

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2010-225577
(P2010-225577A)

(43) 公開日 平成22年10月7日 (2010.10.7)

(51) Int.Cl.
H 0 1 M 4/38 (2006.01)
C 2 2 C 19/00 (2006.01)

F I
H 0 1 M 4/38
C 2 2 C 19/00

テーマコード (参考)
5 H 0 5 0
A
F

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-266994 (P2009-266994)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成21年11月25日 (2009.11.25)	(74) 代理人	100131071 弁理士 ▲角▼谷 浩
(31) 優先権主張番号	特願2009-41703 (P2009-41703)	(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
(32) 優先日	平成21年2月25日 (2009.2.25)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 忠佳 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

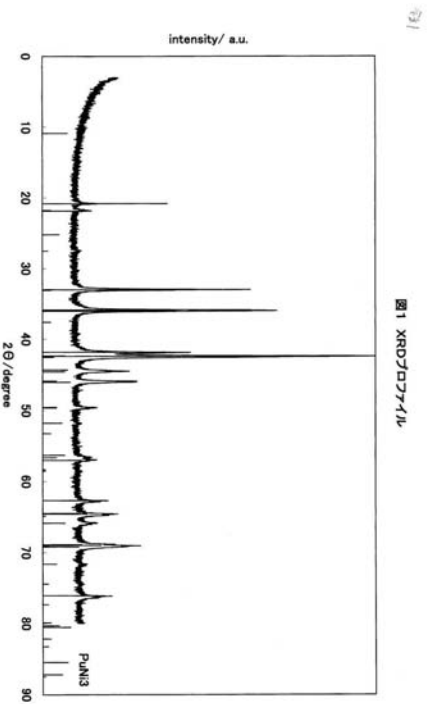
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその合金を備えたアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 負極に希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金を用いて高容量化させたアルカリ蓄電池において、負極に使用した上記水素吸蔵合金が酸化されて劣化するのを抑制すると共に、上記負極の充電リザーブの減少を抑制することによって、長期に渡って高容量を維持させることを本発明の課題とする。

【解決手段】 一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ (式中、LnはZr, Ti, 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、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, B, Zrから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq y < 3.3$ の条件を満たす。)で示される水素吸蔵合金であって、上記一般式中のLnはSmを主体とし、上記水素吸蔵合金の電気化学容量が300mAh/g以上であることを特徴する水素吸蔵合金を負極に用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ （式中、LnはZr, Ti, 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、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, B, Zrから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq y < 3.3$ の条件を満たす。）で示される水素吸蔵合金であって、上記一般式中のLnはSmを主体とし、上記水素吸蔵合金の電気化学容量が300mAh/g以上であることを特徴する水素吸蔵合金。

【請求項 2】

上記水素吸蔵合金の結晶構造が PuNi_3 型或いは CeNi_3 型を有していることを特徴とする請求項 1 に記載の水素吸蔵合金。 10

【請求項 3】

上記水素吸蔵合金のMg量が $0.11 \leq x \leq 0.17$ を満たすことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水素吸蔵合金。

【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備えたアルカリ蓄電池において、上記の負極に請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか1項に記載した水素吸蔵合金を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、水素吸蔵合金と、その合金を負極に備えたアルカリ蓄電池に関し、特に、サイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池が得られ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、アルカリ蓄電池としては、ニッケル・カドミウム蓄電池が広く使用されていた。しかし、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高容量で、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになり、最近では、乾電池と置き換える充電可能な二次電池として市場が拡大している。 30

【0003】

このようなニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、一般に、 CaCu_5 型結晶を主相とする希土類-Ni系水素吸蔵合金が用いられてきたが、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・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

【0004】

そこで、近年においては、上記の希土類-Ni系水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させるために、特許文献 1 に示されるように、上記の希土類-Ni系水素吸蔵合金にMg等を含ませて、 CaCu_5 型以外の Ce_2Ni_7 型の結晶構造を主結晶構造とした希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金が開発された。 40

