

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123579 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/38 (2006.01) *C23C 18/50* (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01) *C22C 19/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/044645

(22) 国際出願日: 2017年12月13日(13.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-253550 2016年12月27日(27.12.2016) JP
特願 2016-253579 2016年12月27日(27.12.2016) JP
特願 2017-129957 2017年6月30日(30.06.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 齊田 潤 (SAIDA, Jun); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 負極材料の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a technique which is able to improve the electrical conductivity of a negative electrode material that comprises hydrogen storage alloy particles. A method for producing a negative electrode material, which comprises: a plating solution preparation step wherein a plating solution containing a nickel salt, a hetero element-containing organic compound and an aqueous solvent is obtained; and a plating step wherein a hydrogen storage alloy particle dispersion liquid, which contains an aqueous solvent and hydrogen storage alloy particles, the plating solution and a reducing agent are mixed with each other, thereby obtaining a negative electrode material wherein a plating layer containing nickel is formed on the hydrogen storage alloy particles.

(57) 要約: 水素吸蔵合金粒子を有する負極材料の導電性を向上させ得る技術を提供すること。ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物及び水系溶媒を含有するメッキ溶液を得るメッキ溶液調製工程と、水系溶媒及び水素吸蔵合金粒子を含有する水素吸蔵合金粒子分散液と、前記メッキ溶液と、還元剤と、を混合して、前記水素吸蔵合金粒子上にニッケルを含むメッキ層が形成された負極材料を得るメッキ工程と、を有する負極材料の製造方法。

WO 2018/123579 A1

明 細 書

発明の名称：負極材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素吸蔵合金を有する負極材料を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ニッケル金属水素化物電池用の負極活物質として水素吸蔵合金を用いる技術が知られている。また、水素吸蔵合金粒子の導電性や耐久性の向上、水素吸蔵合金粒子表面の酸化抑制等の目的で、水素吸蔵合金粒子の表面に金属層を形成する技術が知られている。

例えば、特許文献1には、水素吸蔵合金粒子の表面に金属層を設けた負極材料が紹介されている。特許文献1の〔0008〕段落には、当該金属層を設けることで、負極材料の表面に露出する水素吸蔵合金の面積が低減し、水素吸蔵合金粒子表面の酸化が抑制される旨が記載されている。また、特許文献1の〔0009〕段落には、当該金属層によって水素吸蔵合金粒子の表面が安定になることで、水素吸蔵合金粒子表面の酸化が抑制される旨が記載されている。

なお、特許文献1には、当該金属層を形成する方法として、金属層の材料となる化合物を酸性溶液中に溶解させ、当該金属を含有する酸性溶液に水素吸蔵合金粒子を浸漬することで、水素吸蔵合金粒子の表面に金属を析出させる方法（〔0018〕段落参照）が開示されている。又、当該金属層を形成する他の方法として、水素吸蔵合金粒子と金属粉末との混合物を加熱することで、水素吸蔵合金粒子の表面の一部と金属粉末とが固溶した金属層を形成する方法（〔0021〕段落参照）が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-40509号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、電池特性の更なる向上が望まれており、当該電池特性の向上に寄与すべく負極材料についてもまた各種特性の更なる向上が望まれている。水素吸蔵合金粒子を有する負極材料については、特に、導電性に優れたものが望まれている。

本発明はかかる事情に鑑みて為されたものであり、水素吸蔵合金粒子を有する負極材料の導電性を向上させ得る技術を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の負極材料の製造方法は、

ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物及び水系溶媒を含有するメッキ溶液を得るメッキ溶液調製工程と、

水系溶媒及び水素吸蔵合金粒子を含有する水素吸蔵合金粒子分散液と、前記メッキ溶液と、還元剤と、を混合して、前記水素吸蔵合金粒子上にニッケルを含むメッキ層が形成された負極材料を得るメッキ工程と、を有する。

発明の効果

[0006] 本発明の負極材料の製造方法によると、導電性に優れる負極材料を製造できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] X P S により測定された実施例 1 の負極材料の表面分析結果である。

[図2] X P S により測定された比較例 2 の負極材料の表面分析結果である。

[図3] 実施例 1 の負極材料の S E M 像である。

[図4] 実施例 3 の負極材料の S E M 像である。

[図5] 比較例 2 の負極材料の S E M 像である。

[図6] 実施例 1 及び比較例 1 のニッケル金属水素化物電池のサイクル試験の結果である。

[図7] 実施例 2 の負極材料の X 線回折チャートである。

[図8] 比較例 1 の負極材料の X 線回折チャートである。

[図9] X P S により測定された実施例 4 の負極材料の表面分析結果である。

[図10] X P S により測定された実施例 1 - A の負極材料の表面分析結果である。

[図11] X P S により測定された実施例 5 及び実施例 1 の負極材料の表面分析結果である。

[図12] X P S により測定された実施例 6 の負極材料の表面分析結果である。

[図13] X P S により測定された比較例 1 - A の負極材料の表面分析結果である。

[図14] X P S により測定された実施例 1 1 の負極材料の表面分析結果である。

[図15] X P S により測定された実施例 1 1 の負極材料の表面分析結果である。

[図16] 実施例 1 0 及び実施例 1 1 のニッケル金属水素化物電池の充電カーブを比較した図である。

[図17] 実施例 1 1 及び実施例 1 2 のニッケル金属水素化物電池の充電カーブを比較した図である。

[図18] X P S により測定された実施例 1 2 の負極材料の表面分析結果である。

[図19] X P S により測定された実施例 1 2 の負極材料の表面分析結果である。

[図20] X P S により測定された実施例 1 4 の負極材料の表面分析結果である。

[図21] X P S により測定された実施例 1 4 の負極材料の表面分析結果である。

[図22] 実施例 1 2 の負極材料の S E M 像である。

[図23] 実施例 1 4 の負極材料の S E M 像である。

[図24] 実施例 1 0、実施例 1 2 ～実施例 1 4 のニッケル金属水素化物電池の、電圧と充電時間又は放電時間との関係を表す充放電カーブである。

[図25]実施例10、実施例15及び実施例16のニッケル金属水素化物電池の、電圧と充電時間又は放電時間との関係を表す充放電カーブである。

[図26]XPSにより測定された実施例17の負極材料の表面分析結果である。

[図27]XPSにより測定された実施例17の負極材料の表面分析結果である。

[図28]XPSにより測定された実施例18の負極材料の表面分析結果である。

[図29]XPSにより測定された実施例18の負極材料の表面分析結果である。

[図30]実施例10、実施例17及び実施例18のニッケル金属水素化物電池の、電圧と充電時間又は放電時間との関係を表す充放電カーブである。

[図31]実施例19の負極材料のSEM像である。

[図32]実施例20の負極材料のSEM像である。

[図33]XPSにより測定された実施例20の負極材料の表面分析結果である。

[図34]XPSにより測定された比較例1-Bの負極材料の表面分析結果である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の負極材料の製造方法について詳細に説明する。以下、必要に応じて、本発明の負極材料の製造方法を、本発明の製造方法、又は単に製造方法と呼ぶ場合がある。

[0009] なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「 $x \sim y$ 」は、下限 x 及び上限 y をその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、並びに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで新たな数値範囲を構成し得る。更に、上記の何れかの数値範囲内から任意に選択した数値を新たな数値範囲の上限、下限の数値とすることができる。

[0010] 本発明の製造方法は、既述したように、水素吸蔵合金粒子上にメッキ層を

有する負極材料を製造する方法であり、本発明の負極材料は水素吸蔵合金粒子上にメッキ層を有する。本発明の製造方法は、特許文献 1 に紹介されている従来の製造方法とは異なり、還元剤を用いた無電解メッキにより金属層を形成する方法である。

[0011] 本発明の製造方法は、メッキ溶液調製工程と、メッキ工程とを有する。

メッキ溶液調製工程は、ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物及び水系溶媒を含有するメッキ溶液を得る工程である。メッキ溶液は更に金属塩を含有しても良い。当該金属塩は、ニッケル以外の金属の塩を意味する。以下、特に説明のない場合、本明細書で単に金属と言う場合には当該金属塩に含まれる金属を指すものとする。

[0012] 既述したように、メッキ溶液には、ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物、水系溶媒、及び必要に応じて金属塩が含まれる。以下、メッキ溶液がニッケル塩及び金属塩を含む場合を想定して説明する。

ニッケル塩に含まれるニッケル及び金属塩に含まれる金属は、メッキ層を構成する主たる材料である。水系溶媒は、ニッケル塩及び金属塩等を溶解させる溶媒となる。つまりニッケル及び金属はメッキ溶液中でイオンとして存在すると考えられる。また、ヘテロ元素含有有機化合物は、メッキ溶液中にて当該ニッケルイオン及び金属イオンと錯体を形成する錯化剤として機能すると考えられる。つまり、本発明の製造方法によると、ニッケル及び金属はメッキ溶液中において安定な錯体として存在すると考えられる。

[0013] メッキ工程は、水系溶媒及び水素吸蔵合金粒子を含有する水素吸蔵合金粒子分散液と、上記のメッキ溶液と、還元剤と、を混合して、水素吸蔵合金粒子上にニッケル及び金属を含むメッキ層が形成された負極材料を得る工程である。

[0014] メッキ工程においては、上記のメッキ溶液と、水素吸蔵合金粒子分散液と、還元剤とを混合する。すると、メッキ溶液中のニッケルイオン及び金属イオンは、還元剤から供給される電子によって還元されて 0 価の金属となり、水素吸蔵合金粒子の表面に析出する。そして、水素吸蔵合金粒子の表面に析

出した当該ニッケル及び金属が、水素吸蔵合金粒子上のメッキ層を構成する。

[0015] 既述したように、メッキ溶液中では、ニッケルイオン及び金属イオンは錯体化されており、当該ニッケルイオン及び金属イオンは安定した状態で溶解していると考えられる。本発明の製造方法によると、メッキ工程に供される直前までニッケルイオン及び金属イオンをこのように安定に溶解することで、均一なメッキ層を得ることができると考えられる。

[0016] ところで、錯化剤を用いない無電解メッキ方法において、メッキ溶液中のニッケルイオン及び金属イオンの一部は、水酸化物となって沈殿する等の不具合があると考えられる。このような状態のメッキ溶液をメッキ工程に用いる場合には、均一なメッキ層が得られない可能性がある。また、ニッケル水酸化物及び金属水酸化物を多く含むメッキ層が得られる可能性もある。これらの場合には、水素吸蔵合金粒子及びメッキ層で構成される負極材料の導電性を十分に高め難い場合がある。

[0017] 本発明の製造方法によると、上記したように、ヘテロ元素含有有機化合物すなわち錯化剤を、ニッケル塩及び必要に応じて金属塩とともにメッキ溶液に配合することで、ニッケル及び金属の水酸化を抑制でき、メッキ層におけるニッケル水酸化物及び金属水酸化物の割合を低減できると考えられる。その結果、本発明の製造方法によると導電性に優れる負極材料を得ることができる。

なお、本発明の負極材料の一態様として、表面が網目形状をなすものを挙げることができる。表面が網目形状をなす負極材料は、表面が平滑形状をなす負極材料に比べて比表面積が大きく、電池反応が円滑に進行すると考えられる。

[0018] 本発明の負極材料の製造方法におけるメッキ溶液調製工程は、ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物、水系溶媒及び必要に応じて金属塩を含有するメッキ溶液を得る工程である。

[0019] メッキ溶液に用いるニッケル塩としては、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、

塩化ニッケル、酢酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル等を例示できる。

[0020] メッキ溶液に用いる金属塩は、無電解メッキに使用され得る各種金属の塩であれば良く、メッキ可能性と、金属の耐酸化性を鑑みると、金属としては、Cu、Sn、Zn、Co、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ru、In、Bi、又はCdが好ましい。導電性の点では、好ましい順序は、概ねAg、Cu、Au、Rh、Co、Zn、Ru、Pt、Pd、Cd、In、Sn、Biの順となる。展延性の点では、Au、Ag、Cu、Sn、Cd、In、Zn、Pt及びPdが好ましい。

金属塩としては、これらの金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物等を例示できる。より具体的には、金属塩としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト、スルファミン酸コバルト、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、硫酸銀、硝酸銀、ヘキサクロリド白金酸、シアン化金カリウム、亜硫酸金ナトリウムを例示できる。金属塩としては1種類のみを用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。

なお、後述するように、表面が網目形状をなす本発明の負極材料は、無電解メッキ後の負極材料を加熱することで形成されと考えられる。当該加熱によって網目形状を有する負極材料を得るためには、メッキ層は、ニッケルインジウム合金、ニッケルビスマス合金、ニッケルスズ合金、ニッケルカドミウム合金から選ばれる少なくとも一種を含むのが良いと考えられる。

そしてこの場合、メッキ溶液に用いる金属塩として、硫酸インジウム、硝酸インジウム、塩化インジウム、酢酸インジウム、スルファミン酸インジウム、硫酸ビスマス、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、酢酸ビスマス、硫酸第一スズ、塩化第一スズ、酢酸第一スズ、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、塩化カドミウム、酢酸カドミウム、スルファミン酸カドミウムを例示できる。

[0021] メッキ溶液に配合するニッケル塩と金属塩との比は特に問わないが、質量比で、ニッケル塩：金属塩＝1：99～99：1となる範囲であるのが好ましく、ニッケル塩：金属塩＝20：80～80：20となる範囲であるのがより好ましく、ニッケル塩：金属塩＝30：70～70：30となる範囲で

あるのが更に好ましい。

以下、必要に応じて、ニッケル及び金属を総称してメッキ金属と呼ぶ。また、当該メッキ金属の塩をメッキ金属塩と呼ぶ。メッキ溶液におけるメッキ金属塩の濃度としては、例えば2～500 g/Lの範囲を例示できる。

[0022] メッキ溶液には、更に、ヘテロ元素含有有機化合物が含まれる。ヘテロ金属含有有機化合物は、上記したように、メッキ溶液中においてメッキ金属イオンと錯体を形成する。

ヘテロ元素含有有機化合物におけるヘテロ元素とは、N、O、P又はSを意味する。ヘテロ元素含有有機化合物としては、金属イオンに配位可能なアミノ基、アミド基、イミド基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、カルボニル基、リン酸基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、ホスフェン酸基、ホスフェン酸エステル基、亜ホスフェン酸基、亜ホスフェン酸エステル基、チオール基、スルフィド基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホン酸基、チオカルボキシ基、チオエステル基若しくはチオカルボニル基を具備する有機化合物を挙げることができる。

特に、ヘテロ元素含有有機化合物としては、上記の基を複数有し、かつ、複数箇所で金属イオンに配位可能なキレート化合物が好ましい。

或いは、ヘテロ元素含有有機化合物はカルボキシ基、アミノ基、水酸基、ケトン基、イミド基の何れかを備えるのが好ましい。

[0023] キレート化合物の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのポリアミン化合物、グリシン、アラニン、システイン、グルタミン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、セリン、エチレンジアミン四酢酸などのアミノ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、

メバロン酸、パントイン酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸、マンデル酸、ベンジル酸、2-ヒドロキシ-2-フェニルプロピオン酸などのヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。

[0024] これらのヘテロ元素含有有機化合物は1種のみを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

メッキ溶液におけるヘテロ元素含有有機化合物の濃度は、メッキ溶液においてメッキ金属と錯体を形成し得る量であれば良く、メッキ金属の種類や量に応じて適宜設定し得る。メッキ溶液へのヘテロ元素含有有機化合物の配合量は、化学量論的に、メッキ金属の半量以上と錯体を形成し得る量であるのが好ましく、メッキ金属の2/3量以上と錯体を形成し得る量であるのがより好ましく、メッキ金属の全量と錯体を形成し得る量配合するのが更に好ましい。なお、ヘテロ元素含有有機化合物は、メッキ金属の全量と錯体を形成し得る量以上、つまり過剰量配合するのが特に好ましい。

[0025] メッキ溶液に用いる水系溶媒は、水を主成分とすれば良く、必要に応じて、水以外の溶媒を含んでも良い。当該水以外の溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、シクロヘキサノン等が例示される。これらの溶媒は、一種又は複数種を水と混合して用いれば良い。

[0026] メッキ工程の前に、水素吸蔵合金粒子の表面にメッキ層成長の活性点となる触媒核を形成する処理工程を行っても良い。更に、処理工程の前に、界面活性剤や塩基性水溶液などで水素吸蔵合金粒子を処理して、水素吸蔵合金粒子の表面を改質しても良い。処理工程は定法に則って行えば良い。

[0027] 具体的な処理工程としては、例えば、水素吸蔵合金粒子をPd含有溶液と接触させて、水素吸蔵合金粒子の表面にPdを付着させる工程を挙げることができる。

[0028] より具体的な処理工程の一例について説明する。まず、水素吸蔵合金粒子

と塩化スズ塩酸水溶液とを混合して、水素吸蔵合金粒子の表面の酸化被膜を除去するとともに、水素吸蔵合金粒子の表面に2価のスズイオンを吸着させた上で、当該水素吸蔵合金粒子を濾過にて分離する。次いで、当該水素吸蔵合金粒子を塩化パラジウム塩酸水溶液と混合することにより、0価のPdを水素吸蔵合金粒子に付着させる。ここでの現象は、水素吸蔵合金粒子の表面で、 $\text{Sn(II)} + \text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)} + \text{Sn(IV)}$ の反応が進行したことに因る。上述の方法で、水素吸蔵合金粒子の表面に触媒核を形成することができると考えられる。

[0029] また、処理工程の他の一例として、塩化パラジウム及び塩化スズなどのPd(II)及びSn(II)を含有する水溶液に、水素吸蔵合金粒子を接触させる方法を挙げることができる。この方法でも、0価のPdを水素吸蔵合金粒子の表面に付着させることができる。処理工程では、塩化スズ水溶液に換えて、濃塩酸などの強酸水溶液を用いてもよい。

[0030] 塩化スズ水溶液としては、日本カニゼン株式会社製の商品名ピンクシューマーなどの市販品を用いてもよいし、塩化スズを塩酸に溶解した水溶液を用いてもよい。また、塩化パラジウム水溶液としては、日本カニゼン株式会社製の商品名レッドシューマーなどの市販品を用いてもよいし、塩化パラジウムを水に溶解した水溶液を用いてもよい。塩化パラジウム水溶液には、上記した錯化剤やその他の添加剤、例えばpH調整剤、緩衝剤などを添加してもよい。

処理工程の後に、水や酸水溶液などで水素吸蔵合金粒子を洗浄する洗浄工程を加えても良い。

[0031] メッキ工程は、水系溶媒及び水素吸蔵合金粒子を含有する水素吸蔵合金粒子分散液と、上記のメッキ溶液と、還元剤と、を混合して、水素吸蔵合金粒子上にニッケル及び金属を含むメッキ層が形成された負極材料を得る工程である。

[0032] 水素吸蔵合金粒子分散液の水系溶媒としては、上記したメッキ溶液の欄で説明したものを使用すれば良い。水素吸蔵合金粒子分散液の水系溶媒として

は、メッキ溶液の水系溶媒と異なるものを用いても良いが、同じものを用いるのが好ましい。

- [0033] 水素吸蔵合金粒子とは、粒子状の水素吸蔵合金を指す。水素吸蔵合金としては、ニッケル金属水素化物電池の負極活物質として用いられるものであれば限定されない。水素吸蔵合金とは、基本的に、容易に水素と反応するものの、水素の放出能力に劣る金属Aと、水素と反応しにくいものの、水素の放出能力に優れる金属Bとの合金である。Aとしては、Mgなどの第2族元素、Sc、ランタノイドなどの第3族元素、Ti、Zrなどの第4族元素、V、Taなどの第5族元素、複数の希土類元素を含有するミッシュメタル（以下、Mmと略することがある。）、Pdなどを例示できる。また、Bとしては、Fe、Co、Ni、Cr、Pt、Cu、Ag、Mn、Zn、Alなどを例示できる。
- [0034] 具体的な水素吸蔵合金として、六方晶CaCu₅型結晶構造を示すAB₅型、六方晶MgZn₂型若しくは立方晶MgCu₂型結晶構造を示すAB₂型、立方晶CsCl型結晶構造を示すAB型、六方晶Mg₂Ni型結晶構造を示すA₂B型、体心立方晶構造を示す固溶体型、並びに、AB₅型及びAB₂型の結晶構造が組み合わされたAB₃型、A₂B₇型及びA₅B₁₉型のものを例示できる。水素吸蔵合金は、以上の結晶構造のうち、1種類を有するものでもよいし、また、以上の結晶構造の複数を有するものでもよい。
- [0035] AB₅型水素吸蔵合金として、LaNi₅、CaCu₅、MmNi₅を例示できる。AB₂型水素吸蔵合金として、MgZn₂、ZrNi₂、ZrCr₂を例示できる。AB型水素吸蔵合金として、TiFe、TiCoを例示できる。A₂B型水素吸蔵合金として、Mg₂Ni、Mg₂Cuを例示できる。固溶体型水素吸蔵合金として、Ti-V、V-Nb、Ti-Crを例示できる。AB₃型水素吸蔵合金として、CeNi₃を例示できる。A₂B₇型水素吸蔵合金として、Ce₂Ni₇を例示できる。A₅B₁₉型水素吸蔵合金として、Ce₅Co₁₉、Pr₅Co₁₉を例示できる。上記の各結晶構造において、一部の金属を、他の1種類若しくは複数種類の金属又は元素で置換してもよい。

[0036] 水素吸蔵合金粒子は、上記の水素吸蔵合金で構成された粒子であれば良く、その形状は特に問わないが、負極活物質として使用することを考慮すると、十分に小さいものであるのが好ましい。具体的には、水素吸蔵合金粒子の平均粒子径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内がより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内がさらに好ましい。更には、水素吸蔵合金粒子の平均粒子径は $27 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

なお、本明細書で単に平均粒子径と言う場合には、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で試料を測定した場合におけるD50を意味する。

[0037] メッキ工程で用いる還元剤は、ニッケルイオン及び金属イオンを還元する役割を担う。還元剤としては、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、アスコルビン酸、チオ尿素、ヒドロキノン、ジメチルアミノボラン、ヒドラジンを例示できる。メッキ工程には、1種類の還元剤を用いてもよいし、複数種類の還元剤を用いてもよい。なお、還元剤として次亜リン酸や次亜リン酸ナトリウムを用いた場合には、Pが金属膜に含まれる。また、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム又はジメチルアミノボランを用いた場合には、Bが金属膜に含まれる。

メッキ溶液、水素吸蔵合金粒子分散液及び還元剤の混合液における還元剤の濃度としては、例えば $1 \sim 200 \text{ g/L}$ の範囲を例示できる。以下、必要に応じて、メッキ溶液、水素吸蔵合金粒子分散液及び還元剤の混合液をメッキ混合液と呼ぶ。

[0038] メッキ混合液には、更に、有機化合物系分散剤を加えるのが好ましい。上記したように、還元剤によりメッキ混合液中のニッケルイオン及び金属イオンが還元され、水素吸蔵合金の表面にニッケル及び金属が各々析出する。メッキ混合液に有機化合物系分散剤を加えることで、水素吸蔵合金粒子の表面に析出したニッケル及び金属は、有機化合物系分散剤を原料とするコート層

によって覆われると考えられる。そして、当該コート層によって覆われつつニッケル及び金属が析出することで、ニッケル及び金属が粗大に粒成長し難くなるため、ニッケル及び金属は比較的小さな粒子としてメッキ層に存在すると考えられる。つまりこの場合には、メッキ層は、小形の粒子状をなすニッケル及び金属が各々コート層で覆われた、複合粒子の集合体で構成されることが考えられる。

ニッケル及び金属が粗大に粒成長すると、十分な量の電解液が水素吸蔵合金に供給され難い場合がある。しかし、上記したようにメッキ混合液に有機化合物系分散剤を加えて得られた比表面積の大きなメッキ層は、ポラスであり電解液の輸液性能に優れるため、当該メッキ層を有する負極材料を用いることで、ニッケル金属水素化物電池の電池特性が向上すると考えられる。

また、メッキ混合液に有機化合物系分散剤を加えることで、メッキ層による負極材料同士の凝着又は固着を抑制でき、メッキ工程後の負極材料を簡単に解砕できる利点もある。

[0039] 有機化合物系分散剤は、一般的に分散剤として用いられるポリマー又は当該ポリマーを形成し得るモノマーであれば良いが、水溶性又は親水性であるのが好ましい。メッキ混合液に含まれるメッキ溶液及び水素吸蔵合金粒子分散液には、水系溶媒が用いられているためである。有機化合物系分散剤としては、特に水溶性ポリマー又は水溶性モノマーが好ましい。

当該ポリマーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ジアセチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体、非架橋ポリアクリルアミド等が挙げられる。既述したように、これらポリマーを構成し得るモノマーもまた好ましく用いられる。

[0040] 有機化合物系分散剤は、メッキ金属塩を100質量部としたときに、0.

