

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-114476

(P2014-114476A)

(43) 公開日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 19/00 (2006. 01)	C 2 2 C 19/00 F	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/38 (2006. 01)	H O 1 M 4/38 A	
C 2 2 C 1/00 (2006. 01)	C 2 2 C 1/00 N	
C 2 2 C 1/02 (2006. 01)	C 2 2 C 1/02 5 O 1 E	
C 2 2 F 1/10 (2006. 01)	C 2 2 C 1/02 5 O 3 G	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-268799 (P2012-268799)
 (22) 出願日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(71) 出願人 507151526
 株式会社GSユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地
 (74) 代理人 100121441
 弁理士 西村 電平
 (74) 代理人 100113468
 弁理士 佐藤 明子
 (74) 代理人 100154704
 弁理士 齊藤 真大
 (72) 発明者 金本 学
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地 株式会社GSユアサ内

最終頁に続く

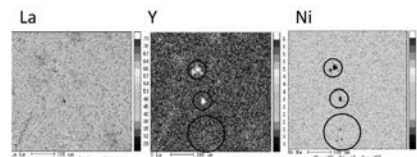
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金、電極、ニッケル水素蓄電池及び水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐食性に優れた水素吸蔵合金、それを用いてなる電極及びニッケル水素蓄電池、並びに、当該水素吸蔵合金の製造方法を提供する。

【解決手段】 La、Ni、及び、Y又は重希土類元素を含有する少なくとも二つの相を有する水素吸蔵合金であって、第一の相が、一般式 $R_1 a R_2 b R_3 c Ni d R_4 e$ 。(式中、R1はLaを必須とする少なくとも1種以上の元素であり、R2はY及び重希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、R3はCa及び/又はMgであり、R4はCo、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d及びeは、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $3.0 < d + e < 4.0$ 、かつ、 $0 < e < 1$ を満たす数値である。)で表される組成を有し、第二の相が、Y又は重希土類元素の濃度が前記第一の相より高く、前記第一の相中に分散している。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L a、N i、及び、Y又は重希土類元素を含有する少なくとも二つの相を有する水素吸蔵合金であって、

第一の相が、一般式 $R_1 a R_2 b R_3 c N i d R_4 e$ (式中、 R_1 はL aを必須とする少なくとも1種以上の元素であり、 R_2 はY及び重希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 R_3 はC a及び/又はM gであり、 R_4 はC o、M n及びA lからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $a、b、c、d$ 及び e は、 $a + b + c = 1、0 < b < 0.3、0 < c < 0.4、3.0 < d + e < 4.0、$ かつ、 $0 < e < 1$ を満たす数値である。)で表される組成を有し、

第二の相が、Y又は重希土類元素の濃度が前記第一の相より高く、前記第一の相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】

前記第二の相におけるN iの濃度は、前記第一の相におけるN iの濃度の0.02倍以下である請求項1記載の水素吸蔵合金。

【請求項 3】

請求項1又は2記載の水素吸蔵合金を含有することを特徴とする電極。

【請求項 4】

請求項3記載の電極を負極として備えていることを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項 5】

請求項1又は2記載の水素吸蔵合金の製造方法であって、
原料金属を高周波誘導溶解法を用いてY又は重希土類元素の融点温度未満で熔融し、合金化する工程と、
得られた溶融合金を冷却する工程と、
冷却された合金を900～1080℃で熱処理する工程と、を備えていることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐食性に優れた水素吸蔵合金、それを用いてなる電極及びニッケル水素蓄電池、並びに、当該水素吸蔵合金の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水素吸蔵合金は、水素を安全かつ容易に貯蔵でき、クリーンなエネルギー源として期待される材料であり、エネルギーの新しい貯蔵・変換材料として注目されている。

【0003】

このような水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、ニッケル水素蓄電池、合成化学における触媒、温度センサー等の多岐にわたるが、このうち負極活物質として水素吸蔵合金を用いるニッケル水素蓄電池は、小型、軽量高出力等の利点を有することより、需要が拡大している。

