

公告本

52/-130343M/KIK

申請日期	PO. 3. 20
案 號	PO 106506
類 別	HOIM 4/38

A4
C4

501300

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 名稱	中 文	吸氫之合金電極之製造方法
	英 文	METHOD OF MANUFACTURING HYDROGEN-ABSORBING ALLOY ELECTRODE
二、發明 創作 人	姓 名	1. 井本輝彦 TERUHIKO IMOTO 2. 伊勢忠司 TADASHI ISE 3. 廣田洋平 YOHEI HIROTA 4. 村上貴行 TAKAYUKI MURAKAMI 日本國
	國 籍	1. 日本國德島縣板野郡松茂町中喜來字群惠番外 45 45, Aza-Gunebangai, Nakakirai, Matsushige-cho, Itano-gun, Tokushima, Japan
	住、居所	2. 日本國德島縣板野郡松茂町廣島字二番越 3-13 3-13, Aza-Nibangoshi, Hiroshima, Matsushige-cho, Itano-gun, Tokushima, Japan
		3. 日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下 31-1 31-1, Aza-Yamashita, Sasakino, Matsushige-cho, Itano-gun, Tokushima, Japan
三、申請人	姓 名 (名稱)	三洋電機股份有限公司 SANYO ELECTRIC CO., LTD.
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 號 5-5, Keihan-Hondori, 2-Chome, Moriguchi-City, Osaka, 570-8677, Japan
	代 表 人 姓 名	桑野幸德 YUKINORI KUWANO

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：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

2000 年 3 月 21 日 特願 2000-078747(主張優先權)

2000 年 3 月 21 日 特願 2000-078748(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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明領域】

本發明係關於鎳-氫蓄電池之負極中所採用之能可逆進行電化學吸存、釋放氫的吸氫合金電極，特別係關於至少含有稀土族及鎳之吸氫合金粉末表面處理。

【昔知技術】

近年因應高能量密度之鹼蓄電池，採用吸氫合金電極的鎳-氫蓄電池已然實用化。此種鎳-氫蓄電池中所使用的吸氫合金，有採用如 Ti-Ni 系合金、La(或 Mm)-Ni 系合金等。

此類吸氫合金電極中所使用的吸氫合金，有將合金塊(錠)、薄片或球狀粉進行機械或電化學粉碎而製得的粉碎合金，或利用霧化法、旋轉圓盤法、旋轉噴嘴法、單滾筒法、雙滾筒法等而製得之球狀或其類似形狀(旋轉橢圓狀等)粉末。

惟，因為吸氫合金粉末的表面非常活性，即便僅接觸空氣，亦將馬上與空氣中的氧進行反應而使合金表面氧化，而形成氧化物被覆膜。氧化物被覆膜可降低合金的表面活性度，特別係造成蓄電池初期放電量降低的原因。故在組合電池後，必須重複進行數循環到數十循環的電池充放電，以將氧化物被覆膜予以去除，並將粉末表面活化，而滿足所需的放電容量。但是，進行重複充放電循環係頗為繁雜及耗時。

所以，將吸氫合金粉末表面的被覆膜予以去除而將粉末表面活化的方法，有提案將吸氫合金粉末浸漬於鹽酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(2)

中的酸處理方法，如特開平 5-225975 號公報中所揭示者。

在特開平 5-225975 號公報中所提案的酸處理方法，雖在將吸氫合金粉末表面之氧化物被覆膜中的稀土族金屬氧化物被覆膜予以去除上頗為有效，但在鎳氧化物或鎳氫氧化物的去除上則並不如何奏效，並將造成新形成鎳氫氧化物的問題發生。

另，當採用鹽酸進行酸處理的話，因為在吸氫合金粉末的表面上殘餘有氯化物離子，所以在進行酸處理後必須施行水洗處理，俾將氯化物離子予以去除。然後，即便在水洗處理中，經活化的吸氫合金表面亦將因水中所溶解存在的氧而再度氧化，而仍造成問題的存在。

所以，在特開平 9-237628 號公報中則有提案在製作吸氫合金電極前，將存在有鎳氧化物或鎳氫氧化物之被覆膜的含鎳之吸氫合金粉末，利用在維持於實質上不致引發氫氣吸存之溫度下的氫氣環境中保持適度時間，而將吸氫合金粉末表面的被覆膜利用氫氣還原，而使吸氫合金粉末表面上露出鎳活性面的氫氣還原處理方法。

在此特開平 9-237628 號公報所提案之含鎳之吸氫合金粉末的氫氣還原處理方法中，於施行氫氣還原處理之前進行鹼處理，預先將吸氫合金粉末表面上的氧化物予以去除，或進行酸處理，預先在吸氫合金粉末表面上形成鎳氧化物或鎳氫氧化物被覆膜，再利用氫氣還原處理而增加被還原的鎳量。

惟，若在進行氫氣還原處理之前施行酸處理或鹼處

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

理的話，因為該等處理屬濕式，所以必須在進行氫氣還原處理之前將含鎳之吸氫合金粉末予以乾燥，而造成製造步驟上的複雜，同時亦導致處理時間增長的問題發生。

另，若含鎳之吸氫合金粉末在進行氫氣還原處理之前便先予以乾燥的話，則乾燥中吸氫合金粉末表面之一部份便將氧化，而造成產生稀土族氧化物或鎳之氧化物的問題發生。然後，此情況所產生的氧化物內，利用氫氣還原處理雖可將鎳的氧化物予以還原，但稀土族的氧化物則未被還原，亦將造成吸氫合金粉末表面的多孔性減少，並導致電池容量降低的問題發生。

再者，若利用氫氣還原處理而使吸氫合金粉末表面上露出鎳活性面的話，當此活性表面暴露於空氣中時將再度氧化，而造成在維持活性上較為困難的問題發生。此外，因為施行氫氣還原處理，而使吸氫合金粉末表面變成非常活性，所以必須將處理後的吸氫合金粉末保存於水中，造成活性表面喪失的問題發生。

【發明概要】

本發明為解決上述課題，其目的在於提供一種即便進行氫氣還原處理而活化吸氫合金粉末表面，亦可維持該表面活性的處理方法，可獲得具優越放電容量的吸氫合金電極。

為達上述目的，本發明之吸氫合金電極的製造方法係具備有：將吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，而將存在於該合金粉末

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(4)

表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的氫氣還原步驟；由不致引發氫氣吸存的溫度，自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓相等的溫度後，開始將氫氣環境抽真空，並一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫的排氣步驟；在排放氫氣且將環境冷卻至室溫後，於該環境中導入選自氫、氮或二氧化碳之至少一種氣體，以將該環境回復至常壓的常壓步驟；將吸氫合金粉末浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的氧化抑制浸漬步驟。

當在一定溫度下對吸氫合金進行氫加壓時，首先形成氫的固溶金屬相(α 相)。若再將壓力升高的話，氫便形成佔據金屬格子內之處的氫化物(β 相)。此時存在有 α 相與 β 相的共存區域，此區域稱為「高原區域」。因為在高溫下高原區域所產生的壓力(高原壓力)將變大，故無法產生氫化物。但，即便在此狀態下，因為產生氫的固溶狀態，所以氫僅以極少存在於 α 相內。

所以，所謂的實質上不致引發氫氣吸存，係指僅吸存存在 α 相中之固溶狀態的氫，意味著相較於形成氫化物的區域(α 相- β 相共存區域)下，僅為極微量而已，實質上幾乎無吸存氫。若將吸氫合金保存於低於實質上不致吸存氫氣之溫度的氫氣環境中的話，氫氣便不參與合金粉體表面之氧化物或氫氧化物被覆膜的還原，而由吸氫合金粉末表面吸收至內部。

然後，若將氫氣環境的溫度昇高的話，吸氫合金的平衡氫壓將變高，而不致引發吸氫合金的氫吸存，環境中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

的氫氣便作用於存在粉體表面上的氧化物等被覆膜上，而將吸氫合金表面的氧化物等予以還原成金屬狀態。

如此，藉由對吸氫合金粉末施行氫氣還原處理，因為可將形成於吸氫合金粉末表面上的鎳氧化物、鎳氫氧化物、鈷氧化物、鈷氫氧化物等被覆膜還原成鎳、鈷的金屬狀態，所以便可提高吸氫合金粉末表面的活性度。故，由施行此種處理之吸氫合金粉末所製得的吸氫合金電極，因為具優越活性，初期放電容量亦高，所以在將吸氫合金電極組合於電池等後，所執行的充放電循環次數便可減少。

