(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3573934号
(P3573934)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/24	H01M	4/24	J
H01M 4/26	H01M	4/26	J
H01M 4/62	H01M	4/62	C

請求項の数 9　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平9-328241
(22)出願日　平成9年11月28日(1997.11.28)
(65)公開番号　特開平11-162458
(43)公開日　平成11年6月18日(1999.6.18)
審査請求日　平成14年3月20日(2002.3.20)

(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　100101823
弁理士　大前　要
(72)発明者　松浦　義典
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　野上　光造
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　新山　克彦
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】アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
銀、ビスマスから選択された金属Ａと、この金属Ａに付着するコバルト、ニッケル、ルテニウムからなる群より選択される金属Ｂまたは金属Ｂの化合物とで組成される活物質助剤と、
水素吸蔵合金粉末と、
を含んでなる負極活物質が、
集電体に保持されたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。
【請求項２】
前記活物質助剤は、前記金属Ａの表面に前記金属Ｂまたは金属Ｂの化合物が被覆された形状であり、この活物質助剤と水素吸蔵合金粒子とが接触し合った状態で集電体に保持されていることを特徴とする、
請求項１記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。
【請求項３】
前記金属ＢはＣｏ、Ｎｉ、Ｒｕからなる群より選択された金属であり、前記金属Ｂの化合物はCoO、Co_3O_4、$Co(OH)_2$、CoF_2、$Ni(OH)_2$、NiF_2、RuO_2からなる群より選択された金属化合物である、
請求項２記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。
【請求項４】
アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内においては

酸化還元されることのない粒状の金属、または上記電位の範囲内において還元されて金属となるが、その後この電位の範囲内では再び酸化されることがない粒状の金属化合物を核物質Ａ’とし、この核物質Ａ’をコバルト化合物、ニッケル化合物、ルテニウム化合物より選択された被覆物質Ｂ’を用いて被覆する被覆活物質助剤作製工程と、
前記被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末とを混合して活物質混合物となす混合工程と、
前記活物質混合物を集電体に保持させ水素吸蔵合金電極となす電極作製工程と、
を備えるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項５】
前記核物質Ａ’として、銅化合物、銀化合物、ビスマス化合物より選択される金属化合物を用いる、
請求項４記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項６】
前記核物質Ａ’としての銅化合物がCuO、Cu_2O、$Cu(OH)_2$より選択されるものであり、銀化合物がAg_2Oであり、ビスマス化合物がBi_2O_3、$Bi(OH)_3$より選択されるものである、
請求項５記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項７】
前記被覆物質Ｂ’としてのコバルト化合物がCoO、Co_3O_4、$Co(OH)_2$、CoF_2からなる群より選択されるものであり、ニッケル化合物が$Ni(OH)_2$、NiF_2からなる群より選択されるものであり、ルテニウム化合物がRuO_2である、
請求項４、５、または６記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項８】
前記被覆活物質助剤作製工程と混合工程において、核物質Ａ’の水素吸蔵合金粉末に対する添加量が０．１重量％～１０重量％となり、被覆物質Ｂ’の水素吸蔵合金粉末に対する添加量が０．０１重量％～５重量％となるように、核物質Ａ’と被覆物質Ｂ’の比率を調整すると共に、当該被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末との混合比率を調整することを特徴とする、
請求項４、５、６、または７記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項９】
前記核物質Ａ’の平均粒径が、０．１μｍ～１０μｍであることを特徴とする、
請求項４、５、６、７、または８記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極およびその製造方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
一般に、金属－水素化物蓄電池用負極の活物質としては、粉砕し微細化した水素吸蔵合金粉末が用いられている。この理由は、水素吸蔵合金を微細化すると、電気化学反応に関与する面積が大きくなり、また電極基体への充填密度が高まるので、電池の高エネルギー密度化が図り易いからである。

【０００３】
しかし、微細な合金を用いると、安定した電極導電性が得られにくくなり、活物質の利用率が低下する。したがって、合金を微細化しただけでは、電池のエネルギー密度を十分に高めることができない。

