

(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2018-14244

(P2018-14244A)

(43) 公開日 平成30年1月25日(2018.1.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/24 (2006.01)	H O 1 M 4/24 J	5 H O 2 8
H O 1 M 10/30 (2006.01)	H O 1 M 10/30 Z	5 H O 5 0
H O 1 M 4/26 (2006.01)	H O 1 M 4/26 J	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-143223 (P2016-143223)	(71) 出願人 000004215
(22) 出願日 平成28年7月21日 (2016.7.21)	株式会社日本製鋼所
特許法第30条第2項適用申請有り 公益社団法人電気化学会発行、電気化学会第83回大会講演要旨集、平成28年3月23日発行	東京都品川区大崎一丁目11番1号
	(71) 出願人 511146037
	エクセルギー・パワー・システムズ株式会社
	東京都文京区本郷七丁目3番1号
	(74) 代理人 100091926
	弁理士 横井 幸喜
	(72) 発明者 上野 智裕
	北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
	(72) 発明者 久保 和也
	北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
	最終頁に続く

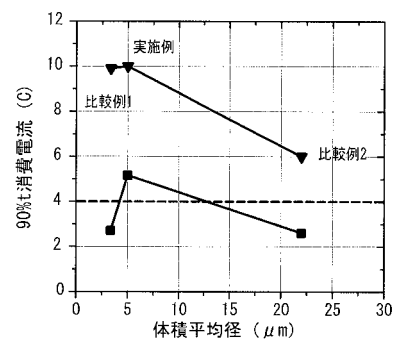
(54) 【発明の名称】 電池用負極および電池ならびに電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素の消費および放電反応を利用した電池の性能向上を図る。

【解決手段】 負極活物質としての水素吸蔵合金を有し、前記水素吸蔵合金が、体積平均径で4 μm ~12 μm の範囲内にあり、かつ水素が収容される水素収容部の水素と接触可能に配置されており、負極の水素吸蔵合金の表面積を増加させて水素ガスの吸収反応と放電反応の両方の反応面積を向上させ、一方で、コストや表面被毒、出力低下のデメリットを回避する。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質としての水素吸蔵合金を有し、前記水素吸蔵合金が、体積平均径で $4\ \mu\text{m}$ ～ $12\ \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ水素が収容される水素収容部の水素と接触可能に配置されていることを特徴とする電池用負極。

【請求項 2】

前記水素吸蔵合金が、放電時に前記水素を消費しつつ放電を行うものであることを特徴とする請求項 1 記載の電池用負極。

【請求項 3】

前記水素吸蔵合金が、電解液と接触して使用されるものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池用負極。

【請求項 4】

前記水素収容室を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電池用負極。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電池用負極と、水酸化ニッケルを有する正極とを備えることを特徴とする電池。

【請求項 6】

水素吸蔵合金を体積平均径で $3\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ の範囲内に破碎して水素吸蔵合金微粉末を製造し、

前記水素吸蔵合金微粉末に表面処理をして、酸化皮膜を含む表面層を除去し、

表面処理後の水素吸蔵合金微粉末を負極活物質として担持体に担持させて水素と接触可能に配置されることを特徴とする電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、水素の消費および放電反応を利用した電池の負極および該負極を用いた電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、非常用電源用途などを目的として定置型の大型電池の需要が高まっている。大容量の電力を供給できる二次電池としては、鉛蓄電池やニッケル水素電池、リチウムイオン電池が挙げられるが、これらの電池を大型化するには重量やコスト、安全性などの問題がある。

この中でニッケル水素電池は負極に水素吸蔵合金、正極に水酸化ニッケルを用いた電池であり、鉛電池よりも軽量である。また水系の電解質を用いることからリチウムイオン電池よりも安全性の面で優れる。ただし負極の水素吸蔵合金の価格が高く、大型化するとそれだけコストと重量が増大してしまい、高容量のニッケル水素電池を製作するにあたり大きなネックとなる。

