

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3578887号

(P3578887)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/32

H O 1 M 4/32

H O 1 M 4/26

H O 1 M 4/26

Z

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/64

H O 1 M 4/64

A

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-117050
 (22) 出願日 平成9年5月7日(1997.5.7)
 (65) 公開番号 特開平10-50308
 (43) 公開日 平成10年2月20日(1998.2.20)
 審査請求日 平成13年3月16日(2001.3.16)
 (31) 優先権主張番号 96 05716
 (32) 優先日 平成8年5月7日(1996.5.7)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

前置審査

(73) 特許権者 390040707
 サフト
 S A F T
 フランス国、9 3 1 7 0・パニヨレ、リュ
 ・サジ・カルノー、1 2
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (72) 発明者 パトリック・ベルナル
 フランス国、9 1 3 0 0・マシイ、シュマ
 ン・ドウ・ラ・ビエイユ・ビーニユ・4
 (72) 発明者 フランソワーズ・ベルトラン
 フランス国、9 1 1 3 0・リ・ゾランジ、
 レジダンス・ラ・テユイルリイ・9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペースト型ニッケル電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、ニッケルベースの水酸化物およびアンチモン、銀、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、クロム、銅、錫、鉄、ランタン、マンガン、マグネシウム、鉛、スカンジウム、ケイ素、チタン、および、イットリウムから選択される少なくとも一つの他の元素と同時に晶出したコバルトの酸化化合物を含むペーストとを含む、アルカリ性電解質を備えた蓄電池のためのペースト型ニッケル電極であって、前記水酸化物が第1粉末を形成し、前記酸化化合物が前記第1粉末とは異なる第2粉末を形成し、これらの両粉末は前記ペースト内で機械的に混合されていることを特徴とするペースト型ニッケル電極。

【請求項 2】

コバルトの前記酸化化合物の酸化数は+2であり、1回目の充電時に+3の酸化数となることが可能であり、前記他の元素は、前記電極が前記電解質と接触した状態で貯蔵された時、前記化合物の還元性がコバルトのみを含む化合物の還元性よりも低くなるように選択されている請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

コバルトの前記酸化化合物は、コバルト酸化物とコバルト水酸化物から選択されている請求項 1 または 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記化合物が、前記元素を、前記化合物の0.5～30重量%の比率で含んでいる請求項 3 に記載の電極。

10

20

【請求項 5】

集電体はニッケルフォームであり、前記ペーストは、前記活物質、前記導電材料、ポリテトラフルオロエチレンをベースにした第 1 バインダー、および、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシプロピルメチルセルロースから選択された第 2 バインダーを含んでいる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

非酸化雰囲気下で実施される以下の工程：

- a - コバルトの塩と前記元素の塩を含む水溶液を作製する、
- b - 前記化合物を沈殿させるために、前記溶液にゆっくりと強塩基を添加する、
- c - 前記化合物を前記溶液中に 1 ～ 10 時間放置する、
- d - 濾過、洗浄、および乾燥により、前記化合物を前記溶液から分離する、及び
- e - 前記化合物を粉碎する

10

を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法。

【請求項 7】

前記水溶液中における、前記元素の重量のコバルトの重量に対する比率は、前記化合物のそれと等しい請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記水溶液は、20 ～ 80 °C の温度に保持されている請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記強塩基は水溶液の形で添加され、添加時間は 15 ～ 60 分の間である請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記乾燥は 40 ～ 80 °C の温度で実施される請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記したコバルトの塩は、硝酸塩、硫酸塩、および塩化物から選択される請求項 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記他の元素の塩は、硝酸塩、硫酸塩、および塩化物から選択される請求項 5 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、アルカリ性電解質を備えた蓄電池の正極 (positive electrode) として使用されるペースト型ニッケル電極に関する。本発明はさらに、同電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルカリ性電解質を備えた蓄電池に使用可能な電極としては、ポケット型電極、焼結型電極、および、非焼結型電極とも称されるペースト型電極など、数種類が存在する。今日最も広範に採用されている電極はペースト型である。他の種類の電極に比較して、ペースト型電極は活物質を多く含むので、体積あたりの容量が大きく、また、製造コストが安い。

40

【0003】

ペースト型電極は、エキスパンドメタル、グリッド、充実または多孔シートまたはフェルトと言った二次元の導電性基板、あるいは、フェルトまたはフォーム状の金属か炭素と言った三次元の多孔質導電性基板の上にペーストをデポジットすることによって得られる。ペーストの主な構成成分は、通常は粉末状の活物質と、しばしば導電材料が添加されているポリマーバインダーである。電極を製造する際は、成形しやすい粘度に調整する目的で揮発性の溶剤が添加される。ペーストを基板の上または内部にデポジットした後は、希望の密度と厚さの電極を得るために、全体を圧縮し、乾燥させる。

