



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120303421 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202380081245.9

(22) 申请日 2023.10.30

(30) 优先权数据

2022-189294 2022.11.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/039053 2023.10.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/116692 JA 2024.06.06

(71) 申请人 日本重化学工业株式会社

地址 日本

申请人 丰田自动车株式会社

株式会社丰田自动织机

(72) 发明人 能登山沙纪 相马友树 工藤胜幸

铃木凉志 泽孝雄 大内政伸

佐佐木博之 江口辽 河野聪

冈西岳太 万力皋平 杉江尚

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 赵青

(51) Int. Cl.

C22C 19/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2022.01)

B22F 1/14 (2022.01)

H01M 4/38 (2006.01)

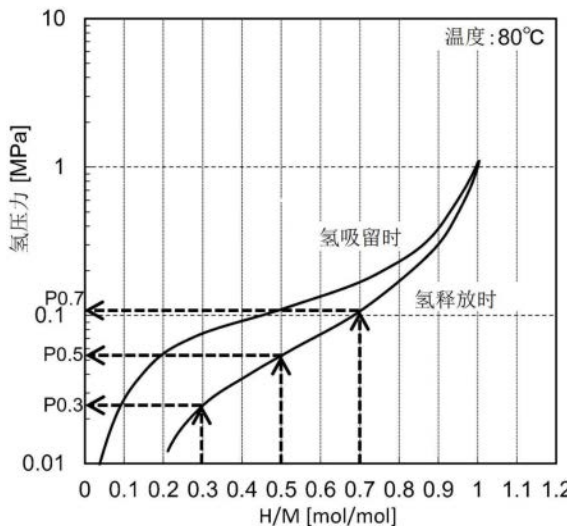
权利要求书2页 说明书33页 附图3页

(54) 发明名称

碱性蓄电池用氢吸留合金和将其用于负极的碱性蓄电池以及车辆

(57) 摘要

本发明提供适于车载用碱性蓄电池的负极的氢吸留合金和使用该氢吸留合金的碱性蓄电池以及车辆。本发明提供在碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,该氢吸留合金将A₂B₇型结构、A₅B₁₉型结构或AB₃型结构的晶体结构合计作为主相并且由通式(1):(La_{1-a-b}Y_aR_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_fFe_g(这里,对于R和角标a、b、c、d、e、f、g而言,R表示Sm和Ce中的任一者或两者,0<a≤0.12,0≤b≤0.12,0.13≤c≤0.27,3.20≤d+e+f+g≤3.75,0≤e≤0.14,0≤f≤0.05,0≤g≤0.35)表示,以及在负极中使用该氢吸留合金的碱性蓄电池、以及具有碱性蓄电池作为马达的电力供给源的车辆。



1. 一种碱性蓄电池用氢吸留合金,是在碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,该氢吸留合金将 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的晶体结构合计作为主相,并且满足下述通式(1)的条件,



其中,R和角标a、b、c、d、e、f、g表示如下含义,

R:Sm和Ce中的任一者或两者,

$$0 < a \leq 0.12,$$

$$0 \leq b \leq 0.12,$$

$$0.13 \leq c \leq 0.27,$$

$$3.20 \leq d+e+f+g \leq 3.75,$$

$$0 \leq e \leq 0.14,$$

$$0 \leq f \leq 0.05,$$

$$0 \leq g \leq 0.35.$$

2. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述通式(1)进一步满足下述条件,

所述通式(1)中的角标a、b、c、d、e、f、g表示如下含义,

$$0 < a \leq 0.10,$$

$$0 < b \leq 0.10,$$

$$0.14 \leq c \leq 0.26,$$

$$3.25 \leq d+e+f+g \leq 3.70,$$

$$0 \leq e \leq 0.13,$$

$$0 \leq f \leq 0.04,$$

$$0 < g \leq 0.30.$$

3. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金在80℃下将氢压力加压至1MPa时的氢吸留量H/M为0.94以上,氢释放时的氢吸留量H/M为0.5时的氢压力P0.5为0.025MPa~0.12MPa,所述氢吸留量H/M中的H为氢原子数、M为金属原子数。

4. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,对于所述氢吸留合金而言,对粒度调整为150 μ m~1mm的范围的氢吸留合金反复进行氢吸留和释放后的体积平均粒径MV为75 μ m以上,

其中,氢吸留是在80℃下将氢压力加压到3MPa并保持1小时,氢释放是进行真空排气、在80℃下减压至0.01MPa以下并保持1小时,重复所述氢吸留和所述氢释放5次后测定体积平均粒径MV。

5. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金在80℃的氢吸留释放特性中,作为下述关系式(A)表示的氢吸留后的释放时的坪斜率B而算出的值在1.3~3.0的范围,

$$\text{坪斜率} B = [\log(P0.7/P0.3)]/0.4 \quad (A)$$

在此,P0.7为氢吸留量即H/M=0.7时的氢压力,P0.3为氢吸留量即H/M=0.3时的氢压力,所述氢压力的单位为MPa。

6. 根据权利要求5所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金在以Cu—K α

射线为X射线源的X射线衍射测定中,AB₅相的(101)晶面的衍射强度 ζ 与衍射角 2θ 为 $40^\circ \sim 45^\circ$ 范围的最强衍射峰的衍射强度 ε 之比 ζ/ε 为0.08以下。

7. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金在该氢吸留合金的表面的至少一部分存在含有Y的氧化物或氢氧化物的层。

8. 根据权利要求7所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金的存在于该氢吸留合金的至少一部分表面的、含有Y的氧化物或氢氧化物的层的、密合于合金粒子表面的厚度为500nm以下。

9. 根据权利要求7所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,所述氢吸留合金的存在于该氢吸留合金的表面的至少一部分的氧化物或氢氧化物主要由该氢吸留合金所含有的稀土元素构成。

10. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其中,对于所述氢吸留合金而言,在至少一部分的表面存在氧化物或氢氧化物的该氢吸留合金的BET比表面积大于 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 根据权利要求10所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,进而,其细孔容积为 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,平均细孔直径为40nm以下。

12. 一种碱性蓄电池,是负极使用权利要求1~11中任一项所述的氢吸留合金的碱性蓄电池,搭载于以马达为驱动源的混合动力汽车,向该马达供给电力。

13. 一种碱性蓄电池,是负极使用权利要求1~11中任一项所述的氢吸留合金的碱性蓄电池,搭载于通过启动马达来启动发动机的具有怠速停止功能的汽车,向该启动马达供给电力。

14. 一种车辆,具有负极使用权利要求1~11中任一项所述的氢吸留合金的碱性蓄电池作为对马达供给电力的电力供给源。

碱性蓄电池用氢吸留合金和将其用于负极的碱性蓄电池以及车辆

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,特别涉及适用于混合动力汽车(HEV)、怠速停止汽车等的电源用碱性蓄电池的氢吸留合金和适合作为混合动力汽车(HEV)、怠速停止汽车等的电源用的碱性蓄电池、以及搭载有该碱性蓄电池的车辆。

背景技术

[0002] 近年来,二次电池广泛应用于例如移动电话、个人计算机、电动工具、混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)等,这些用途中,主要使用碱性蓄电池。其中,混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)、电动汽车(EV)等车辆所使用的碱性蓄电池中,高输出性、高耐久性特别重要。另外,随着在这些用途中不断普及,对碱性蓄电池的小型化、轻量化的迫切需求不断提高。

[0003] 以往,在碱性蓄电池的负极中使用 AB_5 型晶体结构的氢吸留合金,但该合金中,电池的小型轻量化存在局限性,希望开发出能够以小型实现高容量的新的氢吸留合金。因此,作为其解决对策,专利文献1、专利文献2提出了一种含有Mg的稀土—Mg过渡金属系氢吸留合金。

[0004] 另外,作为实现碱性蓄电池的小型化、轻量化的方法,例如想到减少负极中使用的氢吸留合金的量,但如果减少氢吸留合金的量,则会产生由于镍活性位点的减少而导致碱性蓄电池的输出降低这样的新问题。为了改善该情况,专利文献3中提出了一种使用氢平衡压较高的氢吸留合金来提高工作电压的方法。

[0005] 另外,作为氢吸留合金,提出了一些稀土—Mg—Ni系合金。例如,专利文献4中公开了一种氢吸留合金,是通式: $Ln_{1-x}Mg_xNi_yA_z$ (式中, Ln 为选自含有Y的稀土元素、Ca、Zr、和Ti中的至少1种元素,A为选自Co、Mn、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P和B中的至少1种元素,角标x、y和z满足 $0.05 \leq x \leq 0.25$, $0 < z \leq 1.5$, $2.8 \leq y+z \leq 4.0$ 的条件)表示的氢吸留合金,上述的 Ln 中含有20摩尔%以上的Sm。

[0006] 另外,专利文献5中,作为镍氢二次电池的负极中使用的氢吸留合金,公开了一种合金,其具有通式: $(La_aSm_bA_c)_{1-w}Mg_wNi_xAl_yT_z$ (式中,A和T分别表示选自由Pr、Nd等构成的组和由V、Nb等构成的组中的至少1种元素,角标a、b和c分别满足 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.1 > c \geq 0$ 和 $a+b+c=1$ 所示的关系,角标w、x、y和z分别在 $0.1 < w \leq 1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $3.2 \leq x+y+z \leq 3.8$ 所示的范围)表示的组成。

[0007] 专利文献6中为了提供循环特性和放电特性得到改善的碱性蓄电池而公开了一种氢吸留合金,具有通式: $(A_\alpha Ln_{1-\alpha})_{1-\beta}Mg_\beta Ni_{\gamma-\delta-\epsilon} Al_\delta T_\epsilon$ (式中,A表示选自Pr、Nd、Sm和Gd中的至少含有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、Ca、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,角标 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 分别表示满足 $0.4 \leq \alpha$ 、 $0.05 < \beta < 0.15$ 、 $3.0 \leq \gamma \leq 4.2$ 、 $0.15 \leq \delta \leq 0.30$ 、 $0 \leq \epsilon \leq 0.20$ 的数)表示的组成。

[0008] 专利文献7中,为了能够实现高倍率放电,报道了一种氢吸留合金电极,使用由50%通过率表示的中心直径D50在8~15 μm 的范围的氢吸留合金粒子。

[0009] 另外,专利文献8中为了提供一种循环寿命特性优异的氢吸留合金而公开了一种包含由 Gd_2Co_7 型晶体结构构成的相的氢吸留合金。公开了一种合金,其特征在于,该相相对于氢吸留合金的整体为10重量%以上,氢吸留合金中相对于氢吸留合金整体含有2摩尔%~10摩尔%的钷。

[0010] 另外,专利文献9中公开了一种稀土—Mg—Ni系氢吸留合金,即便在镍氢二次电池长期放置后,也抑制工作电压的降低而得到高工作电压。具体而言,电池中使用的氢吸留合金具有通式: $(\text{La}_a\text{Nd}_b\text{A}_c\text{D}_d)_{1-w}\text{Mg}_w\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{T}_z$ 表示的组成。式中,A、D和T分别表示选自Sm和Gd构成的组、由Pr、Eu等构成的组、以及由V、Nb等构成的组中的至少1种元素,角标a、b、c、d分别表示 $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c > 0$ 、 $0.1 > d \geq 0$ 、 $a+b+c+d=1$ 所示的关系,角标w、x、y、z分别在 $0 < w \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $3.15 \leq x+y+z \leq 3.35$ 所示的范围。

[0011] 另外,专利文献10中,作为在保持高输出的同时可降低成本的碱性蓄电池用氢吸留合金,公开了一种合金,其特征在于,由通式 $(\text{Re}_{1-x}\text{Y}_x)_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\text{Ni}_{a-b}\text{Al}_b$ (Re:仅含有La,或者含有La并含有选自Nd、Sm中的至少1种元素, $0 < x \leq 0.60$, $0 \leq y \leq 0.02$, $0.09 \leq z \leq 0.13$, $3.40 \leq a \leq 3.80$, $0.05 \leq b \leq 0.20$) 表示。

[0012] 另外,专利文献11中,为了提供一种高容量且自放电特性和循环寿命特性都优异的镍氢二次电池,公开了一种氢吸留合金,其具有通式: $(\text{RE}_{1-x}\text{T}_x)_{1-y}\text{Mg}_y\text{Ni}_{z-a}\text{Al}_a$ (式中,RE为选自Y、Sc和稀土元素中的至少一种元素,T为选自Zr、V和Ca中的至少一种元素,角标x、y、z、a分别表示 $0 \leq x$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$) 表示的组成,具有 AB_2 型亚单元和 AB_5 型亚单元层叠而成的晶体结构,上述Ni的一部分由Cr置换。

[0013] 另外,专利文献12中,为了提供微粉化得到抑制的氢吸留合金,公开了一种氢吸留合金,利用以Cu—K α 射线为X射线源的X射线衍射测定,出现在 $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ 的范围的最大峰强度相对于出现在 $2\theta = 41^\circ \sim 44^\circ$ 的范围的最大峰强度之比为0.1以下(包括0)。另外,作为具体组成,公开了 $\text{La}_{1-a-b}\text{Y}_a\text{Mg}_b\text{Ni}_c\text{Al}_d$ (a满足 $0.12 \leq a \leq 0.15$,b满足 $0.14 \leq b \leq 0.16$,c满足 $3.39 \leq c \leq 3.53$,d满足 $0.13 \leq d \leq 0.17$)。

[0014] 另外,专利文献13中,为了提供耐腐蚀性、耐久性优异的氢吸留合金、使用该氢吸留合金的循环寿命优异的镍氢蓄电池,公开了通式 $(\text{RE}_{1-a-b}\text{Sm}_a\text{Mg}_b)(\text{Ni}_{1-c-d}\text{Al}_c\text{M}_d)_x$ ($0.3 < a < 0.6$; $0 < b < 0.16$; $0.1 < cx < 0.2$; $0 \leq dx \leq 0.1$; $3.2 < x < 3.5$; RE为选自除Sm以外的稀土元素和Y中的1种以上的元素,La为必需的;M为Mn和/或Co)。

[0015] 另外,专利文献14中,为了提供耐腐蚀性、耐久性优异的氢吸留合金、使用该氢吸留合金的循环寿命优异的镍氢蓄电池,公开了通式 $(\text{RE}_{1-a-b}\text{Sm}_a\text{Mg}_b)(\text{Ni}_{1-c-d}\text{Al}_c\text{M}_d)_x$ ($0.1 \leq a \leq 0.25$; $0.1 < b < 0.2$; $0.02 < cx < 0.2$; $0 \leq dx \leq 0.1$; $3.6 \leq x \leq 3.7$; RE为选自除Sm以外的稀土元素和Y中的1种以上的元素;La为必需的,M为Mn和/或Co) 表示的氢吸留合金和使用该氢吸留合金的镍氢电池。

[0016] 另外,专利文献15中,作为耐腐蚀性优异的氢吸留合金、使用该氢吸留合金而成的电极和镍氢蓄电池中使用的合金粉末,公开了一种碱性蓄电池用的氢吸留合金粉末,其特征在于,具备:具有通式 $\text{Ln}_{1-w}\text{Mg}_w\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{T}_z$ (式中,Ln表示选自La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、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、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P和B中的至少1种元素,角标w、x、y、z分别在 $0.08 \leq w \leq 0.13$, $0.05 < y < 0.20$, $0 \leq z \leq 0.5$, $3.15 \leq x+y+z \leq 3.50$ 表示的范围)表示的组成的氢吸留合金的核,以及一体形成于上述核的表面并与上述组成相比铝的浓度减少的表面层。

[0017] 另外,专利文献16中,作为在应用于碱性蓄电池时长期放置后、特别是经过充放电循环后的长期放置后也可抑制工作电压的降低而得到高工作电压的碱性蓄电池用氢吸留合金粉末,公开了一种氢吸留合金,其特征在于,是含有La、Ni、和Y或重稀土元素的至少具有二个相的氢吸留合金,第一相具有通式 $R1_a R2_b R3_c Ni_d R4_e$ (式中,R1为以La为必需元素的至少1种以上的元素,R2为选自Y和重稀土元素中的至少1种元素,R3为Ca和/或Mg,R4为选自Co、Mn和Al中的至少1种元素,a、b、c、d和e为满足 $a+b+c=1$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq c \leq 0.4$, $3.0 < d+e < 4.0$,以及 $0 \leq e \leq 1$ 的数值)表示的组成,第二相的Y或重稀土元素的浓度高于上述第一相,且第二相分散于上述第一相中。