【0003】

一方、特許文献 1 ～ 3 では、正極に水酸化ニッケル、負極に周知の燃料電池水素極を用いる電池を提唱している。これは負極活物質である水素をガスの状態で電池内部に蓄積するもので、人工衛星用など限られた用途を視野に入れたものである。このような電池では、気体水素を活物質として使用するため負極の重量を軽減することができるが、負極に高価な白金微粒子を触媒として用いているために根本的なコスト低下は難しい。

また、特許文献 4 では、負極に水素吸蔵合金を使用し、活物質である水素を気体の状態で電池容器内に蓄積させる電池（ニッケル水素ガス電池）を提唱している。この電池では、放電中の水素吸蔵合金は水素ガスの吸収と放電といった 2 つの反応が同時に進行する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭57-49175号公報

【特許文献2】特開昭60-115151号公報

【特許文献3】特開平7-153484号公報

【特許文献4】特開2013-20955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上述のようなニッケル水素ガス電池では、負極の水素吸蔵合金が水素吸収と放電を同時に速い速度で進めることが性能向上に必要であるが、具体的な方策や得られる性能について検討を行っていない。

10

【0006】

本発明は上記事情を背景としてなされたものであり、水素吸蔵合金による水素の消費および放電反応を利用した電池に関し、負極に使用する水素吸蔵合金の粒径に着目し、これを適正に設定することで、優れた性能を導き出すことができる電池用負極および電池ならびに電池用負極の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明の電池用負極のうち、第1の本発明は、負極活物質としての水素吸蔵合金を有し、前記水素吸蔵合金が、体積平均径で $4\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ水素が収容される水素収容部の水素と接触可能に配置されていることを特徴とする。

20

【0008】

他の形態の電池用負極の発明は、前記形態の発明において、前記水素吸蔵合金が、放電時に前記水素を消費しつつ放電を行うものであることを特徴とする。

【0009】

他の形態の電池用負極の発明は、前記形態の発明において、前記水素吸蔵合金が、電解液と接触して使用されるものであることを特徴とする。

【0010】

他の形態の電池用負極の発明は、前記形態の発明において、前記水素収容室を備えることを特徴とする。

30

【0011】

本発明の電池は、前記各形態の電池用負極と、水酸化ニッケルを有する正極とを備えることを特徴とする。

【0012】

本発明の電池用負極の製造方法は、水素吸蔵合金を体積平均径で $3\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ の範囲内に破碎して水素吸蔵合金微粉末を製造し、

前記水素吸蔵合金微粉末に表面処理をして、酸化皮膜を含む表面層を除去し、

表面処理後の水素吸蔵合金微粉末を負極活物質として担持体に担持させて水素と接触可能に配置されることを特徴とする。

【0013】

40

以下に、本発明で規定した水素吸蔵合金の体積平均径について説明する。

水素吸蔵合金の粒径を小さくすることで表面積すなわち反応に寄与する面積を増加させることができる。このため、粒子径は小さいほど有利になるが、金属を微粉化する工程は粒子が細くなるほどコストが高くなり、また微粉化の工程で表面に酸化物等の不純物が付着しやすくなる。さらに、微粉末を水素ガス電池の負極として使用する場合、微粉末間の接触抵抗が大きくなり電池の出力低下につながる可能性がある。このため、水素吸蔵合金の体積平均径の下限を $4\mu\text{m}$ 、上限を $12\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

さらに、微粉化の工程により表面に付着した酸化物を除去するため、微粉末に適切な表面処理を行うことで微粉末本来の性能をより発揮させることができる。

【発明の効果】

50

【0014】

以上のように、この発明によれば、負極の水素吸蔵合金の反応性を高めることができる。水素吸蔵合金を微粉末化して表面積を増加させることで、水素ガスの吸収反応と放電反応の両方の反応面積を向上させることができる。さらに、水素吸蔵合金の粒径は、反応性向上のメリットと、コストや表面被毒、出力低下のデメリットの両面から設定されている。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態の負極を用いた電池を示す模式図である。

【図2】同じく、他の実施形態の負極を用いた電池を示す模式図である。

10

【図3】本発明の実施例において、負極を用いたセルでの放電電流と水素ガス消費電流の関係を示す図である

【図4】同じく、実施例と比較例1、比較例2の90%水素ガス消費電流と、水素吸蔵合金の体積平均径との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の一実施形態について添付図面を参照しつつ説明する。

