

# 公告本

90年1月19日修正/更正/補充

(修正本)

|      |          |
|------|----------|
| 申請日期 | 88年6月7日  |
| 案號   | 88109438 |
| 類別   |          |

A4  
C4

442987

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                         |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 鎳氫二次電池                                                                                                  |
|             | 英 文           |                                                                                                         |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | (1) 原田和彦<br>(2) 田口幸治<br>(3) 鈴木秀治                                                                        |
|             | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本<br>(1) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內 |
|             | 住、居所          | (2) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內<br>(3) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內                          |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 東芝電池股份有限公司<br>東芝電池株式會社                                                                              |
|             | 國 籍           | (1) 日本                                                                                                  |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號                                                                                |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 藤原優                                                                                                 |

裝

訂

線

442987

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本  
日本  
日本

1998 年 6 月 8 日 10-158894  
1998 年 7 月 10 日 10-196325  
1998 年 7 月 14 日 10-199010

☒有主張優先權  
☒有主張優先權  
☒有主張優先權

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)

### [技術領域]

本發明係有關鎳氫二次電池，而更為詳細則是關於電池內部電阻降低，比較於以往的鎳氫二次電池時，則可大電流放電，且其循環壽命特性也為優越，另外針對在急速充電時也可控制電池之內壓上昇，更加地不但在常溫下，針對在低溫下當然也可取出大電流之鎳氫電池。

### [背景技術]

作為各種電動工具及附電動輔助之自行車，另外在最近正進行開發的電氣自行車等之驅動電源係使用各種可充放電，且可攜帶等之二次電池。

對於適合於上述用途之二次電池，作為必要事項則是可大電流放電之特性，而在以往係採用鎳鎘二次電池的情況較多，而這是根據如以下的理由。

即，鎳鎘二次電池係其內部電阻低，平均時間率的放電電流（放電率）大，另外即使為過充、過放電之情況也具備有不易產生電池特性惡化之特性。

另一方面，作為筆記型電腦及行動電話等之小型電子機器的驅動電源，鎳氫二次電池比前述之鎳鎘二次電池還被廣泛使用著，而這則根據接下的理由。

即，鎳氫二次電池因比較於同一尺寸之鎳鎘二次電池時，可說其內部電阻高，放電率也小，而其放電容量係因放大1.5~2倍，所以形狀即使為小型也可以以微小電流來長時間地使驅動可能之電子機器進行驅動。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

對於此鎳氫二次電池來說有圓筒形之構成與角形之構成，但有關圓筒形之構成，在以下說明其概略。

首先，關於正極與負極來進行說明。

在製造正極時，混合如為活性物質之氫氧化鎳的氫化合物粉末與如 P T F E 之結著劑與，例如如鈷氧化物或鈷氫氧化物之鈷化合物的導電材與水來調製正極合劑之焊錫膏。

接著，將規定量之焊錫膏充填在金屬纖維墊等之耐鹼性金屬多孔構造體板（集電體板）之後，進行乾燥，因應需要進行加壓成，裁斷來作為具有規定厚度與規定平面形狀之板狀正極，隨之，得到之正極係呈於集電體板之內部空隙部與表面載置有乾燥完之正極合劑狀態，並且於正極上端部係安裝為小片形狀之例如鎳製之標記端子。

另一方面，在製造負極時，首先將氫吸藏合金粉末作為主體，另外調製調配如羧甲基纖維素之增粘劑或如炭粉末之導電材之負極合劑的焊錫膏。

接著，將此規定量之焊錫膏塗抹在具有規定開口率之例如鎳穿孔板（集電體板），進行乾燥後，進行壓延處理、裁斷等來作為具有規定厚度與規定平面形狀之板狀負極，隨之，所得到之負極係呈載置，乾燥後之負極合劑於集電體板之開口部與表面的狀態。

並且，此負極之情況，則與正極之情況相同地也在端部安裝著標記端子。

像這樣採用製造成之正極與負極，接著來製造電極群

### 五、發明說明 ( 3 )

如在圖 1 所示，在載置負極合劑於集電體板（鎳穿孔板）之負極 1 與，載置正極合劑於集電體板（鎳發泡體板），另外在一邊的端部安裝有標記端子 2 c 之正極 2 之間夾合具有保液性與電氣絕緣性之例如為聚烯不織布之隔板 3 來作為板層疊體。

並且在配置卷芯於此板層疊體之正極 2 之後，來製造負極成外側地捲起成旋渦形狀之規定外徑的電極群。

隨之，電極群 A 的剖面構造係如在圖 2 所示，負極 1 與正極 2 則呈介由隔板來交互重疊而成之層疊構造，於其中心部形成拔除卷芯之後殘餘之空孔 4，另外於上端部係突出著標記端子 2 c。

並且此電極群則插入在規定內徑之電池罐中，且注入鹼電解液，再利用具備有正極端子之封口板來密合電池罐之上部開口，此時，電極群之負極 1 係因與電池罐內壁接觸，所以電池罐則作負極端子來發揮功能，並且對於推入至電極群之電池罐時，正極 2 之標記端子 2 c 則接續至封口板。

又，角形電池之電極群的情況係採用將負極與正極介由隔板來複數片交互地重合作成規定厚度之構成，隨之這種情況，電極群的剖面構造也呈層疊構造。

但，前述之鎳鎘二次電池係儘管可取出大電流，但電極中的鎘將會對環境造成不良之虞，所以在最近作為前述電動工具等之驅動電源則開始避免使用，而檢討無公害，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明(4)

且對於同一尺寸之情況，比鎘二次電池還高容量之鎳氫二次電池。

此情況，從以往所市販之鎳氫二次電池係針對在1小時率之1~3倍程度之放電時，開始可以得到相當於公稱容量之容量，並且此係為在常溫下之動作，例如在-10℃以下之低溫環境下也無法得到上述之效果，而例如如在超過1小時率之5倍之大電流下使其放電時，動作電壓將大幅低下，另外針對在低溫下使用之情況，動作電壓將顯著地下降，而事實上將成為在實用上無法承受之現狀。

隨之，以往之鎳氫二次電池係作為以微小電流來可驅動之小型機器之電源可說有效，而作為需要大電流，在低溫下所使用之電動工具或電動汽車等之電源，則在實際使用上有所問題存在。

另外，鎳氫二次電池係一般來說在進行充放電循環時，對於針對負極之氧氣吸收能將會促漸減退，依據此狀況將會產生電池內壓上昇的問題，因此對於鎳氫二次電池係組裝安全閥來採取當電池內壓超出所規定時，將電池內的氣體分散至系統外之對策。

而此電池內壓之上昇的問題係為在使用環境比較高之情況，或在急速充電時將有顯著的發現。

本發明係將解決針對以往之鎳氫二次電池的上述問題，且比較於以往鎳氫二次電池時，可大電流放電，並有優越的循環壽命，另外即使針對在急速充電時也可控制電池內壓上昇，還有當然在常溫下，低溫下進行大電流放電也

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(5)

可控制動作電壓低下之鎳氫二次電池之提供作為目的。

### 〔發明之揭示〕

為了達成上述目的，針對本發明之由下記而成之鎳氫二次電池係將把鎳化合物作為主體之正極合劑載置於集電體板之正極與，將氫吸藏合金作為主體，且載置含有結著劑與導電材之負極合劑於集電體板的負極介由隔板來交互重疊或捲起而成之構造的電極群，與電解液一起收納在電池罐中，而前述電池罐的開口部則由具有正極端子之封口板所密合著，並且於前述結著劑係提供有至少含有羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑，且於金屬片含有金屬短纖維。

此電池係為根據在負極合劑含有上述之成份之情況，比較於以往鎳氫二次電池時，使針對急放電時之大電流放電特性提昇之電池，之後稱為電池 I。

另外，針對本發明之由下記而成的鎳氫二次電池係將把鎳化合物作為主體之正極合劑載置於集電體板之正極與，將氫吸藏合金作為主體，且載置具有結著劑與導電材之負極合劑於集電體板之負極介由隔板來交互重疊或捲起而成之構造的電極群則與電解液一起收納在電池罐中，而前述電池罐之開口部係由具有正極端子的封口板所密合。

而至少前述負極之集電體板端部則介由焊接於此所配設之集電板來與前述電池罐電氣方式導通，並且於前述結著劑係提供至少含有羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑，且於前述導電材係含有金屬片或金屬短纖維。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(6)

此電池係為根據具備有針對電池 I 之負極合劑之情況，不但實現提昇大電流放電特性，另根據配設集電板之情況更提昇大電流放電特性，另外更加控制針對急速充電時之電池內壓上昇的電池，之後稱作電池 I I。

此電池 I I 的情況，載置形成前述電極群之正極之正極合劑的部份面積係成為每電池之理論容量（單位：A h） $300\text{ cm}^2$  以上之面積，而前述負極之集電體板則為在端部具有無開口部之金屬穿孔板，且焊接前述集電板於前述無開口部之構造為最適當。

作為此電池 I I 係至少前述負極之集電體板的端部則介由焊接於此所配設之集電板來與前述電池罐電氣方式地導通，且前述負極合劑對於氫吸藏合金粉末 100 重量份，丁二烯結合含量為 30 ~ 50 % 重量，另混合含有 60 % 重量以上之甲苯不溶分之羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑 0.5 ~ 5.0 重量份，鎳片或鎳短纖維 0.05 ~ 5.0 重量份，及炭黑 0.05 ~ 5.0 重量份而成之混合物乾燥體為最適當。

另外，針對本發明係提供作為負極合劑主成份所使用之氫吸藏合金係利用酸或鹼來作表面處理之電池，如此之電池係奏得針對在低溫之大電流放電時也控制動作電壓低下之效果，特別是對於針對上述電池 I，電池 I I 之負極合劑來適用時，將顯著地發揮上述之效果，之後此型式之電池稱為電池 I I I。

首先，本發明之鎳氫二次電池係為依據如以下之考察

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



## 五、發明說明( 7 )

來開發的。

( 1 ) 鎳氫二次電池係比較於鎳鎘二次電池，因其容積能量密度較大，所以使同一尺寸之電池，以相同時間率來進行放電之情況，鎳氫二次電池之放電電流則會變大。

隨之，即使以高放電率來使鎳氫二次電池動作，爲了不使電池之動作電壓降低，也將必需儘量降低其內部電阻。

對於以往的鎳氫二次電池，負極與電池罐內壁之接觸界面爲一方的導通經路，並且對於取出微小電流時，其接觸電阻係不會引起大的電壓降低，但當放電電流變大時，上述接觸電阻係將對動作電壓之低下會有大的影響。

( 2 ) 另外，針對電極群，當擴大正極與負極之對向面積時，因流動在兩極間的電流之電流密度會變小，所以可以認爲將可控制動作電壓低下之情形。

隨之，正極與負極之對向面積，基本上來說，針對正極擴大載置有正極活性物質之部份的面積之情況係可認爲對於實現大電流放電爲有效的。

( 3 ) 但，即使針對電極群之正極的面積爲大之情況，構成對極之負極的負極合劑之導電性假設不良時，結果則因作爲電極群之電阻變高而電池內部電阻無法降低，所以對於大電流放電造成困難，另外如負極合劑的導電性不良，針對負極內之電子受授反應也無法順利的進行，然後針對急速充電時之氣體吸收能之低下加速帶來電內壓之上昇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 8 )

( 4 ) 隨之，提昇負極合劑之導電性之情況係認為根據降低負極本身之電阻，與前述( 1 )、( 2 )之考察內容組合，為了實現大電流放電之有力之手段，同時提昇負極合劑導電性係，可認為是對於控制針對急速充電時之電池內壓上昇也有幫助。

( 5 ) 另一方面，在低溫下動作電壓顯著下降之現象係可認為如除去鹼電解液凍結之問題，依據構成負極來進行吸藏，放出之氫吸藏合金粉末的表面活性純化之情況。

此氫吸藏合金粉末係將其錠例如在 A r 環境之不活性環境下粉碎來製造後使用在前述負極合劑焊錫膏之調製上，但在這些一連串的過程，表面活性鈍化之情況也被考慮著。

隨之，認為根據先行調製負極合劑焊錫膏，再使作為對象之氫吸藏合金粉末之表面活性化之情況也可控制針對低溫下之電池動作電壓之低下，另外以使表面活性化之氫吸藏合金粉末來調製負極合劑焊錫膏之情況，因考慮有在其過程受到表面氧化，所以也考慮必須控制其狀況。