【0005】

上記の希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、電気化学容量が大きいために、充放電時に微粉化して合金の内部が酸化されやすく、この合金を備えた電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2005-226084 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

本発明は、特に希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を負極に備えたアルカリ蓄電池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、電池を繰り返して充放電させた場合において、水素吸蔵合金の酸化を抑制し、長期に渡って高容量を維持するアルカリ蓄電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明においては、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アルカリ蓄電池において、少なくとも希土類元素、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムを含んだ水素吸蔵合金であって、一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ （式中、LnはZr, Ti, 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、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, B, Zrから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq y < 3.3$ の条件を満たす。）で表され、上記一般式中のLnはSmを主体とし、上記水素吸蔵合金の電気化学容量が300mAh/g以上であることを特徴とする。

【0009】

尚、「LnはSmを主体」とは、Ln中のSmの割合が50モル%以上を意味する。

【0010】

上記の一般式で表される水素吸蔵合金は、これまでの希土類-Mg-Ni系合金と比べて $\text{Ce}_2\text{Ni}_{17}$ 構造とは異なる結晶構造を持ち、耐食性が向上する。しかし単にNiの部分を削減しただけでは、水素吸蔵合金の電気化学容量が大きく低下し、耐食性が逆に低下する問題があった。

【0011】

本発明では水素吸蔵合金中の希土類成分であるSmを主体にし、また、上記一般式中のy、即ち、(Ln+Mg)量と(Ni+Al+M)量との量論比であるB/A比を2.5以上3.3未満に設定することにより、主たる結晶構造が PuNi_3 型や CeNi_3 型に変化し、安定した状態で充放電をすることができるとともに、充放電に伴う水素吸蔵合金の酸化も抑制し、電池のサイクル寿命を向上させたものである。

【0012】

通常、主たる結晶構造が、 PuNi_3 型や CeNi_3 型の結晶構造を持つ水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金の酸化を抑制するものの、安定な充放電反応、言い換えると安定な状態での水素の吸蔵放出が難しい。しかしながら、本発明においては、上記一般式のLn中のSmを主体とすることにより、ヒステリシスが抑制され、安定した充放電反応、言い換えると安定した水素の吸蔵放出反応が行えるようになった。

【0013】

但し、このような組成領域でも水素吸蔵合金の電気化学容量が300mAh/gを下回るものでは、安定した水素の吸蔵、放出ができないため、本発明においては、さらに、水素吸蔵合金の電気化学容量を300mAh/g以上とした。これにより、本発明においては、耐食性に優れた水素吸蔵合金を得るとともに、長期に渡って高容量を維持するアルカリ蓄電池を得ることができた。

【0014】

上記水素吸蔵合金のMg量は、0.11以上0.17以下の範囲が特に、好ましい。その理由は、Mg量が0.17を越えると、水素吸蔵合金が微粉化しやすくなり、耐食性が低下する。一方、Mg量が0.11を下回る場合は、水素吸蔵合金の電気化学容量が小さくなり、電池の容量を大きくすることができないためである。

【発明の効果】

【0015】

上記の水素吸蔵合金を備えた本発明のアルカリ蓄電池は、充放電サイクルを繰り返しても、水素吸蔵合金の酸化が抑制され耐食性が向上するとともに、長期に渡って安定な状態で水素の吸蔵放出が可能になるために、本発明においては、負極の充電リザーブ量の減少

が抑制され、長期に渡って高容量が維持されたアルカリ蓄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施例合金1のX線回折図である。

【図2】本発明の実施例及び比較例において作製した3極試験セルの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明に係る水素吸蔵合金及びこの水素吸蔵合金を備えたアルカリ蓄電池の実施形態について具体的に説明する。なお、本発明における水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池は、下記の実施形態に示したものに限定されるものではなく、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。