【0004】

ニッケル水素蓄電池の負極活物質としては、従来、希土類元素及びN iを主たる構成元素とするA B₅型合金が用いられてきたが、このような水素吸蔵合金は、高温雰囲気下で電池を保存したり、充放電を繰り返したりすると、腐食しやすく、腐食により希土類の水酸化物等が表面に生成し、その形態が変化するという問題を有する。

【0005】

このため、ニッケル水素蓄電池の長寿命化を図るためには、水素吸蔵合金の耐食性を向上させることが重要である。水素吸蔵合金の耐食性を向上させる方法としては、負極にY

10

20

30

40

50

(イットリウム)を含有させることが提案されている(特許文献1、2参照)。しかしながら、これらの方法では、水素吸蔵合金の耐食性を充分に向上させることができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-215765号公報

【特許文献2】特開2001-307721号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

そこで本発明は、上記現状に鑑み、耐食性に優れた水素吸蔵合金、それを用いてなる電極及びニッケル水素蓄電池、並びに、当該水素吸蔵合金の製造方法を提供すべく図ったものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、Yを水素吸蔵合金中に均一に分布させるのではなく、偏析させることにより、YがLaやNiと安定な化合物を形成するのを妨げることを見出した。すると、アルカリ溶液中で水酸化イットリウム($Y(OH)_3$)の被膜が形成されやすくなり、水素吸蔵合金の耐食性を飛躍的に向上させることに成功した。一般的に合金において偏析は、性能の低下につながると考えられ、好ましくないものとされている。本発明はこのような新規な知見に基づき完成されたものである。

20

【0009】

すなわち本発明に係る水素吸蔵合金は、La、Ni、及び、Y又は重希土類元素を含有する少なくとも二つの相を有する水素吸蔵合金であって、第一の相が、一般式 $R_1{}_a R_2{}_b R_3{}_c Ni{}_d R_4{}_e$ 。(式中、 R_1 はLaを必須とする少なくとも1種以上の元素であり、 R_2 はY及び重希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 R_3 はCa及び/又はMgであり、 R_4 はCo、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $3.0 < d + e < 4.0$ 、かつ、 $0 < e < 1$ を満たす数値である。)で表される組成を有し、第二の相が、Y又は重希土類元素の濃度が前記第一の相より高く、前記第一の相中に分散していることを特徴とする。ここで、重希土類元素(Gd、Tb、Dd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)は、イオン半径、原子半径がYに近く、また、反応次数がYとほぼ同じであることより、Yと同様な効果が得られると考えられる。

30

【0010】

前記水素吸蔵合金のなかでも、前記第二の相におけるNiの濃度が、前記第一の相におけるNiの濃度の0.02倍以下であるものが好ましい。

【0011】

本発明に係る水素吸蔵合金を含有する電極や、当該電極を負極として備えているニッケル水素蓄電池もまた、本発明の一つである。

40

【0012】

また、本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法もまた、本発明の一つである。すなわち本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法は、原料金属を高周波誘導溶解法を用いてY又は重希土類元素の融点温度未満で溶融し、合金化する工程と、得られた溶融合金を冷却する工程と、冷却された合金を900~1080で熱処理する工程と、を備えていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、上述した構成よりなるので、水素吸蔵合金の耐食性を飛躍的に向上することができ、長寿命なニッケル水素蓄電池を得ることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る水素吸蔵合金の切断面における母相と偏析相とを模式的に示した図。

【図2】E P M A装置により撮像された実施例1の水素吸蔵合金インゴットの切断面を示す写真。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に本発明を詳述する。

