

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4390397号
(P4390397)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int.Cl.

H01M 4/26 (2006.01)

F I

H01M 4/26

Z

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-53583 (P2001-53583)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成13年2月28日 (2001.2.28)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2002-260646 (P2002-260646A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成14年9月13日 (2002.9.13)	(74) 代理人	100103735
審査請求日	平成17年2月14日 (2005.2.14)		弁理士 鈴木 隆盛
		(74) 代理人	100102635
			弁理士 浅見 保男
		(74) 代理人	100106459
			弁理士 高橋 英生
		(74) 代理人	100105500
			弁理士 武山 吉孝
		(72) 発明者	池田 康彦
			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】 アルカリ蓄電池用電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを導電性芯体に塗着して形成するアルカリ蓄電池用電極の製造方法であって、

前記活物質粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とを混合して活物質スラリーを作製する活物質スラリー作製工程と、

前記活物質スラリーを加温するスラリー加温工程と、

前記加温されたスラリーを導電性芯体に塗着するスラリー塗着工程と、

前記スラリー塗着工程にて前記導電性芯体に塗着された電極を加熱して乾燥する乾燥工程と、

前記乾燥された電極を圧延する加圧工程とを備え、

前記スラリー加温工程でのスラリーの加温温度は30 以上で前記乾燥工程での電極の加熱温度よりも低温であるとともに、前記乾燥工程での雰囲気温度と前記スラリーの温度との間の温度勾配が小さくなるように加温されることを特徴とするアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活物質粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを導電性芯体に塗着して形成するアルカリ蓄電池用電極の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、小型携帯機器の増加に伴い、充放電が可能な二次電池（蓄電池）の需要が高まっており、特に、機器の小型化、薄型化、スペース効率化に伴い、大容量が得られかつ安価なニッケル - 水素蓄電池等のアルカリ蓄電池の需要が急速に高まった。この種のアルカリ蓄電池に用いられる電極は、活物質層を保持するパンチングメタルなどからなる導電性芯体の両面に、活物質粉末と水溶性結着剤とこの水溶性結着剤の溶媒となる純水または水を混練して形成された活物質スラリーを塗着して形成されるが、通常、導電性芯体の両面に活物質スラリーを塗着した後、常温（約 20 ）で自然乾燥する工程を経て作製されるものである。

10

【 0 0 0 3 】

ここで、活物質スラリーが塗着されたアルカリ蓄電池用電極を自然乾燥すると、乾燥速度が遅くて、通常、アルカリ蓄電池用電極が乾燥するまでに 5 ～ 6 時間程度の長時間の乾燥時間を要するため、アルカリ蓄電池用電極の生産効率が悪いという問題があった。

そこで、このような問題点を解消するために、導電性芯体の両面に活物質スラリーを塗着した後、高温（約 60 ）で乾燥する方法が提案されるようになった。このように活物質スラリーが塗着されたアルカリ蓄電池用電極を高温で乾燥させるようにすると、乾燥時間は 15 ～ 30 分程度で乾燥できるようになって、アルカリ蓄電池用電極の生産効率が向上することとなる。

【 0 0 0 4 】

20

【発明が解決しようとする課題】

ところで、アルカリ蓄電池用電極の乾燥速度を上げて、生産効率を向上させるためには、上述したようにアルカリ蓄電池用電極を高温で乾燥させる必要があるが、アルカリ蓄電池用電極を高温で乾燥させると、水分の蒸発速度が速くなるため、活物質層に含有された水分がアルカリ蓄電池用電極の内部から表面（乾燥面側）へ急速に移動するようになる。しかしながら、活物質層に含有された水分が急速に移動すると、活物質層に含有された結着剤も水分の移動に伴って移動するようになる。この結果、移動した結着剤はアルカリ蓄電池用電極の表面に偏在して固結するため、アルカリ蓄電池用電極の中心部に配置された導電性芯体近傍の活物質層中の結着剤量が減少するという現象を生じた。

【 0 0 0 5 】

30

ここで、導電性芯体近傍の活物質層中の結着剤量が減少すると、導電性芯体近傍に存在する活物質同士の接着力あるいは導電性芯体と活物質との接着力が低下するため、活物質層が導電性芯体より脱落しやすくなるという問題を生じた。

そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、活物質が塗着されたアルカリ蓄電池用電極の乾燥温度を高くして生産効率を向上させても、アルカリ蓄電池用電極の強度の低下を抑制できる製造方法を提供して、活物質層が導電性芯体から脱落することが防止できて、高品質なアルカリ蓄電池が得られるようにすることを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は活物質粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とからなる活物質スラリーを導電性芯体に塗着して形成するアルカリ蓄電池用電極の製造方法であって、活物質粉末と結着剤と該結着剤の溶媒とを混合して活物質スラリーを作製する活物質スラリー作製工程と、活物質スラリーを加温するスラリー加温工程と、加温されたスラリーを導電性芯体に塗着するスラリー塗着工程と、スラリー塗着工程にて導電性芯体に塗着された電極を加熱して乾燥する乾燥工程と、乾燥された電極を圧延する加圧工程とを備え、スラリー加温工程でのスラリーの加温温度は 30 以上で乾燥工程での電極の加熱温度よりも低温であるとともに、乾燥工程での雰囲気温度とスラリーの温度との間の温度勾配が小さくなるように加温されることを特徴とする。

40

【 0 0 0 7 】

このように、活物質スラリーを加温した後、この加温された活物質スラリーを導電性芯体

50

に塗着するようにすると、後に活物質スラリーを加熱して乾燥させるための乾燥炉内に投入しても、乾燥炉内の雰囲気温度と活物質スラリーの温度との間の温度勾配が小さくなる。このため、活物質スラリー中の結着剤が上記の如く移動することが抑制されるようになるので、導電性芯体近傍の活物質層中の結着剤量が減少することが防止できるようになる。この結果、導電性芯体近傍の活物質粉末同士の接着力あるいは導電性芯体と活物質粉末との接着力を維持できるようになって、この種のアルカリ蓄電池用電極の接着強度が向上し、活物質層が導電性芯体より脱落することが防止できるようになる。

【0008】

そして、本発明のように活物質スラリーを加温する効果を発揮させるためには、加温された活物質スラリーを導電性芯体に塗着された電極を加熱して乾燥する乾燥工程と、乾燥された電極を圧延する加圧工程とを備えたアルカリ蓄電池用電極の製造方法に適用すると、特に効果的である。なお、活物質スラリー加温工程でのスラリーの加温温度は乾燥温度よりも低温にする必要がある。

10

【0009】

この場合、加温された活物質スラリーの温度が30 未満であると、後の乾燥工程での乾燥炉内の雰囲気温度と活物質スラリーの温度との間の温度勾配が小さくならないため、乾燥炉内で活物質スラリー中の結着剤が電極表面に移動するようになって、導電性芯体近傍の活物質層中の結着剤量が減少して、導電性芯体と活物質粉末との接着力が低下することとなる。このため、活物質スラリー加温工程でのスラリーの加温温度は30 以上に規定する必要がある。そして、結着剤が分解される温度以上に加温すると結着剤の機能を発揮することができなくなるので、活物質スラリーを加温する温度の上限値は結着剤が分解されないような温度にする必要がある。

20

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をニッケル - 水素蓄電池の負極に用いられる水素吸蔵合金電極に適用した場合の一実施の形態を図1に基づいて説明する。なお、図1は導電性芯体に活物質スラリーを塗着し、塗着された活物質スラリーを乾燥した後、圧延する一連の製造工程を模式的に示す断面図である。

【0011】

1. 水素吸蔵合金電極の製造装置

本発明の水素吸蔵合金電極の製造装置の一例は、図1に示すように、ニッケルメッキが施された穿孔鋼板（例えば、厚みが0.06mmのパンチングメタル）からなる導電性芯材11をロール状に巻き取っている巻き出しロール21と、得られた水素吸蔵合金電極10をロール状に巻き取る巻き取りロール22と、導電性芯材11を搬送する搬送ローラー23, 24, 25, 26と、導電性芯材11に活物質スラリー12aを塗着して塗膜を形成するスラリー槽20と、塗着された活物質スラリー12aを所定の厚みに調整するスリット27と、塗着された活物質スラリー12aを乾燥する乾燥炉28と、乾燥された電極を所定の厚みに圧延する一対の加圧ロール29とから構成される。

30

【0012】

なお、本実施の形態においては、予め、ニッケルメッキが施された穿孔鋼板からなる導電性芯材11をロール状に巻き取られた巻き出しロール21を所定位置に配置した後、この巻き出しロール21に巻き取られた導電性芯材11の先端部を搬送ローラー23、スラリー槽20内、スリット27、乾燥炉28、搬送ローラー24, 25、加圧ロール29および搬送ローラ26を通して巻き取りロール22に巻き付けられているものとする。なお、スラリー槽20の壁内にはスラリー槽20内に収容された活物質スラリー12aを所定の温度に加温するヒータ20aが配設されているとともに、その外部にはヒータ20aに電流を供給するための電源20bが配設されている。

