

申請日期	86 年 10 月 14 日
案 號	86115048
類 別	C23C19/00

修正
89.12.14 補充

A4
C4

445299

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	吸留氫合金粉末之製造方法及使用該方法所得吸留氫合金粉末之電極
	英 文	METHOD OF PRODUCING HYDROGEN ABSORBING ALLOY POWDER, AND ELECTRODE USING HYDROGEN ABSORBING ALLOY POWDER PRODUCED BY SAID METHOD
二、發明 創作人	姓 名	(1) 石井政利 (2) 宮本浩幸 (3) 栗林幸弘
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
	住、居所	(2) 日本國福井縣武生市北府二一一一五 (3) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

445299

申請日期	86 年 10 月 14 日
案 號	86115048
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 內田政伸 (5) 北村肇
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
	住、居所	(5) 日本國茨城縣鹿島郡神栖町東和田一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

445299

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本	1996 年 10 月 16 日	8-294473
日本	1996 年 10 月 18 日	8-297121
日本	1996 年 10 月 18 日	8-297122

☒有主張優先權
☒有主張優先權
☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明之技術領域]

本發明係有關保存性優之吸留氫合金粉末，特別是有關用於鎳氫二次電池之負電極時初期活性良好之電極之吸留氫合金粉末之製造方法及使用製得之吸留氫合金粉末的電極。

[習知技術]

吸留、釋放之吸留氫合金被發現後，不僅用於貯存氫手段也被應用於電池等，特別是已實際應用於鹼性二次電池，所用的吸留氫合金粉末也試圖越來越高容量化及長壽命化。

即，具有當初檢討之 $CaCu_5$ 型結晶結構的 $LaNi_5$ 合金係以 Ce 、 Pr 、 Nd 其他之稀土類元素取代 La 之一部分，以 Al 、 Co 、 Mn 等之金屬元素取代 Ni 之一部分試圖達到高容量化及長壽命化。

但是這種吸留氫合金粉末作為電極使用時，電池雖然可達到高容量化，但初期活性降低。

初期活性一般係以達到最大容量為止之充放電循環、循環數越少初期活性越高。通常，初期活性係以第 1 循環之容量及達到最大容量之充放電周期數來評價。

將初期活性較低之電池密閉化時，其缺點為正極與負極失去平衡，容量及壽命降低。

以往為了解決上述缺點而以酸或鹼處理吸留氫合金。但這種處理中表面易氧化，故使用或安全性不足。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

〔發明欲解決的問題〕

本發明人等為了解決上述缺點而精心檢討負電極用吸留氫合金粉末及其製造方法，結果發現以含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理粉碎之吸留氫合金時，可容易製得保存性及使用性優之吸留氫合金粉末，同時將該粉末用於吸留鎳氫合金二次電池之負電極使用時，可在不降低電池含量及壽命的狀態下，提高初期活性，完成本發明。

因此，本發明之第1目的係提供一種保存性及使用性優之吸留氫合金粉末的製造方法。

本發明之第2目的係提供一種初期活性優之鎳氫吸留氫合金二次電池用的負極。

〔解決問題的手段〕

本發明之上述的各目的係藉由吸留氫合金粉末之製造方法來達成，該製造方法之特徵為含有使用含磷原子數為2-20之縮合磷酸初期活性或植酸之溶液處理粉碎後之吸留氫合金的步驟。

本發明用之吸留氫合金無特別限定，負極用之公知的吸留氫合金例如可適當選自以 AB_n ($n=1-2$)表示之Ti系吸留氫合金或以 AB_2 表示之稀土系吸留氫合金，特別是考慮電池循環壽命時使用 M_mNi_s 系之吸留氫合金較理想。上述金屬中之 M_m 係由La、Ce、Pr、及Nd之稀土類元素之混合物所構成被稱為鈰合金料。若

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

考慮循環壽命時， $MmNi_5$ 之吸留氫合金其中Ni之一部份以Mn取代及Al取代較理想，更進一步以Co取代更理想。本發明中，特別理想之吸留氫合金係以

$(La)_xR_{1-x}(Ni_aM_b)$ 表示者。但式中R為至少一種以上選自Ce、Pr、Nd、M為至少一種選自Mn、Al、Co、Ti、Fe、Zr、x為0.2-1，a+b為4.0-6.0及 $0 < b \leq 2.0$ 。