【0016】

本発明に係る水素吸蔵合金は、La、Ni、及び、Y又は重希土類元素を含有する少なくとも二つの相を有する水素吸蔵合金であって、Y又は重希土類元素の濃度が母相（第一の相）より高い偏析相（第二の相）が該母相中に分散している希土類-Mg-Ni型合金である。なお、希土類-Mg-Ni型の水素吸蔵合金とは、複数の AB_5 ユニットと A_2B_4 ユニットがC軸方向に積層した結晶構造の水素吸蔵合金であり、例えば、 $PuNi_3$ 、 Ce_2Ni_7 、 Pr_5Co_{19} 、 Ce_5Co_{19} 等の結晶構造を有するものが挙げられる。前記偏析相の有無は、E P M A (Electron Probe Micro Analyzer)を用いて分析することができる。なお、図1は、水素吸蔵合金の切断面における母相と偏析相とを模式的に示したものである。本発明で偏析相（第二の相）を有するとは、E P M Aの分析において合金中の成分元素の割合が母相（第一の相）とは異なるものをいい、その偏析相（第二の相）は母相以外のものであることをいう。

【0017】

本発明に係る水素吸蔵合金のなかでも、前記偏析相におけるNiの濃度が、前記母相におけるNiの濃度より低いものが好適であり、例えば、前記偏析相におけるNiの濃度が、前記母相におけるNiの濃度の0.02倍以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.02倍である。

【0018】

水素吸蔵合金が腐食すると、希土類の水酸化物等が表面に生成し、形態が変化するので、サイクル試験前後の水素吸蔵合金粉末の比表面積を測定して、これを水素吸蔵合金の腐食量を測る指標とすることができる。本発明者らが、サイクル試験前後の水素吸蔵合金粉末の比表面積を測定したところ、Yが偏析した水素吸蔵合金は均質化された水素吸蔵合金と比較して比表面積値が小さく、耐食性が増していることがわかった。これはYが偏析している水素吸蔵合金がアルカリ溶液である電解液に接触すると、偏析したYが優先的に溶出し、速やかに合金表面に水酸化イットリウムの不動態被膜を形成するためであると考えられる。一方、Yが均一分布している水素吸蔵合金では、YがLaやNi、とりわけNiと安定した合金を形成するので、水酸化イットリウムの不動態被膜が形成されにくいと考えられる。また、このようなYの挙動は、イオン半径、原子半径がYに近く、また、反応次数がYとほぼ同じである重希土類元素（Gd、Tb、Dd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）にも当てはまると考えられる。

【0019】

前記偏析相におけるY又は重希土類元素の濃度は、前記母相におけるY又は重希土類元素の濃度の2倍以上であることが好ましく、より好ましくは4~100倍である。

【0020】

前記偏析相の割合は、0.05~2%であることが好ましく、より好ましくは0.1~1%である。偏析相の割合が0.05~2%であれば、効果的に合金表面に不動態被膜を形成することができ、偏析相の割合が0.1~1%であれば、より顕著に合金表面に不動態被膜を形成することができ、水素吸蔵合金の腐食を抑えることができる。なお、偏析相の割合とは、前記合金のインゴット又は粒子の概中心を含む断面の所定領域内における母相の面積に対する偏析相の面積の割合を意味する。

【0021】

前記偏析相の大きさは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上である。偏析相の大きさが $1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、効果的に合金表面に不動態被膜を形成することができ、偏析相の大きさが $5\ \mu\text{m}$ 以上であれば、より顕著に合金表面に不動態被膜を形成することができ、水素吸蔵合金の腐食を抑えることができる。なお、偏析相の大きさと、偏析相の長辺と短辺とを測りその平均値を算出したものである。

【0022】

本発明に係る水素吸蔵合金の母相は、一般式 $R_1 a R_2 b R_3 c Ni d R_4 e$ 。(式中、 R_1 は La を必須とする少なくとも1種以上の元素であり、 R_2 は Y 及び重希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 R_3 は Ca 及び $/$ 又は Mg であり、 R_4 は Co 、 Mn 及び Al からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $3.0 < d + e < 4.0$ 、かつ、 $0 < e < 1$ を満たす数値である。)で表される組成を有する。なお、前記水素吸蔵合金は、前記一般式で表される合金であることは当然ながら、該一般式で規定されていない元素を、例えば、不可避の不純物として含み得るものである。なお、 R_1 は、前記 La を必須とし、更に Pr 、 Nd 及び Sm からなる群より選ばれる少なくとも1つ以上の元素を含んでもよい。