負極に使用する材料として、体積平均径で4 μm 以上12 μm 以下の水素吸蔵合金を用意する。

本発明としては、水素吸蔵合金の種別は特に限定されるものではないが、水素吸蔵合金には AB_5 系合金や AB_2 系合金または A_2B_7 系合金などを使用することができる。それぞれの水素吸蔵合金は、アーク溶解などを用いたアトマイズ法などによって製造することができ、機械粉碎、篩などによって所定の粒径まで分級されたものを使用することができ、本発明としては粒径の調製方法が特定の方法に限定されるものではない。

20

体積平均径は、体積によって重みをつけた平均径として示される。

さらに、微粉末に対する表面処理方法としては、表層の酸化物除去のために強アルカリ溶液中で攪拌するアルカリ処理や、フッ化水素水のような強酸性水溶液だけでなく酢酸のような弱酸溶液中で攪拌する酸処理などを用いることができる。

【0017】

上記の水素吸蔵合金は、導電助材、バインダーとともに混練し、負極材料混合物を得るようにしてもよい。導電助剤としてはカーボン粉末などを用いることができ、この粉末はナノサイズ程度の粉末を用いることができる。また、バインダーとしてはCMC（カルボキシメチルアセテート）やPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）などを用いることができる。

30

上記の水素吸蔵合金と導電助剤およびバインダーの混合比率は特に限定されるものではないが、例えば合金粉末：CMC：PTFE：カーボン粉末を1：0.05：0.004：0.01の比率で混合することができる。

本発明としては導電助材やバインダーの種別が特に限定されるものではない。

【0018】

上記水素吸蔵合金粉末または混合物は、塗布などの適宜の方法により多孔体ニッケルに付着させる。本発明としては、付着方法は特に限定されるものではなく、混合物が確実に多孔体ニッケルに保持されるものであればよい。多孔体ニッケルは担持体に相当する。

40

【0019】

多孔体ニッケルの製造方法、形状等は特に限定されるものではない。また、多孔体ニッケルの他にパンチングメタルやエキスパンドメタルなどを集電体として用いることができる。

混合物が付着した多孔体ニッケルなどの集合体は、そのまま用いるようにしてもよいが、圧延などの加工によって適宜厚さの形状とすることができる。

【0020】

一方、正極の材料は特定のものに限定されないが、例えば、水酸化ニッケルを用いるこ

50

とができる。水酸化ニッケルを平均粒径で $10\ \mu\text{m}$ とし、多孔体ニッケルに付着させ、乾燥と圧延を行うことで成形することができる。電解液には水酸化カリウムまたは水酸化カリウムを主体とするアルカリの水溶液を用いることができる。

【0021】

上記により得られた負極2は、電池1に組み込まれて使用される。図1は、電池セルに気体水素収容室4を有する実施形態を示すものである。

電池セルでは、負極2の背面側に気体水素収容室4が設けられており、気体水素収容室4内の気体水素が負極2の水素吸蔵合金粒子と水素の吸放出を行うことができ、これに伴って放電反応が起こる。気体水素収容室4は、本発明の水素収容部に相当する。

【0022】

負極2と正極3との間には、不織布などからなるセパレータ7を配する。正極3と負極2、セパレータ7は電解液5に浸漬させることで通電を確保させる。

正極3の材料は特定のものに限定されないが、水酸化ニッケルを用いることができ、水酸化ニッケルを粉末状にし、多孔体ニッケルに付着させ、圧延と加熱・乾燥によって正極3とする。電解液5には、 KOH または KOH を主体とするアルカリ性水溶液を用いることができる。

【0023】

図2は、他の実施形態の電池1Aを示すものである。なお、前記実施形態と同様の構成については同一の符号を付してその説明を省略または簡略化する。

この実施形態では、電池セル内には気体水素収容室を有しておらず、負極2と気体水素が接触できるように、気体水素移動路11が負極2に接続されている。気体水素移動路11は、気体水素収容室10に接続されている。気体水素収容室10は本発明の水素収容部に相当する。

この実施形態においても、気体水素収容室10、気体水素移動路11を通して移動する気体水素が負極2の水素吸蔵合金粒子で吸放出され、放電反応が生じ、電池1Aとして機能する。

