

(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2004-11004  
(P2004-11004A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C22C 19/00	C22C 19/00	F 4K018
B22F 1/00	B22F 1/00	H 5H028
HO1M 4/24	B22F 1/00	M 5H050
HO1M 4/38	HO1M 4/24	J
HO1M 10/30	HO1M 4/38	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-169043 (P2002-169043)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成14年6月10日 (2002.6.10)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
		(72) 発明者	伊藤 慎一郎 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニックEVエナジー株式会社内
		(72) 発明者	森下 展安 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニックEVエナジー株式会社内

最終頁に続く

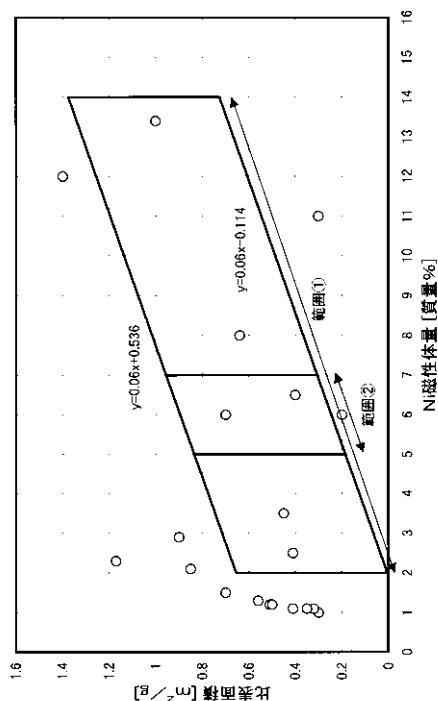
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金粉末およびその製造方法ならびにそれを用いたニッケル・水素蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高出力で長寿命のニッケル・水素蓄電池を構成できる水素吸蔵合金粉末およびその製造方法、ならびにそれを用いたニッケル・水素蓄電池を提供する。

【解決手段】 ミッシュメタルとニッケルとを含む水素吸蔵合金粉末であって、メジアン径が15 μm ~ 25 μm の範囲内であり、ニッケル磁性体の含有率をx (質量%) とし、BET法で測定した比表面積をy (m<sup>2</sup> / g) としたときに、 $2x \geq 1.4$  且つ  $0.06x - 0.114 \leq y \leq 0.06x + 0.536$  を満たす水素吸蔵合金粉末を用いる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ミッシュメタルとニッケルとを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記水素吸蔵合金粉末のメジアン径が  $15 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$  の範囲内であり、前記水素吸蔵合金粉末中のニッケル磁性体の含有率を  $x$  (質量%) とし、BET法で測定した前記水素吸蔵合金粉末の比表面積を  $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) としたときに、 $2x + 1.4$  且つ  $0.06x - 0.114y + 0.06x + 0.536$  を満たす水素吸蔵合金粉末。

## 【請求項 2】

$5x + 7$  を満たす請求項 1 に記載の水素吸蔵合金粉末。

## 【請求項 3】

ニッケルの含有率が 45 質量% ~ 60 質量% の範囲内である請求項 1 または 2 に記載の水素吸蔵合金粉末。

## 【請求項 4】

ミッシュメタルとニッケルとを含みメジアン径が  $15 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$  の範囲内である水素吸蔵合金の粉末を、温度が  $95^\circ\text{C}$  以上で濃度が 40 質量% 以上の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する浸漬工程を含む水素吸蔵合金粉末の製造方法。

## 【請求項 5】

前記浸漬工程ののちに、前記水素吸蔵合金に吸蔵された水素を、酸化剤を用いて脱水素する工程を含む請求項 4 に記載の水素吸蔵合金粉末の製造方法。

## 【請求項 6】

水素吸蔵合金粉末を含む負極を備えるニッケル・水素蓄電池であって、前記水素吸蔵合金粉末が請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の水素吸蔵合金粉末であるニッケル・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、ニッケル・水素蓄電池用の水素吸蔵合金粉末およびその製造方法、ならびにそれを用いたニッケル・水素蓄電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