惟，吸氫合金粉末表面活性度經提昇的吸氫合金粉末若暴露於空氣中的話，將再度被氧化而造成活性頗難維持。所以，在本發明中，在將氫、氮、二氧化碳等氣體吸附於吸氫合金粉末表面之同時，浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中，而使吸氫合金粉末表面不直接接觸空氣，即便吸氫合金粉末暴露於空氣中，亦可防止再度氧化而可維持活性度。

此處，為將氫、氮、二氧化碳等氣體導入環境中，必須將氫氣環境抽真空而排放氫氣，若在排放氫氣時使環境溫度下降的話，吸氫合金便將吸存氫氣。所以，在本發明中，便在自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中氫壓相等的溫度後，才開始氫氣環境的抽真空，並一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫。

在吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中氫壓相等的時間點，雖然吸氫合金將吸存氫，但若在此時間點才開始抽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

真空而排放氫氣的話，因為氫氣環境中的氫壓降低，便將所吸存的氫釋放出。藉此在開始抽真空的瞬間進行氫吸存與釋放，並使吸氫合金粉末的表面形成微小龜裂，而增加吸氫合金粉末的表面積。

然後，將環境排氣，因為即便冷卻至室溫環境中亦無氫殘存，所以吸氫合金便無氫氣吸存。之後，在常溫(約 25°C)狀態下將氫氣、氮、二氧化碳等氣體導入環境中，吸氫合金粉末表面上便將吸附氫氣、氮、二氧化碳等氣體。

因為吸附於吸氫合金粉末表面上的氫氣、氮、二氧化碳等氣體，將隨電池內的鹼電解液而被去除，所以不致賦予電池不良影響，並於電池內露出活性表面而可大幅提升電池的初期容量。接著，若將已吸附氫氣、氮、二氧化碳等氣體的吸氫合金粉末，浸漬於含有氧化抑制劑之溶液中的話，氧化抑制劑將選擇性的吸附於吸氫合金表面上，而抑制氧化物或氫氧化物的形成，俾可維持活性度。

此情況下，氧化抑制劑較好為含有由磷酸鹽、矽酸鹽、次亞磷酸鹽、四氫硼酸鹽中選擇至少1種的鹽類。在發揮氧化抑制劑的添加效果上，添加於氧化抑制劑之水溶液中的添加量，較好相對吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 至 5.0×10^{-1} 質量%。另，具備有將氫氣還原處理步驟前的環境抽真空，並將環境中的氧氣予以排氣的氧氣排氣步驟的話，便可防止氫氣還原處理中吸氫合金粉末表面被氧化。

另，氫氣環境溫度範圍的上限，較好為吸氫合金組織實質上不受熱導致的擴散作用的溫度。此乃若吸氫合金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

受到熱的影響而使組織亂掉的話，吸氫合金本身的活性度將降低所致。氫氣環境的溫度，雖依照吸氫合金種類而決定，但在後述的 $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}$ 的情況時，較好在約 100°C 至 500°C 下進行處理。

另，本發明之吸氫合金電極的製造方法係具備有：將吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，而將存在於該合金粉末表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的還原步驟；將維持在不致引發氫氣吸存之溫度中的氫氣環境抽真空，而排放氫氣的排氣步驟；將已排放氫氣的環境冷卻至室溫後，於該環境中導入吸附氣體而使吸氫合金的粉末表面吸附有吸附氣體，同時將該環境回復至常壓的吸附步驟。

此處，在將氫氣環境抽真空而排放氫氣時，若環境溫度降低的話，因為吸氫合金將吸存氫氣，所以必須在維持於不引發氫氣吸存的溫度狀態下，將氫氣環境抽真空並排放氫氣。然後，因為即便將此環境冷卻至室溫，環境中因為無氫殘存，所以吸氫合金便無氫氣吸存。之後，在常溫(約 25°C)狀態下將二氧化碳或氮等吸附氣體導入，吸氫合金粉末表面上便將吸附有吸附氣體。

因為吸附於吸氫合金粉末表面上的二氧化碳或氮等吸附氣體，將隨電池內的鹼電解液而被去除，所以不致賦予電池不良影響，並於電池內露出活性表面，而可大幅提升電池的初期容量。另，因為將存在於吸氫合金表面上的氧化物或氫氧化物，維持於還原成金屬狀態，所以在電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

製造後馬上可減少吸氫合金中的氧濃度，因為可延緩電池內電解液導致的腐蝕氧化、正極所產生氧導致的氧化，而可提昇循環特性。

再者，本發明之另一吸氫合金電極的製造方法係具備有：將吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，而將存在於該合金粉末表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的氫氣還原步驟；將維持在不致引發氫氣吸存之溫度中的氫氣環境抽真空，而排放氫氣的排氣步驟；將經排放氫氣的環境冷卻至室溫後，於該環境中導入氫氣或氮氣，而將該環境回復至常壓的氣體導入步驟；將吸氫合金粉末浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的氧化抑制浸漬步驟。

如此施行氫氣還原處理而將吸氫合金粉末的表面予以活化，並將維持於不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境抽真空而排放氫氣，並導入氫氣或氮氣而將該環境回復至常壓，同時若在將該環境冷卻至室溫後，浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的話，氧化抑制劑將選擇性的吸附於吸氫合金表面上，而抑制氧化物或氫氧化物的形成俾可維持活性度。

此情況下，氧化抑制劑較好為含有由磷酸鹽、矽酸鹽、次亞磷酸鹽、四氫硼酸鹽中選擇至少1種的鹽類。在浸漬於氧化抑制劑的情況時，因為吸氫合金粉末的平均粒徑較小者面積較大，氧化程度亦將變大，所以平均粒徑越小者越有效果。另，若具備有將氫氣還原處理步驟前的環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

境抽真空，並將該環境中的氧氣予以排氣的氧氣排氣步驟的話，便可防止氫氣還原步驟中吸氫合金粉末表面被氧化。

另，將氫氣環境的溫度設定在吸氫合金實質上不致吸存氫氣的溫度以上，而藉此溫度將吸氫合金保持於低溫的氫氣環境中的話，氫氣便不參與合金粉體表面之氧化物或氫氧化物被覆膜的還原，而由吸氫合金粉末表面吸收至內部。

若將氫氣環境的溫度昇高的話，吸氫合金的平衡氫壓將變高而不致引發吸氫合金的氫吸存，環境中的氫氣便將作用於存在粉體表面上的氧化物等被覆膜上，而將吸氫合金表面的鎳氧化物等予以還原成鎳金屬狀態。

另，為防止雜質氣體由處理環境外部混入氫氣環境中，氫氣環境的壓力必須設定在高於大氣壓的壓力，一般在超過大氣壓至 1MPa(約 10atm)下進行者為佳。特別在 0.11 至 0.51 MPa(約 10atm)為止下進行者更佳。在氫氣環境中的保持時間，為足夠將吸氫合金表面的鎳氧化物或鎳氫氧化物被覆膜完全還原的時間。具體而言，雖依照吸氫合金粉末的處理量、其他條件而定，但較好在 0.5 小時以上。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係採用由本發明之吸氫合金所成的試驗電極而形成的試驗電池模式之部分切割立體示意圖。

第 2 圖係採用由本發明之吸氫合金所成的電極而形

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (10)

成的鹼蓄電池模式之剖面示意圖。

【元件符號說明】

1	負極	2	正極
3	參考電極	4	容器
5	上蓋	6	排泄管
7	壓力計	8	排泄閥
10	試驗電池	11	正極
12	負極	13	隔板
14	負極罐	15	封口蓋
16	襯墊	17	線圈彈簧
18	正極外部端子	20	鹼蓄電池
11a	正極導線	12a	負極導線
1a	負極導線	1b	負極端子
2a	正極導線	2b	正極端子

