

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5334455号  
(P5334455)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C 22 C 19/00	(2006.01)	C 22 C 19/00	F
H 01 M 4/38	(2006.01)	H 01 M 4/38	A
H 01 M 10/30	(2006.01)	H 01 M 10/30	Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-135867 (P2008-135867)  
 (22) 出願日 平成20年5月23日 (2008.5.23)  
 (65) 公開番号 特開2009-74164 (P2009-74164A)  
 (43) 公開日 平成21年4月9日 (2009.4.9)  
 審査請求日 平成23年4月27日 (2011.4.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-223602 (P2007-223602)  
 (32) 優先日 平成19年8月30日 (2007.8.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001889  
 三洋電機株式会社  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
 (74) 代理人 100087572  
 弁理士 松川 克明  
 (72) 発明者 石田 潤  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72) 発明者 曲 佳文  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72) 発明者 安岡 茂和  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素吸蔵合金及びニッケル・水素蓄電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_yAl_z$  (式中、 $L_n$  は、Yを含む希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  が、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 1.5$ ,  $2.8 \geq y + z \geq 4.0$  の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金において、上記の $L_n$  中に Sm が 20 モル%以上含まれていることを特徴とする水素吸蔵合金。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の水素吸蔵合金において、上記の一般式における Mg のモル比  $x$  が  $0.1 \leq x \leq 0.2$  の条件を満たすことを特徴とする水素吸蔵合金。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の水素吸蔵合金において、上記の一般式の  $L_n$  中に La が含まれていることを特徴とする水素吸蔵合金。

## 【請求項 4】

正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、上記の負極に請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか 1 項に記載の水素吸蔵合金を用いたことを特徴とするニッケル・水素蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質や、ヒートポンプ等に使用

される水素吸蔵合金及びこのような水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池に係り、特に、水素の吸蔵時と放出時とにおける圧力変化のヒステリシスを低減させて、ニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質や、ヒートポンプにおいて有効に利用できる水素吸蔵合金を提供するようにした点に特徴を有するものである。

**【背景技術】**

**【0002】**

従来から、水素吸蔵合金は、ニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質や、ヒートポンプ等の様々な分野において利用されている。

**【0003】**

そして、ニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質等に使用される水素吸蔵合金としては、 $\text{CaCu}_5$ 型結晶を主相とする希土類-Ni系水素吸蔵合金や、Ti, Zr, V及びNiを構成元素として含有する $\text{AB}_2$ 格子のラーベス相を主相とする水素吸蔵合金が一般に利用されている。10

**【0004】**

また、近年においては、上記のニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器やハイブリッド電気自動車などに使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高容量化することが期待され、またヒートポンプにおいてもさらに高能力化させることが期待されている。

**【0005】**

しかし、上記の水素吸蔵合金は、水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池を十分に高容量化させたり、ヒートポンプをさらに高能力化させることが困難であった。20

**【0006】**

そして、近年においては、上記の $\text{CaCu}_5$ 型結晶を主相とする希土類-Ni系水素吸蔵合金にMg等を含有させて、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ 型や $\text{CeNi}_3$ 型等の結晶構造を有する希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金が、従来の希土類-Ni系水素吸蔵合金に比べて高い水素吸蔵能力を示すことが見出され、このような希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金をニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質等に用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

**【0007】**

しかし、上記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、 $\text{CaCu}_5$ 型結晶を主相とする希土類-ニッケル系水素吸蔵合金に比べて、水素を吸蔵・放出する際ににおける圧力変化のヒステリシスが大きく、水素の吸蔵時における圧力に対して放出時における圧力が低くなると共にこの水素吸蔵合金が劣化しやすくなり、ニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合には、その放電電圧が低下したり、充放電により水素吸蔵合金が劣化して、電池のサイクル特性が低下したりするという問題があった。30

**【0008】**

また、上記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金をヒートポンプに用いた場合には、ヒートポンプの冷却・昇温能力が低下して使用温度領域が制限され、また取り出される温熱・冷熱量が減少してヒートポンプの効率が低下するという問題があった。40

**【0009】**

そして、近年においては、上記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金中におけるLaに対するCeの量を所定量以下に制限して、この水素吸蔵合金中におけるMgの濃度の均質性を高め、水素の吸蔵時と放出時とにおける平衡圧の差を低減させて、ニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合に、放電電圧が低下するのを防止することが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