【0004】

50

ペースト型ニッケル電極では、活物質はニッケルをベースとした水酸化物で構成されている。ニッケル水酸化物は導電性の低い化合物であり、電極に、電気を十分にパーコレーションさせる材料を付加する必要がある。

【0005】

ペーストに対して粉末状の導電性物質を添加することも提案されており、この導電性物質としては、例えばコバルトの化合物、すなわち金属コバルト Co 、コバルト水酸化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、および／または、コバルト酸化物 CoO が考えられる。初回の充電時に、この化合物は酸化されて、コバルトが+3の酸化数を持つオキシ水酸化物 CoOOH になる。このオキシ水酸化物はニッケル正極の通常の機能条件で安定であり、アルカリ性電解質 (KOH) に不溶である。このオキシ水酸化物は、電極に対して電気パーコレーションを 10

【0006】

完全に放電された状態で貯蔵されると、ペースト型ニッケル正極を備えたアルカリ蓄電池の電圧は経時的に低下する。貯蔵期間が数カ月を超えると、電圧は0ボルトに近づく。この条件で、オキシ水酸化コバルト CoOOH はゆっくりと還元される。コバルトは先ず、 Co_3O_4 で+2.66の酸化数を持ち、次に $\text{Co}(\text{OH})_2$ で+2の酸化数に達する。

【0007】

ところでコバルト水酸化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は、電解質中で易溶性である。したがって、数カ月の貯蔵後には、ペースト型電極のパーコレーション・ネットワークが一部溶解することに起因して導電性が損失がする。その結果、10%を超える不可逆的な容量損失が生じる。この損失は、ペースト中に当初導入されるコバルトの化合物の如何に拘わらず生じる。 20

【0008】

或る文献には、ニッケル水酸化物の小片の表面をコバルト水酸化物で被覆した電極に関する記載がある。しかし、サイクルの間にコバルト水酸化物はニッケル水酸化物の小片中に拡散し、電極の容量が低下する。この問題を解決するために、EP-0 696 076では、ニッケル水酸化物の表面を、コバルト水酸化物、並びに、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、および亜鉛のうちの少なくとも一種の金属の水酸化物からなる混晶で被覆することが提案されている。これによって、コバルト水酸化物の拡散が少なくはなるが、完全には解消はされない。さらに、この解決法は活物質の製造プロセスがより複雑化 30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、貯蔵中に起こる容量の不可逆的な損失が、従来知られている電極に比べて大幅に低減されたペースト型電極を提供することである。

【0010】

本発明のもう一つの目的は、製造プロセスが簡略化されたペースト型電極を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の主題は、電気コレクターと、ニッケルベースの水酸化物、および、少なくとも一つの他の元素と同時晶出したコバルトの酸化化合物を含むペーストとを含む、アルカリ性電解質を備えた蓄電池のためのペースト型ニッケル電極であって、前記水酸化物が第1粉末を形成し、前記化合物が前記第1粉末とは異なる第2粉末を形成し、これらの粉末は前記ペースト内で機械的に混合されていることを特徴とする。 40

【0012】

【発明の実施の形態】

したがってコバルトベースの酸化化合物はニッケル水酸化物の小片と直接接触することがなく、その結果、拡散される危険性が低減できる。しかもコバルトをベースにした化合物は、単純に粉末を混合するだけで添加される。 50

【0013】

もちろん、本願明細書で用いられている「ニッケルの水酸化物」なる用語は、ニッケル水酸化物の他に、主にニッケルを含む水酸化物をも意味するが、同様に、コバルト、カドミウム、亜鉛、カルシウム、及びマグネシウムから選択された一つの金属の同時晶出された少なくとも一つの水酸化物を意味する。

【0014】

本発明の電極では、前記コバルトの酸化化合物の酸化数は+2であり、1回目の充電時に+3の酸化数となることが可能である。前記他の元素は、前記電極が前記電解質と接触した状態で貯蔵された時、前記化合物の還元性がコバルトのみを含む化合物の還元性よりも低くなるように選択されている。

10

【0015】

本発明による酸化数+2のコバルト化合物は、1回目の充電時に酸化され、電気化学的により安定な、それ故に、同時晶出された元素を含まないコバルトオキシ水酸化物よりも同一条件下で還元され難い、オキシ水酸化物となる。ここで、より安定とは、本発明による酸化数+3の化合物が、主にその還元速度がコバルトよりも遅いという理由に基づいて、還元されにくいことを意味する。結果として、貯蔵期間が同じ条件ならば、容量の不可逆的な損失は、酸化数+3のコバルトの場合に見られる損失に比べて大幅に低減される。