[0018] 另外,专利文献17中公开了如下内容:为了提供一种高倍率放电特性和充放电循环特性优异的封闭型镍氢蓄电池,在负极所使用的氢吸留合金粉末的表面配置镍含有比率比母层成分中更大且厚度为50nm~400nm的层,并且在与上述氢吸留合金的表面连通的龟裂的表面配置镍含有比率比母层成分中更大的层。

[0019] 另外,专利文献18中,为了充分提高碱性蓄电池的低温环境下的输出特性和充放电循环特性,公开了一种碱性蓄电池用负极,其特征在于,在使用通式 $Ln_{1-x} Mg_x Ni_{y-a-b} Al_a M_b$ (式中,Ln为选自包含Y的稀土元素、Zr、Ti中的至少1种元素,M为选自V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P、B中的至少1种元素,满足 $0.05 \leq x \leq 0.30$, $0.05 \leq a \leq 0.30$, $0 \leq b \leq 0.50$, $2.8 \leq y \leq 3.9$ 的条件)表示的氢吸留合金的碱性蓄电池用负极中,在上述的氢吸留合金的自体相的表面层叠有第1层~第3层的3个层,靠近自体相的第1层与位于该第1层上的第2层相比所含有的氧的量更多,含有可溶于碱溶液的元素10原子%以上,而且位于该第1层上的第2层的Ni的含有率高于上述的自体相,另外,位于该第2层上的第3层的NiO的含有率高于上述的第2层中的NiO的含有率。

[0020] 另外,专利文献19中,作为可提供能够实现兼具高倍率放电特性和寿命特性的镍氢二次电池的合金,公开了上述镍氢二次电池的负极包含含有稀土元素、Mg和Ni的稀土—Mg—Ni系氢吸留合金的粒子,上述氢吸留合金的粒子在其表面具有上述稀土元素的氢氧化物即稀土氢氧化物,且比表面积为 $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0021] 专利文献20中公开了一种使用便宜的Fe而实现了稀土—镁—镍系氢吸留合金的低价格化和高耐腐蚀性化并提高了充电接受能力的氢吸留合金。具体而言,报告了一种氢吸留合金,表示为通式 $(La_a Nd_b A_c B_d)_{1-v} Mg_v Ni_w Al_x Fe_y T_z$ (A为选自Sm、Gd中的至少1种元素,B为选自Pr、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Zr、Hf、Ca、Y中的至少1种元素,T为选自V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Co、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P、B中的至少1种元素),通式中的a、b、c、d具有 $0 \leq a$, $0 \leq b$, $0 \leq c$, $0 \leq d < 0.1$, $a+b+c+d=1$, $0 \leq z \leq 0.5$ 的关系,并且通式中的Mg的摩尔比v为 $0.10 \leq v \leq 0.25$,Al的摩尔比x为 $0.10 \leq x \leq 0.20$,Fe的摩尔比y为 $0.05 \leq y \leq 0.15$,并且满足 $3.45 \leq w+x+y+z \leq 3.65$ 。

[0022] 另一方面,非专利文献1中以提高特性为目的而公开了将氢吸留合金中的La由Y置换的 $La_{0.80-x} Y_x Mg_{0.20} Ni_{2.85} Mn_{0.10} Co_{0.55} Al_{0.10}$ ($x=0, 0.05, 0.10$)。

[0023] 另外,非专利文献2中出于同样的目的而公开了 $La_{0.63} Y_{0.20} Mg_{0.17} Ni_{3.1} Co_{0.3} Al_{0.1}$ 。

[0024] 另外,根据非专利文献3,公开了Ce对RE—Mg—Ni系氢吸留合金(RE:稀土元素)的影响,具体而言,公开了 $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 、 $(La_{0.45}Nd_{0.45}Ce_{0.1})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 、 $(La_{0.4}Nd_{0.4}Ce_{0.2})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 、 $(La_{0.3}Nd_{0.3}Ce_{0.4})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$ 的合金,并报告了评价结果。

[0025] 非专利文献4、5中报告了一种 $Mm_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{2.94-x}Al_{0.17}Co_{0.2}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 表示的氢吸留合金。

[0026] 非专利文献6中报告了一种 $La_{0.7}Mg_{0.3}Co_{0.45}Ni_{2.55-x}Fe_x$ 表示的氢吸留合金。

[0027] 非专利文献7中报告了一种 $La_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{2.85}Al_{0.11}M_{0.53}$ ($M=Ni, Si, Cr, Cu, Fe$) 表示的氢吸留合金。

[0028] 非专利文献8中报告了 $La_2Ni_{6.9-x}Al_{0.1}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 2.1$) 表示的氢吸留合金的特性。

[0029] 现有技术文献

[0030] 专利文献

[0031] 专利文献1:日本特开平11—323469号公报

[0032] 专利文献2:国际公开第01/048841号

[0033] 专利文献3:日本特开2005—032573号公报

[0034] 专利文献4:日本特开2009—074164号公报

[0035] 专利文献5:日本特开2009—108379号公报

[0036] 专利文献6:日本特开2009—138220号公报

[0037] 专利文献7:日本特开2000—182608号公报

[0038] 专利文献8:国际公开第2007/23901号

[0039] 专利文献9:日本特开2009—228096号公报

[0040] 专利文献10:日本特开2013—134903号公报

[0041] 专利文献11:日本特开2014—026844号公报

[0042] 专利文献12:日本特表2017—532446号公报

[0043] 专利文献13:日本特开2016—069691号公报

[0044] 专利文献14:日本特开2016—069692号公报

[0045] 专利文献15:日本特开2014—114476号公报

[0046] 专利文献16:日本特开2010—080291号公报

[0047] 专利文献17:日本特开2004—247288号公报

[0048] 专利文献18:日本特开2010—108910号公报

[0049] 专利文献19:日本特开2016—012443号公报

[0050] 专利文献20:日本特开2011—014258号公报

[0051] 非专利文献

[0052] 非专利文献1:L.Zhiping et al., J.Rare Earth 33p397(2015)

[0053] 非专利文献2:Z.J.Gao et al., J.TaiwanInstitute Chem.Engineers 89p183(2018)

[0054] 非专利文献3:S.Yasuoka et al., J.Power Sources 346p56(2017) 非专利文献4:Tiejun Meng et al., Batteries 2, (2016) 34

[0055] 非专利文献5:Tiejun Meng et al., Batteries 3, (2017) 28

[0056] 非专利文献6:Yang—huan Zhang et al.,Materials Characterization 61 (2010) 305

[0057] 非专利文献7:XU Guochang et al.,J.Rare Earth 27(2009) 250

[0058] 非专利文献8:袖山英哲等:茨城讲演会讲演论文集p.137(共同主持日本机械学会关东支部·精密工学会,2007年9月28日发行)

发明内容

[0059] 然而,上述专利文献1、专利文献2所公开的技术没有进行合金的优化,尚未实现搭载于混合动力汽车中。

[0060] 另外,专利文献3所公开的技术中,如果使用氢平衡压较高的氢吸留合金,则会产生充放电循环寿命降低的新问题。

[0061] 专利文献4所公开的技术制成了含有较多Sm的合金,虽然使用了比Pr、Nd更便宜的元素,但仍无法提供便宜且耐久性优异的氢吸留合金。

[0062] 专利文献5所公开的技术制成了含有较多La、Sm的合金,虽然主体使用了比Pr、Nd更便宜的元素,但仍无法提供便宜且耐久性优异的氢吸留合金。特别是,实施例中以Zr为必需元素,仅公开了B/A比为3.6。另外,虽然将因增加La含量而降低的氢平衡压提高到可以在电中池使用的水平,但设定为便宜的富La组成时很多情况下并不充分。

[0063] 另外,使用专利文献6所公开的氢吸留合金的碱性蓄电池无法实现作为车载用途的课题即小型化、高输出和耐久性这3个特性,换言之,无法兼具放电特性和循环寿命特性,作为车载碱性蓄电池用氢吸留合金并不充分。

[0064] 另外,专利文献7所公开的氢吸留合金是 AB_5 合金($MmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$),虽然通过微粒化而使放电特性得到改善,但在车载用途的耐久性等各方面上难以实用化,需要进一步提高特性。

[0065] 另外,专利文献8所公开的氢吸留合金的Y为氢吸留合金的2~10摩尔%,含量较多,导致成本变高,并且相对产生了伴随氢吸留释放的微粉化促进,其结果,腐蚀加剧,耐久性提高效果并不充分。

[0066] 另外,专利文献9所公开的氢吸留合金的主要目的在于抑制长期放置后的工作电压的降低,但作为基本的循环寿命与放电容量的平衡不充分,而且构成的稀土元素的成本价格昂贵。

[0067] 另外,专利文献10所公开的氢吸留合金以Y为必需元素来实现高输出,但无法充分地降低成本,而且放电容量没有充分变大,因此应用于电池的情况下,特性并不充分,而且虽然可实现低温下的输出,但循环寿命也成为课题。

[0068] 另外,专利文献11中公开的氢吸留合金虽然目的在于实现高容量且自放电特性和循环寿命特性都优异的镍氢电池,但尚未实现高容量,比较而言,循环寿命特性也需要进一步的特性提高。

[0069] 另外,专利文献12中公开的氢吸留合金虽然目的在于通过抑制微粉化来实现高耐久性,但在具体的组成中Y量多,在成本方面存在课题,并且由于氢吸留释放中发生微粉化,因此循环寿命特性存在课题,需要进一步的特性提高。

[0070] 另外,专利文献13中公开的氢吸留合金虽然目的在于通过提高耐腐蚀性、耐久性

来提高充放电循环特性,但公开的含有较多Sm量的氢吸留合金中循环特性仍不充分,需要提高耐腐蚀性等进一步的特性提高。

[0071] 另外,专利文献14中公开的氢吸留合金虽然目的在于提高循环寿命,但从与放电容量平衡的观点来看,电池特性提高并不充分,需要进一步的特性提高。

[0072] 另外,专利文献15中公开的氢吸留合金虽然目的在于通过提高耐腐蚀性、耐久性来提高充放电循环特性,但不容易生成控制了Y或重稀土元素的浓度的第2相,得不到实际有效的电池特性。

[0073] 另外,专利文献16中公开的氢吸留合金虽然目的在于通过提高耐腐蚀性、耐久性来提高充放电循环特性,但公开的合金含有Nd、Pr,成本较高,即便进行碱处理或酸处理来控制表面状态,也得不到充分的循环特性、倍率特性。

[0074] 另外,专利文献17中公开的氢吸留合金虽然目的在于实现低温下的输出特性和充放电循环特性提高,但即便进行该专利中公开的碱处理或酸处理来控制表面状态,也得不到充分的循环特性,需要进一步的特性提高。

[0075] 另外,专利文献18中公开的氢吸留合金的目的在于实现低温下的输出和充放电循环特性提高,比较便宜的氢吸留合金是对合金粒子的表面在空气中进行加热处理而进行表面状态的控制,虽然低温特性变得良好,但容量、循环特性的平衡仍不充分,需要进一步的特性提高。

[0076] 另外,专利文献19中使用的氢吸留合金的目的在于通过提高耐腐蚀性、耐久性来提高充放电循环特性,虽然以被限定的比表面积而实现了兼具倍率特性和寿命特性,但公开的含有许多Sm的合金中碱处理后的耐久性并不充分,需要进一步的特性提高。

[0077] 另外,专利文献20中公开的技术虽然以使用便宜的Fe为特征,但是基本上是研究了含有昂贵的Nd的合金,结果,无法得到便宜的合金,而且,耐久性也需要进一步提高。

[0078] 另外,非专利文献1中公开的氢吸留合金由于循环特性仍不充分,并且含有一定量Co,因此在成本方面也需要研究。

[0079] 另外,非专利文献2中公开的氢吸留合金在同样置换La的稀土中其效果也最低,需要进一步的特性提高。

[0080] 此外,在非专利文献3中,作为结论,含有Ce的稀土—Mg—Ni系合金由于氢吸留释放量少,以及反复进行氢吸留释放时容易微粉化,因此显然电池中的劣化明显。

[0081] 另外,非专利文献4、5中,报道了 $Mm_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{2.94-x}Al_{0.17}Co_{0.2}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.2$)的材料特性和电池特性。然而,非专利文献4、5中公开的氢吸留合金由于循环特性在实用方面并不充分,并且由于含有Co而并非便宜的合金,因此,需要进一步兼具低成本和高耐久性。

[0082] 另外,非专利文献6虽然公开了 $La_{0.7}Mg_{0.3}Co_{0.45}Ni_{2.55-x}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$)的特性,但循环特性并不充分,在实用化上需要进一步的特性提高。

[0083] 另外,非专利文献7所公开的 $La_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{2.85}Al_{0.11}M_{0.53}$ (M=Ni, Si, Cr, Cu, Fe)合金中,放电容量小,而且循环寿命特性也不充分,期望提高特性。

[0084] 另外,非专利文献8所公开的 $La_2Ni_{6.9-x}Al_{0.1}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 2.1$)合金是一种便宜的合金,但关于合金所公开的特性仅为与氢吸留和释放相关的气固相反应的数据。因此,非专利文献8中公开的合金作为碱性蓄电池用氢吸留合金只是表现出不充分的特性的合金。从这样的技术观点考虑,需要具有优选作为电池用合金的便宜的氢吸留合金。

[0085] 本发明是鉴于以往技术所存在的这些问题而完成的,目的在于提供特别适于车载用镍氢电池(碱性蓄电池)的氢吸留合金和使用该氢吸留合金的电池、以及搭载有该电池的车辆。

[0086] 为了实现上述目的,作为碱性蓄电池的负极用氢吸留合金,使用具有将 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的晶体结构合计作为主相的晶体结构并且具有含有Y(稀土元素)的特定成分组成的合金。另外,除此以外,通过应用Fe置换而成为低成本并且充放电循环寿命特性大幅提高。因此发现能够平衡良好地以低成本兼具碱性蓄电池的放电容量特性和充放电循环寿命特性,从而开发出了本发明。

[0087] 本发明的第一方面是一种碱性蓄电池用氢吸留合金,是在碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,该氢吸留合金将 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的晶体结构合计作为主相,并且满足下述通式(1)的条件。

[0088] $(La_{1-a-b}Y_aR_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_fFe_g$ (1)

[0089] 这里,R和角标a、b、c、d、e、f、g表示:R为Sm和Ce中的任一者或两者, $0 < a \leq 0.12$, $0 \leq b \leq 0.12$, $0.13 \leq c \leq 0.27$, $3.20 \leq d+e+f+g \leq 3.75$, $0 \leq e \leq 0.14$, $0 \leq f \leq 0.05$, $0 \leq g \leq 0.35$ 。

[0090] 进一步,上述通式(1)满足下述条件的碱性蓄电池用氢吸留合金可成为更优选的课题解决手段。

[0091] 上述通式(1)中的角标a、b、c、d、e、f、g表示: $0 < a \leq 0.10$, $0 < b \leq 0.10$, $0.14 \leq c \leq 0.26$, $3.25 \leq d+e+f+g \leq 3.70$, $0 \leq e \leq 0.13$, $0 \leq f \leq 0.04$, $0 < g \leq 0.30$ 。

[0092] 另外,本发明的碱性蓄电池用氢吸留合金的如下方式可成为更优选的课题解决手段,即

[0093] (甲)上述氢吸留合金在 80°C 下将氢压力加压至1MPa时的氢吸留量H/M(H为氢原子数,M为金属原子数)为0.94以上,氢释放时的氢吸留量H/M为0.5时的氢压力 $P_{0.5}$ 为0.025MPa~0.12MPa;

[0094] (乙)对于上述氢吸留合金,对粒度调整为 $150\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 的范围的氢吸留合金反复进行氢吸留·释放后的体积平均粒径MV为 $75\mu\text{m}$ 以上,

[0095] 这里,氢吸留是在 80°C 下将氢压力加压至3MPa并保持1小时,氢释放是进行真空排气,在 80°C 下减压至0.01MPa以下并保持1小时,重复该操作5次后测定体积平均粒径MV;

