

公告本

申請日期	91 年 4 月 17 日
案 號	91107880
類 別	HOIM 8/22

A4
C4

541753

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	蓄電池用負極之製造法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 高丸聖章 (2) 池田英明 (3) 巽功司
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國兵庫縣神戸市東灘區深江北町四丁目一 四番三四號株式会社三德内
	住、居所	(2) 日本國兵庫縣加古川市加古川町稻屋一〇七二 一一一 (3) 日本國大阪府堺市新在家町西三一二一八
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 三德股份有限公司 株式会社三德
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國兵庫縣神戸市東灘區深江北町四丁目一 四番三四號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 井上祐輔

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2001 年 6 月 11 日 2001-175124 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關蓄電池用負極之製造法，尤其是有關於可簡便製得具良好均衡之初期活性，高率放電特性等之活性度以及抗蝕性的蓄電池用負極之蓄電池用負極之製造方法。

先行技術

主要用作蓄電池用負極材料之 A B ₅ 系氫吸存合金，為提升電池特性，有氫吸存量，平衡壓，抗蝕性，高原值之平坦性等種種特性要求。其中有若干係相反性質，故有不犧牲一方面之特性而提升其它方面之特性之研究在進行中。例如，構成氫吸存合金之添加元素，以及組成之探討。但是，添加元素之探討，因會增加構成該合金之元素個數，會另產生電池回收變難，回收成本增加之問題。

氫吸存合金之活性度乃電池活性度提升之要因，為其提升，有對合金以酸或鹼作表面處理之方法，提高 A 部位成分比率之方法的嘗試。但因活性度係與抗蝕性相反之要因，提升活性度之方法同時會降低抗蝕性，此即是問題。

目前，金屬氫化物－氫電池之領域中，滿足上述相反特性之電極活性物質，已在開發之中，有以抗蝕性優之合金與活性度優之合金混合作為活性物質原料之方法的提議。但是，該方法所用各特性優之合金，組成互異，組織不均，又係歷經完全不同之製程，雖可提升活性度及抗蝕性，反之亦導致電池容量或內壓特性下降，產生回收成本增

五、發明說明 (2)

加之問題。

發明之揭示

本發明之目的在提供，以使用 2 種以上結晶粒度不同之特定氫吸存合金之簡易方法，可簡便製得尤其是具良好均衡之初期活性，高率放電特性等活性度及抗蝕性之相反特性，易於回收之蓄電池用負極之製造方法。

根據本發明可提供，包括含實質上單相，有同一組成，結晶之平均長徑 30 至 350 微米，而結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1 / D2）不同之至少 2 種之 AB₅系氫吸存合金，及導電材料之負極材料之混合、成形過程之蓄電池用負極之製造法。

並且，根據本發明可提供蓄電池用負極之製造法，其包括，含有至少含實質上單相，結晶之平均長徑 30 至 350 微米，結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1 / D2）不及 3 之 AB₅系氫吸存合金（1），及與該氫吸存合金（1）具同一組成，實質上單相，結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1 / D2）在 3 以上之 AB₅系氫吸存合金（2）之負極活性物質，及導電材料之負極材料之混合，成形過程。

發明之較佳實施形態

以下詳細說明本發明。

本發明之製造法包括，含實質上單相，有同一組成，

五、發明說明 (3)

結晶粒徑不同，亦即（ D_1 / D_2 ）不同之至少2種A B₅系氫吸存合金，及導電材料之負極材料之混合，成形過程。在此，同一組成指構成元素之種類相同。又，（ D_1 ）係結晶之平均長徑，該長徑指結晶粒長邊方向之最大值。另一方面（ D_2 ）係結晶之平均短徑，該短徑指，將表示上述長徑之線段5等分，以其4根與表示長徑之線段垂直之線與晶粒邊緣相切之線段長度之平均值。

用於本發明之至少2種之氫吸存合金，其分類屬於A B₅系，均係實質上單相，組成相同。在此，氫吸存合金是否單相，可由X線繞射及電子顯微鏡等確認。實質上單相，指以該方法等有明確之型態，而確認無其它相之存在。

