1 2 3 】

E 1 3 : 前記電解質組成物が、アルカリ金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 2 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 4 】

E 1 4 : 前記電解質組成物が、アルカリ土類金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 3 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 5 】

E 1 5 : 前記電解質組成物が、ポスト遷移金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 4 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 6 】

E 1 6 : 前記電解質組成物が、メタロイド金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 5 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 7 】

E 1 7 : 前記電解質組成物が、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 6 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 8 】

E 1 8 : 前記電解質組成物が、 NaOH 、 RbOH 、 CsOH 、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 7 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 2 9 】

E 1 9 : 前記電解質組成物が、 NH_4^+ (アンモニウム)、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム (NMe_3H^+)、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、メトキシメチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、アニリニウム、ピリジニウム、2 - メチルピリジニウム、イミダゾリウム、1 - メチルイミダゾリウム、1, 2 - ジメチルイミダゾリウム、イミダゾリニウム、1 - エチルイミダゾリウム、1 - (4 - スルホブチル) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - アリルイミダゾリウム、エタノールアンモニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム、ピロリニニウム、ピロリジニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ - n - ブチルアンモニウム、n - ブチル - トリエチルアンモニウム、ベンジル - トリメチルアンモニウム、トリ - n - ブチルメチルアンモニウム、ベンジル - トリエチルアンモニウム、1 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 3, 5 - ジメチルピリジニウム、1, 2, 4 - トリメチルピラゾリウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム (コリン)、トリ - (ヒドロキシエチル) メチルアンモニウム、ジメチル - ジ (ポリオキシエチレン) アンモニウム、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ヒドロキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - エチル - 1 - メチルピペリジニウム、4 - エチル - 4 - メチルモルホリニウム、1 - (シアノメチル) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - (3 - シアノプロピル) ピリジニウム、1, 3 - ビス (シアノメチル) イミダゾリウム、及び 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムから成る群から選択されるアンモニウムカチオンを含有する水酸化アンモニウムを 1 種以上含有する、実施形態 1 から 1 8 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 0 】

E 2 0 : 金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される少なくとも 2 種の異なる化合物を含有する、実施形態 1 から 1 9 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

50

E 2 1 : 前記電解質組成物が水性の NaOH を、約 3 M ~ 約 7 M、又は約 4 M、約 5 M、若しくは約 6 M の濃度で含有する、実施形態 1 から 2 0 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 2 】

E 2 2 : 前記電解質組成物が水性の CsOH を、約 2 M ~ 約 6 M、又は約 3 M、約 4 M、若しくは約 5 M の濃度で含有する、実施形態 1 から 2 1 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 3 】

E 2 3 : 前記電解質組成物が水性の RbOH を、約 2 M ~ 約 6 M、又は約 3 M、約 4 M、若しくは約 5 M の濃度で含有する、実施形態 1 から 2 2 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 4 】

E 2 4 : 前記電解質組成物が、水性水酸化アンモニウム化合物を 1 種以上、約 0 . 3 M ~ 約 5 M、又は約 0 . 6 M、約 1 M、約 2 M、約 3 M 若しくは約 4 M の濃度で含有する、実施形態 1 から 2 3 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 3 5 】

E 2 5 : 前記電解質組成物が、 NaOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0 . 5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M、約 2 M ~ 約 7 M、又は約 3 M ~ 約 6 M で含有する、実施形態 2 0 に記載の電池。

【 0 1 3 6 】

E 2 6 : NaOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 1 1 である、実施形態 2 5 に記載の電池。

【 0 1 3 7 】

E 2 7 : 前記電解質組成物が、 CsOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0 . 5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M、約 2 M ~ 約 7 M、又は約 2 M ~ 約 6 M で含有する、実施形態 2 0 に記載の電池。

【 0 1 3 8 】

E 2 8 : CsOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 3 である、実施形態 2 7 に記載の電池。

【 0 1 3 9 】

E 2 9 : 前記電解質組成物が、 RbOH 及び KOH の水溶液を含有し、ここで RbOH は、約 2 M ~ 約 6 M の濃度であり、 KOH は約 0 . 5 M ~ 約 3 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度が約 2 . 5 M ~ 約 8 M である、実施形態 2 0 に記載の電池。

【 0 1 4 0 】

E 3 0 : RbOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 3 : 2 である、実施形態 2 9 に記載の電池。

