

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/30 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910009731.1

[43] 公开日 2009 年 8 月 5 日

[11] 公开号 CN 101499537A

[22] 申请日 2009.1.23

[21] 申请号 200910009731.1

[30] 优先权

[32] 2008.1.29 [33] JP [31] 2008-017507

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

[72] 发明人 吉田周平 片山吉宣 田村和明
长江辉人

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李贵亮

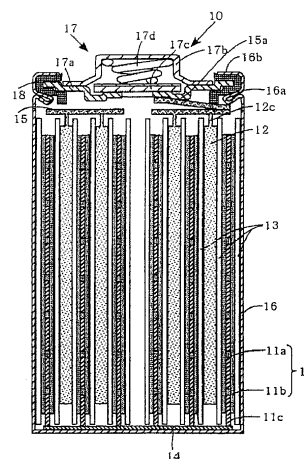
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称

碱性蓄电池

[57] 摘要

本发明提供输出特性优异且自放电特性提高的碱性蓄电池，所述碱性蓄电池采用即使相对面积增大、实际反应面积也不会减少的电池构成。本发明的碱性蓄电池(10)的贮氢合金负极(11)形成由长轴和短轴构成的长方形，且长轴的长度 A (cm) 相对于短轴的长度 B (cm) 的比 (A/B) 为 20 以上 30 以下 ($20 \leq A/B \leq 30$)，保持在贮氢合金负极(11)中的电解液量 X (g) 相对于保持在隔离件(13)中的电解液量 Y (g) 的比 (X/Y) 为 0.8 以上 1.1 以下 ($0.8 \leq X/Y \leq 1.1$)。由此，能得到兼顾高输出特性和长期耐久性能的碱性蓄电池。



1. 一种碱性蓄电池，其在外装罐内具有以氢氧化镍为主要正极活性物质的正极、以贮氢合金为负极活性物质的贮氢合金负极、夹隔着将这两电极隔离的隔离件卷绕成漩涡状而形成的电极组以及碱性电解液，其特征在于，

所述贮氢合金负极形成由长轴和短轴构成的长方形，且所述长轴的长度 A (cm) 相对于所述短轴的长度 B (cm) 的比即 A/B 为 20 以上 30 以下即 $20 \leq A/B \leq 30$ ，

所述贮氢合金负极保持的电解液量 X (g) 相对于所述隔离件保持的电解液量 Y (g) 的比即 X/Y 为 0.8 以上 1.1 以下即 $0.8 \leq X/Y \leq 1.1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的碱性蓄电池，其特征在于，所述贮氢合金负极含有作为负极活性物质的贮氢合金、由热塑性弹性体形成的糊剂及碳类导电剂，

负极表面积 (m^2) 相对于负极活性物质层的单位体积 ($1cm^3$) 的比 Z (m^2/cm^3) 为 $31 m^2/cm^3$ 以上 $117 m^2/cm^3$ 以下即 $31 m^2/cm^3 \leq Z \leq 117 m^2/cm^3$ 。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的碱性蓄电池，其特征在于，所述贮氢合金是由 A 成分和 B 成分构成且合金主相为 A_5B_{19} 型结构的贮氢合金，所述 A 成分由至少包含稀土类元素和镁的元素形成，所述 B 成分由至少包含镍且不包含锰、钴的元素形成。

碱性蓄电池

技术领域

本发明涉及适合混合动力电动汽车（HEV：Hybrid Electric Vehicle）和电动汽车（PEV：Pure Electric Vehicle）等需要大电流放电的用途的碱性蓄电池，尤其涉及下述碱性蓄电池，其在外装罐内具有以氢氧化镍为主要正极活性物质的正极、以贮氢合金为负极活性物质的贮氢合金负极、夹隔着将这两电极隔离的隔离件卷绕成漩涡状而形成的电极组以及碱性电解液。

背景技术

近年来，在混合动力电动汽车（HEV）和电动汽车（PEV）等汽车的电源用途中采用碱性蓄电池，尤其是镍-氢蓄电池。对于这种用途中使用的碱性蓄电池，要求具有远远超出目前范围的高输出性能以及自放电特性等的长期耐久性能。为此，作为高输出化方法，已提出如专利文献1（特开2000-082491号公报）及专利文献2（特开2007-294219号公报）所示的增加正极与负极的相对面积的方案。

在专利文献1中提出的增加相对面积的方案中，使正极面积相对于电池的理论容量（Ah）为 30cm^2 以上。该方案是基于以下构思得出的：若收纳的电极组中的正极与负极的相对面积增加，则流经两电极之间的电流的电流密度减小，因此即使以高放电率使电池工作，也不会引起电极组的内部电阻的增大，从而能以工作电压不下降的方式输出较大的放电电流。此时，若上述正极面积的面积值小于 $30\text{cm}^2/\text{Ah}$ ，则电极组的内部电阻不会变小，工作电压下降而难以实现大电流放电。