40

【0013】

2. 水素吸蔵合金粉末の作製

$MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ （なお、Mmはミッシュメタルである）となるように

50

市販の各金属元素Mm, Ni, Co, Al, Mnを秤量して所定の比率で混合した。このものを高周波溶解炉に投入して溶解させた後、鑄型に流し込み、冷却して $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ からなる水素吸蔵合金の塊（インゴット）を作製した。この水素吸蔵合金の塊を粗粉碎した後、不活性ガス雰囲気中で平均粒径が $50\mu m$ 程度になるまで機械的に粉碎して、水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、得られた水素吸蔵合金粉末の平均粒径はレーザ回折法により測定した値である。

【0014】

3. 水素吸蔵合金電極の作製

ついで、上述のようにして作製した水素吸蔵合金粉末99質量%に、水溶性結着剤としてポリエチレンオキサイド（PEO）粉末を水素吸蔵合金粉末質量に対して1質量%と、適量の水（あるいは純水）を加えて混練して、水素吸蔵合金スラリー（活物質スラリー）12aを作製した後、この水素吸蔵合金スラリー12aをスラリー槽20内に収容した。ついで、スラリー槽20のヒータ20aに電源20bを接続した後、この電源20bからヒータ20aにヒータ電流を供給してスラリー槽20内を所定の温度に加温した。この後、巻き取りロール22を所定の速度で巻き取ることにより、巻き出しロール21にロール状に巻き取られた導電性芯材11は巻き出しロール21から巻き出されることとなる。

【0015】

これにより、スラリー槽20内の水素吸蔵合金スラリー12a中を通過する過程で導電性芯材11の両面に水素吸蔵合金スラリー12aが付着して水素吸蔵合金層12aが形成される。そして、導電性芯材11がスリット27を通過することにより余分についた水素吸蔵合金スラリー12aが掻き落とされて水素吸蔵合金層12aの塗着厚さが調整される。こうして水素吸蔵合金層12aが所定の厚さに調整された導電性芯材11は、温度が約60℃に維持された乾燥炉28内に入り、所定時間が経過することにより水素吸蔵合金層12aが乾燥される。なお、このとき乾燥炉28内に存在する時間が20分間となるように巻き取りロール22の回転速度は調整されている。

【0016】

ついで、水素吸蔵合金層12aが乾燥した導電性芯材11は一对の加圧ロール29間を通過して、水素吸蔵合金層12aが所定の厚み（0.6mm）になるように圧延して、導電性芯材11の両面に水素吸蔵合金層12を備えた水素吸蔵合金電極10を形成した後、巻き取りロール22に巻き取られる。なお、スラリー槽20内を加温して水素吸蔵合金スラリー12aの温度を30℃にして作製した水素吸蔵合金電極10を実施例1の電極Aとした。同様に、水素吸蔵合金スラリー12aの温度を35℃にして作製した水素吸蔵合金電極10を実施例2の電極Bとし、水素吸蔵合金スラリー12aの温度を40℃にして作製した水素吸蔵合金電極10を実施例3の電極Cとした。さらに、スラリー槽20内を加温しないで水素吸蔵合金スラリー12aの温度を常温（20℃）にして作製した水素吸蔵合金電極10を比較例の電極Xとした。

【0017】

4. 水素吸蔵合金電極の付着強度の測定

ついで、上述のように作製した各水素吸蔵合金電極10（A, B, C, X）を所定の寸法に切断した後、片面の水素吸蔵合金層12を切削し、切削面をウエスで軽く擦って表面の切削くずを除去して試料水素吸蔵合金電極10aとした後、この試料水素吸蔵合金電極10aの付着強度を測定した。なお、この付着強度の測定においては、図2に示すように、これらの各試料水素吸蔵合金電極10aの水素吸蔵合金層12の表面に対して約30度の角度にカッター（図示せず）を保持した後、カッターの刃先に250g程度の荷重が掛かるようにして、水素吸蔵合金層12を切るように切溝x, yを引いた。なお、各切溝x, yの間隔は1mm間隔とし、各切溝x, yをそれぞれ10本ずつ互いに直角に交差するように引いた。

【0018】

ついで、各切溝x, yを10本ずつ互いに直角に交差するように引くことにより、碁盤目状に100個の升目を形成した。ついで、碁盤目状に100個の升目が形成された各試料