【 0 1 4 1 】

E 3 1 : 前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物及び KOH の水溶液を含有し、ここで水酸化アンモニウムは、約 0 . 3 M ~ 約 3 M の濃度であり、 KOH は、約 1 M ~ 約 6 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 1 . 3 M ~ 約 8 M である、実施形態 2 0 に記載の電池。

【 0 1 4 2 】

E 3 2 : 水酸化アンモニウムと KOH とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 1 : 8 である、実施形態 3 1 に記載の電池。

【 0 1 4 3 】

E 3 3 : 電池内にあるアノード材料の劣化度が、電解質組成物を 6 M の水性 KOH で置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 9 0 %、8 5 %、8 0 %、7 5 %、又は 7 0 % である、実施形態 1 から 3 2 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 4 4 】

E 3 4 : 前記電解質組成物の導電率が、6 M の水性 KOH の導電率の 5 5 %、6 0 %、6 5 %、7 0 %、又は 7 5 % である、実施形態 1 から 3 3 までのいずれかに記載の電池。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 5 】

E 3 5 : アノード活物質を含有する少なくとも 1 つの負極、カソード活物質を含有する少なくとも 1 つの正極、これらの電極がその中に配置されたケーシング、及び電解質組成物を含有する、金属水素化物電池であって、

前記電解質組成物は、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する水溶液を含み、

前記電池内にあるアノード材料の劣化度は、電解質組成物を 6 M の水性 K O H で置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 9 5 % であり、

前記電解質組成物の導電率は、6 M の水性 K O H の 5 0 % であり、

前記電解質組成物が K O H を含有する場合、この組成物はまた、金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択されるさらなる化合物を 1 種以上、含有する、前記金属水素化物電池。

10

【 0 1 4 6 】

E 3 6 : 前記アノード材料が、 $A B_x$ の水素吸蔵合金を含有し、式中、 x は約 0 . 5 ~ 約 5 であり、 400 mAh/g 、 425 mAh/g 、 450 mAh/g 、又は 475 mAh/g の放電容量を有する、実施形態 3 5 に記載の電池。

【 0 1 4 7 】

E 3 7 : 前記アノード材料が M g を含有する、実施形態 3 5 又は 3 6 に記載の電池。

【 0 1 4 8 】

E 3 8 : 前記アノード材料が M g 及び N i を、約 1 : 2 から約 2 : 1 の原子比で含有する、実施形態 3 5 から 3 7 までのいずれかに記載の電池。

20

【 0 1 4 9 】

E 3 9 : 前記アノード材料がさらに、C o、M n、A l、F e、C u、M o、W、C r、V、T i、Z r、S n、T h、S i、Z n、L i、C d、N a、P b、L a、C e、P r、N d、M m、P d、P t、N b、S c、及び C a から成る群から選択される改質元素を 1 種以上含有する、実施形態 3 8 に記載の電池。

【 0 1 5 0 】

E 4 0 : 1 種以上の前記改質元素は、合金全体を基準として、約 0 . 1 ~ 約 3 0 原子%、又は約 0 . 2 5 ~ 約 1 5 原子%、又は約 0 . 5、約 1、約 2、約 3、約 4、若しくは約 5 原子% ~ 約 1 5 原子% 存在する、実施形態 3 9 に記載の電池。

30

【 0 1 5 1 】

E 4 1 : M g 対 N i の原子比が約 1 : 1 である、実施形態 3 8 から 4 0 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 2 】

E 4 2 : $M g_{52} N i_{39} C o_6 M n_3$ 、又は $M g_{52} N i_{39} C o_3 M n_6$ である、実施形態 3 5 から 4 0 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 3 】

E 4 3 : 前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 2 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 4 】

E 4 4 : 前記電解質組成物が、金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 3 までのいずれかに記載の電池。

40

【 0 1 5 5 】

E 4 5 : 前記電解質組成物が、金属酸化物 / 水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 か 4 4 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 6 】

E 4 6 : 前記電解質組成物が、遷移金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 5 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 7 】

E 4 7 : 前記電解質組成物が、希土類金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5

50

から 4 6 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 8 】

E 4 8 : 前記電解質組成物が、アルカリ金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 7 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 5 9 】

E 4 9 : 前記電解質組成物が、アルカリ土類金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 8 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 0 】

E 5 0 : 前記電解質組成物が、ポスト遷移金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 4 9 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 1 】

E 5 1 : 前記電解質組成物が、メタロイド金属水酸化物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 5 0 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 2 】

