(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114946051 B
(45)授权公告日 2024.06.11

(21)申请号 202180009388.X
(22)申请日 2021.02.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114946051 A
(43)申请公布日 2022.08.26
(30)优先权数据
2020-071119 2020.04.10 JP
2020-071462 2020.04.13 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/005673 2021.02.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/205749 JA 2021.10.14
(73)专利权人 日本重化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 泽孝雄 能登山沙纪 相马友树 工藤胜幸 渡部巧也
(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 金世煜
(51)Int.Cl.
H01M 4/38(2006.01)
C22C 19/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 101453032 A,2009.06.10
CN 101626078 A,2010.01.13
CN 102104145 A,2011.06.22
CN 102888539 A,2013.01.23
CN 103079727 A,2013.05.01
CN 103094531 A,2013.05.08
CN 104220613 A,2014.12.17
CN 1207590 A,1999.02.10
CN 1510774 A,2004.07.07
JP 2005023341 A,2005.01.27
JP 2008218070 A,2008.09.18
JP 2009081040 A,2009.04.16
JP 2011127185 A,2011.06.30
JP 2012211392 A,2012.11.01
JP S6460961 A,1989.03.08
US 2009087745 A1,2009.04.02 (续)
审查员 罗曼

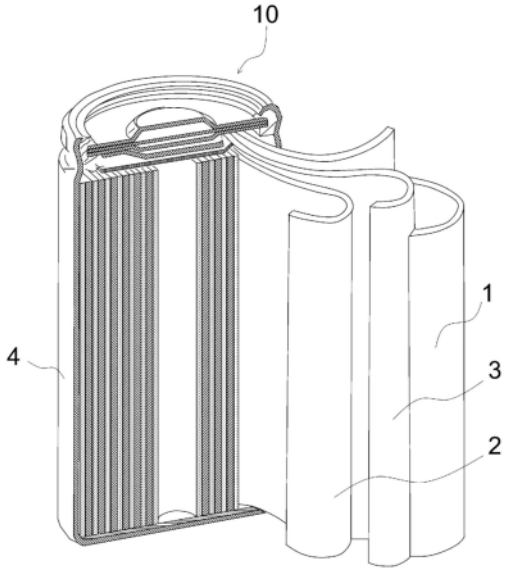
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

碱性蓄电池用氢吸留合金

(57)摘要

本发明提供一种适于碱性蓄电池的负极的氢吸留合金。一种氢吸留合金，是碱性蓄电池中使用的氢吸留合金，具有选自A_2B_7型结构和AB_3型结构中的一种或两种晶体结构作为主相，并且由通式$(La_{1-a-b}Ce_aSm_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_f$(这里，此处上述式中的角标a、b、c、d、e和f满足$0<a\leq0.15$、$0\leq b\leq0.15$、$0.17\leq c\leq0.32$、$0.02\leq e\leq0.10$、$0\leq f\leq0.05$、$2.95\leq d+e+f<3.50$的条件)表示。



CN 114946051 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

杨阳 等.A2B7型La0.63(Pr,Nd,Y,Sm,Gd)0.2Mg0.17Ni3.1Co0.3Al0.1储氢合金微观组织和电化学性能研究.功能材料.2017,第48卷(第8期),08135-08141.

Shigekazu Yasuoka等.Effects of cerium on the hydrogen absorption-desorption properties of rare earth-Mg-Ni hydrogen-absorbing alloys.Journal of Power Sources.2017,第346卷56-62.

张沛龙 等.RE-Mg-Ni系储氢合金高倍率放电性能研究现状.稀有金属.2012,第36卷(第4期),636-643.

1.一种碱性蓄电池用氢吸留合金,是碱性蓄电池中使用的氢吸留合金,其特征在于:

该氢吸留合金以选自A_2B_7型结构和AB_3型结构中的一种或两种晶体结构为主相,并且由下述通式(1)表示:

$$(La_{1-a-b}Ce_aSm_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_f \cdots (1)$$

这里,所述(1)式中的角标a、b、c、d、e和f满足下述条件:

$0<a\leq 0.15$、

$0\leq b\leq 0.15$、

$0.17\leq c\leq 0.32$、

$0.02\leq e\leq 0.10$、

$0\leq f\leq 0.05$、

$2.95\leq d+e+f<3.50$。

2.根据权利要求1所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其特征在于,所述氢吸留合金在粒子表面的至少一部分具有由Ni构成的层。

3.根据权利要求2所述的碱性蓄电池用氢吸留合金,其特征在于,所述由Ni构成的层是碱处理层或酸处理层。

碱性蓄电池用氢吸留合金

技术领域

[0001] 本发明涉及碱性蓄电池中使用的氢吸留合金。

背景技术

[0002] 与镍镉电池相比,作为碱性蓄电池的代表例子的镍氢二次电池的特征在于高容量且在环境方面也不包含有害物质。因此,近年来,例如从移动电话、个人计算机、电动工具、代替碱性一次电池的民生用途到混合动力汽车(HEV)用的蓄电池等被广泛使用。

[0003] 以往,在碱性蓄电池的负极使用AB_5型晶体结构的氢吸留合金,但是该合金在电池的小型轻量化方面存在极限,希望开发能够实现小型且高容量的新的氢吸留合金。因此,作为其解决方案,专利文献1、专利文献2提出了包含Mg的稀土—Mg过渡金属系氢吸留合金。

[0004] 另外,作为小型化、轻量化的方法,例如可以考虑减少负极中使用的氢吸留合金的量,但是如果减少氢吸留合金的量,则产生由于镍活性点的减少导致的输出降低的新的问题。为了改善这一点,在专利文献3中提出了使用高氢平衡压力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,在专利文献4中公开了具有由通式:$(La_aCe_bPr_cNd_dA_e)_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$(式中,A表示选自Pm等中的至少一种元素,T表示选自V等中的至少一种元素,a、b、c、d、e为由$0\leq a\leq 0.25$、$0\leq b\leq 0.2$、$0\leq c$、$0\leq d$、$0\leq e$表示的范围且满足由$a+b+c+d+e=1$表示的关系,x、y、z分别为由$0<x<1$、$0\leq y\leq 0.5$、$2.5\leq z\leq 4.5$表示的范围)表示的组成的氢吸留合金,其目的在于提供适于提高体积能量密度的长寿命的二次电池。

