

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/26

H01M 4/38



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197224.9

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1179434C

[22] 申请日 1997. 6. 20 [21] 申请号 97197224. 9

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 26 [33] JP [31] 165753/1996

[32] 1996. 6. 26 [33] JP [31] 165754/1996

[32] 1996. 11. 15 [33] JP [31] 304598/1996

[32] 1996. 12. 10 [33] JP [31] 328973/1996

[32] 1997. 3. 13 [33] JP [31] 59556/1997

[86] 国际申请 PCT/JP1997/002146 1997. 6. 20

[87] 国际公布 WO1997/050135 日 1997. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 1999. 2. 11

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 伊势忠司 福田博 井本辉彦

加藤菊子 黑田靖 东山信幸

松浦义典 木本卫 野上光造

藤谷伸 米津育郎 西尾晃治

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

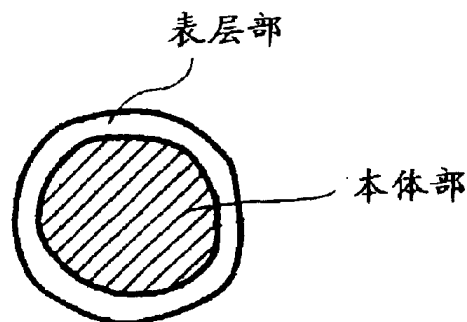
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 5 页 说明书 63 页 附图 7 页

[54] 发明名称 贮氢合金电极和贮氢合金电极的制造方法

[57] 摘要

本发明的目的是建立一种可以提高贮氢合金的电化学活性，高效而且有效性高的活化处理法，以及通过该方法提供一种初期内压特性、低温放电特性、高倍率放电特性和循环特性皆优异的贮氢合金电极。本发明的贮氢合金电极的制造方法的特征是具有合金活化工序，该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种含有金属离子的强酸性溶液中，在该强酸性溶液 pH 值上升的过程中向其中添加碱以加速该强酸性溶液的 pH 值上升。



ISSN 1008-4274

1. 一种贮氢合金电极的制造方法，它是以贮氢合金作为电极活性物质的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

5 该方法具有将贮氢合金浸渍于一种预先含有金属离子而且其初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液中以对贮氢合金的表面进行酸处理，同时使上述酸性溶液中所含的金属离子作为金属析出，附着在上述贮氢合金表面上的工序。

2. 权利要求 1 所述的贮氢合金电极制造方法，其中，

10 上述含有金属离子的酸性溶液含有使酸性溶液的 pH 值保持在 4~6 范围内的具有 pH 缓冲作用的物质。

3. 权利要求 2 所述的贮氢合金电极的制造方法，其中，

上述具有 pH 缓冲作用的物质是铝离子。

4. 权利要求 1、2 或 3 所述的贮氢合金电极的制造方法，其中，

上述的金属离子是从镍离子、钴离子中选择的至少一种的离子。

15 5. 一种贮氢合金电极的制造方法，它是以贮氢合金作为电极活性物质的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于

该方法具有合金活化处理工序，该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液中，在该酸性溶液的 pH 值上升至 5 之前向其中添加碱性溶液以加速该酸性溶液的 pH 值的上升。

20 6. 权利要求 5 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时向其中添加上述碱性溶液。

7. 权利要求 5 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

25 通过添加上述碱性溶液来使浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值上升至 7~12 的范围内。

8. 权利要求 6 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变为 4 以上至小于 5 时，向其中添加上述碱性溶液来使浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值上升至 7~12 的范围内。

30 9. 一种贮氢合金电极的制造方法，它是以贮氢合金作为电极活性物质

的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

该方法具有合金活化处理工序，该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种预先含有金属离子而且其初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液中，当该酸性溶液的 pH 值上升至 5 之前向其中添加碱性溶液以加速该酸性溶液的 pH 值的上升。

10. 权利要求 9 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时向其中添加上述碱性溶液。

11. 权利要求 9 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，通过添加上述碱性溶液来使上述酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

12. 权利要求 9 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变为 4 以上至小于 5 时，向其中添加碱性溶液来使该酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

13. 权利要求 9、10、11 或 12 所述的贮氢合金电极的制造方法，其中，上述的金属离子是从镍离子、钴离子、铝离子中选择的至少一种的离子。

14. 一种贮氢合金电极的制造方法，它是以贮氢合金作为电极活性物质的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

该方法具有合金活化处理工序，该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液中，在该酸性溶液的 pH 值上升至 5 之前向该酸性溶液中添加溶解有金属离子的碱性溶液，以加速该酸性溶液的 pH 值的上升。

15. 权利要求 14 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时向其中添加上述碱性溶液以加速该酸性溶液的 pH 值的上升。

16. 权利要求 14 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，通过添加上述碱性溶液来使上述酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

17. 权利要求 14 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时，向其中添加上述的碱性溶液来使上述酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

18. 权利要求 14 所述的贮氢合金电极的制造方法，其中，

上述的金属离子是从镍离子、钴离子、铝离子中选择的至少一种的离子。

19. 权利要求 18 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，  
5 当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时  
向其中添加上述碱性溶液以加速该酸性溶液的 pH 值的上升。

20. 权利要求 18 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，  
通过添加上述碱性溶液来使上述酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

21. 权利要求 18 所述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，  
10 当用于浸渍贮氢合金的上述酸性溶液的 pH 值变成 4 以上至小于 5 时  
向其中添加上述碱性溶液来使上述酸性溶液的 pH 值上升至 12 以上。

22. 权利要求 9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、20 或 21 所  
述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

作为上述的酸性溶液和/或碱性溶液，使用 65℃ 以上且低于 100℃ 的温  
度的溶液。

15 23. 权利要求 9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、20 或 21 所  
述的贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，

向其中添加上述碱性溶液的酸性溶液的温度在 65℃ 以上且低于 100  
℃。

24. 一种贮氢合金电极，它以一种由混合稀土金属构成的 A 成分和含  
20 有镍和钴中至少一种的 B 成分所组成的  $AB_x$  型贮氢合金作为电极活性物  
质，其特征在于，

上述的贮氢合金被用酸性溶液进行过表面处理，它由从合金的最表面  
至 80Å 深处的表层部和处于上述表面部内侧的自体部形成，

25 在上述表层部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $3.1 \leq x \leq 6.5$ ，而在上  
述自体部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $4.4 \leq x \leq 5.4$ ，而且在上述表层  
部中的原子比  $x$  与上述自体部中的原子比  $x$  互不相同。

25 25. 一种贮氢合金电极的制造方法，它是以一种由混合稀土金属构成  
的 A 成分和含有镍和钴中至少一种的 B 成分所组成的  $AB_x$  型的贮氢合金作  
为电极活性物质，其特征在于，该方法具有两个处理步骤，其中：

30 第一处理步骤是将贮氢合金置于一种初期 pH 值在 0.7~1.8 范围内的  
酸性溶液中处理；

第二处理步骤是在由于第一处理步骤的表面处理而导致上述酸性溶液的 pH 值上升至 2~6 的范围内时, 向该酸性溶液中添加相对于该酸性溶液 5~25 重量%的 pH 值在 14 以上的碱性溶液。

26. 权利要求 25 所述的贮氢合金电极的制造方法, 其特征在于,

5 上述的酸性溶液是含有镍化合物和钴化合物中至少一种的含金属离子的酸性溶液。

27. 一种贮氢合金电极, 它以一种由含有锆和钛中至少一种的 A 成分和至少含有镍的 B 成分组成的  $AB_x$  型拉夫斯相系贮氢合金作为电极活性物质, 其特征在于,

10 上述的贮氢合金被用酸性溶液进行过表面处理, 使其形成由合金的最表面至 80Å 深处的表层部和处于上述表层部内侧的本体部,

在上述表层部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $1.5 \leq x \leq 3.5$ , 而在上述本体部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $1.8 \leq x \leq 2.2$ , 而且在上述表层部中的原子比  $x$  与上述本体部中的原子比  $x$  互不相同。

15 28. 一种贮氢合金电极的制造方法, 它是以一种含有锆和钛中至少一种的 A 成分和至少含有镍的 B 成分所组成的  $AB_x$  型的拉夫斯相系的贮氢合金作为电极活性物质的贮氢合金的制造方法, 其特征在于, 该方法具有两个处理步骤, 其中:

20 第一处理步骤是将贮氢合金置于一种初期 pH 值在 0.7~1.8 范围内的酸性溶液中进行浸渍处理;

第二处理步骤是在由于第一处理步骤的表面处理而导致上述酸性溶液的 pH 值上升至 2~6 的范围内时, 向该酸性溶液中添加相对于该酸性溶液 5~25 重量%的 pH 值在 14 以上的碱性溶液。

29. 权利要求 28 所述的贮氢合金电极的制造方法, 其特征在于,

25 上述的酸性溶液是一种含有镍化合物和钴化合物中至少一种的含金属离子的酸性溶液。

30. 一种贮氢合金电极, 该电极使用至少含有镍和钴的贮氢合金作为电极活性物质, 其特征在于,

30 上述贮氢合金具有碱土类金属离子和/或铜离子变成金属氧化物或金属氢氧化物而在贮氢合金表面上析出而构成的析出物的覆盖膜,

上述覆盖膜的厚度为 15 nm 以上至 50 nm 以下。

31. 权利要求 30 所述的贮氢合金电极, 其中,  
当上述覆盖膜由碱土类金属的氧化物或氢氧化物构成时, 上述覆盖膜的厚度为 20 nm 以上至 45 nm 以下。

32. 权利要求 30 所述的贮氢合金电极, 其中,  
5 当上述覆盖膜由铜的氧化物或氢氧化物构成时, 上述覆盖膜的厚度为 20 nm 以上至 42 nm 以下。

33. 一种贮氢合金电极的制造方法, 它是以至少含有镍和钴的贮氢合金作为电极活性物质的贮氢电极的制造方法, 其特征在于,

它具有表面处理工序, 该工序是将上述贮氢合金浸渍于一种在酸性溶液中溶解有相对于上述酸性溶液 1~5 重量%范围内的、选自碱土类金属盐和铜盐中一种以上的金属盐而形成的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理。  
10

34. 权利要求 33 所述的贮氢合金电极的制造方法, 其特征在于,  
作为上述的贮氢合金, 使用一种除了含有镍和钴之外, 还含有铝的贮  
15 氢合金。

35. 一种贮氢合金电极, 它使用一种至少含有镍和钴的贮氢合金作为电极活性物质, 其特征在于,

上述的贮氢合金具有由钴离子变成钴的氧化物或氢氧化物在贮氢合金表面上析出并附着的析出物的覆盖膜,。

20 上述覆盖膜的厚度在 7 nm 以上至 48 nm 以下。

36. 一种贮氢合金电极的制造方法, 该方法使用至少含有镍和钴的贮氢合金作为电极活性物质, 其特征在于,

它具有表面处理工序, 该工序是将上述贮氢合金浸渍于一种在酸性溶液中溶解有相对于酸性溶液 0.3~1.0 重量%范围内的氢氧化钴而形成的含有钴的酸性溶液中进行表面处理。  
25

37. 权利要求 36 所述的贮氢合金电极的制造方法, 其特征在于,  
作为上述的贮氢合金, 使用一种除了含有镍和钴之外, 还含有铝的贮  
氢合金。

## 贮氢合金电极和贮氢合金电极的制造方法

### 技术领域

- 5 本发明涉及用于镍-氢二次电池等的碱性二次电池的贮氢合金电极，更详细地说，涉及一种用于提高贮氢合金电极的电化学活性的方法。

### 背景技术

过去已知，镍-氢二次电池是碱性二次电池中的一种，在这种镍-氢二次电池中一般使用由贮氢合金制成的贮氢合金电极作为电池的负极。

- 10 作为用于该负极的贮氢合金，可以使用含有作为稀土元素混合物的混合稀土(Mm)的Mm系贮氢合金或拉夫斯(Laves)相系的贮氢合金。

然而，这些贮氢合金一般会由于自然氧化等原因而在其表面形成氧化物等的覆盖膜，当使用这样的贮氢合金来制造贮氢合金电极并将该贮氢合金电极作为镍-氢二次电池等碱性二次电池中的负极使用时，在循环初期贮氢合金的活度低，因此不能充分地吸收氢气，从而导致循环初期的电池容量降低以及在电池内的压力增加等问题。

- 15 因此，至今已有人提出了各种用于使作为负极活性物质的贮氢合金的电化学活性恢复的方法，其中的一种方法是将贮氢合金浸渍在盐酸等酸性溶液中以除去贮氢合金表面上的氧化膜的酸处理法(特开平4-179055号公报、特开平5-225975号公报、特开平7-73878号公报、特开平7-153460号公报等)。这种酸处理法具有较优的除氧化膜的效果，而且处理操作简单，因此适合作为用于恢复贮氢合金的电化学活性的方法。

- 25 然而，在使用上述现有技术的酸处理法来处理贮氢合金时，虽然在贮氢合金的表面上会出现活性部位，但是该活性部位极易氧化，因此在电池制造工序中会再度被氧化。因此，使用过去的酸处理法仍然不能使贮氢合金电极在循环初期的活度获得充分的提高。因此，对于使用这样的贮氢合金电极的碱性二次电池来说，在充电初期的电池内压较高，另外它的初期放电容量较低，而且其低温放电特性和高倍率放电特性皆较差，这是它存在的问题。

30

### 发明内容

一系列的本发明的目的是要解决贮氢合金电极所存在的上述各种问题。

本发明者们为了达到上述目的，对使用酸性溶液来对贮氢合金进行表面处理的酸处理法进行了深入的研究，结果发现，在对贮氢合金进行酸处理的过程中采取加速酸性溶液 pH 值上升的方法，或者采取使酸性溶液中含有金属离子而且在酸处理过程中加速酸性溶液 pH 值上升的方法，可以获得一种其初期充电内压特性和初期放电特性等电化学特性能显著地提高的活度高的贮氢合金，至此便完成了一系列的本发明。

一系列的本发明是基于同一的或类似的构思而完成的发明，而且是具有共同的技术特征的发明。然而这些发明并不是同时完成的，它们各自通过不同的实施例而具体化。因此，在本说明书中，为了更容易地区分一系列的本发明的内容，按照密切关联的系列发明区分为第 1 发明系列、第 2 发明系列、第 3 发明系列和第 4 发明系列，按照这些区分（发明系列）来说明其内容。

#### 15 (1) 第 I 发明系列

第 I 发明系列的发明是一种贮氢合金电极的制造方法，其特征在于，它具有合金活化处理工序，该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种预先含有金属离子而且其初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液中进行表面处理。

20 按照这种方法，可使合金表面的氧化膜等与氢离子反应并因此溶解入酸性溶液，结果使得合金表面上的氧化膜等被除去并在合金表面上出现金属离子析层。另外，在伴随着该反应发生的溶液 pH 值的上升过程中，原来溶解在酸性溶液中的金属离子从溶液中析出，该析出的金属沉积在合金表面上，从而增大了合金表面的金属离子析层的厚度。而且沉积在合金表面上的上述金属层也具有保护膜的功能，它能抑制合金表面受空气氧化等的作用。因此，贮氢合金的导电性和反应性优异并提高了其吸氢性能。因此，在使用这样的贮氢合金作为电极活性物质的情况下，可以获得一种高倍率放电特性和循环特性皆优异的贮氢合金电极。

30 另外，由于吸氢性能的提高，电池的循环特性也随之提高，其理由如下。通常，以贮氢合金电极作为负极的碱性二次电池具有密闭型的结构，

因此,为了确保电池的安全性,当电池内压达到预定值以上时,该结构中的安全阀必需发生动作。因此,在具有这种结构的电池中,贮氢合金电极的吸氢性能低劣,氢气积蓄在电池内,从而使电池的内压增高,虽然这时上述的安全阀会动作,但是当安全阀动作时,电解液等也随着电池内部的气体一起散逸到电池外。因此发生电解液不足等现象,从而使电池性能降低。可是,如果作为负极活性物质的贮氢合金的活度足够高,则对氢气的吸收变得顺利,从而不会导致电池内压的上升。因此安全阀不动作,从而不会由于电解液等的不足而导致电池性能的降低。于是提高了循环寿命。

在上述构成中,作为金属离子,可以从镍离子、钴离子中选择至少一种使用。如果是这些金属离子,则能够在合金表面上形成导电性优异的金属离子析层,从而能够进一步地提高其高倍率放电特性和循环特性。

另外,在上述酸性溶液中可以含有一种能使酸性溶液的pH值保持在4~6范围内具有pH缓冲作用的物质。如果使酸性溶液的pH值长期保留在4~6的范围内,则可使金属的析出量增多,其结果使得上述金属离子析层的厚度进一步增加,因此较为有利。作为具有pH缓冲作用的物质,例如可以使用铝离子。

## (2) 第II发明系列

第II发明系列之一是一种贮氢合金电极的制造方法,其特征在于,它具有合金活化处理工序,该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种初期pH值在0.5~3.0范围内的酸性溶液中,在该酸性溶液的pH值上升至5之前,向其中添加碱性溶液以加速该酸性溶液pH值的上升。以下将该发明称为第IIA发明。

另外,第II发明系列的另一个发明是一种贮氢合金电极的制造方法,其特征在于,它具有合金活化处理工序,该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种初期pH值为0.5~3.0而且预先含有金属离子的酸性溶液中,在该酸性溶液的pH值上升至5之前,向其中添加碱性溶液以加速该酸性溶液pH值的上升。以下将该发明称为第IIB发明。

另外,第II发明系列的另一个发明是一种贮氢合金电极的制造方法,其特征在于,它具有合金活化处理工序,该工序的内容是将贮氢合金浸渍于一种初期pH值为0.5~3.0的酸性溶液中,在该酸性溶液的pH值上升至

5 之前，向该酸性溶液中添加一种含有金属离子的碱性溶液，以加速该酸性溶液 pH 值的上升。以下将该发明称为第 IIC 发明。

对于以上那些第 II 发明系列的发明来说，在酸处理的某个阶段向酸性溶液中添加碱性溶液以加速酸性溶液的 pH 值上升，在这一点上与上述第 I 5 发明系列的发明有很大的区别。另外，在第 II 发明系列中，第 IIB 发明和第 IIC 发明在酸性溶液和/或碱性溶液中使用金属离子，这一点又不同于第 IIA 发明。另外，第 IIB 发明与第 IIC 发明之间的不同之处在于，在第 IIB 发明中至少是在酸性溶液中添加金属离子，与此不同，在第 IIC 发明中至少是在碱性溶液中添加金属离子。

10 在此处，首先对采用第 II 发明系列的方法，也就是“在酸处理的某一阶段向酸性溶液中添加碱性溶液以加速酸性溶液的 pH 上升”的方法的意义以及对采用第 IIB 发明和第 IIC 发明“将金属溶解入酸性溶液”的方法的意义进行说明。

15 通过将贮氢合金浸渍于强酸性的酸性溶液中进行表面处理便可以提高该合金的电化学反应性，其理由如下。

在将贮氢合金浸渍于强酸性溶液中的情况下，当酸性溶液的 pH 值处于 0.5~4 的范围内时，稀土类元素或镍、钴等或它们的氧化物、氢氧化物等的合金成分会与酸性溶液中的氢离子反应并溶解入酸性溶液中，随着溶解的进行，酸性溶液的 pH 值慢慢地上升。在该 pH 值上升的过程中，各合 20 金成分的溶解度和溶解速度是不同的，因此在合金表面上形成了凹凸形状，从而使合金的比表面积增加，同时，由于稀土类元素氧化物等的溶解，导致在合金表面上出现镍或钴的离析层。这些离析层的电化学活性高，因此，这种作用与合金比表面积增加的作用相互叠加的结果，提高了贮氢合金的低温放电特性和循环特性。

25 可是，如图 1 所示，酸性溶液（处理液）的 pH 值上升在到达 pH4 时并不停止，它会继续上升到 4 以上。而且，合金成分的溶解性与溶液的 pH 值有关，因此，当处理液的 pH 值上升到 5 附近时，以前溶解在处理液中的稀土类元素等就变成氢氧化物而从酸性溶液中析出并再次覆盖了合金表面。

