

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4040799号  
(P4040799)

(45) 発行日 平成20年1月30日 (2008. 1. 30)

(24) 登録日 平成19年11月16日 (2007. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/62 (2006. 01)  
 HO 1 M 4/24 (2006. 01)  
 HO 1 M 4/26 (2006. 01)  
 HO 1 M 10/30 (2006. 01)

HO 1 M 4/62 C  
 HO 1 M 4/24 J  
 HO 1 M 4/26 J  
 HO 1 M 10/30 Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-218402  
 (22) 出願日 平成11年8月2日 (1999. 8. 2)  
 (65) 公開番号 特開2001-76729 (P2001-76729A)  
 (43) 公開日 平成13年3月23日 (2001. 3. 23)  
 審査請求日 平成16年5月20日 (2004. 5. 20)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-220890  
 (32) 優先日 平成10年8月4日 (1998. 8. 4)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-185318  
 (32) 優先日 平成11年6月30日 (1999. 6. 30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005810  
 日立マクセル株式会社  
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
 (74) 代理人 100079153  
 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫  
 (72) 発明者 津幡 英樹  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内  
 (72) 発明者 長井 龍  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内

審査官 新居田 知生

(56) 参考文献 特開平10-226715 (JP, A)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用ペースト、ペースト式水素吸蔵合金電極、この電極の製造方法およびニッケル水素蓄電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水素吸蔵合金を活物質とする電極用ペーストにおいて、ポリN - ビニルアセトアミドと  
 ゴム系高分子を含むことを特徴とする電極用ペースト。

## 【請求項 2】

導電性基材に請求項 1 に記載の電極用ペーストを塗布し、乾燥してなるペースト式水素  
 吸蔵合金電極。

## 【請求項 3】

導電性基材に請求項 1 に記載の電極用ペーストを塗布し、乾燥してペースト式水素吸蔵  
 合金電極を製造するにあたり、上記基材上の不要部分のペースト乾燥物を回収し、これに  
 溶剤を加えて電極用ペーストとして再利用することを特徴とするペースト式水素吸蔵合金  
 電極の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 2 に記載の水素吸蔵合金電極からなる負極と、ニッケル極からなる正極と、上記  
 の負極と正極との間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えていることを特  
 徴とするニッケル水素蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、水素吸蔵合金を活物質とする電極用ペーストと、これを導電性基材に塗布し、

乾燥してなるペ スト式水素吸蔵合金電極と、この電極の製造方法と、さらにこの電極を負極として用いたニッケル水素蓄電池とに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ニッケル水素蓄電池は、水素を負極活物質として動作するものであり、可逆的に水素を吸蔵・放出することができる水素吸蔵合金を導電性基材に担持させてなる水素吸蔵合金電極と、通常、正極活物質として動作するニッケル水酸化物を導電性基材に担持してなるニッケル極とを、セパレータを介してアルカリ電解液中に配置することにより、構成されている。

【 0 0 0 3 】

上記の水素吸蔵合金電極は、たとえば、粉末状の水素吸蔵合金を活物質とし、これを高分子結着剤などとともに溶剤に分散させた電極用ペ ストを調製し、これを導電性基材に塗布し、乾燥することにより、製造される。

【 0 0 0 4 】

このようなペ スト式水素吸蔵合金電極を工業的に量産するには、電極用ペ ストを塗布工程に連続的に供給して、ラインを停止することなく連続塗布する方法が採用される。この場合、ペ スト調製時から塗布完了時まで長時間を要しているのが実状であり、したがって、電極用ペ ストには成分、組成、粘度などの経時変化の少ない安定性が求められる。とくに、上記の量産化方法では塗布速度の問題から塗布工程が律速段階となり、ペ スト調製時から塗布時まで数日間かかることが多く、長時間の安定性が要求される。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、従来の電極用ペ ストは、調製後、経時的に粘度が低下する傾向があり、このため、得られる水素吸蔵合金電極は、連続塗布における塗布開始時と塗布終了時とで電極重量などの特性面で均一性が損なわれ、とくに高容量化のために水素吸蔵合金粉末の充填性を高めたものでは、ペ ストの安定性がさらに劣化するため、上記均一性がより一段と損なわれやすい。その結果、この水素吸蔵合金電極を用いて組み立てられたニッケル水素蓄電池は、容量のパラツキが生じやすくなり、歩留りの低下を招くという問題があつた。