**【0010】**

しかし、このように希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金中におけるLaに対するCeの量を所定量以下に制限して、この水素吸蔵合金中におけるMgの濃度の均質性を高めた場合においても、水素の吸蔵時と放出時とにおける平衡圧の差を十分に低減させることは困50

難であった。

【特許文献1】特開平11-162459号公報

【特許文献2】特開2000-265229号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、上記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を改善し、水素の吸蔵時と放出時とにおける圧力変化のヒステリシスを低減させて、ニッケル・水素蓄電池の負極における負極活物質や、ヒートポンプにおいて有効に利用できる水素吸蔵合金を提供すると共に、特に、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池において、放電電圧が低下したり、充放電により水素吸蔵合金が劣化してサイクル特性が低下したりするのを防止することを課題とするものである。10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の水素吸蔵合金においては、上記のような課題を解決するため、一般式  $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_yAl_z$  (式中、 $L_n$  は、Yを含む希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $x, y, z$  が、 $0.05 \times 0.25, 0 < z \leq 1.5, 2.8 \geq y + z \geq 4.0$  の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金において、上記の  $L_n$  中に Sm が 20 モル%以上含まれるようにした。20

【0013】

また、上記の一般式における Mg のモル比  $x$  が  $0.1 \times$  の条件を満たすことが好ましく、また上記の一般式の  $L_n$  中に La が含まれていることが好ましい。

【0014】

また、本発明のニッケル・水素蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、その負極に上記の水素吸蔵合金を用いるようにしたのである。

【発明の効果】

【0015】

ここで、前記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の場合、水素の吸蔵時に水素が結晶格子間に入り込むことにより、結晶構造に歪み等が生じて、この水素吸蔵合金が水素化状態で安定な結晶構造に変化し、これによって吸蔵された水素が放出されにくくなり、この結果、水素の吸蔵時における圧力に対して放出時における圧力が低くなつて、水素を吸蔵・放出する際ににおける圧力変化のヒステリシスが大きくなると考えられる。30

【0016】

そして、本発明における水素吸蔵合金のように、一般式  $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_yAl_z$  (式中、 $L_n$  は、Yを含む希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $x, y, z$  が、 $0.05 \times 0.25, 0 < z \leq 1.5, 2.8 \geq y + z \geq 4.0$  の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金において、上記の  $L_n$  中に Sm が 20 モル%以上含まれるようにすると、この水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた際に、この水素吸蔵合金の結晶構造に歪み等が生じるのが、この水素吸蔵合金中に含まれる上記の Sm によって抑制されて、水素の吸蔵時における圧力に対して放出時における圧力が低くなるのが防止されるようになる。40

【0017】

この結果、本発明における水素吸蔵合金においては、水素を吸蔵・放出する際ににおける圧力変化のヒステリシスが減少し、ニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合に、放電電圧が低下したり、充放電により水素吸蔵合金が劣化してサイクル特性が低下したりするのが防止され、またヒートポンプに用いた場合には、ヒートポンプの効率が向上する。50

## 【0018】

また、上記の一般式で示される水素吸蔵合金において、 $Mg$  のモル比  $x$  が  $x < 0.05$  の場合には、水素吸蔵能力が著しく低下するため  $0.05 \leq x$  を満たす必要がある。さらに  $Mg$  のモル比  $x$  が  $0.1 \leq x$  の条件を満たすようにすると、この水素吸蔵合金中における  $Mg$  の割合が多くなり、この水素吸蔵合金における水素吸蔵能力が向上し、平衡圧が高くなつて、より大きなエネルギーが得られるようになる。

## 【0019】

一方、 $Mg$  のモル比  $x$  が  $0.25$  を超えて大きくなると、合金の耐久性が低くなつて、水素吸蔵放出において合金の微粉化が加速する。そして、合金の微粉化によって電池では寿命特性が低下し、ヒートポンプでは熱伝導を阻害して反応速度が遅くなるため、 $Mg$  のモル比は  $0.05 \leq x \leq 0.25$  の条件を満たすようにする必要がある。そしてより望ましくは  $0.1 \leq x \leq 0.25$  である。10

## 【0020】

また、上記の一般式で示される水素吸蔵合金において、 $Mg$  のモル比  $x$  が  $0.1 \leq x$  の条件を満たすようにすると、この水素吸蔵合金中における  $Mg$  の割合が多くなり、この水素吸蔵合金における水素吸蔵能力が向上し、平衡圧が高くなつて、より大きなエネルギーが得られるようになる。