另一方面，本发明人等在专利文献2中提出的增加相对面积的方案中，使负极表面积相对于标称电池容量（Ah）为 120cm^2 以上。

专利文献1：日本专利特开2000-082491号公报

专利文献2：日本专利特开2007-294219号公报

发明内容

然而，虽然实现了上述专利文献 1、2 中提出的相对面积的增加，但发现还存在以下 2 个新的问题。

第 1 个问题是：虽然实现了相对面积的增加，但存在未见输出特性提高的区域。这是因为，若增加以相对面积增加的方式制成电极组时的极板的层数，则电解液不能遍及极板整体，电解液集中在负极板的短轴方向的两端部，同时保持在隔离件中的电解液量增加。因此，极板的实际反应面积减少，导致输出特性未提高。此时，即使增加电解液量也无法解决问题。

第 2 个问题是：当在相对面积增加的负极板使用常用的 AB_5 型类贮氢合金作为负极活性物质时，可知自放电特性下降（自放电增加）。原因之一在于：由于实现了相对面积的增加，使正·负极板间的距离缩短。与此同时，为了维持结晶结构，必须在 AB_5 型类贮氢合金中添加锰和钴。

若添加了锰和钴的 AB_5 型类贮氢合金被氧化，则添加的锰和钴会溶出、析出。因此，自放电加速，自放电特性下降。

此时，若为了解决第 1 个问题而增加负极板保持的电解液量，则锰和钴的溶出进一步增加，自放电特性显著下降。

本发明是为了解决上述问题而得到的发明，其目的在于提供一种输出特性优异且自放电特性提高的碱性蓄电池，所述碱性蓄电池采用即使相对面积增加、实际反应面积也不会减少的电池构成。

本发明的碱性蓄电池在外装罐内具有下述部分：以氢氧化镍为主要正极活性物质的正极；以贮氢合金为负极活性物质的贮氢合金负极；夹隔着将这两电极隔离的隔离件卷绕成漩涡状而形成的电极组；以及碱性电解液。并且，为了实现上述目的，本发明的碱性蓄电池的特征在于，贮氢合金负极形成由长轴和短轴构成的长方形，且长轴的长度 A (cm) 相对于短轴的长度 B (cm) 的比 (A/B) 为 20 以上 30 以下 ($20 \leq A/B \leq 30$)，保持在贮氢合金负极中的电解液量 X (g) 相对于保持在隔离件中的电解液量 Y (g) 的比 (X/Y) 为 0.8 以上 1.1 以下 ($0.8 \leq X/Y \leq 1.1$)。

这里，可知若贮氢合金负极的长轴长度 (A) 相对于短轴长度 (B) 的比 (A/B) 不足 20 ($A/B < 20$)，则无法增加正·负极的相对面积，从而无

法提高输出特性。另外，即使贮氢合金负极的长轴长度（A）相对于短轴长度（B）的比（A/B）为 20 以上，若保持在贮氢合金负极中的电解液量很少，也不能充分提高输出特性。

另一方面，若贮氢合金负极的长轴长度（A）相对于短轴长度（B）的比（A/B）超过 30（ $A/B > 30$ ），则必须减少各电极和隔离件的厚度，因此从强度方面考虑，很难制作。此时，若贮氢合金负极的 A/B 为 20 以上 30 以下（ $20 \leq A/B \leq 30$ ），且保持在贮氢合金负极中的电解液量 X（g）相对于保持在隔离件中的电解液量 Y（g）的比（X/Y）为 0.8 以上 1.1 以下（ $0.8 \leq X/Y \leq 1.1$ ），则能充分提高输出特性。

由此可以说优选保持在贮氢合金负极中的电解液量 X（g）相对于保持在隔离件中的电解液量 Y（g）的比（X/Y）为 0.8 以上 1.1 以下（ $0.8 \leq X/Y \leq 1.1$ ）。此时，若负极表面积（ m^2 ）相对于负极活性物质层的单位体积（ $1cm^3$ ）的比 Z（ m^2/cm^3 ）不足 $31 m^2/cm^3$ ，则上述电解液量比（X/Y）不会在 0.8 以上，从而无法充分提高输出特性。

另一方面，若负极表面积（ m^2 ）相对于负极活性物质层的单位体积（ $1cm^3$ ）的比 Z（ m^2/cm^3 ）超过 $117 m^2/cm^3$ ，则极板发生翘曲或发生活性物质的脱落。