30 在这样的 pH 上升过程中，从 pH5 至中性附近的 pH 值上升是缓慢的，

在该 pH 区域内，容易在合金表面上形成一种由稀土元素类等的氢氧化物构成的致密层。如此在合金表面上形成的致密层阻碍了贮氢合金的耗氧反应。因此，在使用那些能够形成上述致密层的贮氢合金作为电极活性物质时，不能获得十分满意的电池内压特性。

5 此处，在第 II 发明系列中，采用了在酸处理过程中加入碱性溶液以便使得用于浸渍贮氢合金的酸性溶液的 pH 值迅速上升的方法，这样就解决了上述那样的问题。也就是说，在酸性溶液的 pH 值迅速上升的情况下，原来溶解在酸性溶液中的稀土元素类等的金属由于在酸处理过程中投入的碱（氢氧化物离子）而强制地并且急速地反应，从而转变成氢氧化物而从酸性溶  
10 液中析出并堆积在合金表面上。如此急速析出的氢氧化物的堆积层呈一种多孔质的性质，它不仅不阻碍耗氧反应，而且还对耗氧反应起一种催化作用。

因此，在把利用第 II 发明系列的合金活化处理法处理过的贮氢合金作为负极活性物质使用的情况下，可以获得一种低温放电特性和高倍率放电  
15 特性、循环特性皆优异，而且不会导致电池内压上升的贮氢合金电极。

在具有如此作用效果的第 II 发明系列的合金活化处理法中，使用一种初期 pH 值在 0.5~3.0 范围内的酸性溶液作为上述酸性溶液，当用于浸渍贮氢合金的酸性溶液的 pH 值达到 5 之前投入碱性溶液，更优选是当用于浸渍贮氢合金的酸性溶液的 pH 值处于 4 以上和不足 5 的阶段投入碱性溶液。要  
20 获得一种初期 pH 值不足 0.5 的酸性溶液是困难的，另一方面，如果是一种初期 pH 值超过 3.0 的酸性溶液，则不能充分地除去合金表面上的氧化膜、氢氧化物膜等，不能得到充分的酸处理效果。另外，在酸性溶液的 pH 值超过 5 的阶段投入碱性溶液的情况下，不能充分防止形成致密的氢氧化物层，另一方面，如果在 pH 不到 4 的阶段投入碱，则对贮氢合金的酸处理不够充  
25 分。

另外，在第二发明系列的合金活化处理法中，可以使酸性溶液和/或碱性溶液中含有金属离子（第 IIA 发明和第 IIB 发明）。如果在酸性溶液中除了由合金溶解出的金属以外还溶解有其他金属离子，那么这种金属离子就会在酸性溶液 pH 值上升的过程中析出并沉积在合金表面上。因此可以获得  
30 一种凹凸更多的富含金属形状的合金，使用这种贮氢合金制得的贮氢合金

电极便成为一种电化学特性（耗氧特性、高倍率放电特性等）优异的电极。作为上述的金属离子，例如可以举出：镍、钴、铝、铜、铋等的离子，其中优选是从镍离子、钴离子、铝离子中选择至少一种使用。

另外，之所以说镍、钴、铝特别优选，这是考虑到这些金属的导电性  
5 优异，而且对合金表面上的耗氧反应起催化作用的缘故。另外还考虑到，由于镍、钴、铝是通常合金成分的一部分，因此几乎不会对电池反应产生不良影响。

上述的金属离子可以存在于酸性溶液或碱性溶液的任一种溶液中，或者也可以存在于酸性溶液和碱性溶液这两种溶液中，但是，当存在于酸性  
10 溶液和碱性溶液的任一种溶液中的情况下，从高倍率放电特性方面考虑，优选是溶解于酸性溶液，而为了能更进一步提高其高倍率放电特性，则优选是存在于酸性溶液和碱性溶液这两种溶液中。

作为用于使酸性溶液和/或碱性溶液含有金属离子的方法，可以将金属元素直接溶解于酸性溶液等溶液中，但通常是使用金属化合物。具体地说，  
15 例如在酸性溶液的情况下使用金属盐，而在碱性溶液的情况下使用金属氢氧化物。

溶解在酸性溶液等中的金属离子的浓度没有特别限定，但通常对于酸性溶液等来说，可以使用 1 重量%~5 重量%（金属盐重量）的浓度。当  
20 不足 1 重量%时，难以获得足够的效果，另一方面，由于与溶解度有关，因此在 5 重量%以上就不容易溶解。

另外，优选是通过加热酸性溶液等进行溶解来达到高浓度。关于这一点将在下面描述。

可是，在第 II 发明系列的合金活化处理工序中，采用强酸处理来使合金的表面形成适合于电化学反应的状态，为了使这种状态直到合金处理结  
25 束仍保持不劣化，在 pH 处理过程中添加碱。因此，在添加碱性溶液之后的酸性溶液 pH 值的大小对贮氢合金的电化学特性有很大的影响。因此，为了通过添加碱来获得足够的效果，可以按下述方法进行。

也就是说，在酸性溶液和碱性溶液双方均不含有金属离子的情况下，通过添加碱性溶液来使酸性溶液的 pH 值优选达到 7~12。在该 pH 范围内，  
30 初期充电内压和高倍率放电特性二者皆可以提高。

另一方面，在酸性溶液和/或碱性溶液中含有金属离子的情况下，通过添加碱性溶液来使酸性溶液的 pH 值优选达到 pH12 以上。如果在酸性溶液中除了来自合金的金属以外还溶解有其他金属，则在此条件下通过添加碱性溶液来使酸性溶液的 pH 值一下子提高到 pH12 以上，在此情况下不仅在提高其高倍率放电特性方面的效果大，而且也不会降低在初期充电时的内压特性 P。关于这方面的详细情况将通过下述的实施例来说明。

另外，在第 II 发明系列的合金活化处理工序中，在添加碱性溶液之后的处理液温度优选在 65℃ 以上。当处理液的温度在 65℃ 以上时，溶解入处理液中的稀土类元素等的金属与添加的碱（氢氧化物离子）之间的反应速度加快，从而能在合金表面上形成更合适的多孔质氢氧化物的层。

另外，在第 II 发明系列的合金活化处理工序中，可以使用加热至 65℃ 以上的含有金属的酸性溶液和/或碱性溶液。如果是加热至 65℃ 以上的酸性溶液等，则可以溶解更多的金属离子，从而可以增强合金表面的改质效果。特别是在碱性溶液中含有金属离子的情况下，由于镍和钴等金属在碱性溶液中的溶解度小，因此加热较为有效。而且，如果是预先加热的溶液，则与添加碱性溶液的同时，酸性溶液（处理液）中的金属（稀土类元素等的金属和溶解在酸性溶液中的金属）与碱（和溶解在碱性溶液中的金属）迅速地进行反应。因此可以形成一种电化学活性优异的多孔质富金属层。

另外，在用酸性溶液浸渍·洗涤贮氢合金的情况下，由于化学反应等原因会使酸性溶液的温度上升至 30~35℃ 左右，但是，为了使温度升高到 65℃ 以上，通常必须从外部加热。另外，在通常的大气压下无法将酸性溶液的温度升高至 100℃ 以上，而且也没有这个必要，因此一般是将其加热至 65℃ 以上至低于 100℃ 的温度。如果在此情况下将酸性溶液加热至沸腾，则会引起溶液的蒸发等，因此不好。

在第 II 发明系列中，作为所说的酸性溶液的酸成分，例如可以使用盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸等，而作为碱性溶液的碱成分，可以使用氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钠等。

另外，第 II 发明系列的酸处理法可以适用于各种碱性二次电池用的贮氢合金，例如可以适用于稀土类系、钛系、锆系、镁系等的贮氢合金。

(3) 第 III 发明系列

第 III 发明系列的发明之一是一种贮氢合金电极，它以一种由混合稀土金属构成的 A 成分和含有镍和钴中至少一种的 B 成分所组成的  $AB_x$  型贮氢合金作为电极活性物质，其特征在于，

5 上述的贮氢合金被用酸性溶液进行过表面处理，它由从合金的最表面至  $80\text{\AA}$  深处的表层部和处于上述表层部内侧的本体部形成，在上层表层部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $3.1 \leq x \leq 6.5$ ，而在上述本体部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $4.4 \leq x \leq 5.4$ ，而且在上述表层部中的原子比  $x$  与上述本体部中的原子比  $x$  互不相同。下面将该发明称为第 IIIA 发明。

10 在该方法中，如图 2 所示，所说的贮氢合金具有由本体部和覆盖该本体部的厚度为  $80\text{\AA}$  的表层部形成的二层结构。而且，这种二层结构是通过使用酸性溶液对作为负极活性物质的贮氢合金进行表面处理而形成的，具体地说，本体部的 A 成分与 B 成分的组成比  $B/A$ （该组成比  $B/A$  与原子比  $x$  的定义相同）为  $4.4 \leq (B/A) \leq 5.4$ ，与此对照，表层部的上述组成比由于酸处理而发生变化，成为  $3.1 \leq (B/A) \leq 6.5$ ，而且本体部与表层部的组成比在上述范围内相互不同。

15 经酸处理以具有这种结构的贮氢合金，其合金表面的性质已被改质，成为一种电化学活度高的状态。因此，使用由具有这种结构的贮氢合金制成的贮氢合金电极来构成碱性二次电池时，在充放电初期的电池容量变大，而电池内压的上升值变小。

20 另外，关于贮氢合金的表面性质是否通过酸处理适宜地改质，能以是否具有上述那种二层结构来掌握，但是，如果采用上述构成以外的方法，即便能使贮氢合金成为二层结构也没有特别的意义，而且不能获得具有足够电化学活度的贮氢合金。

25 可是，之所以将本体部的原子比  $x$  规定为  $4.4 \leq x \leq 5.4$ ，这是因为，如果是具有这种原子比的贮氢合金，则通过酸处理就能使其成为一种初期放电特性和初期内压特性均优异的贮氢合金。另外，之所以对具有这种元素组成的贮氢合金施加酸处理以使其表层部的原子比  $x$  变成  $3.1 \leq x \leq 6.5$  的范围，这是因为，一旦将贮氢合金的表层改质到该范围内，就不会对贮氢合金的各种物理性质带来不利的影响，而且能使贮氢合金的表面改质成能够  
30 高效地吸贮氢的性质，也就是电化学活度高的状态。另外，在上述方法中，

通过酸处理来改变合金组成的理由是，从合金的最表面至  $80\text{\AA}$  的深度是极薄的表层部分，而只需对从最表面至  $80\text{\AA}$  深度的极薄表层部分的性质进行改质，即能获得充分的效果，另一方面，如果酸处理超过  $80\text{\AA}$  的厚度，则到达合金主体的距离变长，因此使其贮氢能力降低。

5       另外，即使通过酸处理使得从合金的最表面至  $80\text{\AA}$  深度的极薄表层部的组成发生了变化，但由于表层部在合金总体中所占的重量很小，因此合金总体的组成比（原子比  $x$ ）几乎没有变化。例如，对于一种直径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金来说，上述表层部的厚度只不过相当于本体厚度的约  $1/1000$ 。也就是说，只要对一种原子比  $x$  为  $4.4 \leq x \leq 5.4$  的  $\text{AB}_x$  型贮氢合金施加酸处理，使其表层部的原子比  $x$  变成  $3.1 \leq x \leq 6.5$ ，就能获得一种在实际上其本体部的原子比  $x$  为  $4.4 \leq x \leq 5.4$ ，其表层部的原子比  $x$  为  $3.1 \leq x \leq 6.5$ ，而且本体部与表层部的原子比  $x$  不同的，在第 IIIA 发明中所说的贮氢合金（活化的贮氢合金）。

15       在上述的第 IIIA 发明中，作为在  $\text{AB}_x$  型的混合稀土金属系的贮氢合金中所含有的 B 元素，除了镍或钴之外，同时还可以含有一般在混合稀土金属系贮氢合金中含有的公知元素。具体地说，例如可以含有铝、锰、硼、钒、钨、钼等元素。

20       在上述第 IIIA 发明中的贮氢合金电极可以通过贮氢合金电极的制造方法来制造，该方法具有两个处理步骤，其中，第一处理步骤是将一种由混合稀土金属构成的 A 成分和含有镍和钴中至少一种的 B 成分所组成的  $\text{AB}_x$  型贮氢合金置于一种初期 pH 值在  $0.7 \sim 1.8$  范围内的酸性溶液中处理，第二处理步骤是在由于第一处理步骤的表面处理而导致上述酸性溶液的 pH 值上升至  $2 \sim 6$  的范围内时，向该酸性溶液中添加相对于该酸性溶液  $5\text{-}25$  重量% 的 pH 值在  $14$  以上的碱性溶液。

25       只要按照该制造方法，就能在第一处理步骤中充分地除去在贮氢合金表面上的氧化物等覆盖膜。而且，在酸性溶液的 pH 值上升至  $2 \sim 6$  的范围内时添加碱性溶液的第二处理步骤中可以适度地控制贮氢合金成分的溶出，因此可以将贮氢合金的表层状态改质成为与合金内部状态同样地高活度的状态。因此，使用通过这种酸处理法制得的贮氢合金来制造贮氢合金  
30 电极时，不会导致贮氢合金表面的导电性降低，而且可以提高合金的活性，

因此，将这种电极作为镍-氢二次电池等的碱性二次电池的负极使用时，从一开始就能使负极高效地贮氢。其结果，可以制得一种在充放电循环初期的电池容量大，而且电池内压的上升少的二次电池。

5 此处，在上述方法中，之所以将贮氢合金置于一种初期 pH 值在 0.7 - 1.8 范围内的酸性溶液中进行处理，其理由是，如果酸性溶液的初期 pH 值低于 0.7，则贮氢合金的溶解过快，造成溶解不均匀，结果导致贮氢合金的电化学特性降低。另一方面，如果酸性溶液的初期 pH 值高于 1.8，则不能充分地除去贮氢合金表面上的氧化物等覆盖膜。

10 另外，作为上述方法中的碱添加量，优选是相对于上述的酸性溶液添加 2 ~ 25% pH 在 14 以上的碱性溶液。如果碱的添加量过少，则不能很好地控制贮氢合金成分的溶解，另一方面，如果添加量过多，则会在贮氢合金的表面上生成较多的氢氧化物，从而导致贮氢合金表面的导电性降低。

15 另外，在上述的酸性溶液中，优选含有镍化合物和钴化合物中的至少一种。将贮氢合金置于一种含有镍化合物和钴化合物中至少一种的酸性溶液中处理，就能除去贮氢合金表面上的氧化物等覆盖膜，并且能够抑制镍或钴在贮氢合金表面上溶解，而且，当该酸性溶液的 pH 值上升时，能使上述镍或钴析出在贮氢合金的表面上，因此能将贮氢合金的表面改质成为活度高的富含镍或钴的性质。

20 第 III 发明系列的另一个发明具有如下特征。也就是说，一种贮氢合金电极，它以一种由含有锆和钛中至少一种的 A 成分和至少含有镍的 B 成分组成的  $AB_x$  型拉夫斯相系的贮氢合金作为电极活性物质，其特征在于，

25 上述的贮氢合金被用酸性溶液进行过表面处理，使其形成由合金的最表面至  $80\text{\AA}$  深处的表层部和处于上述表层部内侧的本体部，在上述表层部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $1.5 \leq x \leq 3.5$ ，而在上述本体部中的 A 成分与 B 成分的原子比  $x$  为  $1.8 \leq x \leq 2.2$ ，而且在上述表层部中的原子比  $x$  与上述本体部中的原子比  $x$  互不相同。以下将该发明称为第 IIIB 发明。

30 在该第 IIIB 发明中，也是将  $AB_x$  型的拉夫斯相系的贮氢合金置于酸性溶液中处理，使其从最表面至  $80\text{\AA}$  深处的区域中的上述 A 成分与 B 成分的原子比  $x$ （与组成比（B/A）的定义相同）在 1.5 ~ 3.5 的范围内，而本体部的原子比为  $1.8 \leq x \leq 2.2$ ，这样就能与上述混合稀土金属系的贮氢合金电极

的情况一样，使其成为一种活度优异的贮氢合金，当将这样的贮氢合金作为镍-氢二次电池等的碱性二次电池的负极使用时，可以使其从初期充放电开始在该贮氢合金内的吸贮氢效率优异，因此可以获得一种初期的电池容量增大，而且电池内压的上升少的二次电池。

- 5 在该第 IIIB 发明中，作为在  $AB_x$  型拉夫斯相系的贮氢合金中含有的上述 B 元素，除了镍之外，还可以含有一般在拉夫斯相系的贮氢合金中所含有的公知元素。具体地说，例如可以含有钴、钒、锰、铜、铁等元素。
- 另外，在该第 IIIB 发明中，关于将本体部的原子比  $x$  规定在  $1.8 \leq x \leq 2.2$  范围内的理由、将表层部的原子比  $x$  规定在  $1.5 \leq x \leq 3.5$  范围内的理由以及将
- 10 表层部的厚度规定为  $80\text{\AA}$  的理由，与上述第 IIIA 发明的情况一样，在由含有锆和钛中至少一种的 A 成分和至少含有镍的 B 成分组成的  $AB_x$  型拉夫斯相系的贮氢合金中，如果是符合上述规定的贮氢合金，就能获得高的电化
- 学活性。

- 另外，只要对原子比在  $1.8 \leq x \leq 2.2$  范围内的  $AB_x$  型拉夫斯相系的贮
- 15 氢合金施加酸处理，使其表层部的原子比  $x$  成为  $1.5 \leq x \leq 3.5$ ，就能获得一种在实际上本体部的原子比  $x$  为  $1.8 \leq x \leq 2.2$ ，表层部的原子比  $x$  为  $1.5 \leq x \leq 3.5$ ，而且本体部与表层部的原子比  $x$  互不相同的，在第 IIIB 发明中所说的贮氢合金（活化的贮氢合金），这一点也与上述第 IIIA 发明的情况相同。
- 这种在第 IIIB 发明中所说的贮氢合金电极可以按下述方法制造。

- 20 也就是说，可以通过贮氢合金电极的制造方法来制造，该方法具有两个处理步骤，其中，上述第一处理步骤是将一种由混合稀土金属构成的 A 成分和含有镍和钴中至少一种的 B 成分所组成的  $AB_x$  型贮氢合金置于一种初期 pH 值在 0.7~1.8 范围内的酸性溶液中处理，第二处理步骤是在由于第一处理步骤的表面处理而导致上述酸性溶液的 pH 值上升至 2~6 的范围内
- 25 时，向该酸性溶液中添加相对于该酸性溶液 5-25 重量%的 pH 值在 14 以上的碱性溶液，以加速该酸性溶液的 pH 值上升。

在该制造方法中，关于使用初期的 pH 值为 0.7~1.8 的酸性溶液的理由以及在上述酸性溶液的 pH 值上升至 2~6 范围内时添加碱性溶液的理由，与上述混合稀土金属的贮氢合金电极的情况相同。

- 30 另外，在该制造方法中，作为上述的酸性溶液，也可使用含有镍化合

物和钴化合物中至少一种的含金属离子的酸性溶液，进而，作为在上述第二处理步骤中使用的碱性溶液，可以使用 pH 值在 14 以上的碱性水溶液。并且，这种碱性水溶液可以按照相当于上述酸性溶液的 5~25 重量%来添加，其理由也与上述混合稀土金属系贮氢合金电极的情况相同。

#### 5 (4) 第 IV 发明系列

第 IV 发明系列的发明是一种贮氢合金电极，该电极使用至少含有镍和钴的贮氢合金作为电极活性物质，其特征在于，

上述贮氢合金在其表面上具有一层由选自碱土类金属的氧化物或氢氧化物、铜的氧化物或氢氧化物、钴的氧化物或氢氧化物中至少一种的化合物形成的覆盖膜，上述覆盖膜的厚度为 15nm 以上至 50nm 以下。

按照这种构成，能够使得在贮氢合金表面上形成的上述覆盖膜具有用于保护合金表面的保护膜的功能，并且在电极的制造工序中能够抑制在贮氢合金表层中的镍或钴等的活性部位被空气等氧化。而且，在贮氢合金表面上形成的这种覆盖膜在电池构成之后具有可以容易被碱性电解液溶解和除去的性质。