## 【0021】

また、このように水素吸蔵合金中における  $Mg$  の割合を多くすると共に、上記のように一般式の  $Ln$  中に  $Sm$  や  $La$  が多く含まれるようにすると、 $Ln$  中に高価な  $Pr$  や  $Nd$  が多く含まれる水素吸蔵合金よりも、水素吸蔵合金の材料コストが低減されると共に、上記のように水素を吸蔵させた際に、この水素吸蔵合金の結晶構造に歪み等が生じるのが抑制されると共に、大きなエネルギーが得られるようになり、安価で水素吸蔵量が多い水素吸蔵合金を提供できるようになる。20

## 【実施例】

## 【0022】

以下、本発明の実施例に係る水素吸蔵合金について具体的に説明すると共に、本発明の実施例に係る水素吸蔵合金においては、水素の吸蔵時における圧力に対して放出時における圧力が低くなるのが防止されて、水素を吸蔵・放出する際における圧力変化のヒステリシスが減少すると共に、この本発明の実施例に係る水素吸蔵合金をニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合に、充放電により水素吸蔵合金が劣化してサイクル特性が低下するのが防止されることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、本発明における水素吸蔵合金及びニッケル・水素蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。30

## 【0023】

## (実施例1)

実施例1においては、上記の一般式における  $Ln$  としてサマリウム  $Sm$  だけを用い、サマリウム  $Sm$  とマグネシウム  $Mg$  とニッケル  $Ni$  とアルミニウム  $Al$  とを所定の合金組成になるように混合し、高周波誘導溶解炉を用いてこれを溶融させた後、冷却させて、組成が下記の表1に示すように ( $Sm_{1.00}$ )<sub>0.90</sub> $Mg_{0.10}Ni_{3.33}Al_{0.17}$  になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。なお、上記の水素吸蔵合金の組成は、誘導結合プラズマ分光分析 (ICP) により測定した。40

## 【0024】

次いで、この水素吸蔵合金のインゴットを、アルゴン雰囲気中において  $1000^{\circ}\text{C}$  で 10 時間熱処理して合金組織を均質化させた後、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、上記の組成の水素吸蔵合金粉末を得た。なお、この水素吸蔵合金粉末についてレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、重量積分が 50 % における平均粒径が  $65 \mu\text{m}$  になっていた。

## 【0025】

## (実施例2～4)

10

20

30

40

50

実施例 2 ~ 4においては、上記の一般式における  $L_n$  として、サマリウム Sm とネオジウム Nd を用い、それぞれサマリウム Sm とネオジウム Nd とマグネシウム Mg とニッケル Ni とアルミニウム Al とを所定の合金組成になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 ~ 4 の各水素吸蔵合金粉末を得た。

#### 【 0 0 2 6 】

ここで、実施例 2 ~ 4 の各水素吸蔵合金について、その組成を誘導結合プラズマ分光分析 (ICP) により測定した結果、下記の表 1 に示すように、実施例 2 では ( $Sm_{0.60}Nd_{0.40}Mg_{0.10}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ )<sub>0.90</sub>、実施例 3 では ( $Sm_{0.40}Nd_{0.60}Mg_{0.10}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ )<sub>0.90</sub>、実施例 4 では ( $Sm_{0.20}Nd_{0.80}Mg_{0.10}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ )<sub>0.90</sub> の組成になっていた。また、これらの水素吸蔵合金粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、何れも重量積分が 50 % における平均粒径は 65 μm になっていた。10

#### 【 0 0 2 7 】

##### ( 比較例 1 )

比較例 1においては、上記の一般式における  $L_n$  として、サマリウム Sm を用いずにネオジウム Nd だけを用い、ネオジウム Nd とマグネシウム Mg とニッケル Ni とアルミニウム Al とを所定の合金組成になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 1 の水素吸蔵合金粉末を得た。

#### 【 0 0 2 8 】

ここで、比較例 1 の水素吸蔵合金について、その組成を誘導結合プラズマ分光分析 (ICP) により測定した結果、( $Nd_{1.00}Mg_{0.10}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ )<sub>0.90</sub> の組成になっていた。また、この水素吸蔵合金粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、重量積分が 50 % における平均粒径は 65 μm になっていた。20

#### 【 0 0 2 9 】

そして、上記のようにして得た実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の各水素吸蔵合金粉末に対して、水素の吸蔵・放出を繰り返して行い、各水素吸蔵合金粉末を活性化させた。