10

【0023】

本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法としては特に限定されないが、例えば、以下の方法によることができる。まず、得られる合金が目的の組成となるよう秤量された原料金属をルツボに入れ、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下で、 Y 又は重希土類元素の融点未満である例えば 1500 以下、好ましくは 1450 以下の高周波誘導加熱により、該原料金属を完全に溶融させる。溶融温度が Y 又は重希土類元素の融点を超えると、これらの均質化が起こりやすい。なお、溶融温度の下限は、他の原料金属を溶融することが可能であれば特に限定されない。また、融点の低い金属をルツボに配置することで、母相が均質な合金を鑄込むことができる。更に、融点の低い Mg 、 Ca は揮発しやすいため、最後に投入するか、又は合金化したものを投入することが好ましい。

20

【0024】

次いで、溶融した原料金属を、金型鑄造法やメルトスピニング法等により 10000 / 秒以下、好ましくは $5 \sim 100$ / 秒、より好ましくは $10 \sim 100$ / 秒で冷却してインゴットを得る。冷却速度がこの範囲内であれば、 Y 又は重希土類元素の偏析が起こりやすい。

30

【0025】

更に、得られたインゴットを $900 \sim 1080$ 、好ましくは $940 \sim 1050$ で熱処理することにより、本発明に係る水素吸蔵合金を得ることができる。熱処理温度がこの範囲内であれば、母相が均質化されやすい。

【0026】

本発明に係る水素吸蔵合金の用途としては特に限定されず、ニッケル水素蓄電池、燃料電池、水素自動車用の燃料用タンク等をはじめ、様々な用途に適用することが可能であるが、なかでも、ニッケル水素蓄電池の負極活物質に好適に用いられる。このように本発明に係る水素吸蔵合金を含有する負極を備えたニッケル水素蓄電池もまた、本発明の一つである。

40

【0027】

本発明に係るニッケル水素蓄電池は、例えば、本発明に係る水素吸蔵合金を負極活物質として含有する負極に加えて、更に、水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を含有する正極(ニッケル電極)、セパレータ、及び、アルカリ電解液等を備えているものである。

【0028】

前記負極は、本発明に係る水素吸蔵合金が負極活物質として配合されているものである。本発明に係る水素吸蔵合金は、例えば、粉末化された水素吸蔵合金粉末として負極中に配合される。

50

【0029】

前記水素吸蔵合金粉末の平均粒径は、20～100 μm であることが好ましく、より好ましくは40～70 μm である。平均粒径が20 μm 未満であると、合金の活性化が不十分となり、一方、平均粒径が100 μm を超えると、生産性が低下することがある。前記水素吸蔵合金粉末は、例えば、不活性ガスの存在下に、本発明に係る水素吸蔵合金を機械で粉碎すること等により得られる。

【0030】

前記負極は、前記水素吸蔵合金粉末に加えて、導電剤、結着剤（増粘剤を含む。）等を含有していてもよい。

【0031】

前記導電剤としては、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカー、炭素繊維、気相成長炭素等の炭素系導電剤；ニッケル、コバルト、銅等の金属の粉末や繊維等からなる金属系導電剤；酸化イットリウム等が挙げられる。これらの導電剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、防食剤として酸化イットリウム等の希土類酸化物を含有していてもよい。

10

【0032】

前記導電剤の配合量は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2～5質量部である。前記導電剤の配合量が0.1質量部未満であると、十分な導電性を得ることが難しく、一方、前記導電剤の配合量が10質量部を超えると、放電容量の向上効果が不十分となることがある。

20

【0033】

前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キサンタンガム等が挙げられる。これらの結着剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0034】

前記結着剤の配合量は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対して、0.1～1.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～1.0質量部である。前記結着剤の配合量が0.1質量部未満であると、十分な増粘性が得られにくく、一方、前記結着剤の配合量が1.0質量部を超えると、電極の性能が低下してしまうことがある。

30

【0035】

前記正極としては、例えば、主成分である水酸化ニッケルに水酸化亜鉛や水酸化コバルトが混合されてなる水酸化ニッケル複合酸化物が正極活物質として配合された電極等が挙げられる。当該水酸化ニッケル複合酸化物としては、共沈法によって均一分散されたものが好適に用いられる。