[0096] (丙)上述氢吸留合金在 80°C 的氢吸留释放特性中,作为下述关系式(A)表示的氢吸留后的释放时的坪斜率(plateau slope)B而算出的值在1.3~3.0的范围,

[0097] 坪斜率 $B = [\log(P_{0.7}/P_{0.3})]/0.4$ (A)

[0098] 这里, $P_{0.7}$ 为氢吸留量(H/M)=0.7时的氢压力[MPa], $P_{0.3}$ 为氢吸留量(H/M)=0.3时的氢压力[MPa];

[0099] (丁)上述氢吸留合金在以Cu-K α 射线为X射线源的X射线衍射测定中, AB_5 相的(101)晶面的衍射强度 ζ 与衍射角 2θ 在 $40 \sim 45^\circ$ 的范围的最强衍射峰的衍射强度 ε 之比 ζ/ε 为0.08以下;

[0100] (戊)上述氢吸留合金在该氢吸留合金的表面的至少一部分存在含有Y的氧化物或氢氧化物的层;

[0101] (己)上述氢吸留合金的存在于该氢吸留合金的至少一部分的表面的、含有Y的氧化物或氢氧化物的层的、密合于合金粒子表面的厚度为 500nm 以下;

[0102] (庚) 上述氢吸留合金的存在于该氢吸留合金的表面的至少一部分的氧化物或氢氧化物主要由该氢吸留合金所含有的稀土元素构成;

[0103] (辛) 上述氢吸留合金的在至少一部分的表面存在氧化物或氢氧化物的该氢吸留合金的BET比表面积大于 $0.5\text{m}^2/\text{g}$;

[0104] (壬) 此外, 细孔容积为 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 以下, 平均细孔直径为 40nm 以下; 等。

[0105] 本发明的第二方面在于提供将上述任一氢吸留合金在负极中使用的碱性蓄电池且为搭载于以马达为驱动源的混合动力汽车中向该马达供给电力的碱性蓄电池, 或者搭载于通过启动马达来启动发动机的具有怠速停止功能的汽车向该启动马达供给电力的碱性蓄电池中的任一种碱性蓄电池。

[0106] 本发明的第三方面在于提供一种车辆, 其特征在于, 具有负极使用上述任一氢吸留合金的碱性蓄电池作为马达的电力供给源。

[0107] 本发明的碱性蓄电池用氢吸留合金和使用该氢吸留合金的碱性蓄电池由于具有高输出密度, 特别是充放电循环寿命特性(耐久性)也优异, 因此放电容量特性优异, 在车载的使用条件下也能够实现足够高的高倍率放电。

[0108] 另外, 本发明的碱性蓄电池用氢吸留合金通过具有特定的氢吸留特性, 反复氢吸留·释放后的该碱性蓄电池用氢吸留合金的被微粉化的合金粒子的平均粒径在规定范围, 将 AB_5 相管理为规定量以下, 从而既保持电特性, 并且提高耐久性, 因而优选。

[0109] 即, 本发明的碱性蓄电池用氢吸留合金能够抑制在氢吸留释放等条件下该合金本身产生裂纹、促进破裂、微粉化。

[0110] 此外, 本发明的碱性蓄电池用氢吸留合金通过含有Y或者以稀土元素为主的氧化物层或氢氧化物层作为表面层与合金粒子密合, 能够减少提高耐腐蚀性的Al量, 进而增大碱性蓄电池的放电容量。

[0111] 即, 形成于氢吸留合金的表面的至少一部分的表面层由构成该合金的Y或者以稀土元素等元素为主体的氢氧化物或氧化物构成, 因此耐碱腐蚀性优异。

[0112] 此外, 形成于氢吸留合金的表面的其表面层由于细孔容量和平均细孔直径(尺寸)小而裂纹的产生概率降低, 因此能够进一步提高该氢吸留合金的耐腐蚀性。

[0113] 另外, 根据本发明的碱性蓄电池, 能够实现小型轻量化, 并在将其搭载于汽车等车辆的情况下, 能够提供具有高行驶性能且低油耗的混合动力汽车(HEV)等。

附图说明

[0114] 图1是例示使用本发明的氢吸留合金的碱性蓄电池的部分剖面立体图。

[0115] 图2是涉及本发明的氢吸留合金的PCT特性的一个例子。

[0116] 图3是涉及本发明的氢吸留合金的X射线衍射测定结果的一个例子。

具体实施方式

[0117] 以下, 对本发明的实施方式进行说明。基于图1对使用本实施方式的氢吸留合金的碱性蓄电池进行说明。图1是示出该电池的一个例子的部分剖面立体图。如图1所示, 碱性蓄电池10是在壳体4内与填充有碱性电解液的电解质层(未图示)一起具备由以氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)为主要正极活性物质的镍正极1、以本实施方式的氢吸留合金(MH)为负极活性物质

的包含氢吸留合金的负极2、以及隔离件3构成的电极组的蓄电池。

[0118] 碱性蓄电池10相当于所谓的镍-金属氢化物电池(Ni-MH电池,以下也称为“镍氢电池”),发生以下反应。

[0119] 正极: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

[0120] 负极: $\text{MH} + \text{OH}^- + \text{e}^- = \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

[0121] [氢吸留合金]

[0122] 以下,对本实施方式的碱性蓄电池的负极中使用的氢吸留合金进行说明。本实施方式的碱性蓄电池用氢吸留合金(以下也称为“氢吸留合金”)的特征在于,是在碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,该氢吸留合金将 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的晶体结构合计作为主相,并且由下述通式(1)表示。

[0123] $(\text{La}_{1-a-b}\text{Y}_a\text{R}_b)_{1-c}\text{Mg}_c\text{Ni}_d\text{Al}_e\text{Cr}_f\text{Fe}_g$ (1)

[0124] 这里,R和角标a、b、c、d、e、f、g表示:R为Sm和Ce中的任一者或两者, $0 < a \leq 0.12$, $0 \leq b \leq 0.12$, $0.13 \leq c \leq 0.27$, $3.20 \leq d+e+f+g \leq 3.75$, $0 \leq e \leq 0.14$, $0 \leq f \leq 0.05$, $0 \leq g \leq 0.35$ 。

[0125] 这里, A_2B_7 型结构, A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的晶体结构分别为 Ce_2Ni_7 型和 Gd_2Co_7 型、 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型、以及 CeNi_3 型和 PuNi_3 型。

[0126] 在本实施方式中,上述氢吸留合金优选为上述通式(1)进一步满足下述条件的碱性蓄电池用氢吸留合金。

[0127] 上述通式(1)中的角标a、b、c、d、e、f、g表示 $0 < a \leq 0.10$, $0 < b \leq 0.10$, $0.14 \leq c \leq 0.26$, $3.25 \leq d+e+f+g \leq 3.70$, $0 \leq e \leq 0.13$, $0 \leq f \leq 0.04$, $0 < g \leq 0.30$ 。

[0128] 通式(1)表示的氢吸留合金用作碱性蓄电池的负极时,对该碱性蓄电池赋予较高的放电容量和充放电循环寿命特性。因此,通式(1)表示的氢吸留合金有助于实现碱性蓄电池的小型化·轻量化、高耐久性。

[0129] 以下,对限定本实施方式的氢吸留合金的成分组成的理由进行说明。

[0130] 稀土元素: $\text{La}_{1-a-b}\text{Y}_a\text{R}_b$ (式中, $0 < a \leq 0.12$, $0 \leq b \leq 0.12$,优选 $0 < a \leq 0.10$, $0 < b \leq 0.10$)

[0131] 本实施方式的氢吸留合金含有稀土元素作为 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的A成分的元素。稀土元素必需有La和Y这2种元素作为带来氢吸留能力的基本成分。由于La和Y的原子半径不同,因此可以通过该成分比率来控制氢平衡压,可以任意设定与电池电压成正比的氢平衡压。Y在稀土元素中所占的原子比率a值为大于0且为0.12以下的范围。

[0132] 如果为该范围,则容易设定为适于碱性蓄电池的氢平衡压,另外,得到氢吸留合金的良好耐腐蚀性、不易于微粉化的特性,结果,得到碱性蓄电池的高耐久性。

[0133] 如果a值大于0.12,则会伴随氢吸留释放而进行氢吸留合金的微粉化,即便具有该耐腐蚀性提高效果,碱性蓄电池的耐久性也会缓慢降低。a值优选为0.10以下,进一步优选为0.003以上。Y通过以氧化物、氢氧化物的形式存在于由在氢吸留合金的表面的至少一部分存在的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层内,从而对该氢吸留合金的耐久性提高具有很大作用。

[0134] 另一方面,R为Ce和Sm中的任意一者或两者,与Y一起有助于氢平衡压的控制、氢吸留合金的耐腐蚀性提高。R在稀土元素中所占的原子比率的合计量b值包含0,为0.12以下的范围。如果考虑Y和R一起的氢平衡压的控制、耐久性,则b值超过0.12时促进伴随氢吸留释放的氢吸留合金的微粉化,有可能降低碱性蓄电池的耐久性。b值优选为0.10以下,进一步

优选为0.005以上。

[0135] 优选R和Y都为必需的,即,Ce和Sm中的任一者或两者为必需的,特别是进一步优选使用Ce。该情况下,作为b值,在与电池特性相关的氢吸留合金的氢吸留·释放特性等的特性控制上,优选为0.10以下。

[0136] 在La较多的组成中,碱性蓄电池的放电容量变高,将La与其它元素组合时,该碱性蓄电池的放电容量特性进一步提高。另外,作为稀土元素,Pr、Nd虽然不积极应用,但也可以以不可避免的杂质的水平含有。

[0137] Mg:Mg_c (式中, $0.13 \leq c \leq 0.27$, 优选 $0.14 \leq c \leq 0.26$)

[0138] Mg构成A₂B₇型结构、A₅B₁₉型结构和AB₃型结构的A成分的元素,在本实施方式中为必需元素。Mg有助于使用氢吸留合金的碱性蓄电池的放电容量特性的提高和充放电循环寿命特性的提高。表示A成分中的Mg的原子比率的c值为0.13~0.27的范围。

[0139] c值小于0.13时氢吸留合金的氢释放能力降低,因此碱性蓄电池的放电容量会降低。

[0140] 另一方面,如果c值超过0.27,则特别促进伴随氢吸留释放的氢吸留合金的微粉化,碱性蓄电池的充放电循环寿命特性即耐久性降低。优选c值为0.14~0.26的范围。

[0141] Ni:Ni_d

[0142] Ni是A₂B₇型结构、A₅B₁₉型结构和AB₃型结构的B成分的主要元素。Ni相对于A成分的原子比率d值进行后述。

[0143] Al:Al_e (式中,Fe为必需的情况下 $0 \leq e \leq 0.14$, Fe为非必需的情况下 $0.03 \leq e \leq 0.13$)

[0144] Al是作为A₂B₇型结构、A₅B₁₉型结构和AB₃型结构的B成分的元素而含有的元素。Al对与电池电压有关的氢平衡压的调整是有效的,并且能够提高耐腐蚀性,对氢吸留合金的耐久性提高、即碱性蓄电池的充放电循环寿命特性具有效果。

[0145] 为了可靠地体现上述效果,表示Al相对于A成分的原子比率的e值为0.03~0.14的范围。

[0146] e值小于0.03时,该氢吸留合金的耐腐蚀性并不充分,其结果,碱性蓄电池的充放电循环寿命特性变得不充分。

[0147] 另一方面,如果e值超过0.14,则碱性蓄电池的放电容量会降低,并且伴随氢吸留释放而进行氢吸留合金的微粉化,其耐久性会产生问题。优选的e值为0.04~0.13的范围。

[0148] 另一方面,作为氢吸留合金的B成分,含有Fe作为必需元素的情况下,可以通过Fe来实现由Al赋予的氢吸留合金的耐腐蚀性效果。因此,e值为0~0.13的范围。

[0149] 这样,使本实施方式的氢吸留合金为由微小直径的合金粒子构成的粉末的情况下,该合金中含有的Al的含量在本实施方式的范围的较少的一侧就足够了。因此,可以减少氢吸留合金中含有的Al的含量,相应地能够增大碱性蓄电池的放电容量。

[0150] Cr:Cr_f (式中, $0 \leq f \leq 0.05$, 优选 $0 \leq f \leq 0.04$)

[0151] Cr是作为A₂B₇型结构、A₅B₁₉型结构和AB₃型结构的B成分的元素而含有的元素。Cr对与电池电压有关的氢平衡压的调整是有效的,并且与Al一起有助于提高氢吸留合金的耐腐蚀性。特别是,对碱性蓄电池的耐久性提高、即碱性蓄电池的充放电循环寿命特性具有效果。为了可靠地体现上述效果,表示Cr相对于A成分的原子比率的f值包含0,为0.05以下的

范围。Cr并非必需的,但通过与Y、Al的协同作用来提高氢吸留合金的耐腐蚀性效果,提高其耐久性。

[0152] 但是,如果Cr的量以f值计超过0.05,则促进伴随氢吸留释放的氢吸留合金的破裂,结果,碱性蓄电池的耐久性降低,碱性蓄电池的充放电循环寿命特性变得不充分。f值优选为0.04以下,进一步优选为0.003以上。

[0153] 应予说明,使本实施方式的氢吸留合金为由微小直径的合金粒子构成的粉末的情况下,该合金中含有的Cr的含量在本实施方式的范围的较少的一侧就足够了。因此,能够减少氢吸留合金中含有的Cr的含量,相应地能够增大碱性蓄电池的放电容量。

[0154] $Fe:Fe_g$ (式中, $0 \leq g \leq 0.35$)

[0155] Fe作为以选自 A_2B_7 型晶体结构和 A_5B_{19} 型晶体结构中的任意一者或两者为主相的氢吸留合金的B成分而含有。即,Fe可以作为本发明的氢吸留合金的必需元素而含有。Fe对控制与碱性蓄电池的电池电压相关的氢平衡压是有效的,并且能够明显提高耐腐蚀性,对氢吸留合金的耐久性提高、即碱性蓄电池的充放电循环寿命特性具有效果。

[0156] 作为本发明的氢吸留合金的构成元素,通过以Fe和Y为必需元素,能够容易地控制适于碱性蓄电池的氢平衡压,能够实现高耐腐蚀性、高耐久性、以及低价格。

[0157] 为了切实可靠地体现上述效果,在通式(1)中,表示Fe的原子比率的g值为0~0.35的范围。

[0158] 如果g值超过0.35,则碱性蓄电池的放电容量会降低。优选的g值超过0且为0.30以下。为镍氢电池的情况下,受到电池容量的正极限限制,负极所使用的氢吸留合金被称为贮氢池(リザーバー),考虑到因作为电解液的碱性溶液所致的氢吸留合金的碱腐蚀,会比通常多使用2~3成。

[0159] 另一方面,通过将以Fe为必需元素的本实施方式的氢吸留合金用于碱性蓄电池,能够大大抑制该电池的放电容量的容量劣化。即,具备本实施方式的氢吸留合金的碱性蓄电池由于其放电容量的劣化少,因此能够大幅减少考虑到碱腐蚀而过量使用的相当于贮氢池的那部分氢吸留合金。

[0160] 即,在本实施方式的氢吸留合金中,通过将作为其成分组成的昂贵的Ni的一部分替换为便宜的Fe,将Fe作为必需元素,不仅能够大幅减少用于制造氢吸留合金所需的原材料成本,而且能够大幅减少搭载于碱性蓄电池的氢吸留合金的使用量。结果,通过将以便宜且可容易得到的Fe为必需元素的本实施方式的氢吸留合金用于碱性蓄电池,能够实现碱性蓄电池的制造成本的低成本化。

[0161] A成分与B成分的比率: $3.20 \leq d+e+f+g \leq 3.75$ (优选 $3.25 \leq d+e+f+g \leq 3.70$)

[0162] 作为 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构和 AB_3 型结构的B成分(Ni、Al和Cr)相对于A成分的摩尔比的化学计量比、即通式表示的 $d+e+f+g$ 的值为3.20~3.75的范围。