由此可以说负极表面积（ m^2 ）相对于负极活性物质层的单位体积（ $1cm^3$ ）的比 Z（ m^2/cm^3 ）为 $31 m^2/cm^3$ 以上 $117 m^2/cm^3$ 以下（ $31 m^2/cm^3 \leq Z \leq 117 m^2/cm^3$ ）。

另外，作为用于上述贮氢合金负极的贮氢合金，优选由 A 成分和 B 成分构成且合金主相为 A_5B_{19} 型结构的贮氢合金，所述 A 成分由包括稀土类元素和镁的元素形成，所述 B 成分由至少包括镍同时不含锰、钴的元素形成。

这里，以稀土类元素、镁、镍为主要元素的贮氢合金由 AB_2 型结构和 AB_5 型结构组合构成，可以采取 A_2B_7 型结构和 A_5B_{19} 型结构。此时， A_5B_{19} 型结构是 AB_2 型结构和 AB_5 型结构以三层为周期进行重叠而得到的，与 A_2B_7 型结构相比，能增加每单位晶格的镍（Ni）的比率。

当每单位晶格的镍（Ni）的比率增加时，能使促进氢分子吸附和向氢原子解离的活性位点增加，从而能提高高输出特性。另外，以稀土类元素、

镁、镍为主要元素的贮氢合金借助镁由 AB_2 型结构和 AB_5 型结构组合构成，能除去锰和钴。

由此，通过在具有远远超出目前范围的正·负极的相对面积的结构碱性蓄电池中使用上述贮氢合金，能兼顾高输出特性和长期耐久性能。

在本发明中，由于采用使长轴长度相对于短轴长度的比最佳化并使正·负极的相对面积增大且保持在贮氢合金负极中的电解液量增大的电极组构成，因而能得到兼顾高输出特性和长期耐久性能的碱性蓄电池。

附图说明

图1是模式地表示本发明的碱性蓄电池的剖面图。

图2是表示保持于负极的电解液量(X)相对于保持在隔离件中的电解液量(Y)的比(X/Y)与-10℃辅助输出比之间的关系的图表。

图3是表示放置时间与容量残余率之间的关系的图表。

(符号说明)

11...贮氢合金负极、11b...活性物质层、11c...芯体露出部、12...镍正极、12c...芯体露出部、13...隔离件、14...负极集电体、15...正极集电体、15a...正极用引线、16...外装罐、16a...环状槽部、16b...开口端缘、17...封口体、17a...封口板、17b...正极盖、17c...阀体、17d...弹簧、18...绝缘垫片

具体实施方式

以下，对本发明的实施方式进行详细说明，但本发明不限于此，可以在不改变其主旨的范围内进行适当变更来实施。另外，图1是模式地表示本发明的碱性蓄电池的剖面图。图2是表示保持在负极中的电解液量(X)相对于保持在隔离件中的电解液量(Y)的比(X/Y)与-10℃辅助输出比之间的关系的图表。图3是表示放置时间与容量残余率之间的关系的图表。

1. 贮氢合金

按下述表1所示的规定摩尔比混合镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、镁(Mg)、镍(Ni)、铝(Al)、钴(Co)、锰(Mn)等金属元素后，将它们的混合物投入氩气氛的高频感应加热炉中使其熔融，将其冷却

后制成锭块 (ingot), 作为贮氢合金 a、b、c、d。

此时, 将组合式 $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.3}$ 表示的合金作为贮氢合金 a, 将 $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ 表示的合金作为贮氢合金 b, 将 $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$ 表示的合金作为贮氢合金 c, 将 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{4.2}\text{Al}_{0.3}(\text{Co}, \text{Mn})_{0.7}$ 表示的合金作为贮氢合金 d。

接下来, 用 DSC (差示扫描量热仪) 测定得到的各贮氢合金 a~d 的熔点 (T_m)。然后, 在比这些贮氢合金 a~d 的熔点 (T_m) 只低 30°C 的温度 ($T_a = T_m - 30^\circ\text{C}$) 下进行规定时间 (这里为 10 小时) 的热处理。之后, 将上述各贮氢合金 a~d 的锭块进行粗粉碎后, 在惰性气体气氛中机械粉碎, 制作体积累计频率 50% 下的粒径 (D_{50}) 为 $25\mu\text{m}$ 的贮氢合金粉末 a~d。

然后, 通过采用以 Cu-K α 管为 X 射线源的 X 射线衍射测定装置的粉末 X 射线衍射法对贮氢合金粉末 a~d 的结晶结构进行鉴定。此时, 在扫描速度 $1^\circ/\text{分钟}$ 、管电压为 40kV、管电流 300mA、扫描步进 1° 、测定角度 (2θ) $20\sim 50^\circ$ 的条件下进行 X 射线衍射测定。通过得到的 XRD 图谱, 使用 JCPDS 卡片图, 鉴定各贮氢合金 a~d 的结晶结构。

