

(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2005-190863

(P2005-190863A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int.CI.<sup>7</sup>

H01M 4/24

B22F 1/00

C22C 19/00

H01M 4/38

F 1

H01M 4/24

B22F 1/00

C22C 19/00

H01M 4/38

テーマコード(参考)

4K018

5H050

F

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2003-431795 (P2003-431795)

(22) 出願日

平成15年12月26日 (2003.12.26)

(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

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

(72) 発明者 今里 集

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 村田 徹行

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 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

F ターム(参考) 4K018 BA04 BB10 BD07

最終頁に続く

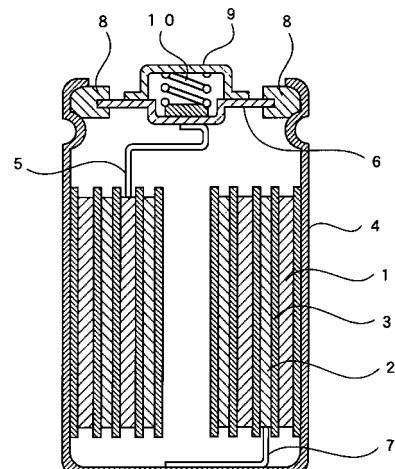
(54) 【発明の名称】アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池

## (57) 【要約】

**【課題】** CaCu<sub>5</sub>型以外の超格子の結晶構造を有する水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を使用したアルカリ蓄電池において、充放電により、上記の水素吸蔵合金が微粉化したり、酸化されたりするのを抑制して、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させる。

**【解決手段】** 少なくとも希土類元素とMgとNiとを含み、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金の粉末に対して、フッ素樹脂の粉末を0.3重量%以下添加させて混合させたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を、アルカリ蓄電池の負極2に使用した。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu - K 線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金の粉末を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金の粉末に対して、フッ素樹脂の粉末を0.3重量%以下混合させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

## 【請求項 2】

請求項1に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、上記のフッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

10

## 【請求項 3】

請求項1又は請求項2に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金がCe<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型の結晶構造を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

20

## 【請求項 4】

請求項1～3の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金中にアルミニウムが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

20

## 【請求項 5】

正極と、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、上記の負極に請求項1～4の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、アルカリ蓄電池及びこのアルカリ蓄電池の負極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極に係り、特に、アルカリ蓄電池の容量を高めるように、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu - K 線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を改善し、アルカリ蓄電池のサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、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、負極の材料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った。

40

## 【0003】

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器やハイブリッド電気自動車に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることができ期待されている。

## 【0004】

ここで、このニッケル・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、CaCu<sub>5</sub>型の結晶を主相とする希土類-ニッケル系水素吸蔵合金や、Ti, Zr, V及びNiを含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が一般に使用されていた。

## 【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえる。

50

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。

#### 【0006】

そして、近年においては、上記のような希土類・ニッケル系水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させると共に、この水素吸蔵合金を活性化されやすくするために、上記の希土類・ニッケル系水素吸蔵合金にMg等を含有させて、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の超格子の結晶構造を有する水素吸蔵合金の粉末を用いることが提案されている（例えば、特許文献1, 2参照）。

#### 【0007】

しかし、上記のような水素吸蔵合金の粉末をアルカリ蓄電池の負極に使用して充放電を繰り返して行った場合、この水素吸蔵合金の粉末が微粉化され、またこの水素吸蔵合金の粉末がアルカリ電解液によって酸化され、アルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液が次第に消費されて、アルカリ蓄電池内における抵抗が増大し、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下しやすくなるという問題があった。

#### 【0008】

このため、上記のような超格子の結晶構造を有する水素吸蔵合金の粉末を用いたアルカリ蓄電池において、上記の水素吸蔵合金の粉末にマンガン系微粒子を添加させるようにしたり、また上記の水素吸蔵合金中にマンガンやコバルト等を含有させるようにしたもののが提案されている（例えば、特許文献3～特許文献5参照。）。

#### 【0009】

しかし、このように上記の水素吸蔵合金の粉末にマンガン系微粒子を添加させるようにしたり、上記の水素吸蔵合金中にマンガンやコバルト等を含有させるものを用いた場合においても、依然として、アルカリ蓄電池のサイクル寿命向上には不十分であった。