[0163] $d+e+f+g$ 的值小于3.20时,在氢吸留合金中副相即 AB_2 相会增加,特别是,碱性蓄电池的放电容量降低。

[0164] 在本实施方式的氢吸留合金的组成范围内生成的 AB_2 相具有吸留氢但不易释放的性质,结果,氢吸留合金的氢吸留量降低,碱性蓄电池的放电容量降低。

[0165] 另一方面,如果 $d+e+f+g$ 的值超过3.75,则在氢吸留合金中 AB_5 相增加,会促进伴随氢吸留释放的氢吸留合金的合金粉的微粉化。结果,氢吸留合金的耐久性、即碱性蓄电池的

循环寿命会降低。 $d+e+f+g$ 的值优选为3.25~3.70的范围。

[0166] 本实施方式的氢吸留合金优选在具有上述组成的同时该氢吸留合金被微粉化的合金粒子的质量基准的50%通过率粒径D50为 $3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 的范围,并且质量基准的90%通过率粒径D90为 $8\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 的范围。

[0167] 本实施方式的氢吸留合金通过将该氢吸留合金被微粉化的合金粒子的平均粒径设定在规定范围而使氢吸留·释放特性优异,并且耐久性优异。

[0168] [氢吸留合金的氢吸留释放特性]

[0169] 本实施方式的氢吸留合金优选在 80°C 下将氢压力加压至1MPa时的氢吸留量 H/M (H 为氢原子数, M 为金属原子数)为0.94以上。

[0170] 进一步优选在 80°C 下的氢释放时的氢吸留量(H/M :氢原子(H)与金属原子(M)的原子数比)为0.5时的氢压力($P_{0.5}$,以下称为氢平衡压)为 0.025MPa ~ 0.12MPa 。

[0171] 如果氢吸留量为该范围,则电池可以在各种温度条件下没有问题地工作。将测定氢平衡压和氢吸留量的PCT(Pressure—Composition—Temperature,压力-组成-温度)特性的具体例示于图2。

[0172] 在提高镍氢电池的特性时,放电容量在很大程度上由氢吸留合金的成分组成决定。另一方面,关于氢吸留合金的耐久性,取决于伴随氢吸留释放的氢吸留合金的微粉化的程度、或者氢吸留合金的成分在碱性水溶液中的溶出等。这取决于基于氢吸留合金的成分组成与热处理而生成的合金相的比例、合金相的性质。

[0173] 从这样的技术观点出发,在进行满足高耐久性要求的氢吸留合金的开发时,对由反复氢吸留·释放所致的氢吸留合金的破裂性的评价进行了深入研究。

[0174] 其结果,在评价氢吸留合金的破裂性时,使用将氢吸留合金进行机械粉碎所得的合金粒子且为筛分为 $150\mu\text{m}$ ~ 1mm 的合金粒子在 80°C 下将氢加压至3MPa,使氢吸留于该合金后,通过真空排气而使氢从合金中释放。

[0175] 对重复该操作5次后的合金粒子的粒度分布进行评价,将其体积平均粒径(MV)表示为代表值,从而找出耐久性特别优异的氢吸留合金。详细条件如下所述。这里,“筛分为 $150\mu\text{m}$ ~ 1mm ”是指在 $150\mu\text{m}$ 的网眼的筛子上且在 1mm 网眼的筛子下。

[0176] 具体而言,向PCT评价装置的测定架中填充氢吸留合金7g,在 80°C 下进行1小时真空排气(0.01MPa 以下)。然后,保持温度在氢压力 0.01 ~ 3MPa 的范围进行氢吸留·释放测定(PCT特性评价)。

[0177] 然后,进行1小时真空排气(0.01MPa),导入氢气至3MPa保持1小时,使氢在氢吸留合金中吸留至接近上限,进行1小时真空排气(0.01MPa)而释放氢。重复该操作3次。

[0178] 最后,与第1次循环同样地在氢压力 0.01 ~ 3MPa 的范围进行氢吸留·释放测定(PCT特性评价)。第1次和第5次的氢吸留·释放与第2~4次的氢吸留·释放的差异为处理时间。第2~4次的氢吸留·释放一次性施加氢压力至3MPa,所需时间短。

[0179] 这样将氢吸留·释放循环合计进行5次后,取出氢吸留合金粉,进行其粒度分布测定。将反复氢吸留·释放后的氢吸留合金微粉化而得的合金粒子的体积平均粒径MV的范围优选为 $75\mu\text{m}$ 以上。如果合金粒子的体积平均粒径MV为该范围,则实际不发生将氢吸留合金装入碱性蓄电池时的伴随充放电的该氢吸留合金的微粉化,因而优选。即,判断本实施方式的氢吸留合金再加上碱性溶液中的良好耐腐蚀性,则耐久性更优异。

[0180] 应予说明,合金粒子的体积平均粒径MV只要利用激光衍射粒度分布测定装置进行测定即可,作为测定装置,例如可以使用Microtra_c BEL公司制MT3300EXII型等。

[0181] 认为氢吸留合金的破裂是由于伴随氢吸留·释放的该合金的晶格的膨胀·收缩所致的应变而引起的。因此,如果氢吸留量少,则晶格的膨胀·收缩变少,作为结果,氢吸留合金不易微粉化。

[0182] 但是,另一方面,如果氢吸留合金的氢吸留量少,则作为电池材料的放电容量变小,为了得到一定的电池容量,会导致电池的大型化、高成本化,因而不优选。

[0183] 因此,作为实现将上述反复氢吸留·释放后的氢吸留合金微粉化而得的合金粒子的体积平均粒径MV所需的条件,优选在80℃下由PCT测定得到的1MPa下的氢吸留量的指标H/M(氢H与金属M的原子比率)的值为0.94以上。如果氢吸留量为该范围,则具备包含这样的氢吸留合金作为负极活性物质的负极的碱性蓄电池能够保持充分的放电容量,因此可以说得到了高耐久性的氢吸留合金。

[0184] 另外,如图2所示,基于氢吸留量H/M=0.3时的氢压力P0.3(MPa)和氢吸留量H/M=0.7时的氢压力P0.7(MPa)而算出以下的关系式(A)表示的氢吸留后的释放时的坪斜率B。即,坪斜率B是测定氢释放曲线的氢吸留量H/M=0.7和氢吸留量H/M=0.3时的氢压力并根据上述关系式(A)而算出的值。

$$[0185] \quad \text{坪斜率} B = [\log(P0.7/P0.3)]/0.4 \quad (A)$$

[0186] 即,优选上述关系式(A)表示的由 $[\log(P0.7/P0.3)]/0.4$ 算出的值即坪斜率B在1.3~3.0的范围。如果坪斜率B小于1.3,则容易单向引起氢吸留时的氢吸留合金的晶格的膨胀,换言之,容易进行各向异性伸缩。因此,有可能因氢吸留合金的晶格中产生的应变而促进该氢吸留合金的破裂。

[0187] 另一方面,如果坪斜率B超过3.0,则即便施加氢压力,氢吸留量也变得不易增加,结果,有可能导致碱性蓄电池的放电容量降低。优选坪斜率B值为1.35~2.95。

[0188] [X射线衍射强度比]

[0189] 本实施方式的氢吸留合金在以Cu—K α 射线为X射线源的X射线衍射测定中,AB₅相的(101)晶面的衍射强度(ζ)与在衍射角40~45°的范围内的最强衍射峰的衍射强度(ϵ)之比优选为 $\zeta/\epsilon \leq 0.08$ 。如果 ζ/ϵ 比超过0.08,则有可能导致碱性蓄电池的充放电循环寿命特性降低。 ζ/ϵ 比进一步优选为0.05以下。

[0190] 图3是示出涉及本实施方式的氢吸留合金的X射线衍射测定结果的一个例子的图表。如果基于图3的XRD图表对衍射线进行具体说明,则 ζ/ϵ 比为由■表示的衍射峰的高度与由*表示的最强衍射峰的高度之比。如果 ζ/ϵ 比为该范围,则使氢吸留合金的耐久性降低的AB₅相的比率较低,因此可以期待该氢吸留合金的耐久性提高。

[0191] 应予说明,X射线衍射测定条件如下所述。将由粉碎至粒径75 μ m以下的合金粒子构成的氢吸留合金的粉末放置于试料架中,使靶材为Cu,按照下述条件,仅使用k β 滤波器进行测定。

[0192] 管电压:40kV

[0193] 管电流:40mA

[0194] 扫描速度:0.5°/分钟

[0195] 扫描步长:0.02°

[0196] 发散狭缝(DS):1°

[0197] 散射狭缝(SS):1°

[0198] 接收狭缝(RS):无

[0199] [合金表面层]

[0200] 在本发明的氢吸留合金的表面,由含有上述通式(1)所示的适当量的Y的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层密合于构成氢吸留合金的合金粒子而形成。因此,本发明的氢吸留合金通过存在由含有适当量的Y的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层而耐久性优异。

[0201] 该表面层通过预先含于氢吸留合金的内部的Y等元素在制作负极活性物质的过程中形成金属氧化物或金属氢氧化物,并以氧化物层或氢氧化物层的形式包含在该氢吸留合金的表面而形成。由含有Y的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层优选以氢吸留合金中包含的“稀土元素为主”,并含有Mg和Al。这里,“稀土元素为主”是指形成于氢吸留合金的表面的氧化物层、氢氧化物层中稀土元素的氧化物、氢氧化物以质量比率计占有超过一半。

[0202] 作为该氢吸留合金的BET比表面积,优选大于 $0.5\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $0.55\sim 7.0\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $0.6\sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ 。如果BET比表面积为该范围,则该氢吸留合金适合于碱性蓄电池的负极中包含的负极活性物质。另外,优选存在表面层的氢吸留合金的细孔容积为 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、平均细孔直径为40nm以下。更优选细孔容积为 $0.0025\sim 0.0125\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围、和平均细孔直径为10~35nm的范围。如果细孔容积超过 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 并且平均细孔直径超过40nm,过大,则表面层低密度化,产生裂纹的概率上升,有可能导致氢吸留合金的耐久性降低。

[0203] 另一方面,如果细孔容积小于 $0.0025\text{cm}^3/\text{g}$,并且平均细孔直径小于10nm,变小,则电解液对氢吸留合金的表面层的含浸变得不充分,氢吸留释放特性降低。密合于合金粒子的由氧化物层或氢氧化物层构成的表面层的厚度为500nm以下,优选为50~450nm的范围。如果表面层的厚度超过500nm,过厚,则电解液对氢吸留合金的表面层的含浸变得不充分,有可能导致氢吸留释放特性降低。另一方面,如果本发明的氢吸留合金的表面没有形成表面层,则氢吸留合金的耐腐蚀性大幅降低。

[0204] 本实施方式的氢吸留合金为了实现兼具高输出·高耐久性而具有该合金本身的耐久性,即抑制了伴随氢吸留释放的该合金的微粉化。而且,上述氢吸留合金容易在合金粒子的表面形成高氢吸留释放特性和耐碱腐蚀性都优异的表面层。因此,本实施方式的氢吸留合金的耐久性特别优异。即,将上述氢吸留合金用作负极活性物质的碱性蓄电池在充放电循环特性优异的同时实现了高输出特性。

[0205] [氢吸留合金的制造方法]

[0206] 接下来,对本实施方式的氢吸留合金的制造方法进行说明。

[0207] 本实施方式的氢吸留合金是以成为规定摩尔比的方式称量稀土元素(Sm、Y、La、Ce等)、镁(Mg)、镍(Ni)、铝(Al)、铬(Cr)、铁(Fe)等金属元素后,将这些原料投入到设置于高频感应炉内的氧化铝坩埚中并在氩气等非活性气体气氛下熔化后,浇铸到铸模中,制作氢吸留合金的铸锭。或者,可以使用带铸法以 $200\sim 500\mu\text{m}$ 厚度左右的薄片状试料的形式直接制作本实施方式的氢吸留合金。

[0208] 应予说明,由于本实施方式的氢吸留合金含有熔点低且蒸气压高的Mg作为主成

分,因此如果将所有合金成分的原料一次性熔化,则Mg会蒸发,存在难以得到目标化学组成的合金的情况。因此,在利用熔化法来制造本实施方式的氢吸留合金时,优选首先将除Mg以外的其它合金成分熔化后在该溶液内投入金属Mg和Mg合金等Mg原料。另外,该熔化工序优选在氩或氦等非活性气体气氛下进行,具体而言,优选在将含有80vol%以上的氩气的非活性气体调整为0.05~0.2MPa的减压气氛下进行。在上述条件下熔化的合金优选随后在水冷的铸模中铸造使其凝固而制成氢吸留合金的铸锭。

[0209] 接下来,对得到的各氢吸留合金的铸锭使用DSC(差示扫描量热计)来测定熔点(T_m)。其目的在于:本实施方式的氢吸留合金优选实施将上述铸造后的铸锭在氩或氦等非活性气体或氮气的任一种或它们的混合气体气氛下在800℃以上且合金的熔点(T_m)以下的适当的温度下保持3~50小时的热处理。

[0210] 通过该热处理,能够使氢吸留合金中的作为主相的 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型和 AB_3 型的晶体结构的合计比率为70质量%以上,优选 A_2B_7 型和 A_5B_{19} 型的晶体结构的合计比率为70质量%以上,使铸造时生成的副相即 AB_2 相、 AB_5 相减少或消失。

[0211] 得到的氢吸留合金的主相的晶体结构为 A_2B_7 型结构、 A_5B_{19} 型结构、 AB_3 型结构可以通过使用Cu-K α 射线的X射线衍射测定来确认。氢吸留合金的主相是指超过50质量%,优选为70质量%以上。

[0212] 上述热处理温度小于800℃时,元素的扩散不充分,因此副相会残留,有可能导致电池的放电容量的降低、充放电循环特性的劣化。另一方面,如果热处理温度在合金的熔点 T_m-20 ℃以上(T_m-20 ℃以上),则会发生主相的晶粒的粗大化、部分熔融、或者Mg成分的蒸发,结果也有可能因微粉化、化学组成的变化而引起氢吸留量的降低。因此,热处理温度优选为800℃~(T_m-30 ℃)的范围。

[0213] 另外,热处理的保持时间为3小时以下时,不能稳定地使主相的比率为70质量%以上,而且,主相的化学成分的均质化变得不充分。因此,氢吸留·释放时的构成氢吸留合金的晶格的膨胀·收缩变得不均匀,产生的应变、缺陷量增大,有可能对碱性蓄电池的充放电循环寿命特性也造成不良影响。

[0214] 应予说明,上述热处理的保持时间优选为4小时以上,从氢吸留合金的主相的均质化、结晶性提高的观点考虑,更优选为5小时以上。

[0215] 但是,如果保持时间超过50小时,则Mg的蒸发量变多,氢吸留合金的化学组成变化,其结果,有可能会生成 AB_5 型的副相。此外,也有可能导致制造成本的上升、由蒸发的Mg微粉末引起的粉尘爆炸,因而不优选。

[0216] 热处理后的氢吸留合金利用干法或湿法进行微粉化。在利用干式法进行微粉化的情况下,例如可以通过使用锤磨机、ACM粉碎机等进行粉碎。另一方面,在利用湿法对氢吸留合金进行微粉化的情况下,使用球磨机、磨碎机等进行粉碎。特别是,在得到氢吸留合金的微粉的情况下,利用湿式粉碎可以安全地制作,因而优选。

[0217] 将本实施方式的氢吸留合金在车载用途的电池中使用时,在输出、循环寿命特性等电池特性的平衡上,微粉化的合金粒子的粒径以质量基准的50%通过率粒径D50计优选为3 μ m~30 μ m的范围,更优选为5 μ m~25 μ m的范围。此外,如果合金粒子的粒径分布过宽,则上述特性劣化,因此优选质量基准的10%通过率粒径D10为0.5 μ m~15 μ m的范围,90%通过率粒径D90为8 μ m~60 μ m的范围。进而,更优选10%通过率粒径D10为1 μ m~10 μ m的范围,90%

通过率粒径D90为10 μm ~50 μm 的范围。

[0218] 应予说明,上述合金粒子的粒径可以通过调整中值粒径、量、转速等条件来控制。

[0219] 这里,上述合金粒子的粒径分布D50、D10和D90使用由激光衍射·散射式粒度分布测定装置测定的值,作为测定装置,例如,可以使用Microtrac BEL公司制MT3300EXII型等。