本發明係使用由這種組成所構成之金屬元素予以混合、溶融、冷卻，再藉由球磨機、噴射粉碎機、造粒機等之粉碎機形成粉末化者。

本發明中，考慮製造良好之電池的初期活性，且保存性及使用性優之吸留氫合金粉末時，使用含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理，必要時可進行水洗。水洗時，以鹼中和為較佳的手段，有時也能提高特性。

處理溫度通常為常溫-130℃，但常溫-100℃較理想。必要時可在密閉容器內，10kgf/cm²以下的加壓條件下處理。高溫下或經冷卻再進行處理時，工業上生產所需設備成本太高，不符合經濟效益。特別是經冷卻再進行處理時，處理所需時間太長不實用。

處理時間為10分鐘-10小時，可適當調節當溫度高時處理時間縮短，溫度低時處理時間增加。

處理浴中之含縮合磷酸及／或植酸的理想濃度為處理之吸留氫合金的0.01-10重量%。更理想為0.1-1重量%。理想濃度為0.01重量%以下時無法得到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（4）

充分的保存效果，又超過10重量%以上時，會阻斷吸留釋放氫反應，減少吸留氫量。

本發明所用的處理液係含有一分子中之磷原子數為1-20之縮合磷酸及／或植酸的溶液，具體而言，使用的縮合磷酸係包括以一般式 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 表示之正磷酸縮合成鏈狀所得之聚磷酸，及以一般式 $(HPO_3)_n$ 表示之正磷酸縮合成環狀所得之聚偏磷酸。本發明係使用這些當中特別是一分子中之磷原子數為1-20者，特別理想為磷原子數為2-10者。

本發明可混合使用這些縮合磷酸，更進一步，可使用植酸取代這些的縮合磷酸。

溶解植酸之溶劑例如可使用醇（理想碳數為1-5）、芳香烴系溶劑（例如甲苯）、酮類（例如丙酮等），也可彼此併用例如水+醇、丙酮+甲苯等之混合溶劑。

本發明使用 H_3PO_4 時初期活性稍微改善，但保持性、使用性差、易氧化，故初期容量也降低。又磷原子數為21以上時，會阻礙吸留釋放氫反應，減少吸留氫量。

本發明中，在前述以含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理前，先使用無機酸或鹼溶液進行前處理較理想。

本發明使用的無機酸無特別限定，可選用公知之無機酸，通常以使用至少一種選自鹽酸、硫酸及硝酸。

無機酸處理之後，必要時水洗後，以含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理即可。

無機酸處理溫度通常為常溫-130℃較理想。高溫

五、發明說明(5)

下或經冷卻再進行處理時，工業上生產所需設備成本太高，不符合經濟效益。特別是經冷卻再進行處理時，處理所需時間太長，又超過 130°C 時處理會到達合金內部，以致吸留氫量減少。

處理之無機酸的濃度可適當調節，理想為 $0.05 - 1.0\text{N}$ ，更理想為 $0.1 - 0.5\text{N}$ 。 0.05N 以下處理時，粒子表面的處理不足，不易得到活性效果，超過 1.0N 時處理會到達合金內部，以致吸留氫量減少。

又，本發明在鹼存在下進行前處理步驟之鹼無特別限制，可使用公知的鹼，但理想為使用至少一種選自氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀等，特別理想為併用氫氧化鋰。

鹼處理後經中和，再藉由含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理較理想。中和所使用的無機酸無特別限定，可選用公知之無機酸，通常以使用至少一種選自鹽酸、硫酸及硝酸。

關於鹼濃度可同無機酸處理相同適當調節濃度，理想為 $1.0 - 10.0\text{N}$ ，更理想為 $3.0 - 6.0\text{N}$ 。

1.0N 以下處理時，粒子表面的處理不足，不易得到活性效果，超過 10.0N 時處理會到達合金內部，以致吸留氫量減少。

鹼處理溫度通常為常溫 - 150°C 較理想。高溫下或經冷卻再進行處理時，工業上生產性不良所需成本太高，不符合經濟效益。特別是經冷卻再進行處理時，處理所需時間太長，又超過 150°C 時處理會到達合金內部，以致

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

吸留氫量減少。

鹼、無機酸之兩者之前處理時間皆為0.1-10小時較理想，可適當調節當溫度高時處理時間縮短，溫度低時處理時間增加。必要時可在密閉容器內， 10 kg f / c m^2 以下的加壓條件下處理。

本發明之處理方法無特別限制。可使用將吸留氫合金浸漬於上述處理溶液之方法等之公知的方法，但考慮處理效果時，先粉碎成粉末再將吸留氫合金浸漬於處理溶液較理想，特別是使用攪拌後所得之粉末更能提高電極之初期活性。