【０００４】
そこで、電極導電性を改善するために、電極にＣｕ等の導電剤を添加する方法が提案されており、例えば、特開平２－２３９５６６号公報では、アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が水素を吸蔵放出する電位内において金属状態で存在する物質を導電剤として電極に添加

する技術が提案されている。この技術によると、電極に添加された上記物質が電池内で還元されて金属となり、電極内部の導電性を高める。よって、活物質利用率や高率放電特性が向上する。

【０００５】

しかしながら、水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出により膨張収縮を繰り返すため、充放電が繰り返されると合金割れが生じ一層微細化する。また、充放電サイクルの進行に伴い合金表面の腐食が進行する。このため、導電剤添加による上記効果は、充放電サイクルの進行とともに減少し、特に充放電サイクルの進行と伴に高率放電特性が低下する。

【０００６】

これに対し、特開平４－１７１６６１号公報では、金属銅粉末と金属コバルト粉末の混合物を電極に添加し、金属銅粉末を導電性として機能させ、金属コバルト粉末を水素のイオン化触媒として機能させることにより、電極の電気化学的活性を高める技術が提案されている。この技術によると導電剤が電極導電性を改善し、イオン化触媒が合金の腐食等に起因する水素の吸蔵放出能力の低下を抑制するので、単位活物質重量当たりの容量が向上すると共に、合金表面の腐食に起因する発電能力の低下をある程度抑制できる。

【０００７】

ところが、この技術では酸化され易い金属銅や金属コバルトを使用しているため、電極の製造段階や電池への組み込みの後、上記金属の表面が酸化物で覆われ、この酸化物膜が導電性やイオン化触媒能を低下させる。このため、この技術を適用しても、十分には長期充放電サイクル後の高率放電特性を向上させることができない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、長期充放電サイクル後においても優れた高率放電特性を有する水素吸蔵合金電極を提供しようとするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は以下のように構成されている。請求項１の発明は、銀、ビスマスから選択された金属Ａと、この金属Ａに付着するコバルト、ニッケル、ルテニウムからなる群より選択される金属Ｂまたは金属Ｂの化合物とで組成される活物質助剤と、水素吸蔵合金粉末とを含んでなる負極活物質が、集電体に保持されたアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極であることを特徴とする。

【００１０】

この構成によると、金属Ａと金属Ｂ等とが一体的に存在し、かつ電極内において金属Ａと金属Ｂ等とが水素吸蔵合金粒子の近傍に存在した状態が形成されている。そして、金属Ａは水素吸蔵合金への電子の授受を円滑にし、また金属Ａの表面に付着する金属Ｂ等は水素吸蔵合金への水素の吸蔵・脱着を円滑にするように作用する。ここにおいて、金属Ａと金属Ｂ等とが一体的に存在するので、両成分が共働し合って効率的に水素吸蔵合金の発電能力を高める。したがって、長期充放電サイクルによる電極性能の劣化が抑制され、その結果として長期充放電サイクル後の高率放電容量（３Ｃ放電容量）が飛躍的に向上する。

【００１１】

請求項２の発明は、請求項１記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極における前記活物質助剤が、金属Ａの表面に金属Ｂまたは金属Ｂ化合物が被覆された形状であり、この活物質助剤と水素吸蔵合金粒子とが接触し合った状態で集電体に保持されていることを特徴とする。

【００１２】

この構成であると、導電剤である金属Ａと水素イオン化触媒である金属Ｂまたは金属Ｂ化合物と水素吸蔵合金の三者が最も接近した状態で電極内に存在している。よって、活物質助剤が水素吸蔵合金に対し極めて有効に作用して、充放電サイクルに伴う電極性能の低下、特に高率放電特性の低下を抑制する。