水酸化ニッケルを含む正極と水素吸蔵合金を含む負極とを用いたニッケル・水素蓄電池は、携帯電話やパーソナルコンピュータなどの電源として用いられている。さらに近年では、電気自動車やハイブリッド車の電源として実用化が進められている。

## 【0003】

ニッケル・水素蓄電池に用いられる水素吸蔵合金について、特性を向上させるための試みが従来からなされている。たとえば、比重  $1.10$  以上、温度  $45 \sim 100^\circ\text{C}$  のアルカリ水溶液中に水素吸蔵合金を浸漬する方法が開示されている（特開昭 63 - 146353 号公報参照）。この方法によれば、寿命が長い電池が得られることが報告されている。また、特開平 11 - 131160 号公報では、磁化、BET比表面積、酸素濃度および粒度分布を限定した水素吸蔵合金粉末を用いた電極が報告されている。また、特開 2001 - 135311 号公報では、 $\text{AB}_5$  型の水素吸蔵合金であって、それに含まれるニッケル磁性体量が  $1.5 \sim 5$  質量% で且つ比表面積が  $0.2 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$  の水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池が開示されている。このアルカリ蓄電池は、使用開始時の高率放電特性が高いことが報告されている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現在、ニッケル・水素蓄電池のさらなる特性向上が求められている。このような状況に鑑み、本発明は、従来のニッケル・水素蓄電池よりもさらに高出力で長寿命のニッケル・水素蓄電池を構成できる水素吸蔵合金粉末およびその製造方法、ならびにそれを用いたニッケル・水素蓄電池を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の水素吸蔵合金粉末は、ミッシュメタルとニッケルとを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記水素吸蔵合金粉末のメジアン径が $15\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記水素吸蔵合金粉末中のニッケル磁性体の含有率を $x$ （質量％）とし、BET法で測定した前記水素吸蔵合金粉末の比表面積を $y$ （ $\text{m}^2/\text{g}$ ）としたときに、 $2x + 1.4$ 且つ $0.06x - 0.114 \leq y \leq 0.06x + 0.536$ を満たす。この水素吸蔵合金粉末では、 $5 \leq x \leq 7$ を満たすことが好ましい。

## 【0006】

また、水素吸蔵合金粉末の製造するための本発明の方法は、ミッシュメタルとニッケルとを含みメジアン径が $15\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲内である水素吸蔵合金の粉末を、温度が $95^\circ\text{C}$ 以上で濃度が40質量％以上の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する浸漬工程を含む。

## 【0007】

また、本発明のニッケル・水素蓄電池は、水素吸蔵合金粉末を含む負極を備え、前記水素吸蔵合金粉末が上記本発明の水素吸蔵合金粉末である。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

## 【0009】

## （実施形態1）

実施形態1では、本発明の水素吸蔵合金粉末について説明する。実施形態1の水素吸蔵合金粉末は、 $\text{MmNi}_5$ （Mm：ミッシュメタル）を原型とし、Niの一部を他の元素で置換した合金からなる。この合金は、Mmと他の元素とを約1：5の原子比で含む。ミッシュメタルは、LaおよびCeなどの希土類元素の合金である。Niを置換する元素としては、たとえば、Co、Mn、Al、Fe、CuおよびCrから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。たとえば、水素吸蔵合金として、Mm、Ni、CoおよびAlを含む合金や、Mm、Ni、Co、AlおよびMnを含む合金や、Mm、Ni、Co、Al、MnおよびFeを含む合金を用いることができる。

## 【0010】

実施形態1の水素吸蔵合金粉末は、そのメジアン径が $15\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲内である。メジアン径は、乾式粉碎または湿式粉碎において、粉碎時間や分粒の際に用いるフィルタの目の粗さによって変化させることができる。

