

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4958411号  
(P4958411)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/24 (2006. 01)

H O 1 M 4/24 J

H O 1 M 10/30 (2006. 01)

H O 1 M 10/30 Z

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 A

C 2 2 C 19/00 (2006. 01)

C 2 2 C 19/00 F

C 2 2 C 19/03 (2006. 01)

C 2 2 C 19/03 M

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-173072 (P2005-173072)  
 (22) 出願日 平成17年6月14日 (2005. 6. 14)  
 (65) 公開番号 特開2006-93093 (P2006-93093A)  
 (43) 公開日 平成18年4月6日 (2006. 4. 6)  
 審査請求日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-245655 (P2004-245655)  
 (32) 優先日 平成16年8月25日 (2004. 8. 25)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 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  
 (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 村田 徹行  
 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】 水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムと2.0重量%以下のコバルトを含み、Cu-K 線をX線源とするX線回折測定において  $2\theta = 31 \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_A$  と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_B$  との強度比  $I_A / I_B$  が0.1以上になった第1の水素吸蔵合金に、この第1の水素吸蔵合金よりもコバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金が添加され、  
上記の第1及び第2の水素吸蔵合金に含まれる全コバルト量に対する第2の水素吸蔵合金に含まれるコバルト量が25重量%以上であ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、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金に含まれる全コバルト量に対する第2の水素吸蔵合金に含まれるコバルト量が50～75重量%の範囲であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 3】

請求項1～請求項2の何れか1項に記載した水素吸蔵合金電極において、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金の合計量に対する第2の水素吸蔵合金の量が5～50重量%の範囲であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 4】

請求項3に記載した水素吸蔵合金電極において、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金の合計量に対する第2の水素吸蔵合金の量が15～30重量%の範囲であることを特徴とす

る水素吸蔵合金電極。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載した水素吸蔵合金電極において、上記の第 2 の水素吸蔵合金が  $\text{CaCu}_5$  型の結晶構造を有していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 の何れか 1 項に記載した水素吸蔵合金電極において、上記の第 2 の水素吸蔵合金の平均粒径が、第 1 の水素吸蔵合金の平均粒径よりも小さいことを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項 7】

正極と、負極と、セパレータと、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、請求項 1 ~ 請求項 6 の何れか 1 項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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、水素吸蔵合金電極及びこの水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池に係り、特に、アルカリ蓄電池の容量を高めるように、負極の水素吸蔵合金電極に、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含み、 $\text{Cu-K}$  線を X 線源とする X 線回折測定において  $2\theta = 31 \sim 33^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_A$  と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$  の範囲に現れる最強ピーク強度  $I_B$  との強度比  $I_A / I_B$  が 0.1 以上である水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池において、この水素吸蔵合金電極を改善して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

20

【背景技術】

【0002】

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、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、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

30

【0003】

そして、このようなニッケル・水素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、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

【0004】

ここで、このようなニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、 $\text{CaCu}_5$  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  $\text{Ni}$  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た。

【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

40

【0006】

そして、近年においては、上記のような希土類 - 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  $\text{Mg}$  等を含有させて、 $\text{CaCu}_5$  型以外の  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型や  $\text{CeNi}_3$  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）。

【0007】

しかし、上記のような結晶構造を有する水素吸蔵合金を負極に用いたアルカリ蓄電池を繰り返して充放電させると、セパレータ中におけるアルカリ電解液がドライアウトして、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

50

【特許文献１】特開平１１－３２３４６９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

この発明は、負極の水素吸蔵合金電極に、希土類－ニッケル系水素吸蔵合金にMg等が含有されてCaCu<sub>5</sub>型以外の結晶構造になった水素吸蔵合金、特に、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムとを含み、Cu－K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31 \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上である水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池において、このアルカリ蓄電池を繰り返して充放電させた場合においても、セパレータ中におけるアルカリ電解液がドライアウトするのを抑制し、このアルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させることを課題とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【０００９】