本發明之吸留氫合金粉末用於鎳氫合金二次電池之負極時，可明顯改善電池之初期活性。此乃是因為無機酸、鹼，或含縮合磷酸及／或植酸的溶液處理，使吸留氫合金的表面吸附磷化合物，覆蓋表面的緣故。

〔發明之實施形態〕

本發明中，例如將前述組成之金屬元素的混合物使用公知的高頻爐等溶解得到吸留氫合金，經粉碎成粉末後，必要時無機酸或鹼處理，進行適當之水洗或中和，接著以含有磷原子數為1-20之縮合磷酸及／或植酸的溶液處理，必要時在水洗後藉由乾燥可得到本發明之吸留氫合金粉末。

本發明係將上述製得之合金粉末使用聚乙烯醇、纖維素類、PTFE、聚環氧乙烷等之粘著劑形成漿狀物，填

五、發明說明(7)

充於 N i 纖維、N i 發泡體等之三維導電體、沖孔金屬等之二維導電體，經壓製得到負極。

以下，藉實施例詳細說明本發明，但本發明不受此限。

〔實施例〕

實施例及比較例

銻合金料係使用 L a 61 重量%，C e 7 重量%，P r 23 重量%，N d 9 重量%的 M m，秤取各元素使 A l、C o、M n、N i 的原子比對於 M m 1.00 分別為 0.3、0.75、0.2 及 3.75，將這些元素置於氬氣氛下以高頻爐熔解得到吸留氫合金。製得之吸留氫合金以 1020℃ 熱處理後經粉碎得到平均粒徑 32 μ m 的吸留氫合金。

將製得之粉末與溶液濃度為 0.01 ~ 30 重量%之各種含縮合磷酸／或植酸之處理溶液混合，攪拌。混合比例為對於吸留氫合金粉末 2 kg 時，處理溶液為 1 l。評價過濾後乾燥得到之粉末用於電極之電池的特性來評價本發明之吸留氫合金粉末的特性及使用該粉末之本發明電極的特性。

結果如表 1 及表 2 所示，又除了以 0.01 ~ 1.5 N 之無機酸溶液進行前處理後其餘操作相同的結果如表 3 ~ 表 6 所示，另外，使用 0.1 ~ 1.2 N 之鹼溶液取代使用無機酸之前處理，其結果如表 7 ~ 表 10 所示。

五、發明說明(8)

電池之製作

採取處理後之粉末 2 g，添加 3 重量 % 之聚乙烯醇（平均聚合度 2000）水溶液 0.5 g，經混合得到漿狀物。將製得之漿狀物塗佈於纖維狀 Ni 支持體上，乾燥後加壓成形得到厚度 0.5 mm 的負極。接著氧化鎳正極係使用公知法製得之燒結式鎳正極，分隔器係使用聚丙烯系不織布，電解液使用 6 N 之氫氧化鉀水溶液，然後與負極組合製作負極規格之開放型鎳—氫二次電池，如下述方法測定初期活性及初期容量。

初期活性，初期容量及保存性的評價

將這些的電池置於 20℃ 的一定溫度下，以 180 mA 充電 5 小時，另外，以 120 mA 的電流重覆放電直到電池電壓為 1.0 V 為止，測定第 1 循環之容量，評價初期活性，以第 10 循環之容量為初期容量來評價結果及各處理的條件如表 1、3、4 及 7、8 所示。使用處理後保存 2 個月之吸留氫合金粉末進行完全相同的評價結果如表 2、5、6 及 9、10 所示。

表中 * 的實驗 NO 為比較例。

由實驗 NO. 0、2、8、17、18 的結果得知實施本發明的處理時明顯提高初期活性。又，由實施例的結果得知使用含有磷原子 2 ~ 20 個之縮合磷酸或植酸時，充分具可期待的效果。特別是實驗 NO. 6 ~ 10 的結果

五、發明說明(9)

得知在使用的縮合磷酸量為 0.01 ~ 10 重量% 的範圍內具有理想的效果，在 0.1 ~ 1 重量% 的範圍內最具效果。

又關於處理溫度由實驗 NO. 2 ~ 5 的結果得知在高於 100 °C 的高溫時處理效果降低。此乃是因為高溫處理中合金表面被氧化的緣故。又由表 2 的結果得知實施本發明的處理時，與比較例比較其初期活性，初期容量皆不會低於保管前，保持良好的特性。