發明者們係根據上述的考慮來再三專心研究的結果，對於( 1 )的問題則是將後述之集電板投入電池內，而對於( 2 )的問題係將針對在電極群的正極載置正極活性物質之部份的面積設定成後述的值，另外對於( 3 )，( 4 )的問題係以後述的成份來構成負極合劑，而對於( 5 )的問題係根據對於為負極合劑之主成份之氫吸藏合金進行後述之表面處理的情況，可大電流放電，且優越之循環特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(9)

性的同時可控制針對急速充電時之電池內壓上昇，更加地到開發在低溫下之大電流放電時也可控制動作電壓低下之鎳氫二次電池。

首先，關於電池 I 來進行說明。

圖 3 係表示本發明電池 I 之部份切口斜視例圖，此電池 I 係為圓筒形鎳氫二次電池，捲起負極 1 與隔板 3 與正極 2 之板層疊體為旋渦狀而成之圖 2 所示之電極群 A，直接與鹼電解液（無圖示）一起收納於電池罐 5 中。

於電池罐 5 的開口部係配置於中央有孔 6 a 之封口板 6，並在此焊接電極群之標記端子 2 c，另外在電池罐 5 之開口部係配置環狀之絕緣墊圈 7，在此根據包覆前述封口板 6 周邊部來對於全體進行密合加工之情況，形成在電池罐 5 之開口部與封口板 6 之間氣密構造。

塞合孔 6 a 來配置橡膠製之安全閥 8，再將此包覆地來配置帽子形狀的正極端子 9，再將此焊接於封口板 6。

並且於正極端子 9 上係從該孔穴突出有前述正極端子 9 地來配置於中央具有孔穴之絕緣板 10，然後覆蓋絕緣板 10 之周邊部，電池罐外側面與底部來配置著外裝管 11。

此電池 I 之情況，電極群 A 係利用隔板 3 直接在支撐狀態下配置於電池罐 5 之罐底，然後位置在電極群 A 最外側之負極 1 則呈與電池罐 5 之內壁接觸的構造，隨之，針對在此電池 C，係形成正極端子 9 ⇔ 封口板 6 ⇔ 標記端子 2 c ⇔ 正極 2 ⇔ 負極 1 ⇔ 電池罐 5 之內壁之導通經路，並在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 10 )

此將流動充、放電流。

接著，關於電池 I I 來進行說明。

圖 4 係表示本發明電池 I I 之概略剖面例圖，此電池 I I 係根據配置後述之集電板的情況，將可比前述之電池 I 進行大電流放電，且控制針對急速充電時之電池內壓上昇之適合的電池例。

此電池 I I 之情況，將負極 1 與隔板 3 與正極 2 之板層疊體捲成旋渦狀而成之電極群 A，與無圖示之鹼電解液一起收納於電池罐 5 之中。

並且於電池罐 5 的罐底係配置具有規定直徑之圓板形狀之集電板 1 2 a，再於其上方配設前述電極群 A，並於電極群 A 之上方係配置具有規定直徑接續在具備正極端子 a 之焊接於封口板 6 之後述簧片 1 3 的集電板 1 2 b，而封口板 6 係介由墊圈 7 來嵌入於電池罐 5 的上部開口，在此再根據施以密合加工之情況來成為密閉全體之構造。

在此，上述之集電板 1 2 a，1 2 b 都是為了降低電池內部電阻之手段。

又，針對此電池 I I 之必須要件為係於電極群 A 的下端部，配設集電板 1 2 a，而對於上端部之集電板 1 2 b 的配設則未必需要，另外代替配設集電板 1 2 b 於電極群 A 之上端部，例如在正極製造時，在其上端安裝複數個標記端之形態也可以，但，當比較於安裝複數個標記端子之情況時，如圖 4 所示，於電極群 A 的上端部也配置集電板 1 2 b 之情況係因有著電池內部電阻下降之有利點的同時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

，電池的組裝作業也為容易，所以相當適合。

而針對上述電池 I I 之電極群 A 之負極 1 與正極 2 係成如接下來之構造。

首先，負極 1 之情況，如圖 5 及沿著圖 5 V I - V I 線之剖面圖之在圖 6 所示地，於例如由金屬穿孔板而成之集電體板 1 a 之一方端部 1 A（在圖中為下端部）係並無載置有負極合劑 1 b，而端部 1 A 係集電體板 1 a 表示成帶狀狀態，另外，對於正極 2 之情況係如圖 7 及沿著圖 7 V I I I - V I I I 線之剖面圖之在圖 8 所示地，例如由金屬發泡體板而成之集電體板 2 a 之一方端部 2 A（在圖中為上端部）係呈壓縮於厚度方向密合化之狀態，而其端部 2 A 係在此沒載置正極合劑 2 b 之狀態下表示成帶狀。

當製造此電極群 A 時，上述之端部 1 A 與端部 2 A 則互相朝相反方向地來重合負極 1 與正極 2 後，將負極 1 作為外側地捲入。

隨之，所得到之電極群 A 係負極集電板 1 a 之端部 1 A 成旋渦形狀突出於其一方的端面（下端面），而於另一方之端面（上端面）係正極集電體板 2 a 之端部 2 A 則相同地形成旋渦形狀突出著。

然後，將所得到之電極群 A 插入於電池罐 5 時，首先配置後述之集電板 1 2 a 於成旋渦狀突出之負極集電體板 1 a 端部 1 A 上方來使該集電板與前述端部 1 A 的下端面接觸之後，焊接其接觸部之複數處來將電極群 A 與集電板 1 2 a 作為一體化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

接著將焊接之集電板 1 2 a 側作為下方，然後插入電極群 A 至電池罐 5 之中來使前述集電板 1 2 a 與電池罐 5 之罐底接觸，並且從電極群 A 之空孔 4 插入上部焊接電極（無圖示）來將集電板 1 2 a 進加壓，另外於電池罐 5 之外側係配置下部焊接電極（無圖示）來將前述電池罐 5 之罐底往上方加壓，再根據於電極間將焊接電流接通之情況來焊接集電板 1 2 a 於電池罐 5 之罐底。

並且配置集電板 1 2 b 於正極集電體板 2 a 之端部 2 A 上方來使該集電板與前述端部 2 A 之端面接觸後，焊接其接觸部之複數處來將電極群 A 與集電板 1 2 b 作為一體化。

針對如此所組裝之在圖 4 所示之電池係形成正極端子 9 ⇨ 封口板 6 ⇨ 簧片 1 3 ⇨ 上部集電板 1 2 b ⇨ 正極集電體板之端部 2 A ⇨ 正極 2，負極 1 ⇨ 負極集電體板之端部 1 A ⇨ 下部集電板 1 2 a ⇨ 電池罐 5 之導通經路，而充、放電電流將流動於此。

另外，一部份的充、放電流係與電池 I 之情況相同地流動在正極端子 9 與電池罐 5 內壁之間。

這些電極板 1 2 a、1 2 b 的直徑係比電池罐 1 的內徑還小，並其表面則確實地呈與端部 1 A，端部 2 A 接觸可能之狀態。

又，集電板 1 2 a，1 2 b 之表面之中，當在與負極集電體板的端部 1 A，正極集電體板的端部 2 A 接觸之一的表面，形成微小突起時，於進行與上述各端部之接觸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

或點焊接時，因該微小突起將呈深入於各集電體板端部之端面之中的狀態，所以流動焊接電流時的接觸電阻將會變小，而針對焊接後之焊接點的強度變高為最適當。

並且，作為這些構成集電板 1 2 a，1 2 b 之材料係選定以鹼電解不會被侵蝕，比電阻小，且可以以比較低成本可得到之材料，例如：純 Ni 或不銹鋼、施以鍍 Ni 之金屬等板則最為適合，另外，如將電池罐 5 內徑作為一定尺寸時，集電板 1 2 a，1 2 b 之厚度愈厚，作為全體之導體電阻係將變低而大電流則容易流動，但如太厚，因將會招致高成本或電池容量之低下，所以其理想的厚度係設定在 0.15 ~ 2.0 mm 程度。

例如將集電板與各集電體板之端部進行點焊接之情況，其點焊接處之個數，即焊接點的數量係將電池內部電阻減低為重要因素。

例如，針對電極群 A，以 4 處焊接下部集電板 1 2 a 於負極集電體板端部 1 A 之情況，當如展開此負極時，如在圖 9 所示地，於負極 1 端部 1 A 係將存在有 4 處焊接點 B 1，B 2，B 3，B 4，並且，依據在負極 1 全面所生起之電池反應的電子收授反應係經由這些焊接點 B 1，B 2，B 3，B 4 來實現，即，在圖 9 所示之負極 1 係呈與各自安裝 4 個標記端子於焊接點 B 1，B 2，B 3，B 4 之狀態相同，隨之，相對的，當此焊接點數愈多，安裝在負極 1 之標記端子的數量也將變多，而此係對於針對負極 1 所有個處之電子收授反應，意味著負極 1 側作為全

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 14 )

體成低電阻之狀態。

像這樣，焊接點數量增加之情形係減低負極（正極 2 之情況也是相同）之電阻，進而在降低電池全體內部電池上為有效的，但，焊接點數量過多時係針對在實際製造工程，因將進行許多與電極板之焊接作業，所以將招致製造成本之上昇。

又，對於放電容量小之電池的情況係也可減少上述之接數量，但因放電容量變大時，針對負極 1 之電子收授反應也將增加，所以上述焊接點的數量也必須因應此而增加。

由此看來，針對電池 I I 之電池構造係以與製造目的之電池容量的關係來選擇焊接點數，具體而言理想則是每一電池之理論容量（單位：A h）作為 4 點以上。

又，集電板係就全體而言需要比集電體板還低電阻，但對於為了良好地進行集電板與各集電體板端部之點焊接，針對應當焊接處之集電板的電阻值係必須比集電體板端部之電阻值過高，而對於其相反的情況、焊接電流因橫斷在兩者之接觸界面而沒有流動，所以在該接觸界面之點焊不易形成，即為無法實現良好的焊接狀態，而此情況係可對於所採用之集電板，根據形成縫隙或孔等來達成。

在此，電池 I 與電池 I I 則都是以接下來所說明之成份混合物之乾燥體來構成存在於負極 1 之集電體板的負極合劑。

作為構成其負極合劑主體之氫吸藏合金係可舉出至少

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



## 五、發明說明 ( 15 )

以 A l 與 M n 來置換針對例如 L a N i s , M m N i s ( M m 係鈾鑷合金 ) , L m N i s ( L m 係氮化鈾鑷合金 ) 這些合金之多元素係合金 , 而此多元素系合金之情況 , A l 與 M n 之外 , 也可從 C o , T i , C u , Z n , Z r ,

C r 及 B 群選擇包含至少 1 種 , 特別是在一般式 :

$LnNi_aCo_bAl_cMn_d$  ( 但 , L n 係表示稀土元素 , a , b , c , d 係表示各自滿足  $3.30 \leq a \leq 4.50$  ,  $0.50 \leq b \leq 1.10$  ,  $0.20 \leq c \leq 0.50$  ,  $0.05 \leq d \leq 0.20$  ,  $4.90 \leq a + b + c + d \leq 5.50$  關係之數 ) 所表示之氫吸藏合金最為理想 , 特別是針對上述氫吸藏合金 , a , b , c , d 各自滿足  $3.80 \leq a \leq 4.20$  ,  $0.70 \leq b \leq 0.90$  ,  $0.30 \leq c \leq 0.40$  ,  $0.08 \leq d \leq 0.13$  ,

$5.00 \leq a + b + c + d \leq 5.20$  之關係的構造係最理想的。

負極合劑係利用水來混合如上述所述之氫吸藏合金的粉末與 , 親水性高分子與 , 結著劑與導電材來作為粘稠焊劑所調製成。

在此親水性高分子係針對作為焊劑之增粘劑來發揮功能 , 例如可採用例如 : 羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸鈉、聚乙烯醇、丙烯酸鈉乙烯醇共聚物等。

而針對本發明之負極合劑係作為結著劑使用羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑。

此羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑係相互結著 , 將氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 16 )

吸藏合金作為主體之粉末成份，另外作為為了結著負極合劑全體於集電體板之結著劑來發揮功能的同時，在構成末端基之羧基的作用下付與親水性在負極合劑全體，由此提昇對於為負極合劑主體之氫吸藏合金粉末之鹼電解液的濕性，而使電池反應高效率化，並具備有對於大電流放電之實現與循環壽命特性之向上的功能。

