

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4849854号
(P4849854)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

| | |
|--------------|-----------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| HO 1 M 4/38 | (2006.01) |
| HO 1 M 4/24 | (2006.01) |
| HO 1 M 10/30 | (2006.01) |
| C 22 C 19/00 | (2006.01) |
| B 22 F 3/24 | (2006.01) |

| | |
|--------|-------|
| HO 1 M | 4/38 |
| HO 1 M | 4/24 |
| HO 1 M | 10/30 |
| C 22 C | 19/00 |
| B 22 F | 3/24 |

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-278192 (P2005-278192)
 (22) 出願日 平成17年9月26日 (2005.9.26)
 (65) 公開番号 特開2007-87886 (P2007-87886A)
 (43) 公開日 平成19年4月5日 (2007.4.5)
 審査請求日 平成20年6月11日 (2008.6.11)

(73) 特許権者 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 曲 佳文
 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 石田 潤
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素吸蔵合金電極、アルカリ蓄電池及びアルカリ蓄電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $L_{n_{1-x}}M_{g_x}N_{i_{a-b-c}}A_{1_b}Z_c$ (式中、 L n は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 Z は Zr , V , Nb , Ta , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Ga , Zn , Sn , In , Cu , Si , P 及び B から選ばれる1種以上の元素であり、 x , a , b , c は 0.25×0.30 , $2.8 a 3.9$, $0.05 b 0.25$, $0.01 c 0.25$ の条件を満たす。) で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層が形成されると共に、この表面層に粒径が $10 \sim 50$ nm の範囲にあるニッケル粒子が存在していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した水素吸蔵合金電極において、前記の表面層の表面側に粒径が $10 \sim 50$ nm の範囲にあるニッケル粒子が多く存在していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 3】

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、前記の請求項 1 又は請求項 2 に記載した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。

【請求項 4】

請求項 3 に記載したアルカリ蓄電池を製造するにあたり、正極と、少なくともニッケル

10

20

と希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極からなる負極と、アルカリ電解液とを用いてアルカリ蓄電池を組み立てた後、このアルカリ蓄電池を加熱させ、さらにこのアルカリ蓄電池を充放電させることを特徴とするアルカリ蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ蓄電池の負極に用いる水素吸蔵合金電極、アルカリ蓄電池及びアルカリ蓄電池の製造方法に係り、特に、アルカリ蓄電池の負極に用いる水素吸蔵合金電極を改善して、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。 10

【背景技術】

【0002】

従来、アルカリ蓄電池としては、ニッケル・カドミウム蓄電池が広く使用されていたが、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、水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極を負極に使用したニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

【0003】

そして、このようなニッケル・水素蓄電池からなるアルカリ蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このアルカリ蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。 20

【0004】

ここで、このようなアルカリ蓄電池においては、その負極の水素吸蔵合金電極に使用する水素吸蔵合金として、一般に CaCu_5 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、 $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}$ 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る。

【0005】

しかし、上記の水素吸蔵合金は、水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいはず、アルカリ蓄電池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、 CaCu_5 型以外の Ce_2Ni_7 型や CeNi_3 型等の結晶構造を有する水素吸蔵合金を用いることが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。 30

【0007】

しかし、上記のように希土類 - ニッケル系水素吸蔵合金に Mg 等を含有させた水素吸蔵合金を用いた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いても、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて、高率放電特性や低温放電特性が十分でないという問題があった。

【0008】

また、従来においては、水素吸蔵合金の表面に直径が 7 nm 以下のニッケルに富む領域を設けて、エネルギー密度等を向上させるようにしたものも提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。 40

【0009】

しかし、このように表面に直径が 7 nm 以下のニッケルに富む領域を設けた水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池においても、電荷の移動がスムーズに行われず、高率放電特性や低温放電特性を十分に向上させることは困難であった。

【特許文献 1】特開 2002-69554 号公報

【特許文献 2】特許第 3241047 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、水素吸蔵合金を用いた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、特に、少なくともニッケルと希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池において、上記の水素吸蔵合金電極に用いる水素吸蔵合金粒子を改善し、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性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】