## 【0011】

実施形態1の水素吸蔵合金粉末は、その中のニッケル磁性体の含有率を $x$ （質量％）とし、BET法で測定した粉末の比表面積を $y$ （ $\text{m}^2/\text{g}$ ）としたときに、 $2x + 1.4$ 且つ $0.06x - 0.114 \leq y \leq 0.06x + 0.536$ を満たす。この領域を、図1の範囲1に示す。範囲1を満たすことによって、高出力の水素吸蔵合金電極が得られる。範囲1の中でも、 $5 \leq x \leq 7$ を満たす範囲2は特に好ましい。範囲2を満たすことによって、出力を向上させ、且つ電池の寿命を向上させることが可能となる。さらに、範囲2の中でも $0.7 \leq y$ を満たすことが好ましい。これによって、特に寿命が長い電池を構成できる水素吸蔵合金電極が得られる。

## 【0012】

また、水素吸蔵合金粉末中のNi含有率は、45質量％～60質量％の範囲内であることが好ましい。この範囲外であると、ニッケル磁性体による触媒効果が十分に機能しない。Ni含有率が45質量％未満であると、ニッケル磁性体の含有率 $x$ を大きくした場合にニッケル以外の元素が酸化される度合いが大きくなり、出力が低下する。また、Ni含有率が60質量％よりも大きいと、出力は良好となるものの水素吸蔵圧が高くなるために内圧特性が悪化し、電池の寿命は短くなる。

## 【0013】

本明細書の水素吸蔵合金粉末中のニッケル磁性体の含有率 $x$ （質量％）は、特許第2553616号公報に記載

された方法で測定した値である。具体的には、試料に磁場を印加して試料の飽和磁化強度を測定することによって測定した値である。試料中のニッケル磁性体（金属状態のニッケル）の量は、飽和磁化強度に比例するため、試料の飽和磁化強度を測定することによって、試料中のニッケル磁性体の含有率を測定できる。

#### 【0014】

通常の水素吸蔵合金は非常に弱い磁性体であるが、これをアルカリ水溶液で処理すると、合金の主成分であるNiや微量成分であるCoなどの一部が、強磁性を有する金属状態に変化する。したがって、アルカリ水溶液で処理した水素吸蔵合金の飽和磁化強度を測定すると、金属状態のNiに基づく磁化強度と、他の強磁性体の磁化強度との合計の値を測定することになる。この明細書では、計測された飽和磁化強度が、金属状態のNiによる飽和磁化強度に等しいと近似している。

10

#### 【0015】

ニッケル・水素蓄電池の水素吸蔵合金では、充電時に水素を吸蔵し放電時に水素を放出する反応が生じる。このとき、水素吸蔵合金の表面にNi磁性体が存在すると、上記反応が促進される。一方、水素吸蔵合金の表面に存在するNi磁性体の量が多すぎると、高率放電特性が低下する場合もある。したがって、高出力の電池を得るためには、水素吸蔵合金表面のNi磁性体量を適当な範囲に制御する必要がある。実施形態1の水素吸蔵合金粉末は、メジアン径、ニッケル磁性体の含有率、および比表面積を上述した範囲内にすることによって、高出力で長寿命のニッケル・水素蓄電池を構成することが可能である。

#### 【0016】

20

##### （実施形態2）

実施形態2では、ニッケル・水素蓄電池用の水素吸蔵合金を製造するための本発明の方法について説明する。実施形態2の方法によれば、実施形態1で説明した水素吸蔵合金を製造できる。

#### 【0017】

以下、実施形態2の製造方法について説明する。まず、製造する水素吸蔵合金の組成比となるように、ミッシュメタルおよびニッケルを含む金属を溶解して合金化し、水素吸蔵合金を得る。その後、この合金を乾式法または湿式法で所定時間粉碎し、得られた合金粉末を所定の粗さのふるいを用いて分級することによって、メジアン径が15  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$  の範囲内である合金粉末を得る。

30

#### 【0018】

次に、この粉末を、温度が95以上で濃度が40質量%以上の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して攪拌する（浸漬工程）。水酸化ナトリウム溶液の温度は、95以上で沸点以下である。また、水酸化ナトリウム溶液の濃度は、40質量%以上で溶解度以下である。浸漬時間は、1時間~3時間程度である。