1～200質量部となる量添加するのが好ましく、1～150質量部となる量添加するのがより好ましく、10～100質量部となる量添加するのが更に好ましく、25～75質量部となる量添加するのが特に好ましい。

[0041] メッキ混合液には、その他の添加剤を配合しても良い。添加剤としては、例えば、pH調整剤、緩衝剤などが挙げられる。これらはメッキ工程においてメッキ混合液に添加しても良いし、或いは、メッキ溶液調製工程においてメッキ溶液に添加しても良いし、水素吸蔵合金粒子分散液に添加しても良い。

[0042] メッキ混合液のpHは、通常、4～14の範囲内のうち、金属塩及び還元剤の種類に応じて適切な値に調整される。例えば、ニッケル塩及び次亜リン酸ナトリウムを用いるメッキ混合液においては、pHが4～9の範囲が好ましい。メッキ混合液のpHの好ましい範囲として、4～6、4～5、4.1～4.8、4.2～4.5、4.3～4.4の各範囲を挙げることができる。

[0043] pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、塩化アンモニウム、硫酸、塩酸を例示できる。

[0044] メッキ混合液のpH変動は、無い又は穏やかであるのが好ましい。緩衝剤は、メッキ混合液の急激なpH変動を抑制する目的で用いられる。緩衝剤としては、ヒドロキシ酢酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸などの弱酸、及び、これらの塩を例示できる。

[0045] メッキ混合液に添加され得るその他の添加剤として、硝酸ビスマス、ヨウ素酸、ポリエチレングリコール、各種の界面活性剤を挙げることができる。

[0046] メッキ混合液の原料としては、公知のものを採用しても良いし、市販品を購入して用いても良い。或いは、市販の無電解メッキ用水溶液に水素吸蔵合金粒子等を添加して使用しても良い。市販の無電解メッキ用水溶液として、日本カニゼン株式会社製の商品名ブルーシューマー、S-680、SE-680、SD-200、S-300、S-760、S-762、SE-660

、SE-666、S-500、SE-650、SFK-63、S-810、SEK-670、S-795、SEK-797、カニボロンSKB-230、SFB-26を例示できる。

[0047] メッキ工程においては、水素吸蔵合金粒子分散液に対してメッキ溶液を滴下する方法が好ましい。メッキ反応を均一に進行させるために、メッキ工程は攪拌条件下で行われるのが好ましい。

[0048] メッキ工程におけるメッキ温度としては、50～95℃が好ましく、60～95℃がより好ましい。温度が高いほど、メッキ反応が速やかに進行する。本発明の負極材料におけるメッキ層の厚みは、メッキ溶液の量、濃度、メッキ反応時間に応じて変化する。

[0049] 本発明の製造方法は、メッキ工程によって得られた負極材料を洗浄する工程や、乾燥工程を有しても良い。更に、当該負極材料を加熱する加熱工程を有するのが好ましい。後述するように、当該加熱工程を経ることで負極材料の導電性が向上するためである。その理由は明らかではないが、恐らく、加熱することによって水素吸蔵合金粒子の状態又は構造が変化するものと考えられる。

[0050] 加熱工程の温度としては、200℃を超え500℃未満、250℃以上500℃未満、300℃以上500℃未満、300℃を超え500℃未満、320℃以上450℃以下、350℃以上420℃以下の範囲を挙げ得る。

上記の温度範囲で加熱工程を行うことで、水素吸蔵合金のニッケル金属水素化物電池用の負極活物質としての機能を損なわず、かつ、負極材料の導電性を充分に向上させることができる。特に、水素吸蔵合金として A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型、 AB_3 型から選ばれる少なくとも一種を選択する場合には、当該加熱工程の効果が顕著である。これらの水素吸蔵合金は何れも AB_5 型及び AB_2 型の結晶構造が組み合わされた結晶構造を有するため、同じ温度域での加熱により、同様の効果が得られるものと考えられる。

[0051] より具体的には、 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型、 AB_3 型から選ばれる少なくとも一種の水素吸蔵合金としては、希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金が好ま

しい。希土類－Mg－Ni系の水素吸蔵合金は、希土類元素、Mg及びNiを含有する合金であれば良く、その組成比や含有し得るその他の元素は特に問わない。また、希土類元素の一部又は全部がCa、Sr、Sc、Y、Ti、Zr及びHfの少なくとも一種で置換されていても良い。希土類－Mg－Ni系の水素吸蔵合金としては、例えば、以下の一般式（１）で表されるものを選択することができる。

[0052] 一般式（１）： $L n_{1-x} M g_x N i_{y-z} T_z$ （但し、Lnは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Sc、Y、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも１種の元素、Tは、Mn、Co、Ti、V、Nb、W、Ta、Cr、Mo、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、Li、P、S、及びBから選ばれる少なくとも１種の元素、x、y、zは、それぞれ、 $0 < x < 0.3$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ を満たす。）

[0053] また、加熱工程によって、網目部を有する負極材料を製造できると考えられる。つまり、金属塩の種類によっては、メッキ工程後のメッキ層は、微細な粒子状をなすメッキ金属で構成されていると考えられる。負極材料を加熱することにより、このような粒子が溶融し、隣接する粒子同士が接合一体化して網目形状に粒成長し、ひいては網目部となると考えられる。

[0054] この時の水素吸蔵合金の溶融を抑制するために、負極材料の加熱温度は金属及び／又は、ニッケルと金属とが合金化したニッケル金属合金の融点以上かつ水素吸蔵合金の融点以下であるのが好ましい。更には、負極材料の加熱温度は金属及びニッケル金属合金の融点以上かつ水素吸蔵合金の融点以下であるのがより好ましい。

[0055] 網目部を有する負極材料を製造するためには、金属及び／又はニッケル金属合金の融点が水素吸蔵合金の融点以下であるのが好ましく、金属及びニッケル金属合金の融点が水素吸蔵合金の融点以下であるのがより好ましい。更に換言すると、網目部を有する負極材料を製造する観点からは、メッキ溶液の金属塩として、金属の融点、及び、ニッケルと合金化した時のニッケル金

属合金の融点が水素吸蔵合金の融点以下となる金属塩を選択するのがより好ましい。

[0056] 水素吸蔵合金の融点は水素吸蔵合金の組成によって異なり、また、平均粒子径の小さな水素吸蔵合金は平均粒子径の大きな水素吸蔵合金に比べて溶融し易い。しかし乍ら、金属及びニッケル金属合金の融点が比較的低い場合には、様々な組成及び平均粒子径の水素吸蔵合金粒子上に、網目形状をなすメッキ層が形成され得ると考えられる。

具体的には、金属及びニッケル金属合金の融点は450℃未満であるのが好ましく、430℃以下であるのが好ましく、420℃以下であるのが特に好ましい。この場合の金属及びニッケル金属合金の融点に好ましい下限値はないが、強いて言うとするれば、取り扱い性を考慮して100℃以上であるのが好ましく、200℃以上であるのがより好ましく、300℃以上であるのが更に好ましい。また、水素吸蔵合金の溶融を抑制することを考慮すると、水素吸蔵合金粒子の平均粒子径は8 μm 以上であるのが好ましく、10 μm 以上であるのがより好ましく、20 μm 以上であるのがなお好ましい。この場合の水素吸蔵合金粒子の平均粒子径に好ましい上限値はないが、電池反応のし易さを考慮すると、100 μm 以下であるのが好ましい。

[0057] 網目部を有する負極材料を製造する観点から、金属としては、融点1455℃のニッケルと組み合わせてニッケル金属合金としたときに十分に低い融点となるように、融点の低いものを選択するのが良い。当該金属としては、例えば、融点350℃以下のものを選択するのが好ましい。具体的には、融点157℃のインジウム、融点271℃のビスマス、融点232℃のスズ、融点321℃のカドミウムが挙げられる。つまり、本発明の負極材料が網目部を有するものである場合、メッキ層を構成するニッケル金属合金としては、ニッケルインジウム合金、ニッケルビスマス合金、ニッケルスズ合金、ニッケルカドミウム合金から選ばれる少なくとも一種が好ましいと言える。

[0058] 本発明の製造方法は、加熱工程後に低酸素ガス曝露工程を備えても良い。低酸素ガス曝露工程は、加熱工程後の負極材料を低酸素ガスに曝露する工

程である。低酸素ガス曝露工程を行うことにより、負極材料表面の酸化を抑制し得る。

低酸素ガスとは、空気よりも酸素含有量の少ないガスを指す。好ましくは、低酸素ガスの酸素ガス含有量は質量比で0%を超え10%以下であるのが良い。更に、低酸素ガスの酸素ガス含有量は、質量比で、0.01%以上7%以下であるのが好ましく、0.01%以上5%以下であるのがより好ましく、0.01%以上3%以下であるのが更に好ましく、0.01%以上2%以下であるのがなお好ましく、0.01%以上1%以下であるのが特に好ましい。低酸素ガスに含まれる酸素ガス以外のガスは、アルゴンガス等の不活性ガスであるのが好ましい。

[0059] 低酸素ガス曝露工程において、負極材料を低酸素ガスに曝露する時間は特に問わないが、3分間以上であるのが好ましく、5分間以上であるのがより好ましく、10分間以上であるのが更に好ましく、15分間以上であるのが特に好ましい。なお、低酸素ガス曝露工程においては、負極材料を静置した状態のままで低酸素ガスに曝しても良いが、負極材料を攪拌しつつ低酸素ガスに曝すか、低酸素ガス曝露工程中に1回以上負極材料を攪拌するのが好ましい。

[0060] 本発明の負極材料において、メッキ層は、水素吸蔵合金粒子の全体を被覆しているのが好ましく、また、均一に被覆しているのが好ましい。メッキ層は、上記したように網目形状であっても良いが、網目形状以外の形状、例えば平滑形状等であっても良い。

[0061] 水素吸蔵合金粒子をニッケル金属水素化物電池用の負極活物質として用いることを考慮すると、水素イオンを円滑に吸蔵及び放出するとの観点からは、メッキ層の膜厚は、500nm以下が好ましい。メッキ層の膜厚の範囲としては、2～500nmが好ましく、2～400nmがより好ましく、2～300nmがさらに好ましい。

[0062] メッキ層は結晶性であってもよいが、非晶質を含んでいてもよく、メッキ層のすべてが非晶質であってもよい。メッキ層には、負極材料に導電性を付

与する機能に加えて、水素吸蔵合金粒子を保護する機能が想定される。つまり、充放電に伴い膨張及び収縮する水素吸蔵合金には、長期にわたる使用にともなってクラック等が生じる可能性があるが、当該水素吸蔵合金粒子をメッキ層により被覆することで、水素吸蔵合金粒子を保護できると考えられる。メッキ金属として展延性を有するものを用いれば、メッキ層は、水素吸蔵合金粒子の膨張及び収縮に追従し得るために、優れた保護機能を発揮すると考えられる。特に、メッキ層の非晶質部分では、好適な展延性が期待できる。

[0063] また、メッキ層はP及び／又はBを含んでいてもよい。P及び／又はBは、製造方法に由来して、メッキ層に含有されることになる。P及び／又はBの存在に因り、メッキ層の硬さなどの物性が好適に変化する場合がある。メッキ層における上記元素の割合としては、1～15質量%が好ましく、2～13質量%がより好ましい。なお、メッキ層には、製造方法などに由来する不純物が含まれる場合がある。

[0064] 本発明の負極材料におけるメッキ層は、メッキ溶液に含まれるニッケルを含有する。また、メッキ溶液がニッケル以外の金属を含む場合には、メッキ層はニッケルに加えて当該金属を含み得る。メッキ層はニッケルとしてニッケル水酸化物、ニッケル酸化物、金属ニッケル等を含み得るところ、導電性に優れる金属ニッケルを多く含むのが好ましい。

具体的には、負極材料の表面のXPSスペクトルにおいて、金属ニッケルに由来するピーク強度がニッケル水酸化物に由来するピーク強度よりも大きい場合、本発明の負極材料には非常に優れた導電性が付与され则认为られる。

[0065] 本発明の負極材料においては、既述したように水素吸蔵合金粒子の表面の一部がメッキ層で覆われれば良いが、水素吸蔵合金粒子の表面の全体がメッキ層で覆われるのが好ましい。ここで、既述したように、 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型、 AB_3 型等の水素吸蔵合金は希土類金属を含有する。メッキ層は、少なくとも遷移金属であるニッケルを含有する。したがって、希土類金属と遷移金

属との存在割合は、水素吸蔵合金粒子の表面と、メッキ層の表面すなわち負極材料の表面とで、異なる値をとり得る。

より具体的には、上記した希土類金属と遷移金属との存在割合として、希土類金属の質量 A と遷移金属の質量 B との割合 B/A を用い、当該割合 B/A が負極材料の表面において、水素吸蔵合金粒子の表面よりも大きい値であれば、水素吸蔵合金粒子の表面の少なくとも一部がメッキ層で覆われているとみなし得る。また、当該割合 B/A が大きな値であれば、水素吸蔵合金粒子の表面の多くの部分がメッキ層で覆われているとみなし得る。

本発明の負極材料における B/A は、水素吸蔵合金粒子の表面における B/A の 5 倍以上であるのが好ましく、10 倍以上であるのがより好ましく、20 倍以上であるのが更に好ましく、30 倍以上であるのが特に好ましい。

[0066] 本発明の負極材料におけるメッキ層は、後述するように、粒子の集合体で構成され、比表面積の大きなものであるのが好ましい。具体的には、本発明の負極材料の BET 比表面積を水素吸蔵合金粒子の BET 比表面積で除した値は、3 以上であるのが好ましく、5 以上であるのがより好ましく、10 以上であるのが更に好ましく、20 以上であるのが特に好ましい。

[0067] 本発明の負極材料が、表面が網目形状をなす負極材料である場合には、負極材料の表面における網目形状の部分（本明細書において網目部という場合がある）は、線状又は帯状をなす複数の隆起が互いに部分的に一体化した構造をとる。本発明の負極材料における網目部は、このような構造に由来して比較的強度が高いと考えられる。

更に、当該網目部は主としてメッキ層で構成されるものと考えられる。つまり、網目部を有する本発明の負極材料において、メッキ層は、網目形状をなすことで強固に接続された三次元的な導電パスを形成すると考えられる。このような導電パスによっても負極材料の導電性が向上すると考えられる。

[0068] 本発明の負極材料は、ニッケル金属水素化物電池用の負極材料として使用できる。ニッケル金属水素化物電池は、正極、負極、電解液及びセパレータを具備する。以下、ニッケル金属水素化物電池について説明する。

[0069] 正極は、集電体と集電体の表面に形成された正極活物質層とを含む。負極は、集電体と集電体の表面に形成された負極活物質層とを含む。以下、正極の構成から説明するが、負極の構成と重複するものについては、正極との限定を付さずに説明する。

[0070] 集電体は、ニッケル金属水素化物電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体の材料は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はない。集電体の材料としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。集電体の材料としては、ニッケル、又は、ニッケルめっきを施した金属材料が好ましい。

[0071] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュ、スポンジ状などの形態をとることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、また、多数の孔を具備する、いわゆるパンチングメタル状のものや、切れ目の入った金属板を押し広げて網目状にした、いわゆるエキスパンドメタル状のものが好ましい。

[0072] 正極活物質層は、正極活物質を含み、必要に応じて正極添加剤、結着剤及び導電助剤を含む。

[0073] 正極活物質としては、ニッケル金属水素化物電池の正極活物質として用いられるものであれば限定されない。具体的な正極活物質として、水酸化ニッケル、金属をドーブした水酸化ニッケルを例示できる。水酸化ニッケルにドーブする金属として、マグネシウム、カルシウムなどの第2族元素、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの第9族元素、亜鉛、カドミウムなどの第12族元素を例示できる。

- [0074] 正極活物質の表面は公知の方法で処理されてもよい。正極活物質は粉末状態が好ましく、また、その平均粒子径としては $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内がより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内がさらに好ましい。
- [0075] 正極活物質層には、正極活物質が正極活物質層全体の質量に対して、 $75 \sim 99$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $80 \sim 97$ 質量%で含まれるのがより好ましく、 $82 \sim 95$ 質量%で含まれるのがさらに好ましい。
- [0076] 正極添加剤は、ニッケル金属水素化物電池の電池特性を向上させるために正極に添加されるものである。正極添加剤としては、ニッケル金属水素化物電池の正極添加剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な正極添加剤として、 Nb_2O_5 などのニオブ化合物、 WO_2 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 及び K_2WO_4 などのタングステン化合物、 Yb_2O_3 などのイットリウム化合物、 TiO_2 などのチタン化合物、 Y_2O_3 などのイットリウム化合物、 ZnO などの亜鉛化合物、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び CaF_2 などのカルシウム化合物、並びに、その他の希土類酸化物を例示できる。
- [0077] 正極活物質層には、正極添加剤が正極活物質層全体の質量に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $0.5 \sim 5$ 質量%で含まれるのがより好ましい。
- [0078] 結着剤は活物質などを集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤としては、ニッケル金属水素化物電池の電極用結着剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン及びフッ素ゴムなどの含フッ素樹脂、ポリプロピレン及びポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリイミド及びポリアミドイミドなどのイミド系樹脂、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、スチレンブタジエンゴムなどの共重合体、並びに、(メタ)アクリル酸誘導体をモノマー単位として含有する、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸及びポリメタクリル酸エステルなどの(メタ)アクリ

ル系樹脂を例示できる。

[0079] 活物質層には、結着剤が活物質層全体の質量に対して、0.1～15質量%で含まれるのが好ましく、1～10質量%で含まれるのがより好ましく、2～7質量%で含まれるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0080] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤は、粉末状態で活物質層に添加されてもよいし、活物質粒子の表面を被覆した状態で用いられてもよい。導電助剤としては化学的に不活性な電子伝導体であれば良い。具体的な導電材としては、コバルト、ニッケル、銅などの金属、コバルト酸化物などの金属酸化物、コバルト水酸化物などの金属水酸化物、カルボニルニッケルなどの金属の一酸化炭素錯体、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維などの炭素材料が例示される。

[0081] 活物質層には、導電助剤が活物質層全体の質量に対して、0.1～20質量%で含まれるのが好ましい。正極活物質層には、導電助剤が正極活物質層全体の質量に対して、1～15質量%で含まれるのが好ましく、3～12質量%で含まれるのがより好ましく、5～10質量%で含まれるのがさらに好ましい。負極活物質層には、導電助剤が負極活物質層全体の質量に対して、0.1～5質量%で含まれるのが好ましく、0.2～3質量%で含まれるのがより好ましく、0.3～1質量%で含まれるのがさらに好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0082] 負極活物質層は、負極材料を含み必要に応じて負極添加剤、結着剤及び導電助剤を含む。既述したように、負極材料は負極活物質たる水素吸蔵合金粒子とメッキ層とで構成される。結着剤及び導電助剤については上述したとお

りである。

[0083] 負極活物質層には、負極材料が負極活物質層全体の質量に対して、85～99質量%で含まれるのが好ましく、90～98質量%で含まれるのがより好ましい。

[0084] 負極添加剤は、ニッケル金属水素化物電池の電池特性を向上させるために負極に添加されるものである。負極添加剤としては、ニッケル金属水素化物電池の負極添加剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な負極添加剤として、 CeF_3 及び YF_3 などの希土類元素のフッ化物、 Bi_2O_3 及び BiF_3 などのビスマス化合物、 In_2O_3 及び InF_3 などのインジウム化合物、並びに、正極添加剤として例示した化合物を挙げることができる。

[0085] 負極活物質層には、負極添加剤が負極活物質層全体の質量に対して、0.1～10質量%で含まれるのが好ましく、0.5～5質量%で含まれるのがより好ましい。

[0086] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、溶剤、並びに必要に応じて結着剤、導電助剤及び添加剤を混合してスラリーにしてから、当該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0087] セパレータは、正極と負極とを隔離して、両極の接触による短絡を防止しつつ、電解液の貯留空間及び通路を提供するものである。セパレータとしては、公知のものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド (Aromatic polyamide)、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料

を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0088] セパレータは、表面に親水化処理が施されていることが好ましい。親水化処理としては、スルホン化処理、コロナ処理、フッ素ガス処理、プラズマ処理を例示できる。

[0089] 電解液は、ニッケル金属水素化物電池用の電解液として一般に用いられる強塩基水溶液を用いれば良い。強塩基水溶液として、具体的には、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液が挙げられる。電解液としては、一種のみの強塩基水溶液を用いても良いし、複数種の強塩基水溶液を混合して用いても良い。

また、電解液には、ニッケル金属水素化物電池用電解液に採用される公知の添加剤が添加されていてもよい。

[0090] ニッケル金属水素化物電池の製造方法としては、正極及び負極に必要なに応じてセパレータを挟装させ電極体とし、正極の集電体及び負極の集電体から外部に通ずる正極端子及び負極端子までを集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に本発明の電解液を加えてニッケル金属水素化物電池とするとよい。

ニッケル金属水素化物電池の形状は特に限定されるものでなく、角型、円筒型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0091] 以上、本発明の製造方法及び本発明の負極材料を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0092] (実施例1)

<メッキ溶液調製工程>

ニッケル塩として硫酸ニッケルを、金属塩として硫酸コバルトを、ヘテロ元素含有有機化合物としてジカルボン酸であるマロン酸を、水系溶媒として

水を用いてメッキ溶液を調製した。

まず、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を1.5g、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を1.5g、ジカルボン酸を1.5gずつ計り取り、75gの蒸留水を加えた。これを90℃に加熱して溶液とし、更にこの溶液を80℃に保ちつつpH4～5となるようにNaOHを添加して、メッキ溶液を得た。

[0093] <メッキ工程>

還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを1.0g計り取り、100mlになるまで蒸留水を加えて、還元剤溶液を得た。