[0006] 另外,在专利文献5中公开了具有由通式:$(La_aPr_bNd_cZ_d)_{1-w}Mg_wNi_{z-x-y}Al_xT_y$(式中,符号Z表示选自Ce等中的元素,符号T表示选自V等中的元素,下角标a、b、c、d为由$0\leq a\leq 0.25$、$0<b$、$0<c$、$0\leq d\leq 0.20$表示的范围且满足由$a+b+c+d=1$、$0.20\leq b/c\leq 0.35$表示的关系,下角标x、y、z,w分别为由$0.15\leq x\leq 0.30$、$0\leq y\leq 0.5$、$3.3\leq z\leq 3.8$、$0.05\leq w\leq 0.15$表示的范围)表示的组成的氢吸留合金,将其作为在过放电后的充电时抑制电池的内压上升并有助于提高电池的循环寿命的氢吸留合金。

[0007] 另外,在专利文献6中公开了具有由通式:$(Ce_aPr_bNd_cY_dA_e)_{1-w}Mg_wNi_xAl_yT_z$(式中,A表示选自Pm,Sm等中的至少一种元素,T表示选自V、Nb等中的至少一种元素,a、b、c、d、e满足由$a>0$、$b\geq 0$、$c\geq 0$、$d\geq 0$、$e\geq 0$、$a+b+c+d+e=1$表示的关系,w、x、y、z分别为由$0.08\leq w\leq 0.13$、$3.2\leq x+y+z\leq 4.2$、$0.15\leq y\leq 0.25$、$0\leq z\leq 0.1$表示的范围)表示的组成的氢吸留合金,将其作为耐碱性优异且廉价的稀土—Mg—Ni系的氢吸留合金。

[0008] 进而在专利文献7中公开了一种氢吸留合金,其由通式:$Ln_{1-x}Mg_xNi_yA_z$(式中,Ln为选自包含Y的稀土元素、Ca、Zr和Ti中的至少一种元素,A为选自Co、Mn、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P和B中的至少一种元素,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,上述Ln中包含20摩尔%以上的Sm。

[0009] 进而,在专利文献8中公开了具有由通式:$(La_aSm_bA_c)_{1-w}Mg_wNi_xAl_yT_z$(式中,A和T分

别表示选自Pr、Nd等中的至少一种元素和选自V、Nb等中的至少一种元素，角标a、b、c分别满足由a＞0、b＞0、0.1＞c≥0、a+b+c＝1表示的关系，角标w、x、y、z分别为由0.1＜w≤1、0.05≤y≤0.35、0≤z≤0.5、3.2≤x+y+z≤3.8表示的范围)表示的组成的氢吸留合金，将其作为耐碱性优异的氢吸留合金。

[0010] 另一方面，在非专利文献1中报告了用Ce取代La而得的氢吸留合金即$La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}$(x＝0～0.20)。该合金的评价结果综合观察电化学特性得出：x＝0.1是最佳组成。

[0011] 另外，根据非专利文献2，设定了关于Ce对RE－Mg－Ni系氢吸留合金(RE：稀土元素)的影响的章节。在该章中公开了：

[0012] $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$

[0013] $(La_{0.45}Nd_{0.45}Ce_{0.1})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$

[0014] $(La_{0.4}Nd_{0.4}Ce_{0.2})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$

[0015] $(La_{0.3}Nd_{0.3}Ce_{0.4})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.3}Al_{0.2}$

[0016] 的合金，报告了评价的结果。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1：日本特开平11－323469号公报

[0020] 专利文献2：国际公开第01/48841号

[0021] 专利文献3：日本特开2005－32573号公报

[0022] 专利文献4：日本特开2005－290473号公报

[0023] 专利文献5：日本特开2007－169724号公报

[0024] 专利文献6：日本特开2008－84668号公报

[0025] 专利文献7：日本特开2009－74164号公报

[0026] 专利文献8：日本特开2009－108379号公报

[0027] 非专利文献

[0028] 非专利文献1：S.Xiangqian et al.,Inter.J.Hydrogen Energy,34,395(2009)

[0029] 非专利文献2：安冈茂和，博士论文：稀土－Mg－Ni系(超晶格)氢吸留合金的实用化和使用它的高性能市售镍氢电池的开发(2017年，京都大学)

发明内容

[0030] 然而，上述专利文献1、专利文献2中公开的技术没有进行合金的优化，没有将各种用途进行至实用化。

[0031] 另外，在专利文献3所公开的技术中，产生如果使用高氢平衡压力的氢吸留合金则充放电循环寿命降低的新的问题。

[0032] 另外，在专利文献4所公开的技术中，将作为相对廉价的材料的La含量抑制得低，其结果是，大量含有高价的Pr、Nd甚至Ti，不能提供廉价且耐久性优异的氢吸留合金。

[0033] 另外，专利文献5中公开的技术也与专利文献4同样，Pr、Nd是必需的合金且La的含量变少，不能提供廉价且耐久性优异的氢吸留合金。

[0034] 进而，在专利文献6所公开的技术中，成为不含La而含有Ce但含有较多Pr、Nd的合

金,不能提供廉价且耐久性优异的氢吸留合金。

[0035] 专利文献7中公开的技术是包含较多Sm的合金,虽然使用了比Pr、Nd廉价的元素,但是不能提供廉价且耐久性优异的氢吸留合金。

[0036] 专利文献8中公开的技术是包含较多La、Sm的合金,虽然将比Pr、Nd廉价的元素用做主体,但是不能得到廉价且耐久性优异的氢吸留合金。特别是在实施例中将Zr设为必需,仅公开了B/A比为3.6。另外,将由于La含量增加而降低的氢平衡压力提高到可在电池中使用的水平,但是,如果设定为廉价的富含La的组成,则多数情况下是不充分的。