【実施例1】

【0024】

以下、この発明の一実施例を説明する。

上記の実施形態の手法で作製した正極と負極の間に、PP（ポリプロピレン）不織布などの材料で構成されるセパレータで絶縁した状態で密閉容器に組み込み、充放電試験に供した。密閉容器内は水素ガスで満たすが、必要に応じて水素ガスを蓄積する容器を付属させることもできる。

【0025】

負極用の AB_5 型水素吸蔵合金として、原子量比で、 $\text{Mm}1.0\text{Ni}3.55\text{Mn}0.4\text{Co}0.75\text{Al}0.3$ の水素吸蔵合金を、アルゴン雰囲気中にてアーク溶解で作製した。この合金の理論容量は 280mAh/g である。これを熱処理後に体積平均径(MV) $5\ \mu\text{m}$ まで粉砕した。この水素吸蔵合金微粉末を、CMC（カルボキシメチルアセタート）とPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）および水素吸蔵合金の粉末同士の導電性を高めるナノサイズのカーボン粉末とともに混合スラリーを形成した。すなわち、増粘剤としてCMC（カルボキシメチルセルロース）を $0.38\text{wt}\%$ 、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を $5\text{wt}\%$ 、さらに導電助剤として粒径数nmのカーボン粉末を $1\text{wt}\%$ 混合させた。このスラリーを発泡ニッケルに塗布し圧延することで負極とした。サイズは $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 0.20\text{mm}$ で容量は約 100mAh ある。

【0026】

一方、正極では、平均粒径 $11\ \mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末にCMC（カルボキシメチルセルロース）を $0.16\text{wt}\%$ 、PTFEを $5\text{wt}\%$ 混合させた。得られた正極活物質を多孔質ニッケル担体に塗布し、圧延と乾燥を行って発明例の正極とした。

電解液は KOH と NaOH 、 LiOH をモル比で、 $3:3:0.4$ の割合で混合し、ト

10

20

30

40

50

ータルで6.4規定となる溶液を用いた。上記の手法で作製した電極を、負極と正極の容量が約3:1になるように電気化学セルに組み込んだ。また、正極と負極の間には厚さ約0.2mmのポリプロピレン不織布からなるセパレータを介して短絡を防止した。さらに、電気化学セルを容積約170ccの圧力容器に組み入れ、最大圧力0.9MPaGの水素圧下で充放電試験を行った。

【0027】

このようなセルで放電試験を行うと、放電中は圧力容器の内圧が直線的に減少し、負極容量を越える放電容量を示した。これは負極が気体水素を消費して放電したことが原因であり、内圧の減少速度は以下のような水素の放電反応から電流値として表すことができる
($\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)。

これを水素ガス消費電流と定義し、放電電流と比較することで負極の水素ガスとの反応性を評価することができる。

【0028】

放電電流と内圧の減少速度から計算した水素ガス消費電流の関係を図3に示す。

なお、図3では放電電流及び水素ガス消費電流を水素吸蔵合金の理論容量で規格化した値(放電レート:C)で定義した。図3では放電レートが低い場合は水素ガス消費電流が理論値を示しているが、放電電流が大きくなるにつれて水素ガス消費速度が理論値より小さい値になった。これは、負極の水素吸蔵合金の水素ガスとの反応速度が放電電流に追従できず、水素吸蔵合金中の水素も放電に使用されているからである。負極の性能の目安として、水素ガス消費電流が理論値の90%まで低下した電流(90%追従電流)を読み取ると約5Cとなった。

【0029】

比較例として、体積平均径3.3 μm (比較例1)と22 μm (比較例2)の AB_5 合金粒子を用いた負極でも同様に90%追従電流を測定したところ、図4のように(下方図)、上記発明例(実施例)での追従電流が最大となることが判明した。さらに、図4から、90%追従電流が負極面積に対して4C以上となる粒径は4 μm から12 μm と見積もられる。