本発明における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、一般式 $L_{n_{1-x}}M_{g_x}Ni_{a-b-c}Al_bZ_c$ (式中、 L_n は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 Z は Zr , V , Nb , Ta , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Ga , Zn , Sn , In , Cu , Si , P 及びBから選ばれる1種以上の元素であり、 x , a , b , c は 0.25×0.30 , $2.8 a 3.9$, $0.05 b 0.25$, $0.01 c 0.25$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層を形成すると共に、この表面層に粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が存在するようにした。

【0012】

ここで、上記の水素吸蔵合金電極においては、上記の粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が水素吸蔵合金粒子の表面層の表面側に多く存在していることが好ましい。

【0013】

また、本発明におけるアルカリ蓄電池においては、その負極に上記のような水素吸蔵合金電極を用いるようにした。

【0014】

ここで、負極に上記のような水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ蓄電池を製造するにあたっては、正極と、少なくともニッケルと希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極からなる負極と、アルカリ電解液とを用いてアルカリ蓄電池を組み立てた後、このアルカリ蓄電池を加熱させ、さらにこのアルカリ蓄電池を充放電させるようする。

【発明の効果】

【0016】

この発明においては、アルカリ蓄電池の負極に、一般式 $L_{n_{1-x}}M_{g_x}Ni_{a-b-c}Al_bZ_c$ (式中、 L_n は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 Z は Zr , V , Nb , Ta , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Ga , Zn , Sn , In , Cu , Si , P 及びBから選ばれる1種以上の元素であり、 x , a , b , c は 0.25×0.30 , $2.8 a 3.9$, $0.05 b 0.25$, $0.01 c 0.25$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極を用いるようにし、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層を形成すると共に、この表面層に粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が存在するようにしたため、表面層に多く存在するニッケルが充放電反応の活性点として作用すると共に、上記のように粒径の大きなニッケル粒子を通して電荷が水素吸蔵合金粒子の内部にスムーズに流れ込むようになり、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性が向上されるようになる。なお、上記のニッケル粒子の粒径が大きくなりすぎると、このニッケル粒子によってプロトンの移動が阻害されるため、上記のようにニッケル粒子の粒径が 50 nm 以下であることが好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

ここで、上記の一般式に示される水素吸蔵合金において、上記の Mg の量を示す x の値を $0.25 \sim 0.30$ の範囲にするのは、 x の値を 0.25 以上にすると、上記のようにアルカリ蓄電池を組み立て、このアルカリ蓄電池を加熱させた後、充放電させた場合に、 Mg が適切に溶出されて、上記の表面層に粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が適切に形成されやすくなる一方、 x が 0.3 より大きくなると、 Mg の偏析が生じて、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するためである。

【0018】

また、上記の一般式に示される水素吸蔵合金において、上記の a の値を $2.8 \sim 3.9$ の範囲にするのは、 a の値がこの範囲を外れると、水素吸蔵合金の結晶構造が大きく変化して水素吸蔵能力が大幅に低下するためである。また、上記の b 及び c の値を上記の範囲にするのは、 b 及び c の値が上記の範囲より少ないと、水素吸蔵合金の耐食性が低下して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下する一方、上記の範囲より大きくなると、水素吸蔵合金の結晶構造が大きく変化して水素吸蔵能力が大幅に低下するためである。

10

【0019】

また、上記のアルカリ蓄電池において、粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が水素吸蔵合金粒子の表面層の表面側に多く存在すると、このニッケル粒子を通じて表面側から速やかに電荷が水素吸蔵合金粒子の内部にスムーズに流れ込むようになり、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性がさらに向上されるようになる。