E 5 2 : 前記電解質組成物が、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 5 1 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 3 】

E 5 3 : 前記電解質組成物が、 NaOH 、 RbOH 、 CsOH 、及び水酸化アンモニウム化合物から成る群から選択される化合物を 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 5 2 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 4 】

E 5 4 : 前記電解質組成物が、 NH_4^+ (アンモニウム)、メチルアンモニウムメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム (NMe_3H^+)、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、メトキシメチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、アニリニウム、ピリジニウム、2 - メチルピリジニウム、イミダゾリウム、1 - メチルイミダゾリウム、1, 2 - ジメチルイミダゾリウム、イミダゾリニウム、1 - エチルイミダゾリウム、1 - (4 - スルホブチル) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - アリルイミダゾリウム、エタノールアンモニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム、ピロリニニウム、ピロリジニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ - n - ブチルアンモニウム、n - ブチル - トリエチルアンモニウム、ベンジル - トリメチルアンモニウム、トリ - n - ブチルメチルアンモニウム、ベンジル - トリエチルアンモニウム、1 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 3, 5 - ジメチルピリジニウム、1, 2, 4 - トリメチルピラゾリウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム (コリン)、トリ - (ヒドロキシエチル) メチルアンモニウム、ジメチル - ジ (ポリオキシエチレン) アンモニウム、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ヒドロキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - エチル - 1 - メチルピペリジニウム、4 - エチル - 4 - メチルモルホリニウム、1 - (シアノメチル) - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - (3 - シアノプロピル) ピリジニウム、1, 3 - ビス (シアノメチル) イミダゾリウム、及び 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムから成る群から選択されるアンモニウムカチオンを含有する水酸化アンモニウムを 1 種以上含有する、実施形態 3 5 から 5 3 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 5 】

E 5 5 : 金属水酸化物、金属酸化物 / 水酸化物、及び水酸化アンモニウムから成る群から選択される少なくとも 2 種の異なる化合物を含有する、実施形態 3 5 から 5 4 までのいずれかに記載の電池。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 6 】

E 5 6 : 前記電解質組成物が水性の NaOH を、約 3 M ~ 約 7 M、又は約 4 M、約 5 M 若しくは約 6 M の濃度で含有する、実施形態 3 5 から 5 5 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 7 】

E 5 7 : 前記電解質組成物が水性の CsOH を、約 2 M ~ 約 6 M、又は約 3 M、約 4 M 若しくは約 5 M の濃度で含有する、実施形態 3 5 から 5 6 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 6 8 】

E 5 8 : 前記電解質組成物が水性の RbOH を、約 2 M ~ 約 6 M、又は約 3 M、約 4 M、若しくは約 5 M の濃度で含有する、実施形態 3 5 から 5 7 までのいずれかに記載の電池。

10

【 0 1 6 9 】

E 5 9 : 前記電解質組成物が、水性水酸化アンモニウム化合物を 1 種以上、約 0 . 3 M ~ 約 5 M、又は約 0 . 6 M、約 1 M、約 2 M、約 3 M 若しくは約 4 M の合計濃度で含有する、実施形態 3 5 から 5 8 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 7 0 】

E 6 0 : 前記電解質組成物が、 NaOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0 . 5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M、約 2 M ~ 約 7 M、又は約 3 M ~ 約 6 M で含有する、実施形態 5 5 に記載の電池。

【 0 1 7 1 】

E 6 1 : NaOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 1 1 である、実施形態 6 0 に記載の電池。

20

【 0 1 7 2 】

E 6 2 : 前記電解質組成物が、 CsOH 及び KOH の水溶液を、それぞれ約 0 . 5 M ~ 約 6 M の濃度で、これらを合わせた合計濃度約 1 M ~ 約 8 M、約 2 M ~ 約 7 M、又は約 2 M ~ 約 6 M で含有する、実施形態 5 5 に記載の電池。

【 0 1 7 3 】

E 6 3 : CsOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 3 である、実施形態 6 2 に記載の電池。

【 0 1 7 4 】

E 6 4 : 前記電解質組成物が、 RbOH 及び KOH の水溶液を含有し、 RbOH は約 2 M ~ 約 6 M の濃度であり、 KOH は約 0 . 5 M ~ 約 3 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 2 . 5 M ~ 約 8 M である、実施形態 5 5 に記載の電池。