【 0 0 0 6 】

また、上記の電極用ペ ストは、本来、結着剤や増粘剤を含有して粘着性が高いため、連続塗布の立ち上げ時に流動性が不足し、塗布開始後所定の厚みになるまでの塗布分は、性状の安定しない、電極への利用が不可能な不要部分として、廃棄している。すなわち、基材上の上記塗布分のペ スト乾燥物をかき落として廃棄したり、また基材が発泡体であるときは発泡体内部にペ ストが充填されているため、かき落とすこともできず、基材に充填したままの状態では廃棄している。しかし、このような廃棄は、省資源や製品の歩留りの点で問題があつた。

【 0 0 0 7 】

電極用ペ ストの安定性に関しては、特開平 5 - 2 8 0 3 6 3 号、同 7 - 1 1 4 9 2 3 号、同 9 - 2 0 4 9 1 7 号などの公報には、ペ ストの調製にあつて一定温度以上に制御したり、ペ ストの調製後および塗布時の温度を 1 0 ~ 1 5 に保持したり、調製後のペ ストを一定時間放置して粘度を増大させ、その後再度混練して塗布するなどの改良方法が種々提案されている。しかし、いずれの提案によつても、十分な安定性は得られていない。また、特開平 4 - 8 2 1 6 1 号公報には、ペ スト中にキレート剤を添加して、ペ スト自体の安定性を向上させるという提案がなされているが、キレート剤を添加することにより電池容量が低下するという別の問題があつた。さらに、上記いずれの提案によつても、塗布立ち上げ時の不要部分のペ スト乾燥物の廃棄による省資源や製品の歩留りの問題については、なんら解決できるものではなかつた。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる事情に照らし、上記とは異なる手法により粘度などの経時変化が長時間にわたり起こりにくい安定性にすぐれた電極用ペ ストを得ること、また、このペ スト

10

20

30

40

50

を用いて連続塗布における塗布開始時と塗布終了時とで電極重量などの特性面での均一性が保持されたペ スト式水素吸蔵合金電極を得ること、さらに、このような電極の製造にあたり、塗布立ち上げ時の不要部分のペ スト乾燥物の廃棄による省資源や製品の歩留りの問題を回避すること、また、上記の水素吸蔵合金電極を負極に用いて容量のバラツキの少ない生産性にすぐれたニッケル水素蓄電池を得ることを目的としている。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、水素吸蔵合金を活物質とする電極用ペ スト中にポリN - ビニルアセトアミドまたはこれとゴム系高分子を含ませると、粘度などの経時変化が長時間にわたり起こりにくい安定性にすぐれた電極用ペ ストを得ることができ、このペ ストを用いることにより連続塗布における塗布開始時と塗布終了時とで電極重量などの特性面での均一性が保持されたペ スト式水素吸蔵合金電極が得られ、またこのような電極の製造にあたり、塗布立ち上げ時の不要部分のペ スト乾燥物を回収してこれに溶剤を加えると、上記とほぼ同様の安定性にすぐれた電極用ペ ストを再生でき、これを再利用することで、従来のような不要部分の廃棄による省資源や製品の歩留りの問題を回避することができ、さらに上記の水素吸蔵合金電極を負極に用いることで容量のバラツキの少ない生産性にすぐれたニッケル水素蓄電池が得られることを知り、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、水素吸蔵合金を活物質とする電極用ペ ストにおいて、ポリN - ビニルアセトアミドとゴム系高分子を含むことを特徴とする電極用ペ スト（請求項1）に係るものである。また、本発明は、導電性基材に上記構成の電極用ペ ストを塗布し、乾燥してなるペ スト式水素吸蔵合金電極（請求項2）と、このような電極の製造方法として、導電性基材上の不要部分のペ スト乾燥物を回収し、これに溶剤を加えて電極用ペ ストとして再利用することを特徴とするペ スト式水素吸蔵合金電極の製造方法（請求項3）に係るものである。