因此，使用这种其表层活性部位被这样的覆盖膜保护着的贮氢合金来构成碱性二次电池，可以在构成电池之后使该覆盖膜溶解于碱性电解液中，结果使得在贮氢合金的表面上出现镍或钴的活性部位，这样的贮氢合金从充放电的初期起就具有优异的贮氢效率，因此在电池组装之后，从初期阶段起就能发挥十分高的电化学活性。

特别是在上述的覆盖膜由铜的氧化物或氢氧化物或者钴的氧化物或氢氧化物形成的情况下，合金表面的导电性更优异，电池内压特性、初期充放电特性、低温放电特性皆得到提高，而且，作为在大放电电流下放电特性的高倍率放电特性显著地提高。

另外，所谓上述的碱土类金属是指选自钙、锶、钡、镭、铍和镁中的任一种元素。

可是，如果贮氢合金表面的覆盖膜过薄，则不能充分地抑制在贮氢合金表面上的镍或钴被空气氧化等，另一方面，如果覆盖膜过厚，则该覆盖膜不能顺利地由电池中的碱性电解液溶解而残留下来，因此导致其初期的活度降低。

因此，在贮氢合金表面上形成的覆盖膜需要有适当的厚度，当该覆盖膜由碱土金属的氧化物或氢氧化物或者铜的氧化物或氢氧化物构成的情况下，该覆盖膜的厚度优选为 15 ~ 50 nm，更优选的情况是，当上述覆盖膜为碱土类金属氧化物或氢氧化物时，覆盖膜的厚度为 20 ~ 45 nm，当上述覆盖膜为铜的氧化物或氢氧化物时，覆盖膜的厚度为 20 ~ 42 nm。另外，在上述覆盖膜由钴的氧化物或氢氧化物构成的情况下，覆盖膜的厚度优选为 5 ~ 50 nm，更优选为 7 ~ 48 nm。

上述第 IV 发明系列中所说的贮氢合金电极可按下述制造方法来制造。

也就是说，可以通过贮氢合金电极的制造方法来制造，该方法具有表面处理工序，所说工序是通过将至少含有镍和钴的贮氢合金浸渍于一种溶解有选自碱土类金属盐、铜盐、钴盐中一种以上化合物的含有金属离子的酸性溶液中来对其进行表面处理。

按照这种方法，可以将那些能导致贮氢合金的活度降低的合金表面氧化物或氢氧化物通过在酸性溶液中的溶解作用来除去。随着这种溶解的进行，酸性溶液的 pH 值逐渐上升，当 pH 值上升至预定的区域时，原来溶解在酸性溶液中的碱土类金属等的金属从溶液中析出并沉积在合金表面上，从而形成覆盖膜。

此处，关于溶解在酸性溶液中的金属盐的量，在碱土类金属盐或铜盐的情况下，其添加量相当于酸性溶液的 1 ~ 5 重量%的范围。另一方面，当溶解在酸性溶液中的金属盐是钴盐并且该钴盐是氢氧化钴的情况下，其添加量优选相当于酸性溶液的 0.3 ~ 1.0 重量%的范围。如果按照该添加量，则可以在贮氢合金的表面上形成适当厚度的覆盖膜。

另外，通过如何设定上述酸性溶液的初期 pH 值范围，可以调节上述覆盖膜的性质。因此，必须正确地设定初期 pH 值，如果酸性溶液的初期 pH 值过低，则组成合金的稀土类元素等就大量地溶解到溶液中，从而使酸性溶液中的金属离子（来自合金的金属离子）浓度增高。其结果，当 pH 值达到某一阶段时，这些金属就大量地析出并在贮氢合金的表面上形成牢固的覆盖膜。而且，稀土类元素等的氢氧化物也难以溶解于碱性电解液中，在使用这样的贮氢合金的情况下，初期的电化学活度变差，因此不好。另一方面，如果初期 pH 值过高，则不能获得充分的酸处理效果，而且在贮氢合金表面上形成的覆盖膜过于薄弱。因此不能充分地抑制在贮氢合金表面上的镍或钴被氧化，所以不好。

另外, 优选的初期 pH 值范围应根据溶解的金属盐的种类而异。因此, 优选是根据溶解的金属盐的种类来改变初期 pH 值。具体地说, 在碱土类金属盐或铜盐的情况下, 酸性溶液的初期 pH 值优选在 0.7~2.0 的范围内。另外, 在氢氧化钴的情况下, 酸性溶液的初期 pH 值优选在 0.5~1.5 的范围内。

5 作为在制造上述贮氢合金电极时使用的贮氢合金, 除了镍和钴之外, 还可以含有铝。对于含有铝的贮氢合金来说, 在用上述酸性溶液进行表面处理, 组成合金的铝就溶解入酸性溶液中, 从而增加了贮氢合金的表面积, 而且在贮氢合金的表面上, 活性的镍和钴大量地暴露出来。另外, 这种铝和钴形成了化合物, 从而能够抑制镍或钴的活性部位被空气等氧化。其结果,

10 可以更进一步地提高贮氢合金电极在充放电循环初期的活度。

#### 附图说明

图 1 是曲线图, 它示出了在用酸性溶液处理贮氢合金时, 酸性溶液(处理液)的 pH 值上升的图形。

图 2 是表示适用于本发明系列的贮氢合金的二层结构的模式图。

15 图 3 是曲线图, 它示出了在第 II 发明系列中, 碱性溶液投入时的处理液 pH 值与电池的初期充电内压  $p$  及高倍率放电特性值的关系。

图 4 是曲线图, 它示出了在第 II 发明系列中, 碱性溶液投入后的处理液 pH 值与电池的初期充电内压  $p$  及高倍率放电特性值的关系。

20 图 5 是曲线图, 它示出了在第 II 发明系列中, 在处理液中含有金属离子的合金活化处理法的有效性。

图 6 是曲线图, 它示出了在第 II 发明系列中, 在处理液中所含的金属离子的种类与高倍率放电特性的关系。

图 7 是曲线图, 它示出了在第 II 发明系列中, 在投入含有金属离子的碱性溶液之后的处理液 pH 值与高倍率放电特性的关系。

25 图 8 示出了第 I~第 IV 发明系列的实施例中所使用的镍-氢二次电池的结构。

#### 具体实施方式

下面根据实施例顺次地说明上述一系列发明的具体内容。

##### (1) 第 I 发明系列中的实施例

30 下面通过对按照第 I 发明系列中所说的合金活化处理法制备的贮氢合金电极与按照现有技术方法制备的贮氢合金二者的电化学特性进行比较研究来说明第 I 发明系列的内容及其优越性。

### 贮氢合金粉末的制备

以市售的混合稀土金属 (Mm ; La、Ce、Nd、Pr 等的稀土类元素的混合物)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铝 (Al)、锰 (Mn) 作为原料, 将它们各自按元素比为 1:3.4:0.8:0.2:0.6 的比例混合, 使用高频熔  
5 化炉将其制成一种组成式为  $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$  的贮氢合金锭。对该贮氢合金锭进行  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot 10$  小时的退火处理。

然后将上述贮氢合金锭 1 Kg 用水 1 升进行球磨粉碎, 从而将上述贮氢合金锭制成一种平均粒径为  $50\text{ }\mu\text{m}$  的贮氢合金。将该贮氢合金称为合金 M1。

### 10 酸处理

准备一批初期 pH 值分别为 0.5、1、2、3、4 的五种盐酸水溶液, 分别向各种溶液中溶解入 1 重量% 的氢氧化镍, 从而制得溶解有镍离子的含金属离子的酸性溶液。另外, 准备四份初期 pH 值为 1 的盐酸水溶液, 向这些溶液中分别溶解入 1 重量% 的选自氢氧化钴、氢氧化铜、氢  
15 氧化铋中的任一种氢氧化物, 从而制得溶解有不同金属离子的四种含金属离子的酸性溶液。另外, 向一份初期 pH1 的盐酸水溶液中溶解入各 1 重量% 的氢氧化镍和氢氧化铝, 从而制得含有相应金属离子的酸性溶液。

在表 1 - 1 中综合示出了按上述方法制得的各种酸性溶液的内容。  
20 应予说明, 所谓初期 pH 值是指在浸渍贮氢合金之前的酸性溶液的 pH 值 (也是浸渍合金开始时的 pH 值)。

然后使用上述各种酸性溶液对上述合金 M1 进行表面处理。表面处理按照下述方法进行, 也就是向合金 M1 中加入与其相等重量的酸性溶液, 然后在搅拌混合机中搅拌, 直到酸性溶液的 pH 值达到 7 为止。然  
25 后, 将这些用含有金属离子的酸性溶液进行过表面处理的贮氢合金用蒸馏水洗涤并干燥, 成为第 I 发明系列中所说的贮氢合金 No.1 ~ 9 (参照表 1 - 1)。

另外, 准备一种使用不含金属离子并且初期 pH 值为 1 的盐酸溶液进行过表面处理的贮氢合金 (No.11) 和一种完全不进行酸处理的贮氢  
30 合金 (No.12), 将它们作为比较例。另外, 作为用于验证金属离子作用效果的比较例, 取代完全不用含有金属离子的酸性溶液进行表面处理的做法, 而是使用电镀法对上述合金 M1 进行 3 重量% 的镀镍处理, 获

得合金 M2 (No.10)。

另外，为了方便起见，在以后的说明中，把完全没有进行酸处理的贮氢合金 No.10、12 也包含在“处理完的合金”的范围内。另外，在下文中有时把用于浸渍贮氢合金的酸性溶液特别称为“处理液”。

#### 5 处理合金的电池化学特性试验

以上述各种处理完的合金作为负极活性物质，按以下方法制备试验电池和镍·氢二次电池，并测定各种处理完的合金的电化学特性（高倍率放电特性值和循环特性值）。然后根据这些测定结果来说明不同的酸性溶液制备条件与电化学特性的关系。

#### 10 <高倍率放电特性的测定方法>

按照下述方法制备用于测定高倍率放电特性的试验电池。

向各种合金粉末 1 g 中加入作为导电剂的羰基镍 1.2 g、作为胶粘剂的聚四氟乙烯粉末 0.2 g，将其一起混炼，从而制得一种合金膏料。将此合金膏料用镍网包裹，通过压力加工而制得一种贮氢合金电极（负极）。将该贮氢合金电极与一个容量比该电极大得多的公知烧结式镍电极（正极）一起配置在容器内，向其中加入过剩量的氢氧化钾作为电解液，然后，将该容器密封，从而制成一个试验电池。

使用该试验电池，按照每 1 g 贮氢合金通入 50 mA 电流（50 mA/g - 合金）充电 8 小时，间歇 1 小时之后，按照 200 mA/g - 合金的电流值放电至放电终止电压为 1.0 V 为止，然后测定这时的放电容量（CH）。然后，停止放电 1 小时以使试验电池恢复其电压，进而再按 50 mA/g - 合金的电流值放电至放电终止电压变成 1.0 V 为止，再次测定这时的放电容量（CL）。利用 CH 和 CL 并根据公式 1 算出各个处理完全的电化学活度（%），将该数值作为高倍率放电特性值。

25

$$\text{高倍率放电特性值 (活度 \%)} = 100 \times \text{CH}/(\text{CH}+\text{CL}) \quad \dots \text{公式 I}$$

#### <循环特性的测定方法>

使用镍·氢二次电池来测定循环特性。镍·氢二次电池按下述方法制备。向合金粉末中加入 5 重量% 作为胶粘剂的聚四氟乙烯粉末，将其一起混炼，从而制得一种合金膏料。将此膏料涂敷在一块由冲孔金属制成的集电体的两面，通过压力加工而制得一种贮氢合金电极。然后将此

电极（负极）与一个容量比该电极小的公知烧结式镍电极（正极）用一块隔膜隔开并一起卷成一个螺旋型电极体。将该螺旋型电极体插入一个封装罐中，再向该封装罐中注入 30 重量%的氢氧化钾水溶液，然后将该封装罐密封。这样就制成了一个理论容量为 1000 mAh 的圆筒形镍·氢  
5 二次电池。该镍·氢二次电池的结构示于图 8 中。

在图 8 中，1 是镍正极，2 是贮氢合金负极，3 是隔膜，1~3 以卷成螺旋管状的状态收容在电池罐 4 内，然后向该电池 4 内注入由 30 重量%氢氧化钾水溶液构成的碱性电解液。

其中，上述正极 1 通过正极导线 5 连接到正极盖 6 上，另一方面，  
10 负极 2 通过负极导线 7 连接到电池罐 4 上。另外，电池罐 4 与正极盖 6 通过绝缘衬垫 8 而实现电绝缘。正极盖 6 与正极外端子 9 之间设置一个螺旋弹簧 10，当电池的内压异常升高时，该螺旋弹簧 10 被压缩，从而允许电池内部的气体排放入大气中。

对这种结构的镍·氢二次电池首先以 100 mA 充电 16 小时，间歇 1  
15 小时后，按 200 mA 放电至放电终止电压变成 1.0 V 为止，再间歇 1 小时，以这几个步骤作为一个循环，在室温下反复进行三个循环以进行活化处理。然后对该活化处理后的二次电池按 1500 mA 充电 48 分钟，间歇 1 小时后，按 1500 mA 放电至放电终止电压变成 1.0 V 为止，再间歇 1 小时，以这几个步骤为一个循环，反复地重复该循环。然后，当放电  
20 容量达到 500 mAh 以下时，测定已进行的循环次数，将该循环次数作为循环特性值（电池寿命值），据此评价各合金的循环特性。

把对各种贮氢合金测得的结果连同合金处理条件一起示于表 1-1 中。

另外，在用含有金属离子的酸性溶液处理贮氢合金的情况下（以  
25 No.9 作例子），溶液 pH 值的变化模式地示于图 1 中。

表 1-1

处理合金或 试验电池的 序号 No.	贮氢合金的处理条件			电池特性	
	使用的合金	酸性溶液(盐酸水溶液)		高倍率放电特性 (%)	循环特性 (循环寿命)
		初期 pH	金属离子的种类		
1	M1	0.5	镍	85	1400
2	"	1	镍	85	1400
3	"	2	镍	83	1300
4	"	3	镍	82	1200
5	"	4	镍	65	1000
6	"	1	钴	85	1400
7	"	1	铜	78	1200
8	"	1	铋	78	1200
9	"	1	镍、铝	89	1500
10	M2	不处理		60	1000
11	M1	1	无添加	72	1100
12	M1	不处理		60	917

\*金属离子浓度：按金属盐为 1 重量% 的酸性溶液。

\*\*M2：对 M1 镀镍后获得的样品。

5 从表 1-1 可以看出如下事实。在第 I 发明系列中使用含有金属离子的酸性溶液进行表面处理的 No.1 ~ 9 与任何比较例 No.10 ~ 11 相比，其高倍率放电特性和循环特性皆较优。但是，通过 No.1 ~ 5 的相互比较可以看出，酸性溶液的初期 pH 值为 4 的 No.5，其高倍率放电特性和循环特性皆比 No.1 ~ 4 差得多。据此可以判断，酸性溶液的初期 pH 值  
10 必须在 3 以下。

另外，把初期 pH 值相同，只是金属离子的种类不同的 No.2、No.6 ~ 9 的各个结果进行比较时可以看出，与使用含有铜离子或铋离子的酸性溶液的情况相比，以使用含有镍离子或钴离子的酸性溶液时可以获得较好的电池特性。另外，在同时含有镍离子和铝离子的 No.9 的情况下获  
15 得了更良好的结果。由此看出，作为在酸性溶液中含有的金属离子，优选使用镍离子和钴离子。另外，更优选是将铝离子与其他金属离子同时

并用。

下面更详细地解释以上的结果。

5 把完全不用酸性溶液进行表面处理的 No.12 与使用不含金属离子的酸性溶液进行表面处理的 No.11 进行比较, 以及把 No.11 与酸性溶液中含有金属离子的 No.2、No.6~9 进行比较, 可以看出, 当使用酸性溶液对贮氢合金进行表面处理时, 可以提高其电化学特性, 而当该酸性溶液中溶解有金属时, 可以更显著地提高其电化学特性。另一方面, 将 No.12 与电镀镍的 No.10 进行比较时可以看出, 即使以电镀法在合金表面上形成了金属层, 其电池特性也几乎没有提高。

10 如图 1 所示, 在使用强酸 (初期 pH 0.5) 洗涤贮氢合金的情况下, 随着表面处理的进行, 酸性溶液 (处理液) 的 pH 值逐渐上升, 下面根据该情况来考察上述表 1-1 的结果。

15 在用酸性溶液对合金进行表面处理的情况下, 当酸性溶液的 pH 处于 0.5~4 的范围内时, 合金成分 (稀土类元素、镍、钴等或它们的氧化物、氢氧化物) 与酸性溶液中的氢离子反应并溶解入酸性溶液中。这时, 合金中各成分的溶解度或溶解速度是不一样的。因此, 通过这种溶解作用而在合金表面上形成了凹凸部, 从而增加了合金的比表面积, 另外由于金属氧化物等的溶解而导致在合金表面上出现了镍或钴的析层。

20 另一方面, 随着合金成分与氢离子反应的进行, 酸性溶液的 pH 逐渐上升, 一旦上升至 pH4~6 的区域, 金属的溶解度就变小。因此, 原来溶解在酸性溶液中的镍离子或钴离子等就再度析出并主要沉积在合金的凹凸部分 (金属析层部分)。由于这种析出·沉积作用, 增加了合金表面金属析层的厚度。其结果导致了贮氢合金的高倍率放电特性和循环特性的提高。其原因是, 凹凸越多, 合金的比表面积越大, 从而使电化学反应面积增加, 因此使氧化吸收性能 (与循环特性有关) 和高倍率放电特性皆变得优异。另外, 合金表面的金属析层 (镍层、钴层) 对气体吸收反应和放电反应具有较强的催化性能, 因此进一步提高了电极特性。

30 此处, 在第 I 发明系列中所说的含有金属离子的酸性溶液由于含有钴或镍等的金属离子, 因此, 与使用不含金属离子的酸性溶液进行表面处理的情况相比, 在 pH4~6 区域的金属析出量较多。因此, 合金表面

的凹凸变大，而且金属析层（催化剂层）的厚度变得更厚，其结果更显著地提高了高倍率放电特性和循环特性。

上述的结论可以通过对直接在合金表面电镀金属的 No.10 和 No.12 的比较结果来证实。也就是说，在使用电镀法的情况下也能在合金表面形成金属层，但是在使用电镀法时，金属均匀地附着在合金表面上，因此金属表面的凹凸缩小。因此可以认为，即使在贮氢合金的表面上形成了富镍层，也不能获得高倍率放电特性和循环特性提高的效果。

另外，使用同时含有镍离子和铝离子的酸性溶液进行表面处理的合金 No.9 之所以获得最好的结果，可以认为其理由如下。铝离子在 pH4 ~ 6 的区域具有 pH 缓冲作用，因此使得酸性溶液的 pH 在 4 ~ 6 范围内停留的时间延长，从而起到一种使金属更多地从酸性溶液中析出的作用。其结果，增加了合金表面上金属析层的厚度，从而提高了贮氢合金的电化学活性。

由上述事实可以证实，按照第 I 本发明系列中所说的，具有合金活化处理工序的贮氢合金电极的制造方法，在伴随着氢离子与合金成分反应的进行所引起的酸性溶液的 pH 上升过程中，预先溶解在酸性溶液中的金属析出并沉积在贮氢合金的表面上，因此可以将合金表面改质成一种适合于进行电化学反应的性质，从而可以获得一种高倍率放电特性和循环特性皆优异的贮氢合金电极。

## 20 (2) 第 II 发明系列中的实施例

第 II 发明系列的特征在于，在酸处理过程中向酸性溶液中加入碱性溶液。以下通过对添加碱的酸处理法和不添加碱的酸处理法进行比较来说明具有上述特征的第 II 发明系列的具体发明内容。

### [实施例 II 之 1]

25 实施例 II 之 1 是一个使用不含有金属离子的酸性溶液时的例子。

#### 贮氢合金粉末的制备

按照与上述第 I 发明系列相同的方法制备。也就是说，以市售的混合稀土金属（Mm；La、Ce、Nd、Pr 等的稀土类元素的混合物）、镍（Ni）、钴（Co）、铝（Al）、锰（Mn）作为原料，将它们各自按元素比为 1:3.4:0.8:0.2:0.6 的比例混合，使用高频熔化炉将其制成一种组成式为  $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$  的贮氢合金锭。对该贮氢合金锭进行 1000 °C · 10 小时的退火处理。然后向上述贮氢合金锭 1 Kg 加入 1 升水

