(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3561646号
(P3561646)
(45)発行日　平成16年9月2日(2004.9.2)　(24)登録日　平成16年6月4日(2004.6.4)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
H01M	4/62	H01M	4/62	C
H01M	4/24	H01M	4/24	J
H01M	4/38	H01M	4/38	A

請求項の数 5　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-347900
(22)出願日　平成10年11月20日(1998.11.20)
(65)公開番号　特開2000-164221(P2000-164221A)
(43)公開日　平成12年6月16日(2000.6.16)
審査請求日　平成14年12月20日(2002.12.20)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100095762
弁理士　松尾　智弘
(72)発明者　東山　信幸
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　加藤　菊子
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水素吸蔵合金粉末と導電剤と結着剤との混合物からなる活物質層が集電体上に形成されてなるアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極において、前記導電剤が、炭素粒子及び当該炭素粒子の表面を部分的に被覆する希土類化合物からなる複合体粒子粉末であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極。

【請求項２】

前記水素吸蔵合金粉末と前記複合体粒子粉末との混合比が、水素吸蔵合金と炭素との重量比で、１００：０．１～１００：１０である請求項１記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極。

【請求項３】

前記水素吸蔵合金粉末が、アトマイズ法により作製された球状乃至鶏卵状の水素吸蔵合金粒子を１０重量％以上含有する請求項１記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極。

【請求項４】

前記水素吸蔵合金粉末が、組成式$MmNi_x Co_y M_z$〔式中、Mmはミッシュメタルを意味し希土類元素の混合物、MはＡｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｗ、Ｚｎ、Ｃｒ及びＣｕよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、２．８≦ｘ≦４．４、０≦ｙ≦０．６、０≦ｚ≦１．５、４．５≦ｘ＋ｙ＋ｚ≦５．６である。〕で表され、$CaCu_5$　型結晶構造を有する請求項１記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電

極。
【請求項５】
前記希土類化合物が、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム又はルテチウムの、酸化物、水酸化物又はフッ化物である請求項１記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明は、水素吸蔵合金粉末と導電剤と結着剤との混合物からなる活物質層が集電体上に形成されてなるアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
近年、水素吸蔵合金電極を負極として使用したアルカリ蓄電池が、従来のカドミウム電極又は亜鉛電極を負極として使用したアルカリ蓄電池に比べて、エネルギー密度が高いことから、注目されている。
【０００３】
水素吸蔵合金電極の一種として、水素吸蔵合金粉末を結着剤溶液と混合して得たペーストを集電体上に塗布し、乾燥してなるペースト式水素吸蔵合金電極がある。ペースト式水素吸蔵合金電極では、水素吸蔵合金粒子間の電気的接触が不完全になりやすく、導電性が低下し易い。導電性が低下すると、水素の吸蔵及び放出（充放電）に関与しない水素吸蔵合金の割合が増加し、これが放電容量の減少、充放電サイクル特性の低下及び充電時の電池内圧の上昇の原因となる。
【０００４】
そこで、ペースト式水素吸蔵合金電極では、導電性を高めるべく、導電剤として炭素粉末を添加することが一般に行われており、炭素粉末のペースト中での分散性を高めるための技術も提案されている（特開平５－３０７９５２号公報参照）。
【０００５】
しかしながら、炭素粉末を添加して導電性を高めただけでは、酸素ガス吸収能を充分に高めることはできないので、水素吸蔵合金の酸化劣化に因る充放電サイクル特性の低下及び充電時の電池内圧の上昇を、充分に抑制することはできない。酸素ガス吸収能を充分に高めるためには、導電性を高めるだけでは不充分であり、水素吸蔵合金の表面に酸素が吸着され易くしなければならない。
【０００６】
また、最近、ランタノイドの酸化物又は水酸化物を水素吸蔵合金又はアルカリ電解液に添加することにより、水素吸蔵合金の構成元素のアルカリ電解液中への溶出を抑制でき、その結果充放電サイクル特性及び保存特性が向上することが報告されている（特開平８－２２２１０号公報参照）。
【０００７】
しかしながら、ランタノイドの酸化物又は水酸化物を添加しただけでは、酸素ガス吸収能を充分に高めることはできないので、水素吸蔵合金の酸化劣化に因る充放電サイクル特性の低下及び充電時の電池内圧の上昇を、充分に抑制することはできない。ランタノイドの酸化物又は水酸化物には、導電性を高める働きは無いからである。むしろ、導電性を有しないランタノイドの酸化物又は水酸化物を単独で添加すると、水素吸蔵合金粒子間の導電性が低下し、放電容量、特に高率での放電容量の減少を招く。
【０００８】
本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良いアルカリ蓄電池を与えるペースト式水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。
【０００９】