さらに、本発明は、上記の水素吸蔵合金電極からなる負極と、ニッケル極からなる正極と、上記の負極と正極との間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えていることを特徴とするニッケル水素蓄電池（請求項4）に係るものである。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリN - ビニルアセトアミドが電極用ペ ストの安定性に好結果を与える理由は、つぎのように考えられる。水素吸蔵合金は表面が活性で、ペ ストの調製後、長時間放置すると合金中の一部の遷移金属イオンが溶出し、これがペ スト中の結着剤や増粘剤などの有機物の酸化分解を促進し、上記有機物の分子量を低下させて粘度を低下させ、また分解物が水素吸蔵合金表面に不可逆的に吸着して粘度低下を助長する。このペ スト中にポリN - ビニルアセトアミドを含ませると、これが水素吸蔵合金表面に優先的に吸着して有機層を形成し、この有機層がペ スト中の結着剤や増粘剤などの酸化分解を抑え、かつこの有機層自体は遷移金属イオンにより主鎖が切断されにくい構造的に安定な化合物のため、ペ ストの安定性が高度に向上してくるものと思われる。

【 0 0 1 2 】

本発明に用いられるポリN - ビニルアセトアミドとしては、重量平均分子量が10,000～10,000、好ましくは50,000～5,000,000であるのがよい。重量平均分子量を10,000以上とすることにより、水素吸蔵合金表面への高い吸着効果が得られ、また、重量平均分子量を10,000,000以下とすることにより、ペ ストの極端な増粘を抑制でき、高容量化のために薄膜化した水素吸蔵合金電極とする場合でも、連続塗布性にすぐれたペ ストを得ることができる。

【 0 0 1 3 】

このようなポリN - ビニルアセトアミドの使用量は、水素吸蔵合金100重量部に対して、通常0.03～5重量部、好ましくは0.1～3重量部、より好ましくは0.2～2重

10

20

30

40

50

量部とするのがよい。0.03重量部以上とすることにより、ポリN-ビニルアセトアミドの吸着層が水素吸蔵合金表面を十分に被覆でき、結着剤や増粘剤などの酸化分解を抑制して、長時間放置後でも粘度の低下を極めて少なくすることができ、また5重量部以下とすることにより、活物質である水素吸蔵合金の充填性を向上させることができる。

#### 【0014】

本発明において、上記のポリN-ビニルアセトアミドとともに、ゴム系高分子を併用すると、ペスタの安定性がより一層向上する。このようなゴム系高分子としては、スチレンと2-エチルヘキシルアクリレートを主成分とした共重合体が最も好ましく、その他、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、スチレン-イソプレン共重合体、シリコンゴムなどが用いられる。

10

#### 【0015】

このようなゴム系高分子は、水素吸蔵合金との相互作用が少ないため、長時間放置により合金表面から遷移金属イオンが溶出しても、酸化分解される量が少なく、ポリN-ビニルアセトアミドの酸化分解の抑制効果がより良く発揮されるとともに、少量の使用で導電性基材へのペスタの結着性を向上でき、水素吸蔵合金の充填性の向上に寄与させることができる。

#### 【0016】

上記のゴム系高分子の使用量としては、水素吸蔵合金100重量部に対して、通常0.1~5重量部、好ましくは0.2~2重量部とするのがよい。0.1重量部以上とすることにより、ペスタの導電性基材への良好な結着性を確保することができ、また5重量部以下にすることにより、ペスタ中の水素吸蔵合金の充填密度の低下を防止することができる。