进行球磨粉碎，从而制得一种平均粒径为 50  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末。

#### 酸处理

5 准备四种初期 pH 值分别为 0.5、1、2、3 的盐酸水溶液作为酸性溶液（不添加金属离子）。另外，准备一种 10 当量的氢氧化钾水溶液作为碱性溶液（不添加金属离子）。然后将上述贮氢合金粉末与上述盐酸水溶液按 1:1 的重量比投入搅拌混合机中，一边监测酸性溶液（处理液）的 pH 值，一边搅拌，当处理液的 pH 达到预定值时，向其中加入预定量的氢氧化钾水溶液。然后在继续搅拌，当处理液的 pH 值稳定时停止搅拌，取出贮氢合金。将该贮氢合金用蒸馏水洗涤，然后将其干燥，  
10 获得了处理完的合金 A1 ~ A12。应予说明，所有这些操作均在室温（约 25  $^{\circ}\text{C}$ ）下进行。

此处，所谓上述处理液的 pH 预定值分别是指在后面表 2-1 的“添加碱时的处理液 pH”一项中所示的 pH2、4、5、7；所谓上述预定量的氢氧化钾水溶液是指能够将处理液的 pH 值调节到表 2-1 的“添加碱后的处理液 pH”一项中所示的 pH6、7、10、12、15 所需的氢氧化钾水溶液的液体量。  
15

按这样的条件处理过的合金 A1 ~ A12 汇总于表 2-1 中。应予说明，虽然在该实施例中通过改变 10 当量氢氧化钾水溶液的添加量来调节处理液的 pH 值，但是，不改变碱性溶液的液体量而是使用碱强度不同的溶液来调节处理液的 pH 值也是可以的。  
20

另一方面，分别准备下面几种样品，即，作为不添加碱的比较例中所说的处理法，使用初期 pH1 的盐酸水溶液对上述贮氢合金粉末进行酸处理的样品（表 2-1 的 X2）；不进行酸处理而是使用 pH15 的氢氧化钾溶液（碱性溶液）进行表面处理的样品（表 2-1 的 X3）；以及作为对照样品，完全不进行酸处理的上述贮氢合金粉末（表 2-1 的 X1）。  
25

#### 处理合金的电池化学特性试验

以上述各种处理完的合金作为负极活性物质，按照以下方法制备试验电池和镍·氢二次电池，从对电池初期充电时的电池内压特性和高倍率放电特性等方面考察各种处理完合金的电化学特性。

#### 30 <初期充电时电池内压的测定>

使用镍-氢二次电池来考察对电池初期充电时的电池内压 p。

按照与上述第 I 发明系列同样的方法制造镍·氢二次电池。即，向

合金粉末中加入相对于合金重量为5重量%作为胶粘剂的聚四氟乙烯粉末，将其混炼，从而制得一种合金膏料。将此合金膏料涂敷在一种由冲孔金属制成的集电体的两面，然后采用加压法制得贮氢合金电极。进而，将该电极（负极）与一个容量比该电极小的公知烧结式镍电极（正  
5 极）用一块隔膜分隔开并一起卷成一种螺旋型电极体，将该电极体插入一个封装罐中。向该封装罐中注入30重量%的氢氧化钾水溶液，将该封装罐密封，从而制成一个理论容量为1000mAh的圆筒形镍·氢二次电池。

对该镍·氢二次电池按1000mA充电60分钟，测定这时的电池内  
10 压 $p$ 。把用该电池内压 $p$ 表示的在初期充电时的电池内压特性作为“内压 $p$ 特性”。应予说明，在下述第III~IV发明系列中，“初期内压 $T$ 特性”与上述“内压 $p$ 特性”之不同处在于测定条件不同。

#### <高倍率放电特性的测定>

与上述第I发明系列同样地制备试验电池，使用该试验电池进行高  
15 倍率放电特性的测定。

也就是说，向各种合金粉末1g中加入作为导电剂的羰基镍1.2g，作为胶粘剂的聚四氟乙烯粉末0.2g，将其一起混炼，从而制得合金膏料。将该合金膏料用镍网包裹，通过压力加工而制得一种贮氢合金电极（负极）。将该贮氢合金电极与一个容量比该电极大得多的公知烧结式  
20 镍电极（正极）一起配置在一个容器内，向其中加入过剩量的氢氧化钾作为电解液，将该容器密封，从而制成一个试验电池。

使用该试验电池，按照每1g贮氢合金通入50mA电流（50mA/g - 合金）充电8小时，间歇1小时之后，按照200mA/g - 合金的电流值放电至放电终止电压为1.0V为止，然后测定这时的放电容量  
25 （CH）。然后，停止放电1小时以使试验电池恢复其电压，进而再按50mA/g - 合金的电流值放电至放电终止电压变成1.0V为止，再次测定这时的放电容量（CL）。利用CH和CL并根据公式1算出各个处理完的合金的电化学活度（%），将该数值作为高倍率放电特性值。

30 高倍率放电特性值（活度%）=  $100 \times CH / (CH + CL)$  …公式I

将上述试验结果随同各个合金的处理条件一起示于表2-1中。另

外，将酸性溶液的初期 pH 值固定为 1（一定），按照碱添加时的 pH 变为 2、4 或 5，而且在碱添加后的酸性溶液 pH 值变为 7（一定）的条件加入碱性溶液，分别获得了活化处理样品 A5、A2 和 A6，把相应的碱添加时的处理液 pH 值与初期充电内压  $p$  和高倍率放电特性值之间的关系示于曲线化的图 3 中。另外，按照处理液的初期 pH 值固定为 1（一定），碱添加时的 pH 值固定为 4（一定），并且在碱添加后处理液的 pH 分别变为 pH6、pH7、pH10、pH12、pH15 的条件进行活化处理，获得样品 A7、A2、A8、A9、A10，把相应的碱添加后的处理液 pH 值与初期充电内压  $p$  和高倍率放电特性值之间的关系示于曲线化的图 4 中。

表 2-1

处理合金或 试验电池的 序号 No.	贮氢合金的处理条件			电池特性	
	酸性溶液的 初期 pH	碱添加时的 处理液 pH	碱添加后的 处理液 pH	初期充电内压 $p$ kg/cm <sup>2</sup>	高倍率放电 特性 %
A1	0.5	4	7	2.8	72
A2	1	4	7	2.8	72
A3	2	4	7	2.8	70
A4	3	4	7	2.8	67
A5	1	2	7	2.8	70
A6	1	5	7	3.2	72
A7	1	4	6	4.0	72
A8	1	4	10	2.2	72
A9	1	4	12	2.0	72
A10	1	4	15	4.0	70
A11	1	7	10	5.0	72
A12	1	7	15	4.5	72
X1	-	-	-	2.0	60
X2	1	-	-	5.3	72
X3	-	7	15	2.0	60

-：不使用等。

### 处理条件不同与电化学特性的关系①

通过表 2-1 的 X1 (完全不进行酸处理) 与 X2 (不添加碱的比较例中所说的酸处理法) 的比较可以看出, 对贮氢合金进行酸处理虽然可以提高高倍率放电特性, 但其内压  $p$  特性变差。另外, 从 X2 与 A1 ~ A12 (添加碱的酸处理法) 的结果可以看出, 在酸处理的过程中向处理液中添加碱, 可以改善内压  $p$  特性。

现在对上述关系进行更详细的说明。在 A1 ~ A4 中, 将碱性溶液添加时的 pH 值固定为 4 (一定), 将碱添加后的处理液 pH 值固定为 7, 并且将处理液 (酸性溶液) 的初期 pH 值分别定为 0.5、1、2、3, 在此情况下, 即使处理液的初期 pH 值分别按 0.5、1、2、3 变化, 其初期充电内压  $p$  任一个都是  $2.8 \text{ Kg/cm}^3$ , 完全没有变化。另一方面, 可以看出, 高倍率放电特性有随着处理液初期 pH 的增高而降低的倾向。另外, 将初期 pH 值固定为 1, 将碱添加时的 pH 值分别定为 2 (A5)、4 (A2)、5 (A6), 而且将碱添加后的处理液 pH 值固定为 7 (一定), 在 A5、A2、A6 的比较 (参照图 3) 中可以看出, 与碱添加时 pH 为 2 和 4 的情况相比, 以碱添加时 pH 为 5 的情况初期充电内压  $p$  较高。另外, 对于碱添加时 pH 值为 7 的 A11、A12 来说, 其初期充电内压  $p$  更高。

从这些结果可以看出, 优选是将酸性溶液的初期 pH 值定为 0.5 ~ 3, 并在处理液的 pH 值上升至 5 之前添加碱, 更优选是 pH 值上升至 4 以上和未到 5 的阶段添加碱。

另一方面, 将处理液的初期 pH 值固定为 1 (一定), 将碱添加时的处理液 pH 固定为 4 (一定), 而且将碱添加后的处理液 pH 值分别定为 pH6 (A7)、pH7 (A2)、pH10 (A8)、pH12 (A9)、pH15 (A10) 的 A2、A7 ~ 10 的结果示于图 4 中, 从图 4 可以看出, 即使在碱添加后的处理液 pH 值在 6 ~ 12 之间变化, 其高倍率放电特性也几乎不变, 另一方面, 当碱添加后的处理液 pH 在 6 以下或超过 12 时, 电池的充电初期内压  $p$  皆较高。根据这些结果可以判断, 优选是按处理液 pH 变成 7 ~ 12 的标准来添加碱性溶液。

另外, 通过将完全不进行酸处理等的 X1 与单独用碱性溶液处理的 X3 进行比较可以看出, 即使单独进行了碱处理, 其内压  $p$  特性和高倍率放电特性都完全没有改善。这一事实说明, 在酸处理过程中添加碱性

溶液的情况下初次获得上述作用效果。

#### [实施例 II 之 2]

实施例 II 之 2 对于在酸性溶液中含有金属离子的情况进行说明。应予以说明，实施例 II 之 2 的具体内容除了在酸性溶液含有金属离子这一点之外，其余与上述实施例 II 之 1 相同。因此，以下只对与实施例 II 之 1 不同的事项进行说明。

首先，准备初期 pH 值不同的四种盐酸水溶液和一种 10 当量的氢氧化钾水溶液，将这些溶液分别作为不含金属离子的酸性溶液和碱性溶液，另外，通过在这些溶液中溶解预定的金属离子来分别地配制含有金属离子的酸性溶液和含有金属离子的碱性溶液。具体地说，使用镍、钴、铜、铋、铝的氯化物，每次将这些金属氯化物中的一种按 5 重量%的浓度溶解在上述盐酸水溶液中，如此配制成五种含有金属离子的酸性溶液。另一方面，使用上述金属的氢氧化物，每次将这些金属氢氧化物中的一种溶解于上述氢氧化钾水溶液中直至达到饱和浓度（室温，约 25℃）为止，如此配制成五种含有金属离子的碱性溶液（参照表 2-2 ~ 表 2-3）。

分别使用上述各种酸性溶液和各种碱性溶液，在将碱添加时的处理液 pH 值定为 4，将碱添加后的处理液 pH 值定为 7（全部相同），并且改变其他处理条件的情况下制备 B1 ~ B8（使用含有金属离子的酸性溶液）、C1 ~ C8（使用含有金属离子的碱性溶液）、D1 ~ D12（双方皆含有金属离子）（参考表 2-2、表 2-3）。

另外，为了调查通过添加碱性溶液究竟将处理液的 pH 值提高到何等程度较好，通过将碱添加后的 pH 值分别改变为 10、12 和 15 来制备处理完的合金 E1 ~ E3。

另外，为了调查酸性溶液的温度对合金电化学特性的影响，把含有镍的酸性溶液与含有镍的碱性溶液组合的处理液的温度加热至 65℃，除此之外，其余按照与上述 D2（室温操作）同样的条件制备 F1（参照表 2-3）。

与实施例 II 之 1 同样地研究上述各处理完合金的电化学特性。将所获结果连同处理条件一起示于表 2-2 和表 2-3 中。

表 2-2

处理合金或 试验电池的 序号 No	贮氢合金的处理条件				电池特性	
	酸性溶液		碱性溶液			
	初期 pH	溶解金属离 子的种类	溶解金属离 子的种类	添加后处 理液的 pH	初期充电内压 p kg/cm <sup>2</sup>	高倍率放 电特性 %
B1	0.5	Ni	-	7	2.0	87
B2	1	Ni	-	7	2.0	87
B3	2	Ni	-	7	2.0	87
B4	3	Ni	-	7	2.0	83
B5	1	Co	-	7	2.0	87
B6	1	Cu	-	7	2.0	80
B7	1	Bi	-	7	2.0	80
B8	1	Al	-	7	2.0	89
C1	0.5	-	Ni	7	2.0	80
C2	1	-	Ni	7	2.0	80
C3	2	-	Ni	7	2.0	80
C4	3	-	Ni	7	2.0	78
C5	1	-	Co	7	2.0	80
C6	1	-	Cu	7	2.0	75
C7	1	-	Bi	7	2.0	75
C8	1	-	Al	7	2.0	80

- : 不使用等。

表 2-3

处理合金或 试验电池的 序号 No	贮氢合金的处理条件				电池特性	
	酸性溶液		碱性溶液			
	初期 pH	溶解金属离 子的种类	溶解金属离 子的种类	添加后处 理液的 pH	初期充电内压 p kg/cm <sup>2</sup>	高倍率放 电特性 %
D1	0.5	Ni	Ni	7	2.0	89
D2	1	Ni	Ni	7	2.0	89
D3	2	Ni	Ni	7	2.0	87
D4	3	Ni	Ni	7	2.0	87
D5	1	Co	Ni	7	2.0	89
D6	1	Cu	Ni	7	2.0	82
D7	1	Bi	Ni	7	2.0	82
D8	1	Al	Ni	7	2.0	90
D9	1	Ni	Co	7	2.0	89
D10	1	Ni	Cu	7	2.0	80
D11	1	Ni	Bi	7	2.0	80
D12	1	Ni	Al	7	2.0	90
E1	1	Ni	Ni	10	2.0	89
E2	1	Ni	Ni	12	2.0	91
E3	1	Ni	Ni	15	2.0	91
F1*	1	Ni	Ni	7	2.0	91
X1	-	-	-	-	2.0	60
X2	1	-	-	-	5.3	72
X3(A2)	1	-	-	7	2.8	72
X4	1	Ni	-	-	5.3	85

- : 不使用等; \* : 碱添加后的处理液温度为 65℃。

### 处理条件的不同与电化学特性的关系②

首先，不含金属离子的上述实施例 II 之 1 的 A1 ~ A4 (表 2-1) 的初期充电内压  $p$  皆为  $2.8 \text{ Kg/cm}^2$ ，与此相对照，只在酸性溶液中含有 Ni 离子的 B1 ~ B4 (表 2-2)、只在碱性溶液中含有 Ni 离子的 C1 ~ C4 (表 2-2) 以及在这两种溶液中皆含有 Ni 离子的 D1 ~ D4 (表 2-3) 中任一个的初期充电内压  $p$  皆为  $2.0 \text{ Kg/cm}^2$ ，从这些结果可以看出，在酸性溶液中溶解有来自合金以外的金属时，可以提高内压  $p$  的特性。

另一方面，高倍率放电特性也由于存在来自合金以外的金属而获得显著的提高，但是，从根据 A1 ~ D4 的结果制作的图 5 可以看出，高倍率放电特性的提高程度与内压  $p$  特性的情况不一样，前者根据处理条件的不同而异。也就是说，高倍率放电特性按改善程度的大小排列时，[两种液体均含有 Ni 离子]  $\geq$  [含有 Ni 离子的酸性溶液]  $>$  [含有 Ni 离子的碱性溶液]  $>$  [不添加 Ni 离子]。

由以上结果可以证实，当酸性溶液中溶解有来自合金以外的金属(从外部添加)时，内压  $p$  特性和高倍率放电特性可进一步提高，以及根据酸性溶液或碱性溶液究竟哪一种溶液中含有金属离子，其高倍率放电特性的提高程度是不同的。另外，在酸性溶液或碱性溶液中只有一种溶液含有金属离子的情况下，以酸性溶液含有金属离子的情况较好，而更好是在酸性溶液和碱性溶液双方皆含有金属离子。

下面说明金属离子的种类与电化学特性的关系。图 6 是把改变金属离子种类的 B2 和 B5 ~ B8、C2 和 C5 ~ C8 (其他条件相同) 的结果进行曲线化而形成的图形。在图 6 中也求出了高倍率放电特性的改善程度为 [含有 Ni 离子的酸性溶液]  $>$  [含有 Ni 离子的碱性溶液]，这一倾向与上述情况相同。另一方面，在与金属种类的关系中，大致上为 Al  $\geq$  Ni = Co  $>$  Cu = Bi。由此可以看出，作为金属离子，优选使用 Al、Ni、Co，更优选使用 Al。

作为金属离子，优选适用 Al、Ni、Co，更优选适用 Al 的上述结论，也可以用双方的溶液中均含有金属离子的 D2 和 D5 ~ D12 (其余条件相同) 的例子来证明。也就是说，在按 Ni-Ni (D2)、Co-Ni (D5)、Al-Ni (D8)、Ni-Co (D9)、Ni-Al (D12) 组合时，可以获得更好的高倍率放电特性 (参照表 2-3)。

在图 7 中示出了在酸性溶液和碱性溶液的双方均含有金属离子的情

况下，碱添加后的处理液 pH 值与高倍率放电特性的关系。应予说明，图 7 是将表 2-3 的 E1 ~ E3 和 X4 进行曲线化而形成的图。由图 7 可以看出，关于碱性溶液的添加量，优选是能使处理液的 pH 值上升至 7 以上，更优选是上升至 12 以上所需的量。

5 另外，通过对处理液温度为 65 °C 的 F1 与在室温下进行处理操作的 D2 进行比较可以看出，F1 在高倍率放电特性方面优于 D2。如上所述，F1 与 D2 只是处理液的温度不同，因此两者的高倍率放电特性的差异是由处理液的温度差异引起的。其结果，如果处理液温度在 65 °C 以上，则可以进一步地提高其高倍率放电特性。

10 如上所述，第 II 发明系列的酸处理法的特征在于，在酸对合金表面能有效起作用的 pH0.5 ~ 4 的阶段，连续地进行该酸处理，在酸处理效果降低并且开始在合金表面形成致密的氢氧化物层的 pH4 ~ 5 的阶段，向该处理液中添加碱性溶液，以使处理液的 pH 值迅速提高到中性乃至碱性。按照这样方法，可以防止在合金表面上形成稀土类元素等的致密  
15 氢氧化物层，因此不会使电池的内压 p 特性降低，可以获得一种低温放电特性和高倍率放电特性皆优异的贮氢合金电极。

另外，按照这样的酸处理法，在酸性溶液和/或碱性溶液中含有铝、钴、镍等金属离子的情况下，在酸性溶液的 pH 值上升过程中，这些金属析出到合金表面上，使合金表面改质成一种更适合于电化学反应的形  
20 状（或性质），因此可使电池的内压 p 特性、低温放电特性、高倍率放电特性、循环特性等电化学特性进一步提高。

根据上述作用效果可以证实，如果使用第 II 发明系列中所述的贮氢合金的制造方法制备贮氢合金电极并用这种电极构成碱性二次电池，则可获得一种迄今不能达到的高性能的二次电池。

### 25 (3) 第 III 发明系列的实施例

第 III 发明系列的实施例涉及一种由混合稀土金属构成的 A 成分和含有镍、钴中至少一种的 B 成分组成的  $AB_x$  型贮氢合金作为电极活性物质的贮氢合金电极（第 IIIA 发明），以及一种由含有锆、钛中至少一种的 A 成分和至少含有镍的 B 成分组成的  $AB_x$  型拉夫斯相系的贮氢合金  
30 作为电极活性物质的贮氢合金电极（第 IIIB 发明）。下面与上述第 I 和第 II 发明系列的情况同样地说明第 III 发明系列的具体内容。