【特許文献1】特開平11-162459号公報

【特許文献2】特開平11-323469号公報

【特許文献3】特開2000-188101号公報

【特許文献4】特開2000-195509号公報

【特許文献5】特開2001-307721号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

この発明は、希土類・ニッケル系水素吸蔵合金にMg等を含有させて、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の超格子の結晶構造を有する水素吸蔵合金の粉末を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を負極に使用し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、上記のアルカリ蓄電池を繰り返して充放電させた場合において、負極に使用した水素吸蔵合金の粉末が微粉化したり、水素吸蔵合金の粉末がアルカリ電解液によって酸化されたりするのを抑制し、上記のアルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させることを課題とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極においては、上記のような課題を解決するため、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金の粉末を用いたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金の粉末に対して、フッ素樹脂の粉末を0.3重量%以下添加させて混合させようとした。

#### 【0012】

また、この発明においては、正極と、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、その負極に上記のようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を用いるようにした。

10

20

30

40

50

## 【0013】

ここで、上記の少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金は、 $\text{CaCu}_5$ 型以外の超格子の結晶構造を有し、本発明者等が解析した結果、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ 型の結晶構造を有するものと考えられる。

## 【0014】

そして、このような水素吸蔵合金の粉末をアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極に用いると、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極における水素吸蔵能力が向上すると共に、活性化されやすくなり、アルカリ蓄電池における容量が高められると共に、アルカリ蓄電池の活性化も速やかに行えるようになる。

## 【0015】

また、上記の水素吸蔵合金の粉末に対してフッ素樹脂粉末を0.3重量%以下添加させて混合させると、このフッ素樹脂粉末によってアルカリ電解液がアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極中に浸透するのが適度に抑制され、充放電を繰り返した場合に、上記の水素吸蔵合金の粉末が微粉化したり、この水素吸蔵合金の粉末がアルカリ電解液によって酸化されたりするのが抑制され、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するのが防止される。なお、上記の水素吸蔵合金の粉末に対して添加させるフッ素樹脂粉末の量を0.3重量%以下にしたのは、フッ素樹脂粉末の量が多くなりすぎると、アルカリ電解液がアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極中に浸透するのが過剰に抑制されて、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極における導電性や充放電反応が低下して、電池特性が低下するためである。

## 【0016】

ここで、上記の水素吸蔵合金の粉末に対して添加させるフッ素樹脂としては、公知のものを用いることができ、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンを用いるようにする。

## 【0017】

また、上記の水素吸蔵合金に対してさらにアルミニウムを含有させると、アルカリ蓄電池における容量を低下させることなく、そのサイクル寿命をさらに向上させることができる。

## 【発明の効果】

## 【0018】

以上のように、この発明においては、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極に、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu-K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金の粉末を用いるようにしたため、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極における水素吸蔵能力が向上すると共に、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極が活性化されやすくなり、またこの水素吸蔵合金の粉末に対してフッ素樹脂の粉末を0.3重量%以下添加させて混合させるようにしたため、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極中にアルカリ電解液が浸透するのが適度に抑制されるようになる。

## 【0019】

この結果、このようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、アルカリ蓄電池における容量が高められると共に、アルカリ蓄電池の活性化も早められ、さらに充放電によって上記の水素吸蔵合金粉末が微粉化したり、アルカリ電解液によってされる酸化されたり、微粉化されるのが抑制され、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するのも抑制される。

## 【実施例】

## 【0020】

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池においては、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極に用いた水素吸蔵合金が酸化されたり

10

20

30

40

50

、微粉化されるのが抑制されて、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するのが抑制されることを明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及電極及びアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、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ものである。

#### 【0021】

##### (実施例1)

実施例1においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr, Nd及びZrと、Mgと、Niと、Alと、Coとを用い、これらを所定の合金組成になるように混合した後、これをアルゴン雰囲気中において溶融させ、これを冷却させて、組成が( La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.395</sub>Nd<sub>0.395</sub>Zr<sub>0.01</sub>)<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.03</sub>Al<sub>0.17</sub>Co<sub>0.1</sub>になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。  
10

