

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4420653号
(P4420653)

(45) 発行日 平成22年2月24日(2010.2.24)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int.Cl.	F 1
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 A
C22C 19/00 (2006.01)	C22C 19/00 F
H01M 4/24 (2006.01)	H01M 4/24 J
H01M 4/32 (2006.01)	H01M 4/32
H01M 10/30 (2006.01)	H01M 10/30 Z

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-379498 (P2003-379498)
 (22) 出願日 平成15年11月10日 (2003.11.10)
 (65) 公開番号 特開2005-142104 (P2005-142104A)
 (43) 公開日 平成17年6月2日 (2005.6.2)
 審査請求日 平成18年7月28日 (2006.7.28)

(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 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
 (72) 発明者 新山 克彦
 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】ニッケル・水素蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えた密閉型のニッケル・水素蓄電池において、上記の正極として焼結式のニッケル極を用いると共に、上記の水素吸蔵合金として、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、Cu - K 線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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以上であり、上記の希土類元素とマグネシウムとの合計量に対するマグネシウムのモル比が0.3以上であり、かつ、希土類元素とマグネシウムとの合計量に対する他の元素のモル比が3.3より大きいものを用いたことを特徴とするニッケル・水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池に係り、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 $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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用いたニッケル・水素蓄電池において、高率放電特性及び低温での放電特性を向上させるようにした点に特徴を

10

20

有するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、アルカリ蓄電池としては、高容量で環境安全性にも優れているという点から、負極活物質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。

【0003】

また、近年においては、このようなニッケル・水素蓄電池が、電動工具やハイブリッド電気自動車の電源等として用いられるようになり、大電流での放電特性や低温での放電特性を高めることが要望されている。

【0004】

ここで、上記のニッケル・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に、一般に CaCu_5 型の結晶を主相とする希土類 - ニッケル系の水素吸蔵合金や、 Ti , Zr , V 及び Ni を含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が使用されていた。

【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、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り、また大電流での放電特性や低温での放電特性も十分であるとはいえなかった。

【0006】

このため、近年においては、上記の希土類 - ニッケル系の水素吸蔵合金に Mg 等を含有させた水素吸蔵合金を用いて、低温下においても大電流での放電が行えるようにしたニッケル・水素蓄電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

そして、この特許文献1に示されるニッケル・水素蓄電池においては、その正極として、ニッケル化合物を主体とする正極活物質を接着剤等と混合させた正極合剤のペーストを金属多孔体からなる集電体に充填させて乾燥させた後、これを圧延させた非焼結式のニッケル極を用いるようにしている。

【0008】

しかし、正極にこのような非焼結式のニッケル極を用いた場合、負極における水素吸蔵合金として、上記のような希土類 - ニッケル系の水素吸蔵合金に Mg 等を含有させたものを用いたとしても、低温下における大電流での放電特性を十分に向上させることができず、電動工具やハイブリッド電気自動車の電源等として好適に使用することは困難であった。

【特許文献1】特開2000-82491号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

この発明は、希土類 - ニッケル系の水素吸蔵合金に Mg 等を含有させた水素吸蔵合金を負極に使用したニッケル・水素蓄電池において、低温下での放電特性や大電流での放電特性を十分に向上させて、電動工具やハイブリッド電気自動車の電源等として好適に使用できるようにす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】

【0010】

この発明におけるニッケル・水素蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えた密閉型のニッケル・水素蓄電池において、上記の正極として焼結式のニッケル極を用いると共に、上記の水素吸蔵合金として、少なくとも希土類元素とマグネシウムとニッケルとを含み、 $\text{Cu} - \text{K}$ 線をX線源とするX線回折測定において $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度 (I_A) と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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以上であり、上記の希土類元素とマグネシウムとの合計量に対するマグネシウムのモル比が0.3以上であり、かつ、希土類元素とマグネシウムとの合

10

20

30

40

50

計量に対する他の元素のモル比が3.3より大きいものを用いるようにしたのである。

【0012】

なお、焼結式のニッケル極としては、一般に、穿孔鋼板等の多孔体にニッケル微粉末を付着させて焼結させた多孔性の焼結基板を用い、この多孔性の焼結基板における微細孔内に、溶液含浸法等により水酸化ニッケルを主体とする正極活物質を析出させたものが使用される。

【発明の効果】

【0013】

この発明においては、上記のように正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたニッケル・水素蓄電池において、上記の水素吸蔵合金として、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 $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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以上であり、上記の希土類元素とマグネシウムとの合計量に対するマグネシウムのモル比が0.3以上のものを用いると共に、正極として焼結式のニッケル極を用いるようにしたため、正極に非焼結式のニッケル極を用いた従来のものに比べて、低温下での放電特性や、大電流での放電特性が大幅に向上されるようになる。これは、正極として焼結式のニッケル極を用いることにより、非焼結式のニッケル極を用いた場合に比べて、上記の水素吸蔵合金が均一に反応するようになって、負極が十分に活性化されるようになったためであると考えられる。10