20

#### 【0017】

本発明においては、水素吸蔵合金を活物質とし、これに上記のポリN-ビニルアセトアミドを含ませ、また好ましくはさらに上記のゴム系高分子を含ませて、これらを常法によりペスタ化することにより、電極用ペスタを調製する。このペスタの調製にあたり、溶剤として、たとえば、水またはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール性溶剤が用いられる。これらは、それぞれを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

水素吸蔵合金としては、Zr、Ni、Mnなどを主体としたAB2型合金、Mm(La、Ce、Nd、Pr)-Ni系などのAB5型合金があり、これらの中でも、Mm-Ni系の合金でNiの一部をMn、Co、Al、Mg、Cu、Crからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換した合金が好ましく、これらは低い水素平衡圧で高容量化を期待できるが、遷移金属にMnを含む合金では、Mnがイオンとしてペスタ中に溶出しやすく、ペスタ調製時の粘度変化が大きいことから、本発明にとくに有用である。また、複数の遷移金属で置換した水素吸蔵合金の中でも、Mm中の希土類元素のLaなどの含有量を多くした高容量の非化学量論組成の水素吸蔵合金(たとえば、Mm1に対して他のNi、Co、Mn、Alなどの合計量が5.02~5.45である水素吸蔵合金)は、遷移金属が合金表面に多く存在し、遷移金属イオンの溶出量が多くなるため、本発明にとくに有用である。

30

40

#### 【0019】

この電極用ペスタ中には、必要により、従来から用いられている結着剤や増粘剤を配合してもよい。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンなどが挙げられ、増粘剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらの結着剤や増粘剤の使用量としては、遷移金属イオンによる酸化分解および水素吸蔵合金の充填性を考えると、水素吸蔵合金100重量部に対して、通常0.01~1重量部とするのが好ましい。

#### 【0020】

50

また、上記のペ スト中には、従来から用いられている導電剤を配合してもよい。この導電剤にはニッケル粉、コバルト粉、銅粉、カーボン粉などがあるが、これらの中でも、粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、酸素含有量が $0.2\sim 1.5$ 重量%であるニッケル粉を用いるのが最も好ましい。導電剤は、水素吸蔵合金の導電性を高めて負極としての集電能を向上させ、また水素吸蔵合金の充填性を向上させるため、微粒子状態のものが用いられるが、このような微粒子状態のものは、通常、粒子同士が凝集しやすく、均一なペ ストの調製に難があり、増粘化しやすい。しかし、上記の特定酸素含有量のニッケル粉は、結着剤の吸着形態を改善し、また少量の結着剤量でもニッケル粉の分散性が良くなり、均一なペ ストの調製を可能にするとともに、ペ ストの増粘化も低下できる。

#### 【0021】

本発明においては、このように調製される電極用ペ ストを、導電性基材に塗布し、乾燥することにより、またその後必要によりプレス処理することにより、ペ スト式水素吸蔵合金電極を作製する。上記の導電性基材としては、パンチングメタル、発泡メタルなどの耐アルカリ性金属多孔体などが用いられる。パンチングメタルは、三次元構造を有する発泡メタルに比べて、集電能に劣るが、導電剤である前記ニッケル粉を用いることにより、集電効果が高められる。

#### 【0022】

また、上記の塗布工程では、量産化のために、連続塗布方式が採用されるが、電極用ペ ストの長時間安定性により、塗布開始時から塗布終了時にわたって安定した塗布量を確保でき、その結果、得られるペ スト式水素吸蔵合金電極は、重量などの特性面で均一性が保たれたものとなる。さらに、乾燥工程では、乾燥温度を $50\sim 100$  の範囲に設定するのが望ましい。 $50$  以上とすることにより、塗布ペ ストを十分に乾燥でき、その後のプレス処理による圧延を良好に行える。また、 $100$  以下とすることにより、結着剤や増粘剤の酸化を防ぎ、分解を抑制することができるので、ペ スト乾燥物を再利用するために溶剤を加えた場合に、初期のペ スト粘度を保持させることができる。