20

【0020】

また、負極に上記のような水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ蓄電池を製造するにあたり、正極と、少なくともニッケルと希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極からなる負極と、アルカリ電解液とを用いてアルカリ蓄電池を組み立てた後、このアルカリ蓄電池を加熱させ、さらにこのアルカリ蓄電池を充放電させると、これにより上記の水素吸蔵合金粒子の表面側において、この水素吸蔵合金粒子に含まれる希土類元素等が溶解され、この水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層が形成されると共に、この表面層に粒径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあるニッケル粒子が形成されるようになる。ここで、組み立てたアルカリ蓄電池を加熱させるにあたっては、一般に 45 度程度の温度で数時間以上保持するようする。

30

【実施例】

【0022】

以下、この発明の実施例に係る水素吸蔵合金電極、アルカリ蓄電池及びアルカリ蓄電池の製造方法について具体的に説明すると共に、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池においては、低温での放電特性や高率放電特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における水素吸蔵合金電極、アルカリ蓄電池及びアルカリ蓄電池の製造方法は、特に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。

【0023】

40

(実施例1)

実施例1においては、負極に用いる水素吸蔵合金電極を作製するにあたり、希土類元素の La 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 $La_{0.75} Mg_{0.25} Ni_{3.2} Al_{0.1} Co_{0.1}$ になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。

【0024】

そして、この水素吸蔵合金のインゴットを熱処理して合金組織を均質化させた後、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 $65 \mu\text{m}$ になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

【0025】

50

ここで、上記の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 RINT 2000 システム) を用い、スキャンスピード 1°/m in, スキャンステップ幅 0.02°, 走査範囲 10° ~ 80° の範囲で X 線回折測定を行った結果、この水素吸蔵合金の主たる結晶構造は Ce₂Ni₇ 型であった。

【0026】

次に、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ニッケル金属フレークを 1 重量部、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。そして、このペーストを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。

【0027】

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、pH を 11 にして反応させ、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。

【0028】

次に、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° 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。なお、上記のコバルト酸化物におけるコバルトの価数は 3.05 であった。

【0029】

そして、上記の正極材料を 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 重量部加え、これを混合させてスラリーを調製し、このスラリーを、目付けが約 600 g/m²、多孔度が 95%、厚みが約 2 mm になった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。

【0030】

そして、上記のように作製した正極と負極とを使用すると共に、セパレータとしてポリプロピレン製の不織布を使用し、またアルカリ電解液として KOH と NaOH と LiOH とが 1.5:2:1 の重量比で含まれる比重が 1.30 のアルカリ電解液を使用し、図 1 に示すような円筒型で設計容量が 1500 mAh になった AA サイズのアルカリ蓄電池を組み立てた。

【0031】

ここで、上記のアルカリ蓄電池を組み立てるにあたっては、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 内にアルカリ電解液を注液した後、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。

【0032】

次に、上記のようにして組み立てたアルカリ蓄電池を 45° の温度雰囲気中に 12 時間放置した後、このアルカリ蓄電池を 150 mA の電流で 16 時間充電させて 1 時間放置し

10

20

30

40

50

、その後、300mA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、3サイクルの充放電を行って実施例1のアルカリ蓄電池を得た。

【0033】

(比較例1)

比較例1においては、負極に用いる水素吸蔵合金電極を作製するにあたり、水素吸蔵合金として、組成が $(La_{0.8}Ce_{0.14}Pr_{0.02}Nd_{0.04})Ni_{3.70}Co_{0.90}Mn_{0.30}Al_{0.30}$ になったものを用いるようし、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組み立て、このように組み立てたアルカリ蓄電池を上記の実施例1の場合と同様に充放電させて、比較例1のアルカリ蓄電池を得た。

10

【0034】

ここで、このようにして得た実施例1及び比較例1の各アルカリ蓄電池を解体して、それぞれの負極における水素吸蔵合金粒子を取り出して水洗した後、これを減圧乾燥させ、各水素吸蔵合金粒子を基板間に分散させて樹脂で接着させ、これを切断させて研磨し、各水素吸蔵合金粒子の断面構造を透過型電子顕微鏡（日本電子社製 JEM-2010F型電解放射型透過電子顕微鏡）により観察した。