用於本發明之A B₅系氫吸存合金，其結晶之平均長徑30至350微米，以30至200微米為佳。又，至少2種不同之（ D_1 / D_2 ）之氫吸存合金之組合有，（ D_1 / D_2 ）不及3，較佳者為2以下之氫吸存合金（1），及與該氫吸存合金（1）有同一組成而（ D_1 / D_2 ）在3以上，較佳者為5以上之氫吸存合金（2）之組合。如此之組合不限於2種，3種以上亦可。在此，氫吸存合金（1）之（ D_1 / D_2 ）之下限值無特殊限制，通常係1。又，氫吸存合金（2）之（ D_1 / D_2 ）之上限值亦無特殊限制，通常為3，以10為佳。

僅只氫吸存合金（1）時，或氫吸存合金（1）或（2）之結晶之平均長徑超過350微米時，恐不得蓄電池

五、發明說明 (4)

之負極活性物質之要求活性度。又，僅只氫吸存合金 (2) 時，或氫吸存合金 (1) 或 (2) 之結晶之平均長徑不及 30 微米時，難得所欲之抗蝕性。

氫吸存合金 (1) 及 (2) 用作負極活性物質時，混合比例可適當決定，但以氫吸存合金 (1) : 氫吸存合金 (2) 之重量比在 99 : 1 至 50 : 50 之範圍為佳，95 : 5 至 80 : 20 之範圍為特佳。氫吸存合金 (2) 對氫吸存合金 (1) 之混合比例過低時，無法充分提升初期活性，過高時則無法充分提升抗蝕性，故不佳。

本發明中，A B₅系氫吸存合金之組成屬於A B₅系，若具氫吸存能力即無特殊限制。有例如，式 (1) 所表之組成。



式中 R 示包括釷之稀土類元素或其混合元素，M 示 Co、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B 或其混合元素。x 係 $3.3 \leq x \leq 5.3$ ，y 係 $0.1 \leq y \leq 1.5$ ； $4.7 \leq x + y \leq 5.5$ 。

式中之 R 以例如主要係選自 La，Ce，Pr 及 Nd 所成群之 1 種或 2 種以上為佳。R 之組成因係為作高容量之活性物質，La 之比率宜高。La 之比率以原子%計，係以 50% 以上為佳，55% 以上更佳，65% 上又更佳。因此，R 以主要係選自 La，Ce，Pr 及 Nd 所成群

五、發明說明 (5)

之 1 種或 2 種以上構成時，其組成以自 La 50 至 100 原子%，Ce 0 至 50 原子%，Pr 0 至 50 原子%而 Nd 0 至 50 原子%適當選擇為佳。

式中 M 係用以調節合金之氫吸存特性之添加元素，該添加元素之種類多時，雖有助於合金特性，但回收時成為大問題，故以 2 至 5 種為佳，2 至 3 種更佳。

用於本發明之氫吸存合金，例如為更提升加工成電極前之諸特性，可施以鍍層，以高分子聚合物等被覆於合金表面，以酸，鹼等之溶液作表面處理等的已知處理。

用於本發明之氫吸存合金之製造，可將例如上述式 (1) 之組成之合金原料熔化後冷卻凝固，得特定平均厚度之鑄片，再以特定條件作熱處理。

所得合金結晶之平均長徑，可藉製作鑄片時之冷卻速率，鑄片厚度等之控制而調整。通常，冷卻速率高則結晶長徑小，冷卻慢則粗大。又，製作鑄片時未作合金之單相化，為單相化可於特定條件施以熱處理。但是，若製作鑄片時冷卻速率過慢，則因多相化之各結晶粗大化，恐無法於後續過程中以熱處理單相化。反之若冷卻過快，則結晶微細化，易於單相化，但鑄片之厚度難以控制在特定值，且生產力亦下降而不佳。