#### 【0023】

このようなペ スト式水素吸蔵合金電極の製造においては、既述のとおり、連続塗布の立ち上げ時にペ スト乾燥物の不要部分が発生する。本発明では、この不要部分を廃棄することなく、導電性基材上よりかき落とすなどして回収し、これに溶剤を加えて電極用ペ ストとして再生することができる。その際、新たな添加剤などを加える必要はなく、溶剤を加えて均一に混練するだけの簡単な操作により、初期ペ ストとほぼ同じ粘度を有する安定性の良好な電極用ペ ストを再生できる。したがって、この再生ペ ストは、初期ペ ストの場合と同様に、導電性基材への塗布用として再利用でき、これにより、重量などの特性面で均一性が保たれたペ スト式水素吸蔵合金電極を製造できる。その結果、従来のような廃棄による省資源や製品の歩留りの問題を回避することができる。

#### 【0024】

上記の再生ペ ストの調製において、使用する溶剤としては、前記した初期ペ ストの場合と同様の溶剤、つまり、水またはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール性溶剤が用いられ、これらは、それぞれを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

本発明において、このような溶剤を加えるだけの簡単な操作で、初期ペ ストとほとんど変わらない再生ペ ストを調製できる理由は、以下のように、考えられる。すなわち、ペ スト乾燥物には、水素吸蔵合金の粒子表面に初期ペ ストに加えたポリN-ビニルアセトアミドが吸着しており、これに水などの溶剤を加えると、上記のポリN-ビニルアセトアミドが分子内に極性のアミド基を持つ上記溶剤との親和性の高い分子構造を有しているため、上記溶剤に容易に再溶解して増粘効果を発揮するためではないかと思われる。

#### 【0026】

本発明のニッケル水素蓄電池は、ニッケル極からなる正極に対し、上記構成の水素吸蔵合金電極を負極としたことを特徴としており、上記水素吸蔵合金電極の重量などの特性面で

10

20

30

40

50

の均一性により、容量のバラツキの少ない生産性（歩留り）にすぐれたニッケル水素蓄電池を提供できる。とくに、上記構成の水素吸蔵合金電極の製造にあたり、前記した再生ペストを用いたときでも、上記容量のバラツキの少ないニッケル水素蓄電池を提供でき、再生ペストの再利用によつて、省資源化とさらに生産性（歩留り）のさらなる向上に貢献できる。

#### 【0027】

このニッケル水素蓄電池は、たとえば、上記構成の水素吸蔵合金電極からなる負極とニッケル極からなる正極とを、セパレータを介して積層し、これを電池缶に挿入したのち、アルカリ電解液を注入することにより、作製される。ここで、上記のニッケル極は、たとえば、水酸化ニッケル粉、導電剤および結着剤を水の存在下で混合分散させてペストとし、これを耐アルカリ性金属多孔体などからなる導電性基材に塗布し、乾燥したのち、圧延処理し、所定サイズに裁断することにより、つくられる。また、上記のセパレータとしては、ポリオレフィン繊維やポリアミド繊維などからなる不織布に親水基を付与したものなどが好ましく用いられる。また、上記のアルカリ電解液としては、リチウム塩などの電解質を溶解した水酸化カリウム水溶液などが好ましく用いられる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものでなく、本発明の思想を逸脱しない範囲内で適宜変更可能であることはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