#### 【 0 0 3 0 】

そして、このように活性化された各水素吸蔵合金粉末について、それぞれ 80 °C の条件において、JIS H 7201 に規定される「水素吸蔵合金の圧力 - 等温線 (PCT 線)」の測定法に基づいて PCT 線の測定を行い、実施例 1 の水素吸蔵合金粉末の測定結果を図 1 に、比較例 1 の水素吸蔵合金粉末の測定結果を図 2 に示した。30

#### 【 0 0 3 1 】

また、上記の各水素吸蔵合金粉末について、それぞれ  $H/M = 0.4$  における吸蔵プラトー圧  $P_a$  と解離プラトー圧  $P_d$  とを求め、各水素吸蔵合金粉末におけるヒステリシスフーカター  $H_f$  [ $= \ln(P_a/P_d)$ ] を算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

#### 【 0 0 3 2 】

【表1】

	水素吸蔵合金		Hf
	組成	Ln中のSm(モル%)	
実施例1	(Sm <sub>1.00</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	100	0.129
実施例2	(Sm <sub>0.60</sub> Nd <sub>0.40</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	60	0.157
実施例3	(Sm <sub>0.40</sub> Nd <sub>0.60</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	40	0.218
実施例4	(Sm <sub>0.20</sub> Nd <sub>0.80</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	20	0.260
比較例1	(Nd <sub>1.00</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	0	0.361

## 【0033】

これらの結果から明らかなように、前記の一般式におけるLn中にサマリウムSmを20モル%以上含有させた実施例1～4の各水素吸蔵合金粉末においては、Ln中にサマリウムSmを含有させずにネオジウムNdだけを含有させた比較例1の水素吸蔵合金粉末に比べて、ヒステリシスファクターHfの値が減少しており、水素の吸蔵時と放出時とにおける圧力変化のヒステリシスが減少し、水素の吸蔵時と放出時とにおける平衡圧の差が少なくなっていた。  
20

## 【0034】

そして、上記のLn中におけるサマリウムSmの割合が増加するにつれて、ヒステリシスファクターHfの値が減少し、水素の吸蔵時と放出時とにおける平衡圧の差がより少なくなっていた。

## 【0035】

また、上記のようにして得た実施例1,4及び比較例1の各水素吸蔵合金粉末を用い、それぞれ水素吸蔵合金粉末1重量部に対して、導電剤のニッケル粉末を3重量部の割合で加えて混合し、これをペレット状に加圧成型して、実施例1,4及び比較例1の各水素吸蔵合金粉末を用いた各負極を作製した。  
30

## 【0036】

一方、正極には、上記の各負極に対して過剰の容量を有する円筒状に形成した焼結式ニッケル極を用い、アルカリ電解液には7mol/lのKOH水溶液を用いて、90mAhの負極容量規制になった各試験用ニッケル・水素蓄電池を作製した。

## 【0037】

ここで、上記の各試験用ニッケル・水素蓄電池においては、図3に示すように、ポリプロピレン製の容器10内に上記のアルカリ電解液13を収容させ、上記の円筒状に形成した正極11内に、それぞれ負極12を収容させた状態で、上記の正極11と負極12とを上記のアルカリ電解液13に浸漬させた。  
40

## 【0038】

そして、上記の各負極を用いた各試験用ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25の雰囲気条件において、45mAの電流で170分間充電させて、20分間休止した後、45mAの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電させて、10分間休止し、これを1サイクルとして50サイクルの充放電を繰り返して行い、各試験用ニッケル・水素蓄電池における最大の放電容量Q<sub>max</sub>と、50サイクル後における各試験用ニッケル・水素蓄電池の放電容量Q<sub>50</sub>とを求めた。

## 【0039】

そして、上記の各試験用ニッケル・水素蓄電池における容量劣化量として、最大の放電容量Q<sub>max</sub>に対する50サイクル後における放電容量Q<sub>50</sub>の差(Q<sub>max</sub>-Q<sub>50</sub>)を求め、上  
50

記の実施例 1 の水素吸蔵合金を用いた試験用ニッケル・水素蓄電池の容量劣化量を 100 とした指標で、実施例 4 及び比較例 1 の水素吸蔵合金を用いた各試験用ニッケル・水素蓄電池の容量劣化量を算出し、その結果を下記の表 2 に示した。