水素吸蔵合金粒子として、 $(\text{Nd}_{0.88}\text{Zr}_{0.01}\text{Mg}_{0.11})_{1.0}(\text{Ni}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_{3.5}$ で表される A_2B_7 型水素吸蔵合金の粒子を用いた。当該水素吸蔵合金粒子の平均粒子径は25μmであった。

容積1Lのガラス製反応槽に、上記の水素吸蔵合金粒子を60g添加し、反応槽内の液量が400mlになるように蒸留水を加えて、スラリー状の水素吸蔵合金粒子分散液とした。

[0094] パドル型攪拌羽根を用いて反応槽内の水素吸蔵合金粒子分散液を攪拌した。この反応槽にメッキ溶液と還元剤溶液とを滴下した。このメッキ混合液を一時間程度攪拌した。この工程により、水素吸蔵合金の表面にメッキ層が形成された負極材料を得た。

[0095] その後速やかに、負極材料を濾別し、濾別した固形分、つまり負極材料を純水で洗浄した。洗浄後の負極材料を真空乾燥し、乾燥後の負極材料を、乳鉢を用いて大気中で解砕した。

[0096] <加熱工程>

上記したメッキ工程後、真空乾燥を経た負極材料を加熱炉に入れ、アルゴン雰囲気下にて室温から350℃に昇温して加熱した。当該加熱工程後の負極材料を実施例1の負極材料とした。

[0097] (実施例2)

加熱工程を行わないこと以外、実施例1と同じ方法で実施例2の負極材料を得た。なお、実施例2の方法においては、メッキ工程後の粉末を実施例2

の負極材料とした。

[0098] (比較例 1)

実施例 1 で用いたものと同じ平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粒子を、比較例 1 の負極材料とした。

[0099] (比較例 2)

メッキ溶液にヘテロ元素含有有機化合物を配合しないこと以外、実施例 1 と同じ方法で、比較例 2 の負極材料を得た。

なお、比較例 2 の製造方法におけるメッキ溶液は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $1.5\ \text{g}$ 及び $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を $1.5\ \text{g}$ 計り取り、 $75\ \text{g}$ の蒸留水を加えたものを 90°C に加熱して溶液とし、更にこの溶液を 80°C に保ちつつ pH が 5 になるように NaOH を添加したものである。

[0100] (比較例 3)

加熱工程を行わないこと以外、比較例 2 と同じ方法で、比較例 3 の負極材料を得た。

[0101] (評価 1 導電性)

実施例 1、実施例 2 の負極材料及び比較例 1～比較例 3 の負極材料につき、各々粉体抵抗を測定した。測定装置としては、株式会社 三菱化学アナリティック製の粉体抵抗測定器を用いた。導電性評価の結果を表 1 に示す。

[0102] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
メッキ層	あり	あり	なし	あり	あり
錯体化	あり	あり	なし	なし	なし
加熱工程	あり	なし	なし	あり	なし
粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.000545	0.00075	0.002	0.0015	0.002

[0103] 表 1 に示すように、実施例 1 及び実施例 2 の負極材料の粉体抵抗は、比較例 1 の負極材料の粉体抵抗に比べて低い。これは、メッキ層の有無に起因すると考えられ、メッキ層を有することにより実施例 1 の負極材料及び実施例 2 の負極材料には優れた導電性が付与されたと考えられる。

[0104] また、実施例 1 の負極材料の粉体抵抗は、比較例 2 の負極材料の粉体抵抗

に比べて著しく低い。これは、メッキ溶液中のメッキ金属の錯体化の有無に起因すると考えられる。この結果から、錯体化されたメッキ金属によりメッキ層を形成することで、導電性に優れるメッキ層が得られることがわかる。

[0105] また、実施例 1 の負極材料の粉体抵抗は実施例 2 の負極材料の粉体抵抗に比べても低い。これは、加熱工程の有無に起因すると考えられる。メッキ層を形成した後に加熱することで、負極材料の粉体抵抗をさらに低減し、負極材料の導電性を更に向上させ得ることがわかる。

[0106] 更に、錯体化を行わずにメッキ層を形成した比較例 2 の負極材料と比較例 3 の負極材料を比較すると、加熱工程を行った比較例 2 の負極材料の方が加熱工程を行わない比較例 3 の負極材料に比べて粉体抵抗が低い。また、錯体化を行わずメッキ層を形成しかつ加熱工程を行わなかった比較例 3 の負極材料は、メッキ層のない比較例 1 の負極材料と同程度の粉体抵抗であった。この結果から、単にメッキ層を形成するだけでは導電性が向上し難いこと、メッキ金属の錯体化を経てメッキ層を形成することではじめて導電性に優れるメッキ層が得られることがわかる。更に、何らかの理由により、加熱工程を行うことで負極材料の導電性が向上することもわかる。

[0107] (評価 2 表面分析)

実施例 1 の負極材料及び比較例 2 の負極材料について X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) を用いて表面分析を行った。装置としては、アルバックファイ社 PH15000 VersaProbe II を用いた。X 線源は単色 Al K α 線 (15 kV、10 mA) を用いた。XPS により測定された実施例 1 の負極材料および比較例 2 の負極材料の表面分析結果を図 1 及び図 2 に示す。

[0108] 図 1 及び図 2 に示すように、実施例 1 の負極材料の XPS スペクトル及び比較例 2 の負極材料の XPS スペクトルでは、870 eV、856 eV、及び 853 eV の結合エネルギー領域においてピークが観察された。このうち 870 eV 及び 853 eV の結合エネルギーをもつ結合基は金属ニッケルに

由来すると考えられる。一方、856 eVの結合エネルギーをもつ結合基はニッケル水酸化物に由来すると考えられる。比較例2の負極材料のXPSスペクトルでは、ニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度は、金属ニッケルに由来する870 eV及び853 eVのピーク強度に比べて大きい。これに対して、実施例1の負極材料のXPSスペクトルでは、ニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度に比べて、金属ニッケルに由来する853 eVのピーク強度が大きい。この結果から、比較例2の負極材料の表面においては多くのニッケル水酸化物が存在するのに対して、実施例1の負極材料の表面においては多くの金属ニッケルが存在すると考えられる。この結果は、実施例1の製造方法においてはニッケルの水酸化が抑制されたこと、ニッケルを錯体化しておくことがニッケルの水酸化を抑制するのに有効であることを示唆する。

[0109] 上記したように、実施例1の負極材料のXPSスペクトル及び比較例2の負極材料のXPSスペクトルでは、870 eVの結合エネルギー領域においてピークが観察された。当該ピークはCoNiのピークであると考えられ、実施例1の負極材料のXPSスペクトルでは非常に強く表れている。このため、実施例1の負極材料においてはニッケルとコバルトとが合金化したニッケルコバルト合金が形成されているといえる。

[0110] (評価2-A 表面分析)

実施例1の負極材料及び比較例1の負極材料につき、表面組成を分析した。具体的には、負極材料表面の任意の位置における、所定面積の測定領域において、表面から5 nm深さまでの組成をXPSにて測定した。測定結果を基に、所定体積の当該領域における希土類金属の質量(A)と遷移金属の質量(B)とを算出し、更に、当該BをAで除したB/A値を算出した。当該B/Aは、希土類金属と遷移金属との存在割合といえる。

[0111] 実施例1の負極材料におけるB/Aは127.5であり、比較例1の負極材料におけるB/Aは3.7であった。つまり、実施例1の負極材料におけるB/Aは、比較例1の負極材料におけるB/Aのおよそ34倍であった。

換言すると、実施例1の負極材料の表面における B/A は127.5であり、その材料である水素吸蔵合金粒子の表面における B/A は3.7であった。つまり、実施例1の負極材料の表面における B/A は、水素吸蔵合金粒子の表面における B/A のおよそ34倍であった。

この結果から、本発明の負極材料の表面における B/A は、水素吸蔵合金粒子の表面における B/A よりも大きいといえる。希土類元素は水素吸蔵合金粒子には含まれるもののメッキ層にはほぼ含まれないため、 B/A が大きい程、メッキ層による水素吸蔵合金粒子の表面の被覆率が高いといえる。本発明の負極材料の表面における B/A は、水素吸蔵合金粒子の表面における B/A の5倍以上であるのが好ましく、10倍以上であるのがより好ましく、20倍以上であるのが更に好ましく、30倍以上であるのが特に好ましいといえる。

[0112] 更には、本発明の負極材料の表面における B/A は、10以上1000以下であるのが好ましく、50以上1000以下であるのがより好ましく、70以上1000以下であるのが更に好ましく、100以上1000以下であるのが特に好ましいといえる。

[0113] (実施例3)

メッキ工程において、スラリー状の水素吸蔵合金粒子分散液に有機化合物系分散剤として0.03gのポリビニルピロリドンを添加したこと、及び、メッキ、洗浄及び乾燥後の負極材料の大気中での解砕を省いたこと以外は、実施例1と同じ方法で実施例3の負極材料を得た。

なお、実施例1の製造方法によると、メッキ工程における濾過の際に負極材料が凝集したが、実施例3の製造方法では当該凝集は生じず、洗浄及び乾燥後の負極材料は解砕しなくても容易に解れた。

[0114] (評価3 SEM観察)

走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いて、実施例1の負極材料、実施例3の負極材料及び比較例2の負極材料の表面を観察した。実施例1の負極材料のSEM像を図

3に示し、実施例3の負極材料のSEM像を図4に示し、比較例2の負極材料のSEM像を図5に示す。

[0115] 図3及び図4に示すように、実施例1の負極材料の表面及び実施例3の負極材料の表面には、何れも粒子の集合体が観察された。これに対して図5に示すように、比較例2の負極材料の表面には粒子とは言い難い微細な凹凸が観察された。実施例1、実施例3及び比較例2の負極材料の表面はメッキ層で構成されているため、当該粒子及び凹凸はメッキ層で構成されていると考えられる。つまり、実施例1及び実施例3の負極材料は粒子の集合体で構成されているメッキ層を有するのに対し、比較例2の負極材料は微細な凹凸を有するメッキ層を有すると言える。

実施例1及び実施例3の製造方法と、比較例2の製造方法との違いは、メッキ溶液中のメッキ金属の錯体化の有無である。したがって、上記の表面形状の違いはメッキ金属の錯体化の有無に起因すると考えられる。この結果から、メッキ溶液中のメッキ金属を錯体化することで、メッキ金属つまりニッケル及び金属が粒状に析出し、粒子の集合体で構成されるメッキ層が得られることが裏付けられる。

[0116] また、実施例3の負極材料の表面に存在する粒子の平均的な粒子サイズは10nmであり、当該粒子サイズは、実施例1の負極材料の表面に存在する粒子の平均的な粒子サイズである10nm～20nmに比べて、より小さかった。この結果から、メッキ金属の錯体化に加えて、更に、有機化合物系分散剤の存在下でメッキ工程を行うことで、より微細な粒子の集合体からなるメッキ層が得られることがわかる。更に当該メッキ層を有する負極材料は凝集し難く解砕等を要さないため、実施例3の製造方法つまり有機化合物系分散剤の存在下でメッキ工程を行う製造方法によると、負極材料を容易に製造できることがわかる。

[0117] (評価3-A BET比表面積)

実施例1の負極材料及び比較例1の負極材料につき、BET法にて比表面積の測定を行った。

[0118] 実施例 1 の負極材料の B E T 比表面積は $4.085 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比較例 1 の負極材料の B E T 比表面積は $0.173 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実施例 1 の負極材料の B E T 比表面積を比較例 1 の負極材料の B E T 比表面積で除した値は 24 であった。

換言すると、実施例 1 の負極材料の B E T 比表面積は $4.085 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その材料である水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積は $0.173 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実施例 1 の負極材料の B E T 比表面積を、その材料である水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積で除した値は 24 であった。

[0119] ところで、本発明の負極材料の表面を構成するメッキ層は、例えば図 3 に示されるように、粒子の集合体で構成されているため、比表面積が大きい。したがって、このようなメッキ層を有する本発明の負極材料の B E T 比表面積は、その材料である水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積よりも大きくなる。すなわち、本発明の負極材料の B E T 比表面積を、水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積で除した値は 1 を超えるといえる。

[0120] 更に、上記の評価 3 - A の結果を勘案すると、本発明の負極材料の B E T 比表面積を水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積で除した値は、3 以上であるのが好ましく、5 以上であるのがより好ましく、10 以上であるのが更に好ましく、20 以上であるのが特に好ましいといえる。本発明の負極材料の B E T 比表面積を水素吸蔵合金粒子の B E T 比表面積で除した値に上限は特にないが、強いて挙げるとすると、当該上限として 100 以下が挙げられる。

更に、本発明の負極材料の B E T 比表面積は、 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $1.5 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましく、 $2 \sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが更に好ましく、 $3 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが特に好ましいといえる。

[0121] (ニッケル金属水素化物電池)

実施例 1、実施例 3 及び比較例 1 の負極材料を用いて、以下のとおりニッケル金属水素化物電池を作製した。

[0122] <正極>

正極活物質として水酸化ニッケル粉末を 83.3 質量部、導電助剤として

コバルト粉末を5質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルション（ジョンクリルPDX7341、BASF社）を固形分として5質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを0.7質量部、正極添加剤として Y_2O_3 を1質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。正極用集電体として厚み $10\mu m$ のニッケル箔を準備した。このニッケル箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を乾燥機で $70^{\circ}C$ 、1時間加熱乾燥して、集電体上に正極活物質層が形成された正極を製造した。

[0123] <負極>

負極材料として、実施例1、実施例3又は比較例1の負極材料を用いた。負極材料を96.9質量部、導電助剤としてカーボンブラックを0.4質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルション（ジョンクリルPDX7341、BASF社）を固形分として2質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを0.7質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として厚み $10\mu m$ のニッケル箔を準備した。このニッケル箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を乾燥機で $70^{\circ}C$ 、1時間加熱乾燥して、集電体上に負極活物質層が形成された負極を製造した。

[0124] <電解液>

水酸化カリウムの濃度が 5.5mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5mol/L である水溶液を調製し、電解液とした。

<電池>

セパレータとして、スルホン化処理が施された厚さ $120\mu m$ のポリプロピレン繊維製不織布を準備した。正極と負極とでセパレータを挟持し、極板

群とした。樹脂製の筐体に、極板群を配置して、更に電解液を注入し、筐体を密閉することで、実施例 1、実施例 3、及び比較例 1 の各ニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0125] (評価 4 電池特性)

実施例 1、実施例 3 及び比較例 1 の各ニッケル金属水素化物電池について、電圧 1.39 V となる SOC 60% の状態に調整し、25℃で電圧 0.8 V まで一定出力にて放電させ、このときの放電時間を測定した。当該測定は 0℃でも行った。得られた結果から、各ニッケル金属水素化物電池につき、1.39 V から 0.8 V までの放電時間が 10 秒間となる一定出力 (W) を算出した。更に、各温度における比較例 1 のニッケル金属水素化物電池における当該一定出力値をそれぞれ 100% とし、該当温度における実施例 1 及び実施例 3 の当該一定出力値の百分率を算出した。以上の結果を表 2 に示す。

なお、SOC とは State of Charge の略称であり、SOC 60% とは正極活物質の理論容量を SOC 100% とした場合の 60% に相当する充電容量である。

[0126] [表 2]

		比較例 1	実施例 1	実施例 3
メッキ層		なし	あり	あり
錯体化		なし	あり	あり
有機化合物系分散剤		なし	なし	あり
加熱工程		なし	あり	あり
出力値	25℃	100	152	165
	0℃	100	162	170

[0127] 表 2 に示すように、メッキ金属を錯体化して得られたメッキ層を有する実施例 1 及び実施例 3 のニッケル金属水素化物電池は、メッキ層のない比較例 1 のニッケル金属水素化物電池に比べて 25℃及び 0℃の出力値に優れる。特に実施例 1 及び実施例 3 のニッケル金属水素化物電池によると、0℃という低温下においても大きな出力が得られる。これは、メッキ層により負極の導電性が向上したことに起因すると考えられる。

また、メッキ層形成工程において有機化合物系分散剤を用いた実施例 3 と有機化合物系分散剤を用いなかった実施例 1 とを比較すると、実施例 3 のニッケル金属水素化物電池は実施例 1 のニッケル金属水素化物電池に比べて更に出力値に優れる。この結果から、メッキ層を形成する際に有機化合物系分散剤を用いることで、ニッケル金属水素化物電池の出力特性を更に向上させ得る負極材料が得られることがわかる。なお、図 3 及び図 4 に示されるように有機化合物系分散剤の有無によりメッキ層の表面形状に違いが生じているため、上記の出力特性の違いもまたメッキ層の表面形状に関係していると考えることができる。つまり、粒子の集合体からなるメッキ層は、出力特性の向上に寄与すると考えられる。

[0128] (評価 4 - A 電池特性)

実施例 1 及び比較例 1 の各ニッケル金属水素化物電池について、40℃、2C、SOC 0%~SOC 150%の充放電を37サイクル行った。

各サイクルにおいて、(SOC 0%のときの放電容量) / (SOC 150%のときの充電容量) × 100を算出し、容量利用率(%)とした。評価 4 - Aの結果を図 6 に示す。

[0129] 図 6 に示すように、1サイクル目から37サイクル目までの実施例 1 のニッケル金属水素化物電池の容量利用率にはほぼ変化がなかったのに対し、比較例 1 のニッケル金属水素化物電池の容量利用率は20サイクル経過後から著しく低下した。この結果から、メッキ層の存在により、ニッケル金属水素化物電池における容量利用率が大きく向上すること、つまり、メッキ層を有する本発明の負極材料は、ニッケル金属水素化物電池の耐久性向上に寄与することがわかる。

[0130] (参考例 1)

加熱工程における加熱温度が200℃であること以外は比較例 2 と同様にして参考例 1 の負極材料を得た。

[0131] (参考例 2)

加熱工程における加熱温度が350℃であること以外は参考例 1 と同様

して参考例 2 の負極材料を得た。

[0132] (参考例 3)

加熱工程における加熱温度が 450℃であること以外は参考例 1 と同様に
して参考例 3 の負極材料を得た。

[0133] (参考例 4)

加熱工程における加熱温度が 600℃であること以外は参考例 1 と同様に
して参考例 4 の負極材料を得た。

[0134] (評価 5 導電性)

評価 1 と同様に、参考例 1 ～参考例 4 の負極材料の粉体抵抗を測定した。
結果を表 3 に示す。

[0135] (評価 6 電池特性)

参考例 1 ～参考例 4 の負極材料を用い、実施例 1 のニッケル金属水素化物
電池と同様に、参考例 1 ～参考例 4 のニッケル金属水素化物電池を得た。こ
の参考例 1 ～参考例 4 のニッケル金属水素化物電池と、比較例 1 のニッケル
金属水素化物電池とを用い、各ニッケル金属水素化物電池の電池特性を評価
した。

参考例 1 ～参考例 4 及び比較例 1 の各ニッケル金属水素化物電池について
、25℃、0.5Cで電圧 1.5Vまで充電し、その後 10Cで 0.8Vま
で放電した。このときの放電容量を 10C放電容量とした。各ニッケル金属
水素化物電池の理論容量と、各ニッケル金属水素化物電池の 10C放電容量
とを基に、以下の式を用いて、各ニッケル金属水素化物電池の 10C放電効
率(%)を算出した。

$$10C放電効率(\%) = 100 \times (10C放電容量) / (\text{理論容量})$$

[0136] また、参考例 1 ～参考例 4 及び比較例 1 の各ニッケル金属水素化物電池に
ついて、上記の試験後に、25℃、1Cで電圧 1.5V－0.8Vの充放電
サイクルを繰り返し、サイクル寿命を測定した。各々のニッケル金属水素化
物電池につき、放電容量が 0 となった時点で充放電サイクルを終了した。充
放電サイクル終了時におけるサイクル数を各ニッケル金属水素化物電池のサ

イクル寿命とした。

各結果を表3に示す。

[0137] [表3]

		比較例 1	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
メッキ層		なし	あり	あり	あり	あり
錯体化		なし	なし	なし	なし	なし
有機化合物系分散剤		なし	なし	なし	なし	なし
加熱温度(°C)		なし	200	350	450	600
粉体抵抗($m\Omega \cdot m$)		2	2	1	1.3	1.2
電池特性	10C 放電効率 (%)	62	62	72	69	65
	サイクル寿命 (サイクル)	170	170	190	150	136

[0138] 表3に示すように、加熱工程における加熱温度がそれぞれ350°C、450°C、600°Cである参考例2～参考例4の負極材料の粉体抵抗は、加熱工程における加熱温度が200°Cである参考例1の負極材料の粉体抵抗に比べて、何れも低かった。この結果から、加熱工程において200°Cを超える温度で負極材料を加熱することで、負極材料の導電性を向上させ得ることが示唆される。また、加熱温度350°Cである参考例2の負極材料の粉体抵抗は参考例3及び参考例4の負極材料の粉体抵抗よりも低いことから、負極材料の加熱温度は350°C付近であるのが好ましいことが示唆される。

また参考例2のニッケル金属水素化物電池は、10C放電効率及びサイクル寿命についても比較例1、参考例3及び参考例4の電池よりも優れていた。このことから、好適な温度で加熱工程を行った負極材料により、ニッケル金属水素化物電池に優れた電池特性を付与できることが示唆される。

[0139] (評価7 X線回折)

CuK α 線を用いる粉末X線回折装置にて、実施例2の負極材料及び比較例1の負極材料のX線回折を測定した。実施例2の負極材料のX線回折チャートを図7に示し、比較例1の負極材料のX線回折チャートを図8に示す。

図7に示す実施例2の負極材料のX線回折チャートでは、図8に示す比較例1の負極材料のX線回折チャートに比べて、44.6°付近のピーク及び

51. 879° 付近のピークが強くなっている。44. 6° 付近のピークはNiの(111)結晶面に由来し、51. 879° 付近のピークはNiの(200)結晶面に由来すると考えられる。実施例2の負極材料のX線回折チャートにこれらの強いピークが観察されることから、実施例2の負極材料の表面には結晶性のNi金属が存在することが裏付けられる。

[0140] (実施例4)

加熱工程において400℃で負極材料を加熱したこと以外は、実施例3の製造方法と同じ方法で、実施例4の負極材料を得た。つまり実施例4の製造方法は、実施例3の製造方法と同様に、メッキ工程後における濾過の際に負極材料の凝集が生じなかったため、乾燥後の負極材料を大気中で解砕する工程を有さない。

[0141] (実施例1-A)

実施例1と同様の方法で実施例1-Aの負極材料を得た。実施例1-Aの製造方法は、実施例1の製造方法と同様に、メッキ工程後、乾燥後の負極材料を、乳鉢を用いて大気中で解砕する工程を有する。

[0142] (評価8 表面分析)

実施例4の負極材料及び実施例1-Aの負極材料につき、評価2 表面分析と同様に、XPSを用いて表面分析を行った。XPSにより測定された実施例4の負極材料および実施例1-Aの負極材料の表面分析結果を図9及び図10に示す。