#### 【0022】

そして、この水素吸蔵合金のインゴットを、1000で熱処理して均質化させた後、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、体積平均粒径が65μmになった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。なお、水素吸蔵合金の粉末の体積平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製：SALD-2000）を用いて測定した。

#### 【0023】

ここで、このように作製した水素吸蔵合金の粉末について、Cu-K線をX線源とするX線回折測定装置（RIGAKU RINT2000システム）を用い、スキャンスピード2°/min, スキャンステップ0.02°, 走査範囲20°～80°の範囲でX線回折測定を行い、2=31°～33°の範囲に現れる最強ピーク強度(I<sub>A</sub>)と、2=40°～44°の範囲に現れる最強ピーク強度(I<sub>B</sub>)とを測定し、これらの強度比(I<sub>A</sub>/I<sub>B</sub>)を求めた結果、強度比I<sub>A</sub>/I<sub>B</sub>は0.39であり、CaCu<sub>5</sub>型とは異なるCe<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型になった超格子の結晶構造を有していた。  
20

#### 【0024】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末100重量部に対して、結着剤として、スチレン・ブタジエン共重合ゴムを1重量部、ポリアクリル酸ナトリウムを0.2重量部、カルボキシメチルセルロースを0.2重量部添加し、さらに導電性粉末のカーボンブラックを1重量部、水を50重量部添加し、これらを混練させて、ペーストを調製した。  
30

#### 【0025】

次いで、このペーストに、ポリテトラフルオロエチレンの固形分が水素吸蔵合金粉末に対し0.2重量部になるようにしてポリテトラフルオロエチレンの分散液（ダイキン工業社製：D1）を添加し、これらを混練した後、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、水素吸蔵合金電極からなる負極を作製した。

#### 【0026】

一方、正極を作製するにあたっては、亜鉛を2.5重量%, コバルトを1.0重量%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水溶液を徐々に滴下して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、真空乾燥させて、表面に水酸化コバルトが5重量%被覆された水酸化ニッケルを得た。  
40

#### 【0027】

そして、このように水酸化コバルトが被覆された水酸化ニッケルに25重量%の水酸化ナトリウム水溶液を1:10の重量比になるように加えて含浸させ、これを8時間攪拌しながら85度で加熱処理した後、これを水洗し、乾燥させて、上記の水酸化ニッケルの表面がナトリウム含有コバルト酸化物で被覆された正極材料を得た。

#### 【0028】

そして、この正極材料を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、0.2重量%のヒドロキシプロピルセルロース水溶液を50  
50

重量部加え、これらを混合させてスラリーを調製し、このスラリーを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、所定の寸法に切断して非焼結式ニッケル極からなる正極を作製した。

#### 【0029】

また、セパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、KOHとNaOHとLiOHとが15:2:1の重量比で含まれる比重1.30のアルカリ電解液を使用した。

#### 【0030】

そして、これらを使用して、設計容量が1900mAhになった、図1に示すような円筒型になった実施例1のアルカリ蓄電池を作製した。

10

#### 【0031】

ここで、実施例1のアルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させると共に、この電池缶4内に上記のアルカリ電解液を2.4g注液した後、電池缶4と正極蓋6との間に絶縁パッキン8を介して封口し、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、上記の絶縁パッキン8により電池缶4と正極蓋6とを電気的に分離させた。また、上記の正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

20

#### 【0032】

##### (比較例1)

比較例1においては、上記の実施例1における負極の作製において、前記のペーストにポリテトラフルオロエチレンの分散液(ダイキン工業社製:D1)を添加させないようにして負極を作製し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1のアルカリ蓄電池を作製した。

30

#### 【0033】

##### (比較例2)

比較例2においては、上記の比較例1の場合と同様に、実施例1における負極の作製において、前記のペーストにポリテトラフルオロエチレンの分散液(ダイキン工業社製:D1)を添加させないようにして水素吸蔵合金電極を作製する一方、この水素吸蔵合金電極の表面に、エアーブラシを用いて上記のポリテトラフルオロエチレンの分散液を塗布して負極を作製し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、アルカリ蓄電池を作製した。なお、水素吸蔵合金電極の表面に塗布したポリテトラフルオロエチレンの固形分の量は、前記の水素吸蔵合金の粉末100重量部に対して0.2重量部であった。