【0036】

前記正極は、前記水酸化ニッケル複合酸化物に加えて電極性能を改善するための添加剤を含有していることが好ましい。前記添加剤としては、例えば、水酸化コバルト、酸化コバルト等の導電改質剤が挙げられ、また、前記水酸化ニッケル複合酸化物に水酸化コバルトがコートされたものや、前記水酸化ニッケル複合酸化物の一部が、酸素又は酸素含有気体、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、次亜塩素酸等によって酸化されていてもよい。

40

【0037】

前記添加剤としては、また、Y、Yb等の希土類元素を含む化合物や、Caを含む化合物等の酸素過電圧を向上させる物質を用いることもできる。Y、Yb等の希土類元素は、その一部が溶解して、負極表面に配置されるため、負極活物質の腐食を抑制する効果も期待される。

【0038】

50

前記正極は、更に、前記負極と同様に、上述の導電剤、結着剤等を含含有していてもよい。

【0039】

このような正極及び負極は、各活物質に、必要に応じて上述の導電剤、結着剤等を加えた上で、これらを水又はアルコールやトルエン等の有機溶媒と共に混練して得られたペーストを、導電性支持体に塗布し、乾燥させた後、圧延成形すること等により製造することができる。

【0040】

前記導電性支持体としては、例えば、鋼板、鋼板にニッケル等の金属材料からなるメッキが施されたメッキ鋼板等が挙げられる。前記導電性支持体の形状としては、例えば、発泡体、繊維群の成形体、凹凸加工を施した3次元基材；パンチング板等の2次元基材が挙げられる。これらの導電性支持体のうち、正極用としては、アルカリに対する耐食性と耐酸化性に優れたニッケルを材料とし、集電性に優れた構造である多孔体構造からなる発泡体が好ましい。一方、負極用としては、安価で、かつ、導電性に優れた鉄箔に、ニッケルメッキを施した穿孔鋼板が好ましい。

10

【0041】

前記導電性支持体の厚さは、30～100 μm であることが好ましく、より好ましくは40～70 μm である。前記導電性支持体の厚さが30 μm 未満であると、生産性が低下することがあり、一方、前記導電性支持体の厚さが100 μm を超えると、放電容量が不十分となることがある。

20

【0042】

前記導電性支持体が多孔性のものである場合、その内径は、0.8～2 μm であることが好ましく、より好ましくは1～1.5 μm である。内径が0.8 μm 未満であると、生産性が低下することがあり、一方、内径が2 μm を超えると、水素吸蔵合金の保持性能が不十分となることがある。

【0043】

前記導電性支持体への各電極用ペーストの塗布方法としては、例えば、アプリケーションロール等を用いたローラーコーティング、スクリーンコーティング、ブレードコーティング、スピンコーティング、パーコーティング等が挙げられる。

【0044】

前記セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、アクリル、ポリアミド等を材料とする多孔膜や不織布等が挙げられる。

30

【0045】

前記セパレータの目付は、40～100 g/m^2 であることが好ましい。目付が40 g/m^2 未満であると、短絡や自己放電性能の低下が起こることがあり、一方、目付が100 g/m^2 を超えると単位体積当たりに占めるセパレータの割合が増加するため、電池容量が下がる傾向にある。また、前記セパレータの通気度は、1～50 cm/sec であることが好ましい。通気度が1 cm/sec 未満であると、電池内圧が高くなりすぎることがあり、一方、通気度が50 cm/sec を超えると、短絡や自己放電性能の低下が起こることがある。更に、前記セパレータの平均繊維径は、1～20 μm であることが好ましい。平均繊維径が1 μm 未満であるとセパレータの強度が低下し、電池組み立て工程での不良率が増加することがあり、一方、平均繊維径が20 μm を超えると、短絡や自己放電性能の低下が起こることがある。