#### 【 0 0 4 0 】

【表 2】

	水素吸蔵合金		Hf	電池容量 劣化量
	組成	Ln中のSm(モル%)		
実施例1	(Sm <sub>1.00</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	100	0. 129	100
実施例4	(Sm <sub>0.20</sub> Nd <sub>0.80</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	20	0. 260	104
比較例1	(Nd <sub>1.00</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	0	0. 361	131

#### 【 0 0 4 1 】

この結果から明らかなように、前記の一般式における Ln 中にサマリウム Sm を 20 モル % 以上含有させた実施例 1, 4 の各水素吸蔵合金粉末を負極に使用した各試験用ニッケル・水素蓄電池においては、Ln 中にサマリウム Sm を含有させずにネオジウム Nd だけを含有させた比較例 1 の水素吸蔵合金粉末を負極に使用した試験用ニッケル・水素蓄電池に比べて、容量劣化量が大きく低減されており、充放電により水素吸蔵合金が劣化するのが抑制されてサイクル特性が向上していた。

#### 【 0 0 4 2 】

##### ( 実施例 5 )

実施例 5 においては、上記の一般式における Ln として、サマリウム Sm とランタン La を用い、サマリウム Sm とランタン La とマグネシウム Mg とニッケル Ni とアルミニウム Al を所定の合金組成になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 5 の水素吸蔵合金粉末を得た。

#### 【 0 0 4 3 】

ここで、実施例 5 の水素吸蔵合金について、その組成を誘導結合プラズマ分光分析 ( ICP ) により測定した結果、その組成は ( Sm<sub>0.80</sub>La<sub>0.20</sub> )<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>Ni<sub>3.33</sub>Al<sub>0.17</sub> になっていた。また、この水素吸蔵合金粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、重量積分が 50 % における平均粒径は 6.5 μm になっていた。

#### 【 0 0 4 4 】

##### ( 比較例 2 )

比較例 2 においては、上記の一般式における Ln として、サマリウム Sm を用いずにランタン La だけを用い、ランタン La とマグネシウム Mg とニッケル Ni とアルミニウム Al を所定の合金組成になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 2 の水素吸蔵合金粉末を得た。

#### 【 0 0 4 5 】

ここで、比較例 2 の水素吸蔵合金について、その組成を誘導結合プラズマ分光分析 ( ICP ) により測定した結果、その組成は ( La<sub>1.00</sub> )<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>Ni<sub>3.33</sub>Al<sub>0.17</sub> になっていた。また、この水素吸蔵合金粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、重量積分が 50 % における平均粒径は 6.5 μm になっていた。

#### 【 0 0 4 6 】

そして、上記のようにして得た実施例 5 及び比較例 2 の各水素吸蔵合金粉末に対して、水素の吸蔵・放出を繰り返して行い、各水素吸蔵合金粉末を活性化させた。

10

20

30

40

50

## 【0047】

そして、このように活性化された各水素吸蔵合金粉末について、前記の場合と同様に、それぞれ80の条件において、JIS H7201に規定される「水素吸蔵合金の圧力-等温線（PCT線）の測定法」に基づいてPCT線の測定を行い、上記の各水素吸蔵合金粉末について、それぞれH/M = 0.4における吸蔵ブロード圧Paと解離ブロード圧Pdとを求め、各水素吸蔵合金粉末におけるヒステリシスファクターHf [= ln(Pa/Pd)]を算出し、その結果を下記の表3に示した。

## 【0048】

また、上記のようにして得た実施例5及び比較例2の各水素吸蔵合金粉末を用い、それぞれ水素吸蔵合金粉末1重量部に対して、導電剤のニッケル粉末を3重量部の割合で加えて混合し、これをペレット状に加圧成型して、実施例5及び比較例2の各水素吸蔵合金粉末を用いた各負極を作製し、このように作製した各負極を使用し、前記の場合と同様にして、90mA hの負極容量規制になった各試験用ニッケル・水素蓄電池を作製した。 10

## 【0049】

そして、上記の各負極を用いた各試験用ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25の雰囲気条件において、45mAの電流で170分間充電させて、20分間休止した後、45mAの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電させて、10分間休止し、これを1サイクルとして10サイクルの充放電を繰り返して行って、各試験用ニッケル・水素蓄電池における最大の放電容量Qmaxと、10サイクル後における各試験用ニッケル・水素蓄電池の放電容量Q10とを求めた。 20