[0220] 作为上述本实施方式的氢吸留合金,是主相由A₂B₇型晶体结构、A₅B₁₉型晶体结构和AB₃型晶体结构构成的合金。具体而言,A₂B₇型晶体结构即便共存六方晶系(2H)的Ce₂Ni₇相和三方晶系(3R)的Gd₂Co₇相,也没有问题,任一者均可,优选含有前者更多。

[0221] 另外,A₅B₁₉型晶体结构(六方晶系的Gd₅Co₁₉相或三方晶系的Pr₅Co₁₉相)中优选含有前者更多,优选使A₂B₇型晶体结构、A₅B₁₉型晶体结构和AB₃型晶体结构合计至少为70质量%以上。

[0222] 进一步优选使A₂B₇型晶体结构、A₅B₁₉型晶体结构的相合计为70质量%以上。这些氢吸留合金的晶体结构可以基于X射线衍射测定的结果通过Rietveld分析进行评价。

[0223] 为了得到在氢吸留合金的表面密合有含有Y的氧化物或氢氧化物的层的用作本实施方式的负极活性物质的氢吸留合金,可以积极地将氢吸留合金的表面氧化。

[0224] 以下,以本实施方式的氢吸留合金为例,对氢吸留合金利用适当的方法进行处理(以下,称为氢吸留合金的处理方法),对用作碱性蓄电池的负极活性物质的本实施方式的氢吸留合金的制造步骤进行说明。

[0225] 氢吸留合金的处理方法具有:

[0226] (N-1)将氢吸留合金用碱水溶液进行处理的工序,

[0227] (N-2)将上述(N-1)工序后的氢吸留合金的表面氧化的工序。

[0228] (N-1)将氢吸留合金用碱水溶液进行处理的工序(以下,简称为“(N-1)工序”)并非使氢吸留合金氧化的必需工序,但如后所述,由于经过上述工序,所以能够得到更优选的可用作本实施方式的负极活性物质的氢吸留合金。

[0229] 首先,对“(N-1)工序”进行说明。

[0230] (N-1)工序中使用的氢吸留合金是以由含有La、Y、Ce等稀土元素、Mg、Al和Ni的A₂B₇型晶体结构、A₅B₁₉型晶体结构和AB₃型晶体结构构成的相为主相的氢吸留合金。

[0231] 如果在(N-1)工序中将氢吸留合金用溶解有碱金属氢氧化物的碱水溶液进行处理,则从该合金的表面起进行腐蚀。

[0232] 特别是氢吸留合金所含有的成分中容易被碱水溶液氧化且溶解性高的稀土元素、Mg、Al,一部分原位变为氧化物或氢氧化物,一部分从氢吸留合金的表面溶出。

[0233] 这里,Ni由于对碱水溶液的耐腐蚀性高且溶解性低,因此原位残留。结果,在氢吸留合金的表面形成金属与氧化物和氢氧化物混在一起的层。

[0234] 以下,在本实施方式的氢吸留合金中,将该氢吸留合金的表面新形成的该表面层称为表面处理层。表面处理层由金属氧化物或碱金属的氢氧化物构成。认为由于存在形成于氢吸留合金的表面的该表面处理层,因此用作碱性蓄电池的负极活性物质的氢吸留合金的性能提高。

[0235] 作为碱金属的氢氧化物,可以例示氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾,其中,优选氢氧化钠。通过使用氢氧化钠水溶液作为碱水溶液,从而与使用其它氢氧化锂、氢氧化钾的情况相比作为本实施方式的碱性蓄电池的镍氢电池的电池特性得到优化。

[0236] 作为碱水溶液,优选强碱。作为碱水溶液中的碱金属氢氧化物的浓度,可以例示优选10~60质量%的范围、更优选20~55质量%的范围。

[0237] (N-1) 工序优选利用将氢吸留合金浸渍于碱水溶液中的方法进行。此时,优选在搅拌条件下进行,另外,优选在加热条件下进行。作为加热温度的范围,可以例示优选50~150℃的范围、更优选70~140℃的范围。加热时间只要根据碱水溶液的浓度、加热温度、搅拌条件而适当地确定即可,可以例示优选0.1~10小时的范围、更优选0.2~5小时的范围。

[0238] 氢吸留合金与碱水溶液的量的关系以质量比计优选为1:0.5~1:10的范围,更优选为1:0.7~1:8的范围。如果碱水溶液的量过少,则有时氢吸留合金无法充分形成表面处理层,另一方面,如果碱水溶液的量过多,则在成本方面不利。

[0239] (N-1) 工序结束的时刻的碱水溶液中存在从氢吸留合金中溶出的一部分稀土元素、Mg、Al。而且,该稀土元素、Mg、Al在碱水溶液与氢吸留合金的分离时会以稀土元素、Mg、Al的氢氧化物的形式附着于氢吸留合金的表面。

[0240] (N-1) 工序中,可以在用碱水溶液处理后继而用水对氢吸留合金进行清洗。通过用水进行清洗,可以除去附着于氢吸留合金表面的碱水溶液。用水清洗时的氢吸留合金与水的量的关系以质量比计优选为1:1~1:50,更优选为1:2~1:30。

[0241] 接下来,对(N-2)将上述(N-1)工序后的氢吸留合金的表面氧化的工序(以下,简称为“(N-2)工序”)进行说明。

[0242] 通过将上述(N-1)工序中的在用碱水溶液处理后可实施的用水对氢吸留合金的清洗在大气下实施,可以作为(N-2)工序。作为(N-2)工序,可以为将氢吸留合金暴露于空气中并用空气中的氧使氢吸留合金的表面氧化的方法,也可以为使氢吸留合金与过氧化氢等氧化剂接触进行氧化的方法。

[0243] 但是,无论在哪一种方法中,都为了抑制氢吸留合金的过度放热而优选将氢吸留合金一边冷却一边实施。具体而言,优选对氢吸留合金浇水将氢吸留合金一边冷却一边实施,或者在将氢吸留合金配置在水中后或将氢吸留合金配置在含有过氧化氢等氧化剂的水溶液中后实施。

[0244] 经由(N-1)和(N-2)工序而制造的优选的本实施方式的负极活性物质在其表面含有金属与氧化物和氢氧化物混在一起的层。另外,优选的本实施方式的负极活性物质也可以表现为表面具备金属与氧化物和氢氧化物混在一起的表面处理层。

[0245] 通过经由上述工序,可以在本实施方式的氢吸留合金的表面形成密合的由至少一部分含有Y的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层。因此,本实施方式的氢吸留合金的耐腐蚀性提高。

[0246] 另外,该氢吸留合金的表面处理层中含有的氧化物或氢氧化物优选主要由氢吸留合金中含有的稀土元素和Mg、Al构成。

[0247] 此外,形成了由该氧化物层或氢氧化物层构成的表面处理层的氢吸留合金的细孔容积优选为 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,平均细孔直径优选为40nm以下。如果细孔容积超过 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$,则表面处理层低密度化,裂纹的产生概率上升,因此有可能导致由碱溶液的浸渍所致的氢吸留合金的腐蚀的加速、即该合金的耐腐蚀性降低。如果平均细孔直径过大,超过40nm,则有可能引碱溶液的浸渍过度而导致氢吸留合金的腐蚀加速、即耐久性降低。

[0248] 另一方面,如果细孔容积小于 $0.0025\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均细孔直径小于10nm,则电解液对

氢吸留合金的含浸变得不充分,有可能导致该合金的氢吸留释放特性降低。优选细孔容积为 $0.0025 \sim 0.0125 \text{cm}^3/\text{g}$,平均细孔直径为 $10 \sim 35 \text{nm}$ 。

[0249] 此外,形成于本实施方式的氢吸留合金的表面的由至少一部分含有Y的氧化物层或氢氧化物层构成的表面层优选密合于合金粒子表面的厚度为 500nm 以下。如果表面层的厚度超过 500nm ,则电解液对氢吸留合金的含浸并不充分,有可能导致该合金的氢吸留释放特性降低。

[0250] 另一方面,在本实施方式的氢吸留合金上连至少一部分都没有形成表面处理层的情况下,该合金的耐腐蚀性会明显降低。表面层的厚度优选为 $50 \sim 450 \text{nm}$ 。

[0251] 应予说明,负极活性物质表面的分析如下。使用透射式电子显微镜对形成于氢吸留合金表面的表面处理层进行观察。具体而言,将负极活性物质粉末混合在环氧树脂中后,在 120°C 下使该树脂固化30分钟,进行树脂包埋。

[0252] 然后,通过使用氩束的薄片化处理而得到 100nm 以下的薄片状样品。薄片化处理使用日本电子制离子切片器(EM09100 IS),以加速电压 6kV 薄薄地研磨至空出几 μm 的细孔后,以加速电压 1.0kV 进行15分钟抛光。将得到的薄片状样品使用透射式电子显微镜(日本电子制JEM2100F)以加速电压 200kV 对在合金表面得到的表面处理层进行观察。另外,使用搭载于同一装置的能量色散型X射线发射光谱仪(日本电子制JED2300),对表面处理层中含有的元素进行分析。

[0253] 另外,细孔直径分布的分析通过如下所述的方法进行评价。将负极活性物质在 100°C 下进行2小时真空干燥后,使用全自动气体吸附量测定装置(AS1—MP, AntonPaar公司),对负极活性物质的液氮温度(77.3K)下的氮吸附脱附等温线进行测定。

[0254] 吸附脱附等温线中的氢吸留合金的每单位重量的氮吸附量以由标准状态(STP; Standard Temperature and Pressure)的气体氮的体积表示的方式算出。

[0255] 这里,气体的标准状态为 0°C 、 101325Pa ,在体积的单位前添加符号“N”。总细孔容积是将吸附等温线的相对压力($p/p_0 = 0.99$)时的氮吸附量设为 $V[\text{Ncm}^3/\text{g}]$,通过下述的计算式(B)而算出。

[0256] 总细孔容积(cm^3/g) = $V/22414 \times (M/\rho)$ (B)

[0257] 上述的式中,1mol气体的标准状态下的体积为 22414Ncm^3 ,氮的分子量M为 28.013g/mol ,液相状态的氮的密度 ρ 为 0.808g/cm^3 。

[0258] 进而,使用吸附脱附等温线,介孔区域的细孔直径分布利用BJH法进行分析,微孔~介孔区域的细孔直径分布利用DFT法进行分析,算出平均细孔直径。

[0259] 用作本实施方式的负极活性物质的氢吸留合金的BET比表面积优选大于 $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 。如果氢吸留合金的BET比表面积为 $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 以下,则有可能平均细孔直径变得过大。氢吸留合金的BET比表面积更优选 $0.55 \sim 7.0 \text{m}^2/\text{g}$ 的范围,进一步优选 $0.6 \sim 4.0 \text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

[0260] 应予说明,除了(N-1)工序的碱水溶液处理和(N-2)工序的表面氧化工序以外也可以组合酸处理工序。

[0261] 酸处理工序使用硝酸、硫酸、盐酸等的各水溶液来进行氢吸留合金的表面的酸处理。通过酸处理工序而得到显示出更良好的电池特性、特别是耐久性、低温放电特性的氢吸留合金。这是由于:通过在氢吸留合金的表面析出许多Ni微粒而使氢吸留合金的催化剂作用提高,容易进行氢吸留释放。

[0262] 因此,低温下的放电特性提高,并且通过表面的Ni微粒增加而使耐腐蚀性提高,耐久性提高。

[0263] [碱性蓄电池]

[0264] 接下来,参照图1对具备使用了本发明的氢吸留合金的负极的碱性蓄电池的构成例进行说明。

[0265] 这里,本发明的碱性蓄电池10至少由正极1、负极2和隔离件3、以及填充电解质并将它们收纳的壳体4(电池壳)构成。以下,进行具体行说明。

[0266] <正极>

[0267] 正极1通常由正极活性物质层和正极集电体构成。正极活性物质层至少含有正极活性物质。正极活性物质层可以进一步含有正极添加剂、导电助剂、粘合剂和增粘剂中的至少一种。

[0268] 作为正极活性物质,在与上述氢吸留合金(负极材料)组合的情况下,只要是作为电池发挥功能的物质,则没有特别限定,例如,可以举出金属单质、合金、氢氧化物等。

[0269] 作为正极活性物质,可以使用含有镍氧化物,主要由羟基氧化镍和/或氢氧化镍构成的正极活性物质。镍氧化物在正极活性物质中所占的量例如为90~100质量%,也可以为95~100质量%。镍氧化物的平均粒径例如可以从3~35 μm 的范围适当地选择,优选为3~25 μm 的范围。

[0270] 作为正极活性物质,优选预先在正极活性物质的周围形成导电助剂层。进一步优选预先在正极活性物质的周围形成羟基氧化钴层,并且在羟基氧化钴层中掺杂有碱金属。

[0271] 正极添加剂是为了提高镍氢电池的电池特性而添加于正极中的物质。作为正极添加剂,只要是可用作镍金属氢化物电池的正极添加剂的物质,则没有限定。作为具体的正极添加剂,可以举出 Nb_2O_5 等铌化合物、 WO_2 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 和 K_2WO_4 等钨化合物、 Yb_2O_3 等镱化合物、 TiO_2 等钛化合物、 Y_2O_3 等钇化合物、 ZnO 等锌化合物、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaF_2 等钙化合物、以及其它稀土氧化物。

[0272] 导电助剂只要是能够对正极赋予电子传导性的材料,则没有特别限定,例如,可以举出Ni粉末等金属粉末、氧化钴等氧化物、石墨、碳纳米管等碳原料。导电助剂的添加量没有特别限定,例如,相对于正极活性物质100质量份,优选为0.1~50质量份的范围,进一步优选为0.1~30质量份的范围。

[0273] 粘合剂起到将活性物质等维系在集电体的表面的作用。作为粘合剂,只要是可用作镍氢电池的电极用粘合剂物质,则没有限定。作为具体的粘合剂,可以举出聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和氟橡胶等含氟树脂、聚丙烯和聚乙烯等聚烯烃树脂、聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺等酰亚胺系树脂、羧甲基纤维素、甲基纤维素和羟丙基纤维素等纤维素衍生物、苯乙烯丁二烯橡胶等共聚物、以及含有(甲基)丙烯酸衍生物作为单体单元的聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸系树脂。粘合剂的量相对于正极活性物质100质量份,例如,只要为7质量份以下即可,可以为0.01~5质量份的范围,进而可以为0.05~2质量份的范围。

[0274] 此外,作为增粘剂,例如,可举出羧甲基纤维素及其改性体(也包含钠盐等盐)、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、聚环氧乙烷等聚氧化烯等。这些增粘剂可以单独使用一种或者组合二种以上使用。增粘剂的量相对

于正极活性物质100质量份,例如,为5质量份以下,可以为0.01~3质量份的范围,进而可以为0.05~1.5质量份的范围。

[0275] 另外,作为正极集电体的原材料,例如,可以举出不锈钢、铝、镍、铁、钛等。应予说明,作为正极集电体的形状,例如,有箔状、网状、多孔状等,可以为任意形状。

[0276] 正极可以通过使含有正极活性物质的正极合剂附着于支撑体(正极集电体)而形成。正极合剂通常将上述正极活性物质、正极添加剂、导电助剂、粘合剂一起糊化而制成。作为分散介质,可以使用水、有机介质、或者将选自它们中的二种以上的介质混合而成的混合介质等。可以根据需要添加正极添加剂、导电助剂、粘合剂、增粘剂等,这些(特别是正极添加剂、粘合剂、增粘剂)不一定需要添加。

[0277] 正极可以将上述正极合剂糊对应支撑体的形状等而涂布于支撑体,也可以填充于支撑体的空穴。正极可以通过涂布或填充于支撑体,进行干燥除去分散介质,将得到的干燥物在厚度方向进行压缩(例如,在一对辊间进行轧制)而形成。

[0278] <负极>

[0279] 负极2通常由负极活性物质层和负极集电体构成。负极活性物质层至少需要含有上述记载的本发明的氢吸留合金作为负极活性物质。负极活性物质层可以进一步含有负极添加剂、导电助剂、粘合剂和增粘剂中的至少一者。