[0143] 図9及び図10に示すように、実施例4の負極材料のXPSスペクトルにおいては実施例1-Aの負極材料のXPSスペクトルに比べて、856 eVのピーク強度に対する853 eVのピーク強度の比が大きい。既述したように856 eVのピークはニッケル水酸化物に由来し、853 eVのピークは金属ニッケルに由来すると考えられる。したがってこの結果から、実施例4の負極材料の表面においては、実施例1-Aの負極材料の表面に比べて、ニッケル水酸化物に対する金属ニッケルの割合が多いことが示唆される。実施例1-Aの製造方法ではメッキ後加熱工程前の負極材料を大気中で解砕した

ことで、負極材料が大気曝露されて負極材料表面の酸化が生じたと考えられる。これに対して、実施例 4 の製造方法では上記した大気中での解砕を行わなかったために、負極材料の大気曝露はなく、負極材料表面の酸化を抑制できたと考えられる。

[0144] (評価 9 導電性)

評価 1 及び評価 5 と同様に、実施例 4 及び実施例 1 - A の負極材料の粉体抵抗を測定した。結果を表 4 に示す。

[0145] [表4]

	実施例 1 - A	実施例 4
メッキ層	あり	あり
錯体化	あり	あり
有機化合物系分散剤	なし	あり
加熱温度(℃)	350	400
大気曝露	あり	なし
粉体抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.000545	0.00025

[0146] 表 4 に示すように、有機化合物系分散剤の存在下でメッキ工程を行い濾過後の大気曝露を行わずに得られた実施例 4 の負極材料は、有機化合物系分散剤のない状態でメッキ工程を行い濾過後に大気曝露して得られた実施例 1 - A の負極材料に比べて粉体抵抗が著しく低下し導電性に優れていた。これは、既述したように実施例 4 の負極材料の表面に金属ニッケルが多く存在することによるものと考えられる。

[0147] (実施例 5)

メッキ後の真空乾燥及び大気中での解砕を省いたこと、加熱工程における加熱温度が 300℃であったこと、及び加熱工程前に乾燥工程を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 5 の負極材料を得た。

具体的には、実施例 5 においては、メッキ工程において濾別及び洗浄した負極材料をそのまま加熱炉に入れ、加熱炉中にて負極材料を真空下、60℃で 5 時間予備加熱して水分等の揮発成分を蒸発させる乾燥工程を行った後に、実施例 1 と同様にアルゴン雰囲気下にて 300℃に昇温して加熱工程を行った。

実施例 5 では、実質的に、加熱炉中で真空乾燥を行ったともいえる。

[0148] (評価 10 表面分析)

実施例 5 の負極材料について上記の評価 2 と同様に、XPS を用いた表面分析を行った。評価 10 の結果を、評価 2 における実施例 1 の結果と並べて、図 11 に示す。

[0149] (評価 11 導電性)

実施例 5 の負極材料につき、上記の評価 1 と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を表 5 に示す。

[0150] [表5]

	実施例 1	実施例 5
メッキ層	あり	あり
錯体化	あり	あり
加熱工程	あり	あり
大気中での解砕	あり	なし
抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.000545	0.0005

[0151] 図 11 に示すように、ニッケル水酸化物に由来する 856 eV のピーク強度に対する金属ニッケルに由来する 853 eV のピーク強度の比は、実施例 5 の負極材料の XPS スペクトルにおいて、実施例 1 の負極材料の XPS スペクトルよりも遙かに大きかった。この結果から、実施例 5 の負極材料の表面においては、実施例 1 の負極材料の表面に比べて、ニッケル水酸化物に対する金属ニッケルの割合が更に高いことが示唆される。実施例 5 の製造方法ではメッキ後加熱工程前の負極材料の大気中での解砕を省いたことで、負極材料表面の酸化が抑制されたと考えられる。

また、表 5 に示すように、大気曝露を極力避けた実施例 5 の負極材料は、濾過後に大気曝露しつつ解砕を行った実施例 1 の負極材料に比べて、粉体抵抗が低下した。この結果から、メッキ後加熱工程前の負極材料の大気中での解砕を省き、負極材料の大気曝露を極力避けることで、表面に金属ニッケルが多く存在し導電性に優れる負極材料が得られるといえる。

[0152] (実施例 6)

加熱工程後に低酸素ガス曝露工程を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 6 の負極材料を得た。

具体的には、加熱工程後室温にまで自然冷却した加熱炉中に、アルゴンガスと酸素ガスとを99：1の質量比で混合した低酸素ガスを15分間流通させた。当該低酸素ガス曝露工程においては、加熱工程後の負極材料を低酸素ガスに曝露することで、負極材料を穏やかな条件で酸化した。なお、実施例6の負極材料の製造方法においては、実施例1と同様に、メッキ後加熱工程前の負極材料を、大気中で解砕した。

[0153] (評価12 表面分析)

実施例6の負極材料について上記の評価2と同様に、XPSを用いた表面分析を行った。評価12の結果を図12に示す。

[0154] (評価13 導電性)

実施例6の負極材料につき、上記の評価1と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を表6に示す。

[0155] [表6]

	実施例1	実施例5	実施例6
メッキ層	あり	あり	あり
錯体化	あり	あり	あり
加熱工程	あり	あり	あり
大気中での解砕	あり	なし	あり
低酸素ガス曝露工程	なし	なし	あり
抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.000545	0.0005	0.0004

[0156] 図12に示すように、ニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度に対する金属ニッケルに由来する853 eVのピーク強度の比は、実施例6の負極材料のXPSスペクトルにおいて、実施例1の負極材料のXPSスペクトルよりも遙かに大きかった。この結果から、実施例6の負極材料の表面においては、実施例1の負極材料の表面に比べて、ニッケル水酸化物に対する金属ニッケルの割合が更に多いことが示唆される。実施例6の製造方法ではメッキ後加熱工程前に負極材料を大気中で解砕したが、その後、低酸素ガス曝露工程を行ったことで、負極材料表面の酸化が抑制されたと考えられる。

また、表6に示すように、加熱工程後に低酸素ガス曝露工程を行った実施例6の負極材料は、濾過後に大気曝露しつつ解砕を行いかつ低酸素ガス曝露

工程を行わなかった実施例 1 の負極材料に比べて粉体抵抗が低下した。それだけでなく、実施例 6 の負極材料は、大気曝露を極力避けかつ低酸素ガス曝露工程を行わなかった実施例 5 の負極材料に比べても、粉体抵抗が低下した。

この結果から、加熱後に低酸素ガス曝露工程を行うことによって、負極材料の導電性をより向上させ得ることがわかる。

[0157] (実施例 7)

加熱工程における加熱温度以外は実施例 3 と同様の方法で、実施例 7-1 ～実施例 7-4 の負極材料を得た。

詳しくは、実施例 7-1、実施例 7-2、実施例 7-3 における当該加熱温度は、各々、300℃、250℃、200℃であった。なお実施例 7-4 においては加熱工程を行わなかった。

[0158] (評価 14 導電性)

実施例 7-1 ～実施例 7-4、及び実施例 3 の負極材料につき、上記の評価 1 と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を表 7 に示す。

[0159] [表 7]

	実施例 3	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3	実施例 7-4
メッキ層	あり	あり	あり	あり	あり
錯体化	あり	あり	あり	あり	あり
有機化合物系分散剤	あり	あり	あり	あり	あり
加熱温度	350	300	250	200	加熱なし
抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0005	0.000545	0.00063	0.000765	0.000765

[0160] 表 7 に示すように、加熱温度が 200℃であった実施例 7-3 の負極材料の粉体抵抗は、加熱工程を行わなかった実施例 7-4 の負極材料の粉体抵抗と同程度であり、加熱温度 250℃～350℃の範囲では、加熱温度が高くなるのに伴って粉体抵抗が低下した。この結果から、加熱工程を行う場合、加熱温度は 200℃を超える温度であるのが好ましく、250℃以上であるのがより好ましく、300℃以上であるのが更に好ましい、といえる。

[0161] (実施例 8)

メッキ工程において、水素吸蔵合金粒子 100 質量部に対するニッケルの

質量とコバルトの質量との和が1質量部になるように、水素吸蔵合金粒子及びメッキ溶液の量を調整したこと以外は、実施例3と同様の方法で、実施例8の負極材料を得た。

(実施例9)

水素吸蔵合金粒子100質量部に対するニッケルの質量とコバルトの質量との和を0.5質量部としたこと、及び、加熱工程における加熱温度を300℃としたこと以外は、実施例8と同様の方法で、実施例9の負極材料を得た。

[0162] (評価15 SEM観察)

SEMを用いて実施例8及び実施例9の負極材料の断面を観察した。SEM像を基に、実施例8及び実施例9の負極材料におけるメッキの厚さを測定した。結果を表8に示す。

(評価16 電池特性)

実施例8及び実施例9の負極材料を用い、実施例1のニッケル金属水素化物電池と同様に、実施例8、実施例9のニッケル金属水素化物電池を得た。当該実施例8、実施例9のニッケル金属水素化物電池及び比較例1のニッケル金属水素化物電池について、上記の評価4と同様に、電池特性を評価した。結果を表8に示す。

[0163] (評価17 DC-IR)

比較例1、実施例8及び実施例9のニッケル金属水素化物電池を用いて、以下の方法で内部直流抵抗(DC-IR)を測定した。

比較例1、実施例8及び実施例9のニッケル金属水素化物電池について、25℃で、0.33Cレートで1Vまで放電した後、0.33CレートでSOC61%まで充電し、更に、0.1CでSOC60%まで放電した。その後、更に1Cレートで10秒間放電し、この1Cレートによる10秒間の放電の際の電圧の変化量を測定した。

[0164] オームの法則により、電圧変化量を電流値で除して、抵抗値(DC-IR)を算出した。同様の方法で0.1秒間の放電の際の各電池の電圧の変化量

も測定し、25℃、SOC60%、0.1秒間でのDC-IRとした。そして、実施例8及び実施例9のニッケル金属水素化物電池における各DC-IRにつき、比較例1のニッケル金属水素化物電池における当該DC-IRを100%としたときの百分率を算出した。

結果を表8に示す。

[0165] [表8]

		比較例1	実施例8	実施例9
メッキ層		なし	あり	あり
錯体化		なし	あり	あり
有機化合物系分散剤		なし	あり	あり
加熱温度		加熱工程なし	350	300
(Ni+Co) /水素吸蔵合金粒子(質量%)		0	1	0.5
メッキ層厚さ(nm)		—	400	250
DC-IR(%)	0.1秒	100	79	56
	10秒	100	86	71
出力値(%)	25℃	100	145	155
	0℃	100	155	196

[0166] 表8に示すように、メッキ層を有する実施例8及び実施例9の負極材料は、メッキ層を有さない比較例1の負極材料に比べて、ニッケル金属水素化物電池の内部抵抗低減及び出力向上に大きく寄与する。

また、実施例8及び実施例9を比較すると、メッキ層の厚さを薄くすることで、ニッケル金属水素化物電池の内部抵抗をより低減でき、かつ、ニッケル金属水素化物電池の出力をより向上できると推測される。

[0167] メッキ層の厚さは、メッキ工程の反応系における成膜レートの影響を受けると考えられる。当該成膜レートは、例えば、メッキ工程の反応系におけるメッキ溶液の濃度、具体的には、当該反応系におけるニッケルの質量とコバルトの質量との和を水素吸蔵合金粒子の質量で除した値によって、調整し得ると考えられる。実施例9のように、反応系におけるメッキ溶液の濃度を低く設定することで、メッキ層の厚さを薄くできる。

[0168] (実施例10)

メッキ溶液調製工程において、メッキ金属塩として硫酸ニッケルのみを用いたこと、及び加熱工程における加熱温度が300℃であったこと以外は、

実施例 3 と同様の方法で、実施例 10 の負極材料を得た。

具体的には、実施例 10 の負極材料の製造方法では、メッキ溶液調製工程において、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 3.0 g、マロン酸を 1.5 g ずつ計り取り、75 g の蒸留水を加えた。これを 90℃ に加熱して溶液とし、更にこの溶液を 80℃ に保ちつつ pH 4～5 となるように NaOH を添加して、メッキ溶液を得た。

[0169] (実施例 11)

メッキ溶液調製工程において、メッキ金属塩として硫酸ニッケル 6 水和物と炭酸二水酸化二銅 (II) とを、ニッケルと銅のモル比が 95 : 5 となるように用いたこと以外は、実施例 10 と同様の方法で、実施例 11 の負極材料を得た。

[0170] (実施例 12)

メッキ溶液調製工程において、メッキ金属塩として硫酸ニッケル 6 水和物と炭酸二水酸化二銅 (II) とを、ニッケルと銅のモル比が 3 : 1 となるように用いたこと以外は、実施例 10 と同様の方法で、実施例 12 の負極材料を得た。

[0171] (比較例 1-A)

比較例 1 と同様の方法で比較例 1-A の負極材料を得た。

[0172] (評価 18 表面分析)

実施例 11、実施例 12 及び比較例 1-A の負極材料について、上記の評価 2 と同様に、XPS を用いた表面分析を行った。評価 18 の結果を図 13～図 15 に示す。なお、図 13 は比較例 1-A の負極材料の表面分析結果であり、図 14 及び図 15 は実施例 11 の負極材料の表面分析結果である。図 13 及び図 14 に示される XPS スペクトルは、主としてニッケルに由来するピークを示し、図 15 に示される XPS スペクトルは、主として銅に由来するピークを示す。

[0173] 図 13 に示すように、比較例 1-A の負極材料つまりメッキ前の負極材料の XPS スペクトルにおいては、ニッケル水酸化物に由来する 856 eV の

ピーク強度が金属ニッケルに由来する 853 eV のピーク強度よりも大きかった。図 14 に示すように、実施例 11 の負極材料の XPS スペクトルにおいては、金属ニッケルに由来する 853 eV のピーク強度は、ニッケル水酸化物に由来する 856 eV のピーク強度よりも遙かに大きかった。詳細は後述するが、実施例 12 の負極材料の XPS スペクトルは、実施例 11 の負極材料の XPS スペクトルとほぼ同一であった。

この結果から、メッキ溶液用の金属として銅を用いた実施例 11 及び実施例 12 の負極材料の製造方法においても、表面に多くの金属ニッケルが存在する負極材料を製造し得ることがわかる。

[0174] また、図 15 に示すように、実施例 11 の負極材料の表面において、金属銅に由来する 953 eV のピーク強度及び 933 eV のピーク強度は、銅酸化物に由来する 940～945 付近のピーク強度に比べて著しく大きかった。実施例 12 の負極材料の XPS スペクトルについても同様であった。

この結果から、実施例 11 及び実施例 12 の負極材料の表面において、銅酸化物に対する金属銅の割合が多いと推定できる。

[0175] (評価 19 導電性)

実施例 11、実施例 12 及び比較例 1-A の負極材料について、上記の評価 1 と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を表 9 に示す。

[0176] [表9]

	比較例 1-A	実施例 11	実施例 12
メッキ層	なし	あり	あり
メッキ金属(モル比)	なし	Ni:Cu=95:5	Ni:Cu=3:1
錯体化	なし	あり	あり
有機化合物系分散剤	なし	あり	あり
加熱温度	加熱工程なし	300	300
抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.00125	0.0009	0.0009

[0177] 表 9 に示すように、メッキ金属としてニッケルと銅とを用いた実施例 11 の負極材料及び実施例 12 の負極材料の粉体抵抗は、比較例 1-A の負極材料の粉体抵抗よりも低かった。この結果から、メッキ溶液用の金属としてコバルトに代えて銅を用いる場合にも、粉体抵抗が低く導電性に優れる負極材料が得られることがわかる。

[0178] (評価20 電池特性)

実施例10～実施例12の負極材料を用い、実施例1のニッケル金属水素化物電池と同様に、実施例10～実施例12のニッケル金属水素化物電池を得た。

この実施例10～実施例12のニッケル金属水素化物電池について、25℃、0.1CでSOC100%まで充電を行った。このときの電圧と充電時間との関係を図16及び図17に示す。なお、図16は実施例10及び実施例11のニッケル金属水素化物電池の充電カーブを比較した図であり、図17は実施例11及び実施例12のニッケル金属水素化物電池の充電カーブを比較した図である。

[0179] 図16及び図17に示すように、実施例10～実施例12のニッケル金属水素化物電池のSOC100%のときの電圧は1.45～1.5V程度であり、これらのニッケル金属水素化物電池は低い電圧で満充電されたといえる。この結果は、実施例10～実施例12のニッケル金属水素化物電池の充電抵抗が低いことを示唆する。

[0180] また、図16に示すように、実施例11のニッケル金属水素化物電池は、実施例10のニッケル金属水素化物電池に比べて、より低電圧で満充電された。このため、メッキ層にニッケル及び銅を含む場合には、メッキ層にニッケルのみを含む場合に比べてより充電抵抗が低下するといえる。つまり、メッキ金属としてニッケルと銅とを併用することで、メッキ層の導電性がより向上すると考えられる。

[0181] 更に、図17に示すように、実施例12のニッケル金属水素化物電池は、実施例11のニッケル金属水素化物電池に比べて、より低電圧で満充電された。このため、メッキ金属としてニッケル及び銅を含むメッキ層を形成する場合、メッキ層の導電性を考慮すると、メッキ溶液におけるニッケルと銅とのモル比は95:5よりも3:1であるのが好ましいといえる。更には、当該結果を基にした、メッキ溶液におけるニッケルと銅とのモル比の好ましい範囲として、99:1～30:70、95:5～50:50、90:10～

65 : 35、80 : 20 ~ 70 : 30の範囲を挙げ得る。

[0182] なお銅は、ニッケル金属水素化物電池において強アルカリ性の電解液に溶出し難い。このため、メッキ金属としてニッケルと銅とを併用することで、メッキ層の耐久性を向上させ得る利点もある。

[0183] (実施例13)

加熱工程における加熱温度を250℃としたこと以外は、実施例12と同様の方法で、実施例13の負極材料を得た。

(実施例14)

加熱工程における加熱温度を350℃としたこと以外は、実施例12と同様の方法で、実施例14の負極材料を得た。

[0184] (評価21 表面分析)

実施例12及び実施例14の負極材料について、上記の評価2と同様に、XPSを用いた表面分析を行った。評価21の結果を図18~図21に示す。なお、図18及び図19は実施例12の負極材料の表面分析結果であり、図20及び図21は実施例14の負極材料の表面分析結果である。図18及び図20に示されるXPSスペクトルは、主としてニッケルに由来するピークを示し、図19及び図21に示されるXPSスペクトルは、主として銅に由来するピークを示す。

[0185] 図18及び図20に示すように、加熱工程における加熱温度が300℃であった実施例12の負極材料についても、当該加熱温度が350℃であった実施例14の負極材料についても、金属ニッケルに由来する853 eV付近のピーク強度は、ニッケル水酸化物に由来する856 eV付近のピーク強度よりも遙かに大きかった。この結果から、本発明の製造方法においてメッキ金属としてコバルトに代えて銅を用いる場合にも、種々の温度で表面に多くの金属ニッケルが存在する負極材料を製造し得ることがわかる。

[0186] なお、図19及び図21に示すように、実施例12の負極材料及び実施例14の負極材料の表面においても、金属銅に由来する953 eV付近のピーク強度及び933 eV付近のピーク強度は、銅酸化物に由来する940~9

4 5 付近のピーク強度に比べて著しく大きかった。この結果から、本発明の製造方法によると、加熱工程の温度条件を変更しても、メッキ金属として銅を用いる場合には、負極材料の表面における銅酸化物に対する金属銅の割合が多い負極材料を製造し得ることがわかる。

[0187] (評価 2 2 表面観察)

実施例 1 2 及び実施例 1 4 の負極材料について、表面を SEM で観察した。実施例 1 2 の負極材料の表面の SEM 像を図 2 2 に示し、実施例 1 4 の負極材料の表面の SEM 像を図 2 3 に示す。

図 2 2 及び図 2 3 に示すように、実施例 1 2 及び実施例 1 4 の負極材料の表面には、図 3 及び図 4 で観察されたものと同様の粒子の集合体が観察された。この結果から、本発明の製造方法においてメッキ金属として銅を用いる場合にも、メッキ金属としてコバルトを用いる場合と同様に、負極材料の表面には粒子の集合体で構成されているメッキ層が形成されることがわかる。

また、図 2 3 に示される実施例 1 4 の負極材料の表面には、図 2 2 に示される実施例 1 2 の負極材料の表面に比べて、粒径の大きな粒子がみられた。実施例 1 2 の製造方法と実施例 1 4 の製造方法との違いは加熱工程における加熱温度であるため、当該加熱温度を 3 5 0 °C とすることで、当該加熱温度を 3 0 0 °C とする場合に比べてメッキ層を構成する粒子が粒成長すると考えられる。更に、加熱温度を 3 5 0 °C とすることでメッキ層の結晶性が向上すると推測される。

[0188] (評価 2 3 電池特性)

実施例 1 0、実施例 1 2 ~ 実施例 1 4 の負極材料を用い、実施例 1 のニッケル金属水素化物電池と同様に、実施例 1 0、実施例 1 2 ~ 実施例 1 4 のニッケル金属水素化物電池を得た。

この実施例 1 0、実施例 1 2 ~ 実施例 1 4 のニッケル金属水素化物電池について、2 5 °C、0. 1 C で SOC 1 0 0 % まで充電を行い、その後、0. 2 C で 1 V まで放電した。このときの電圧と充電時間又は放電時間との関係を図 2 4 に示す。

[0189] 図24に示すように、何れのニッケル金属水素化物電池も良好に充放電したが、特に、加熱温度が350℃であった実施例14のニッケル金属水素化物電池は最も低い電位で満充電されかつ最も高い電位で放電したため、実施例14の負極材料はニッケル金属水素化物電池用の負極材料として優れた性能を示すといえる。そしてこの結果から、メッキ金属としてニッケル及び銅を用いる本発明の製造方法において、加熱工程における加熱温度を350℃とするのが好ましいことがわかる。

[0190] (評価24 導電性)

実施例13及び実施例14の負極材料について、上記の評価1と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を表10に示す。なお、表10には、評価19による実施例12の負極材料の粉体抵抗を併記した。

[0191] [表10]

	実施例13	実施例12	実施例14
メッキ層	あり	あり	あり
メッキ金属(モル比)	Ni:Cu=3:1	Ni:Cu=3:1	Ni:Cu=3:1
錯体化	あり	あり	あり
有機化合物系分散剤	あり	あり	あり
加熱温度	250	300	350
抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.00095	0.0009	0.00085

[0192] 表10に示すように、粉体抵抗は、実施例13、実施例12、実施例14の順に低く、実施例12～実施例14の負極材料の製造方法においては、加熱工程における加熱温度が高い方が導電性に優れる負極材料を製造し得ることがわかる。

評価22の結果も考慮すると、加熱温度が350℃である場合には、加熱温度が300℃である場合に比べて、メッキ層を構成する粒子が粒成長して、又は、当該粒子の結晶性が高まって、その結果メッキ層に優れた導電性が付与されたと推測される。

[0193] (評価25 DC-I R)

実施例10、実施例14及び実施例13のニッケル金属水素化物電池につき、25℃及び0℃の二通りの条件で、評価17と同様に、SOC60%、10秒間のDC-I Rを測定した。結果を表11に示す。

[0194] [表11]