[0037] 另外,在非专利文献1中示出了将La的一部分取代为Ce的稀土—Mg—Ni合金,在该合金的试制评价中,综合地观察电化学特性,得出结论,即Ce的取代量x=0.1的合金是最佳组成,但是尚未用于实用化。

[0038] 进而,在非专利文献2中,作为结论,明确了:包含Ce的稀土—Mg—Ni系合金的氢吸留放出量少,如果进一步重复氢吸留放出则容易微粉化,因此电池中的劣化大。

[0039] 即,在稀土—Mg—Ni系氢吸留合金中,由于重复氢吸留放出而在合金中产生破裂,促进微粉化并产生新生面,因此,如果耐腐蚀性低,则合金表面发生反应,生成稀土氢氧化物,或消耗电解液,结果电池的内部电阻变高,放电容量降低,从而达到电池寿命。

[0040] 本发明是鉴于现有技术所具有的这些问题点而进行的,其目的在于提供在稀土—Mg—Ni系合金中廉价且具有作为电池的重要特性的放电容量、循环寿命和速率特性的平衡的、供于实用的电池用氢吸留合金。

[0041] 为了实现上述目的,发现通过使用主相具有选自A_2B_7型结构和AB_3型结构中的一种或两种晶体结构、且具有包含廉价的Ce的成分组成的合金作为碱性蓄电池的负极用的氢吸留合金,从而能够补偿由于使用廉价的La而降低的氢平衡压力,平衡良好地兼顾放电容量特性、充放电循环寿命特性和速率特性,以至开发了本发明。

[0042] 即,本发明提供一种碱性蓄电池用氢吸留合金,其特征在于,是由主相选自A_2B_7型结构和AB_3型结构中的一种或两种晶体结构构成的合金,具体而言是Ce_2Ni_7型、Gd_2Co_7型、$PuNi_3$型或$CeNi_3$型,并且具有由下述通式(1)表示的成分组成。

[0043] 即,

[0044] $(La_{1-a-b}Ce_aSm_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_f$ ・・・(1)

[0045] 这里,上述(1)式中的角标a、b、c、d、e和f满足:

[0046] $0<a\leqslant 0.15$、

[0047] $0\leqslant b\leqslant 0.15$、

[0048] $0.17\leqslant c\leqslant 0.32$、

[0049] $0.02\leqslant e\leqslant 0.10$、

[0050] $0\leqslant f\leqslant 0.05$、

[0051] $2.95\leqslant d+e+f<3.50$

[0052] 的条件。

[0053] 本发明的上述氢吸留合金优选粒子表面的至少一部分具有由Ni构成的层,优选该由Ni构成的层是碱处理层或酸处理层。

[0054] 本发明的碱性蓄电池用的氢吸留合金的耐久性、放电容量、速率特性优异,使用它的镍氢二次电池具有高输出密度,充放电循环寿命也优异。因此,该电池的放电容量特性优

异,可以用于各种用途,例如民生用途、工业用途、车载用途等。

[0055] 进而,通过实施表面处理而在粒子表面的一部分形成由Ni构成的层,从而能够抑制合金腐蚀的进行,进一步提高耐久性。

附图说明

[0056] 图1是表示使用本发明的氢吸留合金的碱性蓄电池的部分切口立体图。

[0057] 图2是表示以合金No.5为例,使用氢吸留合金的PCT曲线求出氢平衡压力的方法的图表。

具体实施方式

[0058] 参照图1,对使用本发明的氢吸留合金的碱性蓄电池进行说明,图1是表示电池的一个例子的部分切口立体图。碱性蓄电池10是在壳体4内具备电极组和填充有碱性电解液的电解质层(未图示)的蓄电池,上述电极组由以氢氧化镍($Ni(OH)_2$)为主要正极活性物质的镍正极1、以本发明的氢吸留合金(MH)为负极活性物质的氢吸留合金负极2和隔离件3构成。

[0059] 该电池10相当于所谓的镍—金属氢化物电池(Ni—MH电池),发生以下反应。

[0060] 正极:$NiOOH+H_2O+e^-=Ni(OH)_2+OH^-$

[0061] 负极:$MH+OH^-=M+H_2O+e^-$

[0062] [氢吸留合金]

[0063] 以下,对本发明的碱性蓄电池的负极中使用的氢吸留合金进行说明。

[0064] 本发明的氢吸留合金需要是由主相选自A_2B_7型结构和AB_3型结构中的一种或两种晶体结构构成的合金,具体而言是Ce_2Ni_7型、Gd_2Co_7型、$PuNi_3$型或$CeNi_3$型,并且具有由下述通式(1)表示的成分组成。

[0065] 记

[0066] $(La_{1-a-b}Ce_aSm_b)_{1-c}Mg_cNi_dAl_eCr_f$...(1)

[0067] 这里,上述(1)式中的角标a、b、c、d、e和f满足:

[0068] $0<a\leq0.15$、

[0069] $0\leq b\leq0.15$、

[0070] $0.17\leq c\leq0.32$、

[0071] $0.02\leq e\leq0.10$、

[0072] $0\leq f\leq0.05$、

[0073] $2.95\leq d+e+f<3.50$

[0074] 的条件。

[0075] 由该通式(1)表示的合金在作为碱性蓄电池的负极使用时,对电池赋予高放电容量和循环寿命特性,因此有助于实现碱性蓄电池的小型化·轻量化、高耐久性。

[0076] 以下,对限定本发明的氢吸留合金的成分组成的理由进行说明。

[0077] 稀土元素:$La_{1-a-b}Ce_aSm_b$(其中,$0<a\leq0.15$,$0\leq b\leq0.15$)

[0078] 本发明的氢吸留合金含有稀土元素作为A_2B_7型结构或AB_3型结构的A成分的元素。作为稀土元素,作为带来氢吸留能力的基本成分,La和Ce这两个元素原则上是必需的。另