这里, 关于各结晶结构的构成比, A_5B_{19} 型结构为 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构, A_2B_7 型结构为 Ce_2Ni_7 型结构, AB_5 型结构为 LaNi_5 型结构, 将通过 JCPDS 得到的各结构的衍射角的强度值与 $42\sim 44^\circ$ 的最强强度值之比即各强度比结合得到的 XRD 图谱, 算出各结构的构成比率, 得到下述表 1 所示的结果。

[表 1]

合金的种类	贮氢合金的组成	结晶结构的构成比率 (%)		
	$\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$	A_5B_{19}	A_2B_7	AB_5
a	$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.3}$	59	40	1
b	$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.1}$	55	42	3
c	$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$	0	99	1
d	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{4.2}\text{Al}_{0.3}(\text{Co}, \text{Mn})_{0.7}$	0	0	100

由上述表 1 的结果可知以下内容。即贮氢合金 a、b 主要由 A_5B_{19} 型结

构和 A_2B_7 型结构构成, 贮氢合金 c 主要由 A_2B_7 型结构构成, 贮氢合金 d 由 AB_5 型结构构成。

2. 贮氢合金负极

使用上述贮氢合金粉末 a, 按如下方法分别制作贮氢合金负极 11(a1~a7)。首先, 相对于 100 质量份得到的贮氢合金粉末 a, 在由 0.1 质量%的 CMC (羧甲基纤维素) 和水 (或纯水) 形成的水溶性粘合剂中, 按下述表 2 所示的活性物质层的每单位体积 (cm^3) 的负极表面积 (m^2) 达到规定值 (m^2/cm^3) 来添加作为热塑性弹性体的丁苯胶乳 (SBR) 和作为碳类导电剂的科琴黑。

然后, 将它们混合, 混炼, 分别制作贮氢合金浆料。然后, 准备由镀镍软钢材制多孔基板 (冲孔金属) 形成的负极芯体 11a, 在该负极芯体 11a 上以填充密度为 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 来涂布贮氢合金浆料, 使其干燥后, 压延至规定的厚度, 形成活性物质层 11b。之后, 切成规定尺寸 (长轴长度相对于短轴长度的比如下述表 2 所示), 分别制作贮氢合金负极 11 (a1~a7)。

然后, 求出上述贮氢合金负极 a1~a7 的活性物质的每单位体积的负极表面积 $Z (\text{m}^2/\text{cm}^3)$, 得到下述表 2 所示的结果。此时, 活性物质层的每单位体积的负极表面积 $Z (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 如下计算: 由通过 BET 法测定活性物质层的各构成部件 (贮氢合金、碳类导电剂、热塑性弹性体) 得到的比表面积 $S1$ 、 $S2$ 、 $S3 (\text{m}^2/\text{g})$ 、各构成部件的添加量 $G1$ 、 $G2$ 、 $G3 (\text{g})$ 、压延后的活性物质层的体积 $V (\text{cm}^3)$, 基于下述 (1) 式来算出。

$$Z (\text{m}^2/\text{cm}^3) = (S1 \times G1 + S2 \times G2 + S3 \times G3) / V \dots (1)$$

这里, 将长轴长度 (A) 相对于短轴长度 (B) 的比 (A/B) 为 15、活性物质层的每单位体积的负极表面积为 $31 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a1。同样地, 将比 (A/B) 为 20、每单位体积的负极表面积为 $17 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a2, 将比 (A/B) 为 20、每单位体积的负极表面积为 $31 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a3, 将比 (A/B) 为 20、每单位体积的负极表面积为 $64 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a4。将比 (A/B) 为 30、每单位体积的负极表面积为 $31 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a5, 将比 (A/B) 为 20、每单位体积的负极表面积为 $117 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 的负极作为贮氢合金负极 a6, 将比 (A/B) 为 20、每单位体积的负极表面

积为 $128 \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$ 的负极作为贮氢合金负极 a7。另外，贮氢合金负极 a7 在压延后发生翘曲及活性物质剥离。

[表 2]

负极的种 类	长轴长度/短轴长度 (B/A)	单位体积的表面 积 (m^2/cm^3)
a1	15	31
a2	20	17
a3	20	31
a4	20	64
a5	30	31
a6	20	117
a7	20	128