	実施例 1 0	実施例 1 3	実施例 1 4
メッキ層	あり	あり	あり
メッキ金属(モル比)	Ni のみ	Ni:Cu=3:1	Ni:Cu=3:1
錯体化	あり	あり	あり
有機化合物系分散剤	あり	あり	あり
加熱温度	300	250	350
25℃、SOC60%、10 秒間の放電抵抗(Ω)	0.32	0.35	0.26
0℃、SOC60%、10 秒間の放電抵抗(Ω)	0.75	0.80	0.68

[0195] 表 1 1 に示すように、実施例 1 4 のニッケル金属水素化物電池は、実施例 1 0 のニッケル金属水素化物電池及び実施例 1 3 のニッケル金属水素化物電池に比べて、放電抵抗が低下した。この結果から、負極材料用のメッキ金属としてニッケルのみでなくニッケルと銅とを併用したこと、及び、加熱工程における加熱温度が 2 5 0℃よりも高い 3 5 0℃であったことが、ニッケル金属水素化物電池の直流抵抗低減に有利に働くと推測される。

[0196] (実施例 1 5)

メッキ工程において、メッキ金属塩として硫酸ニッケル 6 水和物と硝酸ルテニウム (I I I) 硝酸溶液とを、ニッケルとルテニウムのモル比が 7 0 : 3 0 となるように用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様の方法で、実施例 1 5 の負極材料を得た。

[0197] (実施例 1 6)

メッキ工程において、メッキ金属塩として硫酸ニッケル 6 水和物と硝酸ルテニウム (I I I) 硝酸溶液とを、ニッケルとルテニウムのモル比が 9 7 . 5 : 2 . 5 となるように用いたこと以外は、実施例 1 5 と同様の方法で、実施例 1 6 の負極材料を得た。

[0198] (評価 2 6 電池特性)

実施例 1 5 及び実施例 1 6 の負極材料を用い、実施例 1 のニッケル金属水素化物電池と同様に、実施例 1 5 及び実施例 1 6 のニッケル金属水素化物電池を得た。

実施例 1 5 及び実施例 1 6 のニッケル金属水素化物電池について、2 5℃

、0.1CでSOC100%まで充電を行い、その後、0.2Cで1Vまで放電した。このときの電圧と充電時間又は放電時間との関係を、評価23における実施例10の結果と併せて、図25に示す。

[0199] 図25に示すように、実施例15のニッケル金属水素化物電池及び実施例16のニッケル金属水素化物電池は、実施例10のニッケル金属水素化物電池に比べて、低い電位で満充電され、かつ、高い電位で放電した。このため、メッキ金属としてニッケルのみを含む実施例10の負極材料に比べて、メッキ金属としてニッケル及びルテニウムを含む実施例15の負極材料及び実施例16の負極材料は、ニッケル金属水素化物電池用の負極材料として優れた性能を示すといえる。

[0200] また、ニッケルとルテニウムのモル比が97.5 : 2.5である負極材料を用いた実施例16のニッケル金属水素化物電池に比べて、ニッケルとルテニウムのモル比が70 : 30である負極材料を用いた実施例15のニッケル金属水素化物電池は、より低い電位で満充電され、かつ、より高い電位で放電した。このため、メッキ金属にルテニウムを含む場合、ルテニウムの含有割合が高い方が、ニッケル金属水素化物電池用の負極材料として優れた性能を示すといえる。評価26の結果を考慮すると、メッキ溶液におけるニッケルとルテニウムのモル比は、99 : 1 ~ 50 : 50の範囲であるのが好ましく、98 : 2 ~ 60 : 40の範囲であるのがより好ましく、97 : 3 ~ 65 : 35の範囲であるのがより好ましいといえる。

[0201] (実施例17)

加熱工程における加熱温度が350℃であったこと以外は、実施例15と同様の方法で、実施例17の負極材料を得た。

[0202] (実施例18)

加熱工程における加熱温度が400℃であったこと以外は、実施例17と同様の方法で、実施例18の負極材料を得た。

[0203] (評価27 DC-IR)

実施例17、実施例18及び実施例14の負極材料を用い、実施例1のニ

ッケル金属水素化物電池と同様に、実施例 17、実施例 18 及び実施例 14 のニッケル金属水素化物電池を得た。

この実施例 17、実施例 18 及び実施例 14 のニッケル金属水素化物電池、並びに実施例 10 のニッケル金属水素化物電池につき、評価 17 と同様に、0.1 秒間、1 秒間、5 秒間、及び 10 秒間の四通りの条件で、25℃、SOC60%のDC-IRを測定した。結果を表 12 に示す。

[0204] [表12]

		実施例 10	実施例 14	実施例 17	実施例 18
メッキ層		あり	あり	あり	あり
メッキ金属(モル比)		Ni のみ	Ni:Cu=3:1	Ni:Ru=7:3	Ni:Ru=7:3
錯体化		あり	あり	あり	あり
有機化合物系分散剤		あり	あり	あり	あり
加熱温度		300	350	350	400
放電抵抗 (Ω)	25℃、SOC60%、 0.1 秒間	0.11	0.12	0.098	0.093
	25℃、SOC60%、 1 秒間	0.17	0.16	0.148	0.145
	25℃、SOC60%、 5 秒間	0.25	0.22	0.200	0.205
	25℃、SOC60%、 10 秒間	0.32	0.26	0.245	0.248

[0205] 表 12 に示すように、メッキ金属としてニッケル及びルテニウムを用いた実施例 17 及び実施例 18 のニッケル金属水素化物電池は、メッキ金属としてニッケルだけを用いた実施例 10 のニッケル金属水素化物電池のみならず、メッキ金属としてニッケル及び銅を用いた実施例 14 のニッケル金属水素化物電池と比べても、直流抵抗が低減した。このため、メッキ金属としてニッケルとルテニウムとを併用することが、直流抵抗の低減に有利に働くと推測される。

[0206] なおルテニウムは、銅と同様に、ニッケル金属水素化物電池において強アルカリ性の電解液に溶出し難い。このため、メッキ金属としてニッケルと銅とを併用する場合と同様に、メッキ金属としてニッケルとルテニウムとを併用することで、メッキ層の耐久性を向上させることが可能である。

[0207] (評価 28 表面分析)

実施例 17 及び実施例 18 の負極材料について、上記の評価 2 と同様に、

XPSを用いた表面分析を行った。評価28の結果を図26～図29に示す。なお、図26及び図27は実施例17の負極材料の表面分析結果であり、図28及び図29は実施例18の負極材料の表面分析結果である。図26及び図28に示されるXPSスペクトルは、主としてニッケルに由来するピークを示し、図27及び図29に示されるXPSスペクトルは、主としてルテニウムに由来するピークを示す。

[0208] 図26及び図28に示すように、実施例17の負極材料のXPSスペクトル及び実施例18の負極材料のXPSスペクトルにおいては、金属ニッケルに由来する853 eVのピーク強度は、ニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度よりも遙かに大きかった。

この結果から、メッキ溶液用の金属としてニッケルとルテニウムとを併用した実施例17及び実施例18の負極材料の製造方法においても、表面に多くの金属ニッケルが存在する負極材料を製造し得ることがわかる。

[0209] また、図27及び図29に示すように、実施例17の負極材料のXPSスペクトル及び実施例18の負極材料のXPSスペクトルにおいて、金属ルテニウムに由来する280.1 eVのピーク強度は、ルテニウム酸化物に由来する280.8 eVのピーク強度よりも遙かに大きかった。

この結果から、実施例17及び実施例18の負極材料の表面において、ルテニウム酸化物に対する金属ルテニウムの割合が多いと推定できる。

[0210] (評価29 導電性)

実施例17及び実施例18の負極材料について、上記の評価1と同様に、粉体抵抗を測定した。結果を比較例1-Aの負極材料の粉体抵抗と併せて表13に示す。

[0211] [表13]

	比較例1-A	実施例17	実施例18
メッキ層	なし	あり	あり
メッキ金属(モル比)	なし	Ni:Ru=70:30	Ni:Ru=70:30
錯体化	なし	あり	あり
有機化合物系分散剤	なし	あり	あり
加熱温度	加熱工程なし	350	400
抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.00125	0.00082	0.00083

[0212] 表 1 3 に示すように、メッキ金属としてニッケルとルテニウムとを併用した実施例 1 7 の負極材料及び実施例 1 8 の負極材料の粉体抵抗は、メッキ金属としてニッケルのみを用いた比較例 1 - A の負極材料の粉体抵抗よりも低かった。この結果から、メッキ溶液用の金属としてコバルトや銅に代えてルテニウムを用いる場合にも、粉体抵抗が低く導電性に優れる負極材料が得られることがわかる。

[0213] (評価 3 0 電池特性)

実施例 1 7 及び実施例 1 8 のニッケル金属水素化物電池について、25℃、0.1C で SOC 100% まで充電を行った。このときの電圧と充電時間又は放電時間との関係を、評価 2 3 における実施例 1 0 の結果と併せて、図 3 0 に示す。

[0214] 図 3 0 に示すように、実施例 1 7 のニッケル金属水素化物電池及び実施例 1 8 のニッケル金属水素化物電池は、実施例 1 0 のニッケル金属水素化物電池に比べて、低い電位で満充電された。このため、メッキ金属としてニッケルのみを含む実施例 1 0 の負極材料に比べて、メッキ金属としてニッケル及びルテニウムを含む実施例 1 7 の負極材料及び実施例 1 8 の負極材料は、ニッケル金属水素化物電池用の負極材料として優れた性能を示すといえる。

[0215] また、加熱温度 400℃ の負極材料を用いた実施例 1 8 のニッケル金属水素化物電池は、また、加熱温度 350℃ の負極材料を用いた実施例 1 7 のニッケル金属水素化物電池に比べて、更に低い電位で満充電された。このため、本発明の負極材料の製造方法においてメッキ金属としてニッケルとルテニウムとを併用する場合、より低い電位での充電を実現するためには、加熱温度は高い方が好ましいと考えられる。評価 3 0 の結果を考慮すると、メッキ金属としてニッケルとルテニウムとを併用する場合、加熱工程における加熱温度の好ましい範囲として、250℃以上500℃以下、300℃以上500℃以下、350℃以上500℃以下、350℃を超え480℃以下、360℃以上450℃以下の範囲を挙げることができる。

[0216] (実施例 1 9)

実施例 19 の負極材料は、 A_2B_7 型水素吸蔵合金粒子と、ニッケル及びインジウムを含み当該水素吸蔵合金粒子上に形成されたメッキ層と、を有する。

実施例 19 の負極材料の製造方法は、金属塩として硫酸インジウムを用いたこと、水素吸蔵合金粒子の平均粒子径が $25\ \mu\text{m}$ であること、加熱温度が 400°C であること、及び、ニッケルとインジウムとのモル比が $0.5 : 0.25$ となるようにニッケル塩と金属塩とを配合したこと以外は、実施例 1 の負極材料の製造方法と同様である。

[0217] 実施例 19 の負極材料の製造方法のメッキ溶液調製工程においては、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $1.5\ \text{g}$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を $1.5\ \text{g}$ 、ジカルボン酸を $1.5\ \text{g}$ ずつ計り取り、 $75\ \text{g}$ の蒸留水を加えた。これを 90°C に加熱して溶液とし、更にこの溶液を 80°C に保ちつつ $\text{pH} 4 \sim 5$ となるように NaOH を添加して、メッキ溶液を得た。

また、実施例 19 の負極材料の製造方法の加熱工程においては、メッキ工程後、真空乾燥を経た負極材料をアルゴン雰囲気下にて室温から 400°C に昇温して焼成した。そして、焼成後の負極材料を実施例 19 の負極材料とした。

[0218] (実施例 20)

加熱工程において負極材料を室温から 350°C に昇温して焼成したこと以外、実施例 19 と同じ方法で実施例 20 の負極材料を得た。

(比較例 1 - B)

比較例 1 及び比較例 1 - A と同様の方法で比較例 1 - B の負極材料を得た。

[0219] (評価 3 1 導電性)

実施例 19、実施例 20、及び比較例 1 - B の負極材料につき、評価 1 導電性と同様に粉体抵抗を測定した。導電性評価の結果を表 14 に示す。

[0220]

[表14]

	実施例 19	実施例 20	比較例 1-B
メッキ層	あり	あり	なし
金属塩	硫酸インジウム	硫酸インジウム	なし
錯体化	あり	あり	なし
加熱温度 (°C)	400	350	なし
抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0005	0.001	0.0014

[0221] 表 14 に示すように、実施例 19 の負極材料及び実施例 20 の負極材料の粉体抵抗は、比較例 1-B の負極材料の粉体抵抗に比べて低い。実施例 19 の負極材料及び実施例 20 の負極材料はメッキ層を有するものであるため、この結果はメッキ層の有無に起因すると考えられる。また、実施例 19 及び実施例 20 においては硫酸ニッケル及び硫酸インジウムを含むメッキ溶液を用いているため、実施例 19 の負極材料及び実施例 20 の負極材料のメッキ層はニッケル及びインジウムを含むと考えられる。したがって、表 14 に示す導電性評価の結果から、ニッケル及びコバルトを含むメッキ層にかえてニッケル及びインジウムを含むメッキ層を設ける場合にも、負極材料に優れた導電性を付与できる、とすることができる。

[0222] また、実施例 19 の負極材料及び実施例 20 の負極材料の粉体抵抗を比較すると、加熱工程における加熱温度が 400°C であった実施例 19 の負極材料は、加熱工程における加熱温度が 350°C であった実施例 20 の負極材料に比べて粉体抵抗が著しく低減している。

この結果から、ニッケル及びインジウムを含むメッキ層を設ける場合には、350°C を超える温度で負極材料を加熱することが導電性向上に大きく寄与すると言える。

[0223] (評価 3-2 SEM 観察)

実施例 19 の負極材料及び実施例 20 の負極材料につき、評価 3-2 SEM 観察と同様に表面を観察した。実施例 19 の負極材料の SEM 像を図 31 に示し、実施例 20 の負極材料の SEM 像を図 32 に示す。

[0224] 図 31 に示すように実施例 19 の負極材料の表面は網目形状をなし、図 32 に示すように実施例 20 の負極材料の表面は粒子の集合体で構成された微

細な凹凸状をなしていた。この結果から、ニッケル及びインジウムを含むメッキ層は実際に400℃で溶融すること、350℃以下では溶融しないこと、溶融したメッキ層は網目形状をなすことが示唆される。

[0225] また、上記した評価31 導電性の結果を鑑みると、表面が網目形状である実施例19の負極材料は、表面が微細な凹凸形状をなし網目形状でない実施例20の負極材料に比べて、導電性に優れると言える。

[0226] (評価33 表面分析)

実施例20の負極材料及び比較例1-Bの負極材料につき、評価2 表面分析と同様に、表面分析を行った。XPSにより測定された実施例20の負極材料及び比較例1-Bの負極材料の表面分析結果を図33及び図34に示す。

[0227] 図33及び図34に示すように、実施例20の負極材料のXPSスペクトル及び比較例1-Bの負極材料のXPSスペクトルでは、ニッケル水酸化物に由来する856 eVの結合エネルギー領域、及び金属ニッケルに由来する853 eVの結合エネルギー領域の双方にピークが観察された。また、図34に示す比較例1-Bの負極材料のXPSスペクトルでは、金属ニッケルに由来する853 eVのピーク強度に比べてニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度が遙かに大きい。これに対して、図33に示す実施例20の負極材料のXPSスペクトルでは、ニッケル水酸化物に由来する856 eVのピーク強度に比べて金属ニッケルに由来する853 eVのピーク強度が大きい。この結果から、比較例1-Bの負極材料の表面には多くのニッケル水酸化物が存在するのに対して、実施例20の負極材料の表面には多くの金属ニッケルが存在すると考えられる。

[0228] また、図34の結果から、メッキ層を持たない比較例1-Bの負極材料の表面にもニッケルが存在すること、当該ニッケルは水素吸蔵合金に含まれるものと考えられること、及び当該ニッケルの多くは水酸化物となっていることがわかる。そして、この結果は更に、実施例20の負極材料の表面に確認される金属ニッケルは、水素吸蔵合金にもともと含まれていたものではなく

、メッキ層に由来することを示唆する。

[0229] また、図33に示す実施例20の負極材料のXPSスペクトルでは、870 eVのピークが確認されるのに対し、図34に示す比較例1-Bの負極材料のXPSスペクトルでは、当該870 eVのピークは確認されない。870 eVのピークは、金属ニッケル及びニッケルインジウム化合物（具体的には InNi 又は InNi_3 ）に由来すると考えられる。したがってこの結果は、メッキ層がNi及びInを含むことを意味する。更にこの結果から、メッキ層はニッケルインジウム合金を含み、当該ニッケルインジウム合金が網目形状の主体となっていることが示唆される。

請求の範囲

- [請求項1] ニッケル塩、ヘテロ元素含有有機化合物及び水系溶媒を含有するメッキ溶液を得るメッキ溶液調製工程と、
- 水系溶媒及び水素吸蔵合金粒子を含有する水素吸蔵合金粒子分散液と、前記メッキ溶液と、還元剤と、を混合して、前記水素吸蔵合金粒子上にニッケルを含むメッキ層が形成された負極材料を得るメッキ工程と、を有する、負極材料の製造方法。
- [請求項2] 前記メッキ溶液調製工程における前記メッキ溶液は、更に、金属塩を含有し、
- 前記メッキ層は、ニッケル及び金属を含む、請求項1に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項3] 前記メッキ工程で得られた負極材料を250℃以上450℃以下の温度で加熱する加熱工程を有する、請求項1又は2に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項4] 前記加熱工程後に、前記負極材料を低酸素ガスに曝す低酸素ガス曝露工程を有する、請求項3に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項5] 前記メッキ工程において、更に有機化合物系分散剤を加える、請求項1～請求項4の何れか一項に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項6] 前記有機化合物系分散剤は、水溶性ポリマー又は水溶性モノマーである、請求項5に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項7] 前記水素吸蔵合金粒子は、 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型、 AB_3 型から選ばれる水素吸蔵合金を含む、請求項1～請求項6の何れか一項に記載の負極材料の製造方法。
- [請求項8] 水素吸蔵合金粒子と、前記水素吸蔵合金粒子上に形成されたメッキ層と、を有し、
- 前記メッキ層はニッケルを含み、
- 表面のXPSスペクトルにおいて、金属ニッケルに由来するピーク強度がニッケル水酸化物に由来するピーク強度よりも大きい、ニッケ

ル金属水素化物電池用負極材料。

[請求項9] 前記水素吸蔵合金粒子と前記メッキ層とを有する前記ニッケル金属水素化物電池用負極材料のBET比表面積を、前記水素吸蔵合金粒子のBET比表面積で除した値は、3以上である、請求項8に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料。

[請求項10] 前記水素吸蔵合金粒子と前記メッキ層とを有する前記ニッケル金属水素化物電池用負極材料の表面における、希土類金属の質量Aと遷移金属の質量Bとの割合 B/A は、

前記水素吸蔵合金粒子の表面における、前記割合 B/A の20倍以上である、請求項8又は請求項9に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料。

[請求項11] 前記メッキ層は、ニッケルインジウム合金、ニッケルビスマス合金、ニッケルスズ合金、ニッケルカドミウム合金から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項8～請求項10に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料。

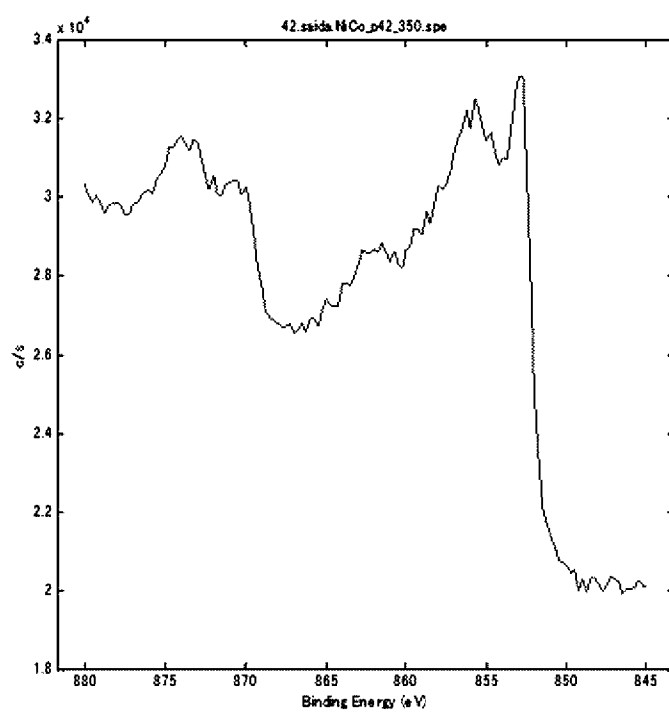
[請求項12] 表面が網目形状をなす、請求項8～請求項11に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料。

[請求項13] 前記水素吸蔵合金粒子は、 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型、 AB_3 型から選ばれる水素吸蔵合金を含む、請求項8～請求項12に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料。

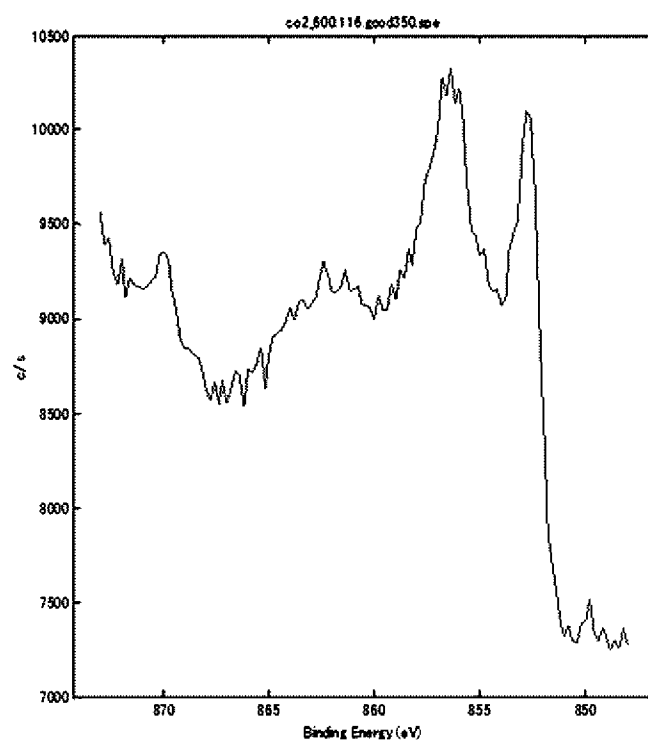
[請求項14] 請求項8～請求項13の何れか一項に記載のニッケル金属水素化物電池用負極材料を有するニッケル金属水素化物電池用負極。

[請求項15] 請求項14に記載のニッケル金属水素化物電池用負極を有するニッケル金属水素化物電池。

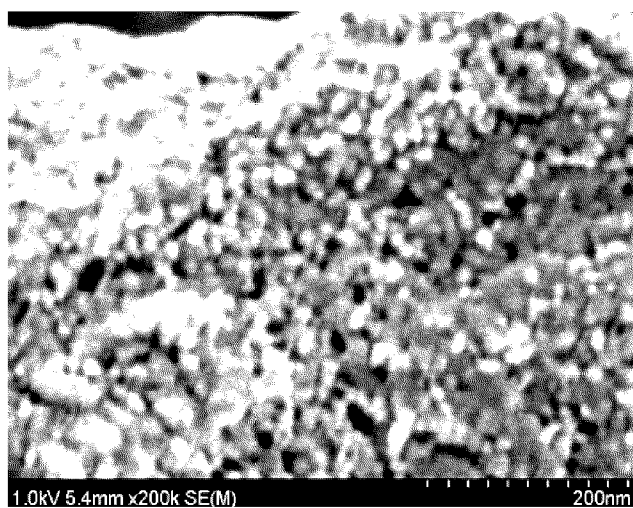
[図1]