[0280] 负极添加剂是为了提高镍氢化物电池的电池特性而添加于负极中的物质。作为负极添加剂,只要是可用作镍氢化物电池的负极添加剂的物质,则没有限定。作为具体的负极添加剂,可以举出 CeF_3 和 YF_3 等稀土元素的氟化物、 Bi_2O_3 和 BiF_3 等铋化合物、 In_2O_3 和 InF_3 等铟化合物、以及作为正极添加剂而例示的化合物。

[0281] 导电助剂只要是能够赋予电子传导性的材料,则没有特别限定,例如,可以举出Ni粉末等金属粉末、氧化钴等氧化物、石墨、碳纳米管等碳原料。导电助剂的添加量没有特别限定,例如,相对于氢吸留合金粉末100质量份,优选为0.1~50质量份的范围,进一步优选为0.1~30质量份的范围。

[0282] 另外,作为粘合剂,例如,可以举出苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)等合成橡胶、羧甲基纤维素(CMC)等纤维素、聚乙烯醇(PVA)等多元醇、聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂等。粘合剂的量相对于氢吸留合金粉末100质量份,例如,只要为7质量份以下即可,可以为0.01~5质量份的范围,进而也可以为0.05~2质量份的范围。

[0283] 作为负极集电体的原材料,例如,可以举出钢、不锈钢、铝、镍、铁、钛、碳等。另外,作为负极集电体的形状,例如,有箔状、网状、多孔状等,可以为任意形状。

[0284] 为了将负极活性物质层形成于负极集电体上,将负极活性物质等负极活性物质层中含有的成分糊化而制成负极糊。负极糊通过在溶剂中含有上述的负极活性物质、负极添加剂、导电助剂、粘合剂、增粘剂等来制作。

[0285] 该镍氢电池用负极通过将含有本发明的氢吸留合金粉末作为负极活性物质的负极糊成型为规定形状并将成型的负极糊由负极芯材(负极集电体)支撑来制作,或者通过制备含有上述氢吸留合金粉末的负极糊并将其涂布于负极集电材料进行干燥来制作。

[0286] <电解质层>

[0287] 电解质层是形成于正极和负极之间的含有水系电解液的层。这里,上述水系电解液是指主要使用水作为溶剂的电解液,该溶剂中也可以含有除水以外的溶剂。电解液的水

相对于溶剂整体的比例只要为50mol%以上即可,可以为70mol%以上,可以为90mol%以上,也可以为100mol%。

[0288] 水系电解液优选为碱水溶液。作为碱水溶液的溶质,例如,可以举出氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)等,其中可以含有LiOH。水系电解液中的溶质的浓度优选为2~10mol/L,更优选为3~9mol/L,进一步优选为4~8mol/L。水系电解液中可以添加镍氢化物电池用电解液所采用的公知的添加剂。

[0289] 电解质层具有隔离件3。通过设置隔离件3,能够有效地防止短路。作为隔离件3,例如,可以举出含有磺化处理后的聚乙烯、聚丙烯等树脂的无纺布、多孔膜。

[0290] <壳体>

[0291] 壳体4是收纳上述正极1、负极2和隔离件3并填充有电解质的电池壳(单电池容器)。其材料只要不会被电解液腐蚀,较为稳定,能够保持充电时暂时产生的气体(氧或氢)和电解液不向外部泄漏即可,例如,一般使用金属壳、树脂壳等。另外,为具有正极1和负极2隔着隔离件3层叠多个而成的层叠体的层叠型碱性蓄电池10的情况下,壳体4可以为将该层叠体的周围用框状树脂密封的结构。

[0292] <电池用途>

[0293] 本发明的碱性蓄电池10通常为二次电池。因此,可以反复进行充放电,因而适合作为例如车载用电池。此时,碱性蓄电池10不只限于向汽车驱动用马达供给电力的形态的用作混合动力汽车用电池的方式。也可以作为在具有怠速停止功能的汽车中向用于进行发动机的再启动的启动马达供给电力的形态来应用碱性蓄电池10。

[0294] 应予说明,二次电池也包括二次电池的一次电池性使用(充电后,仅以一次放电为目的的使用)。另外,作为电池的形状,例如,有硬币型、层压型、圆筒型、方型等,可以为任意形状。

[0295] [车辆]

[0296] 本发明的车辆是搭载负极使用上述氢吸留合金的碱性蓄电池作为马达的电力供给源的车辆。与以往相比,通过使用各方面小型轻量化的本发明的碱性蓄电池,本发明的车辆能够实现行驶性能的提高、油耗的减少、续航里程的延长。

[0297] 实施例

[0298] <实施例1>

[0299] 按照以下说明的要领来制作具备将具有下述的表1-1~1-4所示的成分组成的No.1~70的合金(氢吸留合金)作为负极活性物质的负极的评价用电池单元,进行评价其特性的实验。

[0300] 应予说明,表1-1~1-4所示的No.1~33的合金为适合于本发明的条件的合金例(发明例),No.34~70为不满足本发明的条件的合金例(比较例)。另外,比较例的No.34的合金是用于评价电池单元的特性的基准合金。

[0301] (负极活性物质的制作)

[0302] 使用高频感应加热炉将表1-1~1-4所示的No.1~70的合金的原料(La、Y、Ce、Sm、Nd、Pr、Gd、Zr、Mg、Ni、Co、Mn、Al、Fe等,各自纯度99%以上)在氩气氛下(Ar:100vol%,0.1MPa)熔化,铸造成由氢吸留合金构成的合金铸锭。

[0303] 接下来,实施将这些合金铸锭在氩气氛下(Ar:90vol%,0.1MPa)以各合金的熔点

T_m—50℃的温度(940~1130℃)保持10小时的热处理。

[0304] 然后,对热处理后的合金铸锭进行粗粉碎后,进一步利用湿式球磨机进行粗粉碎,微粉碎至质量基准的50%通过率粒径D₅₀为16μm并进行过滤,得到微粉碎过滤产物。

[0305] 随后,作为将氢吸留合金利用碱水溶液进行处理的工序,实施以下处理。在实施例1的微粉碎过滤产物50质量份中加入含有48质量%的氢氧化钠的氢氧化钠水溶液50质量份作为碱水溶液,制成悬浮液。将该悬浮液加热到100℃保持2小时,然后,冷却至室温。

[0306] 静置该悬浮液,除去上清液,从碱水溶液中分离出氢吸留合金。从氢吸留合金上方倒入水800质量份,对氢吸留合金进行水洗。再次,静置悬浮液,除去上清液,从碱水溶液中分离出氢吸留合金。

[0307] 进而,作为在上述工序后将氢吸留合金的表面氧化的工序,实施以下处理。在上一段落得到的微粉碎过滤产物的全部量中加入10质量%的过氧化氢水25质量份,搅拌20分钟。倒入水400质量份,对氢吸留合金进行水洗。

[0308] 再次,静置悬浮液,除去上清液,从碱水溶液中分离出氢吸留合金。从氢吸留合金上方倒入水400质量份,对氢吸留合金进行水洗。将该过滤后的氢吸留合金作为评价用电池单元的负极活性物质。

[0309] 应予说明,对于用作评价用电池单元的基准的No.34的AB₅合金,将该合金利用湿式粉碎制成质量基准的50%通过率粒径D₅₀为25μm的微粉末,作为评价用电池单元的试样(负极活性物质)。

[0310] (评价用电池单元的制作)

[0311] 混合上述负极活性物质97.8质量份、以固体成分计为1.5质量份的作为粘合剂的丙烯酸系树脂乳液、作为粘合剂的羧甲基纤维素0.7质量份、以及适量的离子交换水,制造浆料。

[0312] 准备厚度20μm的镍箔作为负极用集电体。将上述浆料以膜状涂布于该镍箔的表面。将涂布有上述浆料的镍箔干燥而除去水,然后,将镍箔加压,制造在负极用集电体的表面形成有负极活性物质层的负极。

[0313] 作为正极活性物质,准备由含有钠和锂的羟基氧化钴层被覆的固溶有锌和钴的氢氧化镍粒子。将其作为实施例1的评价用电池单元中使用的正极活性物质。

[0314] 混合上述正极活性物质94.3质量份、作为导电助剂的钴粉末1.0质量份、以固体成分计为3.5质量份的作为粘合剂的丙烯酸系树脂乳液、作为粘合剂的羧甲基纤维素0.7质量份、作为正极添加剂的Y₂O₃ 0.5质量份、以及适量的离子交换水,制造浆料。

[0315] 准备厚度20μm的镍箔作为正极用集电体。将上述浆料以膜状涂布于该镍箔的表面。将涂布有浆料的镍箔干燥,从浆料中除去水,然后,将镍箔加压,制造在正极用集电体的表面形成有正极活性物质层的正极。该正极用集电体上存在的正极活性物质层的量为28mg/cm²,正极活性物质层的密度为2.9g/cm³。

[0316] 作为电解液,准备氢氧化钾的浓度为5.4mol/L、氢氧化钠的浓度为0.8mol/L、氢氧化锂的浓度为0.5mol/L、Na₂WO₄的浓度为0.16mol/L的水溶液。

[0317] 作为隔离件,准备实施了磺化处理的厚度104μm的聚烯烃纤维制无纺布。

[0318] 由正极和负极来夹持隔离件,制成极板组。将极板组配置于树脂制壳体中,进一步注入上述电解液,将壳体密闭,由此制造评价用电池单元作为镍氢电池。

[0319] (合金的各种评价)

[0320] 本实施例中,热处理后,对将合金粉碎成的粉末进行X射线衍射测定。X射线衍射的测定条件如下,将粉碎为粒径75 μm 以下的粉末放置于试样架中,使靶材为Cu,在管电压40kV、管电流40mA、扫描速度0.5°/分钟、扫描步长0.02°、发散狭缝(DS)1°、散射狭缝(SS)1°、接收狭缝(RS)无的条件下仅使用k β 滤波器进行测定。

[0321] 根据对将各合金粉碎成的粉末进行X射线衍射测定所得到的衍射线数据来实施Rietveld分析。其结果,确认了发明例的No.1~33的合金都是主相以由A₂B₇相、A₅B₁₉相、或AB₃相构成的相为主相,且为70质量%以上。特别是,确认了除了发明例的No.22的合金以外,发明例中的所有合金以A₂B₇相、A₅B₁₉相这2个相计超过了70质量%。

[0322] 另外,使用相同的衍射线数据,对AB₅相的(101)晶面的衍射强度(ζ)与衍射角40~45°的范围内的最强衍射峰的衍射强度(ϵ)之比进行评价。其结果,确认了本发明例的合金均为 $\zeta/\epsilon \leq 0.08$ 。

[0323] 按照以下步骤来评价合金的PCT特性。首先,将氢吸留合金锭粉碎,与上述同样用筛子将由粉碎的氢吸留合金构成的合金粒子的粒度调整为150 μm ~1mm。将粉碎后的氢吸留合金的合金粒子填充于PCT测定装置中,在80℃下进行1小时真空排气(0.01MPa以下)。

[0324] 接下来,维持温度并加压3MPa的氢气而保持3.5小时,使氢吸留合金吸留氢,然后进行1小时真空排气从氢吸留合金中释放氢而进行活化处理。

[0325] 然后,在氢压力0.01~1MPa的范围内对发明例的合金进行氢吸留·释放测定(PCT特性评价)。在表1-1~1-4中示出1MPa加压时的氢吸留量作为H/M,另外,示出上述关系式(A) $[\log(P_{0.7}/P_{0.3})]/0.4$ 的计算值作为坪斜率B。

[0326] 根据这些表,可知:发明例的合金的坪斜率B落入1.3~3.0的范围。

[0327] 另外,基于反复氢吸留·释放的合金的破裂性评价如下。将氢吸留合金锭粉碎,制成氢吸留合金的合金粒子。然后,以残留在150 μm 的筛子上且为1mm以下的方式对氢吸留合金的合金粒子进行粒度调整。向PCT(Pressure—Composition—Temperature)评价装置的测定架中填充由合金粒子构成的氢吸留合金7g,在80℃下进行1小时真空排气(0.01MPa以下)后,保持温度在氢压力0.01~3MPa的范围内进行氢吸留·释放测定(PCT特性评价)。

[0328] 然后,进行1小时真空排气(0.01MPa以下),导入氢气至3MPa保持1小时,使氢几乎完全吸留到氢吸留合金中后,进行1小时真空排气(0.01MPa以下)释放氢。重复该操作3次。

[0329] 最后,与第1次循环同样地在氢压力0.01~3MPa的范围进行氢吸留·释放测定(PCT特性评价)。将该氢吸留·释放循环进行5次后,取出氢吸留合金粉,进行粒度分布测定。将该反复氢吸留·释放后的构成微粉化的氢吸留合金的合金粒子的体积平均粒径MV的值示于表1-1~1-4。如这些表所记载,本发明的氢吸留合金的合金粒子显示平均粒径75 μm 以上的值。

[0330] [表1-1]

[0331]

合金 No.	氢吸留合金的成分组成	H/M	P0.5	B	$\zeta \varepsilon$	MV[μm]
1	(La _{0.96} Y _{0.01} Ce _{0.02} Sm _{0.01}) _{0.76} Mg _{0.24} Ni _{3.337} Al _{0.11} Cr _{0.003}	0.95	0.048	2.10	0.03	87.1
2	(La _{0.87} Y _{0.03} Ce _{0.01} Sm _{0.09}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.307} Al _{0.09} Cr _{0.003}	0.96	0.055	2.43	0.02	94.1
3	(La _{0.945} Y _{0.02} Ce _{0.025} Sm _{0.01}) _{0.76} Mg _{0.24} Ni _{3.305} Al _{0.09} Cr _{0.003}	0.95	0.038	2.32	0.02	91.8
4	(La _{0.915} Y _{0.05} Ce _{0.025} Sm _{0.01}) _{0.76} Mg _{0.24} Ni _{3.305} Al _{0.09} Cr _{0.003}	0.97	0.050	1.88	0.02	82.5
5	(La _{0.825} Y _{0.10} Ce _{0.005} Sm _{0.07}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.275} Al _{0.09} Cr _{0.003}	0.98	0.061	2.02	0.00	85.4
6	(La _{0.91} Y _{0.07} Ce _{0.01} Sm _{0.01}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.3275} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.96	0.032	2.58	0.02	97.0
7	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.01} Sm _{0.08}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.305} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.96	0.045	2.44	0.00	94.1
8	(La _{0.89} Y _{0.05} Ce _{0.01} Sm _{0.05}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.305} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.96	0.056	2.10	0.02	87.1
9	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.05} Sm _{0.02}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.305} Al _{0.12} Cr _{0.005}	0.95	0.056	1.90	0.02	83.1
10	(La _{0.87} Y _{0.03} Ce _{0.09} Sm _{0.01}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.305} Al _{0.12} Cr _{0.005}	0.95	0.062	1.73	0.03	79.6
11	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.01} Sm _{0.06}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.27} Al _{0.09} Cr _{0.04}	0.97	0.035	2.07	0.03	86.6
12	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.01} Sm _{0.06}) _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.28} Al _{0.09} Cr _{0.02}	0.96	0.030	1.93	0.02	83.7
13	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.02} Sm _{0.05}) _{0.73} Mg _{0.26} Ni _{3.325} Al _{0.08} Cr _{0.005}	0.99	0.062	2.07	0.04	86.6
14	(La _{0.90} Y _{0.03} Ce _{0.02} Sm _{0.05}) _{0.80} Mg _{0.20} Ni _{3.345} Al _{0.07} Cr _{0.005}	0.95	0.050	2.21	0.03	89.5
15	(La _{0.82} Y _{0.08} Ce _{0.01} Sm _{0.09}) _{0.85} Mg _{0.15} Ni _{3.375} Al _{0.06} Cr _{0.005}	0.96	0.038	2.71	0.02	99.9
16	(La _{0.925} Y _{0.05} Ce _{0.025}) _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.448} Al _{0.08} Cr _{0.012}	1.00	0.065	1.57	0.05	76.2
17	(La _{0.95} Y _{0.03} Ce _{0.02}) _{0.81} Mg _{0.19} Ni _{3.655} Al _{0.09} Cr _{0.005}	1.01	0.110	1.59	0.05	78.4
18	(La _{0.95} Y _{0.03} Ce _{0.02}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.605} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.98	0.070	1.98	0.03	88.2
19	(La _{0.96} Y _{0.02} Ce _{0.02}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.555} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.98	0.063	2.45	0.02	93.5
20	(La _{0.92} Y _{0.03} Ce _{0.02} Sm _{0.03}) _{0.81} Mg _{0.19} Ni _{3.505} Al _{0.09} Cr _{0.005}	0.99	0.102	2.12	0.02	92.4