考察以上諸點時，例如，氫吸存合金 (1) 及 (2) 之製造時，以考慮其組成，將鑄片製作時之冷卻速率選在 10 至 3000 °C / 秒之範圍為佳。

氫吸存合金 (1) 之製造中，若所製作之鑄片厚，則

五、發明說明（ 6 ）

鑄片內部溫度偏析變大，難得大小均勻之結晶，且因反應範圍擴大，後續過程中長時間熱處理之際晶粒變大，故鑄片厚度通常以 0.1 至 0.5 毫米為適當，0.2 至 0.3 毫米左右為較佳。製得如此鑄片之方法較佳者有例如，以單輥機或雙輥機之帶鑄法，離心鑄造法，旋轉圓盤鑄造法。

氫吸存合金（2）之製造，因結晶之平均長徑小於氫吸存合金（1），通常以將鑄片調製於 0.05 至 0.2 毫米之範圍為佳。

氫吸存合金（1）之製造中，用以使鑄片單相比之熱處理條件，以 950 至 1100℃，30 分鐘至 10 小時左右為合適。熱處理溫度不及 950℃ 時晶粒之長成耗時，有產生粒度變異之虞。另一方面，若超過 1100℃，則另析出第二相，恐不得單相合金而不佳。

氫吸存合金（2）之製造中，用以使鑄片單相化之熱處理條件，以 900 至 1000℃，1 至 10 小時左右為合適。熱處理溫度不及 900℃ 時難以單相化，結晶長成特定粒度耗時。另一方面，若超過 1000℃，則結晶長至特定粒度以上，產生粒度變異而不佳。

本發明之製造法中，負極活性物質係用實質上單相，結晶粒度不同，同一組成之 2 種以上 AB₅ 系氫吸存合金，當實質上無損於本發明之目的，或為更加提升，亦可含若干組成不同之氫吸存合金。又，亦可含無可避免之其他氫吸存合金等之合金。

五、發明說明 (7)

本發明之製造法，係將含上述負極活性物質及導電材料之負極材料混合，成形。

負極材料在無損於所期目的之範圍內，亦可含常用之其它成分。其它負極材料有例如，已知之粘結劑，導電助劑。混合，成形可用習知方法行之，以將負極活性物質事先混合為佳。

本發明之製造法由於係上述含至少2種A B 5系氫吸存合金以及導電材料之負極材料之混合，成形，可簡便製得特別是具均衡良好之活性度及抗蝕性之相反特性之蓄電池用負極。又，因所用活性物質之組成可係實質相同，可得易於回收之蓄電池用負極，亦其優點。

實施例

以下藉製造例，實施例及比較例更詳細說明本發明，惟本發明不限於此。

製造例

[合金之製造]

三德(股)製之Mesh Metal(下稱M m)(稀土組成：
L a 70原子%，C e 22原子%，P r 2原子%，
N d 6原子%)，與N i，C o，M n，A l配合成
表1之組成，用氧化鋁坩鍋於氬氣環境中，以高頻熔化調
製溶液。該溶液經澆口盤用單輥機作帶鑄快速冷卻，製作
氬吸存合金鑄片。所製作之鑄片於惰性氣體環境中作熱處

五、發明說明 (8)

理。適當變更熔液之冷卻條件及熱處理條件，製造表 2 之合金。所得氫吸存合金之掃描式電子顯微鏡觀察合金組織，並以 X 線繞射確認是否實質為單相。更由掃描式電子顯微鏡觀察之合金組織，測出 (D 1) 及 (D 2)。結果示於表 2。

表 1

合金名	Mm	Ni	Al	Co	Mn	AB _x
A	1	3.50	0.25	0.60	0.35	4.70
B	1	3.55	0.30	0.80	0.35	5.00
C	1	4.30	0.25	0.60	0.35	5.50
D	1	3.30	0.25	0.60	0.35	4.50
E	1	4.25	0.25	0.50	0.70	5.70

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

表 2

合金名	合金組成	(D1) (μm)	(D2) (μm)	(D1/D2)	單相化
A-1	表 1 之合金 A 組成	220	140	1.57	○
A-2		151	33	4.58	○
A-3		60	25	2.40	x
B-1	表 1 之合金 B 組成	182	72	2.53	○
B-2		83	16	5.19	○
C-1	表 1 之合金 C 組成	310	260	1.19	○
C-2		264	86	3.07	○
D-1	表 1 之合金 D 組成	322	288	1.12	x
D-2		43	11	3.91	x
E-1	表 1 之合金 E 組成	196	163	1.20	x
E-2		68	9	7.56	x