當針對負極合劑之此羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑的混合比例過少時，則無法充份發揮前述之結著能，而負極合劑則從集電板剝落，不但電池壽命縮短而對於負極製造時也產生困難，另外也將無法充份發揮上述之名機能，另外，當混合比例過多時，針對負極合劑之氫吸藏合金粉末之相對的量則將減少，而引起負極容量降低，另，負極合劑的導電性也將低下，更加地也將帶來電池內壓的上昇，由此看來，羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑的理想混合比例係對於氫吸藏合金粉末 100 重量份，設定為 0.1 ~ 0.5 重量份，而更理想的混合比例係為 0.1 ~ 0.2 重量份。

此羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑係為以乳化重合法合成如苯乙烯與丁二烯與丙烯酸之乙烯性不飽和羧酸之樹脂乳劑，但此時適當地選擇合成條件來使用丁二烯結合含量為 30 ~ 50 % 重量，且甲苯不溶物質為 60 % 重量之構成為理想。

而其理由係為以下所述，即，丁二烯結合含量比 30 % 重量還少之構成係造成黏彈性低下而與其他成份均一之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 17 )

混合將產生困難，另外比 50 % 重量多時，將欠缺接著強度，不管如何，與其他成份均一混合都將產生困難。

並且，甲苯不溶物質的量少於 60 % 重量之構成係在製造負極後對於此施以加熱乾燥時，因將引起聚物流動，而根據過度覆蓋，將氫吸藏合金作為主體之粉末成份表面之情況，引起過電壓之上昇。

另外，針對此負極合劑，金屬片或者金屬短纖維則作為導電材來使用，而理想則是使用鎳片或鎳短纖維。

而作為理想的金屬片係為其平均直徑為  $15 \sim 20 \mu m$ ，且平均厚度為  $1.0 \sim 1.1 \mu m$  之構成，另外金屬短纖維之情況係其纖維徑為  $1 \sim 20 \mu m$ ，更為理想係為  $1 \sim 10 \mu m$ ，而纖維長為  $10 \sim 200 \mu m$ ，更為理想則是  $50 \sim 100 \mu m$  之構成為最適當。

並且另外，對於這些金屬片之情況，在平均直徑 / 平均厚度所表示之理想的方向比，以及對於金屬短纖維之情況，在纖維長 / 纖維徑所示之理想的方向比為  $10 \sim 30$ 。

而脫離上述形狀特性之構成，大於區分之多方向比之構成係對於與氫吸藏合金粉末等之均一混合係非常困難，但方向比在上述範圍內之構成係可順利地來進行均一混合。

另外同時塗著混合後之焊劑於集電體板，然後施以壓延處理等時，金屬片或金屬短纖維係因圍起氫吸藏合金粉末地來相互重合，並在長度方向相互呈連接地來配向，然後混合在負極合劑中，所以可將負極合劑的導電性作為更

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 18 )

提昇一層之狀態，其結果將控制電池內壓之上昇。

針對負極合劑之上述金屬片或是金屬短纖維之混合比例過少時，負極合劑的導電性將低下，而對於大電流放電或電池內壓之上昇控制效果產生困難，相反地，當過多時，針對負極合劑之氫吸藏合金粉末之相對的量則將減少，而引起負極容量將低下，由此看來，鎳片或者鎳短纖維之理想的混合比例係對於氫吸藏合金粉末 100 重量份，設定為 0.05 ~ 10.0 重量部，而更為理想則是 0.1 ~ 5.0 重量份。

又，對於負極合劑係也可配合炭黑。

此炭黑係有助於負極合劑之導電性的提昇之同時，也根據付與恰當之排水性於負極合劑之情況而作為控制電池內壓上昇成份來發揮功能。

針對負極合劑之上述炭黑的混合比例過少時，將無法充份發揮上述效果，另外相反地，當過多時，針對負極合劑之氫吸藏合金粉末之相對的量將減少，而引起負極容量的低下，由此看來，炭黑的混合比例係對於氫吸藏合金粉末 100 重量份，設定為 0.05 ~ 5.0 重量份。

在製造負極時，上述之各成份之中，最初為金屬片或者是金屬短纖維，炭黑，並且因應須要係與水混合過量的如羧甲基纖維素之親水性高分子，並於此投入羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑與氫吸藏合金粉末來調製具有恰當黏度之負極合劑用焊劑，而水量係通常對於氫吸藏合金粉末 100 重量份，20 ~ 60 重量份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 19 )

並且，將此規定量的焊劑塗抹在集電體板，然後進行乾燥壓延處理再來製造負極。

特別是作為針對在圖 4 所示之電池 I I 的負極係其負極合劑，對於氫吸藏合金粉末 1 0 0 重量份，丁二烯結合含量為 3 0 ~ 5 0 % 重量份，且將甲苯不溶物質含有 6 0 % 以上重量之羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑 0 . 1 ~ 5 . 0 重量份，鎳或鎳短纖維 0 . 0 5 ~ 5 . 0 重量份，以及炭量 0 . 0 5 ~ 5 . 0 重量份以水混合而成之焊劑混合物，塗抹在集電體板之後乾燥來保持在該集電體板之構成為最適當。

又，在製造電池 I I I 時，對於使用在製造電池 I 之負極合劑時或者製造電池 I I 之負極合劑時之氫吸藏合金，根據施以如接下來之表面處理來維持該氫吸藏合金表面活性。

即為以酸或鹼來處理粉碎錠而所得到的粉末之氫吸藏合金，根據施以如此之處理來去除例如粉末表面之氧化皮膜，且由氫的吸藏，釋出，出現適當之活性表面。

作為酸係例如可採用 H C I 水溶液，另外作為鹼係例如可採用 K O H 等水溶液。

此表面處理係以如接下來的條件來進行。

例如酸為 H C I 水溶液之情況，其濃度係採用 0 . 0 1 ~ 0 . 5 N 之物，而濃度過低之物係無法充份將粉末表面進行活性化，相反地，濃度過高之物係將粉末表面腐蝕而奪取氫吸藏能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 20 )

另外液溫過低時，將無法充份進行表面活性化，相反地，當將液溫過高時，因將發生腐蝕合金表面而奪取氫吸藏能之問題，所以理想的液溫係設定在  $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。更加地，當處理時間過短時，則無法充份進行表面活性化，相反地，當處理時間過長時，將引起表面腐蝕，所以理想的處理時間係設定在  $1 \sim 60$  分之間程度。

另外，例如鹼為  $\text{KOH}$  水溶液之情況，則與上述之  $\text{HCl}$  水溶液情況相同的理由，其理想的濃度係設定在  $0.1 \sim 8.0 \text{ N}$ ，液溫則設定在  $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，處理時間則是設定在  $10 \sim 120$  分。

對於上述之酸或者鹼投入氫吸藏合金粉末，並以上述之條件下，攪拌全體之後，馬上取出粉末，另外加以水洗來製造負極合劑焊劑用之素材。

又，在此時，當對於酸或者是鹼添加規定量之稀土元素化合物來使其共存時，此稀土元素化合物則付著在氫吸藏合金粉末的活性表面，並且付著在活性化之粉末表面的此稀土元素係在調製負極合劑焊劑時，進行防止氫吸藏合金粉末之前過活性表面之鈍化的作用，即是為維持根據酸或鹼之處理所實現之氫吸藏合金粉末表面之活性狀態，因此控制著於低溫下電池之動作電壓的低下。

作為進行如此作用之稀土元素化合物係可舉出例如： $\text{Er}_2\text{O}_3$ ， $\text{Y}_2\text{O}_3$ ， $\text{Yb}_2\text{O}_3$  等，而這些也可單獨地來利用，另外也可混合 2 種以上來利用，在此之中，特別是  $\text{Er}_2\text{O}_3$  為最適合。

## 五、發明說明 ( 21 )

當稀土元素化合物之添加量過少時，將無法充份發揮上述之效果，而在負極合劑焊劑之調製過程，合金粉末將被表面酸化而將表面活性鈍化，另外添加物即使過多，上述之效果不但達到飽和，也只是浪費高價之稀土元素化合物，所以添加量係對於處理對象之氫吸藏合金粉末 100 重量份，設定為 0.1 ~ 3.0 重量份為理想。

接著，作為保存有如上述所述之集電體板係由鎳或不銹鋼，或者是施以鎳鍍之金屬而成，並可舉出網狀、海棉狀、纖維狀、或者毛氈狀之多孔構造之物或箔，規定開口率之金屬穿孔板，在這些之中，金屬穿孔皮係因在強度、價格及負極合劑焊劑之塗抹性良好，所以最適合。

在此，對於所使用之集電體板為金屬穿孔板之情況，如作為接下來之樣態係最為理想。

即，針對在圖 5 與圖 6 所示之負極 1，作為理想的金屬穿孔板 1a 係採用其端部 1A 呈無開口部之構成，因可減低針對與集電板 12a 之焊接點間之電阻。

另外，即使在端部 A 存在有開口部，如在端部 1A 之開口率可比在保存有負極合劑之其他的開口率過小即可，此情況，因比較於保存有負極合劑之其他地方，相對的來說，焊接點之間的電阻將變低。

又，作為集電體板，採用端部 1A 呈無開口部之構造，並且也對於此端部 1A 之地方保有負極合劑 1b 之後，馬上例如研削除去付著在端部 1A 下端面之負極合劑來只使該下端面表現出來，再於此焊接集電板 12a 之情況為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 22 )

理想。

此情況的負極係比較於圖 5 所示之負極之情況，因也在無開口部之端部 1 A 的地方保持有負極合劑，所以作為負極之容量係將變大。

另外，也包含無開口部，在集電體板全面將負極合劑保存之後裁斷除去前述無開口部的一部份時，因可簡便地使集電體板端面表面出來，所以在製造上最為適合。

接著，針對電極群 A 之正極 2 來進行說明。

作為此正極 2 係可為燒結式，焊錫膏式任何一種都可以，但焊錫膏式係可增加正極合劑之保有，對於電池之高容量化係為有效。

保有在焊錫膏式的正極之正極合劑係將為活性物質之氫氧化鎳粉末或使 Zn, Co, Bi, Cu 等與氫氧化鎳共沈澱而製造成之粉末作為主體，並於此配合導電材與結著劑的調製，而此時之活性物質的配合量係由與所製造之電池的理論容量之關係來決定，並因應此來調整導電材或結著劑之配合量。

活性物質為後者（以共沈澱法得到之構成）之情況係因可提昇針對組裝成之電池的高溫狀態之充電效率，所以最為恰當，另外，作為活性物質來採用之氫氧化鎳係將此以粉線衍射法來測定之（101）面的最大半寬幅為  $0.8^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) 以上，特別是成為  $0.9 \sim 1.0^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) 之構成，可使利用率，壽命提昇，所以最為適合。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



## 五、發明說明 ( 23 )

作為導電材係採用從鈷化合物或金屬鈷所選擇之 1 種以上的粉末，而作為鈷化合物係可舉出例如氫氧化鈷，一氧化鈷等，特別是氫氧化鈷或一氧化鈷，還是兩者的混合物係可提昇正極的利用率，所以最為合適。

另外，作為結著劑係可採用例如羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸鈉、聚乙烯醇、乙醇與丙烯酸鈉之共聚物、聚四氟乙烯等。

並且作為保有上述組成之正極合劑的集電體板係由鎳或不銹鋼，或者施以鍍鎳金屬而成，並可採用網狀、海綿狀、纖維狀、或是毛氈狀之多孔構造體板。

接著，電池 I I 之情況，還有電池 I I I 之情況都為相同，但理想則是擴大針對電極群 A 之正極 2 與負極 1 之對向面積來使電池內部電阻減低，具體而言係將保有活性物質之正極 2 的部分面積擴大。

此係即使對於依據高放電率之大電流、電流密度也將變小，更加地例如針對電池 I I，與根據前述之集電板之配置的內部電阻低下效果相結合，而將容許大電流放電。

具體而言，將捲起於電極群 A 之正極 2 面積作為每一個製造目的之電池的理論容量 ( C T : A h )  $30 \text{ cm}^2$  以上之面積，即為  $30 \text{ cm}^2 / \text{A h}$  以上的面積係最為恰當，而更理想則是作為  $38 \text{ cm}^2 / \text{A h}$ 。