【００１４】

請求項３の発明は、請求項２記載の金属水素化物アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極において、前記金属ＢがＣｏ、Ｎｉ、Ｒｕからなる群より選択される金属であり、前記金属Ｂの化合物がCoO、Co_3O_4、$Co(OH)_2$、CoF_2、$Ni(OH)_2$、NiF_2、RuO_2からなる群より選択される金属化合物であることを特徴とする。

【００１５】

上記金属または上記金属化合物は、水素のイオン化触媒能に優れる。したがって、前記金属Ａにこれらの金属または金属化合物を付着または被覆した活物質助剤であると、合金割れや合金腐食に起因する電気化学的活性の低下を抑制する効果が大きい。

【００１６】

請求項４の発明は、アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内においては酸化還元されることのない粒状の金属、または上記電位の範囲内において還元されて金属となるが、その後この電位の範囲内では再び酸化されることがない粒状の金属化合物を核物質Ａ’とし、この核物質Ａ’をコバルト化合物、ニッケル化合物、ルテニウム化合物より選択された被覆物質Ｂ’を用いて被覆する被覆活物質助剤作製工程と、前記被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末とを混合して活物質混合物となす混合工程と、前記活物質混合物を集電体に保持させ水素吸蔵合金電極となす電極作製工程と、を備えることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法である。

【００１７】

この製造方法によると、上記請求項１に記載した作用効果を奏するアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を生産性よく製造できる。

すなわち、上記構成において、核物質Ａ’としてアルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内において酸化還元されることのない粒状の金属を用いた場合、核物質Ａ’がそのまま請求項１の金属Ａとして機能する。

また核物質Ａ’として、アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内において還元されて金属となるが、その後この電位の範囲内では再び酸化されることがない粒状の金属化合物を用いた場合には、電池組み立て後における初回充電時に核物質Ａ’（金属化合物）が還元されて金属Ａになり、その後金属Ａの形で機能する。

【００１８】

他方、核物質Ａ’を被覆するコバルト化合物、ニッケル化合物、ルテニウム化合物より選択された被覆物質Ｂ’は、当該電極が電池に組み込まれたとき、一旦アルカリ電解液に溶解し、その後の充放電により金属Ｂまたは金属Ｂ化合物として再析出するが、この再析出の際に金属Ａを核とし、その周囲に金属Ｂ等が析出し積層する。よって、金属Ａの表面が金属Ｂまたは金属Ｂ化合物で被覆された被覆粒子が生成される。

【００１９】

更に、上記製造方法では、被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末とが混合されて集電体に保持されており、電池内でのアルカリ電解液の移動は少ない。よって、上記被覆粒子は水素吸蔵合金粒子の近傍で生成され、合金粒子の近傍でその機能を発揮する。

【００２０】

以上から、上記製造方法で作製した水素吸蔵合金電極では、電池への組み込みの後、初回充放電がなされると、金属Ａの表面に金属Ｂまたは金属Ｂ化合物が付着または被覆された被覆粒子が形成される。そして、この被覆粒子は水素吸蔵合金粒子に対し導電剤および水素イオン化触媒として機能し、電極のサイクル劣化を抑制するように作用する。その結果、長期充放電サイクル後の高率放電容量が飛躍的に向上する。

【００２１】

なお、金属単体または金属化合物の何れを核物質Ａ’として用いても、電極の実働時においては同じ物質になるが、金属単体よりも金属化合物の方が化学的に安定であるので、製造時における取扱い性の点で金属化合物が優れている。

【００２２】

請求項５の発明は、請求項４記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記核物質Ａ’として銅化合物、銀化合物、ビスマス化合物より選択される金属化合

物を用いることを特徴とする。これらの金属化合物は導電性に優れるので、核物質Ａ’として好適に使用できる。

【００２３】

また、請求項６の発明は、請求項５記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記核物質Ａ’としての銅化合物がＣｕＯ、Cu_2O、Ｃｕ（ＯＨ）$_2$より選択されるものであり、銀化合物がAg_2Oであり、ビスマス化合物がBi_2O_3、Ｂｉ（ＯＨ）$_3$より選択されるであることを特徴とする。これらの金属化合物は、電池内で還元されて導電性に優れた金属に変化する。よって、核物質Ａ’として好適に使用できる。