由實驗 NO. 0、A-2、A-4、A-8、A-20、A-27、A-35、A-36 的結果得知本發明提高初期活性及初期容量，特別是由實施例得知以 0.05 ~ 1 N 的無機酸處理後，再以含縮石磷酸或植酸的溶液處理時可充分具有被期待的效果。又由實驗 NO. A-3 ~ A-6 的結果得知無機酸的處理溫度高於 130 °C 時放電容量降低，及由實驗 NO. A-13、A-16、A-17 的結果得知除了鹽酸之外，硝酸，硫酸也具有相同的效果。

接著由實驗 NO. A-25 ~ A-29 的結果得知縮合磷酸或植酸的使用比例在 0.01 ~ 10 重量% 的範圍內有理想的效果，特別是 0.1 ~ 1 重量% 的範圍內最具效果。關於處理溫度由實驗 NO. A-7 ~ A-10 的結果得知以高於 130 °C 的高溫下進行縮合磷酸及 / 或植酸的處理時，效果降低。

本發明相對於比較例，本發明之初期活性及初期容量

五、發明說明 (10)

皆未低於保存前，保持良好的特性。

又由實驗 NO . 0 、 B - 1 、 B - 2 、 B - 5 、 B - 1 4 、 B - 2 3 、 B - 2 8 、 B - 3 6 、 B - 3 7 的結果得知本發明可提高初期活性，增加初期容量。特別是由實施例得知以 1 ~ 1 0 N 的鹼處理後，再以含縮合磷酸或植酸的溶液處理時，可充分得到預期的效果。又由實驗 NO . B - 3 ~ B - 7 的結果得知鹼處理溫度超過 1 5 0 ℃ 時放電容量降低，由實驗 NO . B - 1 4 、 B - 1 7 ~ B - 1 9 的結果得知鹼可使用氫氧化鉀，氫氧化鈉及氫氧化鋰，也可併用二種以上鹼。

由實驗 NO . B - 2 6 ~ B - 3 0 的結果得知縮合磷酸或植酸的使用比例在 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 的範圍內有理想的效果，特別是在 0 . 1 ~ 1 重量 % 的範圍內最具效果。又關於處理溫度由實驗 NO . B - 8 ~ B - 1 0 及 B - 1 4 的結果得知以超過 1 3 0 ℃ 的高溫下進行縮合磷酸及 / 或植酸的處理時，效果會降低。

本發明相對於比較例時，本發明之初期活性及初期容量不會低於保存前，保持良好的特性。

如上述可證實藉由本發明可得到活性高，且保存特性佳的吸留氫合金粉末，及使用本發明所製得之吸留氫合金粉末之本發明的吸留鎳 - 氫合金二次電池用負極的初期活性高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

〔表1〕

實驗NO.	縮合磷酸 (Pn)	處理劑濃度 (重量%)	處理溫度 (°C)	處理時間 (分)	第1循環容量 (mAh/g)	第10循環容量 (mAh/g)
0*		0	-	-	204	291
1*	P1	0.5	60	60	210	294
2	P2	0.5	20	60	228	314
3	P2	0.5	60	60	230	318
4	P2	0.5	100	60	222	312
5	P2	0.5	120	60	208	292
6	P4	0.005	60	60	209	291
7	P4	0.01	60	60	221	313
8	P4	0.5	60	60	236	320
9	P4	10	60	60	225	318
10	P4	15	60	60	207	293
11	P4	0.5	60	3	210	294
12	P4	0.5	60	10	226	317
13	P4	0.5	60	300	232	316
14	P4	0.5	60	600	229	315
15	P4	0.5	60	900	208	296
16	P10	0.5	60	60	227	315
17	P20	0.5	60	60	224	314
18	植酸	0.5	60	60	232	319
19*	P25	0.5	60	60	206	295

* 記號之實驗NO.為比較例。

Pn 係磷原子數為n個的縮合磷酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

〔 表 2 〕

實驗NO.	縮合磷酸 (P _n)	處理劑濃度 (重量%)	處理溫度 (°C)	處理時間 (分)	第1循環容量 (mAh/g)	第10循環容量 (mAh/g)
100*		0	-	-	161	282
101*	P1	0.5	60	60	191	284
102	P2	0.5	20	60	228	316
103	P2	0.5	60	60	229	319
104	P2	0.5	100	60	219	314
105	P2	0.5	120	60	198	284
106	P4	0.005	60	60	167	282
107	P4	0.01	60	60	216	311
108	P4	0.5	60	60	235	320
109	P4	10	60	60	224	316
110	P4	15	60	60	202	281
111	P4	0.5	60	3	178	281
112	P4	0.5	60	10	222	315
113	P4	0.5	60	300	230	316
114	P4	0.5	60	600	230	314
115	P4	0.5	60	900	204	278
116	P10	0.5	60	60	228	315
117	P20	0.5	60	60	218	313
118	植酸	0.5	60	60	233	320
119*	P25	0.5	60	60	201	280