當將此面積作為比  $30 \text{ cm}^2 / \text{A h}$  時，不用說在低溫下，即使在常溫下，也將引起針對大電流放電時之電池動作電壓的低下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 24 )

對於爲了擴大正極 2 之面積，例如電極群 A 之外徑或高度如爲一定，將正極 2 的厚度變薄即可，而捲起於電極群 A 之正極 2 的長度變長，其結果，於捲起後之電極群 A 的構造上正極層數也變多，這是因於電極群 A 之正極活性物質持有面積對全體而言變爲寬濶之故，但如做的太薄時，正極強度將會下降而在捲起時將會發生破裂及龜裂，且將增加電極群 A 之不良條數，所以厚度的理想上限係正極活性物質保有面積設定爲，將  $100 \text{ cm}^2 / \text{Ah}$  作爲上限。

### 圖面之簡單說明

圖 1 係表示重合負極與隔板與正極之狀態斜視圖；

圖 2 係表示以往之電極群的剖面構造剖面圖；

圖 3 係表示本發明電池例 C<sub>1</sub> 之一部份缺口斜視圖；

圖 4 係表示本發明之其他電池例 C<sub>2</sub> 之概略剖面圖；

圖 5 係表示負極之 1 例的平面圖；

圖 6 係沿著第 5 圖之 V I - V I 線之剖面圖；

圖 7 係表示正極之 1 例的平面圖；

圖 8 係沿著圖 7 之 V I I I - V I I I 線的剖面圖；

圖 9 係點焊接集電板之負極的展開圖；

圖 10 係表示放電容量 / 公稱容量與動作電壓之關係圖表；

圖 11 係表示放電容量 / 公稱容量與動作電壓之關係圖表；

圖 12 係表示放電容量 / 公稱容量與動作電壓之關係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25)

圖表：

圖 1 3 係表示放電率與放電容量之關係圖表：

主要元件對照表

|                 |         |
|-----------------|---------|
| 1：負極            | 2：正極    |
| 3：隔板            | 5：電池罐   |
| 6：封口板           | 6 a：孔   |
| 2 c：標記端子        | 7：絕緣墊圈  |
| 8：安全閥           | 9：正極端子  |
| 1 0：絕緣板         | 1 1：外裝管 |
| 1 2 a，1 2 b：集電板 | 1 3：簧片  |

實施例 1 ~ 3，比較 1、2

如以下之作法來組裝圖 3 所示之電池 I。

( 1 ) 負極之製造

首先以機械粉碎組成： $MmNi4.0Co0.4$   
 $Mn0.3Al0.3$  之氫吸藏合金來作成平均粒徑  $37\mu m$  之合金粉末。

以表示之比例來混合在表 1 所示之各成份來調製各種負極合劑焊劑，並將此負極合劑焊劑塗著在以開口率 45% 來形成直徑 1 mm 開口之鎳穿孔板（厚度 0.06 mm），再以溫度  $80^{\circ}C$  進行 1 小時乾燥後進行壓延來製造在表 1 所示之負極，而各負極的厚度全為 0.25 mm。

(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)

表 1

|                    |                |        |              | 負極C <sub>1</sub> | 負極C <sub>2</sub> | 負極C <sub>3</sub> | 負極C <sub>4</sub>  | 負極C <sub>5</sub> |
|--------------------|----------------|--------|--------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| 針對負極合劑調製時之與各成份的混合比 | 氫吸藏合金(重量份)     |        |              | 100              | 100              | 100              | 100               | 100              |
|                    | 聚丙烯酸鈉(重量份)     |        |              | 0.5              | 0.5              | 0.5              | 0.5               | 0.5              |
|                    | 羧甲基纖維素(重量份)    |        |              | 0.12             | 0.12             | 0.12             | 0.12              | 0.12             |
|                    | 羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑 | 種類(1)  | 丁二烯結合含量(重量%) | 40               | 40               | 40               | PTFE分散作用(         | 40               |
|                    |                |        | 甲苯不溶物質(重量%)  | 70               | 70               | 70               | 比重1.5, 固體成份60%重量) | 70               |
|                    |                | 量(重量份) |              | 0.5(2)           | 0.5(2)           | 0.5(2)           | 1.0(2)            | 0.5(2)           |
|                    | 導電材            | 鎳片(3)  | 平均粒徑(μm)     | (4)              | —                |                  |                   | —                |
|                    |                |        | 平均厚度(μm)     | 1.0              | —                | 1.0              | 1.0               | —                |
|                    |                |        | 方向比          |                  | —                |                  | —                 |                  |
|                    |                |        | 量(重量份)       | 1.0              | —                | 0.5              | 1.0               | —                |
|                    |                | 鎳短纖維   | 纖維徑(μm)      | —                | 5.0              | —                | —                 | —                |
|                    |                |        | 纖維長(μm)      | —                | 100              | —                | —                 | —                |
|                    |                |        | 方向比          | —                | 20               | —                | —                 | —                |
|                    |                |        | 量(重量份)       | —                | 1.0              | —                | —                 | —                |
|                    | 炭 黑            |        |              | —                | —                | 0.5              | —                 |                  |
|                    | 蒸餾水(重量份)       |        |              | 50               | 50               | 50               | 50                | 50               |

\* 1 : 固體成份 50 % 重量

\* 2 : 固體成份換算量

\* 3 : NOBAMETTO HCA-1(商品名, INNKO 公司製)

\* 4 : 以 ASTM B293 所規定之空氣沉澱法測定的值

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

### ( 2 ) 正極的製造

對於氫氧化鎳粉末 1 0 0 重量份，根據配合一氧化鈷粉末 1 1 重量部，羧甲基纖維素 0 . 3 3 % 重量，P T F E 分散作用（比重 1 . 5，固體成份 6 0 % 重量）0 . 5 6 重量份，水 5 0 重量份來混合全體之情況，調製正極合劑焊劑。

而將此焊劑填充至鍍鎳發泡體板，另外在塗抹於其兩面之後進行滾壓，作成厚度 0 . 3 5 m m 之正極，此時，焊劑塗抹量係調整為每一電池理論容量之面積為  $38 \text{ cm}^2 / \text{Ah}$ 。

### ( 3 ) 電池的組裝

在表示所示之負極與上述正極之間夾合親水化 oriorefan 製不織布之隔板來作為板疊層體，並將此，負極呈外側地捲起來製造圖 2 所示之電極群。

另，將此電極群 A 收納至 A 尺寸之電池罐中，更加地注入由 7 N 之氫氧化鉀水溶液與氫氧化鋰而成電解液之後，加以封口，然後組裝公稱容量 1 7 0 0 m A h 之圓筒形鎳氫二次電池。

### ( 4 ) 電池的特性

將各電池，以 1 C 電流 1 5 0 % 進行充電，更加地以 2 0 A 之電流進行到終止電壓 0 . 7 V 之放電，然後測定此時之中間放電位與放電容量。

另外，針對在 2 5 °C 之溫度下，利用以 1 C 電流 1 5 0 % 充電 - 1 C 之電流反復進行，將至終止電壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 28 )

0 . 7 之放電作為 1 循環之充放電，並求得放電容量至初期值之 80 % 以下之循環數，而其以上結果表示在表 2。

表 2

|         | 被組裝<br>之負極<br>的種類 | 針對 20 A 放電<br>時之中間動作<br>電壓 (v) | 針對 20 A 放<br>電時之電<br>容量 | 循環數<br>(次) |
|---------|-------------------|--------------------------------|-------------------------|------------|
| 實施例電池 1 | 負極 C <sub>1</sub> | 1.00                           | 1690                    | 500        |
| 實施例電池 2 | 負極 C <sub>2</sub> | 1.00                           | 1690                    | 500        |
| 實施例電池 3 | 負極 C <sub>3</sub> | 1.00                           | 1690                    | 500        |
| 實施例電池 1 | 負極 C <sub>4</sub> | 0.90                           | 500                     | 150        |
| 實施例電池 2 | 負極 C <sub>5</sub> | 0.85                           | 200                     | 200        |

從表 1 與表 2 可了解到，本發明之電池 I（實施例 1 ~ 3）係比較於比較例電池，即使針對在大電流放電時，動作電壓也不會低下，另外放電容量與循環壽命特性也顯著地提升。

## 實施例 4 ~ 8

在製造表 1 所示之負極 C<sub>1</sub>時，去除如表 3 所示地變化鎳片之混合比例係與負極 C<sub>1</sub>之情況相同地來製造負極。

並且，採用這些負極，然後與實施例 1 ~ 3 相同地來組裝鎳氫二次電池，進行與實施例 1 ~ 3 相同之特性評估，然後測定此時之中間放電電位、放電容量、以及循環數

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

而其結果則表示在表 3。

表 3

|         | 負極的種類(針對製造負極 C <sub>1</sub> 時之鎳片混合比例:重量份) | 針對 20 A 放電時之中間動作電壓 (v) | 針對 20 A 放電時之電容量 | 循環數 (次) |
|---------|-------------------------------------------|------------------------|-----------------|---------|
| 實施例電池 4 | 0.01                                      | 0.90                   | 1500            | 400     |
| 實施例電池 5 | 0.05                                      | 1.00                   | 1690            | 500     |
| 實施例電池 6 | 5.0                                       | 1.10                   | 1690            | 500     |
| 實施例電池 7 | 10.0                                      | 1.00                   | 1690            | 300     |
| 實施例電池 8 | 20.0                                      | 1.00                   | 1690            | 300     |

從表 3 可了解到，當鎳片之混合比例過少時，將會引起動作電壓低下，放電容量低下，循環壽命低下，另外大增時，針對大電流放電時之動作電壓的低下，將被控制，另外放電容量也將提昇，但在另一方面係將引起循環壽命之低下，由此看來，理想的鎳片混合比例係對於氫吸藏合金 100 重量份，為 0.05 ~ 5.0 重量份。

## 實施例 9 ~ 13

在製造表 1 所示之負極 C<sub>1</sub>時，除了如表 4 所示地變化羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑混合比例外，係與負極 C<sub>1</sub>之情況相同方法來製造負極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 五、發明說明 ( 30 )

並且採用這些負極來以與實施例 1 ~ 3 相同方法來組裝鎳氫二次電池，且進行與實施例 1 ~ 3 相同之特性評估，然後再測定此時的中間放電電位、放電容量、以及循環數，而其結果表示在表 4。

表 4

|          | 負極的種類(針對製造負極 C <sub>1</sub> 時之羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑混合比例:重量份) | 針對 20 A 放電時之中間動作電壓(v) | 針對 20 A 放電時之電容量 | 循環數(次) |
|----------|-------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------|--------|
| 實施例電池 9  | 0.05                                                  | 0.90                  | 1500            | 300    |
| 實施例電池 10 | 0.1                                                   | 0.98                  | 1670            | 500    |
| 實施例電池 11 | 1.0                                                   | 1.05                  | 1690            | 500    |
| 實施例電池 12 | 5.0                                                   | 1.10                  | 1695            | 500    |
| 實施例電池 13 | 10.0                                                  | 1.05                  | 1690            | 400    |

從表 4 可了解到，當羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑混合比例變少時，將會引起針對在大電流放電時之動作電壓的低下，放電電容之低下、循環壽命性之低下，另外變多時，雖可控制動作電壓及放電電量之低下，但卻循環壽命特性將會降低，由此看來理想之羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑之混合比例係對於氫吸藏合金 100 重量份，設定為 0.1 ~ 5.0 重量份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線



## 五、發明說明 ( 31 )

### 實施例 1 4

以接下來的的方法來製造圖 4 所示之電池 I I。

#### ( 1 ) 負極的製造

將表 5 ~ 7 所示之各成份，以表示之比例來混合調製各種負極合劑，再將此負極合劑焊劑塗著在以開口率 45 % 來形成直徑 1 mm 開口之鎳穿孔板（厚度 0.06 mm），然後再以溫度 80 °C 進行 1 小時之乾燥後進行壓延來製造如表 5 ~ 7 所示之負極，並且除去付著在各負極之端部的乾燥合劑，且如圖 6 所示地使寬度 2 mm 之端部 1 A 表現出來。

又，將製造針對表 5 ~ 7 之各負極時所採用之各焊劑（焊錫膏），塗抹在厚度 100  $\mu$ m 之 PET 膜，且施以乾燥，壓延處理來將膜厚 10  $\mu$ m 之塗抹膜成膜，並以附在這些塗抹膜，J I·S K 6 9 1 1 所規定之方法來測定導電率，其結果則併記在表 5 ~ 7。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