【0035】

そして、図2に上記の実施例1のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金粒子の断面構造を示すと共に、図3にこの水素吸蔵合金粒子の表面側の部分をさらに拡大したものを示した。

20

【0036】

また、上記の実施例1のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金粒子について、上記の図3における表面層の領域A、領域B及び合金のバルクの部分における組成を、エネルギー分散型X線分光装置（ノーラン社製UTW型Si(Li)半導体検出器）により分析し、その結果を下記の表1に示すと共に、電子回折法により結晶構造の解析を行った。

【0037】

【表1】

| | 領域A | 領域B | バルク |
|-----------|------|------|-----|
| Ni(atom%) | 87.8 | 79.3 | 73 |
| La(atom%) | 0.7 | 9.1 | 17 |
| Mg(atom%) | 0.1 | 0 | 6 |
| Al(atom%) | 0.4 | 0.8 | 2 |

30

【0038】

この結果、実施例1のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金粒子においては、その表面層の領域A、領域BにおけるNiの比率が、バルクにおけるNiの比率よりも多くなっており、また図3に示すように、水素吸蔵合金粒子の表面層の表面側に粒径が10nm以上の粒子が存在しており、この粒子を上記の電子線回折により解析した結果、結晶性の高いニッケル粒子であることがわかった。

40

【0039】

一方、比較例1のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金粒子においては、水素吸蔵合金粒子の表面層に粒径が1~5nm程度の小さいニッケル粒子が観察されたが、粒径が10nm以上のニッケル粒子は観察されなかった。

【0040】

次に、前記のようにして得た実施例1及び比較例1の各アルカリ蓄電池を25℃の温度雰囲気中において、それぞれ1500mAの電流で充電させ、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、これらを1時間放置し、その後、6000mAの

50

高電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させて、各アルカリ蓄電池における高電流での放電容量を求める、実施例1のアルカリ蓄電池における放電容量を100とした指標で、比較例1のアルカリ蓄電池における高率放電特性を求める、その結果を下記の表1に示した。

【0041】

また、前記の実施例1及び比較例1の各アルカリ蓄電池を25℃の温度雰囲気中において、それぞれ1500mAの電流で充電させ、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、これらを-10℃の温度雰囲気中において3時間放置し、その後、-10℃の温度雰囲気中において1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させて、低温条件での放電容量を求める、実施例1のアルカリ蓄電池における放電容量を100とした指標で、比較例1のアルカリ蓄電池における低温放電特性を求める、その結果を下記の表2に示した。

【0042】

【表2】

| | 高率放電特性 | 低温放電特性 |
|------|--------|--------|
| 実施例1 | 100 | 100 |
| 比較例1 | 81 | 58 |

10

20

【0043】

この結果、実施例1のアルカリ蓄電池は、比較例1のアルカリ蓄電池に比べて高率放電特性及び低温放電特性が大きく向上していた。

【図面の簡単な説明】

【0044】

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

【図2】この発明の実施例1のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金粒子の断面構造を示した図である。