## [实施例 III 之 1]

该实施例 III 之 1 涉及第 III 发明系列的第 IIIA 发明。

首先，把作为稀土类混合物的混合稀土金属 (Mm) 与纯度为 99.9 % 的 Ni、Co、Al、Mn 按适当的摩尔比混合，在氩气氛保护下的电  
5 弧熔炉中熔化后，将其自然放冷，获得一类由  $Mm(Ni_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.1}Mn_{0.1})_x$  的组成式表示的而且 x 值如下面表 3-1 所示那样分别是 4.0、4.2、4.4、4.8、5.0、5.4、5.6、6.0 的  $AB_x$  型混合稀土金属 (Mm) 系的贮氢合金形成的各种金属锭。

将如此获得的 Mm 系各种贮氢合金锭在惰性气氛中进行机械粉碎，  
10 获得平均粒径为 80  $\mu m$  的各种贮氢合金的粉末。

然后，将如此获得的各种贮氢合金粉末各自在一种 pH0.7 的盐酸水溶液 (以下称为酸性溶液) 中浸渍 15 分钟，当该盐酸酸性溶液的 pH 值 (处理液 pH 值) 变为 4 时，按照相当于该处理液的 0 %、1 %、3 %、5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 % 的各种比例加入一种 pH 值  
15 在 14 以上并且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶液 (碱性溶液)，如此对贮氢合金进行表面处理。应予说明，所谓添加比例 0 % 是指按照不向上述处理液中加入碱性溶液的方法进行表面处理的贮氢合金而言。

然后，使用扫描型透射电子显微镜和能量分散型 X 射线分析计来分析按上述方法处理的各种贮氢合金粉末从最表面至 80 $\text{\AA}$  深处的部分的组  
20 成，据此求出在该部分中与上述 A 相对应的 Mm 和与 B 相对应的 Ni、Co、Al、Mn 之间的组成比 B/A。其结果示于表 3-1 中。应予说明，组成比 B/A 的数值与符号  $AB_x$  中的 x 相对应。

表 3-1

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	处理后的组成比 B/A							
	处理前的 x 值							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	2.9	2.7	7.9	9.3	9.5	9.7	2.9	2.3
3	2.6	2.9	7.9	9.2	9.1	9.2	2.9	2.7
5	2.2	2.6	6.5	6.4	6.4	6.5	2.8	2.9
10	2.5	2.5	5.5	6.2	6.1	6.2	2.8	2.5
15	1.9	1.9	4.9	5.9	5.1	5.5	2.8	1.9
20	1.7	1.9	4.4	5.7	4.1	5.3	2.8	2.5
25	1.3	1.9	3.1	3.4	3.9	4.2	2.8	2.4
30	0.8	1.7	2.9	2.6	2.9	2.5	2.8	1.9
0	6.8	7.7	8.6	9.4	9.8	8.4	8.8	9.1

根据表 3-1 所示结果，在使用符合  $Mm(Ni_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.1}Mn_{0.1})_x$  组成式表示的比例，并且  $x$ （原子比）的数值在 4.4 - 5.4 范围内的  $Mm$  系贮氢合金，而且按照相当于酸性溶液的 5 - 25 % 的比例添加上述的碱来进行表面处理的情况下，制得了上述的 B/A 值在 3.1 - 6.5 的范围内，满足本发明权利要求 24 所示条件的贮氢合金。如图 2 所示，该贮氢合金由本体部和表层部（由最表层面起厚度为  $80\text{\AA}$  的层）构成，而且本体部与表层部的组成比 B/A 值相互不同。

然后，将表 3-1 所示各种贮氢合金作为 100 重量份，向其中加入 20 重量份作为胶粘剂的聚环氧乙烷的 5 重量 % 水溶液，将其在一起混合，从而制备成合金膏料。将这些合金膏料各自涂敷在电镀镍的冲孔金属板制成的芯体的两面，在室温下干燥后，将其切成预定的尺寸，从而制成各种贮氢合金电极。

接着，使用如此制得的各种贮氢合金电极作为负极，另外，使用以往通常使用的烧结式镍电极作为正极，并使用一种耐碱性非织布作为隔膜，制得一种电池容量为 1000 mAh 的镍 - 氢二次电池。另外，该电池的结构与上述图 8 相同。

对接上述方法制得的各种镍 - 氢二次电池在常温下各自以 200 mA

(0.2C) 的充电电流充电 6 小时，然后以 200 mA (0.2C) 的放电电流放电，并测定各镍-氢二次电池的初期放电容量。

所获结果示于下面表 3-2 中。

- 5 另外，对于上述各种镍-氢二次电池，一边测定这些电池的内压，一边在常温下按 1000 mA (1C) 进行充电，测定在电池内压达到 10 Kgf/cm<sup>2</sup> 时的充电时间 t。该充电时间 t 作为各镍-氢二次电池初期的初期内压 T 特性示于下述表 3-3 中。应予说明，对于该初期内压 T 特性，各自对 4 个镍-氢二次电池进行试验，以其平均值表示。

表 3-2

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	初期放电容量 (mAh)							
	处理前的 x 值							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	490	570	790	830	810	795	690	545
3	480	580	790	820	800	790	670	550
5	470	570	790	820	810	790	660	540
10	490	570	790	830	810	795	690	545
15	480	580	790	820	800	790	670	550
20	490	570	790	830	810	795	690	545
25	480	580	770	820	800	790	670	550
30	440	520	700	775	780	750	620	510
0	490	570	790	830	810	795	690	545

表 3-3

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	初期内压 T 特性 (分)							
	处理前的 x 值							
	4.0	4.2	4.4	4.8	5.0	5.4	5.6	6.0
1	75	95	125	130	135	125	95	90
3	75	95	125	130	135	125	95	90
5	90	95	140	140	145	140	95	90
10	95	95	145	140	150	140	95	90
15	100	100	150	145	150	140	95	90
20	95	95	145	150	145	140	95	90
25	95	95	140	140	145	140	95	90
30	75	95	120	125	125	125	95	90
0	75	95	125	130	135	125	95	90

从表 3-2 和表 3-3 所示的结果可以看出, 使用一种在以 Mm  
 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_x$  组成式表示的 Mm 系合金中的 x 值为 4.4 - 5.4 的  
 5 贮氢合金作为处理前的贮氢合金 (负极活性物质原料), 对该贮氢合金  
 进行酸处理, 并且在酸处理过程中按照相当于处理液 (盐酸酸性溶液)  
 5 - 25 % 的比例添加一种 pH 值为 14 并且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶  
 液 (碱性溶液), 通过如此的表面处理, 获得了一批合金表层厚度为 80Å  
 而且上述 B/A 值在 3.1 - 6.5 范围内的处理完的贮氢合金, 使用这些贮  
 10 氢合金制备的各个镍 - 氢二次电池, 与使用不满足 B/A 值在 3.1 - 6.5  
 范围内的条件的贮氢合金制备的各个镍 - 氢二次电池相比, 前者的初期  
 放电容量提高, 同时, 代表其电池初期内压 T 特性的充电时间 t 也较长。  
 也就是说, 可以证实, 如果是使用上述条件的贮氢合金作为负极活  
 性物质的贮氢合金电极, 则在初期发生的气体少, 从初期开始就能获得  
 15 充分的放电容量。

#### [实例例 III 之 2]

实施例 III 之 2 的发明涉及第 III 发明系列的第 IIIB 发明。

将纯度为 99.9 % 的 Zr、Ni、V、Mn 按适当的摩尔比混合, 在一个氩气氛保护下的电弧熔化炉中熔化后, 将它们自然放冷, 获得一批由

Zr (Ni<sub>0.6</sub>V<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> 的组成式表示的并且其 x 如下面表 3-4 所示分别为 1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.3、2.5 的 AB<sub>x</sub> 型拉夫斯相系的贮氢合金形成的各种金属锭。

然后将如此获得的各种贮氢合金锭在惰性气氛中进行机械粉碎，获得平均粒径为 80 μm 的各种贮氢合金的粉末。

进而，为了将如此获得的各种贮氢合金的粉末在 pH0.7 的盐酸水溶液（酸性溶液）中处理，使各种贮氢合金的粉末在盐酸酸性溶液中浸渍 15 分钟，当该盐酸酸性溶液的 pH 值变为约 4 时，如下面表 3-4 所示，按照相当于该处理液的 0%、1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、30% 的各种比例添加一种 pH 值在 14 以上并且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶液（碱性溶液），如此对贮氢合金进行表面处理。应予说明，所谓添加比例 0% 是指按照不向上述处理液中加入碱性溶液的方法进行表面处理的贮氢合金而言。

然后，与上述实施例 III 之 1 同样地分析各贮氢合金粉末从最表面至 80Å 深处的区域中的组成，据此求出在该部分中与上述 A 相对应的 Zr 和与 B 相对应的 Ni、V、Mn 之间的组成比 B/A。其结果示于下面表 3-4 中。

表 3-4

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	处理后的组成比 B/A							
	处理前的 x 值							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	1.1	0.9	4.8	4.7	4.2	4.2	1.1	1.3
3	1.1	1.2	4.3	4.4	4.1	4.1	1.2	1.2
5	1.2	1.1	3.5	3.4	3.4	3.5	1.1	1.3
10	1.1	1.2	2.5	3.2	3.4	3.5	0.9	1.3
15	1.1	1.3	2.1	3.4	3.1	3.4	1.1	1.3
20	1.2	1.2	2.2	1.7	2.1	3.3	1.1	1.2
25	1.1	1.1	1.5	1.7	1.9	3.2	1.1	1.3
30	0.8	1.2	0.9	0.6	1.1	1.2	1.2	0.9
0	4.3	4.7	4.8	4.7	4.2	4.2	4.5	4.4

根据表 3-4 所示结果，在使用符合  $Zr(Ni_{0.6}V_{0.2}Mn_{0.2})_x$  的组成式表示的比例，其原子比  $x$  的数据值在 1.8 ~ 2.2 范围内的拉夫斯相系的贮氢合金，并且按照相当于酸性溶液的 5 ~ 25 % 的比例添加上述的碱性溶液来进行处理的情况下，制得了上述 B/A 值在 1.5 ~ 3.5 的范围内，满足本发明专利要求 28 所示条件的贮氢合金。这种贮氢合金也与上述实施例 III 之 1 制得的贮氢合金一样，具有一种由 B/A 值相互不同的本体部和表层部的二层结构。

使用按上述方法处理的各种贮氢合金，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极，使用如此制备的各种贮氢合金电极作为负极，制得电池容量为 1000 mAh 的镍—氢二次电池。应予说明，这些电池也具有与上述图 8 同样的结构。

然后，使用上述各种镍—氢二次电池，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出镍—氢二次电池的初期放电容量，并求出初期内压 T 特性。这些结果示于下面的表 3-6 中。

15

表 3-5

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	初期放电容量 (mAh)							
	处理前的 $x$ 值							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	290	460	640	650	750	670	475	330
3	290	470	650	650	745	675	480	330
5	290	470	670	660	750	680	480	325
10	290	470	670	660	750	680	480	330
15	290	470	670	660	745	680	475	330
20	290	470	670	665	750	675	480	335
25	290	470	670	660	745	675	475	330
30	220	425	600	730	690	600	425	300
0	290	460	640	650	750	670	475	330

表 3-6

KOH 溶液对酸性 溶液的比例 (%)	初期内压 T 特性 (分)							
	处理前的 x 值							
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.3	2.5
1	75	80	105	120	120	110	95	90
3	75	85	110	120	125	115	95	90
5	75	85	140	140	145	140	95	90
10	75	85	145	140	150	140	90	90
15	75	80	145	145	145	140	95	90
20	75	85	145	145	145	145	95	90
25	75	80	140	140	145	140	95	90
30	65	70	120	125	125	125	80	75
0	70	85	105	125	120	115	95	80

从表 3-5 和表 3-6 所示的结果可以看出，在由  $Zr(Ni_{0.6}V_{0.2}Mn_{0.2})_x$  的组成式表示的拉夫斯相系贮氢合金中，其 x 值在 1.8 ~ 2.2 的范围内，  
 5 向浸渍着贮氢合金的盐酸酸性溶液中按照 5 ~ 25 % 的比例加入上述碱性溶液以进行表面处理，获得了一种具有 80Å 厚度的表层并且上述的 B/A 值在 1.5 ~ 3.5 范围内的贮氢合金，使用这种贮氢合金制得的各种镍-氢二次电池，与使用 B/A 值不满足 1.5 ~ 3.5 条件的贮氢合金制备的各种镍-氢二次电池相比，前者的初期放电容量大，而且代表电池初期  
 10 期内压 T 特性的充电时间 t 也增长。

也就是说，可以证实，在拉夫斯相系的贮氢合金中，如果满足上述条件下，就可以生成一种在初期产生的气体少，而且从初期开始即具有充分放电容量的贮氢合金电极。

[实施例 III 之 3 ~ 5 和比较例 III 之 1]

15 实施例 III 之 3 ~ 5 是使用一种在酸性溶液中溶解有金属盐的含金属离子的酸性溶液来对混合稀土金属系的贮氢合金进行酸处理实施例。

首先，与上述实施例 III 之 1 同样地把作为稀土类元素混合物的混合稀土金属 (Mm) 与纯度为 99.9 % 的 Ni、Co、Al、Mn 按适当的摩尔比混合并在氩气氛保护下的电弧熔化炉中熔化后，将其自然放冷，制

得了由  $MmNi_{3.1}Co_{1.0}Mn_{0.5}Al_{0.4}$  的组成式表示的 Mm 系贮氢合金形成的各种金属锭。

然后，将如此制得的 Mm 系贮氢合金锭在惰性气氛中进行机械粉碎，获得了平均粒径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金粉末。

- 5 使用含金属离子的酸性溶液对按上述方法获得的贮氢合金粉末进行表面处理。具体地说，在实施例 III 之 3 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化钴  $CoCl_2$  0.2 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液；在实施例 III 之 4 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化镍  $NiCl_2$  0.2 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液；在实施例 III
- 10 之 5 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化钴  $CoCl_2$  和氯化镍  $NiCl_2$  各 0.1 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液。将贮氢合金在这些含有金属离子的酸性溶液中各自浸渍 15 分钟，当各处理液（含有金属离子的酸性溶液）的 pH 上升至约 4 时，各自按处理液的 10% 向该处理液中添加一种 pH 值在 14 以上而且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶液
- 15 （碱性溶液），如此进行表面处理。

另一方面，在比较例 III 之 1 中，将上述的贮氢合金粉末在一种没有添加氯化钴  $CoCl_2$  或氯化镍  $NiCl_2$  并且 pH 值为 0.7 的盐酸水溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理。

- 20 对按上述方法处理后的各种贮氢合金粉末通过抽滤法除去处理液之后，用水洗涤并将其干燥，作为酸处理完的贮氢合金。

使用 X 射线光电子能谱法（XPS）对按上述方法制得的各种贮氢合金粉末进行表面分析，然后据此求出各种贮氢合金表面上的氢氧化物对金属的比例（氢氧化物/金属），结果示于下面的表 3-7 中。

- 25 另外，使用按上述方法制得的各种贮氢合金，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极，使用如此制得的各种贮氢合金电极作为负极来制造一种电池容量为 1000 mAh 的镍-氢二次电池（与图 8 同样的结构）。

- 30 然后，使用上述的各种镍-氢二次电池，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出各个镍-氢二次电池的初期放电容量和各个镍-氢二次电池的初期内压 T 特性。这些结果示于下面的表 3-7 中。

表 3-7

	贮氢合金的表面组成 (氢氧化物/金属)	初期放电容量 (mAh)	内压 T 特性 (分)
实施例 III 之 3	≈ 1	830	150
实施例 III 之 4	≈ 1	830	150
实施例 III 之 5	≈ 1.	840	150
比较例 III 之 1	≪ 1	810	135

从表 3-7 的结果可以看出, 将 Mm 系的贮氢合金在添加有氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行处理的情况 (实施例 III 之 3 ~ 5), 与在没有添加氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的盐酸酸性溶液中进行处理的情况 (比较例 III 之 1) 相比, 前者在其表面上的氢氧化物量较多。

另外, 可以证实, 使用在添加了氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含有金属离子的酸性溶液中处理了的 Mm 系贮氢合金制得的实施例 III 之 3 ~ 5 的各种贮氢合金电极来制备的镍-氢二次电池, 与使用在没有添加氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的盐酸酸性溶液处理了的 Mm 系贮氢合金制得的比较例 III 之 1 的贮氢合金电极来制备的镍-氢二次电池相比, 前者的初期放电容量提高, 而且代表电池初期内压 T 特性的充电时间 t 也变长。

15 [实施例 III 之 6 ~ 8 和比较例 III 之 2]

实施例 III 之 6 ~ 8 是使用一种在酸性溶液中溶解有金属盐的含金属离子的酸性溶液来对拉夫斯相系的贮氢合金进行酸处理的实施例。

在该实施例中, 与上述实施例 III 之 2 同样地将纯度为 99.9% 的 Zr、Ni、V、Mn 按适当的摩尔比混合并在氩气氛保护下的电弧熔化炉中熔化后, 将其自然放冷, 制得了由  $\text{ZrNi}_{1.0}\text{V}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$  的组成式表示的拉夫斯相系贮氢合金形成的各种金属锭。

然后将如此制得的贮氢合金锭在惰性气氛中进行机械粉碎, 获得了平均粒径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金粉末。

25 然后, 将按上述方法获得的贮氢合金粉末在含有金属离子的酸性溶液中进行表面处理, 具体地说, 在实施例 III 之 6 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化钴  $\text{CoCl}_2$  0.2 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离

子的酸性溶液；在实施例 III 之 7 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化镍  $\text{NiCl}_2$  0.2 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液；在实施例 III 之 8 中使用一种在盐酸水溶液中添加了氯化钴  $\text{CoCl}_2$  和氯化镍  $\text{NiCl}_2$  各 0.1 重量% 并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液，  
5 将上述的贮氢合金粉末分别在各个含金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟，当各个含有金属离子的酸性溶液（处理液）的 pH 值上升至约 4 时，各自按处理液的 10% 向该处理液中添加一种 pH 值在 14 以上而且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶液（碱性溶液），如此进行表面处理。

另一方面，在比较例 III 之 2 中，将上述的贮氢合金粉末在一种没有  
10 添加氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  并且 pH 值为 0.7 的盐酸水溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理。

然后，对按上述方法进行表面处理后的各种贮氢合金粉末通过抽滤法除去处理液之后，用水洗涤并将其干燥，获取得了酸处理完的贮氢合金。

15 使用 X 射线光电子能谱法（XPS）对按上述方法制得的各种贮氢合金粉末进行表面分析然后据此求出在各种贮氢合金表面上的氢氧化物对金属的比例（氢氧化物/金属）。结果示于下面的表 3-8 中。

另外，使用按上述方法制得的各种贮氢合金粉末，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极，使用如此制得的各种贮氢合  
20 金电极作为负极来制造一种电池容量为 1000 mAh 的镍-氢二次电池（与图 8 同样的结构）。

然后，使用上述的各种镍-氢二次电池，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出各个镍-氢二次电池的初期放电容量和各个镍-氢二次电池的初期内压 T 特性。这些结果于下面的表 3-8 中。

25

表 3-8

	贮氢合金的表面组成 (氢氧化物/金属)	初期放电容量 (mAh)	内压 T 特性 (分)
实施例 III 之 6	$\approx 1$	790	135
实施例 III 之 7	$\approx 1$	800	140
实施例 III 之 8	$\approx 1$	795	140
比较例 III 之 2	$\ll 1$	750	120

从表 3-8 的结果可以看出，将拉夫斯相系的贮氢合金在添加有氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行处理的情况（实施例 III 之 6~8），与在没有添加氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的盐酸酸性溶液中进行处理的情况（比较例之 2）相比，前者在其表面上的氢氧化物量较多。

另外，可以证实，使用在添加了氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含有金属离子的酸性溶液中处理了的拉夫斯相系的贮氢合金制得的实施例 III 之 6~8 的各种贮氢合金电极来制备的镍-氢二次电池，与使用在没有添加氯化钴  $\text{CoCl}_2$  或氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的盐酸酸性溶液处理了的拉夫斯相系贮氢合金制得的比较例 III 之 2 的贮氢合金电极来制备的镍-氢二次电池相比，前者的初期放电容量变高，而且代表电池初期内压 T 特性的充电时间 t 也变长。

[实施例 III 之 9]