【0014】

また、この発明におけるニッケル・水素蓄電池において、上記の水素吸蔵合金として、希土類元素とマグネシウムとの合計量に対する他の元素のモル比が3.3より大きいものを用いると、負極表面での反応がより活性化されて、低温下での放電特性や、低温下における大電流での放電特性がさらに向上されるようになる。

【実施例】

【0015】

以下、この発明の実施例に係るニッケル・水素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おけるニッケル・水素蓄電池においては、低温下での放電特性や、大電流での放電特性が向上されることを明らかにする。なお、この発明におけるニッケル・水素蓄電池は、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。30

【0016】

(実施例1)

実施例1においては、負極活物質の水素吸蔵合金として、希土類元素のLaの他にMgとNiとを含み、組成式 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}$ で表わされ、平均粒径が $60\mu m$ になった水素吸蔵合金粉末を用いるようにした。なお、この水素吸蔵合金においては、希土類元素のLaと、Mgとの合計量に対するMgのモル比、Mg/(La+Mg)が0.3になっている。

【0017】

また、この水素吸蔵合金粉末について、Cu-K線をX線源とするX線回折測定装置(リガク社製：RINT2000)を用い、スキャンスピード $1^\circ/min$ 、スキャンステップ 0.01° 、走査範囲 $20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲でX線回折測定を行い、 $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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)を求めたところ、強度比 I_A / I_B は0.135であり、 $CaCu_5$ 型とは異なる結晶構造を有していた。40

【0018】

そして、上記の水素吸蔵合金粉末100重量部に対して、結着剤のポリエチレンオキシド1.0重量部と少量の水とを加え、これらを混合させてペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる負極集電体の両面に均一に塗布し、50

これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、負極に用いる水素吸蔵合金電極を作製した。

【0019】

一方、正極を作製するにあたっては、ニッケル粉末にカルボキシメチルセルロースからなる増粘剤と水とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをニッケル多孔体に塗布し、これを還元雰囲気下において焼結させて多孔度が80%になったニッケル焼結基板を作製した。

【0020】

そして、このニッケル焼結基板を硝酸ニッケル水溶液に浸漬させて、このニッケル焼結基板に硝酸ニッケルを含浸させた後、このニッケル焼結基板を水酸化ナトリウム溶液に浸漬させ、このような操作を複数回繰り返して行い、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルからなる正極活物質が充填された焼結式のニッケル極を得た。10

【0021】

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、30wt%の水酸化カリウム水溶液を使用して、設計容量が約1000mAhになった図1に示すような円筒型のニッケル・水素蓄電池を作製した。

【0022】

ここで、上記のニッケル・水素蓄電池を作製するにあたっては、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内に収容すると共に、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に接続すると共に、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。20

【0023】

(比較例1)

比較例1においては、負極活物質の水素吸蔵合金として、希土類元素のLaの他にMgとNiとAlとCoとを含み、組成式 $La_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.03}Al_{0.17}Co_{0.1}$ で表わされ、平均粒径が60μmになった水素吸蔵合金粉末を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1のニッケル・水素蓄電池を作製した。なお、この比較例1において用いた水素吸蔵合金においては、希土類元素のLaと、Mgとの合計量に対するMgのモル比、Mg / (La + Mg) が0.17になっている。30

【0024】

また、この水素吸蔵合金粉末について、Cu-K線をX線源とするX線回折測定装置(リガク社製：RINT2000)を用い、上記の実施例1の場合と同様にして、 $2\theta = 31^\circ \sim 33^\circ$ の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 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)を求めたところ、強度比 I_A / I_B は0.7であり、 $CaCu_5$ 型とは異なる結晶構造を有していた。40

【0025】

(比較例2)

比較例2においては、負極として、上記の実施例1の場合と同様に、組成式 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}$ で表わされ、平均粒径が60μmになった水素吸蔵合金粉末を用いて作製した水素吸蔵合金電極を用いるようにした。

【0026】

一方、正極としては、下記のようにして作製した非焼結式のニッケル極を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2のニッケル・水素蓄電池を作製した。

【0027】

ここで、非焼結式のニッケル極を作製するにあたっては、水酸化ニッケル90重量部と、金属コバルト5重量部と、水酸化コバルト5重量部とを混合し、これに対して、結着剤のメチルセルロースが1wt%の水溶液を20重量部加え、これらを混練してスラリーを調製し、このスラリーを目付けが600g/m²、厚みが1.5mmの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のニッケル極からなる正極を作製した。

【0028】

(比較例3)