10

20

30

40

50

水素吸蔵合金電極 10 a をそれぞれ 10 枚ずつ用いて、試料水素吸蔵合金電極 10 a が垂直になるようにして、高さが約 100 mm の位置まで持ち上げた後、各試料水素吸蔵合金電極 10 a をそれぞれ自由落下させた。この落下試験を 3 回繰り返して行った後、各試料水素吸蔵合金電極 10 a に形成された升目の脱落個数を数えて、その平均値を求めると下記の表 1 に示すような結果となった。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

試料電極の種類	スラリー温度(℃)	乾燥炉内の温度とスラリー温度との温度差	平均脱落数(個)
A	30	約 30℃	10
B	35	約 25℃	8
C	40	約 20℃	7
X	20	約 40℃	30

10

【 0 0 2 0 】

上記表 1 の結果から明らかなように、水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度を 20 (常温) にして作製した試料水素吸蔵合金電極 X の平均脱落数が 30 個であるのに対して、水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度を 30 にして作製した試料水素吸蔵合金電極 A の平均脱落数は 10 個で、水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度を 35 にして作製した試料水素吸蔵合金電極 B の平均脱落数は 8 個で、水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度を 40 にして作製した試料水素吸蔵合金電極 C の平均脱落数は 7 個で、試料水素吸蔵合金電極 X よりも水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度を高くするに従って平均脱落数が極めて低下することが分かる。

20

【 0 0 2 1 】

これは、加温された水素吸蔵合金スラリー 12 a を導電性芯体 11 に塗着するようにすると、塗着された水素吸蔵合金スラリー 12 a を乾燥炉 28 内に投入しても、乾燥炉 28 内の雰囲気温度 (約 60) と水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度 (30 ~ 40) との間の温度勾配が小さくなるため、水素吸蔵合金スラリー 12 a 中の結着剤が水素吸蔵合金電極 10 の表面に移動することが抑制されるようになる。このため、導電性芯体 11 の近傍の活物質層中の結着剤量が減少することが防止できるようになって、導電性芯体 11 の近傍の水素吸蔵合金粉末同士の結着力あるいは導電性芯体 11 と水素吸蔵合金粉末との結着力を維持できるようになったと考えられる。この結果、水素吸蔵合金電極 10 の付着強度が向上して、活物質層 12 が導電性芯体 11 より脱落することを防止することが可能となる。

30

【 0 0 2 2 】

この場合、加温された水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度が 30 未満であると、乾燥炉 28 内の雰囲気温度と水素吸蔵合金スラリー 12 a の温度との間の温度勾配が大きくなる。このため、水素吸蔵合金スラリー 12 a の乾燥時に、水素吸蔵合金スラリー 12 a 中の結着剤が水素吸蔵合金電極 10 の表面に移動ようになって、導電性芯体 11 の近傍の水素吸蔵合金層 12 a 中の結着剤量が減少し、導電性芯体 11 の近傍の水素吸蔵合金粉末同士の結着力あるいは導電性芯体 11 と水素吸蔵合金粉末との結着力が低下することとなる。

40

このため、水素吸蔵合金スラリー 12 a を加温する温度は 30 以上に規定する必要がある。この場合、水素吸蔵合金スラリー 12 a を結着剤が分解される温度以上に加温すると結着剤の機能を発揮することができなくなるので、水素吸蔵合金スラリー 12 a を加温す

50

る温度の上限値は結着剤が分解されないような温度にする必要がある。

【0023】

上述したように、本発明においては、加温された水素吸蔵合金スラリー12aを導電性芯体11に塗着するようにしているので、乾燥炉28内で高温で急速に乾燥させても、乾燥炉28内の雰囲気温度と水素吸蔵合金スラリー12aの温度との間の温度勾配が小さくなる。このため、高温で急速乾燥させて水素吸蔵合金電極の生産性を向上させても、導電性芯体11の近傍の活物質層中の結着剤量が減少することが防止できる。これにより、導電性芯体11の近傍の水素吸蔵合金粉末同士の結着力あるいは導電性芯体11と水素吸蔵合金粉末との結着力を維持できるようになって、水素吸蔵合金電極10の付着強度が向上し、活物質層12が導電性芯体11より脱落することを防止することが可能となる。

10

【0024】

なお、上述した実施の形態においては、スラリー槽20にヒータ20aを設け、このヒータ20aに電源20bを接続してヒータ電流を供給し、スラリー槽20内に収容された水素吸蔵合金スラリー12aを所定の温度に加温する例について説明したが、水素吸蔵合金スラリー12aを所定の温度に加温する手段としては、これに限らず、種々の熱源を用いてスラリー槽20を加熱するようにしてもよいし、水素吸蔵合金スラリー12aをスラリー槽20の外で加熱してからスラリー槽20に注入するようにしてもよい。