3.镍正极

另一方面，将多孔度约为 85% 的多孔镍烧结基板浸渍于比重为 1.75 的硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液中，使多孔镍烧结基板的细孔内保持镍盐和钴盐。然后，将该多孔镍烧结基板浸渍于 25 质量% 的氢氧化钠 (NaOH) 水溶液中，使镍盐和钴盐分别转化成氢氧化镍和氢氧化钴。

然后，充分水洗除去碱溶液后，进行干燥，在多孔镍烧结基板的细孔内填充以氢氧化镍为主要成分的活性物质。反复进行规定次数 (例如 6 次) 填充该活性物质的操作，在多孔烧结基板的细孔内进行填充使以氢氧化镍为主体的活性物质的填充密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后，在室温下干燥后，切成规定的尺寸，制作镍正极 12。

4.镍-氢蓄电池

然后，使用上述制作的贮氢合金负极 11 (a1~a6) 和镍正极 12，在它们之间介入由磺化处理后的无纺布形成的隔离件 13，卷绕成漩涡状来制作漩涡状电极组。另外，在如此制得的漩涡状电极组的下部，露出贮氢合金负极 11 的芯体露出部 11c，在其上部，露出镍正极 12 的芯体露出部 12c。然后，在露出于得到的漩涡状电极组的下端面的芯体露出部 11c 上焊接负极集电体 14，并在露出于漩涡状电极组的上端面的镍正极 12 的芯体露出

部 12c 上焊接正极集电体 15，制作电极体。

接下来，将得到的电极体收纳于对铁实施镍镀后得到的有底筒状外装罐（底面的外表面成为负极外部端子）16 内后，将负极集电体 14 焊接在外装罐 16 的内底面。另一方面，使从正极集电体 15 伸出的集电引线部 15a 兼为正极端子的同时，焊接于构成在外周部安装了绝缘垫片 18 的封口体 17 的底部的封口板 17a。另外，在封口体 17 上设有正极盖 17b，在该正极盖 17b 内配置由在规定的压力下变形的阀体 17c 和弹簧 17d 构成的压力阀。

然后，在外装罐 16 的上部外周部形成环状槽部 16a 后，注入电解液，在形成于外装罐 16 的上部的环状槽部 16a 中载置安装于封口体 17 的外周部的绝缘垫片 18。然后，将外装罐 16 的开口端缘 16b 封固，制作镍-氢蓄电池 10（A1～A7）。此时，在外装罐 16 内以相对于电池容量（Ah）为 2.5g（2.5g/Ah）或 2.8g（2.8g/Ah）来注入由 30 质量%的氢氧化钾（KOH）水溶液形成的碱性电解液，制作镍-氢蓄电池 10（A1～A7）。

这里，将注入 2.5g/Ah 的电解液并采用贮氢合金负极 a1 的电池作为电池 A1。同样地，将采用贮氢合金负极 a2 的电池作为电池 A2，将采用贮氢合金负极 a32 的电池作为电池 A3，将采用贮氢合金负极 a4 的电池作为电池 A4，将采用贮氢合金负极 a5 的电池作为电池 A5，将采用贮氢合金负极 a6 的电池作为电池 A6。将注入 2.8g/Ah 的电解液并采用贮氢合金负极 a1 的电池作为电池 A7。

5. 电池试验

（1）活化

将按上述方法制作的电池 A1～A7 如下所述进行活化。此时，在制作电池后，放置至电池电压为放置时峰电压的 60%为止，然后在 25℃的温度气氛下，以 1It 的充电电流充电至 SOC(State Of Charge 荷电状态)的 120%为止，在 25℃的温度气氛下停止 1 小时。然后，在 70℃的温度气氛下放置 24 小时后，在 45℃的温度气氛下，以 1It 的放电电流放电至电池电压为 0.3V 为止，重复 2 次该循环，将上述各电池 A1～A7 活化。

（2）电解液量比的测定

按上述方法活化后，将上述各电池 A1～A7 分解成贮氢合金负极 11、镍正极 12、隔离件 13、集电体 14、15 以及外装罐 16 等各构成部件。在

解体后，立即测定真空干燥后的质量变化量、即各构成部件所保持的电解液量。这里，求出贮氢合金负极所保持的电解液量相对于隔离件所保持的电解液量的比、即负极液量（X）相对于隔离件液量（Y）的比（X/Y），结果如下述表 3 所示。

（3）输出特性评价

按上述方法活化后，在 25℃ 的温度气氛下，以 1It 的充电电流充电至 SOC（State Of Charge 荷电状态）的 50% 为止，然后在 25℃ 的温度气氛下停止 1 小时。然后，在 -10℃ 的温度气氛下，以任意的充电率充电 20 秒后，在 -10℃ 的温度气氛下停止 30 分钟。之后，在 -10℃ 的温度气氛下，以任意的放电率放电 10 秒后，在 25℃ 的温度气氛下停止 30 分钟。反复进行上述在 -10℃ 的温度气氛下以任意的充电率充电 20 秒、停止 30 分钟、以任意的放电率放电 10 秒、在 25℃ 的温度气氛下停止 30 分钟的操作。