外,由于La和Ce的原子半径不同,所以可以通过该成分比率来控制氢平衡压力,可以任意设定电池所需的氢平衡压力。Ce在稀土元素中所占的原子比率a值需要为超过0且0.15以下的范围。如果a值超过0.15,则由氢吸留放出产生的破裂被促进,导致循环寿命的降低。另一方面,在a值为0、即不包含Ce的情况下,难以充分控制氢平衡压力,对电池特性造成不良影响。如果为该范围,则容易设定为适于电池的氢平衡压力。优选Ce的原子比率a值为0.01～0.14的范围,进一步优选为0.02～0.12的范围。

[0079] 可以任意地含有作为除La和Ce以外的稀土元素的Sm。Sm是与La、Ce同样地作为A_2B_7型结构或AB_3型结构的A成分的元素而占据稀土位点的元素,是与这些元素同样地带来氢吸留能力的成分。与Ce相比,Sm的提高平衡压力的效果低,但是通过与Ce一起取代La,从而耐久性提高。表示Sm在稀土元素中所占的原子比率的b值的上限为0.15,如果超过它,则由于与Ce量的平衡而循环寿命特性降低。优选Sm的原子比率b值为0.14以下,进一步优选为0.13以下。

[0080] 在La多的组成中,放电容量变高,在与其他元素组合时,放电容量特性进一步提高。另外,作为稀土元素的Pr、Nd虽然不会被积极利用,但是可以以不可避免的杂质水平而含有。

[0081] $Mg:Mg_c$(其中,$0.17 \leqslant c \leqslant 0.32$)

[0082] Mg是在构成A_2B_7型结构或AB_3型结构的A成分的元素的本发明中必需的元素,有助于提高放电容量和提高循环寿命特性。表示A成分中的Mg的原子比率的c值为0.17～0.32的范围。如果c值小于0.17,则由于氢释放能力降低,所以放电容量降低。另一方面,如果超过0.32,则特别是由氢吸留放出产生的破裂受到促进,循环寿命特性即耐久性降低。优选c值为0.18～0.30的范围。

[0083] $Ni:Ni_d$

[0084] Ni是A_2B_7型结构或AB_3型结构的B成分的主要元素。其原子比率d值在后面说明。

[0085] $Al:Al_e$(其中,$0.02 \leqslant e \leqslant 0.10$)

[0086] Al是作为A_2B_7型结构或AB_3型结构的B成分的元素而含有的元素,对调节与电池电压相关的氢平衡压力有效,并且可以提高耐腐蚀性,对提高微粒的氢吸留合金的耐久性、即循环寿命特性有效。为了可靠地表现上述效果,表示Al相对于A成分的原子比率的e值为0.02～0.10的范围。如果e值小于0.02,则耐腐蚀性不充分,其结果是,循环寿命不充分。另一方面,如果e值超过0.10,则放电容量降低。优选e值为0.03～0.09的范围。

[0087] $Cr:Cr_f$(其中,$0 \leqslant f \leqslant 0.05$)

[0088] Cr是与Al同样作为A_2B_7型结构或AB_3型结构的B成分的元素而含有的元素,对调整与电池电压相关的氢平衡压力有效,并且由于与Al的协同效果而耐腐蚀性提高,耐久性提高。特别是对提高微粒的氢吸留合金的耐久性、即循环寿命特性有效。为了可靠地表现上述效果,表示Cr相对于A成分的原子比率的f值为0.05以下。如果f值超过0.05,则由于过量的Cr而引起由氢的吸留放出产生的破裂,结果耐久性降低,循环寿命不充分。优选f值为0.002～0.04的范围,进一步优选为0.005～0.03的范围。

[0089] A成分与B成分的比率:$2.95 \leqslant d+e+f < 3.50$

[0090] 作为A_2B_7型结构或AB_3型结构的B成分(Ni、Al和Cr)与A成分的摩尔比的化学计量比,即由通式表示的d+e+f的值优选为2.95以上且小于3.50的范围。如果小于2.95,则副相

即AB_2相逐渐增加,特别是放电容量降低,并且循环寿命也降低。另一方面,如果为3.50以上,则AB_5相增加,由氢吸留放出产生的破裂被促进,结果耐久性即循环寿命降低。优选为3.00～3.45的范围。

[0091] [氢吸留合金的制造方法]

[0092] 接下来,对本发明的氢吸留合金的制造方法进行说明。

[0093] 本发明的氢吸留合金以成为规定的摩尔比的方式秤量稀土元素(Ce、Sm、La等)、镁(Mg)、镍(Ni)、铝(Al)、铬(Cr)等金属元素后,将这些原料投入到设置有高频感应炉的氧化铝坩埚并在氩气等非活性气体气氛下熔解,然后浇铸到铸模中,制作氢吸留合金的铸锭。或者,可以使用带铸法直接制作200～500μm厚度左右的薄片状试样。

[0094] 应予说明,由于本发明的氢吸留合金含有熔点低且高蒸汽压的Mg作为主要成分,所以如果将所有合金成分的原料一次性熔解,则Mg会蒸发,有时难以得到作为目标的化学组成的合金。因此,在通过熔解法制造本发明的氢吸留合金时,优选首先在熔解除Mg以外的其他合金成分后在该熔液内投入金属Mg和Mg合金等Mg原料。另外,该熔解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·加压气氛下进行。

[0095] 在上述条件下熔解的合金优选随后在水冷的铸模中铸造并使其凝固而制成氢吸留合金的铸锭。接着,对于得到的各氢吸留合金的铸锭,使用DSC(差示扫描量热仪)测定熔点(T_m)。这是因为,本发明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中的任一种或它们的混合气体气氛下在700℃以上且合金的熔点(T_m)以下的温度保持3～50小时的热处理。通过该热处理,可以使具有选自A_2B_7型和AB_3型中的一种或两种晶体结构的主相在氢吸留合金中的比率为50vol%以上,减少或消除作为副相的AB_2相、AB_5相。可以通过使用Cu—Kα射线的X射线衍射测定来确认所得到的氢吸留合金的主相的晶体结构是选自A_2B_7型和AB_3型中的一种或两种晶体结构。