10

【実施例】

【0018】

この発明に係る水素吸蔵合金及びこの水素吸蔵合金を備えたアルカリ蓄電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係る水素吸蔵合金及びこの水素吸蔵合金を備えたアルカリ蓄電池においては、特にサイクル寿命が向上することを、比較例を挙げて明らかにする。

【0019】

(実施例1)

[水素吸蔵合金の作製]

20

希土類元素、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムを所定の割合で配合し、Arガス雰囲気中の誘導溶解炉にて1500℃で溶解し、冷却を行い、下記表1に示すように $\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$ の組成になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。尚、この水素吸蔵合金の組成をICP分析装置で測定した。また、この水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中で950℃にて10時間の熱処理を行った後、水素吸蔵合金を不活性雰囲気中で機械的に粉砕した。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ところ、重量積分50%にあたる平均粒径は65μmであった。このようにして得られた水素吸蔵合金を実施例合金1とした。

【0020】

(実施例2～7)

30

実施例2～7においては、希土類元素、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムの組成割合を変更した以外は、上記の実施例1と同様にして下記表1に示す水素吸蔵合金を作製した。ここで、実施例2の合金2では $\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、実施例3の合金3では、 $\text{Sm}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、実施例4の合金4では、 $\text{Sm}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、実施例5の合金5では、 $\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、実施例6の合金では、 $\text{Gd}_{0.17}\text{Sm}_{0.66}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.83}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、実施例7の合金では、 $\text{Nd}_{0.17}\text{Sm}_{0.66}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.83}\text{Al}_{0.17}$ の組成とした。尚、これらの水素吸蔵合金の組成を、実施例1と同様にICP分析装置で測定した。

【0021】

(比較例1～9)

40

比較例1～9においては、希土類元素、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムの組成割合を変更した以外は、上記の実施例1と同様にして下記表1に示す水素吸蔵合金を作製した。ここで、比較例1の合金Aでは $\text{Sm}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例2の合金Bでは $\text{Sm}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例3の合金Cでは $\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例4の合金Dでは $\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例5の合金Eでは $\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例6の合金Fでは $\text{La}_{0.17}\text{Nd}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$ の組成とし、比較例7の合金Gでは $\text{Nd}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.20}\text{Al}_{0.10}$ とし、比較例8の合金Hでは $\text{Nd}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.1}$ とし、比較例9の合金Iでは $\text{Nd}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.1}$ とした。尚、これらの水素吸蔵合金の組成を、実施例1と同様にICP分析装置で測定した。

50

【0022】

次に、これらの水素吸蔵合金について瑪瑙乳鉢で磨り潰して試料を作製し、X線回折装置を用い、CuK α の管球で管電圧50KV管電流300mA スキャンスピード1°/minで測定を行った。

【0023】

粉末X線回折で測定した結果、一般式 $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b$ で示した組成のy、即ち、B/A比が3.3の合金D～Gは、 Ce_2Ni_7 型を主体とする結晶構造を有しており、3.3未満の合金1～7、合金A～C、H及びIは、 PuNi_3 型を主体とする結晶構造を有していることが分かった。代表例として PuNi_3 型を有する合金1のX線回折図を図1に示す。

【0024】

〔電気化学容量の測定〕

上記合金1～7及び合金A～Iについて、合金1重量部と、導電剤としてニッケル粉末3重量部を混合してペレット状に加圧成型し、ペレット型の水素吸蔵合金電極を作製した。

【0025】

図2に電気化学容量を測定した開放型3極式試験セルの模式図を示す。得られたペレット型電極を負極12とし、その負極12に対して十分な電気化学容量の焼結式ニッケルの正極11と7mol/lのKOH電解液であるアルカリ電解液13を組み合わせて負極容量規制の酸化水銀電極を参照極14としたものを容器10に入れて、3極式試験セルを作製した。尚、この3極式試験セルは負極容量規制の90mAhである。