この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、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムと2.0重量%以下のコバルトを含み、Cu－K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31 \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上になった第1の水素吸蔵合金に、この第1の水素吸蔵合金よりもコバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金を添加させ、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金に含まれる全コバルト量に対する第2の水素吸蔵合金に含まれるコバルト量が2.5重量%以上となるようにしたものである。

20

【００１０】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、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のである。

【００１１】

ここで、上記の水素吸蔵合金電極における容量を高めると共に、アルカリ蓄電池のサイクル寿命を向上させるため、上記の第1の水素吸蔵合金としては、一般式 $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_{y-a}Al_a$ （式中、Ln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、 $0.10 \leq x \leq 0.30$ 、 $3 \leq y \leq 3.6$ 、 $0 \leq a \leq 0.3$ の条件を満たす。）で表わされるものを用いることが好ましい。また、上記の一般式で示される水素吸蔵合金において、上記の希土類元素LnやNiの一部を、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, Bから選択される少なくとも1種の元素で置換させたものを用いることもできる。

30

【発明の効果】

【００１２】

この発明においては、上記のようにアルカリ蓄電池の負極に用いる水素吸蔵合金電極に、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとアルミニウムと2.0重量%以下のコバルトを含み、Cu－K線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31 \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ が0.1以上になった第1の水素吸蔵合金を用いるようにしたため、この第1の水素吸蔵合金における水素吸蔵能力が高く、アルカリ蓄電池における容量が高められる。

40

【００１３】

また、この発明においては、上記の第1の水素吸蔵合金に、この第1の水素吸蔵合金よりもコバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金を添加させるようにしたため、このアルカリ蓄電池を充放電させた場合、上記の水素吸蔵合金、特にコバルトの含有量が多い第2

50

の水素吸蔵合金からセパレータにコバルト化合物が析出し、これによってセパレータにおけるアルカリ電解液の保持性能が向上し、セパレータ中におけるアルカリ電解液がドライアウトするのが抑制されて、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するのが防止される。

【0014】

ここで、コバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金を添加させずに、上記の第1の水素吸蔵合金におけるコバルトの含有量を多くすることも考えられるが、このように上記の第1の水素吸蔵合金におけるコバルトの含有量を多くすると、この第1の水素吸蔵合金が微粉化されやすくなって耐食性が低下し、これによりアルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下する。

【0015】

また、上記のように第1の水素吸蔵合金にコバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金を添加させるにあたり、第1及び第2の水素吸蔵合金に含まれる全コバルト量に対する第2の水素吸蔵合金に含まれるコバルト量が少ないと、セパレータに析出するコバルト化合物の量が少なくなって、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下し、またセパレータに析出するコバルト化合物の量を多くするために、第1の水素吸蔵合金に含有させるコバルトの量を多くすることが必要になり、第1の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。このため、第1及び第2の水素吸蔵合金に含まれる全コバルト量に対する第2の水素吸蔵合金に含まれるコバルト量を25重量%以上にする。より好ましくは50～75重量%の範囲になるようにする。

【0016】

また、第1の水素吸蔵合金に添加させる第2の水素吸蔵合金の量が少ないと、セパレータに析出するコバルト化合物の量が少なくなって、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下する一方、この第2の水素吸蔵合金の量が多くなりすぎると、水素吸蔵能力が高い第1の水素吸蔵合金の量が少なくなって、アルカリ蓄電池の容量が低下する。このため、第1及び第2の水素吸蔵合金の合計量に対する第2の水素吸蔵合金の量を5～50重量%の範囲にすることが好ましく、より好ましくは15～30重量%の範囲になるようにする。

【0017】

また、コバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金は、第1の水素吸蔵合金と同様の結晶構造のものであってもよいが、この場合、この第2の水素吸蔵合金が、上記の第1の水素吸蔵合金と同様に、微粉化されやすくなって耐食性が低下する。これに対して、CaCu<sub>5</sub>型の結晶構造を有する水素吸蔵合金はコバルト量が多いほど耐食性が向上するため、コバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金としては、CaCu<sub>5</sub>型の結晶構造を有する水素吸蔵合金を用いることが好ましい。