表 5

|                     |                            |           |                  | 負極 C <sub>6</sub> | 負極 C <sub>7</sub> | 負極 C <sub>8</sub> | 負極 C <sub>9</sub> | 負極 C <sub>10</sub> | 負極 C <sub>11</sub> |         |
|---------------------|----------------------------|-----------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|
| 針的對混負合極比合例劑調製時之與各成份 | 氫吸藏合金(重量份)                 |           |                  | 100               | 100               | 100               | 100               | 100                | 100                |         |
|                     | 聚丙烯酸鈉(重量份)                 |           |                  | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5                | 0.5                |         |
|                     | 羧甲基纖維素(重量份)                |           |                  | 0.12              | 0.12              | 0.12              | 0.12              | 0.12               | 0.12               |         |
|                     | 羧酸改性<br>丁二烯共<br>聚物樹脂<br>乳劑 | 種類<br>(1) | 丁二烯結合<br>含量(重量%) | 40                | 40                | 40                | 40                | 30                 | 50                 |         |
|                     |                            |           | 甲苯不溶物<br>質(重量%)  | 60                | 60                | 60                | 60                | 60                 | 60                 |         |
|                     |                            |           | 量(重量份)           |                   |                   | 1.0(2')           | 1.0(2')           | 1.0(2')            | 1.0(2')            | 1.0(2') |
|                     |                            |           | 導電材              | 鎳片<br>(*3)        | 平均粒徑(μm)          |                   |                   |                    |                    |         |
|                     | 平均厚度(μm)                   |           |                  |                   |                   |                   |                   |                    |                    |         |
|                     | 方向比                        | 20        |                  |                   | 20                | 20                | 20                | 20                 | 20                 |         |
|                     | 量(重量份)                     | 1.0       |                  |                   | 3.0               | 5.0               | 0.5               | 1.0                | 1.0                |         |
|                     | 炭黑(重量份)                    |           |                  | 1.0               | 0.05              | 0.05              | 5.0               | 1.0                | 1.0                |         |
|                     | 蒸餾水(重量份)                   |           |                  | 50                | 50                | 50                | 50                | 50                 | 50                 |         |
|                     | 焊錫膏塗抹膜之導電率(S/cm)           |           |                  | 10                | 13                | 15                | 10                | 10                 | 10                 |         |

\* 1 : 固體成份 50 % 重量

\* 2 : 固體成份換算量

\* 3 : NOBAMETTO HCA-1(商品名, INNKO 公司製)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 33)

表 6

|                                                                         |                            |            |          | 負極              | 負極              | 負極              | 負極              | 負極              | 負極              |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                         |                            |            |          | C <sub>12</sub> | C <sub>13</sub> | C <sub>14</sub> | C <sub>15</sub> | C <sub>16</sub> | C <sub>17</sub> |
| 針的<br>對混<br>負合<br>極比<br>合例<br>劑<br>調<br>製<br>時<br>之<br>與<br>各<br>成<br>份 | 氫吸藏合金(重量份)                 |            |          | 100             | 100             | 100             | 100             | 100             | 100             |
|                                                                         | 聚丙烯酸鈉(重量份)                 |            |          | 0.5             | 0.5             | 0.5             | 0.5             | 0.5             | 0.5             |
|                                                                         | 羧甲基纖維素(重量份)                |            |          | 0.12            | 0.12            | 0.12            | 0.12            | 0.12            | 0.12            |
|                                                                         | 羧酸改性<br>丁二烯共<br>聚物樹脂<br>乳劑 | 種類<br>(1)  | 丁二烯結合    | 40              | 40              | 40              | 40              | 50              | 10              |
|                                                                         |                            |            | 含量(重量%)  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|                                                                         |                            |            | 甲苯不溶物    | 60              | 60              | 60              | 60              | 30              | 30              |
|                                                                         |                            |            | 質(重量%)   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|                                                                         | 量(重量份)                     |            |          | 1.0(2)          | 1.0(2)          | 1.0(2)          | 1.0(2)          | 1.0(2)          | 1.0(2)          |
|                                                                         | 導電材                        | 鎳片<br>(*3) | 平均粒徑(μm) | —               |                 |                 |                 |                 |                 |
|                                                                         |                            |            | 平均厚度(μm) | —               |                 |                 |                 |                 |                 |
|                                                                         |                            |            | 方向比      | —               | 20              | 20              | 20              | 20              | 20              |
|                                                                         |                            |            | 量(重量份)   | —               | 10              | 1.0             | 1.0             | 1.0             | 1.0             |
|                                                                         |                            | 炭黑(重量份)    |          |                 | 1.0             | 1.0             | 1.0             | —               | 1.0             |
|                                                                         | 蒸餾水(重量份)                   |            |          | 50              | 50              | 50              | 50              | 50              | 50              |
| 焊錫膏塗抹膜之導電率(S/cm)                                                        |                            |            |          | 5               | 1               | 1               | 1               | 1               | 1               |

\* 1 : 固體成份 50 % 重量

\* 2 : 固體成份換算量

\* 3 : NOBAMETTO HCA-1(商品名, INNKO 公司製)

## 五、發明說明 ( 34)

表 7

|                                                                         |                            |           |          | 負極              | 負極             | 負極                              | 負極              |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------|----------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------|
|                                                                         |                            |           |          | C <sub>18</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>20</sub>                 | C <sub>21</sub> |
| 針的<br>對混<br>負合<br>極比<br>合例<br>劑<br>調<br>製<br>時<br>之<br>與<br>各<br>成<br>份 | 氫吸藏合金(重量份)                 |           |          | 100             | 100            | 100                             | 100             |
|                                                                         | 聚丙烯酸鈉(重量份)                 |           |          | 0.5             | 0.5            | 0.5                             | 0.5             |
|                                                                         | 羧甲基纖維素(重量份)                |           |          | 0.12            | 0.12           | 0.12                            | 0.12            |
|                                                                         | 羧酸改性<br>丁二烯共<br>聚物樹脂<br>乳劑 | 種類<br>(1) | 丁二烯結合含   | 60              | 50             | PTFE 分散作用(比重<br>1.5,固體成份 60%重量) | 丁二烯<br>橡膠       |
|                                                                         |                            |           | 量(重量%)   |                 |                |                                 |                 |
|                                                                         |                            |           | 甲苯不溶物質   | 30              | 30             |                                 |                 |
|                                                                         |                            |           | (重量%)    |                 |                |                                 |                 |
|                                                                         | 量(重量份)                     |           |          | 1.0(2)          | 7.0(2)         | 1.0                             | 1.0             |
|                                                                         | 導<br>電<br>材                | 鎳片<br>(3) | 平均粒徑(μm) | —               |                |                                 |                 |
|                                                                         |                            |           | 平均厚度(μm) | —               |                |                                 |                 |
|                                                                         |                            |           | 方向比      | 20              | 20             | 20                              | 20              |
|                                                                         |                            |           | 量(重量份)   | 1.0             | 1.0            | 1.0                             | 1.5             |
|                                                                         |                            | 炭黑(重量份)   |          |                 | 1.0            | 1.0                             | 1.0             |
|                                                                         | 蒸餾水(重量份)                   |           |          | 50              | 50             | 50                              | 50              |
| 焊錫膏塗抹膜之導電率(S/cm)                                                        |                            |           |          | 1               | 1              | 1                               | 1               |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明 ( 35 )

### ( 2 ) 正極的製造

根據將 Ni 發泡體板作為集電體板 2 a 來準備，並將其上端，保留電鍍 2 mm，朝長度方向進行加壓來緊密化之情況，設置在圖 7 與圖 8 所示之端部 2 A，而此端部 2 A 的厚度係呈前述 Ni 發泡體板全體厚度的 1 / 5。

接著對於除了上述端部 2 A 部份之 Ni 發泡體板，填充將氫氧化鎳粉末作為主體之正極合劑焊極 2 b，再以溫度 100℃ 進行 1 小時乾燥後再進行壓延來製造圖 7 所示之正極 2。

### ( 3 ) 電池之組裝

作為負極選擇負極 C<sub>6</sub> 與負極 C<sub>15</sub>，於各負極與前述之正極之間夾入將厚度 0.12 mm 之聚烯不織布作為隔板之疊層體板，並採用直徑 4 mm 之卷芯來將此板疊層體，負極呈外側地捲起之後，馬上拔除卷芯來製造成外徑為 16 mm 之 2 種類的電極群。

接著，採用這些電極來組裝如接下來的 2 種構造之電池。

構造 I：使直徑 15 mm 之鎳型集電板 12 a 接觸於針對各電極群之端部 1 A 端面之後，將 20 處進行點焊接來使兩者成一體化，接著將集電板 12 a 朝下，將電極群 A 插入於電池罐 5 中來使集電板 12 a 接觸於罐底之後進行焊接，再將由 7 N 之 KOH 水溶液與 1 N 之 LiOH 水溶液而成之鹼電解液注入至電池罐 5 之後，於電極群 A 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 ( 36 )

上方配置直徑 15 mm 之鎳製集電板 12 b，以點焊接 20 處，另外於集電板 12 b 焊接鎳製簧片 13 之後，對於封口板 6 也焊接該簧片 13 之構造（圖 4 所示之構造）。而此電池係為公稱容量 1700 mAh 之鎳氫二次電池。

構造 I I：並不是將集電板配置於電極群之上端與下端，而是將電極群就這樣與前述電解液一起收納在電池罐 5 之中的構造。

這些電池之中，屬於電池 I I 型式之構成係為負極為負極 C<sub>6</sub>，且構造 I 之構成（稱電池 D<sub>1</sub>）與，負極為負極 C<sub>16</sub>，且構造 I 之構成（稱電池 D<sub>2</sub>），而負極為負極 C<sub>6</sub>，且構造 I I 之構成（稱電池 D<sub>3</sub>）與，負極為負極 C<sub>5</sub>，且構造 I I 之構成（稱電池 D<sub>4</sub>）係都屬於電池 I 之型式的構成。

以上，關於 4 種類型之電池，在室溫下，以 1 小時率電流進行 150% 充電之後，馬上以 20 A 之定電流來進行終止電壓成為至 0.8 V 之放電，並進行此時之電池的動作電壓，而將其結果作為放電容量 / 公稱容量與動作電壓之關係圖來表示在圖 10。

另一方面，在組裝上述之各電池時，安裝內在測定用之測定器於電池罐 5，並在溫度 25℃，以 3400 mA 來進行 0.7 小時的充電，且測定此時的電池內壓，而其結果表示在表 8。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

表 8

|                   | 內壓測定值<br>( K g / c m <sup>2</sup> ) |
|-------------------|-------------------------------------|
| 電池 D <sub>1</sub> | 5                                   |
| 電池 D <sub>2</sub> | 5                                   |
| 電池 D <sub>3</sub> | 1 8                                 |
| 電池 D <sub>4</sub> | 1 8                                 |

從圖 1 0 及表 8 可明瞭接下來的情況。

( 1 ) 組裝採用導電率高之負極合劑來製造之負極 C <sub>6</sub>，且配置有集電板於電極群之構造 I 的電池 D <sub>1</sub> 係比較於其他的電池，大電流放電特性則大幅地提昇，另外在急速充電時之電池內壓的上昇也大幅被控制。

( 2 ) 另外，將電池 D <sub>1</sub> 與電池 D <sub>3</sub> 作對比，可了解到，即使組裝的負極都是相同的，構造 I 之電池 D <sub>1</sub> 遠比構造 I I 之電池 D <sub>3</sub> 之大電流特性與電池內在上昇的控制效率優越，由此看來，在電池構造上對於上述特性有很大的影響。

因此對於這些特性，關於電池構造的授與之影響來進行調查。

( 1 ) 採用表 5 ~ 7 的負極 C <sub>7</sub>，負極 C <sub>8</sub>，負極 C <sub>9</sub>，負極 C <sub>13</sub>，負極 C <sub>14</sub> 來組裝構造 I I 之電池。

將組裝有負極 C <sub>7</sub> 之電池作為電池 D <sub>5</sub>，將組裝有負極 C <sub>8</sub> 之電池作為 D <sub>6</sub>，將組裝有負極 C <sub>9</sub> 之電池作為電池 D <sub>7</sub>