* 記號之實驗NO.為比較例。

P_n 係磷原子數為n個的縮合磷酸 H_{n+2}P_nO_{3n+1}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

〔 表 3 〕

實驗 No.	無機酸 種類	無機酸 濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (時間)	磷化合 物種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循環 容量 (mAh/g)
0*	-	無	-	-	無	0	-	-	204	291
A-1-1	-	無	-	-	P2	0.5	60	60	230	318
A-1-2	鹽酸	0.15	60	0.5	無	0	-	-	219	290
A-2	鹽酸	0.15	60	0.5	P1	0.5	60	60	219	289
A-3	鹽酸	0.15	20	0.5	P2	0.5	60	60	251	305
A-4	鹽酸	0.15	60	0.5	P2	0.5	60	60	267	307
A-5	鹽酸	0.15	130	0.5	P2	0.5	60	60	261	309
A-6	鹽酸	0.15	150	0.5	P2	0.5	60	60	220	281
A-7	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	20	60	264	308
A-8	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	269	310
A-9	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	130	60	254	306
A-10	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	150	60	219	285
A-11	鹽酸	0.01	60	0.5	P4	0.5	60	60	207	280
A-12	鹽酸	0.05	60	0.5	P4	0.5	60	60	252	301
A-13	鹽酸	0.5	60	0.5	P4	0.5	60	60	268	307
A-14	鹽酸	1	60	0.5	P4	0.5	60	60	262	300
A-15	鹽酸	1.5	60	0.5	P4	0.5	60	60	218	268
A-16	硝酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	255	301
A-17	硫酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	262	307

* 記號之實驗 NO. 為比較例。

P_n 係磷原子數為 n 個的縮合磷酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

〔 表 4 〕

實驗 No.	無機酸 種類	無機酸 濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (時間)	磷化合 物種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循環 容量 (mAh/g)
A-18	鹽酸	0.15	60	0.05	P10	0.5	60	60	218	279
A-19	鹽酸	0.15	60	0.1	P10	0.5	60	60	257	306
A-20	鹽酸	0.15	60	0.5	P10	0.5	60	60	260	308
A-21	鹽酸	0.15	60	1	P10	0.5	60	60	258	307
A-22	鹽酸	0.15	60	5	P10	0.5	60	60	256	305
A-23	鹽酸	0.15	60	10	P10	0.5	60	60	253	304
A-24	鹽酸	0.15	60	15	P10	0.5	60	60	219	268
A-25	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.005	60	60	214	291
A-26	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.01	60	60	255	303
A-27	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	60	258	310
A-28	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	10	60	60	252	304
A-29	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	15	60	60	217	283
A-30	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	3	217	280
A-31	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	10	256	306
A-32	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	300	255	309
A-33	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	600	250	308
A-34	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	900	215	289
A-35*	鹽酸	0.15	60	0.5	P25	0.5	60	60	211	282
A-36	鹽酸	0.15	60	0.5	F	0.5	60	60	264	311

* 記號之實驗 NO. 為比較例。

P_n 係磷原子數為 n 個的縮合磷酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

〔 表 5 〕

實驗 No.	無機酸 種類	無機酸 濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (時間)	磷化合 物種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循環 容量 (mAh/g)
A-100*	-	無	-	-	無	0	-	-	161	282
A-101-1	-	無	-	-	P2	0.5	60	60	229	319
A-10-2*	鹽酸	0.15	60	0.5	無	0	-	-	145	281
A-102	鹽酸	0.15	60	0.5	P1	0.5	60	60	152	279
A-103	鹽酸	0.15	60	0.5	P2	0.5	60	60	250	305
A-104	鹽酸	0.15	60	0.5	P2	0.5	60	60	267	308
A-105	鹽酸	0.15	130	0.5	P2	0.5	60	60	259	307
A-106	鹽酸	0.15	150	0.5	P2	0.5	60	60	170	269
A-107	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	20	60	262	306
A-108	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	268	310
A-109	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	130	60	254	305
A-110	鹽酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	150	60	201	280
A-111	鹽酸	0.01	60	0.5	P4	0.5	60	60	205	275
A-112	鹽酸	0.05	60	0.5	P4	0.5	60	60	253	302
A-113	鹽酸	0.5	60	0.5	P4	0.5	60	60	265	305
A-114	鹽酸	1	60	0.5	P4	0.5	60	60	258	300
A-115	鹽酸	1.5	60	0.5	P4	0.5	60	60	177	259
A-116	硝酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	254	300
A-117	硫酸	0.15	60	0.5	P4	0.5	60	60	260	305