在该实施例 III 之 9 中，与上述实施例 III 之 4 的情况同样地，将一种由  $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}$  的组成式表示的贮氢合金粉末在一种添加有 0.2 重量% 氯化镍  $\text{NiCl}_2$  并且其 pH 值为 0.7 的含金属离子的酸性溶液中浸渍，待该含有金属离子的酸性溶液（处理液）的 pH 值各自达到下面表 3-9 中所示的 pH 值时，各自按处理液的 10% 向该处理液中添加一种 pH 值在 14 以上而且比重为 1.30 的氢氧化钾水溶液（碱性溶液），如此进行表面处理，对如此处理的各种贮氢合金粉末进行抽滤后，将其水洗和干燥。

然后，使用如此处理的各种贮氢合金粉末，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极，使用如此制得的各种贮氢合金电极作为负极来制造一种电池容量为 1000 mAh 并具有与上述图 8 同样结构的镍-氢二次电池，然后与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出各个镍-氢二次电池的初期放电容量和初期内压 T 特性。所获结果与下述其他条件一起示于表 3-9 中。

表 3-9

碱性溶液添加时的 pH	初期放电容量 (mAh)	内压 T 特性 (分)
1	700	110
2	820	140
3	820	145
4	830	150
5	820	145
6	810	135
7	810	135

## [实施例 III 之 10]

在该实施例 III 之 10 中，与上述实施例 III 之 7 的情况同样地，将一种由  $ZrNi_{1.0}V_{0.7}Mn_{0.3}$  的组成式表示的贮氢合金粉末在一种添加有 0.2 重量 % 氯化镍  $NiCl_2$  并且其 pH 值为 0.7 的盐酸水溶液（含金属离子的酸性溶液）中浸渍，待该含有金属离子的酸性溶液（处理液）的 pH 值各自达到下面表 3-10 所示的 pH 值时，各自按处理液的 10 % 向该处理液中添加一种 pH 值在 14 以上而且比重为 1.30 由氢氧化钾水溶液形成的碱性溶液，如此进行处理，对如此处理的各种贮氢合金粉末和处理液进行抽滤之后，将其水洗和干燥。

然后，使用如此获得的各种贮氢合金粉末，与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极，使用如此制得的各种贮氢合金电极作为负极来制造一种电池容量为 1000 mAh 并具有与上述图 8 同样结构的镍-氢二次电池，然后与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出各个镍-氢二次电池的初期放电容量和初期内压 T 特性。所获结果与下述其他条件一起示于表 3-10 中。

表 3-10

碱性溶液添加时的 pH	初期放电容量 (mAh)	内压 T 特性 (分)
1	700	110
2	820	140
3	820	140
4	800	140
5	800	145
6	755	125
7	750	120

从表 3-9 和表 3-10 可以证实, 在将 Mm 系或拉夫斯相系的贮氢合金在添加有氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行处理的过程中, 当该含金属离子的酸性溶液 (处理液) 的 pH 达到 2~6 的范围时向其中添加上述的碱性溶液以进行表面处理, 在使用经过如此表面处理的贮氢合金制备贮氢合金电极的情况下, 则使用这种贮氢合金电极制成的镍-氢二次电池的初期放电容量提高, 而且代表电池初期内压 T 特性的充电时间也变长。

#### 10 [实施例 III 之 11]

在该实施例 III 之 11 中, 与上述实例 III 之 4 的情况同样地, 将一种由  $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}$  的组成式表示的贮氢合金粉末在一种添加有 0.2 重量% 氯化镍  $\text{NiCl}_2$  并且其 pH 值为 0.7 的含有金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟, 当该含有金属离子的酸性溶液的 pH 值上升至 4 时, 各自按照相当于该含有金属离子的酸性溶液 (处理液) 的 5%、10%、15%、20%、25%、30% (参照下面表 3-11) 的比例添加上述碱性溶液以进行表面处理, 对如此处理的各种贮氢合金粉末和处理液进行抽滤后, 将其水洗和干燥。

然后, 对如此获得的各种贮氢合金粉末与上述同样地各自用 X 射线光电子能谱法 (XPS) 进行表面分析, 据此求出在各贮氢合金表面上的氢氧化物对金属的比例 (氢氧化物/金属)。所获结果示于下面表 3-11 中。

然后, 使用按上述方法制得的各种贮氢合金, 与上述实施例 III 之 1 的情况同样地制备各种贮氢合金电极, 进而将如此制得的各种贮氢合金

电极用作负极制备一种电池容量为 1000mAh，并具有与上述图 8 同样结构的镍-氢二次电池，然后与上述实施例 III 之 1 的情况同样地求出各个镍-氢二次电池的初期放电容量和初期内压 T 特性。所获结果连同其他条件一起示于下面表 3-11 中。

5

表 3-11

碱性溶液的添加量 (%)	贮氢合金的表面组成 (氢氧化物/金属)	初期放电容量 (mAh)	内压 T 特性 (分)
5	≈ 1	820	145
10	≈ 1	830	150
15	≈ 1	830	150
20	≈ 1	825	150
25	≈ 1	820	150
30	≫ 1	750	120

从表 3-11 的结果可以看出，在将上述的 Mm 系贮氢合金在添加有氯化镍  $\text{NiCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行处理的过程中，当该酸性溶液的 pH 值达到 4 时向其中添加上述 pH 值在 14 以上的碱性溶液来进行处理的情况下，相对于上述含金属离子的酸性溶液，添加 5 ~ 25 % 范围的上述碱性溶液，使用经过如此表面处理的贮氢合金制备贮氢合金电极，进而使用该贮氢合金电极制备的镍-氢二次电池，其初期放电容量提高，而且代表电池初期内压 T 特性的充电时间也变长。

另一方面，当相对于上述含金属离子的酸性溶液添加 30 % 的碱性溶液时，在贮氢合金表面上形成的氢氧化物量过多，导致贮氢合金的导电性降低。当把以该贮氢合金制得的贮氢合金电极用于镍-氢二次电池的情况下，电池的初期放电容量和初期内压 T 特性皆变差。

应予说明，在该实施例 III 之 11 中虽然只示出了使用 Mm 系贮氢合金的情况，但是，在使用拉夫斯相系贮氢合金的情况下也可获得相同倾向的结果。

根据以上的实施例可以证实，如果象本发明的权利要求 24 中记载的贮氢合金电极那样，使用属于  $\text{AB}_x$  型，其中的 A 为混合稀土金属，B

为含有镍和钴中至少一种的元素，其原子的  $x$  为  $4.5 \leq x \leq 5.4$  的混合稀土金属系贮氢合金，将该贮氢合金置于酸性溶液中处理，使得该合金从其最表面至  $80\text{\AA}$  深处的表层部中的上述 A 成分与 B 成分的组成比 B/A 在  $3.1 \sim 6.5$  的范围内，则在该贮氢合金表面上的导电性就不会降低，而且能使其活度提高。在将该电极作为镍-氢二次电池等的碱性二次电池的负极使用时，从使用初期开始，在该贮氢合金内就具有良好的贮氢效率。其结果，在碱性二次电池初期的电池容量提高，并且能够抑制电池内压的上升。

另外还证实，如果象本发明的权利要求 28 中记载的贮氢合金电极那样，使用属于  $AB_x$  型，其中的 A 为含有锆、钛中至少一种的元素，B 为至少含有镍的元素，其原子比  $x$  为  $1.8 \leq x \leq 2.2$  的拉夫斯相系贮氢合金，将该贮氢合金置于酸性溶液中处理，使得该合金从其最表面至  $80\text{\AA}$  深处的区域中上述 A 成分与 B 成分的组成比 B/A 在  $1.5 \sim 3.5$  的范围内，则与权利要求 24 的情况同样地，在该贮氢合金表面上的导电性不会降低，而且能使其活度提高，在将该电极作为镍-氢二次电池等碱性二次电池的负极使用时，从初期开始，在该贮氢合金内就具有良好的贮氢效率，并且在碱性二次电池初期的电池容量提高，并且能够抑制电池内压的上升。

另外还证实，如果在用酸性溶液处理时，将贮氢合金置于一种初期 pH 值在  $0.7 \sim 1.8$  范围内的酸性溶液中处理，而且当该酸性溶液的 pH 值上升至  $2 \sim 6$  范围内时向其中添加碱，则可使贮氢合金表面上的氧化物等覆盖膜成为可以完全除去的状态，并且可以抑制贮氢合金中的成分溶解，从而可以获得电化学活度更高的贮氢合金，并且在使用这样的贮氢合金作为负极活性物质的碱性二次电池中，初期放电容量和内压 T 特性都有显著提高。

另外还证实，如果使用一种含有镍化合物和钴化合物中至少一种的酸性溶液来对贮氢合金进行表面处理，则在贮氢合金表面上的氧化物等的覆盖膜可以被除去，而且存留在贮氢合金表面上活性高的镍或钴更多，当使用如此获得的贮氢合金制造贮氢合金电极时，可以从初期开始就能使贮氢合金电极的活度提高，当将其作为镍-氢二次电池等碱性二次电池的负极使用时，可以使得在该贮氢合金内从初期开始就具有优异的贮氢效率。

#### (4) 第IV发明系列的实施例

第IV发明系列涉及一种使用贮氢合金制备的贮氢合金电极,其特征  
在于,在贮氢合金的表面上形成一层从碱土类金属、铜、钴中选择的金  
属的氧化物或氢氧化物覆盖膜。下面与上述各发明系列的情况一样,对  
5 第IV发明系列的实施例中所述的贮氢合金电极及其制造方法的具体内  
容进行说明。

##### [实施例IV之1~8]

在实施例IV的1~8中,将属于稀土类混合物的混合稀土金属  
(Mm)与纯度为99%的金属单体Ni、Co、Al、Mn按预定的摩尔  
10 比混合,将其在氩气氛保护的电弧熔化炉中熔化后,将其自然放冷,  
制得一种以 $MmNi_{3.1}Co_{1.0}Al_{0.3}Mn_{0.6}$ 的组成式表示的贮氢合金,将该贮氢  
合金在惰性气氛中进行机械粉碎,制得平均粒径为 $80\mu m$ 的各种贮氢合  
金的粉末。

然后,将这些贮氢合金粉末分别置于一种按下面表4-1所示比例(重  
15 量%)添加有碱土类金属盐 $MgCl_2$ 并且其pH值为1.0的各个盐酸溶液  
(以下将这些溶液称为含有金属离子的酸性溶液)中各浸渍15分钟以  
进行表面处理,然后将其抽滤、水洗、干燥,从而获得实施例IV之1~  
8中所述的酸处理完的贮氢合金粉末。

当用透射电子显微镜对上述酸处理完的各贮氢合金粉末的表面进行  
20 分析时发现,在该表面上的覆盖膜是Mg的氧化物或氢氧化物。另外,  
对这些覆膜的厚度进行了测定,其结果如下面表4-1所示。

然后,使用上述酸处理完的各种贮氢合金粉末作为负极活性物质,  
向该合金100重份中,加入作为胶粘剂的聚环氧乙烷的5重量%水溶液  
20 重量份,将它们混合,从而制得各种合金膏料。然后将这些合金膏料  
各自涂敷在一块由镀镍冲孔金属制成的芯体的两面上,将其干燥,然后  
25 将其切割成预定的尺寸,从而制得实施例IV之1~8的各种贮氢合金  
电极。

然后,以上述实施例IV之1~8的各种贮氢合金电极作为负极,以  
过去通常使用的烧结式镍板作为正极,另外,使用耐碱性非织布作为隔  
30 膜,制得各种电池容量为1000mAh的镍-氢二次电池。该电池的结构  
与上述图8的结构相同。

## [比较例 IV 之 1]

与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备一种平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的  $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$  的贮氢合金粉末, 将该贮氢合金粉末置于一种没有添加碱土类金属盐或铜盐并且其 pH 值为 0.7 的各个盐酸酸性溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理, 然后将其抽滤、水洗、干燥, 从而获得比较例 IV 之 1 中所说的贮氢合金粉末。

对经过如此表面处理的贮氢合金粉末的表面与上述同样地使用透射电子显微镜进行分析, 结果发现在其表面上的覆盖膜是 Mn 等的氧化物, 该覆盖膜的厚度如下面表 4-1 所示。

然后, 除了使用按上述方法进行表面处理的贮氢合金粉末以外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备比较例 IV 之 1 的贮氢合金电极, 进而使用该贮氢合金电极制备上述的镍-氢二次电池。

## [实施例 IV 之 9~16]

在实施例 IV 之 9~16 中, 使用气体雾化法制备与上述实施例 IV 之 1~8 具有相同组成的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末。然后, 与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地将该贮氢合金粉末置于一种按下面表 4-1 所示比例 (重量%) 添加有  $\text{MgCl}_2$  并且其 pH 值为 1.0 的各种含金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理, 然后对其抽滤、水洗、干燥, 从而获得实施例 IV 之 9~16 中所说酸处理完的贮氢合金粉末。

对于该酸处理完的各种贮氢合金粉末也与上述同样地使用透射电子显微镜进行表面分析, 结果发现在其表面上的覆盖膜是 Mg 的氧化物或氢氧化物, 另外求出了各种覆盖膜的厚度, 结果如下面表 4-1 所示。

然后, 除了使用按上述方法进行表面处理的贮氢合金粉末以外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 9~16 的各种贮氢合金电极, 进而使用这些贮氢合金电极分别制成各种电池容量为 1000mAh 并具有与上述图 8 同样结构的镍-氢二次电池。

## [比较例 IV 之 2]

在比较例 IV 之 2 中, 与上述实施例 IV 之 9~16 的情况同样地使用气体雾化法制备平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 将该贮氢合金粉末与上述比较例 IV 之 1 的情况同样地置于一种没有添加碱土类金属盐或铜盐并且 pH 值为 0.7 的盐酸酸性溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理,

然后将其抽滤、水洗、干燥。

对经过如此表面处理的贮氢合金粉末也与上述同样地使用透射电子显微镜对其表面进行分析, 结果发现, 在其表面上的覆盖膜与比较例 IV 之 1 的情况一样是 Mn 等的氧化物, 另外求出了该覆盖膜的厚度, 结果如下面表 4-1 所示。

然后, 除了使用经过如此表面处理的贮氢合金粉末以外, 其余与上述的实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备比较例 IV 之 2 的贮氢合金电极, 进而使用该贮氢合金电极制备与上述同样的镍-氢二次电池。

#### 电池特性的测定

10 对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 1~16 和比较例 IV 之 1、2 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池, 分别在常温下按充电电流 0.2C 的条件充电 6 小时, 然后按放电电流 0.2C 的条件放电至放电终止电压为 1.0V 为止, 求出各种镍-氢二次电池的初期放电容量。所获结果与其他条件一起示于表 4-1 中。

15 另外, 对上述各种镍-氢二次电池与上述同样地在常温下按充电电流 0.2C 的条件充电 6 小时, 然后在 0℃的气氛中按放电电流 0.2C 的条件放电至放电终止电压为 1.0V 为止, 求出各种镍-氢二次电池在低温下的放电容量(在以下的实验中所说的“低温下的放电容量”全部都是在 0℃下测定的)。所获结果连同其他条件一起示于表 4-1 中。

表 4-1

	MgCl <sub>2</sub> 的添加量 (重量%)	表面层的厚度 (nm)	放电容量 (mAh)	
			初期	低温下
实施例 IV 之 1	0.5	11.5	620	450
实施例 IV 之 2	1.0	15.5	800	670
实施例 IV 之 3	2.0	27.5	820	675
实施例 IV 之 4	3.0	32.6	830	695
实施例 IV 之 5	4.0	39.5	825	670
实施例 IV 之 6	5.0	48.9	820	675
实施例 IV 之 7	6.0	53.4	625	450
实施例 IV 之 8	7.0	54.7	620	445
比较例 1	0.0	9.5	620	445
实施例 IV 之 9	0.5	12.5	605	435
实施例 IV 之 10	1.0	15.1	800	650
实施例 IV 之 11	2.0	29.8	815	655
实施例 IV 之 12	3.0	35.6	825	675
实施例 IV 之 13	4.0	40.5	830	660
实施例 IV 之 14	5.0	49.8	825	655
实施例 IV 之 15	6.0	54.6	615	455
实施例 IV 之 16	7.0	55.8	600	425
比较例 2	0.0	8.5	600	425

根据表 4-1 的结果可以确认, 就镍-氢二次电池中的贮氢合金电极而言, 象实施例 IV 之 1~16 所示那样, 将贮氢合金置于一种添加有碱土类金属盐 MgCl<sub>2</sub> 的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理, 使得在该合金表面上形成 Mg 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜, 在使用经过如此处理的贮氢合金时, 与使用在不含 MgCl<sub>2</sub> 的盐酸酸性溶液中进行表面处理的贮氢合金的比较例 IV 之 1、2 的情况相比, 前者在初期和低温下的放电容量有提高的倾向, 特别是对于在 MgCl<sub>2</sub> 的添加量在 1~5 重量% 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成了厚度为 15~50 nm 范围内 (实验值为 15.5~48.9 nm 或 15.1~49.8 nm) 的 Mg 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜的实施例 IV 之 2~6 和 10~14 的各种贮氢合金电极来

说，在使用这些贮氢合金电极的情况下，在初期和低温下的放电容量显著地提高。

[实施例 IV 之 17 ~ 22]

5 在实施例 IV 之 17 ~ 22 中，使用与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金粉末，在将该贮氢合金粉末置于添加有  $\text{MgCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理时， $\text{MgCl}_2$  的添加量为 3.0 重量%，另一方面，使该含金属离子的酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-2 所示的数值变化，使上述贮氢合金粉末分别在各个含金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理，除此之外，  
10 其余与上述实施例之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 17 ~ 22 的各种贮氢合金电极，进而使用这些贮氢合金电极制备上述的各种镍-氢二次电池。

对经过上述表面处理的各种贮氢合金粉末使用透射电子显微镜进行表面分析，结果发现，在其表面上的覆盖膜是 Mg 的氧化物或氢氧化物，  
15 另外求出了这些覆盖膜的厚度，其数值如下面表 4-2 中所示。

[实施例 IV 之 23 ~ 28]

在实施例 IV 之 23 ~ 28 中，与上述实施例 IV 之 9 ~ 14 的情况同样地使用按气体雾化法制得的平均粒径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金粉末，在将该贮氢合金粉末置于添加有  $\text{MgCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行处理  
20 时， $\text{MgCl}_2$  的添加量为 3.0 重量%，另一方面，使该含金属离子的酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-2 所示的数值变化，使上述贮氢合金粉末在各个盐酸溶液浸渍 15 分钟以进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 23 ~ 28 的各种贮氢合金电极，进而使用这些贮氢合金电极制备上述的各种镍-氢二次电  
25 池。

对经过上述表面处理的各种贮氢合金粉末使用透射电子显微镜进行表面分析，结果发现，在其表面上的覆盖膜是 Mg 的氧化物或氢氧化物，另外求出了这些覆盖膜的厚度，其数值如下面表 4-2 所示。

实施例 IV 之 17 ~ 28 的电池特性

30 对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 17 ~ 28 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池分别按上述方法求出其在初期和低温下的放电容量，将所获结果连同其他条件一起示于表 4-2 中。

·表 4-2·

	酸性溶液的初期 pH	表面层的厚度 ( nm )	放电容量 ( mAh )	
			初期	低温下
实施例 IV 之 17	0.5	58.9	620	450
实施例 IV 之 18	0.7	45.4	815	660
实施例 IV 之 19	1.0	32.6	830	695
实施例 IV 之 20	1.5	25.8	830	685
实施例 IV 之 21	2.0	19.6	815	675
实施例 IV 之 22	2.5	12.7	645	485
实施例 IV 之 23	0.5	56.4	610	435
实施例 IV 之 24	0.7	44.8	800	650
实施例 IV 之 25	1.0	35.6	825	675
实施例 IV 之 26	1.5	27.6	825	670
实施例 IV 之 27	2.0	20.4	820	665
实施例 IV 之 28	2.5	13.6	635	470

根据表 4-2 的结果可以确认，在将贮氢合金置于一种添加了碱土类金属盐  $MgCl_2$  的酸性溶液中进行表面处理时，当该含金属离子的酸性溶液 5 的初期 pH 值在 0.7 ~ 2.0 的范围内，而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 20 ~ 45 nm 范围内（实验值为 19.6 ~ 45.4 nm 或 20.4 ~ 44.8 nm）的 Mg 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 18 ~ 21 和 24 ~ 27 的各种贮氢合金电极，在使用这些贮氢合金电极的情况下，电池的初期及低温下的放电容量显著增加，并且在初期及低温下的 10 放电特性显著提高。