30

【 0 1 7 5 】

E 6 5 : RbOH と KOH とのモル比が約 5 : 1 ~ 約 3 : 2 である、実施形態 6 4 に記載の電池。

【 0 1 7 6 】

E 6 6 : 前記電解質組成物が、水酸化アンモニウム化合物及び KOH の水溶液を含有し、水酸化アンモニウムは、約 0 . 3 M ~ 約 3 M の濃度であり、 KOH は約 1 M ~ 約 6 M の濃度であり、これらを合わせた合計濃度は約 1 . 3 M ~ 約 8 M である、実施形態 5 5 に記載の電池。

40

【 0 1 7 7 】

E 6 7 : 水酸化アンモニウムと KOH とのモル比が約 1 : 2 ~ 約 1 : 8 である、実施形態 6 6 に記載の電池。

【 0 1 7 8 】

E 6 8 : 電池内にあるアノード材料の劣化度が、電解質組成物を 6 M の水性 KOH で置き換えた場合に、同じ電池において同じアノード材料の劣化度の 9 0 %、8 5 %、8 0 %、7 5 %、又は 7 0 % である、実施形態 3 5 から 6 7 までのいずれかに記載の電池。

【 0 1 7 9 】

E 6 9 : 前記電解質組成物の導電率が、6 M の水性 KOH の導電率の 5 5 %、6 0

50

%、65%、70%、又は75%である、実施形態35から68までのいずれかに記載の電池。

【0180】

実施例

メルトスピン及び機械的な合金化によって製造した $Mg_{52}Ni_{39}Co_6Mn_3$ の金属水素化物合金粉末約70mgを、展伸ニッケル基材上に10トンのプレスで圧縮し、厚さ約0.2mm、バインダー無しで負極を形成する。1種以上の水酸化化合物の水溶液を、電解質として製造する。焼結された $Ni(OH)_2$ 正極の2つの片割れ(それぞれ面積 1 cm^2 、厚さ1.5mm)を、ニッケルのクリップ線で接続し、対極として使用する。

【0181】

グラフトされたポリプロピレン/ポリエチレンセパレータの一片を2回、半分にたたみ、負極を挟み込んで、セパレータの各側に2つの層を存在させる。次に、正極の2つの片割れが、包まれた負極を挟み込む。電極アセンブリをプラスチックスリーブ内に入れ、それからこれをアクリル製のセルホルダーに挿入する。スリーブは、ピペットを用いて電解質で満たす。5分間吸収させた後、スリーブを再度電解質で満たし、液式セルの構成にする。

10

【0182】

セルを 100 mA/g の電流密度で5時間充電し、 100 mA/g の電流密度で、0.9Vのカットオフ電圧に達するまで放電し、 24 mA/g の電流密度で、0.9Vのカットオフ電圧に達するまで放電し、最後に、 8 mA/g の電流密度で、0.9Vのカットオフ電圧に達するまで放電する。完全放電容量は、各サイクルについて 100 mA/g 、 24 mA/g 、及び 8 mA/g で測定した容量の合計である。

20

【0183】

劣化度は、10サイクルにわたって特定する。1サイクルあたりの容量損失パーセンテージは、先に概説したように特定する。

【0184】

その結果が、以下の表に示してある。この表は、電解質組成物を、水酸化化合物の値(mol/L (M) 水)とともに、列挙している。劣化度及び導電率は、6Mの水性 KOH に対するパーセントで述べてある。低い分解度、及び高い導電率が望ましい。 $TeaOH$ は、水酸化テトラエチルアンモニウムである。導電率は、YSI model 3200導電率測定器により測定する。容量は、Arbin Instruments Battery Test Systemにより測定する。