【００２４】

請求項７の発明は、請求項４、５、または６記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記被覆物質Ｂ’としてのコバルト化合物がＣｏＯ、Co_3O_4、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$、CoF_2からなる群より選択されるものであり、ニッケル化合物がＮｉ（ＯＨ）$_2$、NiF_2からなる群より選択されるものであり、ルテニウム化合物がRuO_2であることを特徴とする。これらの金属化合物は、水素イオン化触媒能に優れるので、被覆物質Ｂ’として好適に使用できる。

【００２５】

請求項８の発明は、請求項４、５、６、または７記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法における被覆活物質助剤作製工程と混合工程において、核物質Ａ’の水素吸蔵合金粉末に対する添加量が０．１重量％～１０重量％となり、被覆物質Ｂ’の水素吸蔵合金粉末に対する添加量が０．０１重量％～５重量％となるように、核物質Ａ’と被覆物質Ｂ’の比率を調整すると共に、当該被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末との混合比率を調整することを特徴とする。

【００２６】

活物質混合物中の水素吸蔵合金粉末に対する核物質Ａ’の添加量が０．１重量％～１０重量％となり、同上合金粉末に対する被覆物質Ｂ’の添加量が０．０１重量％～５重量％となるように規制すると、好適な配合バランスの活物質混合物が得られる。このような混合物を負極活物質とする電極では、各成分が共働し合って機能するので、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が飛躍的に高まる。

【００２７】

請求項９の発明は、請求項４、５、６、７、または８記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法において、前記核金属Ａ’の平均粒径を０．１μｍ～１０μｍとすることを特徴とする。

【００２８】

この粒径であると、水素吸蔵合金粉末との混合性がよく、また適度な数の作用点が確保できるので、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が顕著に向上する。

【００２９】

【実施の形態】

本発明にかかる水素吸蔵合金電極は、水素を吸蔵・放出することのできる水素吸蔵合金と、活物質助剤とで組成された負極活物質を集電体に保持させてなるものであり、上記活物質助剤は、導電剤を核とし、この導電剤の周囲に水素イオン化触媒が配置されてなるものであることを特徴とする。

【００３０】

上記における導電剤としては、電子導電性にすぐれた各種の金属または金属化合物が使用できるが、好ましくはアルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内において酸化還元されることのない粒状の金属、または上記電位の範囲内において還元されて金属となるが、その後この電位の範囲内では再び酸化されることがない粒状の金属化合物（以下、核物質Ａ’と総称する）を用いるのがよい。このような性質を有する核物質Ａ’であると、電極の実働時において必ず金属になっており、金属は金属化合物よりも導電性が良いので、導電剤として好適に機能するからである。

【００３１】

上記核物質Ａ’としては、例えば銅、銀、ビスマスからなる群より選択される金属またはこれらの金属の化合物を使用するのがよい。銅、銀、ビスマスなどの金属は導電性に優れると共に、アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内において酸化されないので、酸化被膜の形成等に起因する導電性の低下が生じない。よって、優れた導電剤として機能でき、また電極に対する導電性改善効果が長続きする。

【００３２】

更に、上記核物質Ａ’としては、より好ましくはＣｕＯ、Cu_2O、Ｃｕ（ＯＨ）$_2$、Ag_2O、Bi_2O_3、Ｂｉ（ＯＨ）$_3$より選択される金属化合物を使用する。これは次の理由による。ＣｕＯやCu_2O等の金属化合物は、既に酸化された状態にあるので金属表面が酸化被膜で覆われるといった問題が生じにくい。また、電池組み立て後に行われる初回充電において還元され金属になる一方、水素吸蔵合金がアルカリ電解液中で電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内において酸化されることがない。よって、電池内で酸化被膜が生成されることもない。つまり、これらの金属化合物は、電極製造時における取扱い性がよく、実働時には導電性に優れた金属となって機能するので、核物質Ａ’として好都合である。