[0096] 如果上述热处理温度小于700℃,则元素的扩散不充分,因此有副相残留并导致电池的放电容量降低、循环寿命特性劣化的风险。另一方面,如果热处理温度比合金的熔点T_m低20℃以上(T_m—20℃以上),则发生主相的晶粒的粗大化、Mg成分的蒸发,结果也有引起由微粉化、化学组成的变化导致的氢吸留量的降低的风险。因此,热处理温度优选为750℃～(T_m—30℃)的范围。进一步优选为770℃～(T_m—50℃)的范围。

[0097] 另外,如果热处理的保持时间为3小时以下,则有不能稳定地使主相的比率为50vol%以上的风险。另外,由于主相的化学成分的均质化不充分,所以有如下风险:氢吸留·释放时的膨胀·收缩不均匀,产生的应变、缺陷量增大,对循环寿命特性产生不良影响。应予说明,上述热处理的保持时间优选为4小时以上,从主相的均质化、结晶性提高的观点出发,更优选为5小时以上。但是,如果保持时间超过50小时,则Mg的蒸发量变多而化学组成变化,其结果有生成AB_5型的副相的风险。进而,由于也有导致制造成本的上升、由蒸发的Mg微粉末引起的粉尘爆发的风险,所以不优选。

[0098] 热处理的合金用干法或湿法进行微粉化。在用干法进行微粉化的情况下,例如可以通过使用锤磨机、ACM粉碎机等进行粉碎来得到平均粒径为20～100μm的粉末。另一方面,在用湿法进行微粉化的情况下,使用珠磨机、超微粉碎机等进行粉碎。特别是在得到平均粒径为20μm以下的微粉的情况下,湿式粉碎可以安全地制作,因此优选。粒径可以根据用途设

定为适当的范围,例如D50＝8～100μm。

[0099] 这里,上述合金粒子的平均粒径D50使用用激光衍射·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株式会社制MT3300EXII型等。

[0100] 应予说明,然后可以对上述微粉化的合金粒子实施进行碱处理、酸处理的表面处理,上述碱处理使用KOH、NaOH等碱性水溶液,上述酸处理使用硝酸、硫酸、盐酸水溶液。通过实施这些表面处理,能够在合金粒子表面的至少一部分上形成由Ni构成的层(碱处理层或酸处理层),抑制合金腐蚀的进行,并且能够提高耐久性,因此能够提高电池的循环寿命特性、宽温度范围内的放电特性。特别是在酸处理的情况下,由于可以减少合金表面的损伤并析出Ni,所以优选使用盐酸进行。另外,在用湿法粉碎合金的情况下,也可以同时进行表面处理。

[0101] 实施例

[0102] 以下,基于实施例说明本发明。

[0103] ＜实施例1＞

[0104] 按照以下说明的要领,制作以具有下表1所示的成分组成的No.1～20的氢吸留合金为负极活性物质的评价用单体电池,进行了评价其特性的实验。应予说明,表1所示的No.1～10的合金是符合本发明条件的合金例(发明例),No.11～20是不满足本发明条件的合金例(比较例)。另外,比较例的No.11的合金用作用于评价单体电池的特性的基准合金。

[0105] (负极活性物质的制作)

[0106] 将表1所示的No.1～20的合金的原料(Sm、La、Ce、Mg、Ni、Al和Cr分别为纯度99％以上)使用高频感应加热炉在氩气氛下(Ar:100vol％,0.1MPa)熔解,进行铸造,制成铸锭。接着,将这些合金铸锭在氩气氛下(Ar:90vol％,0.1MPa)实施在各合金的熔点T_m－50℃的温度(940～1130℃)下保持10小时的热处理后,进行粗粉碎,用锤磨机微粉碎至以质量基准的D50计为25μm,制成单体电池评价用的试样(负极活性物质)。应予说明,本发明的发明例的No.1～10的合金对热处理后粉碎的粉末进行X射线衍射测定,确认了主相均为选自A_2B_7相和AB_3型中的至少一种晶体结构。

[0107] (评价用单体电池的制作)

[0108] ＜负极＞

[0109] 将上述调整的负极活性物质、导电助剂的Ni粉末与两种粘合剂(苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)和羟甲基纤维素(CMC))以以重量比计成为负极活性物质:Ni粉末:SBR:CMC＝95.5:3.0:1.0:0.5的方式混合,进行混炼制成糊状的组合物。将该糊状的组合物涂布于冲压金属,在80℃进行干燥后以15kN的负荷进行辊压,得到负极。

[0110] ＜正极＞

[0111] 将氢氧化镍($Ni(OH)_2$)、导电助剂的金属钴(Co)与两种粘合剂(苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)和羟甲基纤维素(CMC))以以质量比计成为$Ni(OH)_2$:Co:SBR:CMC＝95.5:2.0:2.0:0.5的方式混合,进行混炼制成糊状的组合物。将该糊状的组合物涂布于多孔镍,在80℃下进行干燥后以15kN的负荷进行辊压,得到正极。

[0112] ＜电解液＞

[0113] 电解液使用以使浓度成为6mol/L的方式在纯水中混合氢氧化钾(KOH)而得的碱性水溶液。

[0114] ＜评价用单体电池＞

[0115] 在丙烯酸制的壳体内以上述正极为对电极、以上述负极为工作电极进行配设后，注入上述电解液，制作以Hg/HgO电极为参比电极的单体电池，用于评价试验。此时，工作电极与对电极的容量比调整为工作电极:对电极＝1:3。应予说明，在正极与负极之间设置聚乙烯制的无纺布，作为隔离件。

[0116] (单体电池的特性评价)