【發明實施態樣】

以下，針對本發明之吸氫合金電極使用於鎳-氫蓄電池之情況的本發明一實施態樣，進行說明。

1.吸氫合金粉末的製作

(1)吸氫合金粉末的調配

將市售 Mm(稀土金屬合金)、Ni(純度 99.9%)、Co、Al、Mn，以莫爾比 1.0:3.1:0.9:0.4:0.6 的比例混合後，投入高周波熔解爐中予以熔解、冷卻，而製作出結構式 $MmNi_{3.1}Co_{0.9}Al_{0.4}Mn_{0.6}$ 所示的吸氫合金塊。將此吸氫合金塊丟入球磨機中，粉碎成平均粒徑 $80\mu m$ 的粉碎合金粉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(11)

末。將此粉碎合金粉末當作合金粉末 z。

(2)吸氫合金粉末的表面處理

a.實施例 1

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z。將此吸氫合金粉末 z 填充於不鏽鋼製耐熱、耐壓容器中，一邊真空排氣至 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (10^{-4}Torr) 以下一邊加熱至 300°C 。在維持於 300°C 的容器內導入 2MPa (2atm) 的氫氣後，保持 0.5 小時而進行氫氣還原處理。藉此將存在於吸氫合金粉末 z 表面上的鎳、鈷等的氧化物或氫氧化物予以還原，而使吸氫合金粉末表面露出鎳、鈷等金屬的活性面。

然後，吸氫合金自然冷卻至開始吸存氫的溫度，即降至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓變成相等的溫度。之後，驅動真空泵將容器內真空抽氣至 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (10^{-4}Torr) 以下，並一邊將容器內冷卻至室溫 (25°C)，一邊排放容器內的氫氣。接著，將氫氣 (Ar) 導入容器內，直到變成大氣壓為止。將其取出，並將此經氫氣處理過的吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 1 之合金粉末 a。

b.實施例 2

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，將施行過氫氣還原處理及氫氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

矽酸鉀(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 2 之合金粉末 b。

c. 實施例 3

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，將施行過氫氣還原處理及氫氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之次亞磷酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 3 之合金粉末 c。

d. 實施例 4

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，將施行過氫氣還原處理及氫氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之四氫硼酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 4 之合金粉末 d。

e. 實施例 5

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，在施行過氫氣還原處理及氫氣真空排氣處理後，於容器內導入氮氣(N_2)，直到達大氣壓為止。將此經氫氣處理過的吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

過之吸氫合金的實施例 5 之合金粉末 e。

f. 實施例 6

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 5，將施行過氮氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之矽酸鉀(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 6 之合金粉末 f。

g. 實施例 7

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 5，將施行過氮氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之次亞磷酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 7 之合金粉末 g。

h. 實施例 8

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 5，將施行過氮氣處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之四氫硼酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 8 之合金粉末 h。

i. 實施例 9

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

例 1，在施行過氫氣還原處理及氫氣真空排氣後，將二氧化碳(CO₂)導入容器內，直到變成大氣壓為止。將其取出，並將此經碳酸氣體處理過的吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 9 之合金粉末 i。

j. 實施例 10

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 9，將施行過碳酸氣體處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之矽酸鉀(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 10 之合金粉末 j。

k. 實施例 11

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 9，將施行過碳酸氣體處理的吸氫合金粉末，此次改為在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之次亞磷酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 11 之合金粉末 k。

l. 實施例 12

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 9，將施行過碳酸氣體處理的吸氫合金粉末，此次改為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之四氫硼酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。如此便製得經氧化抑制劑處理過之吸氫合金的實施例 12 之合金粉末 k。

m. 比較例 1

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，施行氫氣還原處理，待氫氣還原處理完成之同時開始排放氫氣(在 300°C 下開始排放)，並一邊排放氫氣一邊將容器內冷卻至室溫(25°C)後，將吸氫合金粉末由容器內取出，並以此為比較例 1 之合金粉末 w。

n. 比較例 2

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，將施行過氫氣還原處理與氫氣處理的吸氫合金粉末由容器中取出，並以此為比較例 2 之合金粉末 x。

o. 比較例 3

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，如同上述實施例 1，將施行過氫氣還原處理與氫氣處理的吸氫合金粉末，浸漬於無添加氧化抑制劑的水溶液(純水)中 10 日，並以此為比較例 3 之合金粉末 y。

p. 比較例 4

直接採用如上述所製得之吸氫合金粉末 z，為比較例 4 之合金粉末 z。

2. 試驗電池用電極的製作

其次，採用依上述所製得之實施例 1 至 12 之合金粉

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (16)

末 a 至 l，及比較例 1 至 4 之合金粉末 w 至 z，並在該等合金粉末 0.5g 中混合作為黏結劑的聚四氟乙烯(PTFE)0.1g 後，再填充於發泡鎳多孔體中，並以 1.2ton/cm^2 加壓成形而製得直徑 20mm 的吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z。

另，將採用合金粉末 a 者設為吸氫合金電極 A，同樣的，將採用合金粉末 b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l 者，分別設為吸氫合金電極 B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L。將採用合金粉末 w, x, y, z 者，分別設為吸氫合金電極 W, X, Y, Z。

3. 試驗電池的組合

接著，對採用以所製得吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z 為負極的試驗電池組合例，參考第 1 圖進行詳細說明。第 1 圖中之試驗電池 10，係由圓筒狀聚丙烯製密閉容器 4 的上蓋 5，分別懸吊支撐由吸氫合金電極所成的負極 1、由圓筒狀燒結式鎳極所形成的正極 2、及由板狀燒結式鎳極所形成的參照電極 3。上蓋 5 具備有由壓力計 7 與排泄閥 (逃逸閥) 8 所成的排泄管 6。在容器 4 內，填充 30 質量% 的氫氧化鉀水溶液。

正極 2 係擁有較負極 1 之吸氫合金電極更充足大電化學容量的電極，並藉由貫穿上蓋 5 的正極導線 2a 而支撐。負極 1 係以貫穿上蓋 5 的負極導線 1a 支撐，而約略在正極 2 圓筒內中央的垂直位置處。正極導線 2a、負極導線 1a 之另一端分別連接於上蓋 5 上面之正極端子 2b、負極端子 1b。排泄管 6 係為防止容器 4 之內壓上昇至特定壓力以上而設，並藉由排泄閥 8 的調節而將容器 4 之內

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (17)

壓保持一定。

4. 試驗電池的初期放電容量測定

使用上述吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z 作為上述構成之試驗電池 10 的負極，在常溫下以 50mA/g 充電 8 小時後，暫停 1 小時後，再以 50mA/g 放電至放電暫停電壓 0.9V 為止後，再暫停 1 小時的處理為 1 循環。執行充放電循環，並測定初期放電容量(mAh/g)。結果如表 1 中所示。

5. 鹼蓄電池用電極的製作

其次，採用依上述所製得實施例 1 至 12 之合金粉末 a 至 l，及比較例 1 至 4 之合金粉末 w 至 z，並將該等合金粉末 100 質量份與作為黏結劑的聚氧化乙烯(PEO)5 質量%的水溶液 20 質量份相混合，而調配成糊劑，將此糊劑塗抹於施行過鎳電鍍之穿孔金屬所形成的蕊體之二面上，在室溫下乾燥後，依特定尺寸大小切斷，而製成吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z。

另，將採用合金粉末 a 者設為吸氫合金電極 A，同樣的，將採用合金粉末 b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l 者，分別設為吸氫合金電極 B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L。將採用合金粉末 w, x, y, z 者，分別設為吸氫合金電極 W, X, Y, Z。

6. 鹼蓄電池的組合

接著，對採用以所製得吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z 為負極的 AA 尺寸正極支配型鹼蓄電池(電池容量 1200mAh)20 之製作例，根據第 2 圖所示進行詳細說明。第 2 圖中之鹼蓄電池 20，係正極 11 與負極 12 之間介以

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

裝 · 訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(18)

隔板 13 而呈捲取狀態，並收納於負極罐 14 內。

正極 11 係透過正極導線 11a 而連接於封口蓋 15 上，而負極 12 則透過負極導線 12a 連接於負極罐 14 上。在負極罐 14 內部填充電解液，並在封口蓋 15 的接合部位處設置絕緣性襯墊 16，而將電池密封。封口蓋 15 上面係透過線圈彈簧 17 連接於正極外部端子 18，當電池內壓異常上昇時，線圈彈簧 17 便壓縮，而將電池內部的氣體排放至大氣中而構成。正極 11 乃採用習知的燒結式鎳極，隔板 13 則採用耐鹼性不織布，電解液係採用 30 質量%的氫氧化鉀水溶液。