【課題を解決するための手段】
本発明に係るアルカリ蓄電池用ペースト式水素吸蔵合金電極（本発明電極）は、水素吸蔵合金粉末と、炭素粒子及び当該炭素粒子の表面を部分的に被覆する希土類化合物からなる導電剤としての複合体粒子粉末と、結着剤との混合物からなる活物質層が集電体上に形成されてなる。
【００１０】
水素吸蔵合金粉末としては、組成式$MmNi_x Co_y M_z$〔式中、Mmはミッシュメタル（希土類元素の混合物）；MはAl、Mg、Mn、Fe、Sn、Si、W、Zn、Cr及びCuよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素；$2.8 \leqq x \leqq 4.4$；$0 \leqq y \leqq 0.6$；$0 \leqq z \leqq 1.5$；$4.5 \leqq x+y+z \leqq 5.6$である。〕で表される$CaCu_5$型結晶構造を有する水素吸蔵合金からなる粉末が例示される。$5.1 \leqq x+y+z \leqq 5.4$の水素吸蔵合金粉末が好ましい。$x+y+z$が5．１より小さい水素吸蔵合金粉末では、酸素ガス吸収能が不充分なために、充電時に電池内圧が上昇し易い。一方、$x+y+z$が5．４より大きい水素吸蔵合金粉末場合では、高率での放電容量が減少する。水素吸蔵合金の水素吸蔵能力が低下するためと考えられる。
【００１１】
水素吸蔵合金粉末としては、アトマイズ法により作製した球状乃至鶏卵状の粒子を１０重量％以上含有する粉末が、充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良いアルカリ蓄電池を与えるペースト式水素吸蔵合金電極を得る上で、好ましい。アトマイズ法により作製した球状乃至鶏卵状の粒子を多く含むほど、水素吸蔵合金粒子間への複合体粒子の拡散性及び水素吸蔵合金粒子と複合体粒子の接触性が向上する。
【００１２】
炭素粒子としては、黒鉛、コークス、カーボンブラック及びアセチレンブラックが例示され、炭素粒子の表面を部分的に被覆する希土類化合物としては、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム又はルテチウムの、酸化物、水酸化物及びフッ化物が例示される。
【００１３】
水素吸蔵合金粉末と複合体粒子粉末との混合比は、水素吸蔵合金と炭素との重量比で、１００：０．１～１００：１０．０が好ましい。複合体粒子粉末の割合が過小になると、充電時の電池内圧の上昇を充分に抑制することが困難になり、一方同割合が過大になると、水素吸蔵合金粉末の充填量が減少して水素吸蔵合金電極の容量が小さくなる。複合体粒子粉末としては、下式で定義される希土類元素含有率Ｒが１０重量％以下のものが好ましい。希土類元素含有率Ｒが１０重量％を超えると、充電時に電池内圧が上昇するとともに、放電容量が減少する傾向がある。
【００１４】
希土類元素含有率Ｒ（重量％）＝希土類元素含有量／（炭素含有量＋希土類元素含有量）×１００
【００１５】
本発明電極において、複合体粒子の基体を形成する炭素粒子には、導電性を高める働きがあり、複合体粒子の被覆層を形成する希土類化合物には、水素吸蔵合金粒子の表面への酸素の吸着を促進する働きがある。このように炭素と希土類化合物とを一体化した複合体粒子粉末を水素吸蔵合金粉末に添加した本発明電極においては、炭素と希土類化合物とを水素吸蔵合金粉末に別体で添加した電極に比べて、酸素が効率的に還元（吸収）される。これは、本発明電極では、水素吸蔵合金粒子と複合体粒子との接触部位において、酸素ガス吸収反応に必要な導電性及び酸素ガス吸着性の両方が高められるのに対して、炭素と希土類化合物とを別体で添加した電極では、水素吸蔵合金粒子と、炭素又は希土類化合物のいずれか一方との接触により、導電性又は酸素ガス吸着性のいずれか一方しか高められないからである。したがって、本発明電極をアルカリ蓄電池の負極として使用することにより