40

#### 【0034】

そして、上記の実施例1及び比較例1,2の各アルカリ蓄電池を、それぞれ190mAの電流で16時間充電させ、これらを1時間放置させた後、380mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、これらを1時間放置させて、各アルカリ蓄電池を活性化させた。

#### 【0035】

次いで、このように活性化させた実施例1及び比較例1,2の各アルカリ蓄電池を、それぞれ1900mAの電流で電池電圧が最大値に達した後、10mV低下するまで充電させて1時間放置した後、1900mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させて1時間放置し、これを1サイクルとして、150サイクルの充放電を繰り返して行った。

#### 【0036】

そして、上記のように150サイクルの充放電を行った後、実施例1及び比較例1,2の各アルカリ蓄電池を分解して、各負極における水素吸蔵合金粉末を取り出して、その体積平均粒径を、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製:SALD-2000)を用いて測定し、その結果を下記の表1に示した。

50

## 【0037】

また、上記のようにして実施例1及び比較例1,2の各アルカリ蓄電池に対して150サイクルの充放電を行った後、各アルカリ蓄電池を完全に放電させ、その後、各アルカリ蓄電池を分解して、各負極における水素吸蔵合金粉末を取り出し、これを水洗して混合物を取り除き、乾燥させた後、各水素吸蔵合金粉末中における酸素濃度(重量%)を、酸素分析装置(LECO社製)を用い、不活性ガス中において融解抽出法により測定し、その結果を下記の表1に示した。

## 【0038】

## 【表1】

10

	150サイクル後の体積平均粒径 (μm)	150サイクル後の酸素濃度 (重量%)
実施例1	37.6	1.216
比較例1	35.7	1.236
比較例2	35.8	1.288

20

## 【0039】

この結果、前記の水素吸蔵合金の粉末に対して、フッ素樹脂の粉末を0.3重量%以下混合させて添加させた水素吸蔵合金電極を負極に使用した実施例1のアルカリ蓄電池においては、前記の水素吸蔵合金の粉末に対してフッ素樹脂の粉末を添加させなかった水素吸蔵合金電極を負極に使用した比較例1のアルカリ蓄電池や、前記の水素吸蔵合金の粉末に対してフッ素樹脂の粉末を混合させずに、水素吸蔵合金電極の表面にフッ素樹脂の粉末を塗付した負極を使用した比較例2のアルカリ蓄電池に比べて、150サイクル後における水素吸蔵合金粉末の体積平均粒径が大きくなっている、充放電による水素吸蔵合金粉末の微粉化が抑制されると共に、150サイクル後における水素吸蔵合金粉末中の酸素濃度も低くなっている、水素吸蔵合金粉末の酸化も少なくなっていた。

## 【0040】

30

この結果、上記の実施例1におけるアルカリ蓄電池においては、比較例1,2のアルカリ蓄電池に比べて、充放電による水素吸蔵合金粉末の微粉化や酸化が抑制されて劣化が防止され、サイクル特性が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図1】この発明の実施例1及び比較例1,2において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

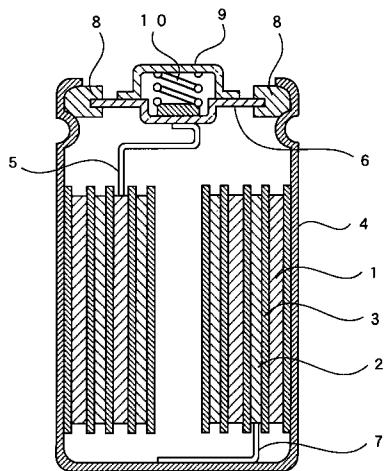
## 【符号の説明】

## 【0042】

40

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 正極リード
- 6 正極蓋
- 7 負極リード
- 8 絶縁パッキン
- 9 正極外部端子
- 10 コイルスプリング

【図1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 BA11 CA03 CB16 DA03 EA24 HA00 HA01