* 記號之實驗 NO. 為比較例。

P_n 係磷原子數為 n 個的縮合磷酸 H_{n+2}P_nO_{3n+1}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

〔 表 6 〕

實驗 No.	無機酸 種類	無機酸 濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (時間)	磷化合 物種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循環 容量 (mAh/g)
A-118	鹽酸	0.15	60	0.05	P10	0.5	60	60	200	270
A-119	鹽酸	0.15	60	0.1	P10	0.5	60	60	257	305
A-120	鹽酸	0.15	60	0.5	P10	0.5	60	60	261	308
A-121	鹽酸	0.15	60	1	P10	0.5	60	60	256	306
A-122	鹽酸	0.15	60	5	P10	0.5	60	60	256	304
A-123	鹽酸	0.15	60	10	P10	0.5	60	60	251	302
A-124	鹽酸	0.15	60	15	P10	0.5	60	60	209	267
A-125	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.005	60	60	192	279
A-126	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.01	60	60	252	301
A-127	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	60	259	310
A-128	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	10	60	60	253	303
A-129	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	15	60	60	215	273
A-130	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	3	199	273
A-131	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	10	253	304
A-132	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	300	255	306
A-133	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	600	250	306
A-134	鹽酸	0.15	60	0.5	P20	0.5	60	900	214	285
A-135*	鹽酸	0.15	60	0.5	P25	0.5	60	60	211	263
A-136	鹽酸	0.15	60	0.5	F	0.5	60	60	263	310

* 記號之實驗 NO. 為比較例。

P_n 係磷原子數為 n 個的縮合磷酸 H_{n+2}P_nO_{3n+1}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

〔 表 7 〕

實驗 No.	鹼種類	鹼濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (小時)	縮合磷 酸種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循 環容量 (mAh/g)
0*	-	無	-	-	無	0	-	-	204	291
B-1-1	-	無	-	-	P2	0.5	60	60	230	318
B-1-2*	K	6	110	5	無	0	-	-	218	289
B-2*	K	6	110	5	P1	0.5	60	60	217	288
B-3	K	6	20	5	P2	0.5	60	60	252	300
B-4	K	6	60	5	P2	0.5	60	60	260	302
B-5	K	6	110	5	P2	0.5	60	60	263	305
B-6	K	6	150	5	P2	0.5	60	60	264	306
B-7	K	6	180	5	P2	0.5	60	60	211	285
B-8	K	6	110	5	P4	0.5	20	60	259	305
B-9	K	6	110	5	P4	0.5	130	60	260	303
B-10	K	6	110	5	P4	0.5	150	60	218	284
B-11	K	0.1	110	5	P4	0.5	60	60	207	279
B-12	K	1	110	5	P4	0.5	60	60	251	303
B-13	K	3	110	5	P4	0.5	60	60	256	306
B-14	K	6	110	5	P4	0.5	60	60	261	308
B-15	K	10	110	5	P4	0.5	60	60	264	308
B-16	K	12	110	5	P4	0.5	60	60	221	279
B-17	N	6	110	5	P4	0.5	60	60	258	301
B-18	L	6	110	5	P4	0.5	60	60	250	300
B-19	K/L	6	110	5	P4	0.5	60	60	266	308

* 記號的實驗No.為比較例。

表中各記號如下。

K : KOH

N : NaOH

L : LiOH

K/L : KOH/LiOH=9/1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

〔 表 8 〕

實驗 No.	鹼種類	鹼濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (分)	縮合磷 酸種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循 環容量 (mAh/g)
B-20*	K	6	110	3	P10	0.5	60	60	200	277
B-21	K	6	110	10	P10	0.5	60	60	250	301
B-22	K	6	110	60	P10	0.5	60	60	252	303
B-23	K	6	110	300	P10	0.5	60	60	258	305
B-24	K	6	110	600	P10	0.5	60	60	260	306
B-25	K	6	110	900	P10	0.5	60	60	212	286
B-26	K	6	110	300	P20	0.005	60	60	218	288
B-27	K	6	110	300	P20	0.01	60	60	252	300
B-28	K	6	110	300	P20	0.5	60	60	260	302
B-29	K	6	110	300	P20	10	60	60	261	304
B-30	K	6	110	300	P20	15	60	60	221	284
B-31	K	6	110	300	P20	0.5	60	3	218	281
B-32	K	6	110	300	P20	0.5	60	10	259	301
B-33	K	6	110	300	P20	0.5	60	300	261	304
B-34	K	6	110	300	P20	0.5	60	600	258	305
B-35	K	6	110	300	P20	0.5	60	900	220	288
B-36*	K	6	110	300	P25	0.5	60	60	218	278
B-37	K	6	110	300	F	0.5	60	60	268	307