#### 【0019】

その後、この合金粉末を純水などで洗浄し、乾燥することによってニッケル・水素蓄電池に好適な水素吸蔵合金粉末が得られる。上述した範囲内で処理を行うことによって、実施形態1で説明した水素吸蔵合金を得ることが可能である。

#### 【0020】

40

なお、上記の浸漬工程では合金粉末に水素が吸蔵され、この水素がのちの乾燥工程で酸素と反応して発熱するため、安全性および生産性が低下する場合がある。したがって、実施形態2の製造方法は、浸漬工程ののちであって乾燥の前に、水素吸蔵合金粉末に吸蔵された水素を、酸化剤を用いて除去（脱水素）する工程（脱水素工程）をさらに含むことが好ましい。具体的には、浸漬工程を経た水素吸蔵合金粉末を過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、硝酸、塩素、過酸化水素または酸素といった酸化剤で処理することによって合金粉末に吸蔵された水素を除去する。たとえば、水素吸蔵合金粉末を過酸化水素水に浸漬すればよい。合金粉末を過酸化水素水に浸漬する場合、合金表面から希土類の水酸化物が脱落する場合があるが、過酸化水素水に少量のアルカリ水溶液を添加することによって、水中に脱落した希土類を合金表面に析出させることができる。

50

## 【0021】

また、浸漬工程を経た合金粉末を純水中に浸漬して酸素でバブリングすることによって脱酸素工程を行ってもよい。たとえば、浸漬工程を経た合金粉末を上澄み液が中性になるまで水洗する。その後、純水1kgに対して酸素吸蔵合金粉末100gの割合で合金粉末を純水中に浸漬し、 $0.1\text{ m}^3$ /分の割合で酸素バブリングしながら30分間攪拌処理を行う。このようにして、合金粉末の脱酸素を行うことができる。このような脱酸素工程を行うことによって、安全に生産性よく実施形態2の製造方法を実施できる。

## 【0022】

(実施形態3)

実施形態3では、本発明のニッケル・水素蓄電池について説明する。実施形態3のニッケル・水素蓄電池20について、一部分解斜視図を図2に示す。なお、図2では、円筒形の電池について図示しているが、本発明の電池はこれに限定されず、角形の電池や、電槽に収納された複数の単電池を備える電池であってもよい。

10

## 【0023】

図2のニッケル・水素蓄電池20は、ケース21、正極22、負極23、セパレータ24、電解液(図示せず)および封口板25を備える。正極22、負極23およびセパレータ24はコイル状に捲回されて極板群を構成している。極板群および電解液は、封口板25で封口されたケース21内に封入されている。

## 【0024】

負極23を除く部分は、特に限定がなく、一般的なニッケル・水素蓄電池に使用される部材を用いることができる。たとえば、正極22には、水酸化ニッケルを主な構成材料とする正極を用いることができる。セパレータには、親水化処理を施したポリオレフィン製の不織布を用いることができる。電解液には、水酸化カリウムを主な溶質とする比重が1.3程度のアルカリ水溶液を用いることができる。

20

## 【0025】

負極23には、導電性の支持体とその支持体に支持された水素吸蔵合金とを含む負極を用いる。水素吸蔵合金には、実施形態1で説明した水素吸蔵合金を用いる。導電性の支持体には、たとえば、表面をニッケルメッキしたパンチングメタルを用いることができる。負極23は、水素吸蔵合金(および必要に応じて結着剤)を含むペーストを支持体に塗布したのち、乾燥、圧延および切断することによって作製できる。