【0016】

酸化数+2のコバルトの酸化化合物は、コバルト酸化物とコバルト水酸化物から選択するのが好ましい。コバルトの酸化化合物が、同時晶出された元素を含むコバルト酸化物である場合は、これは対応するコバルト水酸化物の脱水によって調製可能である。

20

【0017】

好適な一実施態様では、コバルトの酸化化合物は、アンチモン、銀、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、クロム、銅、錫、鉄、ランタン、マンガン、マグネシウム、鉛、スカンジウム、ケイ素、チタン、および、イットリウムから選択された少なくとも一つの元素を、同時晶出したものを含んでいる。

【0018】

コバルトの酸化化合物は、重量で前記化合物の0.5~30%に相当する前記元素を含んでいることが好ましい。30%を超えると貯蔵中の容量損失が顕著に低減されない。

【0019】

本発明の電極の一実施態様によれば、集電体はニッケルフォームであり、前記ペーストは、前記活物質、前記導電材料、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)をベースにした第1バインダー、および、カルボキシメチルセルロース(CMC)とヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)から選択された第2バインダーを含む。

30

【0020】

本発明のもう一つの主題は、非酸化雰囲気で実施される以下の工程：

- a - コバルトの塩と前記他の元素の塩を含む水溶液を作製する、
 - b - 前記化合物を沈殿させるために、前記溶液にゆっくりと強塩基を添加する、
 - c - 前記化合物を前記溶液中に1~10時間放置する、
 - d - 濾過、洗浄、および乾燥により、前記化合物を前記溶液から分離する、及び
 - e - 前記化合物を粉砕する
- を含む電極の製造方法である。

40

【0021】

以上のようにして得られたコバルト水酸化物が酸化される危険を回避するために、酸素との接触を避ける目的から、以上の工程は全て不活性雰囲気で実施される。

【0022】

本発明の実施の変形例によれば、前記水溶液中の前記元素の重量のコバルトの重量に対する比率は、得ようとするコバルトの酸化化合物の比率に等しい。

【0023】

水溶液は、20~80℃の間の温度に保持されているのが好ましい。

50

【0024】

強塩基は、水溶液の形で添加され、添加時間は15～60分の間であるのが好ましい。

【0025】

乾燥は、40～80℃の間の温度で実施されるのが好ましい。

【0026】

前記水溶液中では、コバルトの塩と前記他の元素の塩は同一であっても、相違していても良い。コバルトの塩は、コバルトの硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選択され、前記他の元素の塩は、前記他の元素の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選択される。

【0027】

【実施例】

10

以下に図面と共に示す非限定的な実施例の解説により、本発明はより理解され、他の利点や特徴が明白になるものと考えられる。

【0028】

(実施例1)

下記の手法で形成された、コバルト水酸化物を含む本発明に属さない電極を作製する。温度の均一な制御を可能にする二重ケーシングと、可動部材および固定ブレードからなり合成の流体動力学的条件を制御し得る攪拌装置とを備えた沈殿反応器を使用する。

【0029】

不活性雰囲気下で50℃の恒温に維持された反応器の中に、濃度が1Mのコバルト硫酸塩水溶液を0.5リットル導入する。そこに、濃度が2Mの苛性ソーダNaOH水溶液650gを一定速度で30分間連続して添加する。苛性ソーダの添加が終了したら、コバルト水酸化物の粒子を成熟させるために、2時間にわたって溶液を一定に攪拌、加熱し続ける。得られた沈殿物をプフナー漏斗上で濾過し、不活性雰囲気下、室温で蒸留水によって洗浄する。沈殿物を、不活性ガスによって恒温器を浄化した後、真空中70℃の温度で24時間乾燥させる。生成物は不活性ガス下で粉碎される。

20

【0030】

ペーストの重量に対する重量パーセントで表された組成が下記の通りのペーストを作製する：

- 同時晶出されたコバルト水酸化物約2%と、同時晶出された亜鉛水酸化物約4%とを含む、ニッケルを主成分とする水酸化物の粉末：66%、
- 金属Co：1%、
- コバルトの酸化化合物としての、既に記した方法で得られるコバルト水酸化物Co(OH)₂：6%、
- 水：25.4%、
- CMCをベースにしたゲル：0.1%、
- PTFE：1.5%。