此时，任意的充电率按 0.8It→1.7It→2.5It→3.3It→4.2It 的顺序增加充电电流，任意的放电率按 1.7It→3.3It→5.0It→6.7It→8.3It 的顺序增加放电电流，分别测定各电流以各放电率经过 10 秒时的各电池 A1～A7 的电池电压（V）。这里，作为放电特性（辅助输出特性）的指标，求出放电 V-I 曲线近似曲线上的 0.9V 电流作为 -10℃ 辅助输出。在求出的 -10℃ 辅助输出中，以电池 A1 的 -10℃ 辅助输出为基准（100），算出与它的相对比作为 -10℃ 辅助输出比（相对于电池 A1），结果如下述表 3 所示。

根据表 3 的结果，以贮氢合金负极所保持的液量（负极液量 X）相对于隔离件所保持的液量（隔离件液量 Y）的比（X/Y）为横坐标，以 -10℃ 辅助输出比为纵坐标，以图表表示，得到图 2 所示的结果。

[表 3]

电 池 种 类	电 极 种 类	贮氢合金负极		电解液		-10℃ 辅助 输出比
		长轴/短轴 (A/B)	每单位体积的 表面积	每单位容量的 电解液量	负极液量/隔 离件液量 (X/Y)	
A1	a1	15	31 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	0.71	100
A2	a2	20	17 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	0.76	106
A3	a3	20	31 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	0.80	115
A4	a4	20	64 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	1.10	115
A5	a5	30	31 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	1.03	124
A6	a6	20	117 (m^2/cm^3)	2.5 (g/Ah)	0.94	123
A7	a7	15	31 (m^2/cm^3)	2.8 (g/Ah)	0.67	96

上述表 3 和图 2 的结果表明下述内容。即，由采用同一负极 a1 的电池 A1 和电池 A7 相比可知，即使增加电解液量，负极液量相对于隔离件液量的比 (X/Y) 也不会增加。另外，若负极的长轴长度 (A) 相对于短轴长度 (B) 的比 (A/B) 为 20 以上、30 以下，且活性物质层的每单位体积的表面积为 $31 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 以上、 $117 (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 以下，则负极液量相对于隔离件液量的比 (X/Y) 增大为 0.80~1.10。若负极液量相对于隔离件液量的比 (X/Y) 增大为 0.80~1.10，则-10℃辅助输出比（相对于电池 A1）增大为 115~124。

由此可知：优选保持在贮氢合金负极中的电解液量 X (g) 相对于保持在隔离件中的电解液量 Y (g) 的比 (X/Y) 为 0.8 以上、1.10 以下 ($0.8 \leq X/Y \leq 1.10$)，相对于负极活性物质层 1cm^3 的负极表面积 Z (m^2/cm^3) 为 $31 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上、 $117 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下 ($31 \text{ m}^2/\text{cm}^3 \leq Z \leq 117 \text{ m}^2/\text{cm}^3$)。

6. 贮氢合金组成的探讨

使用上述贮氢合金 b ($\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.1}$)、贮氢合金 c ($\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.1}\text{Al}_{0.2}$) 和贮氢合金 d ($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{4.2}\text{Al}_{0.3}(\text{Co}, \text{Mn})_{0.7}$)，与上述同样，分别制作贮氢合金负极 b4、c4、d4。此时，使负极的长轴长度 (A) 相对于短轴长度 (B) 的比 (A/B) 为 20、且每单

位体积的表面积为 $31 \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$ 地进行视作。然后，使用这些负极 b4、c4、d4，以单位容量的电解液量为 2.5 (g/Ah) 来注入电解液，与上述同样，分别制作镍-氢蓄电池 B4、C4、D4。此时，将采用负极 b4 的电池作为电池 B4，将采用负极 c4 的电池作为电池 C4，将采用负极 d4 的电池作为电池 D4。

将上述各电池 B4、C4、D4 与上述同样地活化后，与上述同样分解成各构成部件，解体后立即与上述同样地测定真空干燥后的质量变化量，求出负极液量 (X) 相对于隔离件液量 (Y) 的比 (X/Y)，结果如下述表 4 所示。活化后，与上述同样，求出 -10°C 辅助输出，在求得的 -10°C 辅助输出中，以上述电池 A1 的 -10°C 辅助输出为基准 (100)，算出与该基准的相对比作为 -10°C 辅助输出比 (相对于电池 A1)，结果如下述表 4 所示。另外，在下表 4 中同时示出上述电池 A4 的结果。