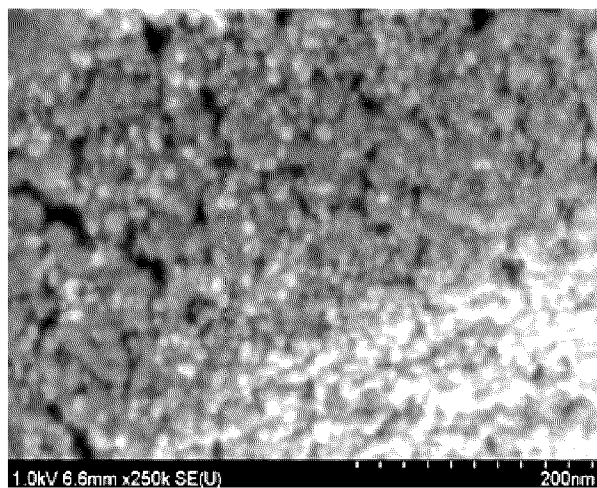
[図2]



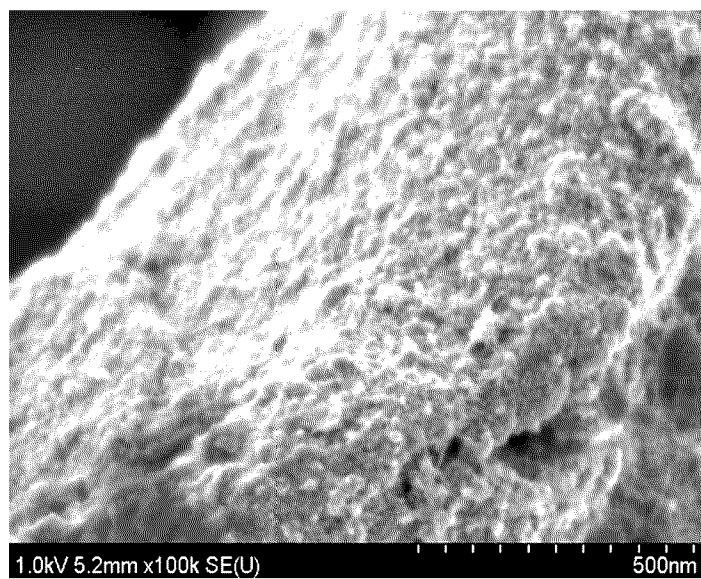
[図3]



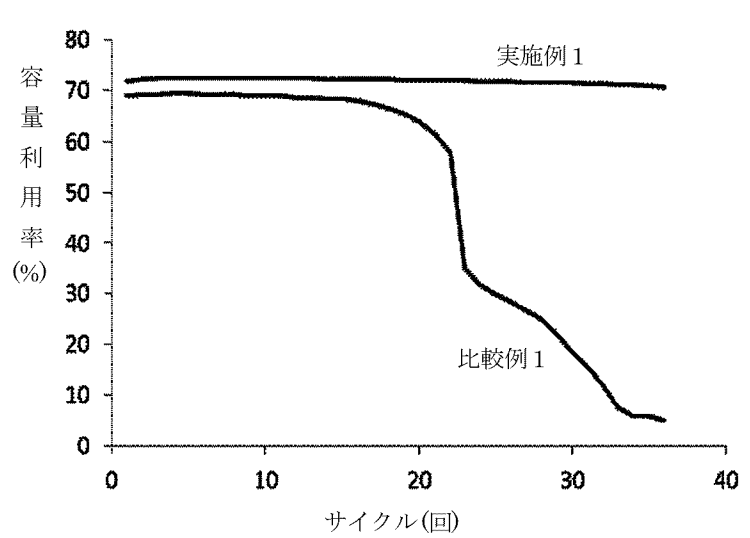
[図4]



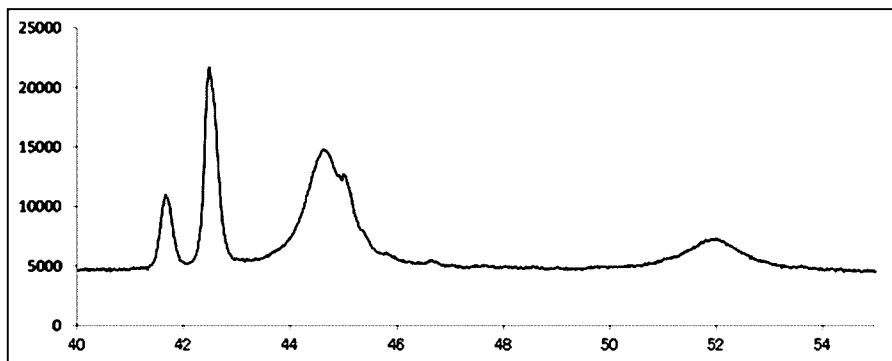
[図5]



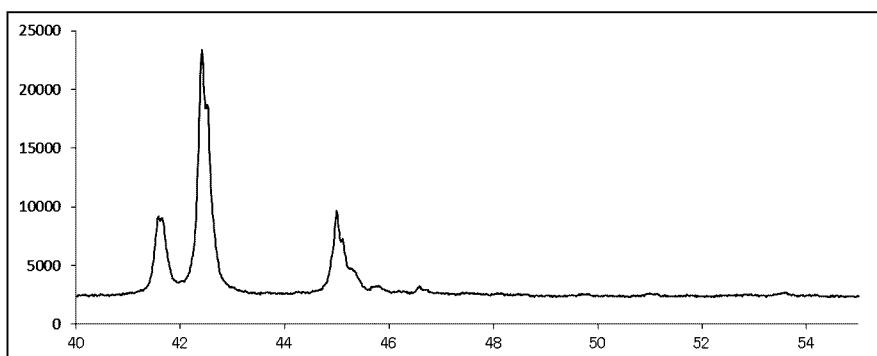
[図6]



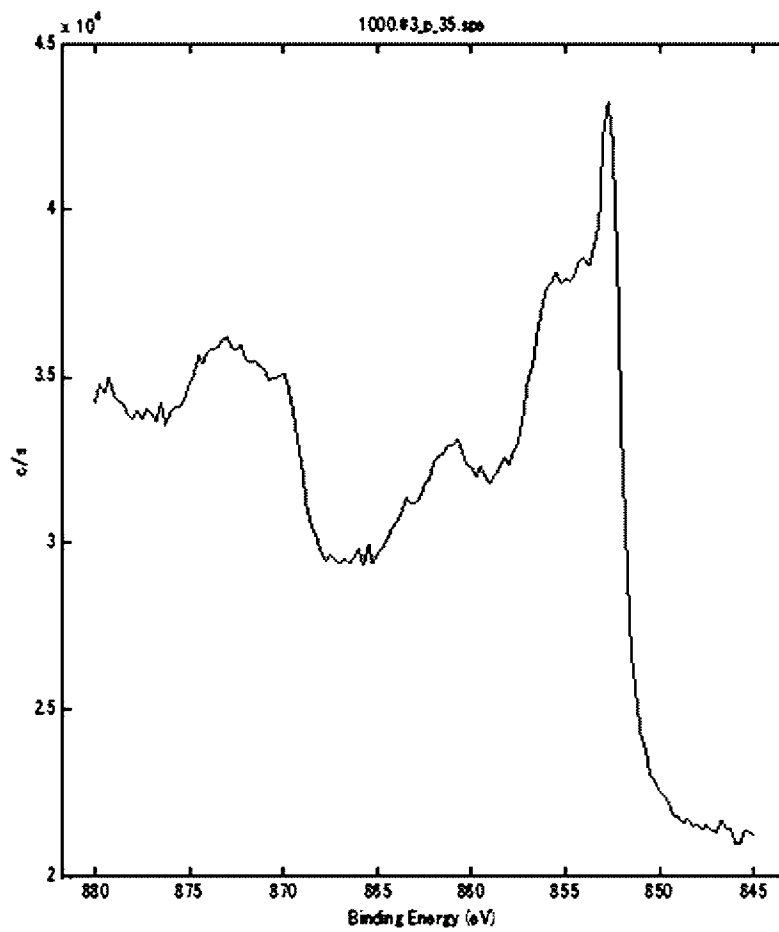
[図7]



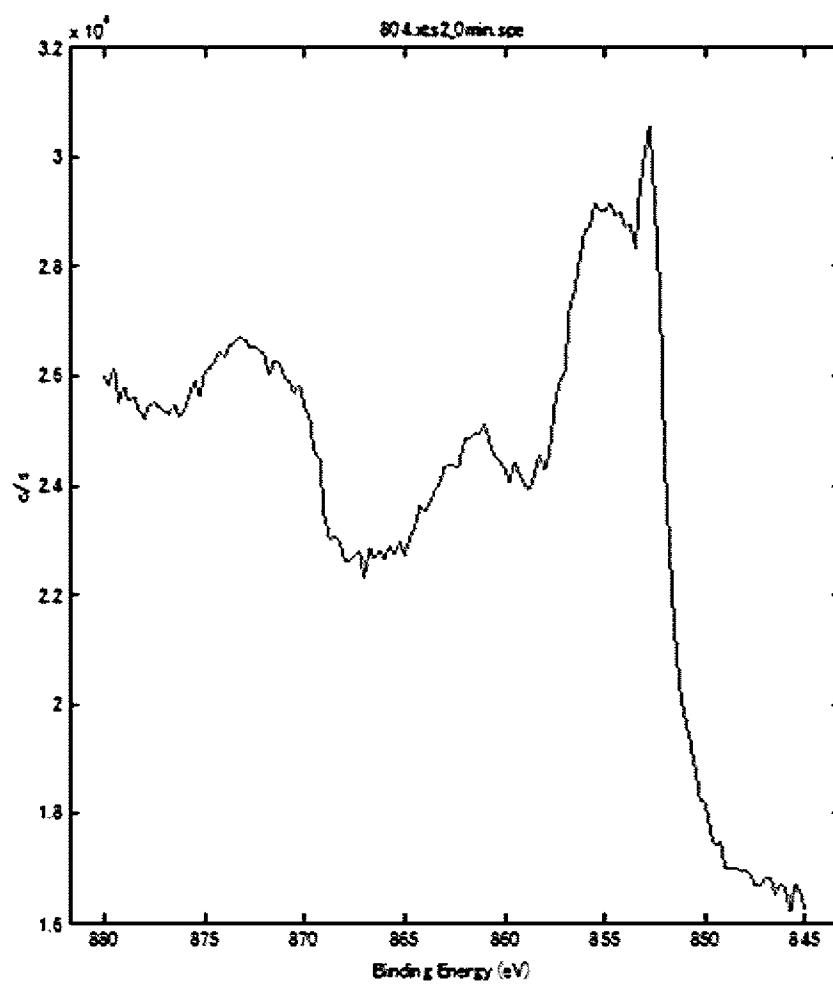
[図8]



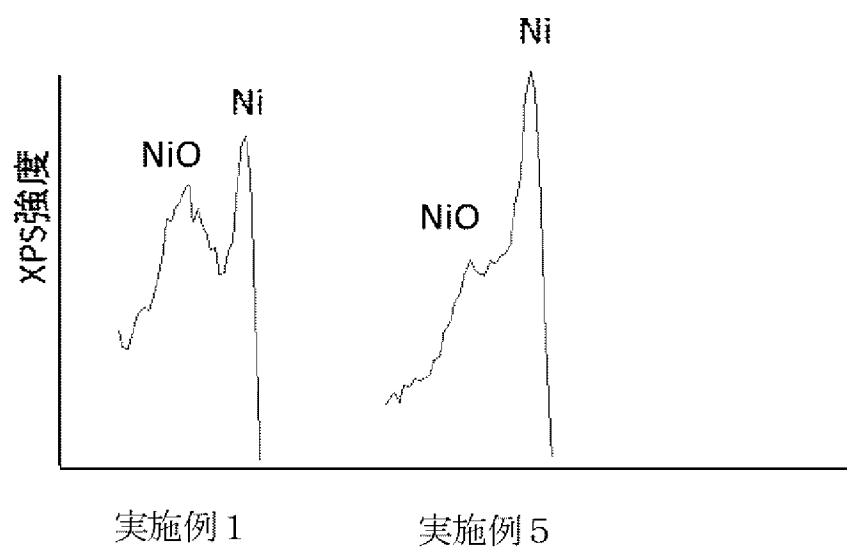
[図9]



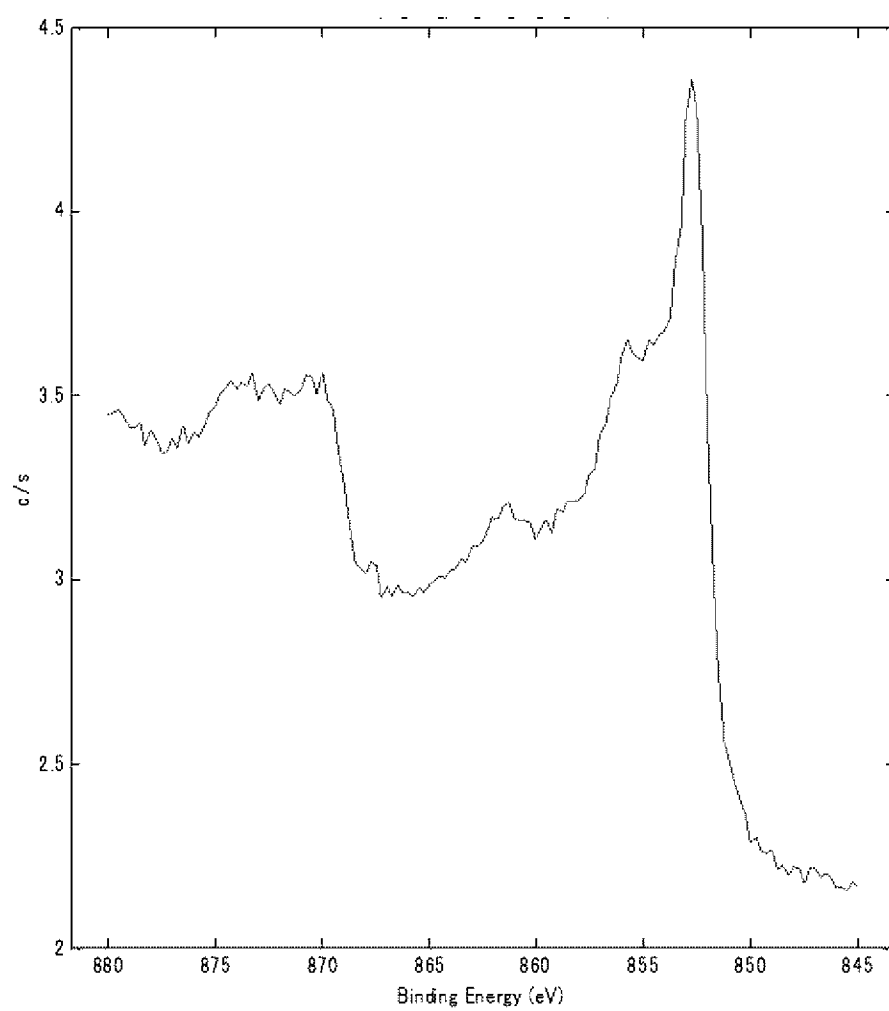
[図10]



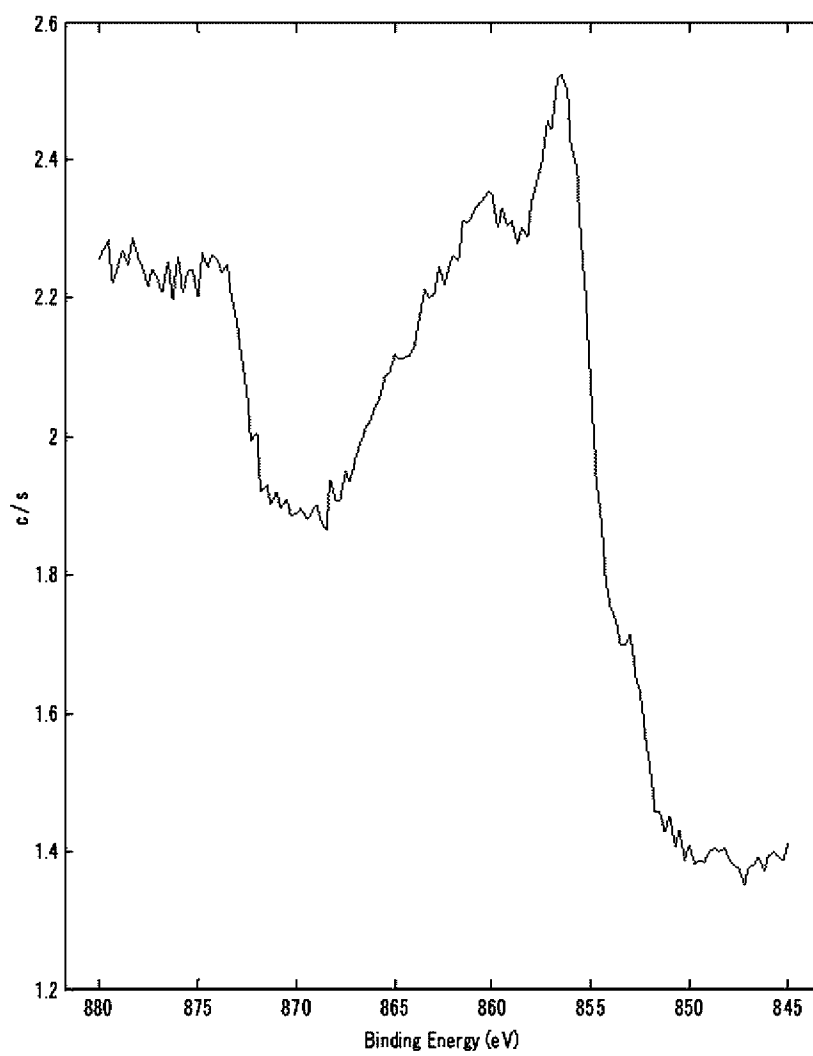
[図11]



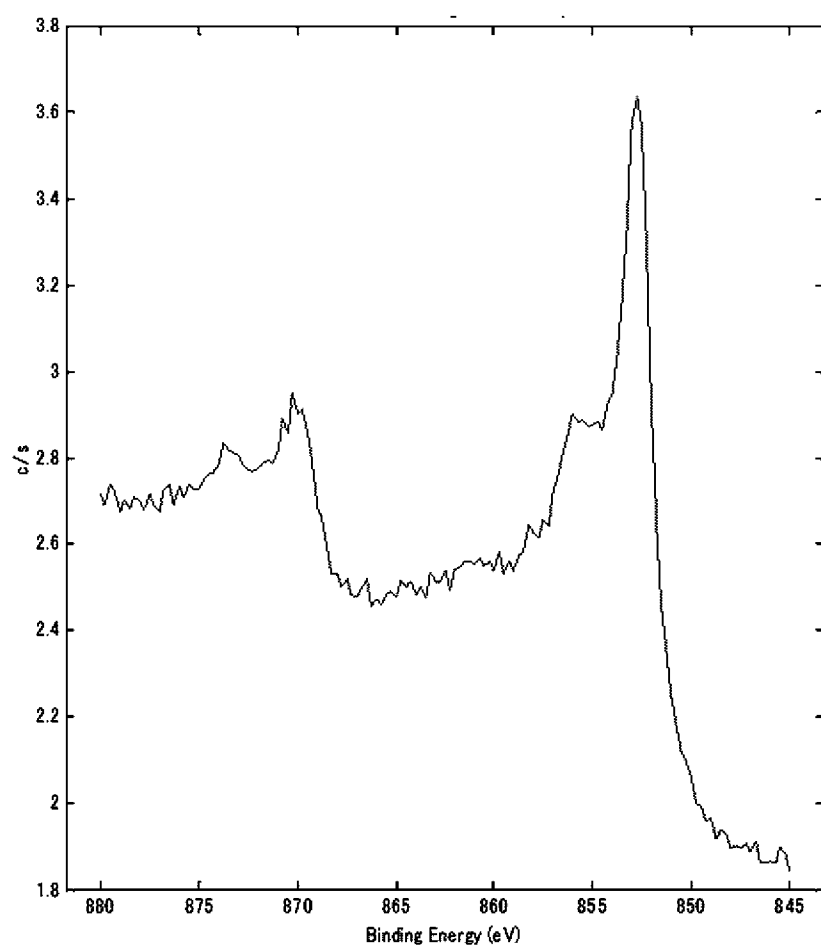
[図12]



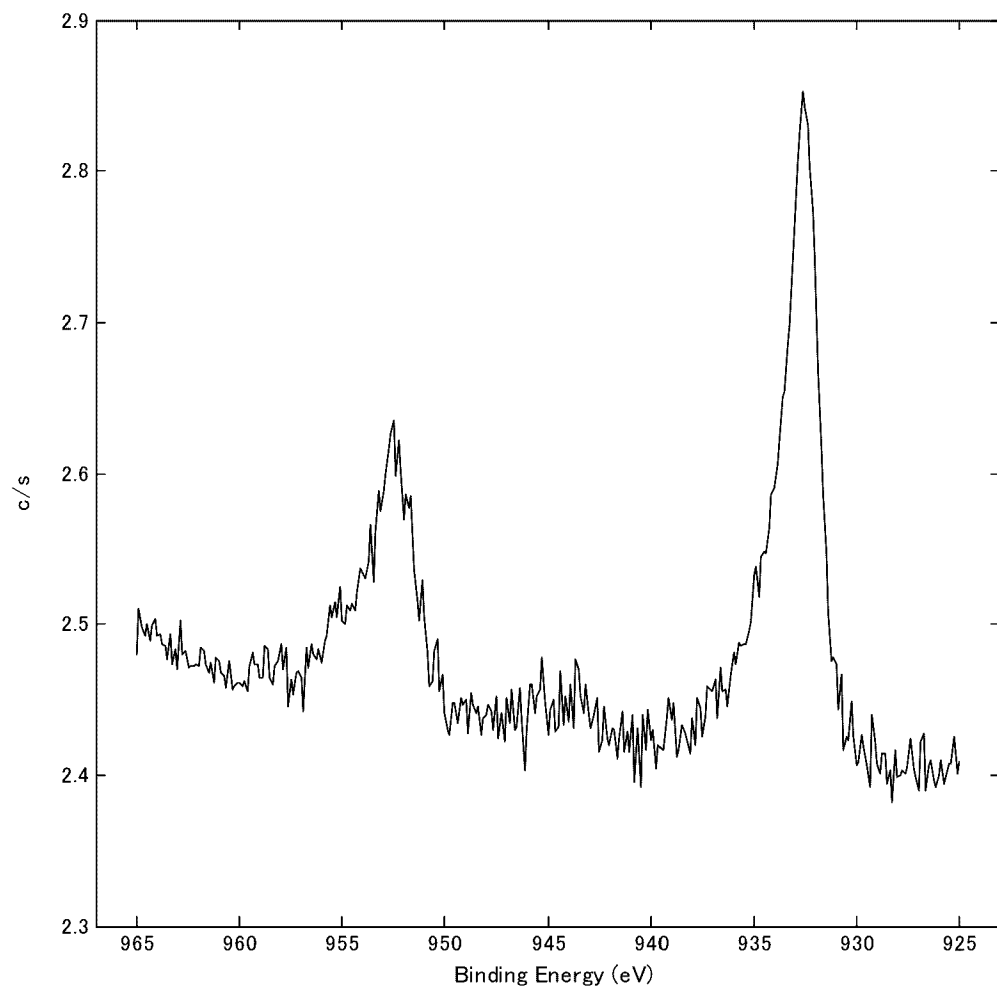
[図13]