【0026】

得られた3極式試験セルは25℃の条件で以下の充放電サイクルを7回繰り返し、最大の容量を合金の電気化学容量とした。測定した結果を以下の表1に示す。

【0027】

充放電サイクル条件

充電：25℃ 45mA 170分間充電

休止：25℃ 20min

放電：25℃ 45mA 参照極（Hg/HgO電極）に対して、負極が-0.7Vになるまで放電

休止：25℃ 10min

【0028】

10

20

30

【表 1】

	合金組成	電気化学容量 (mAh)	B/A 比(y)	主結晶構造
実施例合金 1	$\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$	302	2.9	PuNi_3
実施例合金 2	$\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$	313	3.1	PuNi_3
実施例合金 3	$\text{Sm}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$	302	2.9	PuNi_3
実施例合金 4	$\text{Sm}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$	315	3.1	PuNi_3
実施例合金 5	$\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$	316	3.1	PuNi_3
実施例合金 6	$\text{Gd}_{0.17}\text{Sm}_{0.66}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.83}\text{Al}_{0.17}$	300	3.0	PuNi_3
実施例合金 7	$\text{Nd}_{0.17}\text{Sm}_{0.66}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.83}\text{Al}_{0.17}$	308	3.0	PuNi_3
比較例合金 A	$\text{Sm}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$	233	2.9	PuNi_3
比較例合金 B	$\text{Sm}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.93}\text{Al}_{0.17}$	280	3.1	PuNi_3
比較例合金 C	$\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{2.73}\text{Al}_{0.17}$	294	2.9	PuNi_3
比較例合金 D	$\text{Sm}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$	308	3.3	Ce_2Ni_7
比較例合金 E	$\text{Sm}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$	317	3.3	Ce_2Ni_7
比較例合金 F	$\text{La}_{0.17}\text{Nd}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.13}\text{Al}_{0.17}$	329	3.3	Ce_2Ni_7
比較例合金 G	$\text{Nd}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.20}\text{Al}_{0.10}$	324	3.3	Ce_2Ni_7
比較例合金 H	$\text{Nd}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.1}$	341	3.0	PuNi_3
比較例合金 I	$\text{Nd}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.1}$	329	3.0	PuNi_3

【0029】

表 1 の結果より、 PuNi_3 型を主結晶構造とする実施例合金 1～7 は、 Ce_2Ni_7 型を主結晶構造とする比較例合金 D～G に比べて電気化学容量が小さい傾向となっており、初期の水素吸蔵量としては、結晶構造の変化により低下する結果となっている。

【0030】

しかしながら、以下に詳述するように、実施例合金 1～7 は比較例合金 E～G に比べ、初期の電気化学容量は小さいが、充放電サイクルの経過に伴う電気化学容量の低下は、上記比較例合金 E～G よりも抑えられる。

【0031】

〔電極の作製〕

上記実施例の水素吸蔵合金 1～7、比較例の水素吸蔵合金 A～G の粉末 100 重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウム 0.4 重量部、カルボキシメチルセルロース 0.1 重量部、ポリテトラフルオロエチレン分散液（分散媒：水、固形分 60 重量部）2.5 重量部の割合で混合させて各ペーストを調整し、このペーストを厚みが 60 μm のニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、負極に用いる水素吸蔵合金電極を各々作製した。

【0032】

正極を作製するにあたっては、亜鉛を 2.5 重量部、コバルトを 1.0 重量部含有する水酸化ニッケル粉末を硫酸コバルト水溶液中に投入し、これを攪拌しながら、1 モルの水酸化ナトリウムを徐々に滴下して PH が 11 になるまで反応させ、その後、沈殿物を濾過し、これを水洗し、乾燥させて、水酸化ナトリウムと酸素共存下で熱処理することにより、表面がナトリウム含有コバルト酸化物で被覆させた水酸化ニッケル活物質を得た。そして、上記水酸化ニッケル活物質を 95 重量部、酸化亜鉛を 3 重量部、水酸化コバルトを 2 重量部の割合で混合させたものに、0.2wt% のヒドロキシプロピルセルロース水溶液を 50 重量部加え、これらを混合させてスラリーを調整し、このスラリーを目付 500g/m² のニッケル発泡体に