、水素吸蔵合金の酸化劣化に起因する充放電サイクル特性の低下及び充電時の電池内圧の上昇が抑制される。また、希土類化合物には、水素吸蔵合金粒子の表面をアルカリ電解液から保護する働きもあるので、水素吸蔵合金の構成元素のアルカリ電解液中への溶出が抑制される。したがって、本発明電極は、水素吸蔵合金の構成成分の溶出に起因する充放電サイクル特性の低下も小さい。

【００１６】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【００１７】

〈実験１〉

本発明電極及び比較電極を作製し、それらを使用してアルカリ蓄電池を作製し、各電池の充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【００１８】

（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４）

〔水素吸蔵合金粉末の作製〕

合金原料をアルゴン雰囲気のアーク溶解炉内で加熱溶解させて得た溶湯を、単ロール法で冷却して、水素吸蔵合金片を作製し、この水素吸蔵合金片を粉砕して、平均粒径約４０μｍの組成式$MmNi_{4.0}Co_{0.2}Al_{0.3}Mn_{0.5}$で表される水素吸蔵合金粉末を作製した。

【００１９】

〔複合体粒子粉末の作製〕

ｐＨ１．０の塩酸に、酸化イットリウム２５．４ｇ、酸化ランタン２３．５ｇ、酸化セリウム２３．４ｇ、酸化プラセオジム２３．４ｇ、酸化ネオジム２３．３ｇ、酸化サマリウム２３．２ｇ、酸化ユウロピウム２３．２ｇ、酸化ガドリニウム２３．１ｇ、酸化テルビウム２３．０ｇ、酸化ジスプロシウム２３．０ｇ、酸化ホルミウム２２．９ｇ、酸化エルビウム２２．９ｇ、酸化イッテルビウム２２．８ｇ又は酸化ルテチウム２２．７ｇを溶かし、アンモニア水を加えてｐＨ６に調整した溶液を、黒鉛粉末（ロンザ社製の人造黒鉛、商品コード「ＫＳ－１５」）２００ｇを蒸留水３００ｍｌに添加混合して得た懸濁液に加え、攪拌しながらｐＨ９以上になるまでアンモニア水を滴下して黒鉛粉末の粒子表面に希土類の水酸化物を析出させた後、ろ過し、水洗し、乾燥して、１４種の粉末を作製した。各粉末を、発光分光分析、走査型電子顕微鏡分析、電子プローブ微小分析及びＸ線回折分析により調べたところ、いずれも黒鉛粒子の表面が各希土類の水酸化物で部分的に被覆されてなる、希土類元素含有率Ｒが５重量％の複合体粒子粉末であった。

【００２０】

〔ペースト式水素吸蔵合金電極の作製〕

上記の水素吸蔵合金粉末と、上記の各複合体粒子粉末とを、水素吸蔵合金と黒鉛との重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、１４種のペースト式水素吸蔵合金電極（本発明電極）を作製した。