7. 鹼蓄電池的初期放電容量測定

針對使用上述吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z 為負極的各鹼蓄電池，在常溫下以 1.0C(1200mA)的充電電流進行充電，直到正極完全充電後所產生的電池壓降(- Δ)為 10mV 為止，然後以 1.0C(1200mA)的放電電流進行放電，直到放電終止電壓為 0.9V 為止。以此為充放電循環重複施行之，並求取電池容量達到 600mAh(初期容量的 50%)時的循環次數(循環壽命特性)。結果如下表 1 中所示。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

【 表 1 】

電極 種類	合金 粉末	還原處理後之 氫氣排放時機	導入 氣體	氧化抑制劑處 理	初期 容量 (mAh/g)	循環 壽命 (次)
A	a	冷卻至吸存溫度後	Ar	磷酸氫二鈉	314	675
B	b	冷卻至吸存溫度後	Ar	矽酸鉀	313	674
C	c	冷卻至吸存溫度後	Ar	次亞磷酸鈉	314	674
D	d	冷卻至吸存溫度後	Ar	四氫硼酸鈉	315	675
E	e	冷卻至吸存溫度後	N ₂	磷酸氫二鈉	317	679
F	f	冷卻至吸存溫度後	N ₂	矽酸鉀	318	678
G	g	冷卻至吸存溫度後	N ₂	次亞磷酸鈉	319	679
H	h	冷卻至吸存溫度後	N ₂	四氫硼酸鈉	318	679
I	i	冷卻至吸存溫度後	CO ₂	磷酸氫二鈉	320	681
J	j	冷卻至吸存溫度後	CO ₂	矽酸鉀	319	680
K	k	冷卻至吸存溫度後	CO ₂	次亞磷酸鈉	319	682
L	l	冷卻至吸存溫度後	CO ₂	四氫硼酸鈉	319	681
W	w	未冷卻 (在 300℃ 下排氣)	Ar	無	285	628
X	x	冷卻至吸存溫度後	Ar	無	290	620
Y	y	冷卻至吸存溫度後	Ar	無(純水)	281	613
Z	z	未還原處理	無	無	222	620

由上述表 1 結果明顯得知，使用實施例 1 至 12 之吸氫合金粉末 a 至 l 的吸氫合金電極 A 至 L 的電池，較諸於使用比較例 1 至 4 之吸氫合金粉末 w 至 z 的吸氫合金電極 W 至 Z 的電池，不論在初期放電容量及循環壽命特性上均獲大幅提昇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

如上述吸氫合金電極 A 至 L 之初期放電容量及循環壽命特性提昇的理由，可認為如下。

即，首先在吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓變成相等的時間點，使吸氫合金吸存氫，若由此時間點開始抽真空並排放氫氣的話，因為氫氣環境中的氫壓降低，故被吸存的氫便釋放出來。藉此在開始抽真空的瞬間進行氫氣的吸存與釋放，而使吸氫合金粉末表面形成微小龜裂，增加吸氫合金粉末的表面積。

之後，藉由氫氣的還原處理而變成活性，且在還原處理後的氫氣排放時於表面上形成微小龜裂的吸氫合金粉末上，若於室溫下導入 Ar、N₂、CO₂ 等氣體的話，吸氫合金粉末的表面上便可吸附 Ar、N₂、CO₂ 等氣體，而可抑制在合金粉末表面上形成氧化物或氫氧化物。然後，若更進一步浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的話，因為氧化抑制劑可選擇性的吸附於吸氫合金粉末表面上，而抑制氧化物或氫氧化物的形成，所以可維持活性度，而判定可提昇初期放電容量與循環壽命。

由上述，為了提昇吸氫合金粉末的初期放電容量與循環壽命，可在自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓變成相等的溫度後，才開始氫氣環境的抽真空，而一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫，同時在室溫下導入 Ar、N₂、CO₂ 等氣體後，必須浸漬於含磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等氧化抑制劑的水溶液中。

另，作為導入氣體者亦可為如吸氫合金粉末 a 至 d 的

五、發明說明 (21)

氬(Ar)，但採用對吸氬合金粉末之吸附力較強的氮(N₂)(吸氬合金粉末 e 至 h)或二氧化碳(CO₂)(吸氬合金粉末 i 至 l)，因為表面保護力較強，所以更能提昇初期放電容量與循環壽命。此外，氧化抑制劑即便採用磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等中任一者，初期放電容量與循環壽命幾乎無改變，因此可採用其中任一者。

8. 氧化抑制劑添加量的檢討

其次，針對氧化抑制劑的添加量進行檢討。此處，採用依上述所製得之吸氬合金粉末 z。將吸氬合金粉末 z 填充於不銹鋼製的耐熱、耐壓容器中，並一邊真空排氣至 1.33×10^{-2} (10⁻⁴Torr) 以下一邊加熱至 300℃，再於維持在 300℃ 的容器內導入 0.2MPa(2atm) 的氬氣，保持 0.5 小時而施行氬氣還原處理。

然後，吸氬合金自然冷卻至開始吸存氬的溫度，即降至吸氬合金之平衡氬壓與氬氣環境中之氬壓形成相等的溫度。之後，驅動真空泵將容器內真空排氣至 1.33×10^{-2} Pa(10⁻⁴Torr) 以下，並一邊將容器內冷卻至室溫(25℃)，一邊排放容器內的氬氣。接著，將氮氣(N₂)導入容器內直到變成大氣壓為止。將其取出，並將此吸氬合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-7} 質量%、 1.0×10^{-6} 質量%、 1.0×10^{-5} 質量%、 1.0×10^{-4} 質量%、 1.0×10^{-3} 質量%、 1.0×10^{-2} 質量%、 1.0×10^{-1} 質量%(此為上述合金 e)、 5.0×10^{-1} 質量%、 10.0×10^{-1} 質量%之磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的水溶液中分別浸漬 10 天，而分別製得合金粉末 m,n,o,p,q,

五、發明說明 (22)

r,s,t。

採用該等吸氫合金粉末 m,n,o,p,q,r,s,t，如同上述分別製得試驗電池用電極 M,N,O,P,Q,R,S,T，及鹼蓄電池用電極 M,N,O,P,Q,R,S,T。然後，採用該等試驗電池用電極與鹼蓄電池用電極，如同上述製作試驗電池與鹼蓄電池。然後，如同上述分別求取試驗電池的初期放電容量與電池的循環壽命特性，結果如下表 2 中所示。另，表 2 中一併載入採用吸氫合金粉末 e 的電極 E。

【表 2】

電極種類	合金種類	氧化抑制劑處理	添加量 (質量%)	初期容量 (mAh/g)	循環壽命 (次)
M	m	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-7}	300	640
N	n	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-6}	313	670
O	o	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-5}	314	675
P	p	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-4}	315	677
Q	q	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-3}	316	677
R	r	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-2}	317	678
E	e	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-1}	317	679
S	s	磷酸氫二鈉	5.0×10^{-1}	315	677
T	t	磷酸氫二鈉	10.0×10^{-1}	301	641

由上述表 2 結果明顯得知，在磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的添加量相對於吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 質量%至 5.0×10^{-1} 質量%的水溶液中，將施行過氫氣還原處理的吸氫合金粉末浸漬於其中的話，可提昇初期放電容量與電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (23)

的循環壽命特性。此乃因為若磷酸氫二鈉的添加量低於 1.0×10^{-6} 質量%的話，將無法充分發揮氧化抑制劑的效果，反之，若超過 5.0×10^{-1} 質量%的話，氧化抑制劑將產生不良影響所致。

此外，矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉的添加量即便與上述磷酸氫二鈉進行相同的變化，亦可獲得幾乎相同的結果。由此，磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等氧化抑制劑的添加量，較好相對於吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 質量%至 5.0×10^{-1} 質量%。