[0117] 如上所述得到的合金No.1～20的评价用单体电池的评价试验按照以下要领进行。此时的评价温度均设为25℃。

[0118] (1)电极的放电容量

[0119] 按照下述步骤进行工作电极的电极的放电容量的确认。以每工作电极的活性物质为80mA/g的电流值进行恒电流充电10小时后，以每工作电极的活性物质为40mA/g的电流值进行恒电流放电。放电的结束条件为工作电极电位－0.5V。重复上述充放电10次，将放电容量的最大值作为其工作电极的电极的放电容量。应予说明，确认了通过10次充放电，工作电极的放电容量饱和、稳定。

[0120] 测定的放电容量以表1所示的合金No.11的放电容量为基准容量，以下述(2)式算出与其相对的比率，将该比率大于1.00的放电容量评价为比合金No.11的放电容量大，优异。

[0121] 放电容量＝(评价合金的放电容量)/(合金No.11的放电容量)…(2)

[0122] (2)循环寿命特性

[0123] 使用通过上述(1)电极的放电容量确认了工作电极的电极的放电容量的单体电池，按照下述步骤求出工作电极的循环寿命特性。

[0124] 将通过上述(1)电极的放电容量确认的工作电极的电极的放电容量以1小时完成充电或放电，在将此时所需的电流值设为1C时，将在工作电极的充电率为20－80％的范围内以C/2的电流值进行恒电流充电和恒电流放电设为1个循环，将其重复100个循环来进行，测定100个循环后的放电容量，以下述(3)式求出容量维持率。

[0125] 容量维持率＝(第100个循环的放电容量)/(第1个循环的放电容量)…(3)

[0126] 循环寿命特性的评价以表1所示的合金No.11的100个循环后的容量维持率为基准容量维持率，以下述(4)式算出与其相对的比率，将该比率大于1.00的循环寿命特性评价为比合金No.11的循环寿命特性大且优异。

[0127] 循环寿命特性＝(测定合金的100个循环后的容量维持率)/(合金No.11的100个循环后的容量维持率)…(4)

[0128] (3)速率特性

[0129] 使用通过上述(1)电极的放电容量确认了工作电极的电极的放电容量的单体电池，按照下述步骤求出工作电极的速率特性。

[0130] 将以上述(1)电极的放电容量以工作电极的电极的放电容量1小时完成充电或放电时所需的电流值设为1C时，首先以C/5进行恒电流充电7.5小时后，以C/5进行恒电流放电至工作电极电位－0.5V，将此时的放电容量设为“C/5放电容量”，接着，以C/5进行恒电流充电7.5小时后，以5C进行恒电流放电至工作电极电位－0.5V，将此时的放电容量设为“5C放电容量”，以下述(5)式求出5C放电时的容量维持率。

[0131] 5C放电时的容量维持率＝(5C放电容量)/(C/5放电容量)…(5)

[0132] 另外,速率特性的评价以表1所示的合金No.11的5C放电时的容量维持率为基准容量维持率,以下述(6)式算出与其相对的比率,将该比率大于1.00的速率特性评价为比合金No.11的速率特性大且优异。

[0133] 速率特性＝(测定合金的5C放电时的容量维持率)/(合金No.11的5C放电时的容量维持率)…(6)

[0134] (4)负极活性物质的氢平衡压力评价

[0135] 得到的各合金使用PCT(Pressure－Composition－Temperature)装置,评价氢吸留放出特性。测定温度为80℃,将氢压力逐步增加至超过1MPa,然后降低压力进行测定。应予说明,测定在将氢吸留放出于合金后实施。氢平衡压力是氢释放曲线的摩尔比率基准的H/M＝0.5(H:氢,M:金属)时的氢压力。图2示出本发明的合金No.5的PCT曲线作为一个例子。该合金的氢平衡压力从上述定义为0.066MPa。

[0136] (5)成本

[0137] 合金成本是对于表1所记载的成分组成的合金,根据各个原料的相对于质量的单价和质量比率而算出的。然后,将其设为相对于作为基准的No.11的合金的相对评价。在表1所记载的成本评价中,从1以下(比基准合金廉价)到小于1.05倍评为○,1.05倍以上且小于1.2倍评为△,1.2倍以上评为×。

[0138] 从表1明显看出,相对于合金No.11,发明例的No.1～10的合金的放电容量、循环寿命特性和速率特性的评价值平衡良好地提高。与此相对,可知比较例的No.12～20的合金中的任一个电极特性的评价值小于1.00。另外,在成本方面,本发明的合金也被廉价地抑制为小于基准合金的1.05倍。

[0139]

[表1]