充填し、これを乾燥させてプレスした後に、所定の寸法に切断して非焼結式ニッケル正極を作製した。

【0033】

セパレータとしては、ポリプロピレン製不織布を使用し、アルカリ電解液としては、KOHとNaOHとLiOH・H₂Oとが8：0.5：1の重量比で含まれ、これら総和が30wt%のアルカリ水溶液を使用し、それぞれ設計容量が1500mAhの円筒型アルカリ蓄電池を作製した。

【0034】

作製した電池について、実施例合金1～7を備えたものをそれぞれ電池1～7、比較例合金A～Iを備えたものをそれぞれ電池A～Iと称する。

【0035】

実施例電池1～7及び比較例電池A～Iについて、各々150mAの電流で16時間充電させた後、1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、これを1サイクルとして3サイクルの充放電を行い、電池を活性化させた。

【0036】

サイクル寿命試験として、各電池について1500mAの電流で電池電圧が最大値に達した後、10mV低下するまで充電し、1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、これを1サイクルとした。このような充放電サイクルを繰り返して、放電容量が、1サイクル目の放電容量に対して、60%まで容量が低下した時のサイクル数をサイクル寿命とした。

【0037】

また100サイクル充放電を繰り返した後に電池から水素吸蔵合金を取り出し、合金中の酸素濃度を測定し、合金の酸化度を測定した。比較例電池Gを100とした指数で表した合金の酸化度及びサイクル寿命の結果を以下の表2に示す。

【0038】

【表2】

	使用合金	合金酸化度 (指数)	サイクル寿命 (指数)
実施例電池 1	Sm _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{2.73} Al _{0.17}	100	148
実施例電池 2	Sm _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{2.93} Al _{0.17}	120	134
実施例電池 3	Sm _{0.86} Mg _{0.14} Ni _{2.73} Al _{0.17}	110	119
実施例電池 4	Sm _{0.86} Mg _{0.14} Ni _{2.93} Al _{0.17}	120	152
実施例電池 5	Sm _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{2.93} Al _{0.17}	110	111
実施例電池 6	Gd _{0.17} Sm _{0.66} Mg _{0.17} Ni _{2.83} Al _{0.17}	110	140
実施例電池 7	Nd _{0.17} Sm _{0.66} Mg _{0.17} Ni _{2.83} Al _{0.17}	100	129
比較例電池 A	Sm _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.73} Al _{0.17}	120	84
比較例電池 B	Sm _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.93} Al _{0.17}	120	43
比較例電池 C	Sm _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{2.73} Al _{0.17}	200	77
比較例電池 D	Sm _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.13} Al _{0.17}	140	94
比較例電池 E	Sm _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.13} Al _{0.17}	150	87
比較例電池 F	La _{0.17} Nd _{0.33} Sm _{0.33} Mg _{0.17} Ni _{3.13} Al _{0.17}	110	97
比較例電池 G	Nd _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.20} Al _{0.10}	100	100
比較例電池 H	Nd _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{2.9} Al _{0.1}	100	80
比較例電池 I	Nd _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.9} Al _{0.1}	105	74

【0039】

上記表2の結果から明らかなように、比較例電池A～Iに比べて本発明電池1～7は、サイ

クル寿命が向上している。

【0040】

比較例電池F,Gは、本発明電池1~7と合金酸化度にほとんど差がないことから、水素吸蔵合金の酸化劣化の影響ではなく、充放電サイクルに伴う電気化学容量の低下により、サイクル寿命が低下したと考えられる。比較例電池F,Gにおいては、充放電に伴い水素吸蔵合金の電気化学容量が低下し、負極の充電リザーブ量が減少して負極から水素が発生しやすくなって、電池内圧の上昇が生じ、電池寿命に至ったものと考えられる。