如上述，在本發明中，對吸氫合金粉末施行氫氣還原處理而將吸氫合金粉末之表面予以活化後，待自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓相等的溫度後，開始將氫氣環境抽真空並一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫，同時在室溫下導入 Ar、N₂、CO₂ 等氣體後，再浸漬於含磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等氧化抑制劑之水溶液中。

藉此在吸氫合金粉末表面上形成微小龜裂，而增大吸氫合金粉末的表面積，同時因為吸氫合金粉末的表面並未直接接觸空氣，所以即便吸氫合金粉末暴露於空氣中，亦可防止再度氧化而可維持活性度。藉此便可獲得具優越初期放電容量與循環壽命特性的吸氫合金電極。

【發明實施態樣】

以下，針對本發明之吸氫合金電極使用於鎳-氫蓄電池的本發明一實施態樣進行說明。

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

1.吸氫合金粉末的製作

(1)吸氫合金粉末的調配

將市售 Mm(稀土金屬合金)、Ni(純度 99.9%)、Co、Al、Mn，以莫爾比 1.0:3.1:0.9:0.4:0.6 的比例混合後，投入高周波熔解爐中予以熔解、冷卻，而製作出結構式 $MmNi_{3.1}Co_{0.9}Al_{0.4}Mn_{0.6}$ 所示的吸氫合金塊。將此吸氫合金塊丟入球磨機中，粉碎成平均粒徑 $80\mu m$ 或 $40\mu m$ 的粉碎合金粉末。將平均粒徑 $80\mu m$ 的粉碎合金粉末當作合金粉末①，而將平均粒徑 $40\mu m$ 的粉碎合金粉末當作合金粉末②。

(2)吸氫合金粉末的吸附氣體處理

a.實施例 1

採用如上述所製得之吸氫合金粉末①，填充於耐熱、耐壓容器中，一邊真空排氣至 $1.33 \times 10^{-2} Pa (10^{-4} Torr)$ 以下一邊加熱至 $300^{\circ}C$ 。在維持於 $300^{\circ}C$ 的容器內導入 $2MPa (2atm)$ 的氫氣後，保持 0.5 小時以進行氫氣還原處理。藉此將存在於吸氫合金粉末①表面上的鎳氧化物或鎳氫氧化物予以還原，而使合金粉末表面露出鎳金屬的活性面。

然後，將維持於 $300^{\circ}C$ 之容器內真空排氣至 $1.33 \times 10^{-2} Pa (10^{-4} Torr)$ 以下，而將容器內的氫氣排放出。接著，將容器內冷卻至室溫 ($25^{\circ}C$) 後，將二氧化碳 (CO_2 : 吸附氣體) 導入容器內，直到變成大氣壓為止。藉此使吸氫合金粉末表面上吸附二氧化碳。將如上述經吸附氣體處理過的吸氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (25)

合金粉末由容器中取出，並以此為實施例 1 之合金粉末 a。

b. 實施例 2

如同上述，在施行氫氣還原處理後，將維持於 300℃ 的容器內真空排氣至 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (10^{-4}Torr) 以下，而將容器內的氫氣排放出後，冷卻至室溫 (25℃)，將氫氣 (N_2 : 吸附氣體) 導入容器內直到變成大氣壓為止。將經吸附氣體處理過的吸氫合金粉末由容器中取出，並以此為實施例 2 之合金粉末 b。

c. 比較例 1

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 ①，如同上述，在施行氫氣還原處理後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並以此為比較例 1 之合金粉末 w。

(3) 吸氫合金粉末的氧化抑制劑處理

d. 實施例 3

採用如上述所製得之吸氫合金粉末 ②，如同上述，在施行氫氣還原處理後，將維持於 300℃ 的容器內真空排氣至 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (10^{-4}Torr) 以下，而將容器內的氫氣排放出後，冷卻至室溫 (25℃)。接著，於容器內導入氫氣 (Ar) 並回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量% 之磷酸氫二鈉 (氧化抑制劑) 的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。將此種經氧化抑制劑處理過的吸氫合金當作實施例 3 之合金粉末 c。

e. 實施例 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

如同上述，在施行氫氣還原處理後，真空排氣並冷卻至室溫(25℃)後，將氫氣(Ar)導入容器中而回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之矽酸鉀(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。將此種經氧化抑制劑處理過的吸氫合金當作實施例 4 之合金粉末 d。

f. 實施例 5

如同上述，在施行氫氣還原處理後，真空排氣並冷卻至室溫(25℃)後，將氫氣(Ar)導入容器中而回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之次亞磷酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。將此種經氧化抑制劑處理過的吸氫合金當作實施例 5 之合金粉末 e。

g. 實施例 6

如同上述，在施行氫氣還原處理後，真空排氣並冷卻至室溫(25℃)後，將氫氣(Ar)導入容器中而回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-1} 質量%之四氫硼酸鈉(氧化抑制劑)的水溶液中浸漬 10 天，俾施行氧化抑制處理。將此種經氧化抑制劑處理過的吸氫合金當作實施例 6 之合金粉末 f。

h. 比較例 2

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

將如上述所製得之吸氫合金粉末②，浸漬於無添加氧化抑制劑的水溶液(純水)中 10 日，並以此為比較例 2 之合金粉末 x。

i. 比較例 3

將如上述所製得之吸氫合金粉末②，浸漬於添加磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的水溶液中 10 日，並以此為經氧化抑制劑處理過的比較例 3 之合金粉末 y。

j. 比較例 4

如同上述，在施行氫氣還原處理後，真空排氣並冷卻至室溫(25℃)後，將氫氣(Ar)導入容器中而回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末浸漬於無添加氧化抑制劑的水溶液中 10 天，並以此為比較例 4 之合金粉末 z。

2. 試驗電池用電極的製作

其次，採用依上述所製得之實施例 1 至 6 之合金粉末 a 至 f，及比較例 1 至 4 之合金粉末 w 至 z，並在該等合金粉末 0.5g 中混合作為黏結劑的聚四氟乙烯(PTFE)0.1g 後，再填充於發泡鎳多孔體中並以 1.2ton/cm² 加壓成形，而製得直徑 20mm 的吸氫合金電極 A 至 L, W 至 Z。

另，將採用合金粉末 a 者設為吸氫合金電極 A，同樣的，將採用合金粉末 b, c, d, e, f 者，分別設為吸氫合金電極 B, C, D, E, F。將採用合金粉末 w, x, y, z 者，分別設為吸氫合金電極 W, X, Y, Z。

3. 試驗電池的組合

(請先閱讀背面之注意事項以寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(28)

接著，對採用所製得之吸氫合金電極 A 至 F, W 至 Z 為負極的電池組合例，參考第 1 圖而進行詳細說明。第 1 圖中之試驗電池 10，係由圓筒狀聚丙烯製密閉容器 4 的上蓋 5，分別懸吊支撐由吸氫合金電極所形成的負極 1、由圓筒狀燒結式鎳極所形成的正極 2、及由板狀燒結式鎳極所形成的參照電極 3。上蓋 5 具備有由壓力計 7 與排泄閥(逃逸閥)8 所組成的排泄管 6。在容器 4 內填充 30 質量 % 的氫氧化鉀水溶液。

正極 2 係擁有較負極 1 之吸氫合金電極更充足之大電化學容量的電極，並藉由貫穿上蓋 5 的正極導線 2a 而支撐。負極 1 係以貫穿上蓋 5 的負極導線 1a 支撐，而約略在正極 2 圓筒內中央的垂直位置處。正極導線 2a、負極導線 1a 之另一端，分別連接於上蓋 5 上面之正極端子 2b、負極端子 1b。排泄管 6 係為防止容器 4 內壓上昇至特定壓力以上而設，並藉由排泄閥 8 的調節，而將容器 4 內壓保持一定。

4. 試驗電池的初期放電容量測定

使用上述吸氫合金電極 A 至 B, W 為上述結構之試驗電池 10 的負極 1，在常溫下以 50mA/g 充電 8 小時後，暫停 1 小時後，再以 50mA/g 放電至放電暫停電壓 0.9V 為止後，再暫停 1 小時的處理為 1 循環。執行充放電循環，並測定初期放電容量(mAh/g)。結果如表 3 中所示。同樣的，使用吸氫合金電極 C 至 F, X 至 Z，測定初期放電容量(mAh/g)。結果如表 4 中所示。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