[0332]

[表1-2]

[0333]

合金No.	氢吸留合金的成分组成					H/M	P0.5	B	$\zeta \epsilon$	MV[μm]
21	$(\text{La}_{0.825}\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.025})_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.398}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.012}$					0.99	0.061	1.73	0.02	82.4
22	$(\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sm}_{0.01})_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.148}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.012}$					0.94	0.025	2.61	0.00	97.6
23	$(\text{La}_{0.86}\text{Y}_{0.04}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.07})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.362}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.008}$					0.98	0.047	2.81	0.03	104.0
24	$(\text{La}_{0.86}\text{Y}_{0.04}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.07})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.362}\text{Al}_{0.06}\text{Cr}_{0.008}$					0.97	0.049	2.69	0.02	99.3
25	$(\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ce}_{0.02}\text{Sm}_{0.06})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.336}\text{Al}_{0.10}\text{Cr}_{0.004}$					0.97	0.036	2.10	0.04	87.1
26	$(\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.07}\text{Ce}_{0.02}\text{Sm}_{0.06})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.336}\text{Al}_{0.13}\text{Cr}_{0.004}$					0.95	0.030	1.76	0.05	80.2
27	$(\text{La}_{0.96}\text{Y}_{0.02}\text{Ce}_{0.02})_{0.77}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.265}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.08}\text{Cr}_{0.005}$					0.96	0.023	1.72	0.03	82.2
28	$(\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.02}\text{Ce}_{0.005})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.545}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.005}$					0.97	0.050	1.89	0.04	84.5
29	$(\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.02}\text{Ce}_{0.02}\text{Sm}_{0.01})_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{Ni}_{3.645}\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.005}$					0.93	0.027	2.60	0.03	98.0
30	$(\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.03}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.04})_{0.77}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.01}\text{Fe}_{0.30}\text{Al}_{0.09}$					0.93	0.025	1.98	0.04	92.9
31	$(\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.015}\text{Ce}_{0.01})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.545}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.005}$					0.97	0.058	1.68	0.03	82.8
32	$(\text{La}_{0.91}\text{Y}_{0.03}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.03})_{0.77}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.21}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.16}$					0.95	0.030	2.00	0.04	86.8
33	$(\text{La}_{0.91}\text{Y}_{0.03}\text{Ce}_{0.03}\text{Sm}_{0.03})_{0.77}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.21}\text{Fe}_{0.19}$					0.95	0.028	2.24	0.02	92.9
34	$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.4}$					0.82	0.048	0.42	—	40.2
35	$\text{La}_{0.66}\text{Mg}_{0.34}\text{Ni}_{3.15}\text{Al}_{0.12}$					0.92	0.070	1.18	0.03	51.9
36	$(\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.03}\text{Sm}_{0.07})_{0.77}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.45}\text{Al}_{0.090}\text{Cr}_{0.08}$					0.92	0.057	1.35	0.10	69.8
37	$(\text{La}_{0.72}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.02}\text{Sm}_{0.06})_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.336}\text{Al}_{0.11}\text{Cr}_{0.004}$					0.93	0.070	1.28	0.06	67.0
38	$(\text{La}_{0.64}\text{Y}_{0.08}\text{Ce}_{0.10}\text{Sm}_{0.18})_{0.77}\text{Mg}_{0.22}\text{Ni}_{3.275}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.003}$					0.95	0.080	1.26	0.05	62.0
39	$(\text{La}_{0.825}\text{Y}_{0.10}\text{Ce}_{0.005}\text{Sm}_{0.07})_{0.77}\text{Mg}_{0.22}\text{Ni}_{3.197}\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.003}$					0.90	0.025	1.37	0.11	64.6
40	$(\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sm}_{0.01})_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.05}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.01}$					0.86	0.022	3.14	0.00	88.6

[0334]

[表1-3]

[0335]

合金No.	氢吸留合金的成分组成	H/M	P0.5	B	$\xi \epsilon$	MV[μm]
41	$(\text{La}_{0.915}\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.025}\text{Sm}_{0.01})_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.548}\text{Al}_{0.09}\text{Cr}_{0.012}$	0.96	0.087	1.20	0.10	54.8
42	$(\text{La}_{0.23}\text{Sm}_{0.73}\text{Zr}_{0.02})_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{3.20}\text{Al}_{0.20}$	0.89	0.081	1.24	0.10	64.8
43	$\text{La}_{0.60}\text{Sm}_{0.30}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{3.70}\text{Al}_{0.10}$	0.94	0.066	1.20	0.12	58.0
44	$(\text{La}_{0.20}\text{Pr}_{0.39}\text{Nd}_{0.40}\text{Zr}_{0.01})_{0.84}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.15}\text{Al}_{0.20}$	0.88	0.105	1.38	0.06	68.4
45	$(\text{La}_{0.83}\text{Y}_{0.17})_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{Ni}_{3.32}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.09}$	0.92	0.023	1.20	0.10	62.4
46	$(\text{La}_{0.86}\text{Y}_{0.14})_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.00}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.08}$	0.87	0.015	1.22	0.00	78.0
47	$(\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{Ni}_{3.36}\text{Mn}_{0.18}$	0.88	0.090	1.39	0.05	52.0
48	$(\text{La}_{0.765}\text{Y}_{0.235})_{0.81}\text{Mg}_{0.19}\text{Ni}_{3.67}\text{Al}_{0.10}$	0.94	0.084	1.09	0.12	50.2
49	$(\text{La}_{0.20}\text{Nd}_{0.27}\text{Sm}_{0.18}\text{Gd}_{0.18}\text{Y}_{0.17})_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.20}\text{Co}_{0.10}$	0.91	0.048	1.30	0.07	70.0
50	$(\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.88}\text{Zr}_{0.01}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.33}\text{Al}_{0.17}$	0.88	0.047	1.11	0.04	48.8
51	$(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sm}_{0.39}\text{Zr}_{0.01})_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.27}\text{Al}_{0.17}\text{Cr}_{0.01}$	0.90	0.087	1.55	0.04	73.2
52	$\text{La}_{0.717}\text{Y}_{0.13}\text{Mg}_{0.153}\text{Ni}_{3.48}\text{Al}_{0.15}$	0.92	0.022	1.28	0.10	55.8
53	$\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.49}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.26}\text{Al}_{0.16}$	0.91	0.092	1.25	0.05	70.0
54	$(\text{La}_{0.73}\text{Y}_{0.12}\text{Sm}_{0.15})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.48}\text{Al}_{0.15}$	0.92	0.060	1.26	0.07	58.6
55	$(\text{La}_{0.76}\text{Y}_{0.12}\text{Nd}_{0.12})_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{3.46}\text{Al}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}$	0.90	0.027	1.16	0.12	66.6
56	$\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{3.50}\text{Al}_{0.12}$	0.91	0.012	1.20	0.11	50.6
57	$(\text{La}_{0.845}\text{Y}_{0.155})_{0.84}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Al}_{0.15}$	0.92	0.017	1.26	0.09	68.1
58	$(\text{La}_{0.501}\text{Pr}_{0.233}\text{Nd}_{0.249}\text{Zr}_{0.004}\text{Y}_{0.013})_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.1}$	0.92	0.070	1.40	0.00	72.5
59	$(\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.025})_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{Ni}_{3.55}\text{Al}_{0.18}$	0.90	0.023	1.25	0.10	56.8
60	$(\text{La}_{0.22}\text{Nd}_{0.30}\text{Sm}_{0.20}\text{Gd}_{0.20}\text{Y}_{0.08})_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{3.18}\text{Al}_{0.12}$	0.90	0.095	1.53	0.02	72.0

[0336]

[表1-4]

[0337]

合金 No.	氢吸留合金的成分组成	H/M	P0.5	B	$\zeta \varepsilon$	MV [μm]
61	$(\text{La}_{0.83}\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.16})_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{3.35}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}$	0.91	0.051	1.27	0.14	60.0
62	$\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.05}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{2.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{0.10}$	0.94	0.059	1.24	0.10	73.2
63	$\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.20}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.10}$	0.91	0.047	1.24	0.06	55.5
64	$(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.45}\text{Ce}_{0.1})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.3}\text{Al}_{0.20}$	0.89	0.078	1.22	0.09	65.6
65	$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{2.35}\text{Fe}_{0.20}$	0.80	0.032	3.28	0.00	100.1
66	$\text{La}_{2.0}\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.1} (= \text{LaNi}_{3.4}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.05})$	0.83	0.012	1.84	0.00	115.5
67	$\text{La}_{0.55}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.19}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{3.27}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.08}$	0.96	0.045	1.32	0.03	91.1
68	$\text{Mm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.84}\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.10}$	0.97	0.130	2.85	0.02	78.8
69	$\text{La}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{2.85}\text{Al}_{0.11}\text{Fe}_{0.53}$	0.84	0.023	3.30	0.03	100.3
70	$(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.1}\text{Zr}_{0.05})_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{3.20}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.15}$	0.96	0.088	2.00	0.05	74.2

[0338] (电池单元的特性评价)

[0339] 如上所述得到的合金No.1~70的评价用电池单元的评价试验按照以下要领进行。此时的评价温度都为40℃。将结果集中示于表2—1~表2—4。

[0340] (1) 电极的放电容量

[0341] 按照下述步骤来进行工作电极的电极的放电容量的确认。以工作电极的每单位重量的活性物质的电流值为80mA/g进行恒定电流充电10小时后,以工作电极的每单位重量的活性物质的电流值为40mA/g进行恒定电流放电。放电的结束条件是工作电极的电位为一

0.5V。将上述充放电重复10次,将放电容量的最大值作为该工作电极的电极的放电容量。

[0342] 应予说明,确认了通过10次充放电而使工作电极的放电容量达到饱和并稳定。测定的放电容量以表1—2所示的No.34的 AB_5 合金的放电容量为基准容量,并由下述关系式(2)算出相对于该基准容量的比率,将该比率大于1.15的情况评价为放电容量大于 AB_5 合金、优异。

$$[0343] \quad \text{放电容量} = \frac{\text{(评价合金的放电容量)}}{\text{(} AB_5 \text{ 合金 (No. 34) 的放电容量)}} \quad (2)$$

[0344] (2) 循环寿命特性

[0345] 使用在上述(1)电极的放电容量中确认了工作电极的电极的放电容量的电池单元,按照下述步骤来求出工作电极的循环寿命特性。对于上述(1)电极的放电容量中确认过的工作电极的电极的放电容量,将用1小时完成充电或放电时所需电流值设为1C时,在工作电极的充电率为20~80%的范围内,以C/2的电流值进行恒定电流充电和恒定电流放电,将以上操作视为1次循环,重复进行300次循环,测定300次循环后的放电容量,并由下述关系式(3)而求出容量保持率。

$$[0346] \quad \text{容量保持率} = \frac{\text{(第100次循环的放电容量)}}{\text{(第5次循环的放电容量)}} \quad (3)$$

[0347] 对于循环寿命特性的评价,将表1—2所示的No.34的 AB_5 合金的300循环后的容量保持率作为基准容量保持率,由下述关系式(4)算出相对于该基准容量保持率的比率,将该比率大于1.15的情况评价为循环寿命特性大于 AB_5 合金、优异。

$$[0348] \quad \text{循环寿命特性} = \frac{\text{(测定合金的300次循环后的容量保持率)}}{\text{(} AB_5 \text{ 合金 (No. 34) 的300次循环后的容量保持率)}} \quad (4)$$

[0349] (合金成本)

[0350] 合金成本是对由纯度99%的金属熔化制造表1—1~1—4记载的成分组成的合金的原料成本进行相对评价。与No.34的合金(基准成本)进行比较,将便宜10%以上的合金评价为◎,将便宜0~10%的合金评价为○,将昂贵超过0且为10%以下的合金评价为△,将昂贵10%以上的合金评价为×。将结果示于表2—1~2—4。根据这些表,可知:无论是特性方面,还是成本方面,发明例的氢吸留合金都显示良好的值。

[0351] [表2-1]

[0352]

合金 No.	电极特性		成本	备注
	放电容量 (与No. 34的合金的比)	循环寿命特性 (与No. 34的合金的比)		
1	1.19	1.30	◎	发明例
2	1.18	1.24	◎	发明例
3	1.17	1.25	◎	发明例
4	1.19	1.26	◎	发明例
5	1.20	1.24	◎	发明例
6	1.18	1.22	◎	发明例
7	1.21	1.36	◎	发明例
8	1.20	1.35	◎	发明例
9	1.20	1.25	◎	发明例
10	1.18	1.26	◎	发明例
11	1.18	1.17	◎	发明例
12	1.21	1.30	◎	发明例
13	1.24	1.35	◎	发明例
14	1.21	1.24	◎	发明例
15	1.21	1.23	◎	发明例
16	1.23	1.29	◎	发明例
17	1.25	1.20	◎	发明例
18	1.21	1.24	◎	发明例
19	1.20	1.27	◎	发明例
20	1.24	1.28	◎	发明例

[0353] [表2-2]

[0354]

合金 No.	电极特性		成本	备注
	放电容量 (与No. 34的合金的比)	循环寿命特性 (与No. 34的合金的比)		
21	1.24	1.24	◎	发明例
22	1.18	1.38	◎	发明例
23	1.19	1.38	◎	发明例
24	1.22	1.28	◎	发明例
25	1.20	1.28	◎	发明例
26	1.16	1.25	◎	发明例
27	1.11	1.68	◎	发明例
28	1.16	1.48	○	发明例
29	1.06	1.45	◎	发明例
30	1.10	1.73	◎	发明例
31	1.16	1.48	◎	发明例
32	1.12	1.61	◎	发明例
33	1.12	1.59	◎	发明例
34	1.00	1.00	—	比较例(基准值)
35	1.11	1.13	◎	比较例
36	1.13	1.10	◎	比较例
37	1.14	1.12	○	比较例
38	1.16	1.12	◎	比较例
39	1.11	1.15	◎	比较例
40	1.08	1.18	◎	比较例

[0355] [表2-3]

[0356]

合金 No.	电极特性		成本	备注
	放电容量 (与No. 34的合金的比)	循环寿命特性 (与No. 34的合金的比)		
41	1.17	1.06	◎	比较例
42	1.07	1.14	○	比较例
43	1.15	1.05	○	比较例
44	1.07	1.18	×	比较例
45	1.13	1.02	○	比较例
46	1.09	1.04	○	比较例
47	1.11	1.08	△	比较例
48	1.16	1.02	○	比较例
49	1.10	1.15	×	比较例
50	1.08	1.05	◎	比较例
51	1.10	1.15	×	比较例
52	1.11	1.10	◎	比较例
53	1.13	1.08	○	比较例
54	1.13	1.10	○	比较例
55	1.12	1.13	×	比较例
56	1.10	1.13	△	比较例
57	1.12	1.14	◎	比较例
58	1.12	1.15	×	比较例
59	1.10	1.12	◎	比较例
60	1.11	1.15	×	比较例

[0357] [表2-4]

[0358]

合金 No.	电极特性		成本	备注
	放电容量 (与No. 34的合金的比;)	循环寿命特性 (与No. 34的合金的比)		
61	1.12	1.09	△	比较例
62	1.15	1.08	×	比较例
63	1.12	1.15	△	比较例
64	1.08	1.15	×	比较例
65	0.92	1.35	△	比较例
66	0.89	0.35	◎	比较例
67	1.11	1.32	×	比较例
68	1.12	1.23	△	比较例
69	1.01	1.35	◎	比较例
70	1.12	1.28	×	比较例

[0359] 根据表2-1~2-4,可知:发明例的No.1~33的合金相对于No.34的AB₅合金,放电容量和循环寿命特性的评价价值均为1.15以上,具有平衡良好且优异的特性。与此相对,可知:比较例的No.34~70的合金的某一特性的评价价值小于1.15,是电池特性的平衡差的氢吸留合金。