#### 【0029】

##### 実施例 1

組成が  $MmNi_{4.05}Co_{0.45}Mn_{0.5}Al_{0.35}$ （Mmの組成が La：0.32 原子%、Ce：0.48 原子%、Nd：0.15 原子%、Pr：0.04 原子%で、Mm1 に対して Ni、Co、Mn および Al の合計が 5.35）で示される水素吸蔵合金粉末 100 部に、導電剤としてニッケル粉（粒径  $2\mu m$ 、酸素含有量 1.0 重量%）2 部、濃度 10 重量%のポリ N - ビニルアセトアミド（重量平均分子量：3,000,000）水溶液 12 部、濃度 42.5 重量%のスチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体（スチレンユニット 35 モル%、2 - エチルヘキシルアクリレートユニット 65 モル%）水分散液 1.6 部（固形分として水素吸蔵合金 100 部に対して 0.68 部）を配合し、これらをよく混合して、電極用ペストを調製した。

#### 【0030】

##### 実施例 2

ポリ N - ビニルアセトアミド水溶液の使用部数を 12 部から 20 部に変更するとともに、スチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体水分散液の使用部数を 1.6 部から 0.5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペストを調製した。

#### 【0031】

##### 実施例 3

ポリ N - ビニルアセトアミド水溶液の使用部数を 12 部から 4 部に変更するとともに、スチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体水分散液の使用部数を 1.6 部から 4.7 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペストを調製した。

#### 【0032】

##### 実施例 4

ポリ N - ビニルアセトアミド水溶液の使用部数を 12 部から 20 部に変更し、かつスチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体水分散液の使用を省いた以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペストを調製した。

#### 【0033】

##### 比較例 1

ポリ N - ビニルアセトアミド水溶液 12 部およびスチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレ

10

20

30

40

50

ト共重合体水分散液 1 . 6 部の代わりに、濃度 1 0 重量 % のポリビニルアルコール水溶液 2 0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペ ストを調製した。

【 0 0 3 4 】

比較例 2

ポリ N - ビニルアセトアミド水溶液 1 2 部およびスチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体水分散液 1 . 6 部の代わりに、濃度 1 0 重量 % のポリエチレンオキシド水溶液 2 0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、電極用ペ ストを調製した。

【 0 0 3 5 】

上記の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 の各電極用ペ ストの安定性を、以下のように調べた。すなわち、各ペ スト 1 0 0 g をビ ーカに採取し、2 0 ℃で2日間放置し、その粘度変化をB型粘度計で追跡した。これらの結果は、図 1 に示されるとおりであつた。なお、図 1 中、曲線 - 1 a は実施例 1 の結果、曲線 - 2 a は実施例 2 の結果、曲線 - 3 a は実施例 3 の結果、曲線 - 4 a は実施例 4 の結果、曲線 - 1 b は比較例 1 の結果、曲線 - 2 b は比較例 2 の結果である。

10

【 0 0 3 6 】

図 1 から明らかなように、本発明のポリ N - ビニルアセトアミドまたはこれとゴム系高分子であるスチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレート共重合体を含ませた実施例 1 ~ 4 の各電極用ペ ストは、非化学両論組成の水素吸蔵合金を活物質とした場合でも、長時間放置後の粘度低下がほとんどみられず、安定性にすぐれていることがわかる。これに対して、ポリ N - ビニルアセトアミドを含ませなかつた比較例 1 , 2 の両電極用ペ ストは、調製直後から粘度が低下しはじめており、安定性に非常に劣っている。

20

【 0 0 3 7 】

つぎに、上記の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 , 2 の各電極用ペ ストを用い、下記の方法により、ペ スト式水素吸蔵合金電極を作製し、均一性の評価を行つた。結果は、表 1 に示されるとおりであつた。

【 0 0 3 8 】

< ペ スト式水素吸蔵合金電極の作製とその評価 >

導電性基材として、厚さが 6 0 μ m、幅が 1 3 5 mm、長さが 2 4 0 mm のパンチングメタルを使用し、この基材の両面に電極用ペ ストを連続塗布方式により乾燥後の総厚が 5 0 0 μ m になるように塗布し、7 0 ℃で乾燥したのち、圧延処理して、シート状物とした。このシート状物の塗布開始部分と塗布終了部分とをそれぞれ幅 3 6 mm、長さ 6 7 mm に裁断して、各 1 , 0 0 0 枚の水素吸蔵合金電極を作製し、その重量を測定して、平均値およびバラツキを調べた。