40

【0046】

前記セパレータは、その繊維表面に親水化処理が施されていることが好ましい。当該親水化処理としては、例えば、スルホン化処理、コロナ処理、フッ素ガス処理、プラズマ処理等が挙げられる。なかでも、繊維表面にスルホン化処理が施されたセパレータは、シャトル現象を引き起こす NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_3^- 等の不純物や負極からの溶出元素を吸着する能力が高いため、自己放電抑制効果が高く、好ましい。

【0047】

50

前記アルカリ電解液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等を含有するアルカリ性の水溶液が挙げられる。前記アルカリ電解液は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0048】

前記アルカリ電解液の濃度は、イオン濃度の合計が9.0M以下であるものが好ましく、5.0~8.0Mであるものがより好ましい。

【0049】

前記アルカリ電解液には、正極での酸素過電圧向上、負極の耐食性の向上、自己放電向上等のため、種々の添加剤を添加してもよい。このような添加剤としては、例えば、Y、Yb、Er、Ca、Zn等の酸化物や水酸化物等が挙げられる。これらの添加剤は、単独

10

【0050】

本発明に係るニッケル水素蓄電池が開放型ニッケル水素蓄電池である場合、当該電池は、例えば、セパレータを介して負極を正極で挟み込み、これらの電極に所定の圧力がかかるように電極を固定した状態で、アルカリ電解液を注液し、開放形セルを組み立てることにより製造することができる。

【0051】

一方、本発明に係るニッケル水素蓄電池が密閉型ニッケル水素蓄電池である場合、当該電池は、正極、セパレータ及び負極を積層する前又は後に、アルカリ電解液を注液し、外装材で封止することにより製造することができる。また、正極と負極とがセパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる密閉型ニッケル水素蓄電池においては、前記発電要素を巻回する前又は後に、アルカリ電解液を発電要素に注液するのが好ましい。アルカリ電解液の注液法としては特に限定されず、常圧で注液してもよいが、例えば、真空含浸法、加圧含浸法、遠心含浸法等を用いてもよい。また、密閉型ニッケル水素蓄電池の外装材としては、例えば、鉄、ニッケル等の金属材料からなるメッキが施された鉄、ステンレススチール、ポリオレフィン系樹脂等からなるものが挙げられる。

20

【0052】

前記密閉型ニッケル水素蓄電池の態様としては特に限定されず、例えば、コイン電池、ボタン電池、角型電池、扁平型電池等の正極、負極及び単層又は複層のセパレータを備えた電池や、ロール状の正極、負極及びセパレータを備えた円筒型電池等が挙げられる。

30

【実施例】

【0053】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0054】

<ニッケル水素蓄電池の作製>

以下に示す方法により、ニッケル水素蓄電池を作製した。

【0055】

(1)水素吸蔵合金の作製

(実施例1~5)

化学組成が下記表1に記載のものとなるように、それぞれ原料インゴットを所定量秤量してLa、Alを入れた後にNi、Yをルツポに入れ、減圧アルゴンガス雰囲気下で高周波溶融炉を用いて1500に加熱溶融し、更にMgNi₂、Caを投入溶融した。溶融後、メルトスピニング法を適用して急冷し、1000/秒で合金を固化させた。次に、得られた合金をアルゴンガス雰囲気下で、それぞれ970にて熱処理を5時間行った後、粉碎し、平均粒径(D50)50μmの水素吸蔵合金粉末を得た。

40

【0056】

(比較例1~2)

高周波溶融炉における加熱温度を1550にしたこと以外は、実施例1~5と同様にして水素吸蔵合金粉末を得た。

50

【0057】

(2) Yの濃度分布の測定

水素吸蔵合金インゴットを樹脂固めした後、サンドペーパーにて研磨し、洗浄した。なお、インゴットの代わりに粉末又はニッケル水素蓄電池電極群を用いてもよい。前記合金のインゴット又は粒子の概中心部を通る断面が露出するように研磨をおこない、前記断面をPt-Pdコートをした後、EPM A装置(島津製作所製 型番8705)を用いて、 0.5×0.5 mmの範囲でYの濃度分析を行った。結果を下記表1に示す。母相に対する偏析相のY濃度とNi濃度は強度比を比較することで算出した。また、Yの偏析相の割合としては、母相中に分布して析出している偏析相の面積比率を算出した。更に、Yの偏析相の大きさは母相中に分布して析出している偏析相の長辺と短辺との平均を測ることで算出した。