30

【0031】

ニッケル電極は、約95%の気孔率を備えたニッケルフォーム中に上記のペーストを導入することによって製造される。密閉型でAA（またはR6）フォーマットの円筒状ニッケルカドミウム蓄電池Iを組み立てた。これには、先に製造されたニッケル電極、および、ニッケル電極よりも容量の大きい従来のカドミウム電極が含まれている。螺旋状の両電極は、不織ポリアミド層によって分離されている。蓄電池に、9.1Mの水酸化カリウムKOHと0.2Mの水酸化リチウムLiOHの水溶液からなるアルカリ電解質を含浸させる。

40

【0032】

48時間の静止の後、蓄電池を次の条件の電気化学的サイクルの試験に供する：

サイクル1： 0.1 Icにて10時間20℃で充電する。ここでIcとは、蓄電池の公称容量Cnを1時間で放電、すなわち、0.1 Icにて1ボルトの停止電圧まで放電するのに必要な電流である；

サイクル2： 0.2 Icにて7.5時間20℃で充電し；0.2 Icにて1ボルト

50

まで放電する；

サイクル3： I cにて1. 2時間20℃で充電し、I cにて1ボルトまで放電する。

【0033】

蓄電池Iを放電された状態で室温貯蔵する。約2カ月の後には、蓄電池の電圧がオキシ水酸化ニッケルの安定電圧（1.05V）よりも低くなっているのが観察される。

【0034】

6ヶ月の貯蔵の後に、次の条件で残余容量の測定を実施する。

【0035】

サイクル4～9： I cにて1. 2時間20℃で充電し、I cにて1ボルトまで放電する。

10

【0036】

ニッケルをベースとした水酸化物、コバルトの酸化化合物、および金属コバルトからなる混合物の重量当たりの容量が表1に記載されている。同時晶出された元素を含まないコバルトの酸化化合物を有する電極を備えた蓄電池Iでは、長期貯蔵による不可逆的容量損失は11%であることが判る。

【0037】

（実施例2）

本発明による、コバルトの酸化化合物を含む電極を作製する。ここで、コバルトの酸化化合物は、同時晶出されたマグネシウムの水酸化物を3重量%含有する、コバルトをベースとした水酸化物からなる。コバルト水酸化物は、反応器に濃度1Mのコバルトとマグネシウムの硫酸塩水溶液を0.5リットル導入する点を除いて、実施例1に記載したものと同様の沈殿法によって得られる。

20

【0038】

先に調製したコバルトの酸化化合物、すなわち、同時晶出されたマグネシウムを含有するコバルト水酸化物を6%含んでいる点を除いて、実施例1に記載したものと同様のペーストを作製する。

【0039】

実施例1に記載された方法でニッケル電極を作製する。この電極を有する蓄電池IIを実施例1に記載した方法で組み立てて、実施例1と同一のサイクルを実施する。

【0040】

ニッケルをベースとした水酸化物、コバルトの酸化化合物、および金属コバルトからなる混合物の重量当たりの容量が表1に記載されている。ここで作製したコバルトの酸化化合物は、フォーム状の支持体を持つ電極用として優れた導電性化合物であり、マグネシウムの同時晶出は、0.2 I cまたはI cでの放電条件での電気化学的効率に影響を与えないことが判る。さらに、蓄電池IIの長期間貯蔵に起因する不可逆的な容量損失は4%に過ぎず、これは蓄電池Iに対して64%の低減となることが確認できる。

30

【0041】

（実施例3）

本発明による、コバルトの酸化化合物を含む電極を作製する。ここで、コバルトの酸化化合物は、同時晶出されたマグネシウムの水酸化物を6重量%含有する、コバルトをベースとした水酸化物からなる。このコバルト水酸化物は、反応器に濃度1Mのコバルトとマグネシウムの硫酸塩水溶液を0.5リットル導入する点を除いて、実施例1に記載したものと同様の沈殿法によって得られる。

40

【0042】

先に調製したコバルトの酸化化合物、すなわち、同時晶出されたマグネシウムを含有するコバルト水酸化物を6%含んでいる点を除いて、実施例1に記載したものと同様のペーストを作製する。