【図3】図2に示した水素吸蔵合金粒子の表面側の部分を拡大した図である。

【符号の説明】

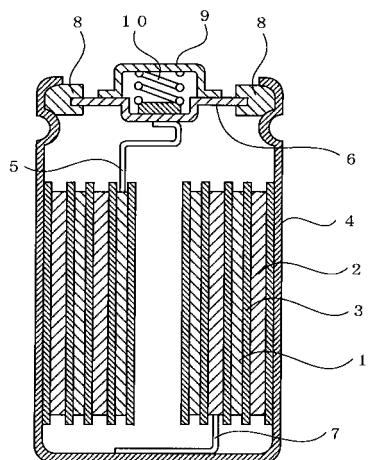
【0045】

- 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

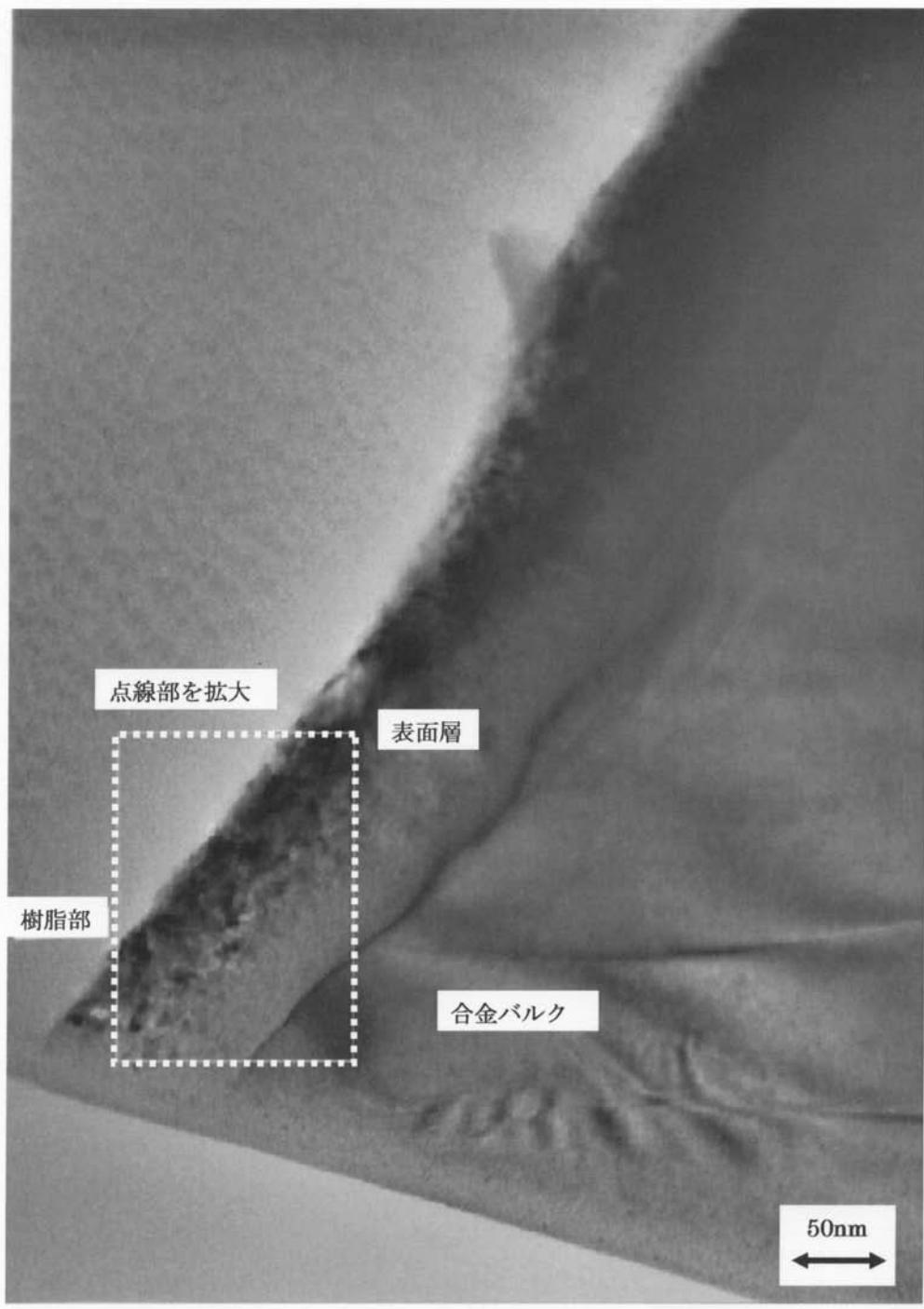
30

40

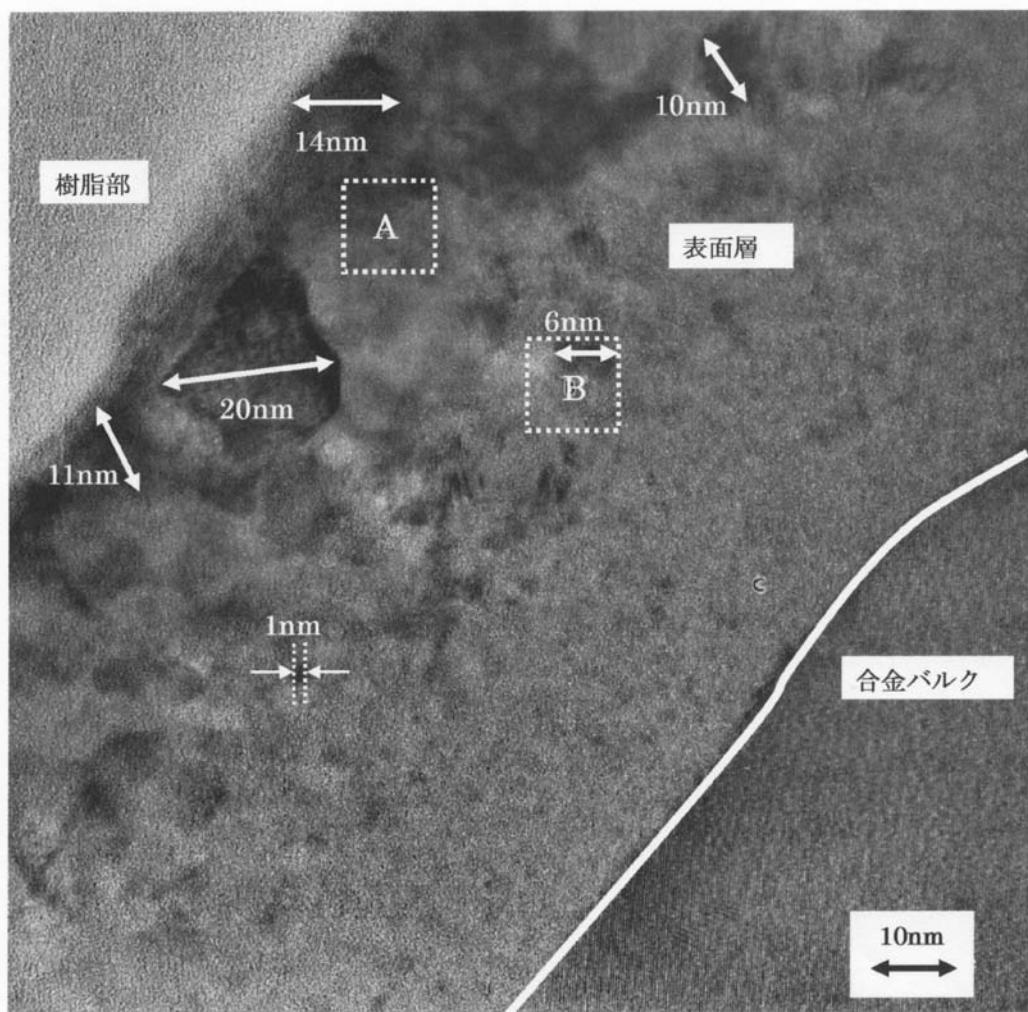
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| | |
|------------------------|----------------|
| (51)Int.CI. | F I |
| B 2 2 F 1/00 (2006.01) | B 2 2 F 1/00 C |
| C 2 2 C 1/04 (2006.01) | C 2 2 C 1/04 B |

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開2005-226084 (JP, A)
特開2004-179064 (JP, A)
特開2002-83593 (JP, A)
特開2004-247288 (JP, A)
特開2002-260645 (JP, A)
特開平10-275631 (JP, A)
特開2002-334695 (JP, A)
特開平9-7585 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

| | |
|---------|-----------|
| H 0 1 M | 4 / 3 8 |
| C 2 2 C | 1 9 / 0 0 |
| H 0 1 M | 4 / 2 4 |
| H 0 1 M | 1 0 / 3 0 |