30

【 0 0 3 9 】

表1

	塗布開始部分の電極重量 (g)	塗布終了部分の電極重量 (g)
実施例1	4.10±0.05	4.10±0.05
実施例2	4.09±0.06	4.10±0.06
実施例3	4.10±0.05	4.10±0.06
実施例4	4.11±0.05	4.10±0.07
比較例1	4.10±0.05	3.98±0.20
比較例2	4.08±0.06	4.00±0.20

10

## 【0040】

上記の表1から明らかなように、本発明の実施例1～4の電極用ペストを用いて連続塗布方式により作製したペスト式水素吸蔵合金電極は、塗布開始時と塗布終了時とで重量に変化がなく、バラツキもほぼ同じであり、連続塗布方式でも均質な電極を作製できるものであることがわかる。これに対し、比較例1, 2の電極用ペストを用いて作製したペスト式水素吸蔵合金電極は、塗布開始時と塗布終了時とで重量にかなりの差があり、塗布終了時では重量のバラツキが大きく、電極の歩留りに問題を生じやすく、安定した連続塗布を行いにくい。

20

## 【0041】

つぎに、上記の方法で作製した各1,000枚のペスト式水素吸蔵合金電極を負極に用いて、以下の方法により、ニッケル水素蓄電池を作製し、均一性の評価を行つた。結果は、表2に示されるとおりであつた。

30

## 【0042】

<ニッケル水素蓄電池の作製とその評価>

上記の各ペスト式水素吸蔵合金電極からなる負極と公知のペスト式ニッケル正極とを組み合わせ、これらをナイロン不織布製のセパレータを介して捲回して、単4サイズの電極缶に入れ、これにアルカリ電解液(30重量%の水酸化カリウム水溶液1リットルにLiOHを17gと酸化亜鉛33gを溶解させた水溶液)を注入したのち、密閉して、60℃で17時間保存し、295mAで2.5時間充電し、380mAで放電した。この充放電サイクルを放電容量が一定になるまで繰り返して、ニッケル水素蓄電池を作製した。この電池を145mAで満充電し、1時間休止後100mAで電池電圧が1Vとなるまで放電して、標準容量を求めた。各1,000個の電池の平均値およびバラツキを評価した。

40

## 【0043】

表 2

	塗布開始部分の負極を用いた電池の標準容量 (mA h)	塗布終了部分の負極を用いた電池の標準容量 (mA h)
実施例 1	580 ± 5	580 ± 6
実施例 2	578 ± 6	578 ± 7
実施例 3	580 ± 6	579 ± 6
実施例 4	577 ± 5	576 ± 8
比較例 1	577 ± 5	568 ± 14
比較例 2	577 ± 7	565 ± 15

## 【 0 0 4 4 】

上記の表 2 から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 4 の電極用ペ ストから連続塗布方式で作製したペ スト式水素吸蔵合金電極を負極に用いた各ニッケル水素蓄電池は、上記の連続塗布方式における塗布開始時と塗布終了時とで電池容量のバラツキが少なく、安定した生産が可能であり、電池の歩留りを大きく向上できるものであることがわかる。とくにポリ N - ビニルアセトアミドとともに、ゴム系高分子を併用した実施例 1 ~ 3 の上記ニッケル水素蓄電池では、塗布終了時でも高い電池容量が得られており、高容量化に適している。これに対し、比較例 1 , 2 の電極用ペ ストから連続塗布方式で作製したペ スト式水素吸蔵合金電極を負極に用いたニッケル水素蓄電池は、上記電池容量のバラツキが大きく、安定した生産が困難であり、電池の歩留りが大きく低下する。