5. 鹼蓄電池用電極的製作

其次，採用依上述所製得之實施例 1 至 6 之合金粉末 a 至 f，及比較例 1 至 4 之合金粉末 w 至 z，並將該等合金粉末 100 質量份與作為黏結劑的聚氧化乙烯(PEO)5 質量%的水溶液 20 質量份相混合，而調配成糊劑，將此糊劑塗抹於由施行鎳電鍍過之穿孔金屬所成蕊體的二面上，在室溫下乾燥後，依特定尺寸大小切斷，而製成吸氫合金電極 A 至 F, W 至 Z。

另，將採用合金粉末 a 者設為吸氫合金電極 A，同樣的，將採用合金粉末 b, c, d, e, f 者，分別設為吸氫合金電極 B, C, D, E, F。將採用合金粉末 w, x, y, z 者，分別設為吸氫合金電極 W, X, Y, Z。

6. 鹼蓄電池的組合

接著，對採用該等吸氫合金電極 A 至 F, W 至 Z 為負極的 AA 尺寸正極支配型鹼蓄電池(電池容量 1200mAh)20 之製作例，根據第 2 圖所示進行詳細說明。第 2 圖中之鹼蓄電池 20，係正極 11 與負極 12 間介以隔板 13 而呈捲取狀態，並收容於負極罐 14 內。

正極 11 係透過正極導線 11a 而連接於封口蓋 15 上，而負極 12 則負極導線 12a 連接於負極罐 14 上。在負極罐 14 內部填充電解液，並在封口蓋 15 的接合部位處設置絕緣性襯墊 16，而將電池密封。在封口蓋 15 上面，係透過線圈彈簧 17 連接於正極外部端子 18，當電池內壓異常上昇時，線圈彈簧 17 便壓縮，而將電池內部的氣體排放於

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (30)

大氣中而構成者。正極 11 乃採用習知的燒結式鎳極，隔板 13 則採用耐鹼性不織布，電解液係採用 30 質量%的氫氧化鉀水溶液。

7. 鹼蓄電池的初期放電容量測定

針對使用上述吸氫合金電極 A 至 B,W 為負極的各鹼蓄電池，在常溫下以 1.0C(1200mA)的充電電流進行充電，直到正極完全充電後所產生的電池壓降(- Δ)為 10mV 為止，然後以 1.0C(1200mA)的放電電流進行放電，直到放電終止電壓為 0.9V 為止，並以此為充放電循環。重複施行充放電循環，並求取電池容量達到 600mAh(初期容量的 50%)時的循環次數(循環壽命特性)。結果如表 1 中所示。同樣的，針對以各吸氫合金電極 C 至 F,X 至 Z 為負極的各鹼蓄電池，求取循環壽命特性，結果如表 4 中所示。

【表 3】

電極種類	合金粉末	氫氣還原處理	吸附氣體處理 (吸附氣體種類)	試驗電池的初期放電容量	電池循環壽命特性
A	a	有	CO ₂	307(mAh/g)	695(次)
B	b	有	N ₂	305(mAh/g)	678(次)
W	w	有	無	285(mAh/g)	628(次)

由上述表 3 結果明顯得知，經施行氫氣還原處理後，再以 CO₂ 或 N₂ 施行吸附氣體處理過的吸氫電極 A,B，較諸於吸氫電極 W，在初期放電容量與電池的循環壽命特性上均有提昇。此可判定為在利用氫氣施行還原處理而活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (31)

化的吸氫合金粉末表面上，CO₂、N₂ 等吸附氣體形成保護膜，而抑制在合金粉末表面上產生氧化物或氫氧化物。抑制在合金粉末表面上產生氧化物或氫氧化物而維持活性表面之同時，因為所形成的保護膜將隨鹼電解液而溶解，可提昇初期放電容量。

另，因為存在於吸氫合金表面上的氧化物或氫氧化物被還原成金屬狀態而維持活性狀態，所以在電池製造後，吸氫合金中的氧濃度馬上減少，可延緩電池內電解液所導致的腐蝕氧化，因而可提昇循環特性。

【表 4】

電極種類	合金粉末	氫氣還原處理	氧化抑制劑處理	試驗電池的初期放電容量	電池循環壽命特性
C	c	有	磷酸氫二鈉	309(mAh/g)	697(次)
D	d	有	矽酸鉀	308(mAh/g)	695(次)
E	e	有	次亞磷酸鈉	308(mAh/g)	694(次)
F	f	有	四氫硼酸鈉	305(mAh/g)	690(次)
X	x	無	無	302(mAh/g)	616(次)
Y	y	無	磷酸氫二鈉	204(mAh/g)	618(次)
Z	Z	有	無	280(mAh/g)	614(次)

由表 4 結果明顯得知，採用比較例 2 之吸氫合金 x(氫氣還原處理與氧化抑制劑處理二者均未施行)的電極 X，與採用比較例 3 之吸氫合金 y(僅施行氧化抑制劑處理)的電極 Y 相較下，在初期放電容量與電池的循環壽命特性

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (32)

上並無太大的差異。由此得知，僅施行氧化抑制劑處理並無法提昇電池特性。

另，採用比較例 2 之吸氫合金 x(氫氣還原處理與氧化抑制劑處理二者均未施行)的電極 X，與採用比較例 4 之吸氫合金 z(僅施行氫氣還原處理)的電極 Z 相較下，電極 Z 在初期放電容量上有提昇現象。此可認為係吸氫合金 z 施行氫氣還原處理使得吸氫合金粉末表面呈活性，而提昇初期放電容量。

但，採用比較例 4 之吸氫合金 z(僅施行氫氣還原處理)的電極 Z，與採用實施例 3 之吸氫合金 c(氫氣還原處理與氧化抑制劑處理二者均施行)的電極 C 相較下，得知電極 C 在初期放電容量與電池的循環壽命特性上，均獲提昇。此意味著即便施行氫氣還原處理而將吸氫合金粉末表面予以活化，但若未施行氧化抑制劑處理的話，則經活化的表面將再度氧化而降低活性度。由此得知，利用氫氣施行還原處理而活化的吸氫合金粉末，藉由施行氧化抑制劑處理，便可抑制在合金粉末表面上產生氧化物或氫氧化物而維持活性表面，提昇初期放電容量與電池的循環壽命特性。

所以，將採用施行過氫氣還原處理與氧化抑制劑處理等二項處理的實施例 3 之吸氫合金 c 的電極 C、與實施例 4 之吸氫合金 d 的電極 D、與實施例 5 之吸氫合金 e 的電極 E、與實施例 6 之吸氫合金 f 的電極 F 相比較下得知，初期放電容量與電池的循環壽命特性並無太大的差異。由

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

此得知，氧化抑制劑可採用磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等中之任一者。

8. 氧化抑制劑添加量的檢討

其次，針對氧化抑制劑的添加量進行檢討。此處，將依上述所製得之吸氫合金粉末②填充於不銹鋼製的耐熱、耐壓容器中，並一邊真空排氣至 10^{-4} Torr 以下一邊加熱至 300°C ，再於維持在 300°C 的容器內導入 2atm 的氫氣，保持 0.5 小時而施行氫氣還原處理。之後，將維持於 300°C 的容器內真空排氣至 10^{-4} Torr 以下，而將容器內的氫氣排放出後，將吸氫合金粉末冷卻至室溫 (25°C)。

接著，於容器中導入氫氣 (Ar) 並回復至大氣壓後，將吸氫合金粉末由容器中取出，並將此吸氫合金粉末，在添加有相對合金質量為 1.0×10^{-7} 質量%、 1.0×10^{-6} 質量%、 1.0×10^{-5} 質量%、 1.0×10^{-4} 質量%、 1.0×10^{-3} 質量%、 1.0×10^{-2} 質量%、 1.0×10^{-1} 質量% (此為上述合金 c)、 5.0×10^{-1} 質量%、 10.0×10^{-1} 質量% 之磷酸氫二鈉 (氧化抑制劑) 的水溶液中分別浸漬 10 天，而分別製得合金粉末 g, h, i, j, k, l, m, n。