合金No.	氢吸留合金的成分组成	电极特性			氢平衡压力(MPa)	成本(－)	备注
		放电容量(与合金No.11之比)	循环寿命特性(与合金No.11之比)	速率特性(与合金No.11之比)			
1	$(La_{0.90}Ce_{0.10})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.34}Al_{0.06}$	1.04	1.15	1.09	0.052	○	发明例
2	$(La_{0.85}Ce_{0.15})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.34}Al_{0.10}$	1.04	1.08	1.20	0.069	○	发明例
3	$(La_{0.98}Ce_{0.02})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.31}Al_{0.09}$	1.05	1.21	1.03	0.042	○	发明例
4	$(La_{0.90}Ce_{0.05}Sm_{0.05})_{0.77}Mg_{0.23}Ni_{3.27}Al_{0.03}$	1.06	1.15	1.05	0.045	○	发明例
5	$(La_{0.80}Ce_{0.10}Sm_{0.10})_{0.77}Mg_{0.23}Ni_{3.31}Al_{0.09}$	1.07	1.11	1.17	0.066	○	发明例
6	$(La_{0.75}Ce_{0.12}Sm_{0.13})_{0.77}Mg_{0.23}Ni_{3.27}Al_{0.06}$	1.05	1.10	1.19	0.085	○	发明例
7	$(La_{0.85}Ce_{0.08}Sm_{0.07})_{0.72}Mg_{0.28}Ni_{3.04}Al_{0.06}Cr_{0.01}$	1.04	1.11	1.18	0.070	○	发明例
8	$(La_{0.90}Ce_{0.10})_{0.70}Mg_{0.30}Ni_{2.94}Al_{0.04}Cr_{0.02}$	1.04	1.12	1.09	0.052	○	发明例
9	$(La_{0.95}Ce_{0.05})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.35}Al_{0.07}Cr_{0.03}$	1.05	1.15	1.20	0.069	○	发明例
10	$(La_{0.87}Ce_{0.03}Sm_{0.10})_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.28}Al_{0.08}Cr_{0.01}$	1.06	1.14	1.11	0.055	○	发明例
11	$(La_{0.875}Ce_{0.125})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.50}$	1.00	1.00	1.00	0.040	○	比较例(基准)
12	$La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.90}$	0.93	1.04	0.96	0.035	○	比较例
13	$(La_{0.70}Ce_{0.30})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.34}Al_{0.06}$	1.05	0.81	1.28	0.179	○	比较例
14	$(La_{0.90}Sm_{0.10})_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{3.50}Al_{0.10}$	0.99	1.04	0.93	0.032	○	比较例
15	$(La_{0.80}Ce_{0.20})_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.27}Al_{0.17}$	1.07	0.88	1.14	0.096	○	比较例
16	$(La_{0.70}Ce_{0.30})_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.50}Al_{0.15}$	1.08	0.84	1.26	0.168	○	比较例
17	$(La_{0.45}Nd_{0.45}Ce_{0.10})_{0.85}Mg_{0.15}Ni_{3.30}Al_{0.20}$	0.97	1.11	1.20	0.120	×	比较例
18	$(La_{0.80}Ce_{0.20})_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.27}Al_{0.11}Cr_{0.06}$	0.98	0.92	1.16	0.092	○	比较例
19	$(La_{0.60}Sm_{0.40})_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.21}Al_{0.14}$	0.95	0.90	1.19	0.116	△	比较例
20	$(La_{0.60}Sm_{0.40})_{0.84}Mg_{0.16}Ni_{3.18}Al_{0.17}$	0.97	0.96	0.90	0.024	△	比较例

[0140] ＜实施例2＞

[0141] (负极活性物质的制作)

[0142] 将具有$(La_{0.90}Ce_{0.05}Sm_{0.05})_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{3.39}Al_{0.08}Cr_{0.01}$的成分组成的氢吸留合金(试样No.B1和B2)抽真空后,使用高频感应加热炉在氩气氛下(Ar:100vol％,0.1MPa)熔解,进行铸造制成铸锭,然后将该铸锭在氩气氛下(Ar:90vol％,0.1MPa)实施在1000℃(合金熔点

T_m-50℃)的温度下保持10小时的热处理,进行粗粉碎,然后使用锤磨机,微粉碎至质量基准的D50＝25μm。

[0143] 接着,对上述微粉碎的合金粉末实施下述2个水平的表面处理,制成单体电池评价用的试样(负极活性物质)。

[0144] •碱处理:在NaOH:40mass%的60℃的氢氧化钠水溶液中在固液比1:2的条件下浸渍2小时(试样No.B1)

[0145] •酸处理:在1mol/L的30℃的盐酸水溶液中在固液比1:1的条件下浸渍2小时(试样No.B2)

[0146] (评价用单体电池的制作和单体电池的特性评价)

[0147] 接着,使用如上所述准备的单体电池评价用的试样,与实施例1同样地制作评价用单体电池,与实施例1同样地评价单体电池的特性(放电容量、循环寿命特性、速率特性),以实施例1的基准中使用的合金No.11(无表面处理)的测定值为基准值(1.00)对这些结果进行相对评价,将其结果示于表2。

[0148] [表2]

[0149]

试样No.	电极特性			备注
	放电容量（与合金No.11之比）	循环寿命特性（与合金No.11之比）	速率特性（与合金No.11之比）	
B1	1.05	1.20	1.15	发明例
B2	1.04	1.21	1.17	发明例
11	1.00	1.00	1.00	比较例（基准）

[0150] 从表2可知,本发明的氢吸留合金通过实施表面处理,显著改善了循环寿命特性、速率特性。

[0151] 工业上的可利用性

[0152] 本发明的氢吸留合金的放电容量、循环寿命特性和速率特性均优于以往使用的AB_5型的氢吸留合金,因此适合作为从代替碱性一次电池的民生用途到各种工业用途、车载用途的广泛的碱性蓄电池的负极用合金。

[0153] 符号说明

[0154] 1:正极

[0155] 2:负极

[0156] 3:隔离件

[0157] 4:壳体(电池盒)