30

## 【0026】

実施形態3のニッケル・水素蓄電池は、実施形態1で説明した水素吸蔵合金を用いているため、高出力で長寿命である。

## 【0027】

## 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。この実施例では、さまざまな条件で処理した水素吸蔵合金粉末を用いてニッケル・水素蓄電池を作製し、その特性を評価した。

## 【0028】

水素吸蔵合金粉末は以下の方法で作製した。まず、Ce45質量%、La30質量%、Nd5質量%、および他の希土類元素20質量%が合金化されたミッシュメタルを用意した。そして、このミッシュメタルと、Ni、Co、MnおよびAlとを、 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Ni含有率:49質量%)の組成になるように配合してアーク溶解炉に入れ、減圧したのち溶解させた。さらに、アルゴンガス雰囲気中において1050で8時間熱処理を行い、冷却して水素吸蔵合金を得た。この合金をボールミルで粉砕し、粉砕時間を変化させることによって、メジアン径が異なる合金粉末を作製した。なお、粉末のメジアン径は、レーザを用いた粒度分布測定装置SALD-2000A(島津製作所製)を用いて測定した粉末の粒度分布を用いて決定した。

40

## 【0029】

次に、この合金粉末を、溶質、濃度および温度が異なるアルカリ水溶液に2時間浸漬して

50

攪拌した。その後、水洗および乾燥した。このようにして得られた合金粉末について、ニッケル磁性体量と比表面積とを測定した。ここで、ニッケル磁性体量は、振動試料型磁力計VSM-5(東英工業製)を用いて試料中の飽和磁化を測定し、試料中の磁性体が全てニッケルであると仮定して計算した(1emu/g 0.18384質量%)。また、比表面積は、Tristar3000(島津製作所製)を用いてBET8点法で測定した。

【0030】

次に、上記水素吸蔵合金の粉末に、濃度が5質量%のポリビニルアルコール水溶液を加えて混練しペーストを作製した。そして、このペーストをパンチングメタルに塗布し、乾燥、圧延および切断することによって負極を作製した。正極は、発泡ニッケルに、水酸化ニッケルを主成分とする活物質ペーストを充填し、乾燥、圧延および切断することによって作製した。これらの正極および負極を用い、公称容量が5Ahの円筒形ニッケル・水素蓄電池を作製した。このようにして作製したニッケル・水素蓄電池について、直流に対する内部抵抗(DC-IR)と充放電サイクル試験における電池寿命(サイクル寿命)とを測定した。内部抵抗が低いことは、電池の出力が高いことを意味する。各サンプルについて、水素吸蔵合金の処理条件と、内部抵抗およびサイクル寿命の結果とを表1に示す。また、各サンプルのニッケル磁性体量と比表面積とを示すポイントを図1に記載する。

10

【0031】

【表1】

サンプル No.	処理条件			メジアン 径 [ $\mu\text{m}$ ]	合金特性		電池特性	
	溶質	濃度 [wt%]	温度		VSM [wt%]	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	DC-IR [ $\text{m}\Omega$ ]	サイクル寿命 [サイクル]
A	処理なし			25	1.0	0.30	—	—
B	KOH	40	95	15	1.5	0.70	4.4	3500
C	KOH	40	95	25	1.3	0.56	4.7	3500
D	KOH	40	95	11	2.9	0.90	3.9	3000
E	KOH	40	110	25	2.3	1.17	4.2	2000
F	KOH	40	95	30	1.1	0.41	5.0	2500
G	KOH	50	95	25	2.1	0.85	4.5	3000
H	KOH	30	95	25	1.1	0.32	5.3	2500
I	NaOH	40	95	30	1.1	0.35	4.7	2000
J	NaOH	40	90	25	1.2	0.51	4.3	2500
K	NaOH	30	95	25	1.2	0.50	4.3	2500
L	NaOH	40	95	25	2.5	0.41	3.7	3500
M	NaOH	40	95	15	3.5	0.45	3.6	4000
N	NaOH	40	110	25	6.0	0.70	3.4	4500
O	NaOH	50	95	15	8.0	0.64	3.5	4000
P	NaOH	50	110	15	13.4	1.00	3.4	3500
Q	NaOH	40	95	11	12.0	1.40	5.7	500
R	NaOH	40	115	25	6.5	0.40	3.5	3500
S	NaOH	50	115	30	11.0	0.30	3.4	2500
T	NaOH	40	120	35	6.0	0.20	3.5	2500