[0360] 本发明结合面向耐久性提高所规定的合金的表面处理层的存在和合金其本身的特性而发现,从而完成了发明。发明例均为含有适当量的Y的合金,比较例是Y的含量偏离适当量范围的合金,或者不含有Y的合金,均为外部添加了 Y_2O_3 的合金。

[0361] 对于偏离适当量范围的含有Y的合金,该合金本身容易受到氢吸留释放的影响而破裂,无法充分形成给合金带来耐久性的表面处理层。另外,除了这些合金以外,不含有Y的合金也有时因外部添加的 Y_2O_3 的效果而提高其耐久性,但没有达到所要求的耐久性的水平。推测这是由于与由合金内部含有适当量的Y的合金形成的表面处理层不同。

[0362] <实施例2>

[0363] 作为发明例,对表1—1~1—2所示的No.7、8、21、25的氢吸留合金进行规定的处理后,进行粉末表面分析和细孔直径分布的评价。

[0364] 粉末表面分析使用透射式电子显微镜对形成于合金表面的表面处理层进行观察。具体而言,将对No.7、8、21、25的试样进行规定处理后的氢吸留合金在环氧树脂中混合后,在120℃下使环氧树脂固化30分钟,进行树脂包埋后,通过使用氩束的薄片化处理而得到100nm以下的薄片状样品。

[0365] 薄片化处理使用日本电子制离子切片机(EM09100IS),以加速电压6kV薄薄地研磨至在薄片状样品空出几 μm 的细孔后,以加速电压1.0kV进行15分钟抛光。

[0366] 对得到的薄片状样品,使用透射式电子显微镜(日本电子制JEM2100F)以加速电压200kV对形成于合金表面的表面处理层进行观察。另外,使用搭载于相同装置的能量色散型X射线发射光谱仪(日本电子制JED2300),对表面处理层中含有的元素进行分析。

[0367] 其结果,确认了上述氢吸留合金的表面存在密合于合金粒子表面的至少一部分含有Y的氧化物或氢氧化物的层。

[0368] 进而,确认了No.7的氢吸留合金中的该表面处理层的厚度为220nm,在氢吸留合金中含有的Y量增加的同时表面处理层的厚度变薄。

[0369] 另一方面,对细孔直径分布进行如下所述的评价。对进行上述规定处理后的No.7、8、21、25的氢吸留合金在100℃下进行2小时真空干燥后,使用全自动气体吸附量测定装置(AS1—MP, AntonPaar公司),测定氢吸留合金的液氮温度(77.3K)下的氮吸附脱附等温线。吸附脱附等温线中的氢吸留合金的每单位重量的氮吸附量以用标准状态的气体氮的体积表示的方式算出。总细孔容积是将吸附脱附等温线的相对压力($p/p_0=0.99$)时的氮吸附量设为 $V[\text{Ncm}^3/\text{g}]$ 由上述关系式(B)而算出。

[0370] 进而,使用吸附脱附等温线,介孔区域的细孔直径分布利用BJH法进行分析,微孔~介孔区域的细孔直径分布利用DFT法进行分析,算出平均细孔直径。其结果,总细孔容积为 $0.0046\text{cm}^3/\text{g}$,平均细孔直径为25.9nm。另外,BET比表面积为 $0.702\text{m}^2/\text{g}$ 。在No.8、21、25的氢吸留合金中,总细孔容积取 $0.0040\sim 0.0125\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的值,平均细孔直径取10~35nm之间的值。另外,BET比表面积均示为 $0.790\text{m}^2/\text{g}$ 以上。这些测定结果显示形成于氢吸留合金表面的、密合于合金粒子表面的至少一部分含有Y的氧化物或氢氧化物的层即表面处理层的细孔组织的特征。

[0371] 作为比较例,使用表1—3所示的No.43、48,除此以外,利用与上述同样的方法而得到比较例的氢吸留合金。比较例的氢吸留合金的表面不存在密合的至少一部分含有Y的氧化物或氢氧化物的层,表面处理层存在超过500nm的部分。另外,任一合金均在本发明的范

围的总细孔容积、平均细孔直径、BET比表面积的范围外。

[0372] (电池特性)

[0373] 对于使用进行了上述规定处理的氢吸留合金并调整为SOC(State of Charge, 充电状态) 60%的镍氢电池, 在25℃的条件下以1C倍率放电5秒。根据放电前后的电压变化量和放电时的电流值, 基于欧姆定律, 算出放电电阻。

[0374] 依据实施例1的方法来确认放电容量。将以C/3的电流值进行恒定电流充电和恒定电流放电作为1次循环(结束电压设为1.0V), 进行1800次循环的充放电。然后, 测定1800次循环后的放电容量, 由下述关系式(5)求出容量保持率。

$$[0375] \quad \text{容量保持率} = \frac{\text{(第1800次循环的放电容量)}}{\text{(第1次循环的放电容量)}} \quad (5)$$

[0376] 将以上的放电电阻和容量保持率的结果示于表3。

[0377] [表3]

[0378]

合金No.	放电电阻[Ω]	容量保持率	备注
7	0.16	94.9	发明例
8	0.16	94.9	发明例
21	0.17	95.0	发明例
25	0.15	94.8	发明例
43	0.15	87.2	比较例
48	0.15	86.5	比较例

[0379] 根据表3, 可知: 由发明例即No. 7、8、21和25的合金得到的负极活性物质的耐久试验后的容量保持率高, 同时显示出低放电电阻。即, 可以说使用发明例的合金的负极活性物质以高水平兼具输出特性和耐久性。

[0380] 对这些样品评价耐久性后, 同样地评价合金的表面状态。其结果, 发明例中, 确认了与评价耐久性之前同样的上述实施方式的表面状态。另一方面, 比较例中, 上述实施方式的表面状态无法确认, 将在合金内含有适当量Y的情况与将Y以Y₂O₃的形式进行外部添加的情况相比, 可以说Y对耐久性的效果不同。

[0381] 产业上的可利用性

[0382] 本发明的氢吸留合金由于放电容量和循环寿命特性均优于以往使用的AB₅型的氢吸留合金, 因此不仅适合作为混合动力汽车、怠速停止车用途的碱性蓄电池的负极材料, 也可以适当用于电动汽车用的碱性蓄电池。

[0383] 符号说明

[0384] 1: 正极

[0385] 2: 负极

[0386] 3: 隔离件

[0387] 4: 壳体(电池壳)

[0388] 10: 碱性蓄电池

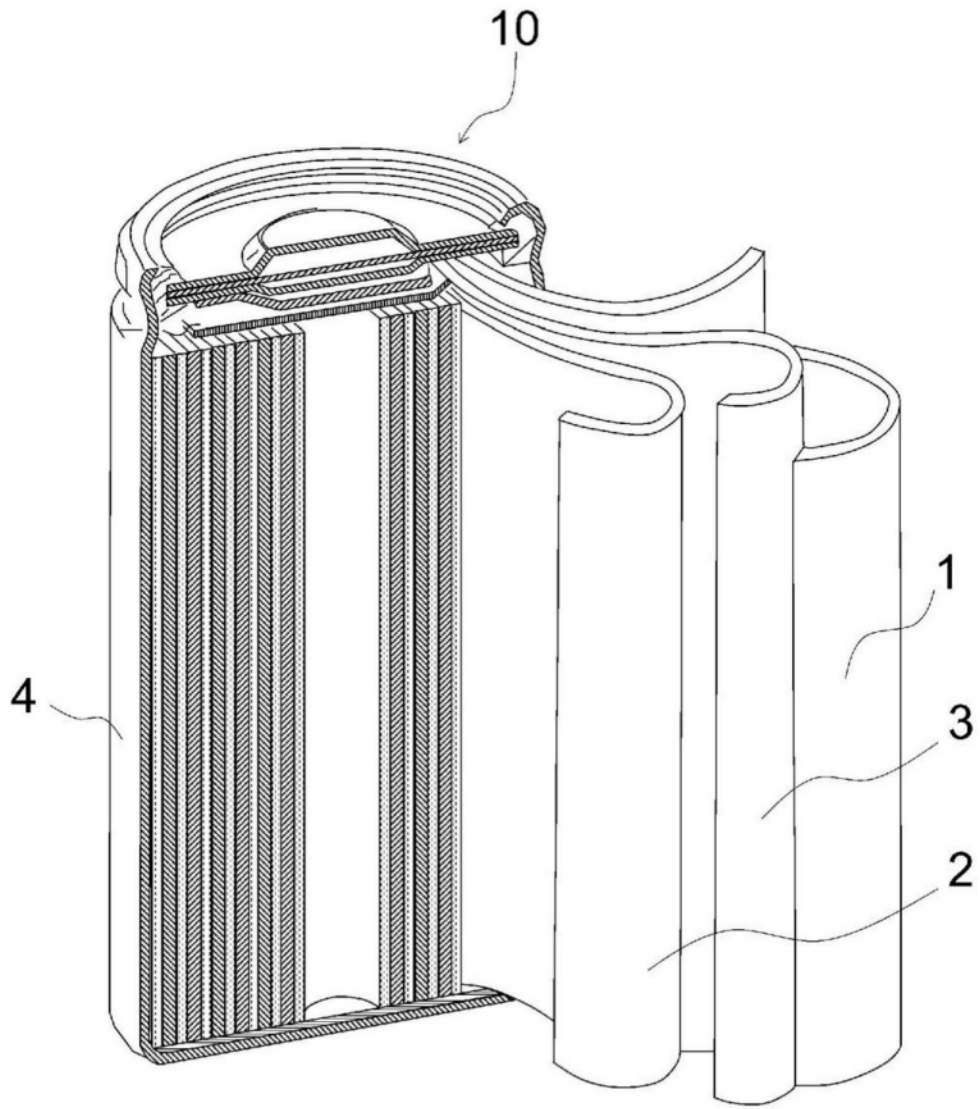


图1

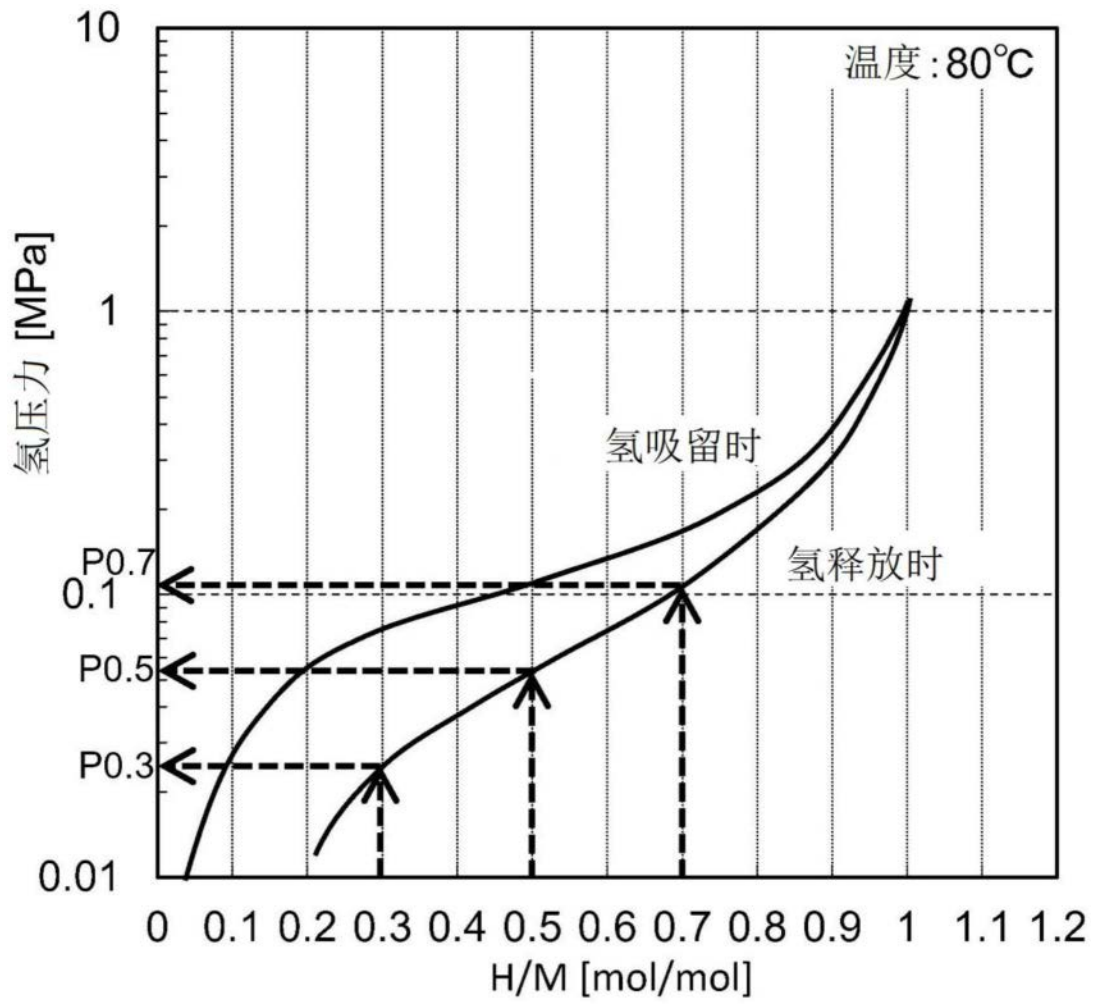


图2

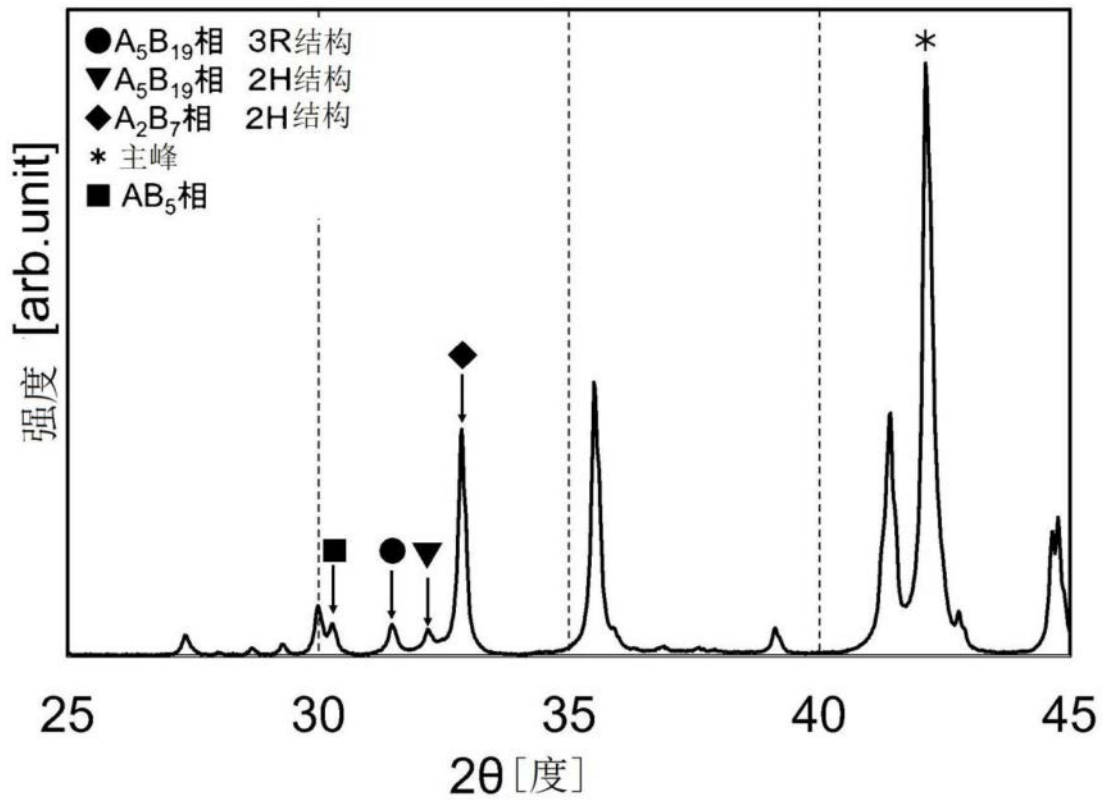


图3