【0041】

比較例電池A~Eは、比較例電池F,Gに比べてもサイクル寿命が低下している。これは、上記の比較例電池F,Gと同様、負極の充電リザーブ量が減少するとともに、比較例電池A~Eは合金酸化度が大きく、充放電サイクルの進行に伴う水素吸蔵合金の酸化劣化が促進されたためと考えられる。特に、比較例電池A~Cは、顕著にサイクル寿命が低下している。比較例電池A~Cにおいては、表1に示した電気化学容量が小さく、安定した水素の吸蔵放出ができないことが原因と考えられる。

10

【0042】

比較例電池H,Iは、本発明電池1~7と合金酸化度にほとんど差がなく、また、合金の主結晶構造が同じで、表1に示した電気化学容量は大きいにも関わらず、サイクル寿命が顕著に低下している。比較例電池H,Iにおいては、希土類成分としてSmを主体としていない合金を用いたために、充放電サイクル中に安定な水素の吸蔵放出ができず、負極の電気化学容量が低下して、負極の充電リザーブ量が減少したと考えられる。

20

【0043】

一方、本発明電池1~7においては、水素吸蔵合金中の希土類成分としてSmを主体にし、また、PuNi₃構造を主結晶構造として有することにより、安定した状態で充放電をすることができるとともに、充放電に伴う水素吸蔵合金の酸化が抑制されたため、電池のサイクル寿命が向上したと考えられる。

【0044】

以上のとおり、Smを主体とし、(希土類+Mg)量と(Ni+Al)量との量論比、即ちB/Aの比を2.5以上3.3未満に規定するとともに、その水素吸蔵合金の電気化学容量を300mAh/g以上に規定することにより、充放電サイクルに伴う合金の酸化を抑制しつつ、長期に渡って安定した水素の吸蔵放出ができ、負極の充電リザーブ量の減少が抑制され、サイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。