【００２１】

〔アルカリ蓄電池の作製〕

上記の各ペースト式水素吸蔵合金電極（負極）と、水酸化ニッケルを活物質とする公知の焼結式ニッケル極（正極）と、アルカリ電解液（３０重量％水酸化カリウム水溶液）を用いて、ＡＡサイズの密閉型アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４（理論容量：１０００ｍＡｈ）を作製した。正極の容量を負極の容量に比べて小さくし、電池の容量が正極の容量により規制されるようにした。

【００２２】

（アルカリ蓄電池Ｘ１）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、黒鉛（「ＫＳ－１５」）とを、水素吸蔵合金と黒鉛との重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ１を作製した。
【００２３】
（アルカリ蓄電池Ｘ２）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、カーボンブラック（三菱化学社製、商品コード「ＭＡ－１００」）とを、重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ２を作製した。
【００２４】
（アルカリ蓄電池Ｘ３）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、黒鉛（「ＫＳ－１５」）と水酸化イットリウムとを黒鉛と希土類元素との重量比９５：５で混合した混合物とを、重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ３を作製した。
【００２５】
（アルカリ蓄電池Ｘ４）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、カーボンブラック（「ＭＡ－１００」）と水酸化イットリウムとをカーボンブラックと希土類元素との重量比９５：５で混合した混合物とを、重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ４を作製した。
【００２６】
（電池試験）
アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４及びＸ１～Ｘ４について、１００ｍＡで３回充放電を繰り返した後、下記の（１）～（３）の電池試験を行った。結果を表１に示す。電池内圧は、電池缶の底にあけた孔に圧力計を装着して測定した。
【００２７】
（１）電池内圧
１００ｍＡで１６時間充電し、１０００ｍＡで電池電圧が１．０Ｖに低下するまで放電した後、１０００ｍＡで８０分間充電して、その時点での電池内圧（気圧）を測定した。
【００２８】
（２）放電容量
１００ｍＡで１６時間充電した後、４０００ｍＡで電池電圧が１Ｖに低下するまで放電して、電池の放電容量（ｍＡｈ）を求めた。
【００２９】

（３）充放電サイクル特性
１５００ｍＡで４８分間充電し、１時間休止し、１５００ｍＡで電池電圧が１．０Ｖに低下するまで放電し、１時間休止する工程を１サイクルとする充放電サイクル試験を行い、放電容量が８００ｍＡｈ以下に減少するまでの充放電サイクル数を求めた。
【００３０】
【表１】

電池	希土類化合物（被覆材）	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ａ１	水酸化イットリウム	4．9	９４０	６４０
Ａ２	水酸化ランタン	5．3	９４０	６０１
Ａ３	水酸化セリウム	5．3	９３０	６６５
Ａ４	水酸化プラセオジム	5．8	９３０	６４０
Ａ５	水酸化ネオジム	4．9	９２５	６３０
Ａ６	水酸化サマリウム	5．4	９３０	６３２
Ａ７	水酸化ユウロピウム	5．9	９２５	６７９
Ａ８	水酸化ガドリニウム	5．4	９３０	６３０
Ａ９	水酸化テルビウム	5．4	９３０	６３７
Ａ１０	水酸化ジスプロシウム	5．8	９４０	６２５
Ａ１１	水酸化ホルミウム	5．8	９４０	６３１
Ａ１２	水酸化エルビウム	5．0	９５０	６８２
Ａ１３	水酸化イッテルビウム	5．8	９５０	６３９
Ａ１４	水酸化ルテチウム	5．7	９３０	６４１
Ｘ１	無被覆（黒鉛）	8．5	８５０	３３４
Ｘ２	無被覆（カーボンブラック）	9．0	８４０	３２２
Ｘ３	黒鉛と水酸化イットリウムの混合物	8．0	８３５	３５９
Ｘ４	カーボンブラックと水酸化イットリウムの混合物	8．5	８２０	３８１