【0025】

また、上述した実施の形態においては、乾燥炉28内の雰囲気温度（加熱温度）を約60に維持して水素吸蔵合金層12を乾燥させるようにした例について説明したが、乾燥炉28内の雰囲気温度（加熱温度）は50～100の範囲内であれば何度でもよく、活物質スラリーを構成する活物質、結着剤、得られる電極の厚み等を考慮して適宜選択するようにすればよい。なお、活物質が塗着された電極の乾燥温度を変化させる場合は、活物質スラリーとの温度勾配が大きくならないように、活物質スラリーの温度もこれに対応して変化させる必要がある。

20

【0026】

また、上述した実施の形態においては、 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ で表される水素吸蔵合金を用いる例について説明したが、 $Mm_aNi_bCo_cMn_dAl_e$ で表される水素吸蔵合金、 $LaNi_5$ 系でNiの一部をCoとAl, W等で置換した AB_5 型希土類系の水素吸蔵合金等を用いるようにしてもよい。また、上述した実施の形態においては、機械的に粉碎した水素吸蔵合金を用いる例について説明したが、アトマイズ法により作製した水素吸蔵合金あるいはこれに粉碎合金を混合した混合粉末を用いるようにしてもよい。

30

【0027】

また、上述した実施の形態においては、本発明の製造方法を水素吸蔵合金電極に適用する例について説明したが、本発明は水素吸蔵合金電極に限らず、カドミウム電極、ニッケル電極などの導電性芯体に直接活物質スラリーを塗着して形成する種々のアルカリ蓄電池用電極に適用することができる。

さらに、上述した実施の形態においては、結着剤としてポリエチレンオキシド（PEO）を用いる例について説明したが、結着剤としてはPEOに限らず、PTFE、SBR等の各種の結着剤を用いることができる。この場合、用いる結着剤に応じて溶媒を選択する必要がある。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 導電性芯体に活物質スラリーを塗着し、塗着された活物質スラリーを乾燥した後、圧延する一連の製造工程を模式的に示す断面図である。

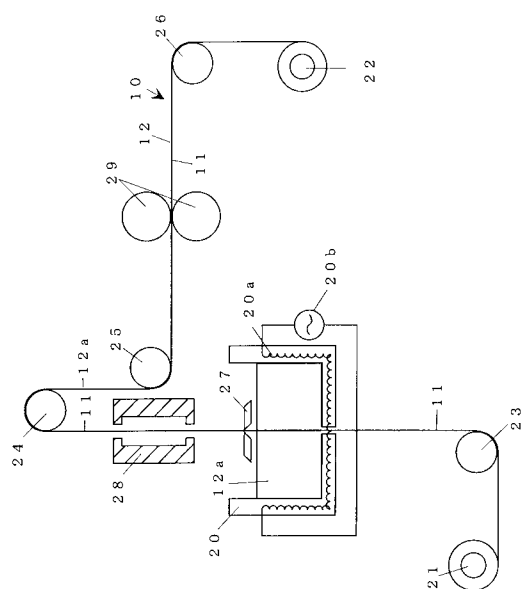
【図2】 活物質の脱落試験を行うために活物質層に碁盤目状の切溝を入れた状態を模式的に示す斜視図である。

【符号の説明】

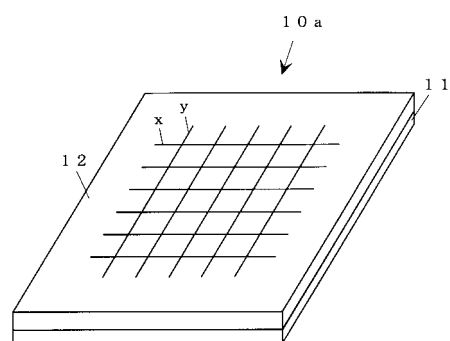
10...水素吸蔵合金極板、11...導電性芯体（パンチングメタル）、12...水素吸蔵合金層（活物質層）、12a...水素吸蔵合金スラリー（活物質スラリー）、20...スラリー槽、20a...ヒータ、20b...電源、21...巻き出しロール、22...巻き取りロール、23

50

【圖 1】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 武江 正夫
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 井本 輝彦
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
- (72)発明者 井上 雅雄
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 赤穂 篤俊
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 近藤 泰正
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 特開平06-020684(JP,A)
特開平09-199118(JP,A)
特開昭55-115267(JP,A)
特開平09-147851(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/26