10

【0058】

下記表1に示すように、原料インゴットを1500 で溶融したものにはYの偏析が確認できた。これは溶融温度がYの融点温度未満であったため、均質化が十分にされず、偏析相として析出したものと推定される。なお、図2は、EPM A装置により撮像された実施例1の水素吸蔵合金インゴットの切断面を示すものであり、丸で囲った領域に偏析相が分布している。

【0059】

(3) 開放形ニッケル水素蓄電池の作製

上記のようにして得られた水素吸蔵合金粉末100質量部に、導電剤(ニッケル粉末)5質量部、増粘剤(メチルセルロース)を溶解した水溶液を加え、更に、結着剤(スチレンブタジエンゴム)を1質量部加えてペースト状にしたものを厚さ $35 \mu\text{m}$ の穿孔鋼板(開口率50%)の両面に塗布して乾燥させた後、厚さ 0.33 mmにプレスして、負極板(500 mAh)とした。

20

【0060】

また、正極板には負極容量の3倍の容量をもつシスター式水酸化ニッケル電極を用いた。

【0061】

更に、セパレータを介して負極を正極で挟み込み、これらの電極に1Nの力がかかるようにこれらの電極を固定して7M水酸化カリウム水溶液を注入し、開放形セルを組み立てた。

30

【0062】

< 充放電試験 >

20 で、 0.1 It Aで15時間の充電、休止1時間、 0.2 It AでHg/HgO参照電極に対して -0.6 Aまで放電を行う充放電サイクルを10サイクル繰り返した。その後、20 で、 1 It Aで45分の充電、休止15分、 0.5 It AでHg/HgO参照電極に対して -0.6 Aまで放電を行う充放電サイクルを40サイクル繰り返した。

【0063】

< 電池の解体と比表面積値の測定 >

充放電試験後の負極を取り出し、中性となるまで100 で湯洗した。乾燥後、比表面積測定装置(Quantachrome製モノソープ、BET法)を用いて、比表面積値を求めた。結果を下記表1に示す。

40

【0064】

なお、表1において、各B/A比ごとの比表面積値の差とは、B/A比がほぼ等しい水素吸蔵合金間で、Yを含有しない水素吸蔵合金の比表面積値を基準とした場合の、比表面積値の差分を表したものであり、基準となる水素吸蔵合金より比表面積値が小さい場合はマイナスの値で表し、基準となる水素吸蔵合金より比表面積値が大きい場合はプラスの値で表した。