【0030】

この粒径範囲の負極であれば、負極と正極の容量比を1:4の電池に組み込んだ場合には正極として1Cの放電を行っても水素ガス反応が追従できる。さらに負極と正極の容量比を1:2とした場合は正極に対して2Cの放電にも追従可能である。以上から、負極容量を正極の1/4から1/2に減らすことが可能であり、負極容量が正極容量より大きな従来のニッケル水素電池よりも低コスト化が可能となる。

【0031】

さらに、合金微粉末をバインダー等に混合させる前の表面処理として、90℃に加熱した濃度6Mの水酸化カリウム溶液中で1時間の攪拌処理を行った負極での90%追従電流も図4(上方図)に併記した。すべての粒径の負極で90%追従電流が大幅に上昇した。表面処理を行うことにより、酸化物が除去され表面の清浄度が向上したことで水素ガスとの反応性が向上したものと考えられる。

【0032】

図4から、表面処理を行った粒径3 μm から15 μm の微粉末を用いることで90%追従電流が負極面積に対して8C以上となることが読み取れる。負極と正極の容量比を1:8の電池に組み込んだ場合には正極として1Cの放電を行っても水素ガス反応が追従できる。さらに負極と正極の容量比を1:2とした場合は正極に対して4Cの放電にも追従可能である。以上から、負極容量を正極の1/9から1/4に減らすことが可能であり、無処理の粉末を用いた場合よりも負極の搭載量をさらに減らすことができる。この粒径範囲の微粉末を用いれば、表面処理を行う過程での歩留り低下や表面処理自体のコスト上昇に見合った性能を発揮することができる。

【0033】

以上、本発明について、上記実施形態および実施例に基づいて説明を行ったが、本発明

の範囲は上記説明の内容に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りは、前記実施形態に対する適宜の変更が可能である。

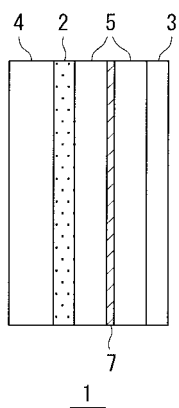
【符号の説明】

【0034】

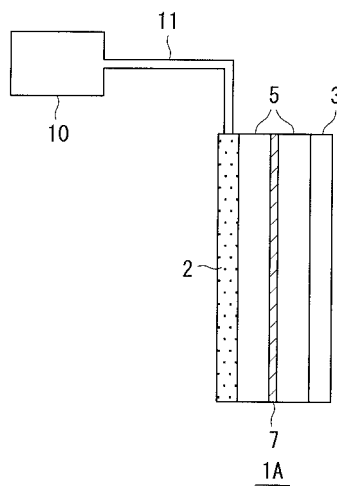
- 1 電池
- 1 A 電池
- 2 電池用負極
- 3 電池用正極
- 4 気体水素収容室
- 5 電解液
- 7 セパレータ
- 10 気体水素収容室
- 11 気体水素移動路

10

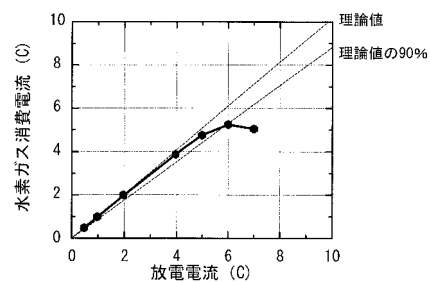
【図1】



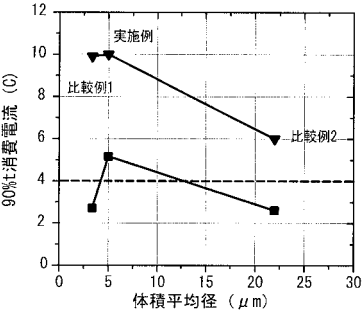
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 博

北海道室蘭市茶津町４番地 株式会社日本製鋼所内

(72)発明者 高橋 俊男

北海道室蘭市茶津町４番地 株式会社日本製鋼所内

(72)発明者 堤 香津雄

東京都文京区本郷７－３－１ 東京大学アントレプレナープラザ５０５ エクセルギー・パワー・システムズ株式会社内

Fターム(参考) 5H028 AA05 EE01 EE05 HH05

5H050 AA03 AA12 BA14 CA03 CB17 DA03 GA14 HA05