## 五、發明說明 ( 38 )

，將組裝有負極 C<sub>13</sub> 之電池作為電池 D<sub>8</sub>，將組裝有負極 C<sub>14</sub> 之電池作為電池 D<sub>9</sub>。

對於這些電池調查大電流放電特性，而其結果表示在圖 1 1。

從圖 1 1 可了解到，電池構造為構造 I I 之情況係比較於電池構造為構造 I 之電池的情況時，其大電流放電特性係大幅地劣化，但，即使為此情況，如組裝有焊劑導電率高之負極合劑之負極的構成係比較於組裝有導電率低之負極合劑之負極的構成，可看出其特性之提升。

( 2 ) 採用表 5 ~ 7 之負極 C<sub>10</sub>，負極 C<sub>11</sub>，負極 C<sub>15</sub>，負極 C<sub>17</sub>，負極 C<sub>18</sub>，負極 C<sub>19</sub> 來組裝構造 I I 之電池。

將組裝有 C<sub>10</sub> 之電池作為電池 D<sub>10</sub>，將組裝有負極 C<sub>11</sub> 之電池作為電池 D<sub>11</sub>，將組裝有負極 C<sub>16</sub> 之電池作為電池 D<sub>12</sub>，將組裝有負極 C<sub>17</sub> 之電池作為電池 D<sub>13</sub>，將組裝有負極 C<sub>18</sub> 之電池作為電池 D<sub>14</sub>，將組裝有負極 C<sub>19</sub> 之電池作為電池 D<sub>15</sub>。

對於這些電池，調查大電流放電特性，其結果表示在圖 1 2。

從圖 1 2 可了解到，電池構造為構造 I I 之情況係比較於電池構造 I 為構造 I 之電池 D 1 之情況時，其大電流放電特性係大幅地劣化，但，即使為此情況，如組裝有導電率高之負極合劑之負極的構成係比較於組裝有導電率低之構成時，可看到其特性之提昇。



## 五、發明說明 ( 39 )

如此，以構造 I 之方法構成電池構造，即，配置集電板在電極群之情況係可了解到，對於大電流放電特性之提昇與控制電池內壓之上昇係有效的。

如此，本發明之電池 I I 係為高容量，且像在以往鎳氫二次電池無法實現的大電流放電，即為可進行超過 1 小時率 5 倍之放電，更加地在急速充電時之電池內壓的上昇也被大幅地控制。

隨之，此電池係作為電動工具或電動汽車等之驅動源，在其工業上有很大之價值。

## 實施例 1 5

作為電池構造係採用構造 I 之電池 I I 來以接下來的方式製造電池 I I I。

## ( 1 ) 負極之製造

準備組成： $\text{LaNi}_{4.35}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.29}\text{Al}_{0.30}$ （但，L m 係 L a 氟化鈰合金料）之氫吸藏合金粉末）平均粒徑  $35\ \mu\text{m}$ ）。

將上述合金粉末 500 g 投入至 8 N - K O H 水溶液（液溫  $80^\circ\text{C}$ ），進行 30 分鐘攪拌後取出，加以充份的水洗，然後在溫度  $80^\circ\text{C}$  之 A r 環境下來進行乾燥，而將此作為處理粉末 A。

將合金粉末 500 g 與  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粉末 5 g 投入至 8 K - K O H 水溶液（液溫  $80^\circ\text{C}$ ），進行 30 分鐘攪拌後取出，加以充份水流，然後在溫度  $80^\circ\text{C}$  之 A r 環境下進行

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂  
線

## 五、發明說明 ( 40 )

乾燥，而將此作為處理粉末 B。

將合金粉末 500 g 投入至 0.5 N-HCl 水溶液 (液溫 20℃, PH 1)，進行 30 分鐘攪拌後取出，加以充份水洗，然後在溫度 80℃ 之 Ar 環境中進行乾燥，而將其作為處理粉末 C。

將合金粉末 500 g 與  $Er_2O_3$  粉末 5 g 投入 0.5 N-HCl 水溶液 (液溫 80℃, PH 1)，進行 30 分鐘攪拌後取出，加以充份水洗，然後在溫度 80℃ 之 Ar 環境中進行乾燥，而將此作為處理粉末 D。

各自對這 4 種處理粉末之 100 重量份，混合丙烯酸鈉與乙烯醇之共聚物 0.3 重量份，羧酸改性丁二烯樹脂乳劑 (丁二烯結合含量 40%，甲苯不溶物質 60% 重量) 1.0 重量份，炭黑 1 重量份，鎳片 (NOBAMETTO HCA-1 平均厚度 1  $\mu m$ ，方向比 20:1) 1 重量份，並於此添加水 50 重量份來進行攪拌，調製 4 種類之負極合劑焊錫膏 (焊劑)。

接著，將名焊劑塗著在鎳穿孔板，並以溫度 80℃ 進行 0.5 小時之乾燥後進行滾壓，然後去除相當於圖 5 下端部 1A 處之乾燥糊劑來製造 4 種類的負極。

在此將保有處理粉末 A 之負極作為負極 a，將保有處理粉末 B 之負極作為負極 b，將保有處理粉末 c 之負極作為負極 c，將保有處理粉末 D 之負極作為負極 d。

又，為了做比較，採用未處理之合金粉末，以同樣的條件來調製負極合劑焊劑，並採用此來製造負極，將此負

## 五、發明說明 ( 41)

極作為負極 e。

### ( 2 ) 正極的製造

根據對於氫氧化鎳粉末 1 0 0 重量份，配合一氧化鈷粉末 1 1 重量份，羧甲基纖維素 0 . 3 3 重量份，P T F E 分散作用（比重 1 . 5，固體成份 6 0 % 重量）0 . 5 6 重量份，水 5 0 重量份來混合全體之情況調製正極合劑焊劑。

將此焊劑填充至鍍鎳纖維基板，並更加地對於其兩面也進行塗著之後，進行乾燥，且滾壓來製造正極。

此時，根據改變正極合劑焊劑之填充量及塗著厚度，而合劑的量則維持一定，每一電池之理論容量之面積則欲成  $20 \text{ cm}^2 / \text{Ah}$ ， $30 \text{ cm}^2 / \text{Ah}$ 。

在此將前者之正極作為正極 I，將後者之正極作為正極 I I。

### ( 3 ) 電池之組裝

將圖 4 所示之 4 / 5 A 尺寸之圓筒形鎳氫二次電流，如接下來的的方式來組裝。

首先，將上述之各正極與各負極，如表 9 所示地組合，並於兩極間夾合親水化聚烯製不織布之隔板來作為板疊層體，且將此，負極呈外側地來捲起製造圖 5 所示之電極群 A。

將針對在各電極群 A 之下端部 1 A 在接於鎳氫型之集電板 1 2 a 後，馬上點焊接 2 0 處來將兩者作成一體化。

接著根據將集電板 1 2 a 朝下插入電極群 A 於電池罐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂  
線

### 五、發明說明 ( 42 )

5 之中來使集電板 1 2 a 接觸於罐底後，從電極群 A 之空孔 4 插入上部焊接電極（無圖示），然後將集電板 1 2 a 進行加壓，另外對於電池罐 5 外側係配置下部焊接電極（無圖示），然後將前述電池罐 5 之罐底朝上方加壓，並於兩電極間，將焊接電流通電之情況，焊接集電板 1 2 a 在電池罐 5 之罐底，並且注入，將 7 N - K O H 與 1 N - L i O H 作為主體之電解液於電池罐 5 之中。

更加地在電極群 A 之上方配置相同的 N i 製集電板 1 2 b，並以點焊接 2 0 處，另外在焊接 N i 製之簧片乃於集電板 6 b 後，也對於封口板進行焊接，並且介由墊圈來將封口板 6 嵌入於電池罐 5 之上部開口，對於全體進行密合加工來組裝電池。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 43 )

表 9

|                    | 針對電極群 A 之正極・負極之組合 |       |
|--------------------|-------------------|-------|
|                    | 正極的種類             | 負極的種類 |
| 電池 D <sub>16</sub> | 正極 I I            | 負極 a  |
| 電池 D <sub>17</sub> | 正極 I I            | 負極 b  |
| 電池 D <sub>18</sub> | 正極 I I            | 負極 c  |
| 電池 D <sub>19</sub> | 正極 I I            | 負極 d  |
| 電池 D <sub>20</sub> | 正極 I              | 負極 e  |
| 電池 D <sub>21</sub> | 正極 I I            | 負極 e  |
| 電池 D <sub>22</sub> | 正極 I              | 負極 a  |
| 電池 D <sub>23</sub> | 正極 I              | 負極 b  |
| 電池 D <sub>24</sub> | 正極 I              | 負極 c  |
| 電池 D <sub>25</sub> | 正極 I              | 負極 d  |

## ( 4 ) 電池的特性

關於以上之各電池，以下記之方式來調查電池特性。

( i ) 在室溫下以 1 小時係數進行 1 . 2 小時的充電，並在 30 分之休止後，在 - 10 °C 的溫度下以 1 小時係數之 1 倍的電流實施放電。

( i i ) 在室溫下以 1 小時係數進行 1 . 2 小時的充電，並在 30 分之休止後，在 - 10 °C 的溫度下以 1 小時係數之 3 倍的電流實施放電。

( i i i ) 在室溫下以 1 小時係數進行 1 . 2 小時的充電，並在 30 分之休止後，在 - 10 °C 的溫度下以 1 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 五、發明說明 ( 44 )

時係數之 5 倍的電流實施放電。

( i v ) 在室溫下以 1 小時係數進行 1 . 2 小時的充電，並在 3 0 分之休止後，在  $-10^{\circ}\text{C}$  的溫度下以 1 小時係數之 1 0 倍的電流實施放電之以上各種情況，測定電池之動作電壓到達至 1 0 0 0 m V 之放電容量。

又，對於 ( i ) ~ ( i v ) 之各情況的充放電後，以 1 小時係數之 1 倍的電流來進行電池電壓至 1 0 0 0 m V 之放電，使充電前之殘留容量變為一定。

從圖 1 3 可了解到以下之狀況。

( 1 ) 組合保有正極合劑部份的面積為  $30\text{ cm}^2$  / A h 之正極與，以酸或鹼來處理氫吸藏合金粉末之負極 a , b , c , d 之電池 D<sub>16</sub> ~ D<sub>19</sub> 之任何一個比較於欠缺上述 2 個要件之任何一項或所有之電池 D<sub>20</sub> ~ D<sub>25</sub>，即使在  $-10^{\circ}\text{C}$  之低溫下也實現大電流放電。

特別是比較於相當於以往的鎳氫二次電池之電池 D<sub>20</sub> 時，針對在低溫下之放電特性有顯著地提昇。

( 2 ) 將電池 D<sub>17</sub> , D<sub>19</sub> 與電池 D<sub>16</sub> , D<sub>18</sub> 做對比，可了解到，前者針對低溫下有優越的放電特性，此係明確表示在氫吸藏合金粉末之表面處理時，所配合之  $\text{Er}_2\text{O}_3$  之效果。

如此，採用施以表面處理之氫吸藏合金之電池 I I I 係可進行在以往鎳氫二次電池所無法實現的大電流放電，特別是，即使在低溫下也可大電流放電之電池。

隨之，此電池係在常溫下，當然在低溫下也可作為可

## 五、發明說明 ( 45 )

使用在電動工具及電動汽車等之驅動電源，有著很大之工業價值。

### 〔產業上的利用領域〕

本發明之鎳氫二次電池係為高容量，並且可進行在以往鎳氫電池的無法實現之大電流放電，另外大電流放電時之循環壽命特性也提昇，更加地針對在急速充電時之電池內壓的上昇也被控制，另外在低溫下也可大電流放電，隨之，本發明係可使用在作為各種電動工具，電動輔助自行車，電動汽車等之驅動電源。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 鎳氫二次電池)

本發明係一種鎳氫二次電池，其中將載置把鎳化合物作為主體之正極合劑於集電體之正極與，將氫吸藏合金作為主體，且含有結著劑與導電材之負極合劑載置在集電體板的負極，介由隔板交互重疊或折疊而成之構造之電極群，與電極液一起收納於電池罐中，而前述電池罐之開口部係以具備有正極端子之封口板的密合，並且於前述結著材中係至少含有羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑，且於前導電材係含有金屬片或金屬短纖維，而負極的集電體板之端部則焊接於此，再介由配設之集電板來示電池罐以電氣方式導通之鎳氫電池。