【００３１】
表１に示すように、本発明電極を使用したアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４は、比較電極を使用したアルカリ蓄電池Ｘ１～Ｘ４に比べて、充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良い。
【００３２】
〈実験２〉
本発明電極及び比較電極を作製し、それらを使用してアルカリ蓄電池を作製し、各電池の充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。
【００３３】
（アルカリ蓄電池Ａ１５～Ａ２８）
実験１と同じ作製方法で作製した１４種の複合体粒子粉末を、さらに空気中にて２５０°Ｃで３時間加熱して、１４種の粉末を作製した。各粉末を、発光分光分析、走査型電子顕微鏡分析、電子プローブ微小分析及びＸ線回折分析により調べたところ、いずれも黒鉛粒子の表面が希土類の酸化物で部分的に被覆されてなる、希土類元素含有率Ｒが５重量％の複合体粒子粉末であった。
【００３４】
上記の各複合体粒子粉末を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ａ１５～Ａ２８を作製した。
【００３５】

（アルカリ蓄電池Ｘ５）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、黒鉛（「ＫＳ－１５」）と酸化イットリウムとを黒鉛と希土類元素との重量比９５：５で混合した混合物とを、重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ５を作製した。

【００３６】
（アルカリ蓄電池Ｘ６）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、カーボンブラック（「ＭＡ－１００」）と酸化イットリウムとをカーボンブラックと希土類元素との重量比９５：５で混合した混合物とを、重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。負極として、この比較電極を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｘ６を作製した。

【００３７】
（電池試験）
アルカリ蓄電池Ａ１５～Ａ２８及びＸ５、Ｘ６について、実験１における電池試験と同じ電池試験を行った。結果を表２に示す。

【００３８】
【表２】

電池	希土類化合物（被覆材）	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ａ１５	酸化イットリウム	４．７	９４０	６５０
Ａ１６	酸化ランタン	５．１	９４０	６０５
Ａ１７	酸化セリウム	５．２	９３５	６７２
Ａ１８	酸化プラセオジム	５．７	９３０	６４２
Ａ１９	酸化ネオジム	４．７	９３０	６３１
Ａ２０	酸化サマリウム	５．３	９３０	６３５
Ａ２１	酸化ユウロピウム	５．８	９３０	６８１
Ａ２２	酸化ガドリニウム	５．３	９３５	６３３
Ａ２３	酸化テルビウム	５．２	９３５	６３５
Ａ２４	酸化ジスプロシウム	５．７	９４５	６３０
Ａ２５	酸化ホルミウム	５．６	９４５	６３２
Ａ２６	酸化エルビウム	４．８	９６０	６８５
Ａ２７	酸化イッテルビウム	５．６	９５０	６４２
Ａ２８	酸化ルテチウム	５．５	９３５	６５０
Ｘ５	黒鉛と酸化イットリウムの混合物	８．４	８３０	３５１
Ｘ６	カーボンブラックと酸化イットリウムの混合物	８．６	８１５	３８５

【００３９】
表２に示すように、本発明電極を使用したアルカリ蓄電池Ａ１５～Ａ２８は、比較電極を使用したアルカリ蓄電池Ｘ５、Ｘ６に比べて、充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良い。

【００４０】
〈実験３〉
水素吸蔵合金粉末と複合体粒子粉末との混合比と、充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性の関係を調べた。
【００４１】
（アルカリ蓄電池Ｂ１～Ｂ５）
水素吸蔵合金粉末（アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じもの）と、複合体粒子粉末（アルカリ蓄電池Ａ１に用いたものと同じもの）とを、水素吸蔵合金と黒鉛との重量比１００：０．０５、１００：０．５、１００：５．０、１００：１０．０又は１００：１２．０で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、５種のペースト式水素吸蔵合金電極（本発明電極）を作製した。また、水素吸蔵合金粉末に複合体粒子粉末を混合しなかったこと以外は上記と同様にして、ペースト式水素吸蔵合金電極（比較電極）を作製した。
【００４２】
負極として、上記の６種のペースト式水素吸蔵合金電極を使用したこと以外は実験１と同様にして、順にアルカリ蓄電池Ｂ１～Ｂ５及びＹを作製し、各電池について実験１における電池試験と同じ電池試験を行った。結果を表３に示す。表３には、アルカリ蓄電池Ａ１の結果も表１より転記して示してある。
【００４３】
【表３】