[实施例 IV 之 29 ~ 36]

在实施例 IV 之 29 ~ 36 中，使用与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为 80  $\mu m$  的贮氢合金粉末，为了将该贮氢合金粉末在添加有碱土类金属盐  $CaCl_2$  的含金属离子的酸性溶液中的处理，将 15 该贮氢合金粉末分别置于按下面表 4-3 所示比例（重量%）添加了  $CaCl_2$  并且 pH 值为 1.0 的各种含有金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟以对其各自进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 29 ~ 36 的各种贮氢合金电极。然后使用上述

各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是Ca的氧化物或氢氧化物。各覆盖膜的厚度如下面表4-3所示。

5 [实施例IV之37~44]

在实施例IV之37~44中，使用与上述实施例IV之9~14的情况同样地制得的平均粒径为80 $\mu\text{m}$ 的贮氢合金粉末，为了将该贮氢合金粉末在添加有碱土类金属盐 $\text{CaCl}_2$ 的含金属离子的酸性溶液中处理，将该贮氢合金粉末分别置于按下面表4-3所示比例（重量%）添加了 $\text{CaCl}_2$ 并且pH值为1.0的各种含有金属离子的酸性溶液中浸渍15分钟以对其各自进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例IV之1~8的情况同样地制备实施例IV之37~44的各种贮氢合金电极。然后使用各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

15 当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是Ca的氧化物或氢氧化物。另外，各覆盖膜的厚度如下面表4-3所示。

实施例IV之29~44的电池特性

20 对使用按上述方法制得的实施例IV之29~44的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池分别与上述同样地测定其初期放电容量和在低温下的放电容量，将所获结果连同其他条件一起示于表4-3中。

表 4-3

	CaCl <sub>2</sub> 的添加量 (重量%)	表面层的厚度 (nm)	放电容量 (mAh)	
			初期	低温下
实施例 IV 之 29	0.5	10.8	625	445
实施例 IV 之 30	1.0	15.8	820	665
实施例 IV 之 31	2.0	29.8	825	670
实施例 IV 之 32	3.0	34.5	830	695
实施例 IV 之 33	4.0	42.5	825	685
实施例 IV 之 34	5.0	49.8	820	680
实施例 IV 之 35	6.0	52.6	630	455
实施例 IV 之 36	7.0	55.4	620	445
实施例 IV 之 37	0.5	11.6	615	440
实施例 IV 之 38	1.0	15.7	805	660
实施例 IV 之 39	2.0	30.5	815	660
实施例 IV 之 40	3.0	36.8	825	680
实施例 IV 之 41	4.0	41.6	830	660
实施例 IV 之 42	5.0	48.7	830	655
实施例 IV 之 43	6.0	54.0	620	450
实施例 IV 之 44	7.0	55.5	600	425

根据表 4-3 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了碱土类金属盐 CaCl<sub>2</sub> 的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当 CaCl<sub>2</sub> 的添加量在 1~5 重量% 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 15~50 nm 范围内 (实验值为 15.8~49.8 nm 或 15.7~48.7 nm) 的 Ca 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 30~34 和 38~42 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加。

#### 10 [实施例 IV 之 45~50]

在实施例 IV 之 45~50 中, 使用与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制得的平均粒径为 80 μm 的贮氢合金粉末, 在将该贮氢合金粉末置于添加了 CaCl<sub>2</sub> 的含金属离子的酸性溶液中处理时, CaCl<sub>2</sub> 的添加量为 3.0 重量%, 另一方面, 该含金属离子的酸性溶液的初期 pH 值分别

按下面表 4-4 所示的数值变化, 如此将上述的贮氢合金粉末在各种含金属离子的酸性溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 45~50 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Ca 的氧化物或氢氧化物。然后, 测定各覆盖膜的厚度, 其结果如下面表 4-4 所示。

[实施例 IV 之 51~56]

在实施例 IV 之 51~56 中, 使用与上述实施例 IV 之 9~14 的情况同样地按气体雾化法制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 在将该贮氢合金粉末置于添加了  $\text{CaCl}_2$  的盐酸酸性溶液 (含有金属离子的酸性溶液) 中处理时,  $\text{CaCl}_2$  的添加量为 3.0 重量%, 另一方面, 该含金属离子的酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-4 所示的数值变化, 如此将上述的贮氢合金粉末在各种盐酸溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 51~56 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末进行表面分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Ca 的氧化物或氢氧化物, 另外还测定了各覆盖膜的厚度, 其结果如下面表 4-4 所示。

实施例 IV 之 45~56 的电池特性

对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 45~56 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池分别与上述同样地测定其初期放电容量和在低温下的放电容量, 将所获结果连同其他条件一起出于表 4-4 中。

表 4-4

	酸性溶液的初期 pH	表面层的厚度 ( nm )	放电容量 ( mAh )	
			初期	低温下
实施例 IV 之 45	0.5	59.7	625	445
实施例 IV 之 46	0.7	44.0	820	660
实施例 IV 之 47	1.0	34.5	830	695
实施例 IV 之 48	1.5	26.6	830	680
实施例 IV 之 49	2.0	17.4	815	670
实施例 IV 之 50	2.5	12.7	645	485
实施例 IV 之 51	0.5	57.7	620	425
实施例 IV 之 52	0.7	43.6	800	650
实施例 IV 之 53	1.0	36.8	825	680
实施例 IV 之 54	1.5	25.9	820	675
实施例 IV 之 55	2.0	19.8	820	665
实施例 IV 之 56	2.5	12.7	630	440

根据表 4-4 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了碱土类金属盐  $\text{CaCl}_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当该酸性溶液的初期 pH 值在 0.7 ~ 2.0 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 19 ~ 45 nm 的范围内(实验值为 17.4 ~ 44.0 nm 或 19.8 ~ 43.6 nm) 的 Ca 氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 46 ~ 49 和 52 ~ 55 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加。

#### 10 [实施例 IV 之 57 ~ 64]

在实施例 IV 之 57 ~ 64 中, 使用与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 为了将该贮氢合金粉末置于添加有铜盐  $\text{CuCl}_2$  的盐酸酸性溶液中处理, 将该贮氢合金粉末分别置于按下面表 4-5 所示比例(重量%) 添加了  $\text{CuCl}_2$  并且 pH 值为 1.0 的各种含有金属离子的酸性溶液中浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 57 ~ 64 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是 Cu 的氧化物或氢氧化物。另外，测定了各覆盖膜的厚度，结果如下面表 4-5 所示。

[实施例 IV 之 65 ~ 72]

- 5 在实施例 IV 之 65 ~ 72 中，使用与上述实施例 IV 之 9 ~ 14 的情况同样地按气体雾化法制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末，为了将该贮氢合金粉末置于添加有  $\text{CuCl}_2$  的盐酸酸性溶液（含金属离子的酸性溶液）中处理，将该贮氢合金粉末分别置于按下面表 4-5 所示比例（重量 %）添加了  $\text{CuCl}_2$  并且 pH 值为 1.0 的各种含有金属离子的酸性溶液
- 10 中浸渍 15 分钟以进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 65 ~ 72 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各种镍 - 氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是 Cu 的氧化物或氢氧化物。另外，测定了各覆盖膜的厚度，结果如下面表 4-5 所示。

实施例 IV 之 57 ~ 72 的电池特性

对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 57 ~ 72 的各种贮氢合金电极制备的各个镍 - 氢二次电池分别按上述方法求出其初期放电容量及低温下的放电容量，所获结果连同其他条件一起示于表 4-5 中。

- 20 进而，对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 57 ~ 72 的各种贮氢合金电极制备的各个镍 - 氢二次电池分别在常温下按充电电流 200 mA（0.2C）的条件充电 6 小时，然后按放电电流 5000 mA（5.0C）的大电流放电至放电终止电压为 1.0 V 为止，如此求出各个镍 - 氢二次电池的高倍率（high rate）的放电容量。所获结果连同其他条件一起示于表
- 25 4-5 中。应予说明，该高倍率的放电容量与上述实施例 II 中的高倍率放电特性的测定条件有所不同。

表 4-5

	CuCl <sub>2</sub> 的添加量 (重量%)	表面层的厚度 (nm)	放电容量 (mAh)		
			初期	低温下	高倍率
实施例 IV 之 57	0.5	10.2	625	445	620
实施例 IV 之 58	1.0	15.9	805	675	815
实施例 IV 之 59	2.0	26.4	815	680	820
实施例 IV 之 60	3.0	31.8	830	690	825
实施例 IV 之 61	4.0	38.7	820	690	830
实施例 IV 之 62	5.0	47.9	820	680	820
实施例 IV 之 63	6.0	52.2	625	445	610
实施例 IV 之 64	7.0	55.4	620	445	605
实施例 IV 之 65	0.5	11.4	620	440	615
实施例 IV 之 66	1.0	15.8	805	660	815
实施例 IV 之 67	2.0	28.6	815	665	825
实施例 IV 之 68	3.0	34.2	830	675	830
实施例 IV 之 69	4.0	40.0	825	670	825
实施例 IV 之 70	5.0	48.9	820	660	820
实施例 IV 之 71	6.0	54.9	620	460	620
实施例 IV 之 72	7.0	56.0	610	440	615

根据表 4-5 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了 CuCl<sub>2</sub> 的含有金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当 CuCl<sub>2</sub> 的添加量在 1 ~ 5 重量% 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 15 ~ 50 nm 的范围内 (实验值为 15.9 ~ 47.9 nm 或 15.8 ~ 48.9 nm) 的 Cu 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 58 ~ 62 及 66 ~ 70 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加, 而且, 高倍率下的放电容量也增加, 这说明电池的初期、低温下及高倍率条件下的放电特性皆显著提高。

[实施例 IV 之 73 ~ 78]

在实施例 IV 之 73 ~ 78 中, 使用与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为 80 μm 的贮氢合金粉末, 在将该贮氢合金粉末置于添加了 CuCl<sub>2</sub> 的盐酸酸性溶液 (含有金属离子的酸性溶液) 中处理

时,  $\text{CuCl}_2$  的添加量为 3.0 重量%, 另一方面, 该酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-6 所示的数值变化, 如此将上述的贮氢合金粉末在各种盐酸溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 73~78 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极与上述同样地制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Cu 的氧化物或氢氧化物。然后测定各覆盖膜的厚度, 其结果如下面表 4-6 所示。

#### 10 [实施例 IV 之 79~84]

在实施例 IV 之 79~84 中, 使用与上述实施例 IV 之 9~14 的情况同样地按气体雾化法制得的平均粒径为  $80\ \mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 在将该贮氢合金粉末置于添加了  $\text{CuCl}_2$  的盐酸酸性溶液(含有金属离子的酸性溶液)中处理时,  $\text{CuCl}_2$  的添加量为 3.0 重量%, 另一方面, 该酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-6 所示的数值变化, 如此将上述的贮氢合金粉末在各种盐酸溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 79~84 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极与上述同样地制备各种镍-氢二次电池。

20 当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Cu 的氧化物或氢氧化物。而且测定了各覆盖膜的厚度, 结果如下面表 4-6 所示。

#### 实施例 IV 之 73~84 的电池特性

25 对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 73~84 的各种贮氢合金电极制备的各个镍-氢二次电池, 分别与上述同样地求出其初期放电容量及低温下的放电容量, 而且按照与上述同样的条件求出其高倍率的放电容量。所获结果连同其他条件一起示于表 4-6 中。

表 4-6

	酸性溶液的初期 pH	表面层的厚度 ( nm )	放电容量 ( mAh )		
			初期	低温下	高倍率
实施例 IV 之 73	0.5	60.2	625	465	615
实施例 IV 之 74	0.7	42.6	825	680	820
实施例 IV 之 75	1.0	31.8	830	690	825
实施例 IV 之 76	1.5	24.4	825	680	820
实施例 IV 之 77	2.0	19.6	825	675	820
实施例 IV 之 78	2.5	13.8	630	455	610
实施例 IV 之 79	0.5	60.0	620	440	605
实施例 IV 之 80	0.7	41.9	825	675	820
实施例 IV 之 81	1.0	34.2	835	675	825
实施例 IV 之 82	1.5	25.4	830	670	820
实施例 IV 之 83	2.0	20.2	830	670	820
实施例 IV 之 84	2.5	12.8	620	440	610

根据表 4-6 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了铜盐  $\text{CuCl}_2$  的含有金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当该含金属离子的酸性溶液的初期 pH 值在 0.7 ~ 2.0 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 20 ~ 42 nm 的范围内 (实验值为 19.6 ~ 42.6 nm 或 20.2 ~ 41.9 nm) 的 Cu 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 74 ~ 77 和 80 ~ 83 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加, 而且高倍率下的放电容量也增加, 这说明电池的初期、低温下及高倍率条件下的放电特性皆提高。

[实施例 IV 之 85 ~ 92]

在实施例之 85 ~ 92 中, 使用了与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 为了将该贮氢合金粉末在添加有氢氧化钴  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的含金属离子的酸性溶液中处理, 将该贮氢合金粉末分别置于按下面表 4-7 所示比例 (重量%) 添加了  $\text{Co}(\text{OH})_2$  并且 pH 值为 1.0 的各种盐酸溶液中浸渍 15 分钟以对其各自进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施

例 IV 之 85 ~ 92 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Co 的氧化物或氢氧化物。然后测定了各覆盖膜的厚度, 其结果如下面表 4-7 所示。

[实施例 IV 之 93 ~ 100]

在实施例 IV 93 ~ 100 中, 使用与上述实施例 IV 之 9 ~ 14 的情况同样地按气体雾化法制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末, 为了将该贮氢合金粉末在添加有  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的盐酸溶液中处理, 将该贮氢合金粉末分别置于按下面表 4-7 所示比例 (重量%) 添加了  $\text{Co}(\text{OH})_2$  并且 pH 值为 1.0 的各种盐酸酸性溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理, 除此之外, 其余与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制备实施例 IV 之 93 ~ 100 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极与上述同样地制备各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现, 其表面上的覆盖膜是 Co 的氧化物或氢氧化物。然后测定了各覆盖膜的厚度, 其结果如下面表 4-7 所示。

实施例 IV 之 85 ~ 100 的电池特性

对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 85 ~ 100 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池分别与上述同样地求出其初期放电容量和低温下的放电容量。所获结果示于下面表 4-7 中。

进而, 对使用按上述方法制得的实施例之 85 ~ 100 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池, 分别在常温下按充电电流 200 mA (0.2C) 充电 6 小时, 然后按放电电流 5000 mA (5.0C) 的大电流放电至放电终止电压为 1.0V 为止, 求出各镍-氢二次电池的高倍率的放电容量, 所获得结果连同其他条件一起示于表 4-7 中。

表 4-7

	Co(OH) <sub>2</sub> 的添加量 (重量%)	表面层的厚度 (nm)	放电容量 (mAh)		
			初期	低温下	高倍率
实施例 IV 之 85	0.1	2.2	630	445	620
实施例 IV 之 86	0.3	5.1	805	680	820
实施例 IV 之 87	0.4	10.2	810	690	825
实施例 IV 之 88	0.5	17.7	840	690	840
实施例 IV 之 89	0.7	39.0	830	690	845
实施例 IV 之 90	1.0	48.2	830	680	820
实施例 IV 之 91	1.2	51.6	660	475	620
实施例 IV 之 92	1.5	59.8	620	445	610
实施例 IV 之 93	0.1	2.1	620	450	620
实施例 IV 之 94	0.3	5.3	815	670	820
实施例 IV 之 95	0.4	12.6	820	675	820
实施例 IV 之 96	0.5	20.3	830	680	830
实施例 IV 之 97	0.7	38.6	820	680	825
实施例 IV 之 98	1.0	49.9	820	670	825
实施例 IV 之 99	1.2	53.7	630	440	610
实施例 IV 之 100	1.5	59.9	620	420	610

根据表 4-7 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了钴盐 Co(OH)<sub>2</sub> 的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当 Co(OH)<sub>2</sub> 的添加量在 0.3 ~ 1.0 重量% 的范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 5 ~ 50 nm 范围内 (实验值为 5.1 ~ 48.2 nm 或 5.3 ~ 49.9 nm) 的 Co 的氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 86 ~ 90 和 94 ~ 98 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加, 而且其高倍率下的放电容量也有所增加。

[实施例 IV 之 101 ~ 106]

在实施例 IV 之 101 ~ 106 中, 使用与上述实施例 IV 之 1 ~ 8 的情况同样地制得的平均粒径为 80 μm 的贮氢合金粉末, 在将该贮氢合金粉末置于添加了 Co(OH)<sub>2</sub> 的盐酸溶液中处理时, Co(OH)<sub>2</sub> 的添加量为 0.5

重量%，另一方面，该酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-8 所示的数值变化，如此将上述的贮氢合金粉末在各种盐酸溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 101~106 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极制备上述各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是 Co 的氧化物或氢氧化物。然后测定了各覆盖膜的厚度，其结果如下面表 4-8 所示。

[实施例 IV 之 107~112]

在实施例 IV 之 107~112 中使用与上述实施例 IV 之 9~14 的情况同样地按气体雾化法制得的平均粒径为 80  $\mu\text{m}$  的贮氢合金粉末，在将该贮氢合金粉末置于添加了  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的盐酸溶液中进行处理时， $\text{Co}(\text{OH})_2$  的添加量为 0.5 重量%，另一方面，该酸性溶液的初期 pH 值分别按下面表 4-8 所示的数值变化，如此将上述的贮氢合金粉末在各种盐酸溶液中各自浸渍 15 分钟以进行表面处理，除此之外，其余与上述实施例 IV 之 1~8 的情况同样地制备实施例 IV 之 107~112 的各种贮氢合金电极。然后使用上述各个贮氢合金电极与上述同样地制备各种镍-氢二次电池。

当使用透射电子显微镜对按上述方法进行表面处理的各种贮氢合金粉末的表面进行分析时发现，其表面上的覆盖膜是 Co 的氧化物或氢氧化物。然后测定了上述各覆盖膜的厚度，其结果如下面表 4-8 所示。

实施例 IV 之 101~112 的电池特性

对使用按上述方法制得的实施例 IV 之 101~112 的各种贮氢合金电极制备的各种镍-氢二次电池，各自按照与上述同样的方法求出其初期放电容量和在低温下的放电容量，而且按照与上述同样的条件求出了其高倍率的放电容量。所获结果连同其他条件一起示于表 4-8 中。

表 4-8

	酸性溶液的初期 pH	表面层的厚度 ( nm )	放电容量 ( mAh )		
			初期	低温下	高倍率
实施例 IV 之 101	0.3	60.0	620	460	620
实施例 IV 之 102	0.5	47.6	820	680	815
实施例 IV 之 103	0.7	29.2	830	690	825
实施例 IV 之 104	1.0	17.7	840	690	840
实施例 IV 之 105	1.5	7.4	820	680	820
实施例 IV 之 106	2.0	4.8	625	460	620
实施例 IV 之 107	0.3	61.2	615	450	610
实施例 IV 之 108	0.5	48.2	830	680	825
实施例 IV 之 109	0.7	30.4	830	680	830
实施例 IV 之 110	1.0	20.3	830	680	830
实施例 IV 之 111	1.5	7.7	830	675	825
实施例 IV 之 112	2.0	4.6	615	450	620

根据表 4-8 的结果可以确认, 在将贮氢合金置于一种添加了钴盐  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的含金属离子的酸性溶液中进行表面处理时, 当该含有金属离子的酸性溶液的初期 pH 值在 0.5 ~ 1.5 范围内, 而且在贮氢合金的表面上形成一层厚度在 7 ~ 48 nm 的范围内(实验值为 7.4 ~ 47.6 nm 或 7.7 ~ 48.2 nm)的 Co 氧化物或氢氧化物的覆盖膜而获得了实施例 IV 之 102 ~ 105 和 108 ~ 111 的各种贮氢合金电极, 在使用这些贮氢合金电极的情况下, 电池的初期及低温下的放电容量显著增加, 而且其高倍率下的放电容量也有所增加。