【0043】

実施例1に記載された方法でニッケル電極を作製する。この電極を有する蓄電池IIIを実施例1に記載した方法で組み立てて、実施例1と同一のサイクルを実施する。

50

【0044】

ニッケルをベースとした水酸化物、コバルトの酸化化合物、および金属コバルトからなる混合物の重量当たりの容量が表1に記載されている。ここで作製したコバルトの酸化化合物は、フォーム状の支持体を持つニッケル電極用として優れた導電性化合物であり、マグネシウムの同時晶出は、0.2 IcまたはIcでの放電条件での電気化学的効率に影響を与えないことが判る。さらに、蓄電池IIIの長期貯蔵に起因する不可逆的な容量損失は4%に過ぎず、これは蓄電池Iに対して64%の低減となることが確認できる。したがって、マグネシウムをドーブしたコバルトの水酸化物は、蓄電池を $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ の組み合わせの酸化還元電位よりも低い電位に保持した時に、フォーム状支持体を備えたニッケル電極の良好なパーコレーションを確保し、その酸化による生成物は標準的なオキシ水酸化コバルトよりも安定している優れた化合物である。

10

【0045】

(実施例4)

本発明による、コバルトの酸化化合物を含む電極を作製する。ここで、コバルトの酸化化合物は、同時晶出されたアルミニウムの水酸化物を1.5重量%含有する、コバルトをベースとした水酸化物からなる。このコバルト水酸化物は、反応器に濃度1Mのコバルトとアルミニウムの硫酸塩水溶液を0.5リットル導入する点を除いて、実施例1に記載したものと同様の沈殿法によって得られる。

【0046】

先に調製したコバルトの酸化化合物、すなわち、同時晶出されたアルミニウムを含有するコバルト水酸化物を6%含んでいる点を除いて、実施例1に記載したものと同様のペーストを作製する。

20

【0047】

実施例1に記載された方法でニッケル電極を作製する。

【0048】

この電極を有する蓄電池IVを実施例1に記載した方法で組み立てて、実施例1と同一のサイクルを実施する。

【0049】

ニッケルをベースとした水酸化物、コバルトの酸化化合物、および金属コバルトからなる混合物の重量当たりの容量が表1に記載されている。ここで作製したコバルトの酸化化合物は、フォーム状の支持体を持つニッケル電極用として優れた導電性化合物であり、アルミニウムの同時晶出は、0.2 IcまたはIcでの放電条件での電気化学的効率に影響を与えないことが判る。さらに、蓄電池IVの長期貯蔵に起因する不可逆的な容量損失は7%に過ぎず、これは蓄電池Iに対して36%の低減となることが確認できる。

30

【0050】

(実施例5)

本発明による、コバルトの酸化化合物を含む電極を作製する。ここで、コバルトの酸化化合物は、同時晶出されたアルミニウムの水酸化物を3重量%含有する、コバルトをベースとした水酸化物からなる。このコバルト水酸化物は、反応器に濃度1Mのコバルトとアルミニウムの硫酸塩水溶液を0.5リットル導入する点を除いて、実施例1に記載したものと同様の沈殿法によって得られる。

40

【0051】

先に調製したコバルトの酸化化合物、すなわち、同時晶出されたアルミニウムを含有するコバルト水酸化物を6%含んでいる点を除いて、実施例1に記載したものと同様のペーストを作製する。

【0052】

実施例1に記載された方法でニッケル電極を作製する。

【0053】

この電極を有する蓄電池Vを実施例1に記載した方法で組み立てて、実施例1と同一のサイクルを実施する。

50

【0054】

ニッケルをベースとした水酸化物、コバルトの酸化化合物、および金属コバルトからなる混合物の重量当たりの容量が表1に記載されている。蓄電池Vの長期貯蔵に起因する不可逆的な容量損失は8%に過ぎず、これは蓄電池Iに対して27%の低減となることが確認できる。したがって、アルミニウムをドーピングしたコバルトの水酸化物は、蓄電池を $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ の組み合わせの酸化還元電位よりも低い電位に保持した時に、フォーム状支持体を備えたニッケル電極の良好なパーコレーションを確保し、その酸化による生成物は標準的なコバルトのオキシ水酸化物よりも安定している優れた化合物である。

【0055】

【表1】

蓄電池	I	II	III	IV	V
2 サイクル後の容量 (mAh/g)	214	217	213	218	215
3 サイクル後の容量 (mAh/g)	207	206	201	208	205
9 サイクル後の容量 (mAh/g)	184	197	192	194	189

【0056】

本発明は記載された実施態様に限定されず、当業者にとって考えられる多数の変形が、本発明の思想を逸脱することなく実施可能であることは言うまでもない。特に、本発明の範囲から逸脱することなく、ペーストの組成を修正し、当業者に知られている添加物を導入することが可能である。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 オリビエ・シモノー

フランス国、9 1 4 1 0・ドウルダン、アブニユ・ドウ・シヤトーダン・2 1

審査官 富士 美香

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/32

H01M 4/26

H01M 4/52

H01M 4/64