比較例3においては、負極活物質の水素吸蔵合金として、上記の比較例1と同じ、組成式La_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.03}Al_{0.17}Co_{0.1}で表わされ、平均粒径が60μmになった水素吸蔵合金粉末を用いるようにし、また正極としては、上記の比較例2と同様にして作製した非焼結式のニッケル極を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2のニッケル・水素蓄電池を作製した。

【0029】

次に、上記のようにして作製した実施例1及び比較例1～3の各ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25℃の温度条件の下で100mAの電流で16時間充電させた後、25℃の温度条件の下で100mA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10サイクルの充放電を繰り返して行い、上記の各ニッケル・水素蓄電池を活性化させた。

【0030】

そして、このように活性化させた実施例1及び比較例1～3の各ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25℃の温度条件の下で1000mAの電流で1.2時間充電させた後、25℃の温度条件の下で2時間放置し、25℃の温度条件の下で1000mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させた場合における放電容量D1を求めた。

【0031】

また、上記のように活性化させた実施例1及び比較例1～3の各ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25℃の温度条件の下で1000mAの電流で1.2時間充電させた後、0℃の温度条件の下で2時間放置し、0℃の温度条件の下で1000mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させた場合における放電容量D2を求めた。

【0032】

そして、下記の式により低温活性化率Pを算出し、その結果を下記の表1に示した。

【0033】

$$\text{低温活性化率 P (\%)} = (D_2 / D_1) \times 100$$

【0034】

また、上記のように活性化させた実施例1及び比較例1～3の各ニッケル・水素蓄電池を、それぞれ25℃の温度条件の下で1000mAの電流で1.2時間充電させた後、0℃の温度条件の下で2時間放置し、0℃の温度条件の下で10000mAの大電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させた場合における放電容量Dxを求め、その結果を下記の表1に示した。

【0035】

10

20

30

40

【表1】

	水素吸蔵合金の組成	Mg/(La+Mg) モル比	正極の 種類	P (%)	Dx (mAh)	
実施例1	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.4}	0.3	焼結	91	828	
比較例1	La _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.03} Al _{0.17} Co _{0.1}	0.17	焼結	90	28	
比較例2	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.4}	0.3	非焼結	61	20	10
比較例3	La _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.03} Al _{0.17} Co _{0.1}	0.17	非焼結	86	10	

【0036】

この結果から明らかなように、正極として焼結式ニッケル極を用いると共に、負極における水素吸蔵合金にMg / (La + Mg)のモル比が0.3以上になったものを用いた実施例1のニッケル・水素蓄電池は、正極として実施例1と同じ焼結式ニッケル極を用いる一方、負極における水素吸蔵合金にMg / (La + Mg)のモル比が0.3未満の0.17になったものを用いた比較例1のニッケル・水素蓄電池に比べて、低温での高率放電特性が大幅に向上去ており、また正極として非焼結式ニッケル極を用いた比較例2，3のニッケル・水素蓄電池に対しては、低温での高率放電特性が大幅に向上去ると共に、低温活性化率Pも向上していた。

【0037】

(実験例1)

実験例1においては、上記の実施例1の場合と同じ、組成式La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4}で表わされ、平均粒径が60μmになった水素吸蔵合金粉末を用い、この水素吸蔵合金粉末100重量部に対して、結着剤のポリテトラフルオロエチレン5重量部と少量の水とを加え、これらを混合させてペーストを調製し、このペーストを圧延し、所定の寸法に切断し、これをニッケルメッシュで包み込み、加圧成形して負極として使用する水素吸蔵合金極を作製した。

【0038】

また、正極としては、上記の実施例1と同様にして作製した焼結式ニッケル極を所定の寸法に切断したものを用いるようにし、参照極としてはHg/HgO極を、アルカリ電解液としては30wt%の水酸化カリウム水溶液を用いるようにした。

【0039】

そして、図2に示すように、試験セル容器20内に上記のアルカリ電解液24を注液させると共に、作用極21に上記の水素吸蔵合金極を使用する一方、対極22に上記の焼結式ニッケル極を、参照極23に上記のHg/HgO極を使用して、実験例1の試験セルを作製した。

【0040】

(実験例2)

実験例2においては、組成式La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.3}で表わされ、平均粒径が60μmになった水素吸蔵合金粉末を用いるようにし、それ以外は、上記の実験例1の場合と同様にして、実験例2の試験セルを作製した。なお、上記の水素吸蔵合金粉末についても、Cu-K線をX線源とするX線回折測定装置(リガク社製：RINT2000)を用い、上記の実施例1の場合と同様にして、2θ = 31°～33°の範囲に現れる最強ピーク強度(I_A)と、2θ = 40°～44°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)を求めたところ、強度比I_A/I_Bは0.127であり、CaCu₅型とは異なる結晶構造を有していた。