## 英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



## 六、申請專利範圍

1. 一種鎳氫二次電池，其特徵為將介由隔板來交互疊層或捲起保有將鎳化合物作為主體之正極合劑於集電體板之正極與，將氫吸藏合金作為主體，且保有含有結著劑與導電材之負極合劑於集電體板之負極，與電解液一起收容於電池罐之中，且前述電池罐之開口部係由具備正極端子之封口板所密封著，並且對於前述結著劑係至少含有羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑，且對於前述導電材係含有金屬片或金屬短纖維。

2. 如申請專利範圍第1項之鎳氫二次電池，其中前述金屬片為鎳片，前述金屬短纖維為鎳短纖維。

3. 如申請專利範圍第1項之鎳氫二次電池，其中前述羧酸改性丁二烯共聚物之含有量則對於氫吸藏合金100重量份為0.1~5重量份。

4. 如申請專利範圍第1項之鎳氫二次電池，其中前述金屬片或金屬短纖維的含有量則對於氫吸藏合金100重量份為0.05~5.0重量份。

5. 如申請專利範圍第1項之鎳氫二次電池，其中前述鎳氫吸藏合金為以鹼來處理其表面之構成。

6. 如申請專利範圍第5項之鎳氫二次電池，其中前述於鎳氫吸藏合金表面的至少一部份係付著有稀土化合物。

7. 如申請專利範圍第6項之鎳氫二次電池，其中前述稀土化合物為 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 。

8. 一種鎳氫二次電池，其特徵為將介由隔板來交互

## 六、申請專利範圍

疊層或捲起保有將鎳化合物作為主體之正極合劑於集電體板之正極，與將氫吸藏合金作為主體，且保有含有結著劑與導電材之負極合劑於集電體板之負極，與電解液一起收容於電池罐之中，且前述電池罐之開口部係由具備正極端子之封口板所密封著，而至少前述負極之集電體板端部則介由焊接於此所配設之集電板來與前述電池罐進行電氣性導通著，並且於前述結著劑中至少含有羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑，且對於前述導電材中係含有金屬片或金屬短纖維。

9．如申請專利範圍第8項之鎳氫二次電池，其中金屬片為鎳片，而前述金屬短纖維為鎳短纖維。

10．如申請專利範圍第8項之鎳氫二次電池，其中前述羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑則對於氫吸藏合金100重量份為0.1～5重量份。

11．如申請專利範圍第8項之鎳氫二次電池，其中前述金屬片或金屬短纖維的含有量則對於氫吸藏合金粉末100重量份為0.05～5.0重量份。

12．如申請專利範圍第8項之鎳氫二次電池，其中保有形成前述電極群之正極的正極合劑部份的面積係每一電池之理論容量（單位：Ah），呈30cm<sup>2</sup>以上的面積。

13．如申請專利範圍第8項之鎳氫二次電池，其中前述負極之集電體板係為在端部具有無開口部之金屬穿孔板，且前述集電體板焊接於前述無開口部。

## 六、申請專利範圍

1 4 . 如申請專利範圍第 5 項至第 1 3 項中任一項之鎳氫二次電池，其中前述鎳氫吸藏合金為利用酸或鹼來處理其表面之構成。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之鎳氫二次電池，其中於前述氫吸藏合金表面之至少一部份係附著有稀土元素化合物。

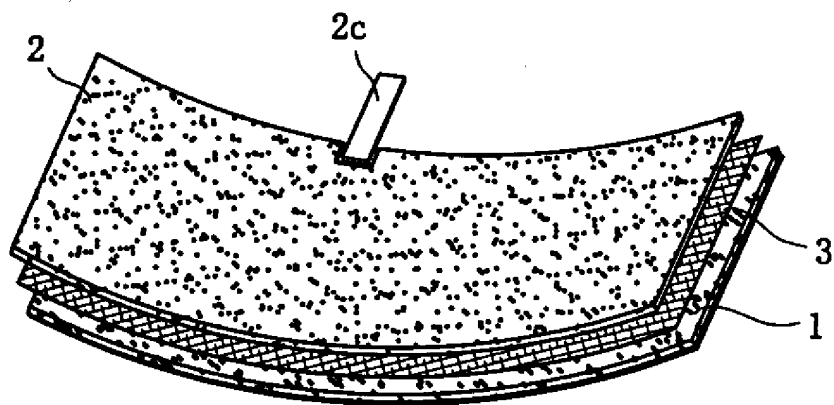
1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之鎳氫二次電池，其中前述稀土元素化合物為  $E r_2 O_3$ 。

1 7 . 如申請專利範圍第 8 項之鎳氫二次電池，其中前述負極合劑為對於氫吸藏合金 1 0 0 重量份，丁二烯結合含量為 3 0 ~ 5 0 % 重量，其中包含含有 6 0 % 以上甲苯不溶物質重量之羧酸改性丁二烯共聚物樹脂乳劑 0 . 1 ~ 5 . 0 重量份，鎳片或者鎳短纖維 0 . 0 5 ~ 5 . 0 重量份，以及炭黑 0 . 0 5 ~ 5 . 0 重量份之混合物的乾燥體。

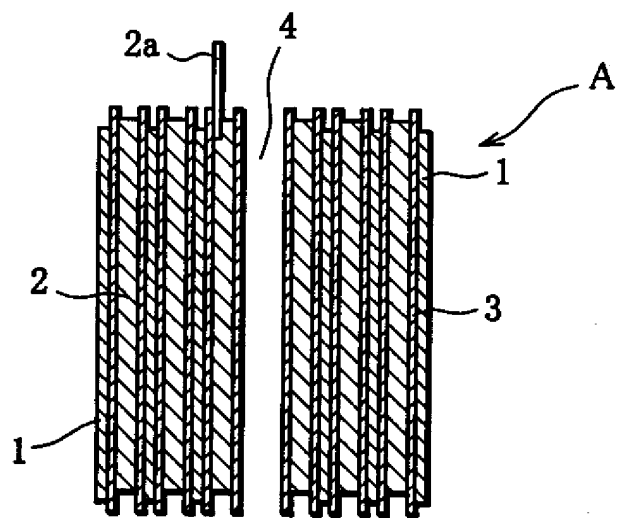
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