採用該等吸氫合金粉末 g, h, i, j, k, l, m, n，如同上述分別製得試驗電池用電極 G, H, I, J, K, L, M, N，及鹼蓄電池用電極 G, H, I, J, K, L, M, N。然後，如同上述製作試驗電池與鹼蓄電池。如同上述，分別求取試驗電池的初期放電容量與電池的循環壽命特性，結果如表 5 中所示。另，表 5 中一併載入採用吸氫合金粉末 c 的電極 C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (34)

【表 5】

電極 種類	合金 種類	氧化抑制劑處理	添加量 (質量%)	試驗電池的初 期放電容量	電池的循環 壽命特性
G	g	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-7}	291(mAh/g)	630(次)
H	h	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-6}	300(mAh/g)	675(次)
I	I	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-5}	304(mAh/g)	687(次)
J	j	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-4}	305(mAh/g)	694(次)
K	k	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-3}	308(mAh/g)	697(次)
L	l	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-2}	308(mAh/g)	696(次)
C	c	磷酸氫二鈉	1.0×10^{-1}	309(mAh/g)	697(次)
M	m	磷酸氫二鈉	5.0×10^{-1}	307(mAh/g)	696(次)
N	n	磷酸氫二鈉	10.0×10^{-1}	295(mAh/g)	669(次)

由上述表 5 結果明顯得知，在磷酸氫二鈉(氧化抑制劑)的添加量，相對於吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 質量%至 5.0×10^{-1} 質量%的水溶液中，將施行過氫氣還原處理的吸氫合金粉末浸漬於其中的話，可提昇初期放電容量與電池的循環壽命特性。此乃因為若磷酸氫二鈉的添加量低於 1.0×10^{-6} 質量%的話，將無法充分發揮氧化抑制劑的效果，反之，若超過 5.0×10^{-1} 質量%的話，氧化抑制劑將產生不良影響所致。

此外，矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉的添加量，即便與上述磷酸氫二鈉進行相同的變化，亦可獲得幾乎相同的結果。由此，磷酸氫二鈉、矽酸鉀、次亞磷酸鈉、四氫硼酸鈉等氧化抑制劑的添加量，較好相對吸氫合金質量

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

為 1.0×10^{-6} 質量 % 至 5.0×10^{-1} 質量 %。

如上述，在本發明中對吸氫合金粉末施行氫氣還原處理，而將吸氫合金粉末予以活化後，導入二氧化碳或氮等吸附氣體，而使吸氫合金的粉末表面上吸附有吸附氣體。所以，在吸氫合金的粉末表面上產生保護膜，即便吸氫合金粉末暴露於空氣中亦可防止再度氧化，而可維持活性度。

再者，將吸氫合金粉末的表面活化後，浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中，而使經活化的吸氫合金粉末表面上選擇性的吸附氧化抑制劑，而可維持活性度。

藉此，便可獲得具優越初期放電容量與循環壽命特性的吸氫合金電極。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 吸氫之合金電極之製造方法)

本發明係提供一種吸氫之合金電極之製造方法，係施行氫氣還原處理而將合金表面活化，且維持該活性的處理方法，而可獲得具優越放電容量的吸氫合金電極。

本發明吸氫之合金電極之製造方法係具備有：將吸氫合金保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，而將存在於該合金表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的還原步驟；由不致引發氫氣吸存的溫度，自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與氫氣環境中之氫壓相等的溫度後，開始將氫氣環境抽真空，並一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫的排氣步驟；在排放氫氣且將環境冷卻至室溫後，於環境中導入選自氫、氮或二氧化碳之氣體，以回復至常壓的常壓步驟；及將合金粉末浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的氧化抑制浸漬步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

英文發明摘要 (發明之名稱： METHOD OF MANUFACTURING HYDROGEN-ABSORBING ALLOY ELECTRODE)

The method of manufacturing a hydrogen-absorbing alloy electrode comprises: a step of reducing an oxide or hydroxide residing on the surface of a hydrogen-absorbing alloy particle while the alloy particle is held in an atmosphere of a hydrogen gas maintained at a temperature where absorbing of the hydrogen gas does not substantially occur; a step of naturally cooling atmosphere from the temperature where absorbing of the hydrogen gas does not substantially occur to the temperature where the equilibrium hydrogen pressure of the hydrogen-absorbing alloy is equal to the hydrogen pressure in the atmosphere of the hydrogen gas and thereafter vacuum-evacuating the atmosphere of the hydrogen gas so that the hydrogen-absorbing alloy particle is cooled to room

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

temperature while the hydrogen gas is exhausted; a step of exhausting the hydrogen gas and cooling the atmosphere to room temperature and thereafter introducing at least one kind of gas selected from the group consisting of argon, nitrogen and carbon oxide into the atmosphere, thereby returning the atmosphere to normal atmospheric pressure; and a step of immersing the hydrogen-absorbing alloy particle thus acquired in solution containing an oxidation inhibiting agent.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種吸氫之合金電極的製造方法，係製造具備有能可逆進行電化學之氫吸存、釋放，且至少含稀土族及鎳之吸氫合金之吸氫合金電極者；其具備有：

將上述吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中的氫氣還原步驟；

由上述不致引發氫氣吸存的溫度自然冷卻至吸氫合金之平衡氫壓與上述氫氣環境中之氫壓相等的溫度後，開始將上述氫氣環境抽真空，並一邊排放氫氣一邊冷卻至室溫的排氣步驟；

在上述排放氫氣且將上述環境冷卻至室溫後，於該環境中導入還自氫、氮或二氧化碳之至少一種氣體，而將該環境回復至常壓的常壓步驟；及

將上述吸氫合金粉末浸漬於含氧化抑制劑的水溶液中的氧化抑制劑浸漬步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原步驟係利用將上述吸氫合金粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，俾將存在於該合金粉末表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的步驟。
3. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氧化抑制劑係由磷酸鹽、矽酸鹽、次亞磷酸鹽、四氫硼酸鹽中選擇至少1種的鹽類。
4. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氧化抑制劑於水溶液中的添加量，係相對於

六、申請專利範圍

吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 至 5.0×10^{-1} 質量%。

5. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，係具備有將上述氫氣還原處理步驟前的環境抽真空，並將該環境中的氧予以排氣的氧氣排氣步驟。
6. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟係在上述吸氫合金之組織實質上不受熱所導致的擴散作用的溫度下進行。
7. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟係在 100°C 至 500°C 之範圍內進行。
8. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述吸氫合金係 $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}$ 者。
9. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟係將上述氫氣環境的壓力設定成較處理溫度中吸氫合金的平衡氫壓為低。
10. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟中，上述氫氣環境的壓力係高於大氣壓，並超過 1MPa 。
11. 如申請專利範圍第1項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟中，上述氫氣環境的壓力係 0.11 至 0.51MPa 。
12. 一種吸氫之合金電極的製造方法，係製造具備有能可逆進行電化學之氫吸存、釋放，且至少含稀土族及鎳之吸氫合金之吸氫合金電極者；其具備有：

六、申請專利範圍

將上述吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引起氫氣吸存之溫度的氫氣環境中~~於~~的氫氣還原步驟；

將維持在上述溫度的氫氣環境~~中~~抽真空而排放氫氣的排氣步驟；

將上述已排放氫氣的環境冷卻至室溫後，於該環境中導入吸附氣體，而使上述吸氫合金的粉末表面吸附有吸附氣體，同時將該環境回復至常壓的吸附步驟。

13.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原步驟係利用將上述吸氫合金粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，俾將存在於該合金粉末表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的步驟。

14.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述吸附氣體係由二氧化碳或氮中選擇至少一種者。

15.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟係在上述吸氫合金之組織實質上不受熱所導致的擴散作用的溫度下進行。

16.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟係在 100℃ 至 500℃ 之範圍內進行。

17.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述吸氫合金係 $MmNi_{3.1}Co_{0.9}Al_{0.4}Mn_{0.6}$ 者。

18.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

法，其中上述氫氣還原處理步驟係將上述氫氣環境的壓力設定成較處理溫度中吸氫合金的平衡氫壓為低。

洪武
專利代理人
陳昭慶
誠章

- 19.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟中，上述氫氣環境的壓力係高於大氣壓，並超過 1MPa。
- 20.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氫氣還原處理步驟中，上述氫氣環境的壓力係 0.11 至 0.51MPa。
- 21.如申請專利範圍第 12 項之吸氫之合金電極的製造方法，係具備有將上述氫氣還原處理步驟前的環境抽真空，並將該環境中的氧予以排氣的氧氣排氣步驟。
- 22.一種吸氫之合金電極的製造方法，係製造具備有能可逆進行電化學之氫吸存、釋放，且至少含稀土族及鎳之吸氫合金之吸氫合金電極者；其具備有：