## 【0050】

そして、上記の各試験用ニッケル・水素蓄電池における容量劣化量として、最大の放電容量Qmaxに対する10サイクル後における放電容量Q10の差(Qmax - Q10)を求め、上記の実施例5の水素吸蔵合金を用いた試験用ニッケル・水素蓄電池の容量劣化量を100とした指標で、比較例5の水素吸蔵合金を用いた各試験用ニッケル・水素蓄電池の容量劣化量を算出し、その結果を下記の表3に合わせて示した。 30

## 【0051】

## 【表3】

	水素吸蔵合金		Hf	電池容量劣化量
	組成	Ln中のSm(モル%)		
実施例5	(Sm <sub>0.80</sub> La <sub>0.20</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	80	0.325	100
比較例2	(La <sub>1.00</sub> ) <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> Ni <sub>3.33</sub> Al <sub>0.17</sub>	0	0.766	1529

## 【0052】

この結果から明らかなように、前記の一般式におけるLn中にサマリウムSmを含有させずにランタンLaだけを含有させた比較例2の水素吸蔵合金粉末においては、ヒステリシスファクターHfが非常に高い値を示したが、Ln中にランタンLaの他にサマリウムSmを20モル%以上含有させた実施例5の水素吸蔵合金粉末においては、ヒステリシスファクターHfの値が大幅に減少しており、水素の吸蔵時と放出時における圧力変化のヒステリシスが減少し、水素の吸蔵時と放出時における平衡圧の差が大きく低減されるようになった。 40

## 【0053】

また、前記の一般式におけるLn中にランタンLaの他にサマリウムSmを20モル%以上含有させた実施例5の水素吸蔵合金粉末を負極に使用した試験用ニッケル・水素蓄電 50

池は、Ln中にサマリウムSmを含有させずにランタンLaだけを含有させた比較例2の水素吸蔵合金粉末を負極に使用した試験用ニッケル・水素蓄電池に比べて、容量劣化量が大きく低減され、充放電により水素吸蔵合金が劣化するのが抑制されてサイクル特性が大幅に向上了していた。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】実施例1の水素吸蔵合金粉末を用いて測定したPCT線を示した図である。

【図2】比較例1の水素吸蔵合金粉末を用いて測定したPCT線を示した図である。

【図3】実施例1, 4, 5及び比較例1, 2の水素吸蔵合金粉末を負極に用いた試験用ニッケル・水素蓄電池を示した概略説明図である。 10

【符号の説明】

【0055】

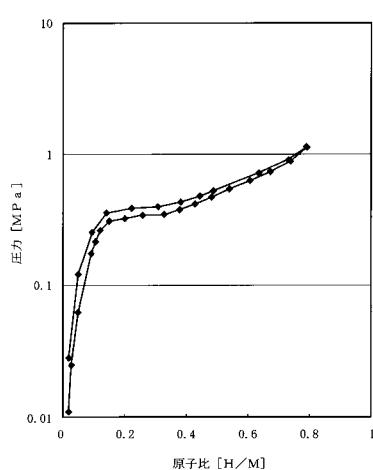
10 容器

11 正極

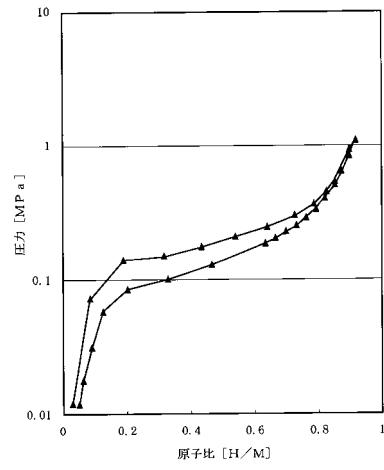
12 負極

13 アルカリ電解液

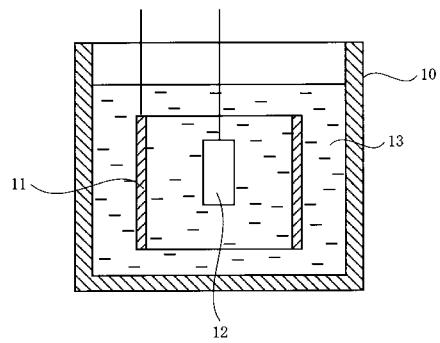
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開2007-169724(JP,A)  
特開2008-071687(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 22 C	1 / 00	-	49 / 14
H 01 M	4 / 38		
H 01 M	10 / 30		