30

【符号の説明】

【0045】

- 10 容器
- 11 正極
- 12 負極
- 13 アルカリ電解液
- 14 参照極

【図1】

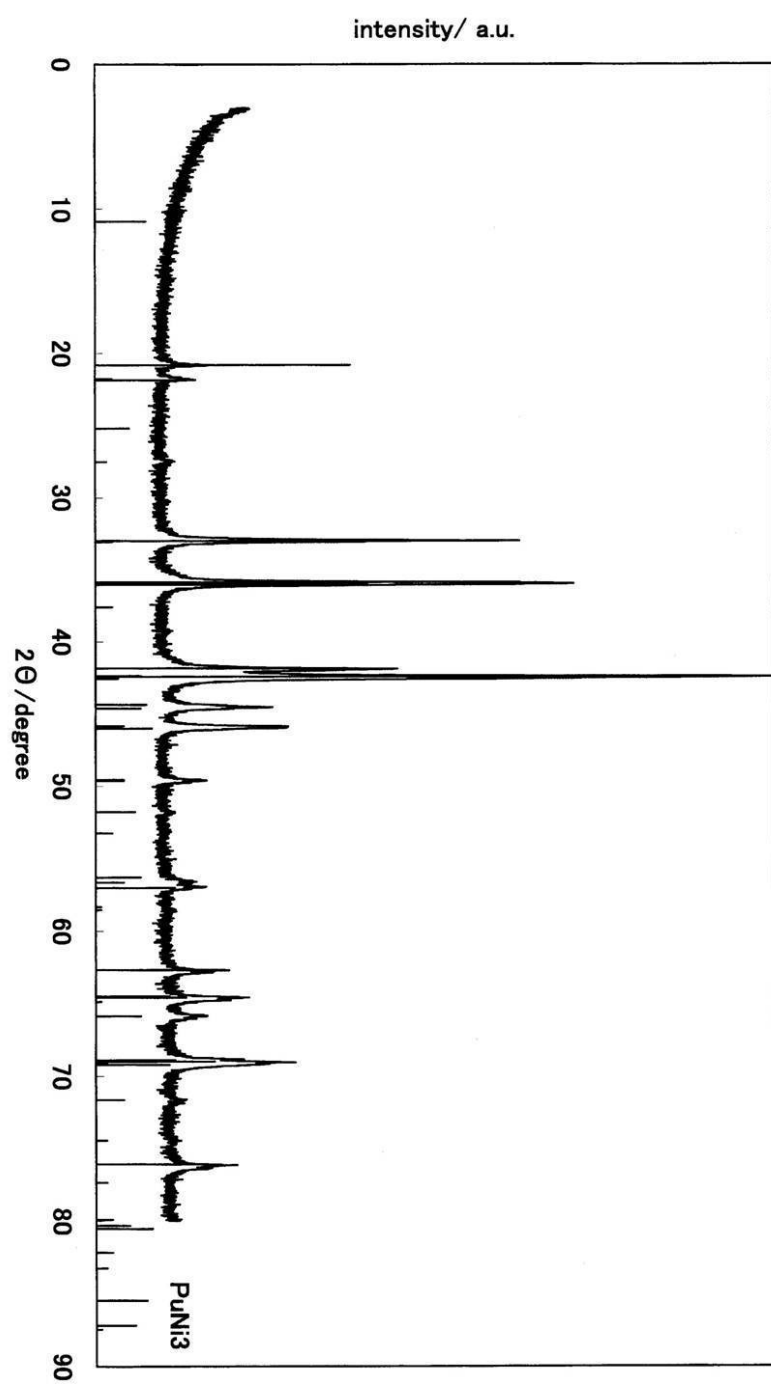
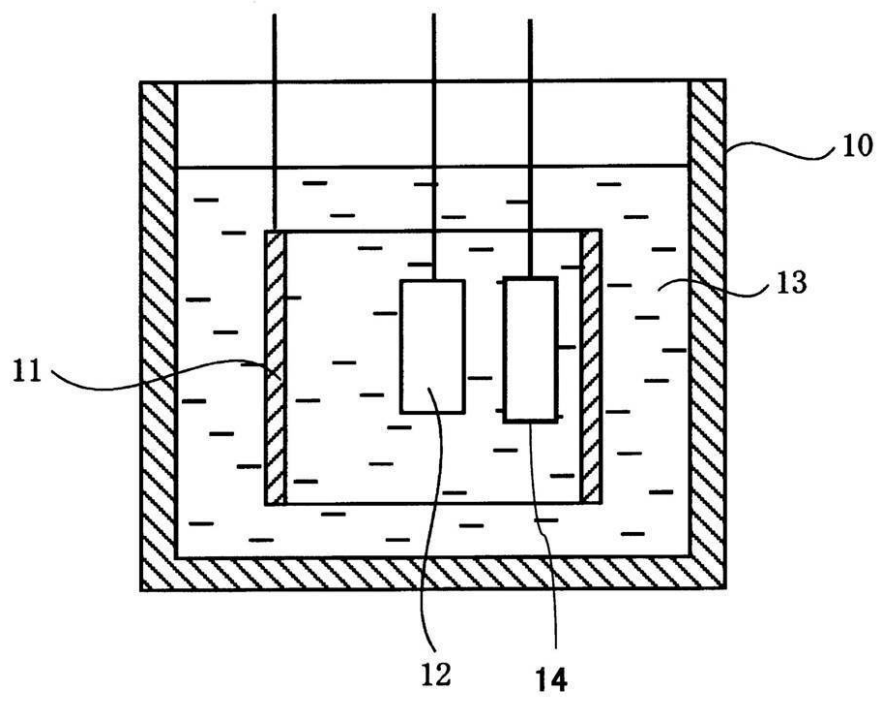


図1 XRDパターン

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 木原 勝

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 遠藤 賢大

群馬県高崎市小八木町307番2号 三洋エナジートワイセル株式会社内

(72)発明者 佐口 明

群馬県高崎市小八木町307番2号 三洋エナジートワイセル株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA14 CA04 CB17 FA19 HA01 HA02 HA19