將上述吸氫合金的粉末保持於維持在實質上不致引發氫氣吸存之溫度的氫氣環境中，而將存在於該合金粉末表面上的氧化物或氫氧化物予以還原的氫氣還原步驟；

將維持在上述溫度的氫氣環境抽真空而排放氫氣的排氣步驟；

將上述已排放氫氣的環境冷卻至室溫後，於該環境中導入氫氣或氮氣，並將該環境回復至常壓的氣體導入步驟；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

液中的氧化抑制浸漬步驟。

23.如申請專利範圍第 22 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氧化抑制劑係由磷酸鹽、矽酸鹽、次亞磷酸鹽、四氫硼酸鹽中選擇至少 1 種的鹽類。

24.如申請專利範圍第 22 項之吸氫之合金電極的製造方法，其中上述氧化抑制劑係相對吸氫合金質量為 1.0×10^{-6} 至 5.0×10^{-1} 質量%。

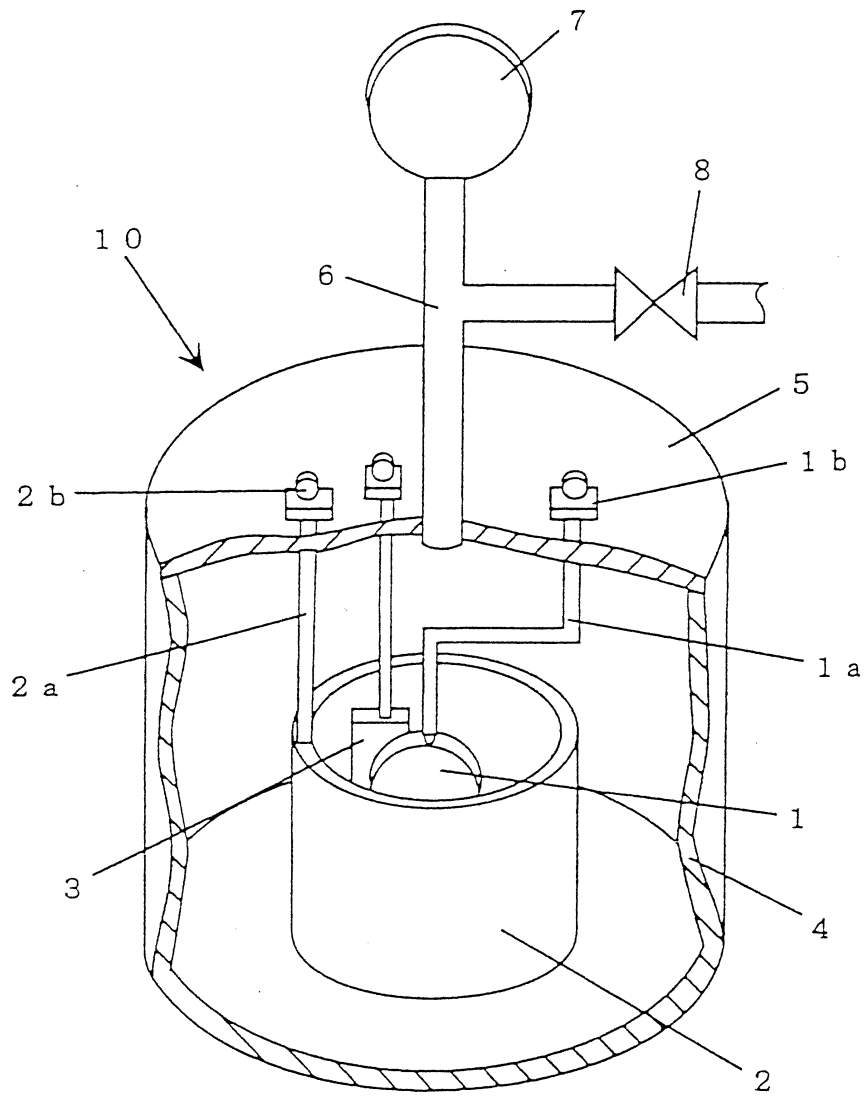
25.如申請專利範圍第 22 項之吸氫之合金電極的製造方法，係具備有將上述氫氣還原處理步驟前的環境抽真空，並將該環境中的氧予以排氣的氧氣排氣步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

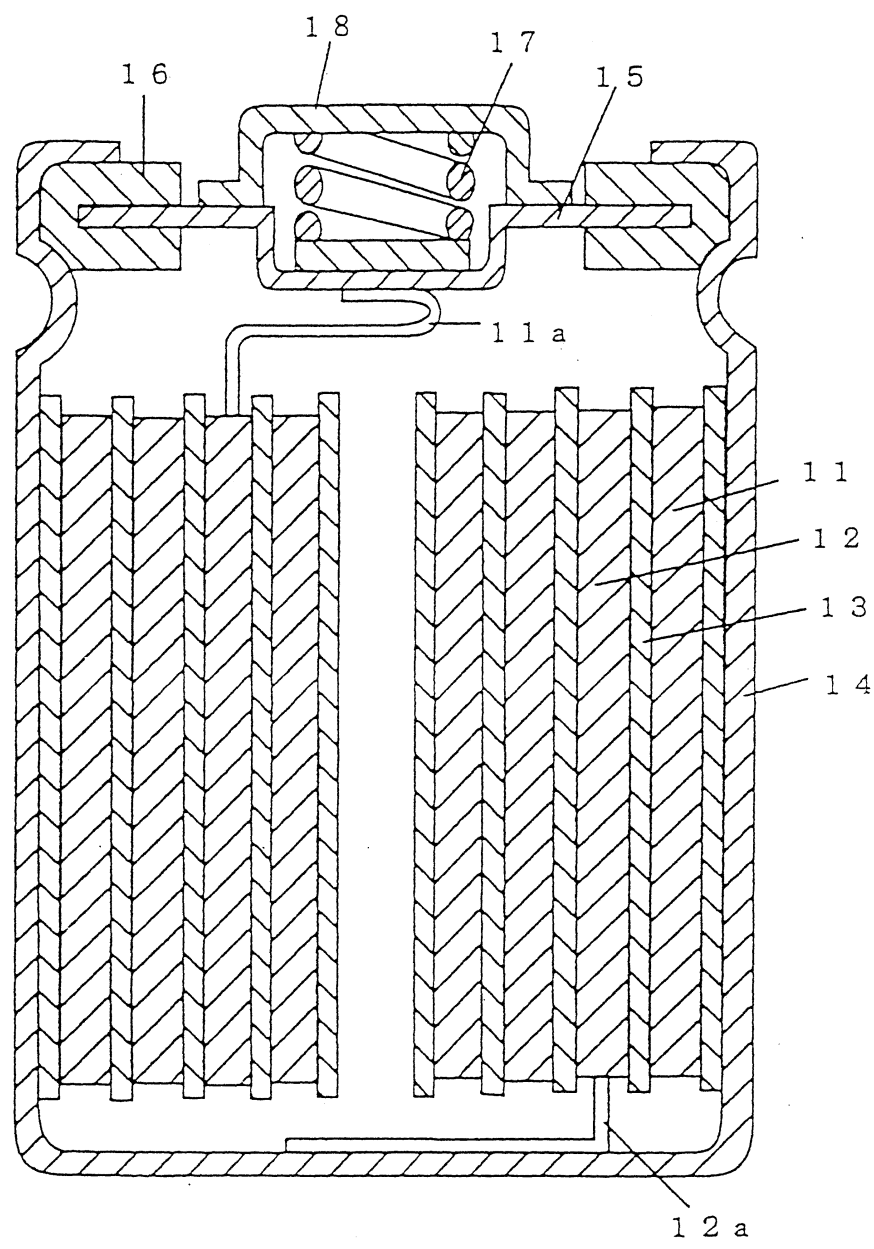
裝

訂

線



第1圖



第 2 圖