電池	水素吸蔵合金と炭素との重量比	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ｙ	――	９．８	８００	３０５
Ｂ１	１００：０．０５	６．２	９１５	６０５
Ａ１	１００：０．１	４．９	９４０	６４０
Ｂ２	１００：０．５	４．８	９４０	６４２
Ｂ３	１００：５．０	５．０	９３５	６４３
Ｂ４	１００：１０．０	５．１	９３５	６２９
Ｂ５	１００：１２．０	６．７	９１５	６０３

【００４４】
表３に示すように、複合体粒子粉末の混合割合が少なく、そのため水素吸蔵合金と黒鉛との重量比が１００：０．１を外れたアルカリ蓄電池Ｂ１では、充電時の電池内圧の上昇を抑制する効果が小さく、また高率での放電容量が小さい。一方、複合体粒子粉末の混合割合が多く、そのため水素吸蔵合金と黒鉛との重量比が１００：１０．０を外れたアルカリ蓄電池Ｂ５では、高率での放電容量が小さい。なお、アルカリ蓄電池Ｂ５の充電時の電池内圧の上昇が大きいのは、負極で水素が発生したためである。これらの結果から、水素吸蔵合金と黒鉛との重量比は、１００：０．１～１００：１０．０が好ましいことが分かる。
【００４５】
〈実験４〉
水素吸蔵合金の組成と、充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性の関係を調べた。
【００４６】
水素吸蔵合金粉末として、表４に示す組成の各水素吸蔵合金粉末を使用したこと以外は、アルカリ蓄電池Ａ１の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｃ１～Ｃ９を作製し、各電

池について実験１における電池試験と同じ電池試験を行った。結果を表４に示す。表４には、アルカリ蓄電池Ａ１の結果も表１より転記して示してある。表４中のｘ＋ｙ＋ｚの中のｘ、ｙ及びｚは、それぞれ水素吸蔵合金の組成式$MmNi_x Co_y M_z$〔式中、ＭはＡｌ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ及びＭｇよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素〕中のｘ、ｙ及びｚである。

【００４７】

【表４】

電池	合金組成	x+y+z	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ａ１	$MmNi_{4.0}Co_{0.2}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	5.0	4.9	940	640
Ｃ１	$MmNi_{3.8}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	5.0	4.7	935	680
Ｃ２	$MmNi_{2.8}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	4.0	4.7	940	627
Ｃ３	$MmNi_{3.3}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	4.5	4.6	950	631
Ｃ４	$MmNi_{3.9}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	5.1	4.7	960	780
Ｃ５	$MmNi_{4.2}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	5.4	4.7	955	783
Ｃ６	$MmNi_{4.4}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$	5.6	5.2	940	785
Ｃ７	$MmNi_{3.7}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.1}$	5.0	5.1	950	780
Ｃ８	$MmNi_{3.7}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}Cu_{0.1}$	5.0	5.2	950	778
Ｃ９	$MmNi_{3.7}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}Mg_{0.1}$	5.0	5.1	945	776

【００４８】

表４より、使用する水素吸蔵合金粉末の組成にかかわらず、本発明により、充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良いアルカリ蓄電池を与える水素吸蔵合金電極が得られることが分かる。

【００４９】

〈実験５〉

水素吸蔵合金粉末の粒子形状と、充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性の関係を調べた。

【００５０】

合金原料をアルゴン雰囲気のアーク溶解炉内で加熱溶解させて得た溶湯を、ガスアトマイズ法で冷却して、球状乃至鶏卵状の粒子からなる平均粒径約４０μｍの組成式$MmNi_{4.0}Co_{0.2}Al_{0.3}Mn_{0.5}$で表される水素吸蔵合金粉末を作製した。