* 記號的實驗No.為比較例。

表中各記號如下。

K : KOH

F : 植酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

〔 表 9 〕

實驗 No.	鹼種類	鹼濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (小時)	縮合磷 酸種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循 環容量 (mAh/g)
B-100*	-	無	-	-	無	0	-	-	161	282
B-101-1	-	無	-	-	P2	0.5	60	60	229	319
B-101-2	K	6	110	5	無	0	-	-	143	279
B-102	K	6	110	5	P1	0.5	60	60	207	276
B-103	K	6	20	5	P2	0.5	60	60	252	300
B-104	K	6	60	5	P2	0.5	60	60	259	301
B-105	K	6	110	5	P2	0.5	60	60	262	305
B-106	K	6	150	5	P2	0.5	60	60	260	303
B-107	K	6	180	5	P2	0.5	60	60	209	278
B-108	K	6	110	5	P4	0.5	20	60	256	303
B-109	K	6	110	5	P4	0.5	130	60	260	302
B-110	K	6	110	5	P4	0.5	150	60	211	279
B-111	K	0.1	110	5	P4	0.5	60	60	207	277
B-112	K	1	110	5	P4	0.5	60	60	251	303
B-113	K	3	110	5	P4	0.5	60	60	255	305
B-114	K	6	110	5	P4	0.5	60	60	261	307
B-115	K	10	110	5	P4	0.5	60	60	263	305
B-116	K	12	110	5	P4	0.5	60	60	217	276
B-117	N	6	110	5	P4	0.5	60	60	254	301
B-118	L	6	110	5	P4	0.5	60	60	250	301
B-119	K/L	6	110	5	P4	0.5	60	60	266	309

* 記號的實驗No.為比較例。

表中各記號如下。

K : KOH

N : NaOH

L : LiOH

K/L : KOH/LiOH=9/1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (20)

〔 表 1 0 〕

實驗 No.	鹼種類	鹼濃度 (N)	溫度 (°C)	時間 (分)	縮合磷 酸種類	處理劑 濃度 (重量%)	處理 溫度 (°C)	處理 時間 (分)	第1循環 容量 (mAh/g)	第10循 環容量 (mAh/g)
B-120	K	6	110	3	P10	0.5	60	60	198	270
B-121	K	6	110	10	P10	0.5	60	60	250	301
B-122	K	6	110	60	P10	0.5	60	60	252	303
B-123	K	6	110	300	P10	0.5	60	60	259	305
B-124	K	6	110	600	P10	0.5	60	60	258	304
B-125	K	6	110	900	P10	0.5	60	60	212	283
B-126	K	6	110	300	P20	0.005	60	60	178	273
B-127	K	6	110	300	P20	0.01	60	60	251	300
B-128	K	6	110	300	P20	0.5	60	60	260	302
B-129	K	6	110	300	P20	10	60	60	261	304
B-130	K	6	110	300	P20	15	60	60	220	282
B-131	K	6	110	300	P20	0.5	60	3	185	281
B-132	K	6	110	300	P20	0.5	60	10	257	301
B-133	K	6	110	300	P20	0.5	60	300	261	305
B-134	K	6	110	300	P20	0.5	60	600	258	306
B-135	K	6	110	300	P20	0.5	60	900	218	282
B-136*	K	6	110	300	P25	0.5	60	60	218	271
B-137	K	6	110	300	F	0.5	60	60	269	308

* 記號的實驗No.為比較例。

表中各記號如下。

K : KOH

F : 甲醇溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

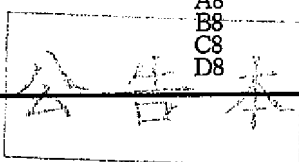
四、中文發明摘要(發明之名稱：吸留氫合金粉末之製造方法及使用該方法所得吸留氫合金粉末之電極)