[表 4]

电池的 种类	合金 的种类	贮氢合金的组成				负极液 量/隔离 件液量 (X/Y)	-10°C 辅 助输出 比
		$\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$	A_5B_{19}	A_2B_7	AB_5		
A4	a	$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.3}$	59%	40%	1%	0.80	115
B4	b	$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.1}$	58%	39%	3%	0.80	110
C4	c	$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.2}$	0%	99%	1%	0.75	100
D4	d	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{4.2}\text{Al}_{0.3}$ (Co, Mn) _{0.7}	0%	0%	100%	0.79	107

由上表 4 的结果可知以下内容。即，采用由不含 A_5B_{19} 型结构的组成构成的贮氢合金 c 的电池 C4，其 -10°C 辅助输出比小。认为其原因在于由不含 A_5B_{19} 型结构的组成构成的贮氢合金 c 的活性度低。

(充放电循环试验)

使用上述各电池 A4、B4、D4，如下所示进行充放电循环试验。此时，在 25°C 的温度气氛下以 1It 的充电电流充电至 SOC (Stage Of Charge 荷电状态) 的 80% 为止，然后在 25°C 的温度气氛下停止 1 小时。然后在 25°C

的温度气氛下以 1It 的放电电流放电至电池电压为 0.9V 为止，由放电时间求出其放电容量（第 1 放电容量）。

然后，在 25℃ 的温度气氛下停止 1 小时后，在 25℃ 的温度气氛下以 1It 的充电电流充电至 SOC 的 80% 为止，然后在 80℃ 的温度气氛下停止 7 天，进行放置。然后在 25℃ 的温度气氛下以 1It 的放电电流放电至电池电压为 0.9V 为止，由放电时间求出其放电容量（第 2 放电容量）。之后，进行 3 次再生（refresh），反复进行以此为 1 个循环的充放电循环试验。在各循环中，算出第 2 放电容量相对于第 1 放电容量的容量比率（%），将该值作为容量残余率。然后，以总放置时间（即放置时间的累计值）为横坐标（X 轴），以容量残余率（%）为纵坐标（Y 轴），结果如图 3 所示。

由图 3 的结果可知以下内容。即，采用由不含 A_5B_{19} 型结构的 AB_5 型结构的组成构成的贮氢合金 d 的电池 D4，其容量残余率（%）小，耐久性差。与此相对，采用主要由 A_5B_{19} 型结构和 A_2B_7 型结构的组成构成的贮氢合金 a、b 的电池 A4、B4，其容量残余率（%）大，耐久性提高。

这是因为， A_5B_{19} 型结构是 AB_2 型结构和 AB_5 型结构以三层为周期重叠而成的，与 A_2B_7 型结构相比，能增加每单位晶格的镍（Ni）的比率。若每单位晶格的镍（Ni）的比率增加，则能增加促进氢分子吸附和向氢原子解离的活性位点，从而能提高高输出特性。另外，以稀土类元素、镁、镍为主要元素的贮氢合金通过借助镁将 AB_2 型结构和 AB_5 型结构组合来构成，能除去锰和钴。

由此，通过在具有远远超出目前范围的正·负极相对面积的结构的碱性蓄电池中使用上述贮氢合金，能兼顾高输出特性和长期耐久性。

工业上利用的可能性

另外，在上述实施方式中，对采用苯乙烯类热塑性弹性体的丁苯胶乳（SBR）作为热塑性弹性体的例子进行了说明，作为苯乙烯类热塑性弹性体以外的热塑性弹性体，还可以使用烯烃类、PVC 类、聚氨酯类、酯类、酰胺类热塑性弹性体。另外，在上述实施方式中，对添加科琴黑作为碳类导电剂的例子进行了说明，作为科琴黑以外的碳类导电剂，还可以添加活性碳、碳纳米管等碳纳米材料等。