20

30

40

【0032】

表1から明らかのように、サンプルL~Pでは、メジアン径が15 $\mu\text{m}$ ~25 $\mu\text{m}$ の範囲内の水素吸蔵合金を濃度が40質量%以上で温度が95以上の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することによって、図1の範囲1に含まれる水素吸蔵合金が得られた。また、この水素吸蔵合金を用いた電池は、内部抵抗が低くサイクル寿命が長かった。

【0033】

50

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0034】

【発明の効果】

以上のように、本発明の水素吸蔵合金およびその製造方法によれば、高出力で長寿命のニッケル・水素蓄電池を構成できる水素吸蔵合金が得られる。したがって、この水素吸蔵合金を用いた本発明のニッケル・水素蓄電池は、高出力で長寿命である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素吸蔵合金および実施例の水素吸蔵合金についてNi磁性体量と比表面積との関係を示す図である。

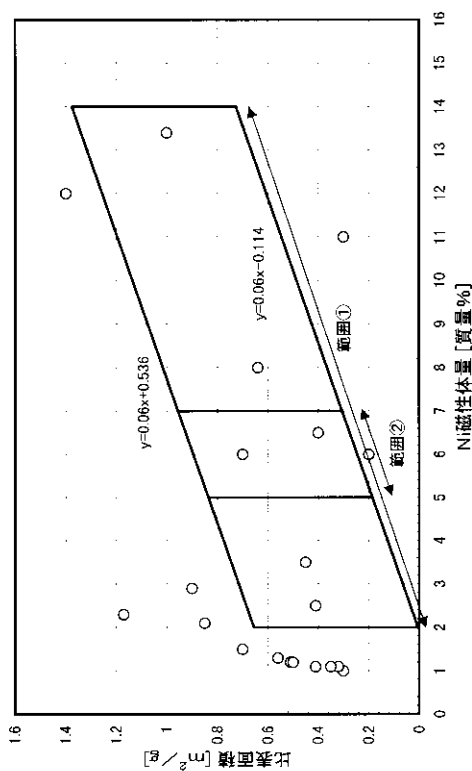
10

【図2】本発明のニッケル・水素蓄電池の一例を示す一部分解斜視図である。

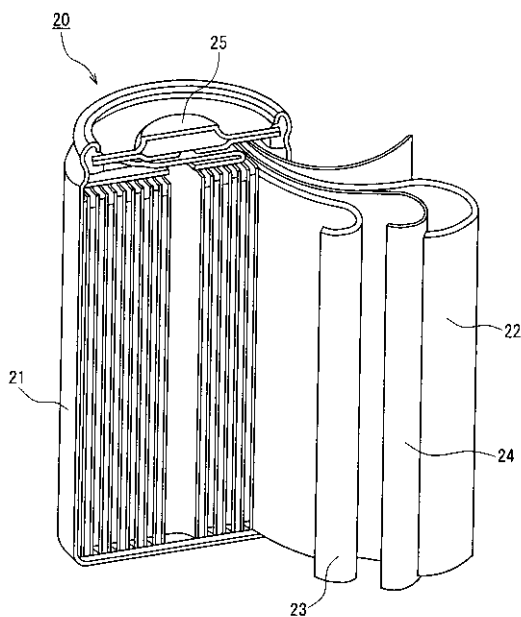
【符号の説明】

- 20 ニッケル・水素蓄電池
- 21 ケース
- 22 正極
- 23 負極
- 24 セパレータ
- 25 封口板

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

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

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/30

Z

Fターム(参考) 4K018 AA08 AC01 BB04 BC09 BC10 BC19 BC28 BD07 FA14 FA35  
KA38  
5H028 BB03 EE01 HH01 HH03 HH05 HH08  
5H050 AA07 AA08 BA14 CA03 CB17 EA23 FA17 GA13 GA15 HA01  
HA05 HA07 HA10 HA14