【００５１】

上記のガスアトマイズ法により作製した水素吸蔵合金粉末、又は、アルカリ蓄電池Ａ１～Ａ１４に用いたものと同じ水素吸蔵合金粉末及び上記のガスアトマイズ法により作製した水素吸蔵合金粉末の重量比９０：１０、８０：２０又は５０：５０の混合粉末と、アルカリ蓄電池Ａ１に使用した複合体粒子粉末とを、水素吸蔵合金と黒鉛との重量比１００：０．１で混合し、得られた混合物に、結着剤として０．５重量％ポリエチレンオキサイド水溶液を１０重量％添加混合してペーストを調製し、このペーストをパンチングメタル（集電体）に塗布し、乾燥して、４種のペースト式水素吸蔵合金電極（本発明電極）を作製した。

【００５２】

負極として、上記の４種のペースト式水素吸蔵合金電極を使用したこと以外は実験１と同様にして、アルカリ蓄電池Ｄ１～Ｄ４を作製し、各電池について実験１における電池試験と同じ電池試験を行った。結果を表５に示す。表５には、アルカリ蓄電池Ａ１の結果も表１より転記して示してある。

【００５３】

【表５】

電池	球状乃至鶏卵状の合金含有率（重量％）	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ａ１	０	４．９	９４０	６４０
Ｄ１	１０	４．７	９４５	６４５
Ｄ２	２０	４．７	９４５	６５３
Ｄ３	５０	４．５	９４０	６７０
Ｄ４	１００	４．１	９３５	６８５

【００５４】

表５に示すように、ガスアトマイズ法により作製した球状乃至鶏卵状の粒子を１０重量％以上含有する水素吸蔵合金粉末を使用したアルカリ蓄電池Ｄ１～Ｄ４は、アルカリ蓄電池Ａ１に比べて、充電時の電池内圧の上昇割合、高率での放電容量、充放電サイクル特性の総合的なバランスに優れる。

【００５５】

〈実験６〉

複合体粒子粉末の希土類化合物含有量（被覆量）と、充電時の内圧特性、高率での放電容量及び充放電サイクル特性の関係を調べた。

【００５６】

酸化イットリウムの添加量を変えて、イットリウム含有率（希土類元素含有率）Ｒが１重量％、１０重量％又は１５重量％の複合体粒子粉末を作製し、複合体粒子粉末として、これらの各複合体粒子粉末を使用したこと以外はアルカリ蓄電池Ａ１の作製方法と同様にして、アルカリ蓄電池Ｅ１～Ｅ３を作製し、各電池について実験１における電池試験と同じ電池試験を行った。結果を表６に示す。表６には、アルカリ蓄電池Ａ１の結果も表１より転記して示してある。

【００５７】

【表６】

電池	イットリウム元素換算での被覆量（重量%）	電池内圧（気圧）	放電容量（mAh）	充放電サイクル
Ｅ１	１	５．０	９４５	６３０
Ａ１	５	４．９	９４０	６４０
Ｅ２	１０	５．０	９３５	６４０
Ｅ３	１５	５．２	９２０	６３０

【００５８】

表６より、複合体粒子粉末としては、イットリウム含有率Ｒが１０重量％を超えないものが、好ましいことが分かる。他の希土類化合物についても、希土類元素含有率Ｒが１０重量％を超えないものが好ましいことを確認した。

【００５９】

【発明の効果】

充電時の電池内圧の上昇が小さく、高率での放電容量が大きく、充放電サイクル特性が良いアルカリ蓄電池を与えるペースト式水素吸蔵合金電極が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者　尾内　倍太
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　木本　衛
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　伊藤　靖彦
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　西尾　晃治
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　長者　義久

(56)参考文献　特開平０９－１１５５１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０７９５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９９０５５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０２７６０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２２２１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６２２４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１７７４６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１１５５２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５９８８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２９８１２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４５７８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０１３２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０７１６２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M 4/62
H01M 4/24
H01M 4/38