30

【表 1 - 1】

NaOH	RbOH	CsOH	TeaOH	KOH	劣化度	導電性	
----	----	----	----	6	100	100	
6	----	----	----	----	67.4	58.5	
5	----	----	----	----	65.9	63.3	
4	----	----	----	----	75.9	65.2	
5	----	----	----	1	64.6	64.4	10
4	----	----	----	1	65.8	70.0	
3	----	----	----	1	78.9	72.2	
1	----	----	----	1	89.1	57.5	
4	----	----	----	2	89.5	71.3	
3	----	----	----	2	89.9	75.9	
1	----	----	----	2	91.9	72.1	
1	----	----	----	3	89.9	82.9	20
1	----	----	----	5	92.7	92.3	
0.5	----	----	----	5.5	94.4	95.2	
----	4	----	----	----	86.4	51.1	
----	3	----	----	----	92.4	66.2	
----	5	----	----	1	88.7	68.5	
----	4	----	----	1	87.0	61.5	
----	4	----	----	2	92.5	70.8	
----	3	----	----	1	84.3	53.4	30
----	3	----	----	2	95.0	88.7	
----	----	5	----	----	90.8	53.4	
----	----	4	----	----	77.6	78.1	
----	----	3	----	----	85.3	78.6	
----	----	5	----	1	92.8	71.3	
----	----	4	----	1	94.9	61.6	
----	----	3	----	1	82.3	50.6	
----	----	1	----	1	76.4	59.8	40
----	----	4	----	2	93.6	71.3	
----	----	3	----	2	86.3	60.3	
----	----	1	----	2	88.8	79.9	
----	----	3	----	3	86.2	69.3	
----	----	1	----	3	89.4	89.0	

【表 1 - 2】

----	----	----	1.24	3	78.3	56.3
----	----	----	1.24	4	84.4	73.5
----	----	----	0.62	2	76.6	52.9
----	----	----	0.62	3	81.9	61.8
----	----	----	0.62	4	83.1	69.2
----	----	----	0.62	5	93.8	75.7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/059857
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/34(2006.01)i, H01M 10/26(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)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) H01M 10/34; H01M 2/16; H01M 4/26; H01M 10/30; H01M 4/32; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 10/22; H01M 10/26; H01M 4/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: metal hydride battery, electrolyte, KOH, hydroxide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6475664 B1 (KAWAKAMI, SOICHIRO et al.) 5 November 2002 See column 1, line 58 - column 2, line 5, column 14, lines 36-55, column 17, lines 6-19; Example 1; Table 2; figure 3.	1-16
X	US 5637422 A (EDAMOTO, TOSHIYUKI et al.) 10 June 1997 See Example 1.	9, 12-16
X	US 5455125 A (MATSUMOTO, ISAO et al.) 3 October 1995 See Example 1.	9, 12-16
X	JP 10-289717 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 27 October 1998 See Example; paragraphs [0030]-[0031]; claims 1, 5.	9, 12-16
A	JP 09-213318 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 15 August 1997 See paragraphs [0009]-[0011].	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 February 2016 (29.02.2016)		Date of mailing of the international search report 29 February 2016 (29.02.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer COMMISSIONER  Telephone No. +82-42-481-8116

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/059857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6475664 B1	05/11/2002	CN 100166022 C CN 1292579 A DE 60042809 D1 EP 1093171 A2 EP 1093171 A3 EP 1093171 B1 JP 04717192 B2 JP 2001-148244 A KR 10-0386521 B1 KR 10-2001-0030366 A TW 508862 B	08/09/2004 25/04/2001 08/10/2009 18/04/2001 19/01/2005 26/08/2009 06/07/2011 29/05/2001 02/06/2003 16/04/2001 01/11/2002
US 5637422 A	10/06/1997	JP 03394095 B2 JP 08-050918 A	07/04/2003 20/02/1996
US 5455125 A	03/10/1995	DE 69309372 D1 DE 69309372 T2 EP 0587974 A1 EP 0587974 B1 JP 03438142 B2 JP 06-103972 A	07/05/1997 23/10/1997 23/03/1994 02/04/1997 18/08/2003 15/04/1994
JP 10-289717 A	27/10/1998	EP 0872904 A2 EP 0872904 A3 EP 0872904 B1 JP 03436059 B2 JP 03436060 B2 JP 10-289714 A JP 10-289715 A JP 10-289716 A US 6074785 A	21/10/1998 28/09/2005 21/02/2007 11/08/2003 11/08/2003 27/10/1998 27/10/1998 27/10/1998 13/06/2000
JP 09-213318 A	15/08/1997	None	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ジャン ネイ

アメリカ合衆国 ミシガン サウスゲイト ファースト アヴェニュー サウス 1 2 3 7 3

(72)発明者 クォー ヤング

アメリカ合衆国 ミシガン トロイ モアヘッド ドライブ 4 1 3 1

(72)発明者 ダミアン ロタロフ

アメリカ合衆国 ミシガン アナーバー ノース アシュリー ストリート 1 1 1

Fターム(参考) 5H028 AA06 EE01 EE05 HH01 HH03 HH10

5H050 AA07 BA14 CA03 CB16 HA02 HA10 HA19