【００３３】

他方、上記水素イオン化触媒としては、コバルト、ニッケル、ルテニウムからなる群より選択される金属（金属Ｂ）、またはこれらの金属に代え、或いはこれらの金属と共にこれらの金属の酸化物、水酸化物等の金属化合物を使用する。ここで、上記金属化合物としては、ＣｏＯ、Co_3O_4、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$、CoF_2、Ｎｉ（ＯＨ）$_2$、NiF_2、RuO_2からなる群より選択されるものが例示でき、これらは水素イオン化触媒能に優れる点で好ましい。なお、金属および金属化合物を被覆物質Ｂ’と総称する。

【００３４】

ところで、核物質Ａ’や被覆物質Ｂ’は、水素吸蔵合金の発電能力を十分に引き出すための活性賦活剤として機能するものであり、その作用効果は水素吸蔵合金との関係における存在形態の如何により大きく影響される。具体的には、導電剤は合金相互の導電を確保するために添加するものであるので、合金粒子の間に介在し、かつ合金粒子に接触した状態で存在しているのがよい。また水素イオン化触媒は、水素の吸蔵・脱着を触媒するものであるので、水素吸蔵合金の近傍に存在する必要があり、更に水素の吸蔵・脱着には電子の授受が伴うので、水素イオン化触媒は導電剤により導電性が確保された部位に存在するのが好ましい。つまり、導電剤とイオン化触媒とは近接して存在するのがよく、近接して存在すると両者が共働的に作用できるので、水素吸蔵合金に対する発電能力増強効果が顕著に高まる。

【００３５】

本発明においては、活物質助剤として導電剤を核とし、水素イオン化触媒を被覆層としてなる被覆粒子を用いる。この構造の被覆活物質助剤は、導電剤と水素イオン化触媒とが一体化されているので、両者が一体的・共働的に機能する。また、本発明は、このような被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末とを混合したものを活物質とし、この活物質を集電体に保持させる構成としてある。よって、水素吸蔵合金の近傍に存在する被覆活物質助剤が、合理的に水素吸蔵合金の発電能力を高める。

【００３６】

ここで、被覆活物質助剤の粒径の面から、一層好適な状態の電極構造を実現するためには、核物質Ａ’（導電剤）の平均粒径を０．１μｍ～１０μｍとするのがよい。この範囲の平均粒径であると、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量を顕著に向上させることができるからである。この理由としては、水素吸蔵合金粉末（通常、平均粒径２０μｍ～８０μｍを使用）との均一混合性が高まるためではないかと考えられる。

【００３７】

また、核物質Ａ’の添加量としては、水素吸蔵合金粉末に対し０．１重量％～１０重量％とし、水素イオン化触媒（被覆物質Ｂ’）の添加量としては、好ましくは水素吸蔵合金粉末に対し０．０１重量％～５重量％とするのがよい。活物質助剤の添加量が少な過ぎると

十分な効果が得られない一方、添加量が多くなると、相対的に水素吸蔵合金量が少なくなり、単位重量当たりの水素吸蔵容量が減少する。したがって、水素吸蔵容量の減少によるマイナス効果が活物質助剤を添加することによるプラス効果を上回らない範囲とするのがよく、上記範囲においてこの条件が充足され、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が高まる。

【００３８】

本発明では、金属－水素化物アルカリ蓄電池に使用できる各種の水素吸蔵合金が使用でき、例えば一般式ＭｍＲｘ（但し、Ｍｍはミッシュメタル，ＲはＮｉ、Ｃｏ、Ａｌ、およびＭｎ，Ｘは４．４～５．４）で表される水素吸蔵合金、または一般式ＡＢｘ（但し、Ａはジルコニウム、Ｂはニッケル、Ｘは１．８～２．２）で表される水素吸蔵合金が使用できる。