10

20

30

40

50

【0041】

次に、上記のようにして作製した実験例1，2の各試験セルを、それぞれ25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で8時間充電させた後、25℃の温度条件の下で1時間休止し、次いで25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で上記の参照極に対する負極の電位が-0.7Vになるまで放電させて1時間休止する操作を1サイクルとして、5サイクルの充放電を繰り返して行い、上記の各試験セルを活性化させた。

【0042】

そして、このように活性化させた実験例1，2の各試験セルを、それぞれ25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で8時間充電させた後、25℃の温度条件の下で1時間休止し、次いで25℃の温度条件の下で200mA/gの電流で上記の参照極に対する負極の電位が-0.7Vになるまで放電させた場合における放電容量D_aを求めた。10

【0043】

また、上記のように活性化させた実験例1，2の各試験セルを、それぞれ25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で8時間充電させた後、0℃の温度条件の下で2時間休止し、次いで0℃の温度条件の下で200mA/gの電流で上記の参照極に対する負極の電位が-0.7Vになるまで放電させた場合における放電容量D_bを求めた。

【0044】

また、上記のように活性化させた実験例1，2の各試験セルを、それぞれ25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で8時間充電させた後、-10℃の温度条件の下で2時間休止し、次いで-10℃の温度条件の下で200mA/gの電流で上記の参照極に対する負極の電位が-0.7Vになるまで放電させた場合における放電容量D_cを求めた。20

【0045】

また、上記のように活性化させた実験例1，2の各試験セルを、それぞれ25℃の温度条件の下で50mA/gの電流で8時間充電させた後、25℃の温度条件の下で2時間休止し、次いで25℃の温度条件の下で400mA/gの電流で上記の参照極に対する負極の電位が-0.7Vになるまで放電させた場合における放電容量D_dを求めた。

【0046】

そして、下記の式により活性化率P₁，P₂，P₃を算出し、その結果を下記の表2に示した。

【0047】

$$\text{活性化率 P}_1 (\%) = (D_b / D_a) \times 100$$

$$\text{活性化率 P}_2 (\%) = (D_c / D_a) \times 100$$

$$\text{活性化率 P}_3 (\%) = (D_d / D_a) \times 100$$

【0048】

【表2】

実験例	水素吸蔵合金の組成	Ni/(La+Mg) モル比	P ₁ (%)	P ₂ (%)	P ₃ (%)
1	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.4}	3.4	81	65	90
2	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.3}	3.3	73	51	83

【0049】

この結果、希土類元素であるLaと、Mgとの合計量に対する他の元素であるNiのモル比が3.3より大きい水素吸蔵合金を用いた実験例1の試験セルにおいては、希土類元素であるLaと、Mgとの合計量に対する他の元素であるNiのモル比が3.3になった水素吸蔵合金を用いた実験例2の試験セルに比べて、各活性化率P₁，P₂，P₃が向上4050

しており、低温下における負極での反応活性が向上していた。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】この発明の実施例1及び比較例1～3において作製したニッケル・水素蓄電池の概略断面図である。

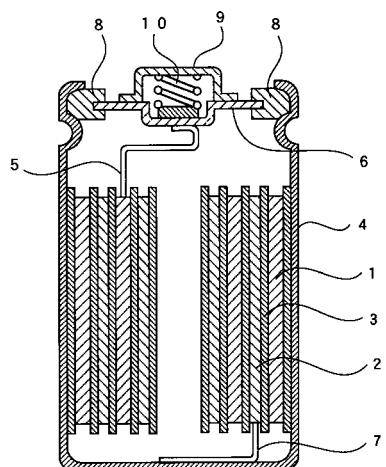
【図2】実験例1，2において作製した試験セルの概略説明図である。

【符号の説明】

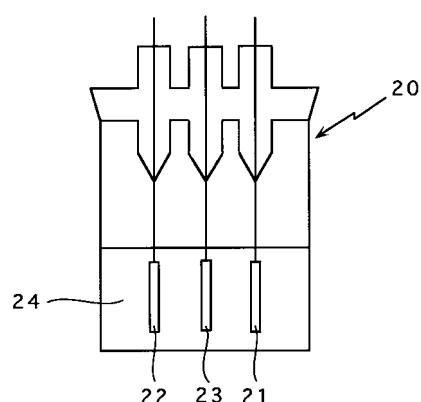
【0051】

- | | | |
|----|----------|----|
| 1 | 正極 | 10 |
| 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 | |
| 20 | 試験セル容器 | |
| 21 | 作用極 | 20 |
| 22 | 対極 | |
| 23 | 参照極 | |
| 24 | アルカリ電解液 | |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(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

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開2002-105563(JP,A)
特開2002-105564(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M	4 / 3 8
C 22 C	1 9 / 0 0
H 01 M	4 / 2 4
H 01 M	4 / 3 2
H 01 M	1 0 / 3 0