本發明係有關保存性優之吸留氫合金粉末、及將粉碎後之吸留氫合金以含磷原子數為2-20之縮合磷酸及/或植酸之溶液處理之吸留氫合金粉末的製造方法及使用該方法製得之吸留氫合金粉末的電極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD OF PRODUCING HYDROGEN ABSORBING)
ALLOY POWDER, AND ELECTRODE USING
HYDROGEN ABSORBING ALLOY POWDER PRODUCED
BY SAID METHOD

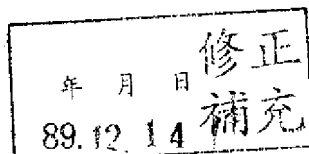
A method of producing a hydrogen absorbing alloy powder, which comprises a step of treating a pulverized hydrogen absorbing alloy with a solution comprising a condensed phosphoric acid having 2 to 20 phosphorus atoms, phytic acid or a mixture thereof, and a negative electrode using a hydrogen absorbing alloy powder produced by the aforesaid method, which can ensure high initial activity and high initial capacity in the nickel-hydrogen secondary battery provide thirewith.



六、申請專利範圍

第 86115048 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本



民國 89 年 12 月 修正

1. 一種吸留氫合金粉末之製造方法，其特徵係以含有一分子中之磷原子數為 2 ~ 20 之縮合磷酸及／或植酸的溶液處理經粉碎後的吸留氫合金。

2. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中縮合磷酸為以下述式

一般式： $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ （ n 為表 2 ~ 20 的整數）或

一般式： $(HPO_3)_n$
表示。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中以含有縮合磷酸及／或植酸溶液處理之前一步驟後係以無機酸或鹼處理經粉碎後之吸留氫合金。

4. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中對於吸留氫合金 100 重量份時，縮合磷酸及／或植酸的使用量為 0.01 ~ 10 重量份。

5. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中被處理的吸留氫合金以 $(La)_xR_{1-x}(Ni_aM_b)$ 表示，但式中 R 為至少一種以上選自 Ca 、 Pr 、 Nd ； M 為至少一種以上選自 Mn 、 Al 、 Co 、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

六、申請專利範圍

Ti、Fe、Zr；x 為 $0.2 \sim 1$ ， $a + b$ 為 $4.0 \sim 6.0$ 及 $0 < b \leq 2.0$ 。

6. 一種電極，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 ~ 5 項中任一項之製造方法製得之吸留氫合金粉末所成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

申請日期	86 年 10 月 14 日
案 號	86115048
類 別	C23C19/00

修正
89.12.14 補充

A4
C4

445299

(以上各欄由本局填註)

公告本

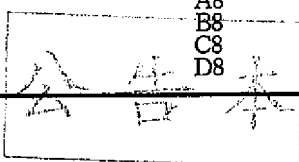
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	吸留氫合金粉末之製造方法及使用該方法所得吸留氫合金粉末之電極
	英 文	METHOD OF PRODUCING HYDROGEN ABSORBING ALLOY POWDER, AND ELECTRODE USING HYDROGEN ABSORBING ALLOY POWDER PRODUCED BY SAID METHOD
二、發明 創作人	姓 名	(1) 石井政利 (2) 宮本浩幸 (3) 栗林幸弘
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
	住、居所	(2) 日本國福井縣武生市北府二一一一五 (3) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

裝

訂

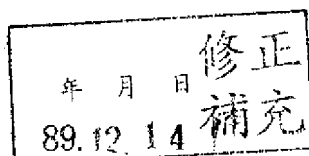
線



六、申請專利範圍

第 86115048 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本



民國 89 年 12 月 修正

1. 一種吸留氫合金粉末之製造方法，其特徵係以含有一分子中之磷原子數為 2 ~ 20 之縮合磷酸及／或植酸的溶液處理經粉碎後的吸留氫合金。

2. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中縮合磷酸為以下述式

一般式： $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ （ n 為表 2 ~ 20 的整數）或

一般式： $(HPO_3)_n$
表示。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中以含有縮合磷酸及／或植酸溶液處理之前一步驟後係以無機酸或鹼處理經粉碎後之吸留氫合金。

4. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中對於吸留氫合金 100 重量份時，縮合磷酸及／或植酸的使用量為 0.01 ~ 10 重量份。

5. 如申請專利範圍第 1 項之吸留氫合金粉末之製造方法，其中被處理的吸留氫合金以 $(La)_xR_{1-x}(Ni_aM_b)$ 表示，但式中 R 為至少一種以上選自 Ca 、 Pr 、 Nd ； M 為至少一種以上選自 Mn 、 Al 、 Co 、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線