根据以上实施例, 在该第 IV 发明系列贮氢合金电极及其制造方法中, 将一种至少含有镍和钴的贮氢合金置于含有选自碱土类金属盐、铜盐、氢氧化钴中至少一种盐的酸性溶液(含有金属离子的酸性溶液)中进行表面处理, 使得在贮氢合金的表面上形成一层由碱土类金属的氧化物或氢氧化物、铜的氧化物或氢氧化物、钴的氧化物或氢氧化物中选择的至少一种的覆盖膜, 这样就能使得在贮氢合金表面上的镍或钴的各个活性部位被该覆盖膜保护, 在将这种贮氢合金电极用于碱性二次电池的情况下, 由于该覆盖膜被电池中的电解液溶解而使得在贮氢合金的表面

上出现了镍或钴的活性部位。

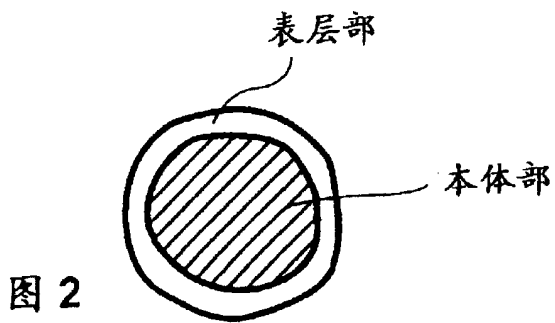
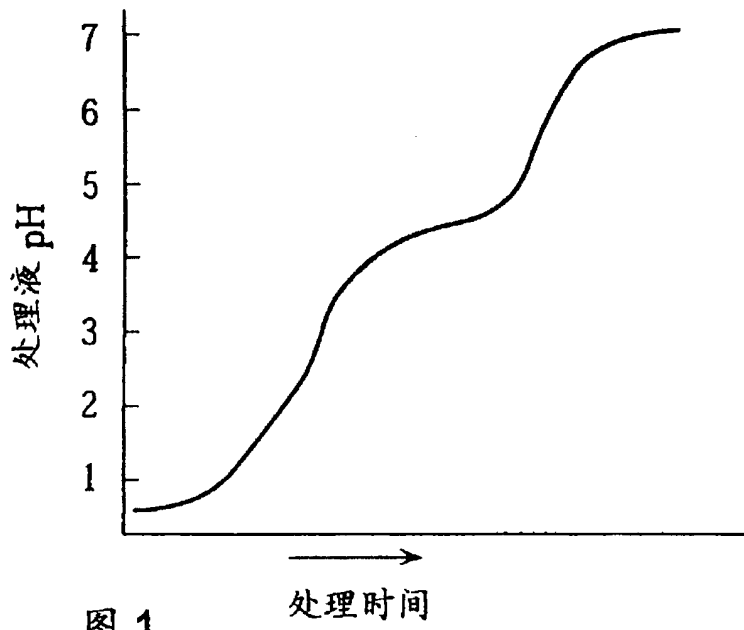
根据所获结果可以证实,如果把适用于该第 IV 发明系列的贮氢合金电极用于碱性二次电池,则从初期起就能使贮氢合金活化,不但可使初期及低温下的放电容量增加,而且贮氢合金的贮氢效率优异,还能抑制电池的  
5 内压上升,从而可以获得一种在初期及低温下的放电特性优异,而且其初期内压 T 特性也优异的碱性二次电池。

另外,还证实,当使用一种在贮氢合金的表面上形成了一层铜的氧化物或氢氧化物的覆盖膜、钴的氧化物或氢氧化物的覆盖膜的贮氢合金电极时,可以获得一种在贮氢合金电极上的导电性提高的,而且高倍率  
10 下的放电特性也优异的碱性二次电池。

另外还证实,当象上述那样将贮氢合金置于含有选自碱土类金属盐和铜盐中至少一种盐的酸性溶液中进行表面处理时,这些盐的添加量在 1~5 重量%的范围内,而且上述覆盖膜的厚度在 15~50 nm 的范围内,更优选在 20~42 nm 的范围内,以及,当将贮氢合金置于一种含有  
15 氢氧化钴的酸性溶液中进行表面处理时,使其添加量在 0.3~1.0 重量%的范围内,并且上述的覆盖膜厚度在 5~50 nm 的范围内,更优选在 7~48 nm 的范围内,进一步获得一种初期放电特性和低温放电特性、初期内压 T 特性均优异的碱性二次电池。

#### 工业上利用的可能性

按照一系列的本发明,可以地提高贮氢合金的电化学特性,据此可以获得一种电池初期内压特性、低温放电特性、高倍率放电特性和循环  
20 特性皆优异的贮氢合金电极。如此的本发明适合作为用于提高使用贮氢合金电极的碱性二次电池性能的手段。



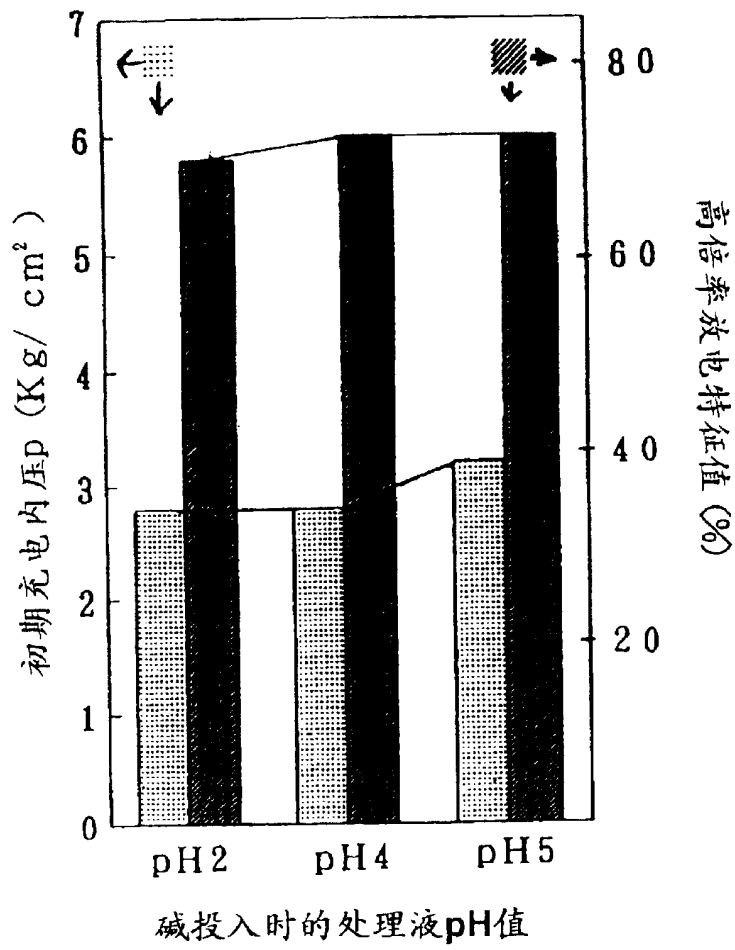


图 3

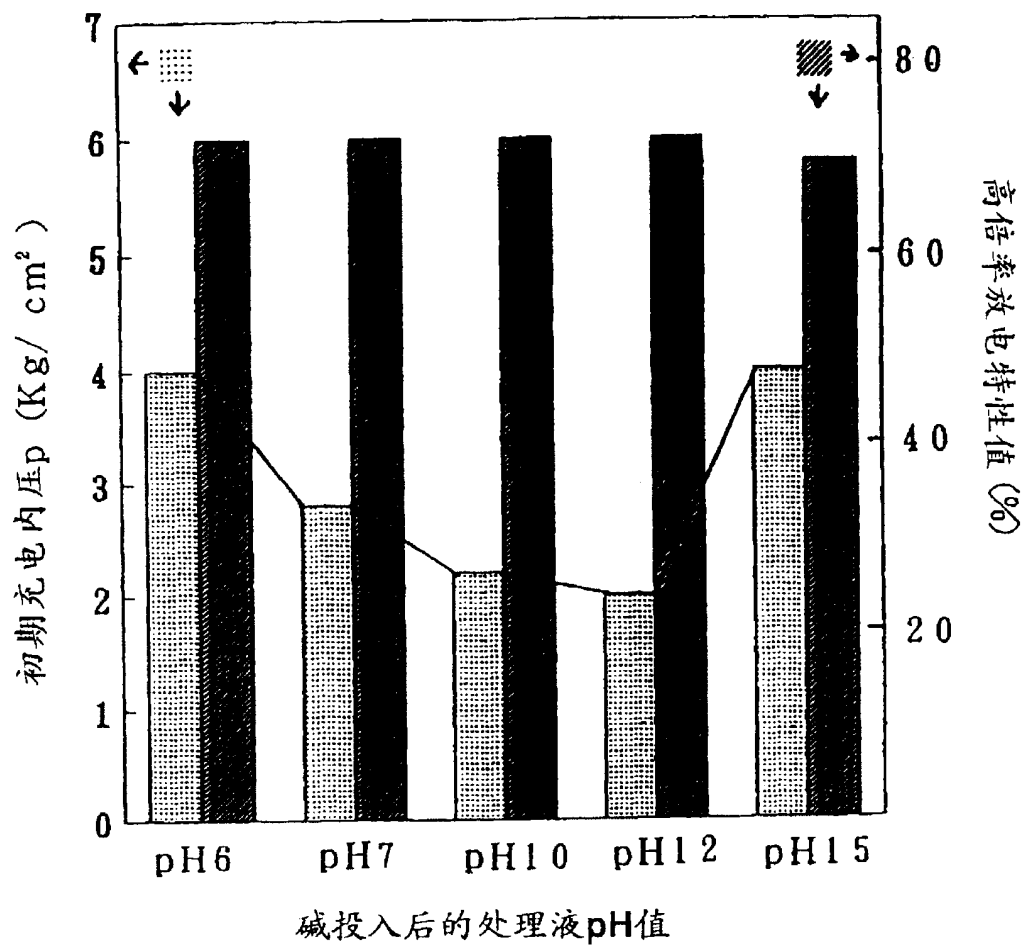


图 4

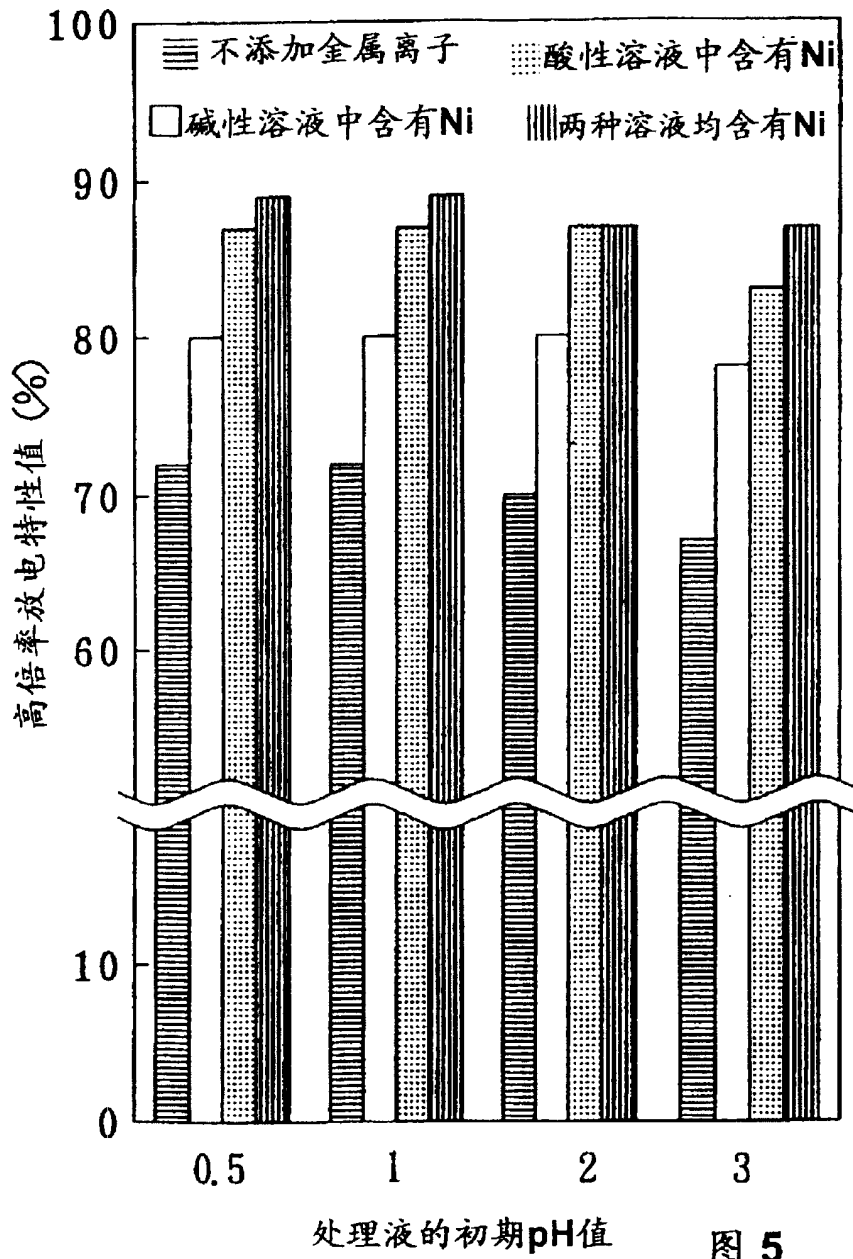
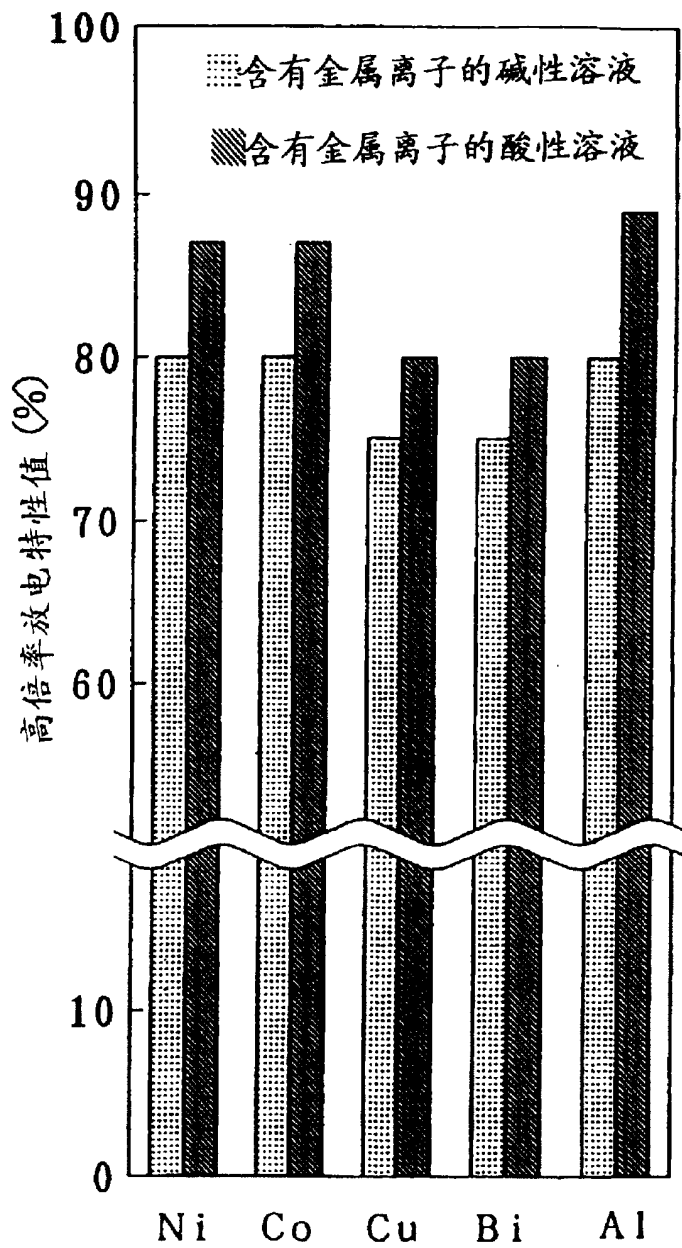


图 5



金属离子的种类

图 6

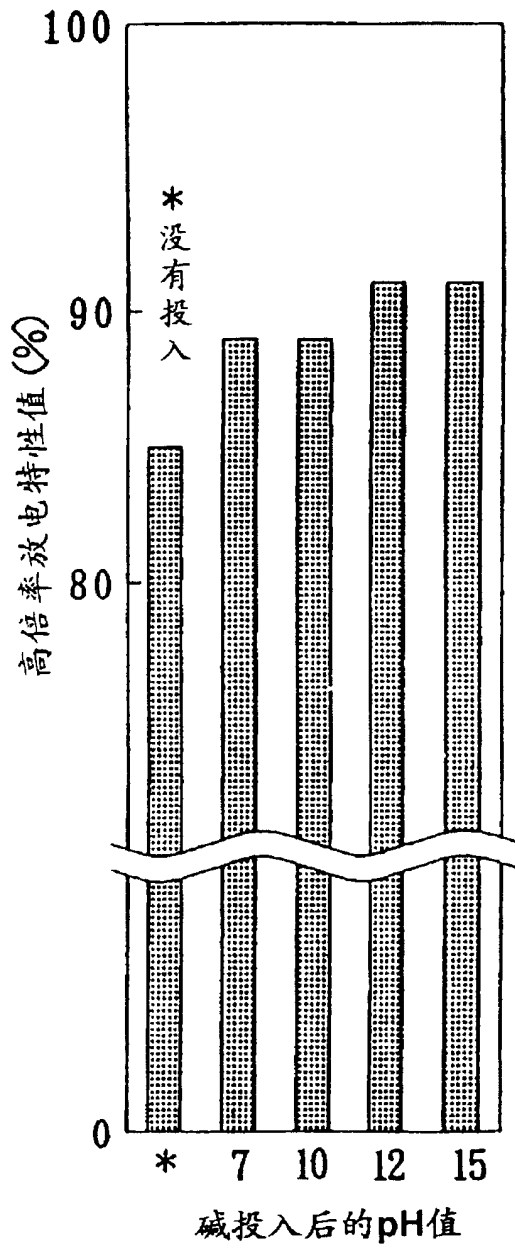


图 7

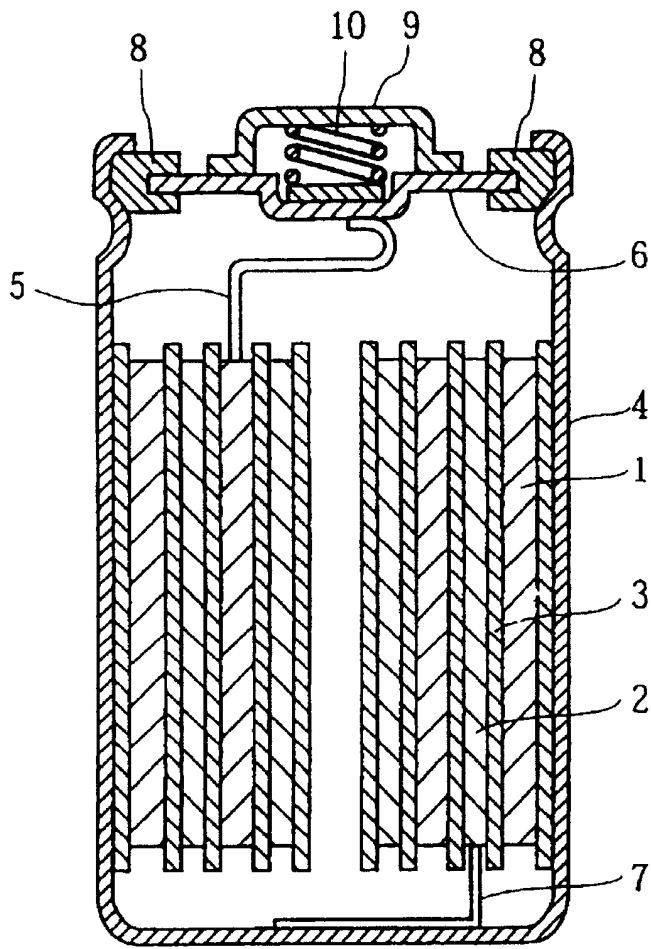


图 8