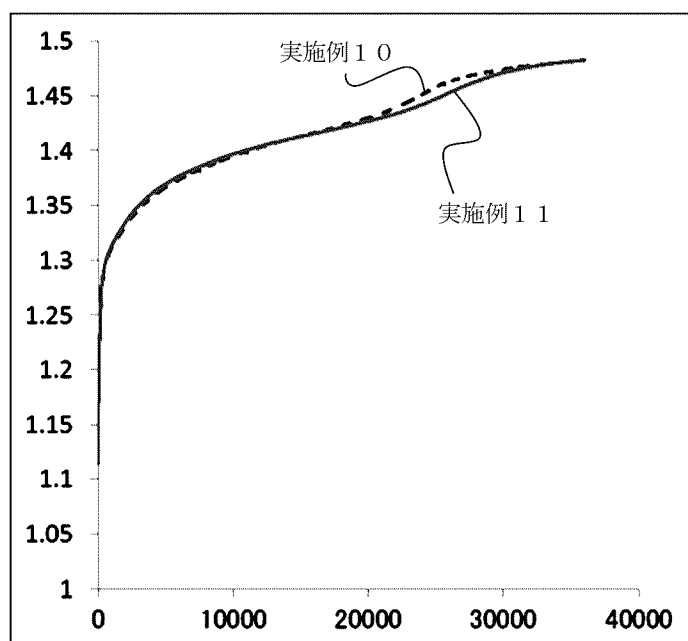
[図14]



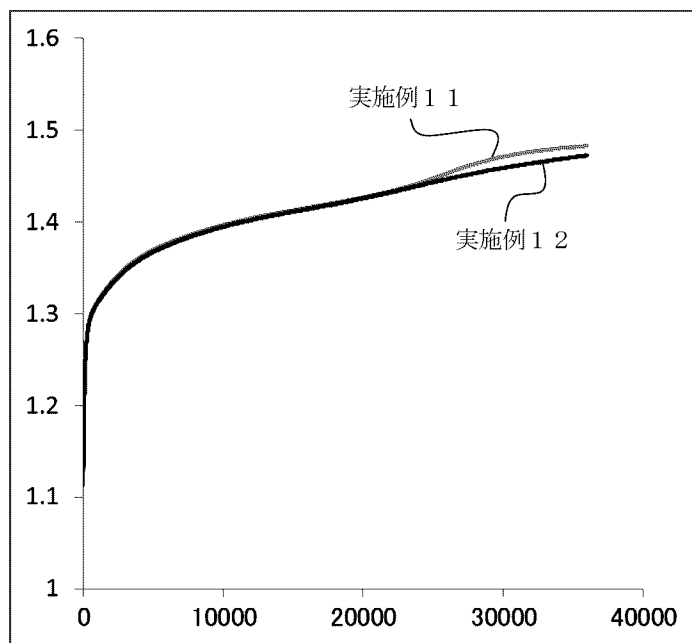
[図15]



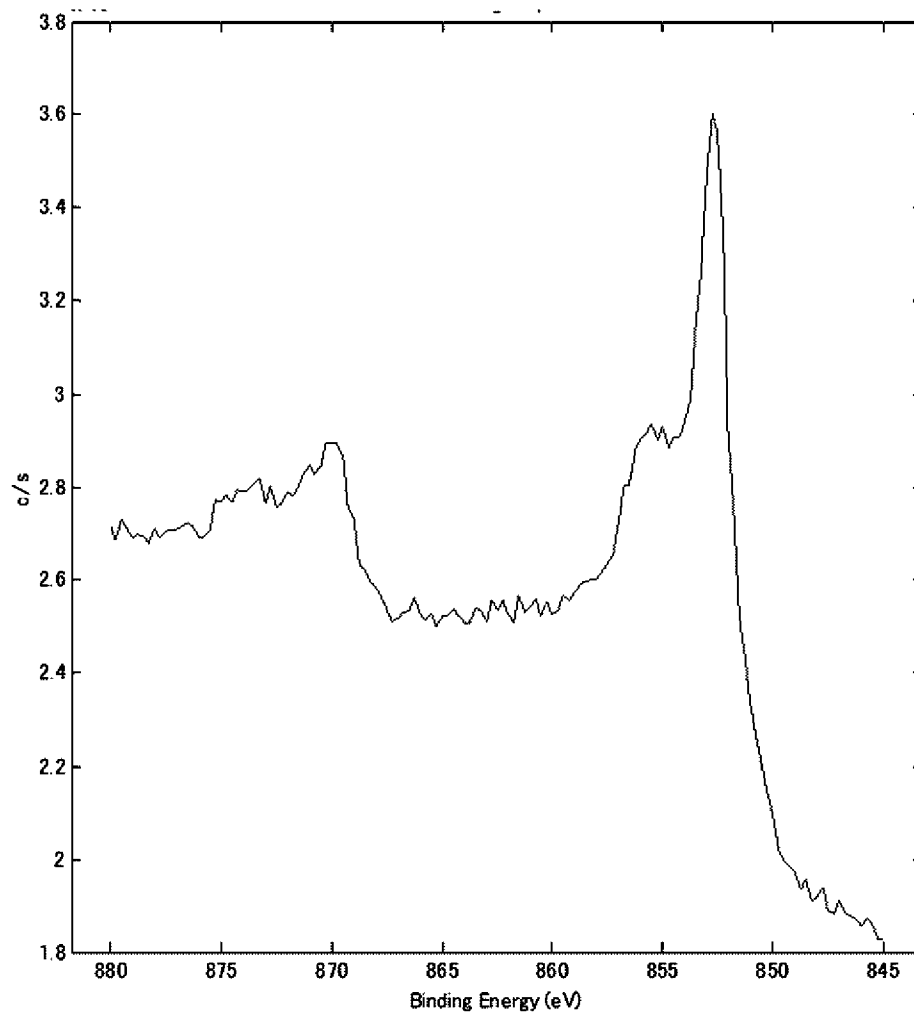
[図16]



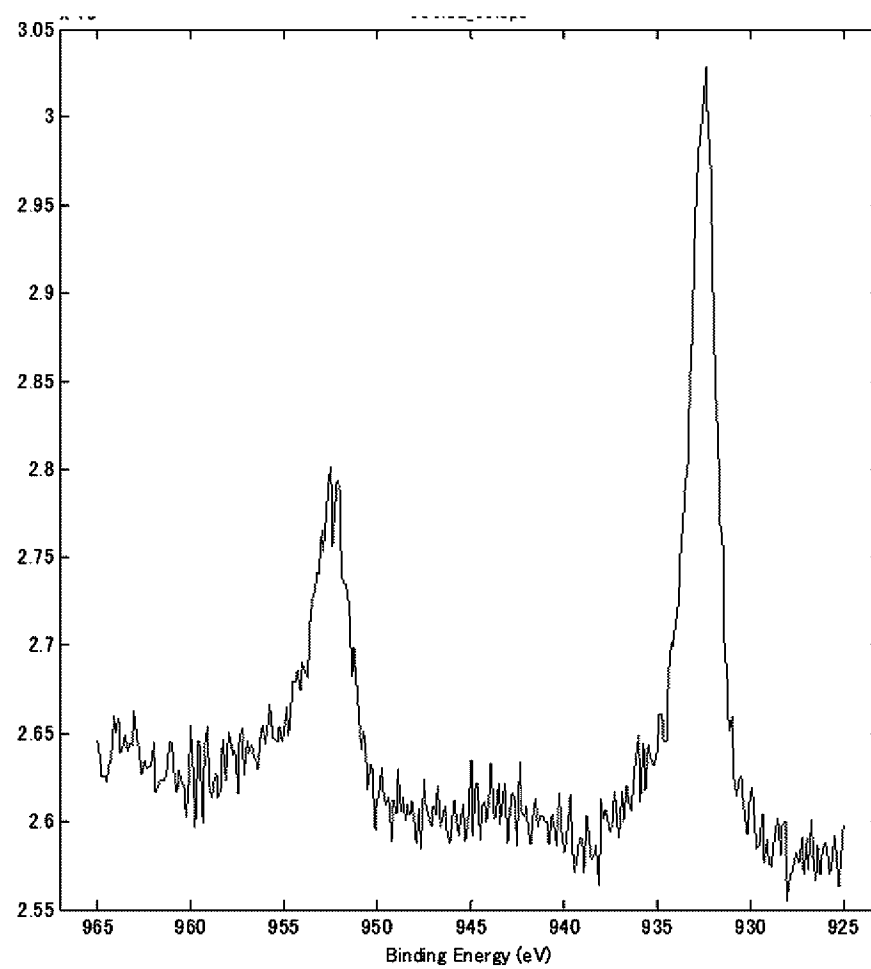
[図17]



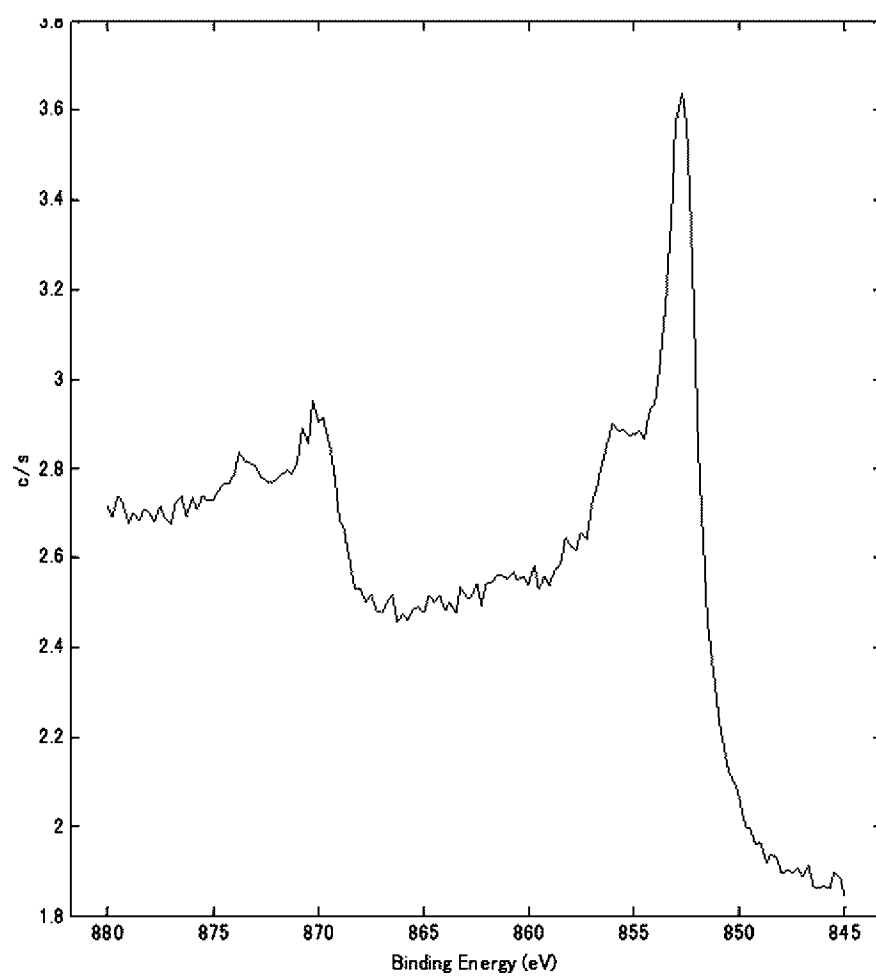
[図18]



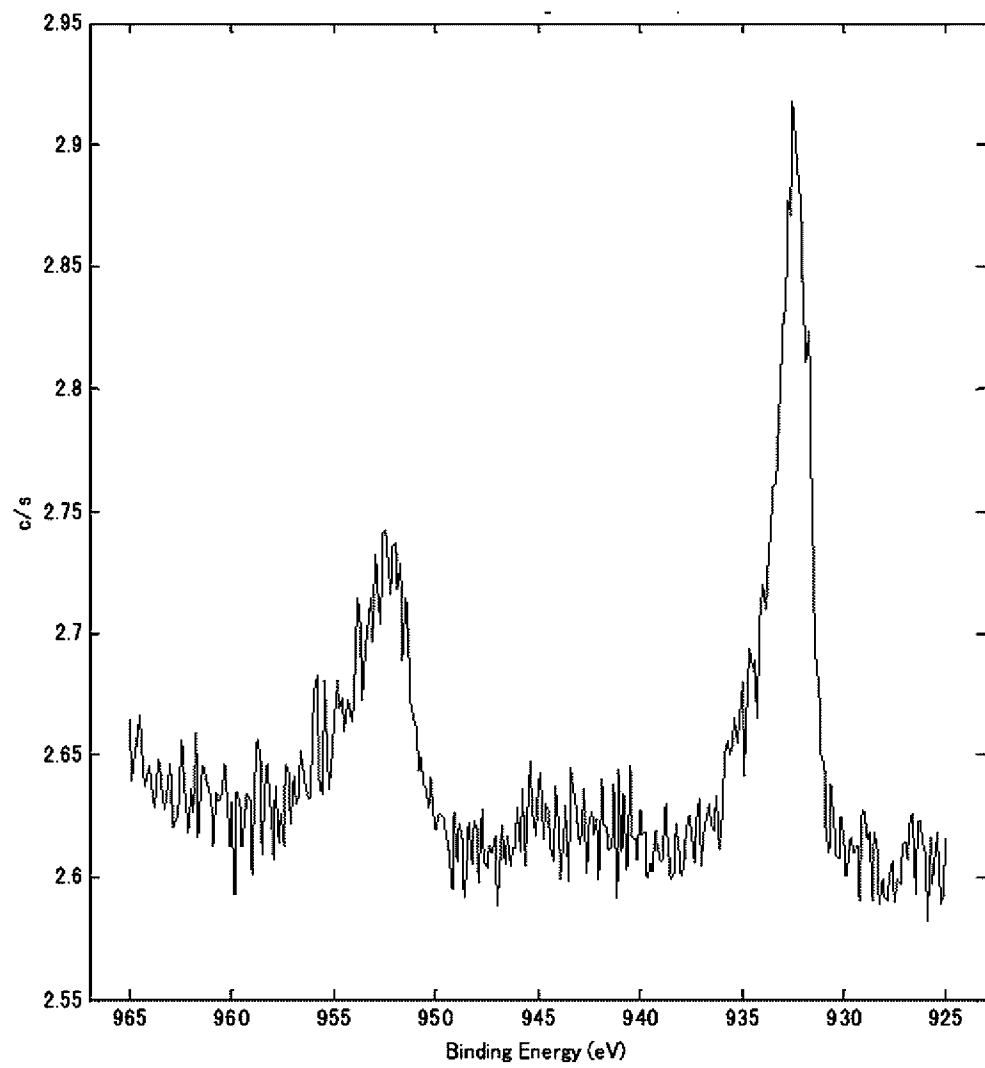
[図19]



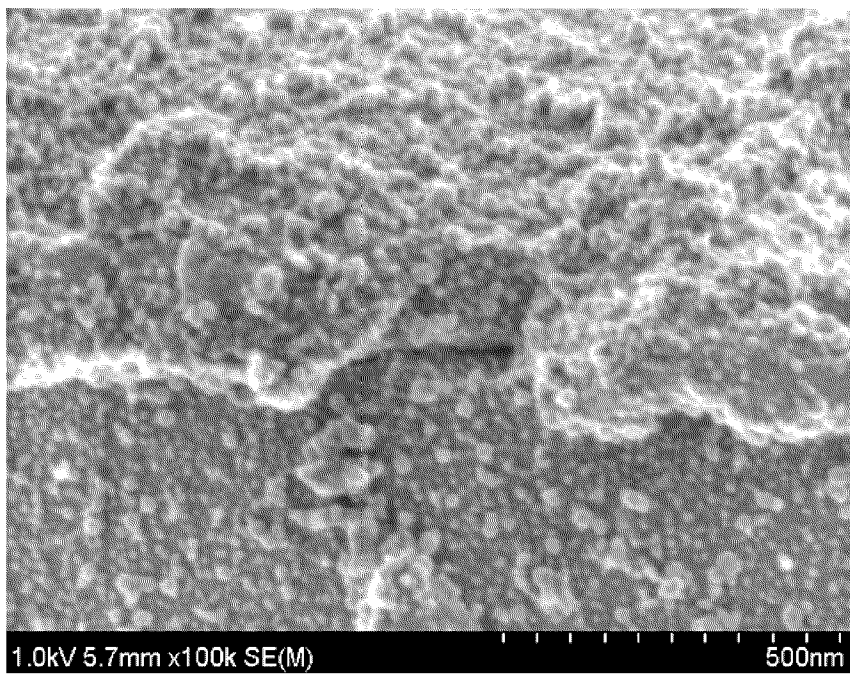
[図20]



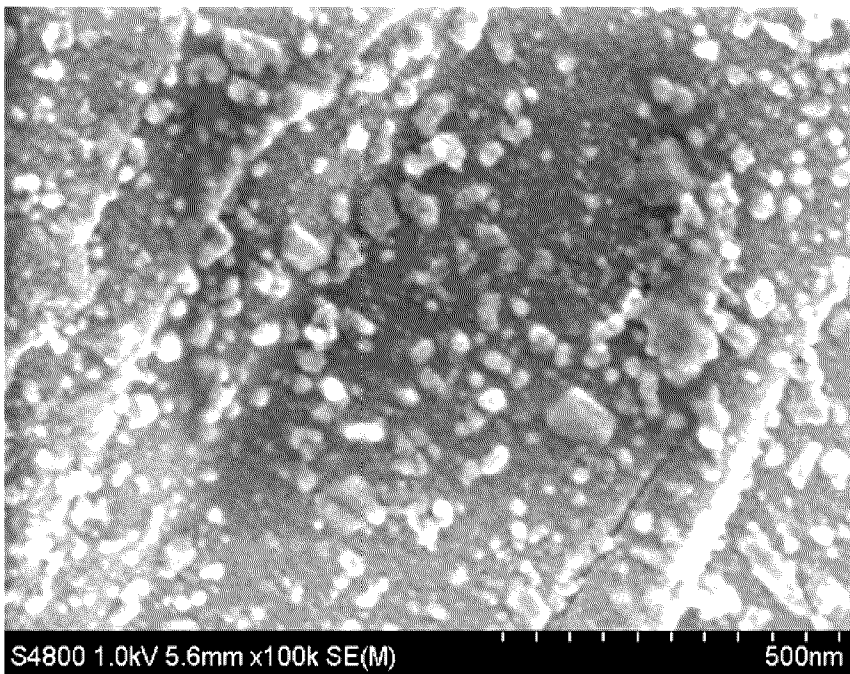
[図21]



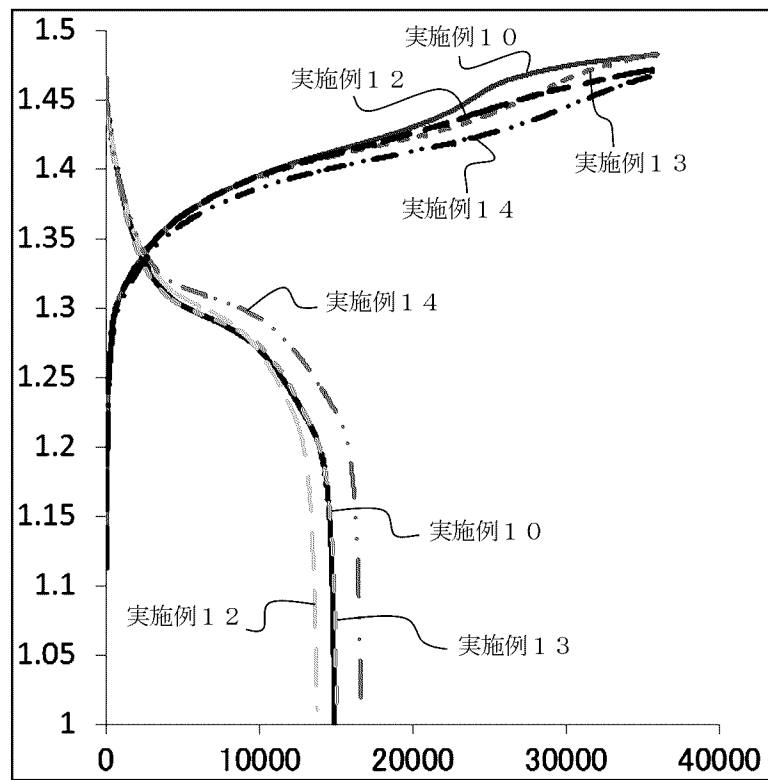
[図22]



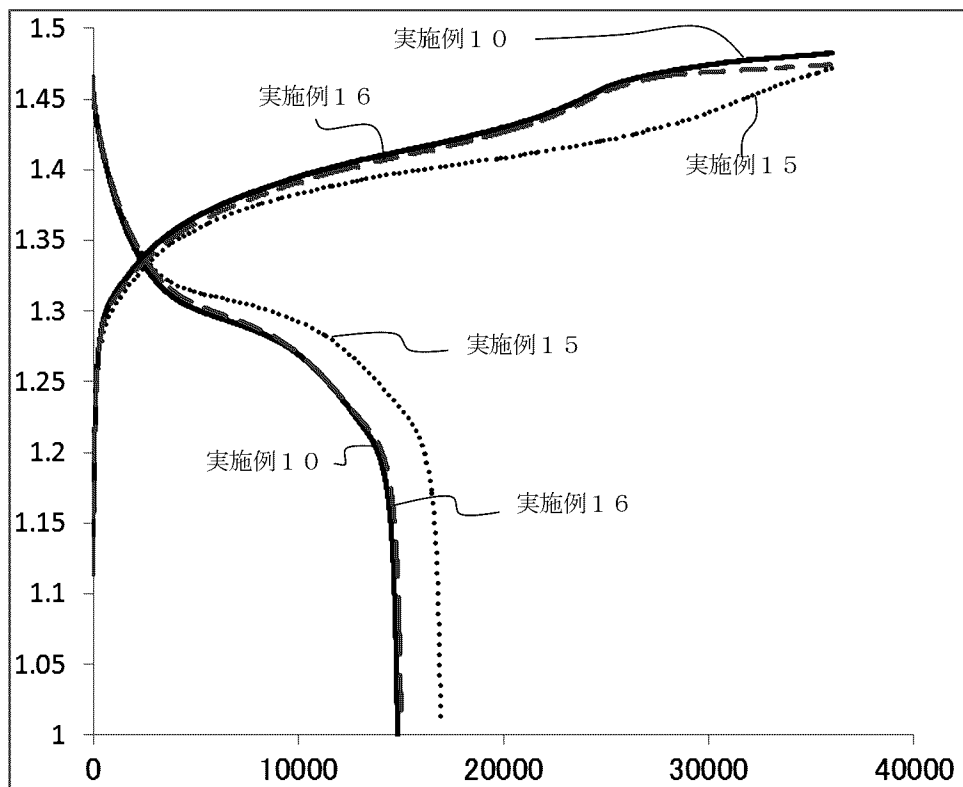
[図23]