【0018】

また、水素吸蔵合金の粒度が大きいほど耐食性が向上するため、上記の第1の水素吸蔵合金としては粒度が大きいものを用いることが好ましい。一方、コバルトの含有量が多い第2の水素吸蔵合金の場合、粒度を小さくしてその比表面積を大きくし、コバルトの溶出が適切に行われるようにすることが好ましい。このため、第2の水素吸蔵合金の平均粒径を、第1の水素吸蔵合金の平均粒径よりも小さくすることが好ましい。

【実施例】

【0019】

以下、この発明の実施例に係る水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池においては、サイクル寿命が向上することを明らかにする。なお、この発明における水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池は、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。

【0020】

(実施例1～7)

実施例1～7においては、負極を作製するにあたり、第1の水素吸蔵合金として、下記

10

20

30

40

50

のようにして製造したものをを用いるようにした。

【0021】

ここで、第1の水素吸蔵合金を製造するにあたっては、希土類元素のLa、Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alと、Coとを所定の合金組成になるように混合した後、これを誘導溶解炉により1500で熔融させ、これを冷却させて、水素吸蔵合金のインゴットを作製した。なお、この水素吸蔵合金の組成をICP（高周波プラズマ分光分析法）によって分析した結果、この水素吸蔵合金の組成は、 $(La_{0.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.03}Al_{0.17}Co_{0.10}$ になっており、この水素吸蔵合金中におけるCoの含有量は2.0重量%になっていた。

【0022】

そして、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、上記の組成になった第1の水素吸蔵合金粉末を得た。ここで、この第1の水素吸蔵合金粉末について、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した結果、重量平均粒径が65μmになっていた。

【0023】

また、このようにして得た第1の水素吸蔵合金粉末をさらに乳鉢で磨り潰し、Cu-K管をX線源とするX線回折装置を用い、スキャンスピード1°/min、管電圧40kV、管電流40mAの条件でX線回折測定を行い、その測定結果を図1に示した。この結果、上記の水素吸蔵合金の測定結果は、 $CaCu_5$ 型の結晶構造のものとピークがほぼ一致しており、 $CaCu_5$ 型以外の結晶構造を有していた。また、 $2\theta = 31 \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_A$ と、 $2\theta = 40 \sim 44^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 $I_B$ との強度比 $I_A / I_B$ は0.42であった。

【0024】

一方、第2の水素吸蔵合金として、実施例1～6では合金組成が $(La_{0.80}Ce_{0.14}Pr_{0.02}Nd_{0.04})Ni_{3.69}Co_{0.90}Mn_{0.10}Al_{0.29}$ で、重量平均粒径が75μmになった水素吸蔵合金粉末を、実施例7では実施例1～6と同じ合金組成 $(La_{0.80}Ce_{0.14}Pr_{0.02}Nd_{0.04})Ni_{3.69}Co_{0.90}Mn_{0.10}Al_{0.29}$ で、重量平均粒径が35μmになった水素吸蔵合金粉末を用いるようにした。なお、これらの第2の水素吸蔵合金は $CaCu_5$ 型の結晶構造を有しており、これらの第2の水素吸蔵合金中におけるCoの含有量は12.3重量%になっていた。

【0025】

そして、上記の第1の水素吸蔵合金粉末と上記の第2の水素吸蔵合金粉末とを、実施例1では95：5、実施例2では90：10、実施例3では85：15、実施例4では80：20、実施例5では70：30、実施例6では50：50、実施例7では95：5の重量比で混合させた。

【0026】

ここで、上記のように第1の水素吸蔵合金粉末と上記の第2の水素吸蔵合金粉末とを混合させた各水素吸蔵合金粉末における全Co量( $W_{1+2}$ )に対する第2の水素吸蔵合金粉末に含まれるCo量( $W_2$ )の重量比率( $W_2 / W_{1+2}$ )×100をそれぞれ算出した結果、下記の表1に示すように、実施例1では25重量%、実施例2では41重量%、実施例3では53重量%、実施例4では61重量%、実施例5では73重量%、実施例6では86重量%、実施例7では25重量%になっていた。