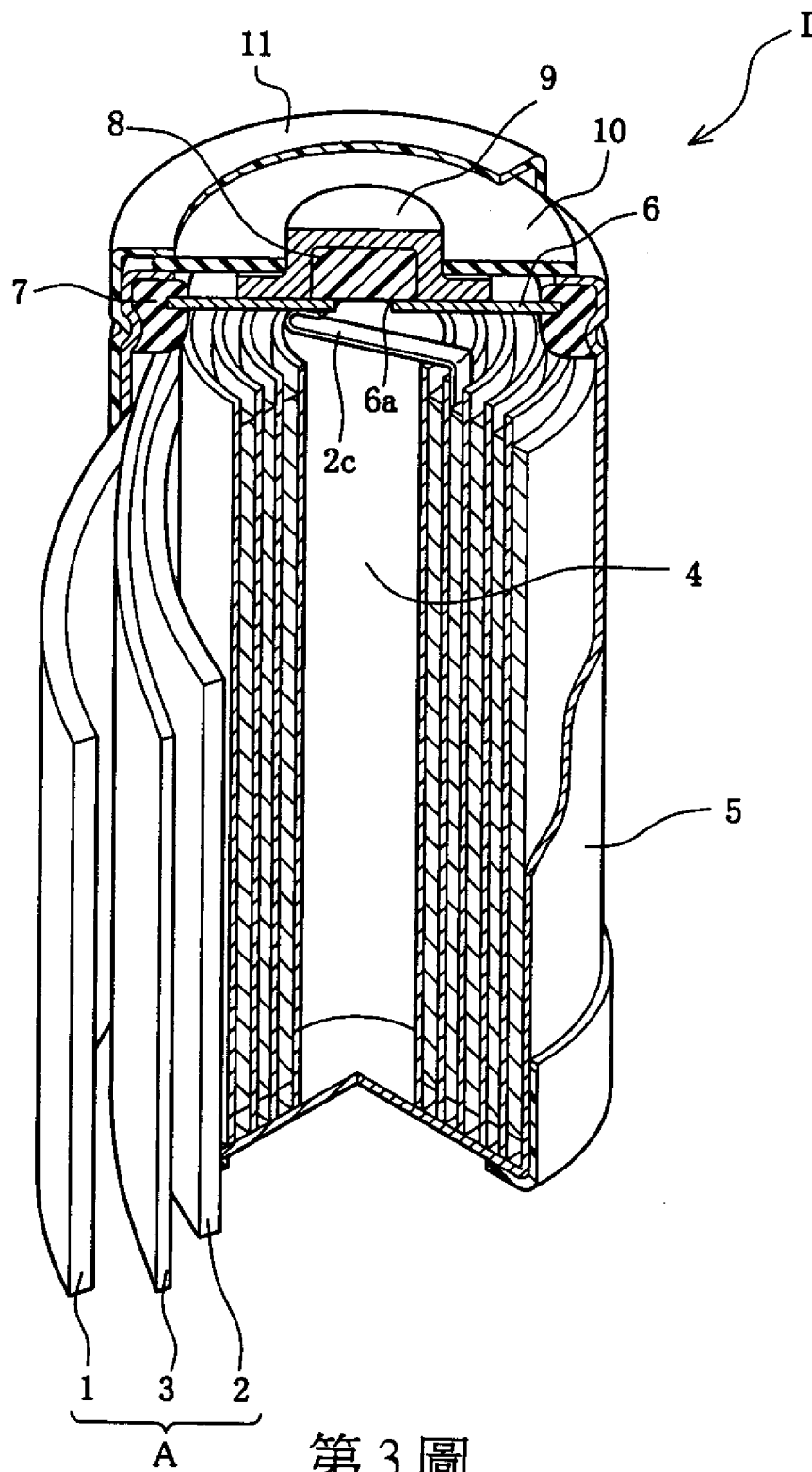
公告本

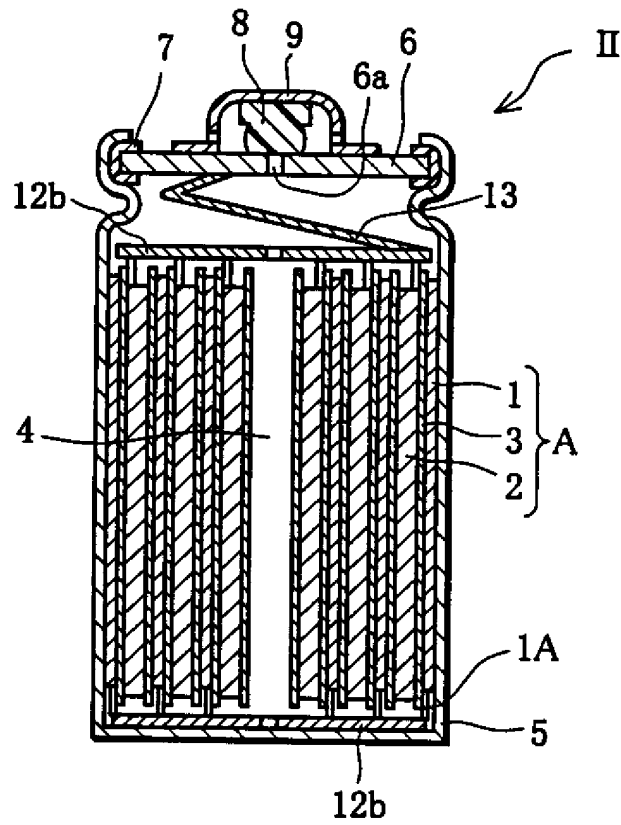


第 1 圖

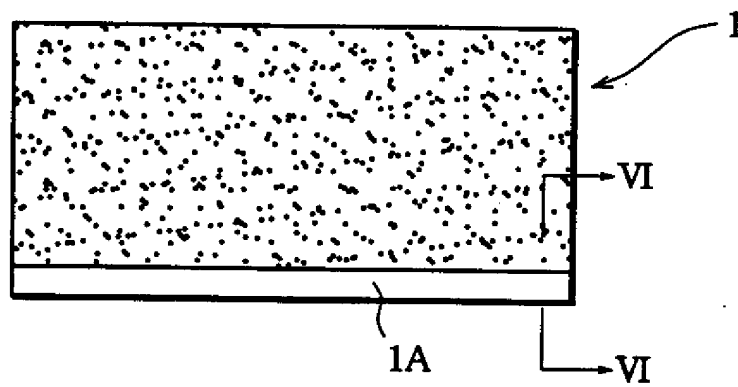


第 2 圖

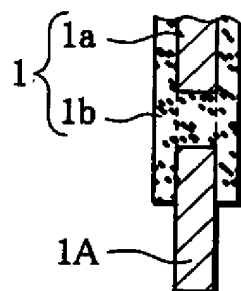




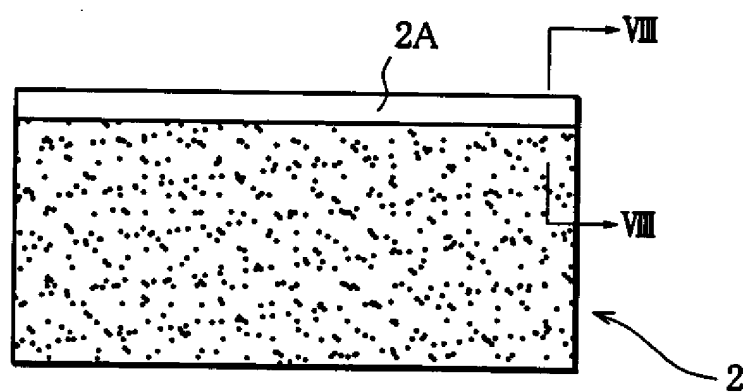
第 4 圖



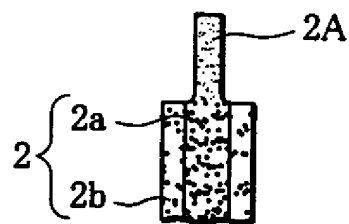
第 5 圖



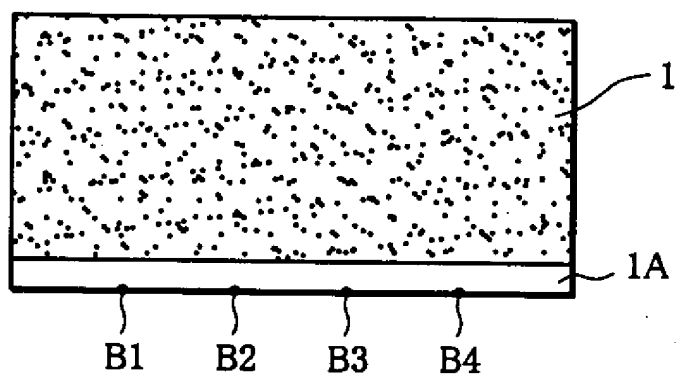
第 6 圖



第 7 圖

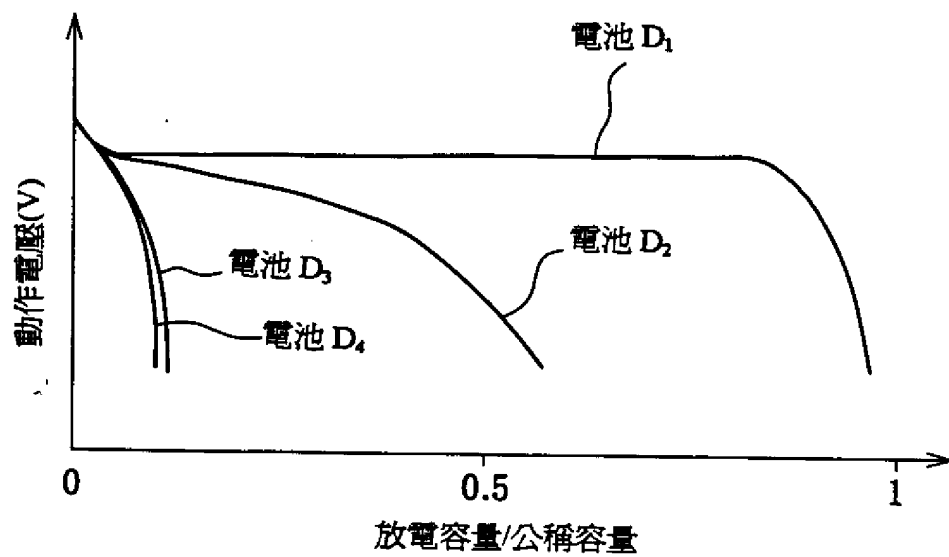


第 8 圖

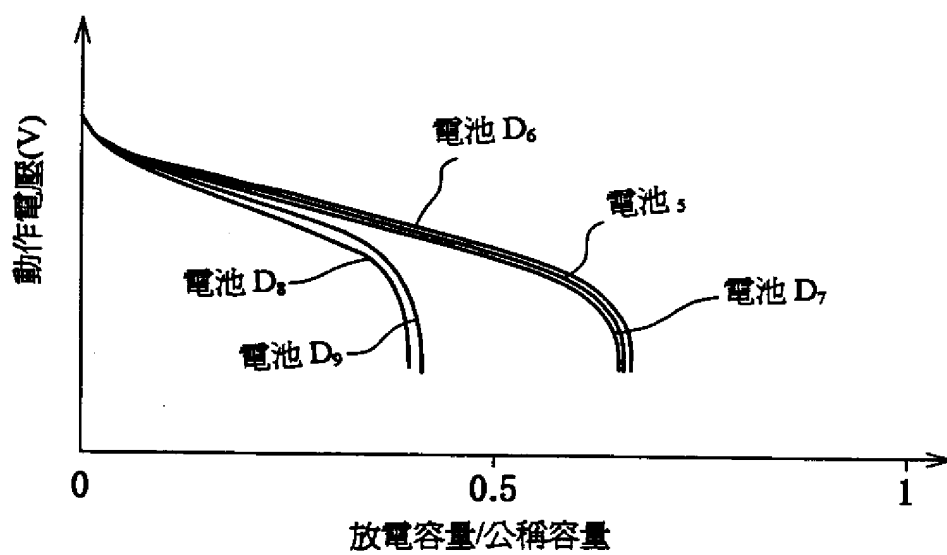


第 9 圖

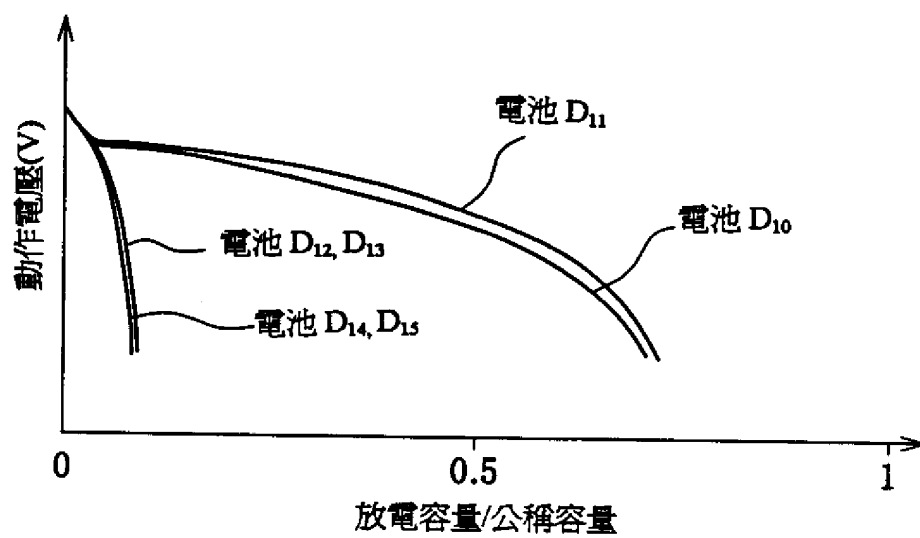




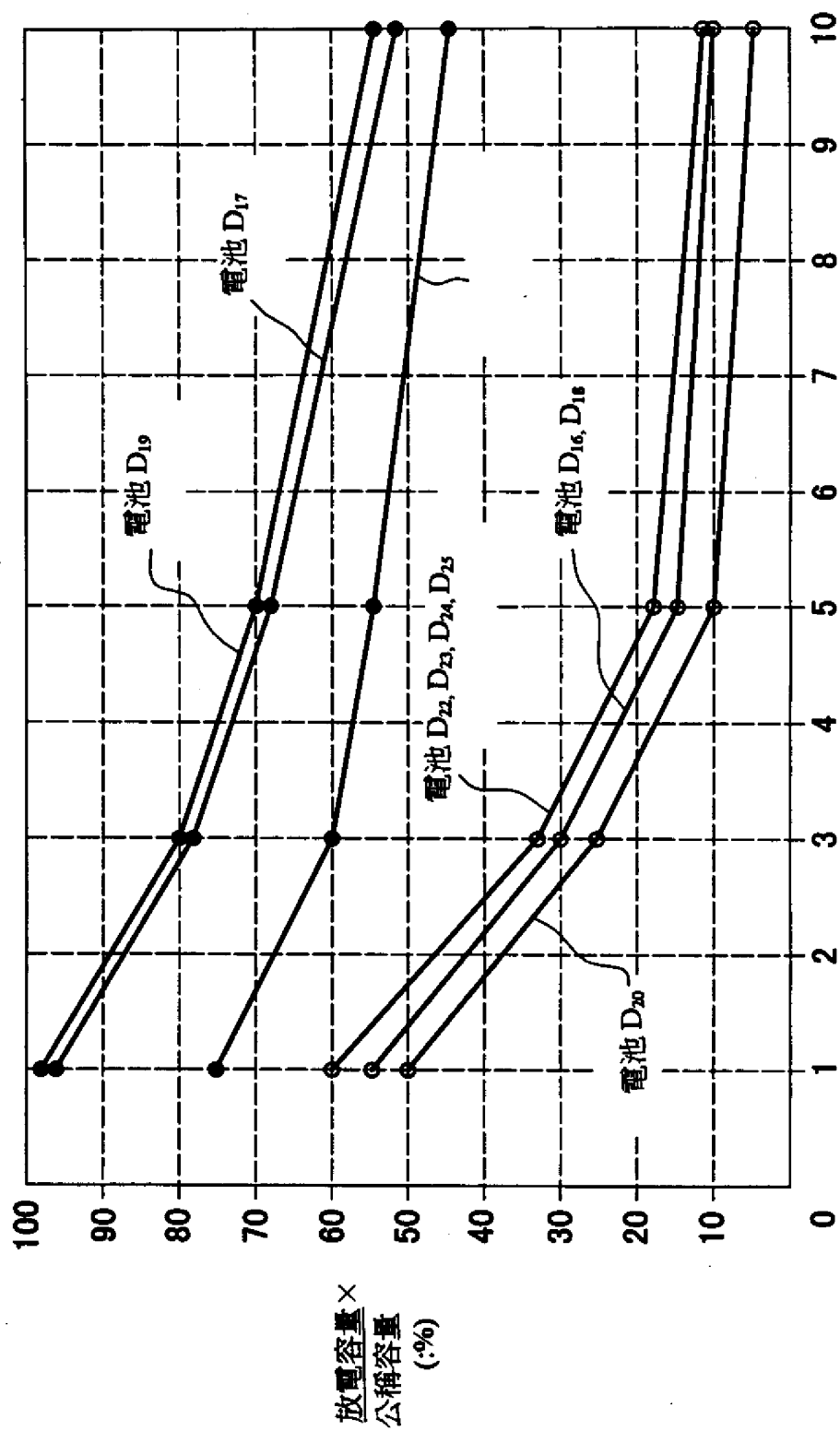
第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖



第13圖

# 公告本

90年1月19日修正/更正/補充

(修正本)

|      |          |
|------|----------|
| 申請日期 | 88年6月7日  |
| 案號   | 88109438 |
| 類別   |          |

A4  
C4

442987

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                         |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 鎳氫二次電池                                                                                                  |
|             | 英 文           |                                                                                                         |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | (1) 原田和彦<br>(2) 田口幸治<br>(3) 鈴木秀治                                                                        |
|             | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本<br>(1) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內 |
|             | 住、居所          | (2) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內<br>(3) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號<br>東芝電池株式會社內                          |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 東芝電池股份有限公司<br>東芝電池株式會社                                                                              |
|             | 國 籍           | (1) 日本                                                                                                  |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號                                                                                |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 藤原優                                                                                                 |

裝

訂

線