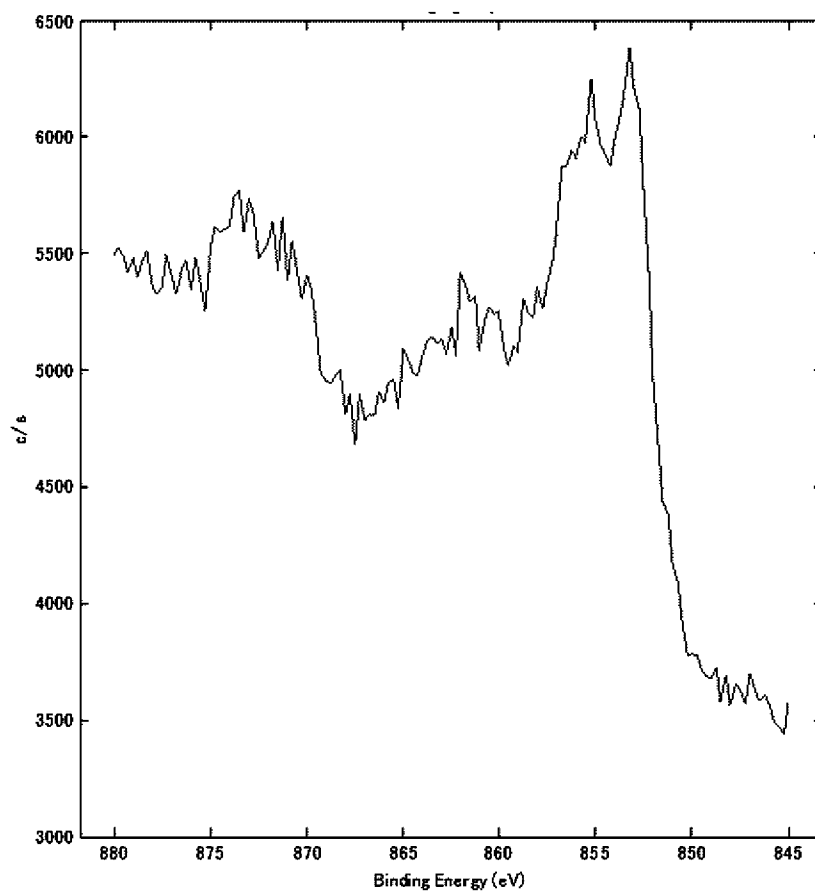
[図24]



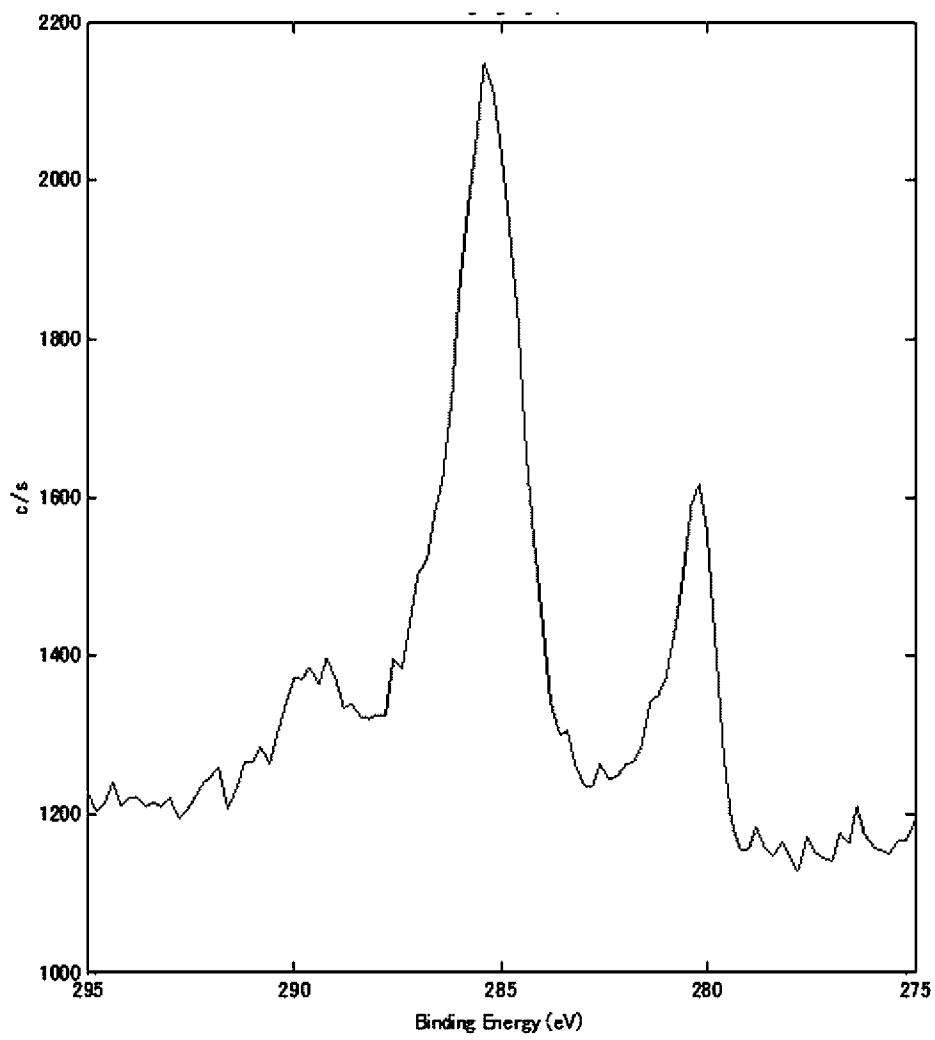
[図25]



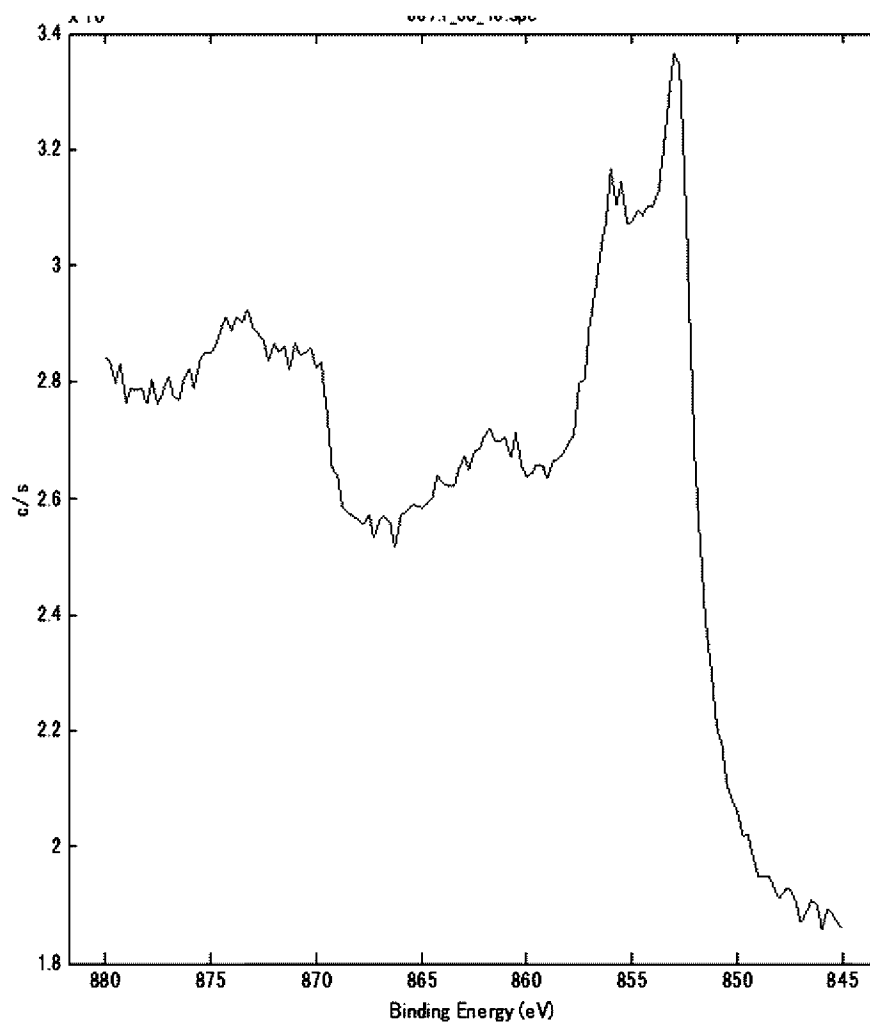
[図26]



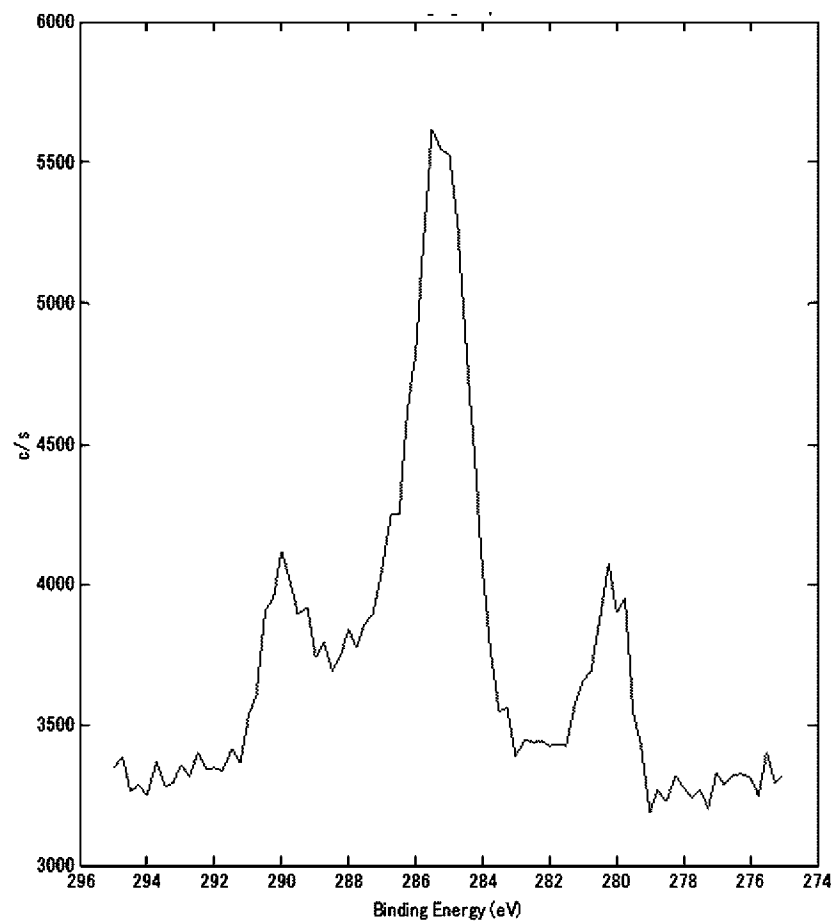
[図27]



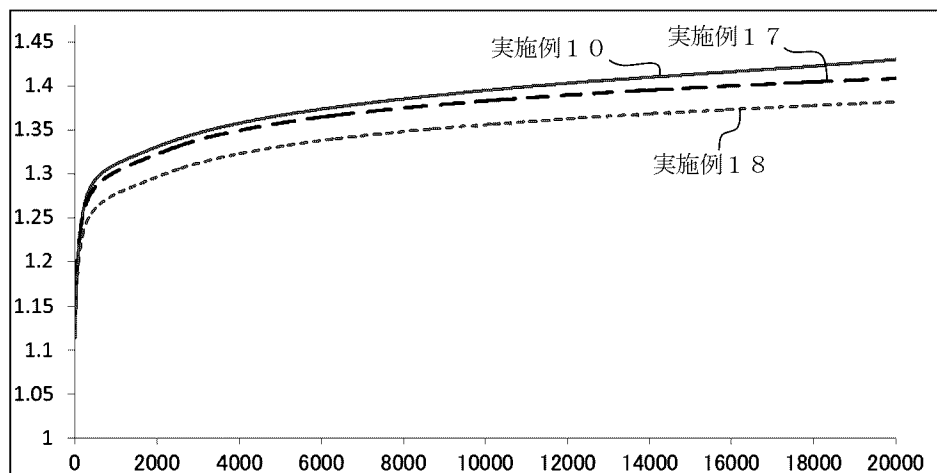
[図28]



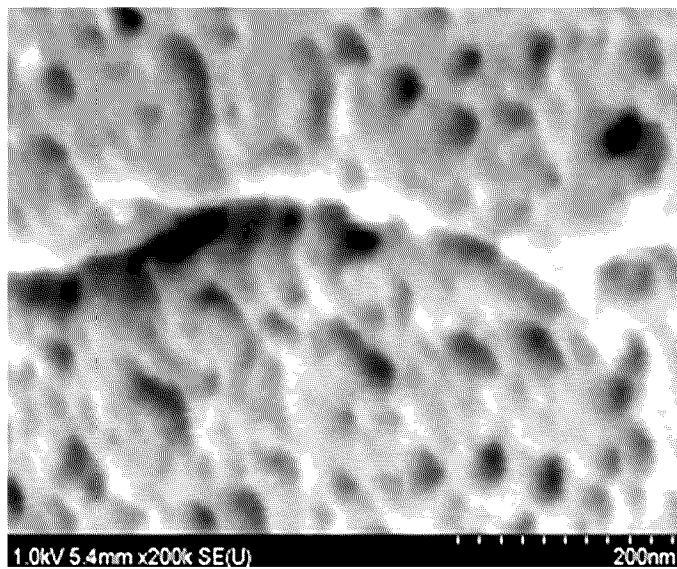
[図29]



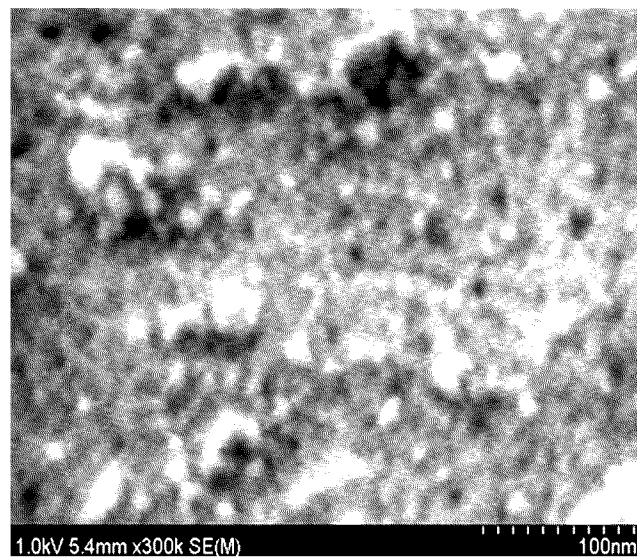
[図30]



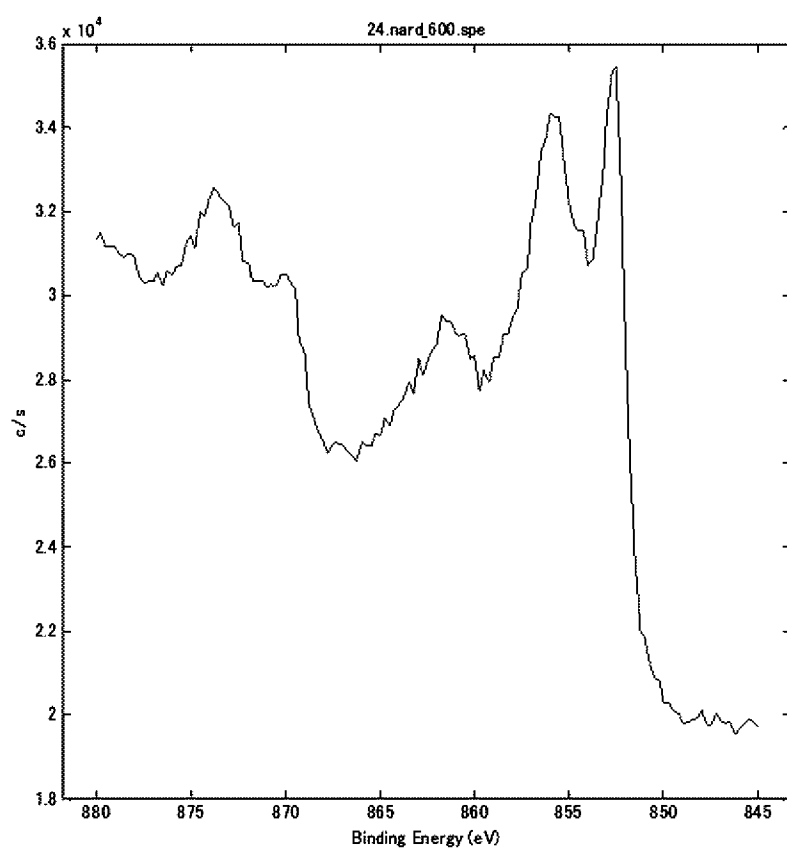
[図31]



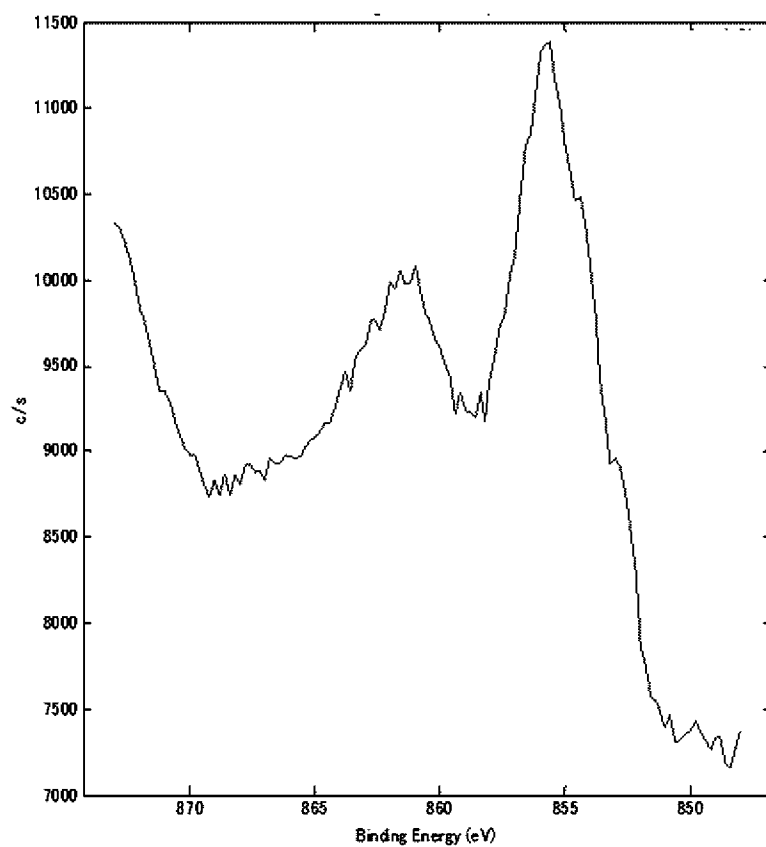
[図32]



[図33]



[図34]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/044645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/38 (2006.01) i, C23C18/31 (2006.01) i, C23C18/50 (2006.01) i, C22C19/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/38, C23C18/31, C23C18/50, C22C19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-219722 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 24 August 2006, paragraphs [0016]-[0018], [0022], [0027]-[0029], [0046], table 1 (Family: none)	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12
X Y A	JP 2002-3903 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 09 January 2002, paragraphs [0015]-[0018], [0024], [0025] & US 2002/0009641 A1, paragraphs [0032], [0036], [0040], [0130], [0131]	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February 2018 (21.02.2018)

Date of mailing of the international search report
06 March 2018 (06.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/044645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 61-64069 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 April 1986, claims, page 2, lower right column, lines 10-14, page 3, lower left column, line 10 to page 4, upper left column, line 2 (Family: none)	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12
X	JP 9-237628 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 09 September 1997, paragraph [0023], fig. 3 (Family: none)	8-10, 13-15
X	JP 2004-277862 A (TDK CORP.) 07 October 2004, claim 1, paragraphs [0028], [0035]-[0038], [0049], [0050] (Family: none)	8-10, 13-15
Y	JP 6-124704 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 06 May 1994, claims 1, 3, paragraphs [0014]-[0016] (Family: none)	2, 11
Y	JP 64-86448 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 31 March 1989, claims, p.2, upper left column, line 2-17, p. 2, lower left column, lines 5-10 (Family: none)	2, 11
A	JP 11-144728 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 May 1999, claim 6, paragraphs [0013], [0014], [0026], table 4 & EP 867956 A1, claim 6, page 5, lines 5-24, page 8, lines 25-32, table 4 & US 6048644 A & CN 1194473 A	3
A	JP 2000-38606 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 February 2000, paragraph [0016] & EP 975035 A1, paragraphs [0038], [0039] & US 6322926 B1	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, C23C18/50(2006.01)i, C22C19/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38, C23C18/31, C23C18/50, C22C19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-219722 A（荒川化学工業株式会社）2006.08.24, [0016]～[0018], [0022], [0027]～[0029], [0046], 表 1 (ファミリーなし)	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12
X Y A	JP 2002-3903 A（三洋電機株式会社）2002.01.09, [0015]～[0018], [0024], [0025] & US 2002/0009641 A1, [0032], [0036], [0040], [0130], [0131]	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

守安 太郎

4 X

9 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 61-64069 A (工業技術院長) 1986. 04. 02, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 10~14 行, 第 3 頁左下欄第 10 行~第 4 頁左上欄第 2 行 (ファミリーなし)	1, 5-10, 13-15 2, 11 3-4, 12
X	JP 9-237628 A (三洋電機株式会社) 1997. 09. 09, [0023], 図 3 (ファミリーなし)	8-10, 13-15
X	JP 2004-277862 A (TDK株式会社) 2004. 10. 07, 請求項 1, [0028], [0035]~[0038], [0049], [0050] (ファミリーなし)	8-10, 13-15
Y	JP 6-124704 A (松下電器産業株式会社) 1994. 05. 06, 請求項 1, 3, [0014]~[0016] (ファミリーなし)	2, 11
Y	JP 64-86448 A (三洋電機株式会社) 1989. 03. 31, 特許請求の範囲, 第 2 頁左上欄第 2~17 行, 第 2 頁左下欄第 5~10 行 (ファミリーなし)	2, 11
A	JP 11-144728 A (松下電器産業株式会社) 1999. 05. 28, 請求項 6, [0013], [0014], [0026], 表 4 & EP 867956 A1, Claim 6, page 5, lines 5 to 24, page 8, lines 25 to 32, Table 4 & US 6048644 A & CN 1194473 A	3
A	JP 2000-38606 A (信越化学工業株式会社) 2000. 02. 08, [0016] & EP 975035 A1, [0038], [0039] & US 6322926 B1	4