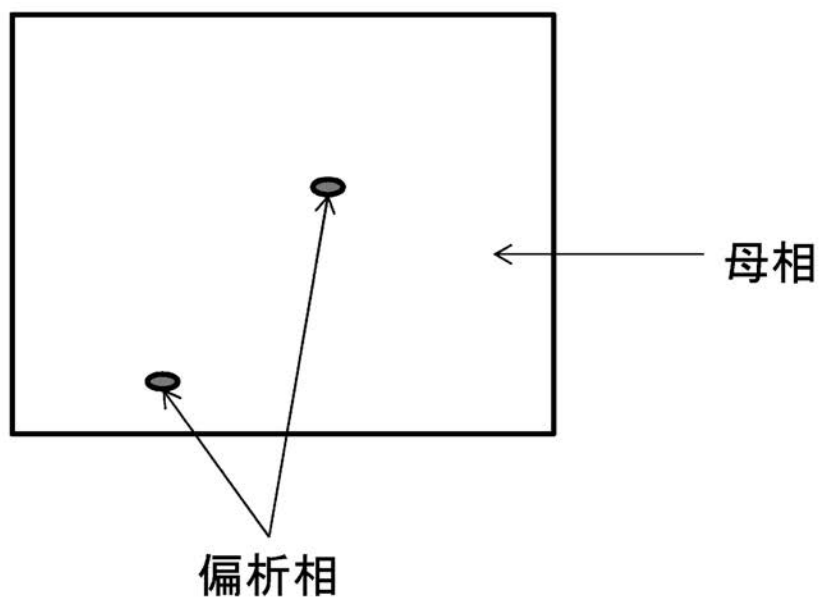
【0065】

【表 1】

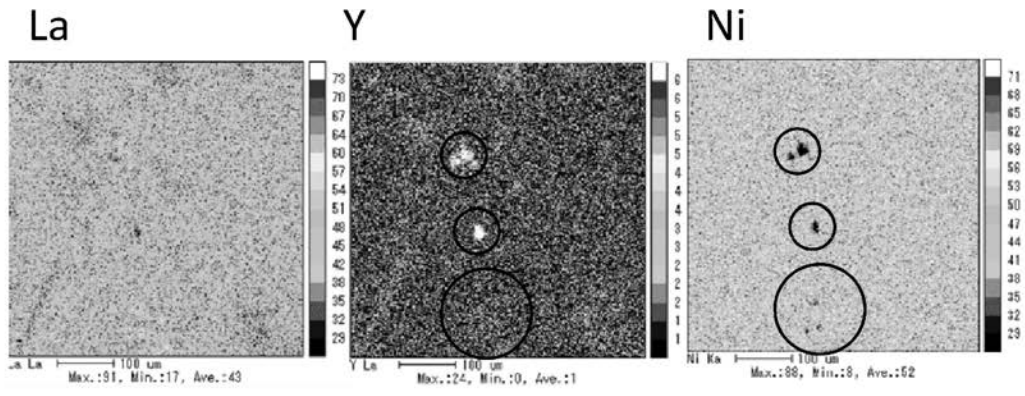
	単板試験後の比表面積の値 (m ² /g)										母相に対するY偏析相のY濃度のY濃度 (倍)	母相に対する母相に対するY偏析相のNi濃度のY濃度 (倍)	Y偏析相の割合 (%)	Y偏析相のサイズ (μm)
	La	Y	Ca	Mg	Ni	Al	B/A	各B/A比ごとの比表面積の値の差						
比較例1	0.71	0.13	-	0.16	3.45	0.15	3.6	0.1	無	-	-	-	-	-
実施例1	0.71	0.13	-	0.16	3.45	0.15	3.6	-0.1	有	6倍以上	0.02倍以下	0.7	15	
実施例2	0.71	0.2	-	0.16	3.45	0.15	3.6	-0.1	有	6倍以上	0.02倍以下	0.5	15	
実施例3	0.7	0.19	-	0.11	3.26	0.16	3.42	-0.3	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	15	
比較例2	0.6	0.1	0.1	0.2	3.3	-	3.3	0	無	-	-	-	-	
実施例4	0.6	0.1	0.1	0.2	3.2	0.1	3.3	-0.4	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	10	
実施例5	0.6	0.1	0.1	0.2	3.3	-	3.3	-0.4	有	4倍以上	0.02倍以下	0.5	15	

水素吸蔵合金は腐食により、希土類の水酸化物等が表面に生成し、形態が変化する。そこで、比表面積値を測定することにより、合金腐食量の指標とすることができ、比表面積値が大きいほど、腐食量が多いといえる。Yの偏析相を持つ合金は、偏析相を持たないものと比較して、比表面積値が小さいことがわかる。これは水素吸蔵合金がアルカリ溶液に接触したとき、偏析したYが優先的に溶出し、速やかに合金表面に水酸化イットリウム³の被膜を形成するためと考えられる。なお、このようなYの効果は、イオン半径、原子半径がYに近く、また、反応次数がYとほぼ同じである重希土類元素（Gd、Tb、Dd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）にも当てはまると推測される。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/10 A	
	C 2 2 F 1/00 6 2 1	
	C 2 2 F 1/00 6 4 1 A	
	C 2 2 F 1/00 6 6 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 8 1	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 B	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 9 2 A	

(72)発明者 奥田 大輔

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内

(72)発明者 児玉 充浩

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA18 BA14 CA03 CB16 CB17 GA02 HA02 HA14