【0027】

次いで、上記のように第1の水素吸蔵合金粉末と第2の水素吸蔵合金粉末とを混合させた上記の各水素吸蔵合金粉末100重量部に対して、それぞれポリアクリル酸ナトリウムを0.4重量部、カルボキシメチルセルロースを0.1重量部、固形分が60重量%のポリテトラフルオロエチレン分散液を2.5重量部の割合で混合させて各ペーストを調製し、このペーストを厚みが60μmのニッケル鍍金を施した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、負極に用いる各水素吸蔵合金電極を作製した。

## 【0028】

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てpHが11になるまで反応させ、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。そして、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。

10

## 【0029】

そして、この正極材料を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、これらを混合させてスラリーを調製し、このスラリーを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】

また、セパレータとしては、ポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、KOHとNaOHとLiOH・H<sub>2</sub>Oとが8:0.5:1の重量比で含まれ、これらの総和が30重量%のアルカリ水溶液を使用し、それぞれ設計容量が1500mAhで、図2に示すような円筒型になった実施例1~7の各アルカリ蓄電池を作製した。

20

## 【0031】

ここで、上記の各アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図2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内に上記のアルカリ電解液を2.4g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。

30

## 【0032】

## (比較例1)

比較例1においては、負極を作製するにあたり、水素吸蔵合金として、合金組成が(La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.4</sub>Nd<sub>0.4</sub>)<sub>0.83</sub>Mg<sub>0.17</sub>Ni<sub>3.03</sub>Al<sub>0.17</sub>Co<sub>0.10</sub>で、重量平均粒径が65μmになった上記の第1の水素吸蔵合金粉末だけを使用し、それ以外は上記の実施例の場合と同様にして、比較例1のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0033】

次に、上記のようにして作製した実施例1~7及び比較例1の各アルカリ蓄電池を、それぞれ150mAの電流で16時間充電させた後、1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、これを1サイクルとして、3サイクルの充放電を行い、実施例1~5及び比較例1の各アルカリ蓄電池を活性化させた。

40

## 【0034】

そして、上記のように活性化させた実施例1~7及び比較例1の各アルカリ蓄電池を、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た後、1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させ、これを1サイクルとして、充放電を繰り返して行い、それぞれ放電容量が1サイクル目の放電容量の80%に低下するまでのサイクル数を求めた。

## 【0035】

そして、上記の比較例1のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を100とした指数で、

50

各アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	水素吸蔵合金の重量比		第2の水素吸蔵合金 の平均粒径( $\mu\text{m}$ )	$(W_2/W_{1+2}) \times 100$ (重量%)	サイクル寿命
	第1	第2			
実施例1	95	5	75	25	123
実施例2	90	10	75	41	145
実施例3	85	15	75	53	164
実施例4	80	20	75	61	165
実施例5	70	30	75	73	176
実施例6	50	50	75	86	127
実施例7	95	5	35	25	132
比較例1	100	0	—	—	100

10

【 0 0 3 7 】

20

この結果、負極における水素吸蔵合金として、上記の第 1 の水素吸蔵合金粉末に、この第 1 の水素吸蔵合金よりもコバルトの含有量が多い第 2 の水素吸蔵合金粉末を添加させたものを用いた実施例 1 ~ 7 の各アルカリ蓄電池は、第 2 の水素吸蔵合金粉末を添加させていない比較例 1 のアルカリ蓄電池に比べて、サイクル寿命が大きく向上していた。

【 0 0 3 8 】

また、実施例 1 ~ 6 のアルカリ蓄電池を比較した場合、第 2 の水素吸蔵合金粉末の重量比率が 15 ~ 30 重量%の範囲で、水素吸蔵合金粉末における全 Co 量 ( $W_{1+2}$ ) に対する第 2 の水素吸蔵合金粉末に含まれる Co 量 ( $W_2$ ) の重量比率が 50 ~ 75 重量%の範囲になった実施例 3 ~ 5 のアルカリ蓄電池においては、さらにサイクル寿命が向上していた。