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

實施例 1 ~ 4 及比較例 1 ~ 3

〔電極之製作〕

製造例中製造之各氫吸存合金經機械粉碎，調製成平均粒徑在 60 微米以下之氫吸存合金粉末。各合金粉末以表 3 之混合比率混合，得混合粉末。於這些混合粉末

1 . 2 克添加導電材料羰基鎳 1 克，及粘結劑含氟樹脂粉末 0 . 2 克並混合。其後，以鎳網包裹上述混合物，以

2 . 8 噸 / 平方公分之壓力加壓成形，製作各氫吸存合金。

五、發明說明 (10)

〔電池特性之量測〕

所製作之各電極，於30%之KOH中，在5大氣壓之加壓容器中作充放電測試，評估初期活性，高率放電特性及高抗蝕性。結果示於表3。

充放電測試係以0.2庫侖之放電電流進行10循環，評估初期活性。再作高率放電特性試驗，於第11循環以1庫侖之高電流放電，以此時之容量作為高率放電特性進行評估。抗蝕性試驗則於第12循環起，再以0.2庫侖之放電電流放電，以第500循環之容量作高抗蝕性評估。而容量係以經0.2庫侖充放電之第10循環之容量為100作評估。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

表 3

	合 金 名	混 合 比 (%)	初 期 活 性 (%)	高 率 放 電 特 性 (%)	抗 蝕 性 (%)
實 施 例 1	A-1	95	98.2	93.1	94.9
	A-2	5			
實 施 例 2	B-1	90	97.7	92.6	94.6
	B-2	10			
實 施 例 3	C-1	85	96.8	94.3	95.4
	C-2	15			
實 施 例 4	B-1	60	93.6	91.5	92.5
	B-2	40			
比 較 例 1	A-2	100	98.4	92.2	73.8
比 較 例 2	D-1	90	88.3	82.6	53.6
	D-2	10			
比 較 例 3	A-1	90	90.1	89.5	68.2
	E-2	10			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：蓄電池用負極之製造法)

本發明之目的在提供，具有良好均衡之初期活性，高率放電特性等之活性度以及抗蝕性的相反特性，易於回收之蓄電池用負極之簡便製造法。該方法包括含實質上單相，有同一組成，結晶之平均長徑30至350微米，結晶之平均長徑(D1)與平均短徑(D2)之比(D1/D2)不同之至少2種之AB₅系氫吸存合金，及導電材料之負極材料之混合，成形過程。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 1

1. 一種蓄電池用負極之製造法，其特徵為：包括含實質上為單相，有同一組成，結晶之平均長徑在30至350微米，結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1/D2）不同之至少2種AB₅系氫吸存合金，以及導電材料之負極材料之混合，成形過程。

2. 一種蓄電池用負極之製造法，其特徵為：包括含至少含有實質上為單相，結晶之長徑在30至350微米，結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1/D2）不及3之AB₅系氫吸存合金（1），及與該氫吸存合金（1）有同一組成，實質上單相，結晶之平均長徑（D1）與平均短徑（D2）之比（D1/D2）在3以上之AB₅系氫吸存合金結晶（2）之負極活性物質，以及導電材料之負極材料之混合，成形過程。

3. 如申請專利範圍第1或2項之製造法，其中AB₅系氫吸存合金之組成係式（1）之組成。



（式中R示包括釷之稀土類元素或其混合元素，M示Co，Mg，Al，Mn，Fe，Cu，Zr，Ti，Mo，W，B或此等之混合元素；x係3.3≤x≤5.3，y係0.1≤y≤1.5；4.7≤x+y≤5.5）。

4. 如申請專利範圍第2項之製造法，其中氫吸存合金（1）之（D1/D2）在2以下，氫吸存合金（2）

六、申請專利範圍 2

之 (D 1 / D 2) 在 5 以上。

5 . 如申請專利範圍第 2 項之製造法，其中氫吸存合金 (1) 與氫吸存合金 (2) 之比例在 9 9 : 1 至 5 0 : 5 0 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線