[0158] 10:碱性蓄电池

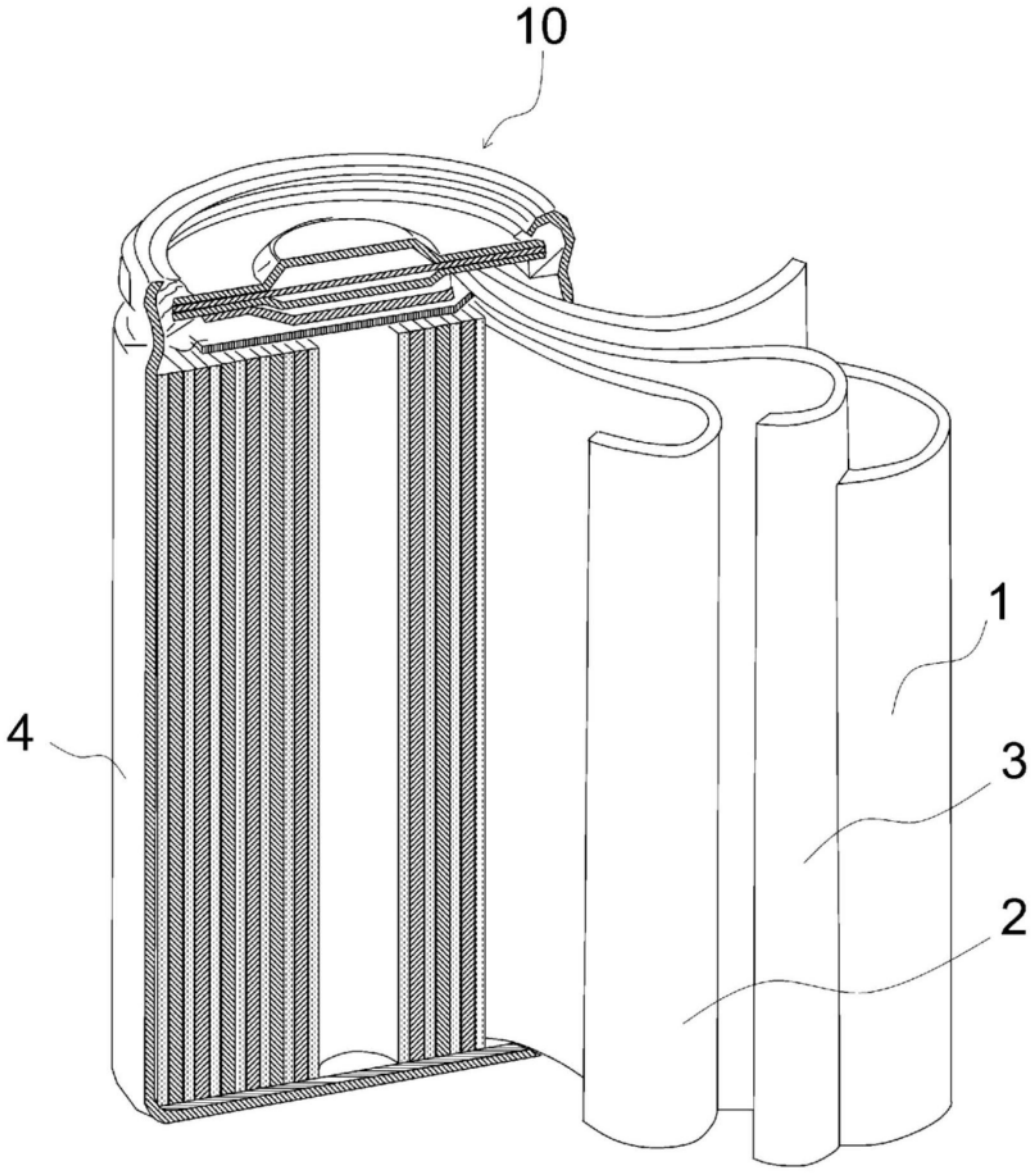


图1

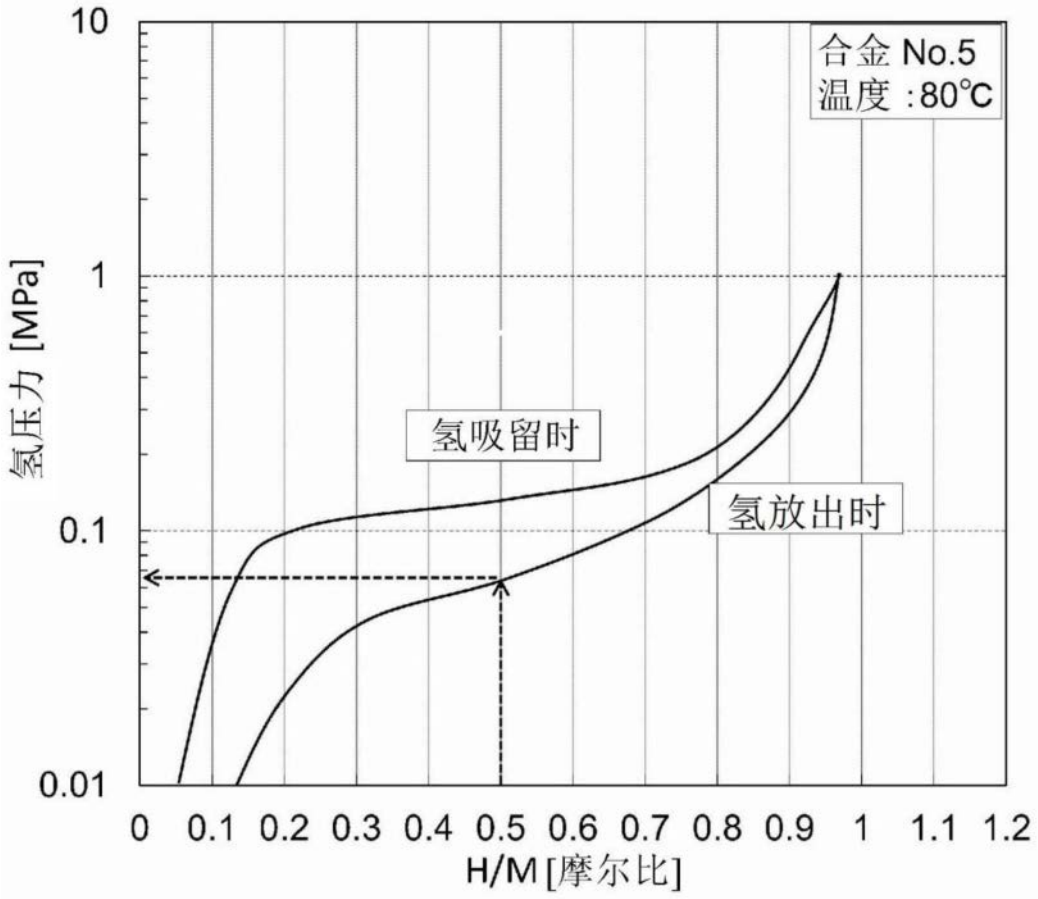

合金 No.5
温度 :80℃
氢吸留时
氢放出时
氢压力 [MPa]
10
1
0.1
0.01
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1 1.1 1.2
H/M [摩尔比]

图2