30

【 0 0 3 9 】

また、第 2 の水素吸蔵合金粉末の重量比率及び水素吸蔵合金粉末における全 Co 量 ( $W_{1+2}$ ) に対する第 2 の水素吸蔵合金粉末に含まれる Co 量 ( $W_2$ ) の重量比率が同じになった実施例 1, 7 のアルカリ蓄電池を比較した場合、重量平均粒径が小さい第 2 の水素吸蔵合金粉末を用いた実施例 7 のアルカリ蓄電池の方が、サイクル寿命が向上していた。

【 0 0 4 0 】

また、上記の実施例 1 及び比較例 1 のアルカリ蓄電池について、上記のようにして 50 サイクルの充放電を行った後、各アルカリ蓄電池を解体してそれぞれセパレータを取り出した。

【 0 0 4 1 】

40

そして、このように取り出した各セパレータを 5 時間水洗し、16 時間真空乾燥させた後、各セパレータ中に残っているアルカリ電解液量を測定し、比較例 1 のセパレータに含まれているアルカリ電解液量を 100 とした指数で、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 2 】

次いで、上記の各セパレータに含まれる金属を塩酸で溶解させ、ICP (高周波プラズマ分光分析法) によってセパレータに含まれている Co 量及び Mn 量を測定し、比較例 1 のセパレータに含まれている Co 量及び Mn 量をそれぞれ 100 とした指数で、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

	セパレータ中における		
	アルカリ電解液量	Co量	Mn量
実施例1	119	112	2400
比較例1	100	100	100

10

## 【0044】

この結果、上記の実施例1のアルカリ蓄電池においては、セパレータ中に残っているアルカリ電解液量、セパレータに含まれているCo量及びMn量が何れも比較例1のアルカリ蓄電池に比べて多くなっていた。

## 【0045】

次に、セパレータに含まれているCoとMnとの何れが、アルカリ蓄電池のサイクル寿命に影響するかを検討するため、添加させる第2の水素吸蔵合金の種類を変更させた実験を行った。

## 【0046】

20

(実施例8及び比較例2)

実施例8では、第2の水素吸蔵合金として、重量平均粒径が $5.3\mu\text{m}$ で、合金組成が $(\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.14}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.04})\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.29}$ になった水素吸蔵合金粉末を用いるようにした。なお、この第2の水素吸蔵合金も $\text{CaCu}_5$ 型の結晶構造を有しており、この第2の水素吸蔵合金中におけるCoの含有量は12.2重量%になっていた。

## 【0047】

一方、比較例2では、第2の水素吸蔵合金として、重量平均粒径が $6.5\mu\text{m}$ で、合金組成が $\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}$ になったMnを含むがCoを含まない水素吸蔵合金粉末を用いるようにした。なお、この第2の水素吸蔵合金は $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ 型の結晶構造を有していた。

30

## 【0048】

そして、上記の実施例1～7と同じ第1の水素吸蔵合金粉末と上記の第2の水素吸蔵合金粉末とを、実施例8では90：10の重量比で、比較例2では98：2の重量比で混合させ、それ以外は上記の実施例1～5の場合と同様にして、実施例8及び比較例2のアルカリ蓄電池を作製した。なお、実施例8のものにおいては、第1の水素吸蔵合金粉末と第2の水素吸蔵合金粉末とを混合させた水素吸蔵合金粉末における全Co量( $W_{1+2}$ )に対する第2の水素吸蔵合金粉末に含まれるCo量( $W_2$ )の重量比率( $W_2/W_{1+2}$ ) $\times 100$ が25重量%になっていた。

## 【0049】

40

次いで、このように作製した実施例8及び比較例2の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1～7及び比較例1の場合と同様にして、サイクル寿命を測定し、比較例1のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を100とした指数で、その結果を、上記の実施例2及び比較例1のものと合わせて下記の表3に示した。

## 【0050】

【表 3】

	水素吸蔵合金の重量比		第2の水素吸蔵合金の組成	サイクル寿命
	第1	第2		
実施例8	90	10	$(\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.14}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.04})\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.29}$	141
実施例2	90	10	$(\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.14}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.04})\text{Ni}_{3.69}\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.29}$	145
比較例2	98	2	$\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.6}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.2}$	109
比較例1	100	0	—	100