## 【 0 0 4 5 】

つぎに、塗布立ち上げ時の不要部分のペ スト乾燥物を回収し、再生ペ ストとして電極用ペ ストに再利用したときの試験結果を、以下に説明する。まず、実施例 1 で得た初期の電極用ペ ストを、厚さが 60 μ m、幅が 135 mm、長さが 240 m のパンチングメタルからなる導電性基材の両面に、連続塗布方式にて乾燥後の総厚が 500 μ m になるように塗布し、70 で乾燥して、ペ スト式水素吸蔵合金電極を作製する方法において、塗布立ち上げ時に発生した不要部分のペ スト乾燥物を、上記の基材上よりかき落として回収した。このように回収したペ スト乾燥物の 1 kg に水を加えて均一に混練し、水素吸蔵合金を含有する電極用ペ ストとしての再生ペ ストを調製した。

## 【 0 0 4 6 】

この再生ペ ストの初期粘度は 64 , 5000 mPa / s ( 30 ) であり、実施例 1 の初期粘度 65 , 000 mPa / s ( 30 ) とほぼ同じであり、初期ペ ストと同様の再生ペ ストを調製できるものであることがわかった。また、この再生ペ ストを用いて、実施例 1 と同様にして、ペ スト式水素吸蔵合金電極を作製し、その塗布開始部分の電極を負極に用いて、実施例 1 と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。この電池の標準容量を測定したところ、581 mA h であり、実施例 1 の塗布開始部分の電極を負極に用いたニッケル水素蓄電池の標準容量平均値 580 mA h とほとんど同じであることがわかった。

## 【 0 0 4 7 】

## 【 発明の効果 】

以上のように、本発明では、水素吸蔵合金を活物質とする電極用ペ スト中にポリ N - ビ

ニルアセトアミドまたはこれとゴム系高分子を含ませる構成としたことにより、長時間の安定性にすぐれた電極用ペーストを得ることができ、連続塗布方式でも均一性が保持されたペースト式水素吸蔵合金電極と、さらに容量のバラツキの少ない生産性にすぐれたニッケル水素蓄電池を得ることができる。とくに、Mm - Ni 系合金でNiの一部をMnなどの遷移金属で置換した水素吸蔵合金に対し、本発明を適用した場合でも、安定性にすぐれた電極用ペーストと均一なペースト式水素吸蔵合金電極が得られる。また、本発明の上記電極用ペーストでは、従来廃棄処理していた塗布立ち上げ時に発生する不要部分のペースト乾燥物を有効に再利用することができる。

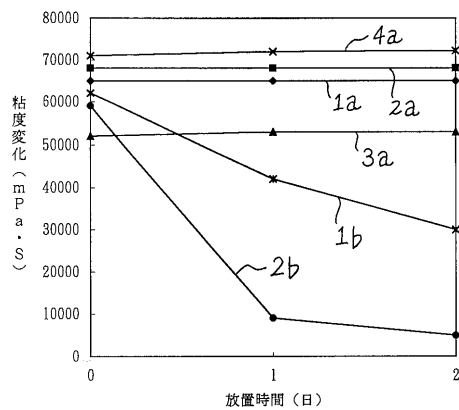
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 ~ 4 の電極用ペーストと比較例 1 , 2 の電極用ペーストとについて、粘度の経日変化を示す特性図である。 10

【符号の説明】

- 1 a 実施例 1 の電極用ペーストの特性曲線
- 2 a 実施例 2 の電極用ペーストの特性曲線
- 3 a 実施例 3 の電極用ペーストの特性曲線
- 4 a 実施例 4 の電極用ペーストの特性曲線
- 1 b 比較例 1 の電極用ペーストの特性曲線
- 2 b 比較例 2 の電極用ペーストの特性曲線

【図 1】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/24  
H01M 4/26  
H01M 4/62  
H01M 10/30