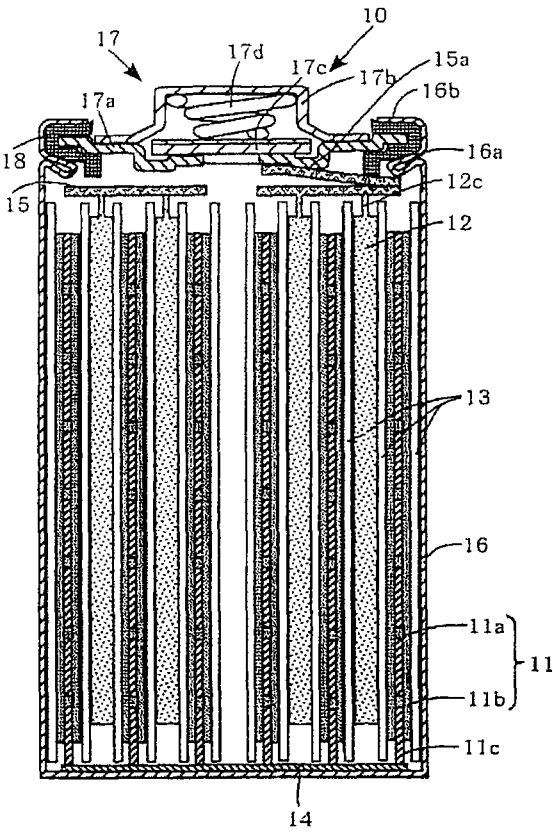


图 1

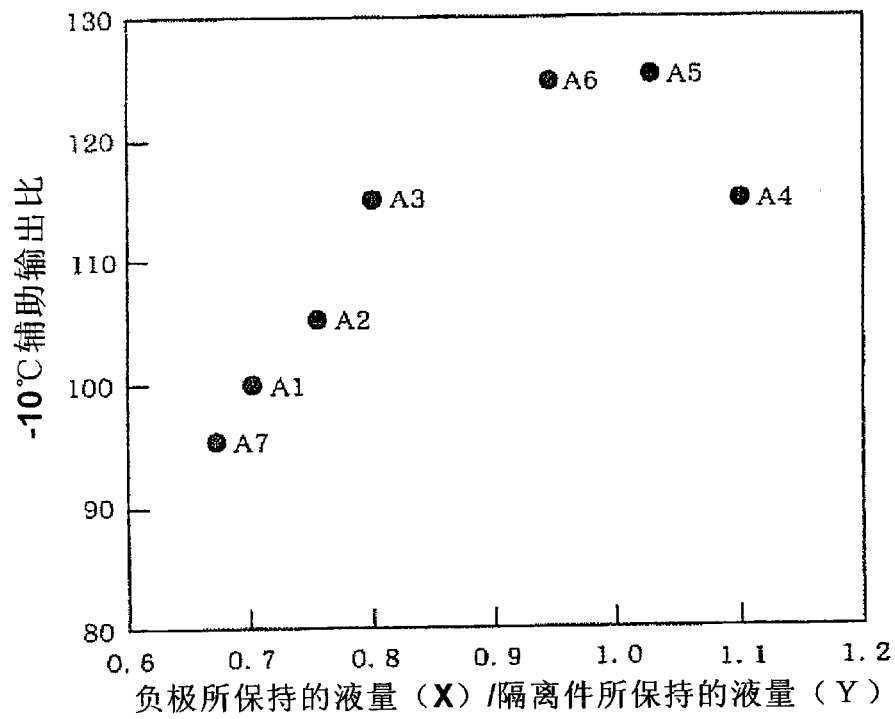


图 2

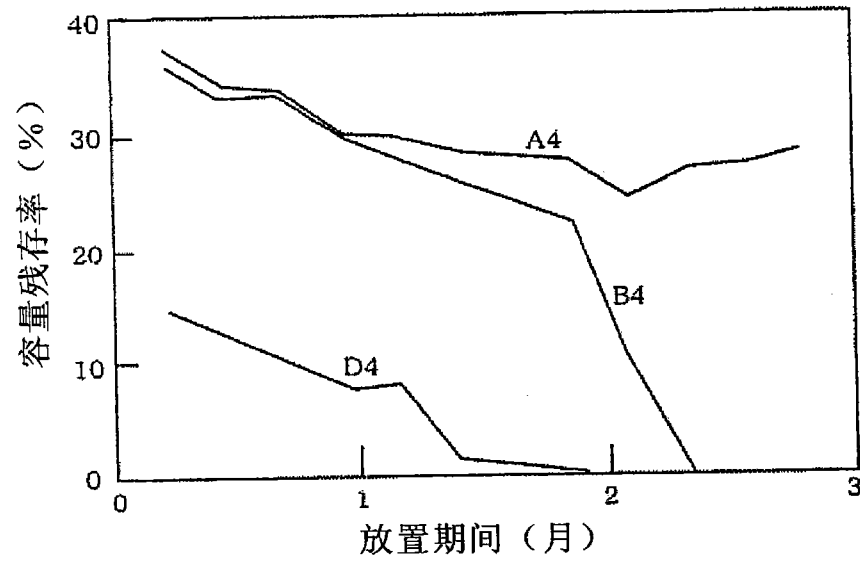


图 3