10

## 【0051】

この結果、上記の実施例1～7の場合と同様に、上記の第1の水素吸蔵合金粉末に対してCoの含有量が多い第2の水素吸蔵合金粉末を添加させた実施例8のアルカリ蓄電池においては、上記の実施例2のアルカリ蓄電池と同様に、サイクル寿命が比較例1のアルカリ蓄電池に比べて大きく向上していた。

## 【0052】

これに対して、Mnを含むがCoを含まない第2の水素吸蔵合金粉末を添加させた比較例2のアルカリ蓄電池においては、サイクル寿命が比較例1のアルカリ蓄電池に比べて僅かに向上していたが、上記の各実施例のアルカリ蓄電池に比べるとサイクル寿命は悪くなっていた。

20

## 【0053】

この結果、上記の第2の水素吸蔵合金としては、Coの含有量が多い水素吸蔵合金を用いることが必要であることが分かった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図1】この発明の実施例1～8及び比較例1，2に使用した第1の水素吸蔵合金のX線回折測定結果を示した図である。

【図2】この発明の実施例1～8及び比較例1，2において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

30

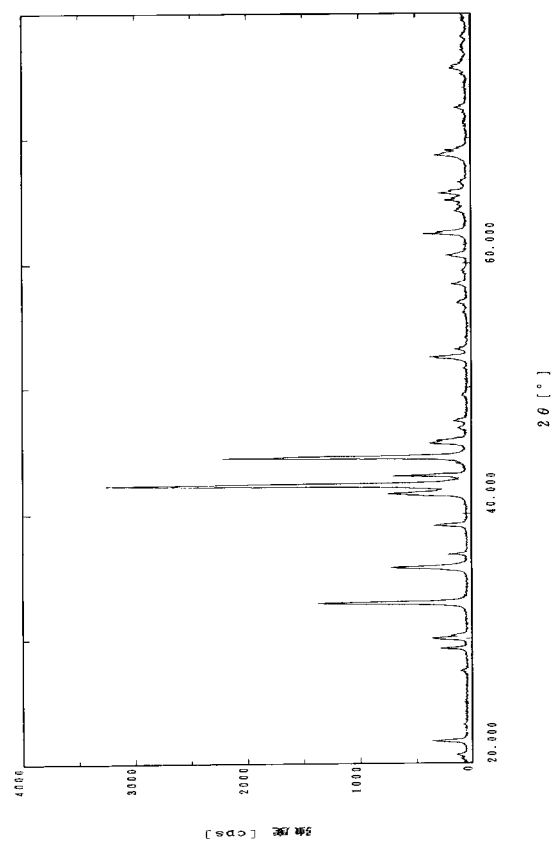
## 【符号の説明】

## 【0055】

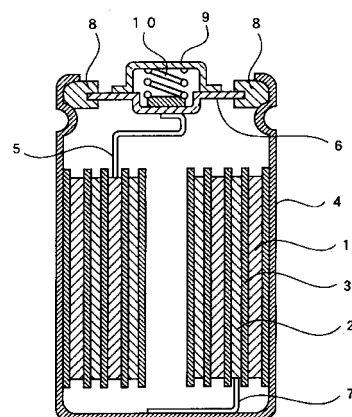
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 正極リード
- 6 正極蓋
- 7 負極リード
- 8 絶縁パッキン
- 9 正極外部端子
- 10 コイルスプリング

40

【図 1】



【図 2】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00 M
B 2 2 F	9/04	(2006.01)	B 2 2 F	9/04 C

(72)発明者 田中 忠佳  
 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

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開2001-291511(JP,A)  
 特開平02-227958(JP,A)  
 特開2005-142146(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4 / 2 4
H 0 1 M	1 0 / 3 0
B 2 2 F	1 / 0 0
B 2 2 F	9 / 0 4
C 2 2 C	1 9 / 0 3
H 0 1 M	4 / 3 8