【００３９】

また、被覆活物質助剤と水素吸蔵合金粉末を含む活物質混合物を集電体に保持させる方法としては、例えばポリエチレンオキサイド、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などをバインダーとする活物質ペーストを集電体に塗着する方法が挙げられる。この際使用する集電体としては、パンチングメタルやスポンジ状ニッケル基体などが使用できる。

【００４０】

また、本発明では、アルカリ電解液として例えば水酸化カリウム水溶液や、水酸化カリウムに水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを添加した水溶液などを用いることができる。

【００４１】

【実施例】

以下、本発明の内容を実験に基づいて更に具体的に説明する。

（実験１）

実験１では、核金属Ａ’（導電剤）としてCu_2Oを用い、被覆金属Ｂ’（水素イオン化触媒）としてNiF_2を用い、Ａ’とＢ’の組成比率を変化させた６通りの被覆活物質助剤を作製し、組成比率と充放電サイクル後の３Ｃ放電容量の関係を調べた。具体的には下記する手順に従って行った。

【００４２】

（１）　水素吸蔵合金の作製

ミッシュメタル（Ｍｍ）とニッケル（Ｎｉ）とコバルト（Ｃｏ）とアルミニウム（Ａｌ）とマンガン（Ｍｎ）とをモル比で１．０：３．２：１．０：０．２：０．６の割合で混合し、高周波誘導加熱溶解炉で１５００℃で溶融させた後、この溶湯を冷却し水素吸蔵合金のインゴットを作製した。次いで、このインゴットを平均粒径約５０μｍに粉砕して水素吸蔵合金粉末となした。

【００４３】

（２）　活物質助剤の作製

NiF_2を蒸留水に溶かして約０．６重量％濃度のNiF_2溶液を作製し、このNiF_2溶液に平均粒径５μｍのCu_2O粉末（酸化第二銅粉末）を所定量入れ、攪拌しながら水酸化ナトリウム液を加えて溶液ｐＨを約１１に調整した。これによりNiF_2が析出して、Cu_2O粒子の表面に付着するので、この粒子を濾過法により集め、６０℃で乾燥した。このようにして、Cu_2O粒子の表面にNiF_2が被覆された６通りの被覆活物質助剤（表１参照）を作製した。

【００４４】

ここで、上記における所定量とは、被覆活物質助剤におけるCu_2O（核）とNiF_2（被覆層）との組成比率が、１：１０（０．０５：０．５）、１：５（０．１：０．５）、１：０．５（１：０．５）、１：０．１（５：０．５）、１：０．０５（１０：０．５）、１：０．０３（１５：０．５）（かっこ内は水素吸蔵合金に対する重量％表示）となるようなCu_2O粉末量であるが、NiF_2溶液に溶解したNiF_2量の約２割がCu_2O粒子（核物質）の表面に塗着することなく失われる。よって、このロス分を考慮してNiF_2溶液に対するＣｕ

$_2$　Ｏ粉末の投入量を決めた。
【００４５】
なお、ＮｉＦ$_2$　を析出させる際に、ＮｉＦ$_2$　溶液に水酸化ナトリウム液を加えるので、ＮｉＦ$_2$　からなる被覆層の一部がＮｉ（ＯＨ）$_2$　となっていることも考えられる。
【００４６】
（３）　水素吸蔵合金電極の作製
５重量％濃度のポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）水溶液の１重量部に、前記水素吸蔵合金粉末を１０重量部を加えると共に、上記で作製した被覆活物質助剤を加えて混練し活物質ペーストとなした。この活物質ペーストをニッケルメッキした鉄板からなるパンチングメタルの両面に塗着し乾燥した後、圧延し、更に所定の大きさに切断して板状の水素吸蔵合金電極を作製した。このようにして、核物質Ａ’と被覆物質Ｂ’の組成比のみが異なる６通りの水素吸蔵合金電極（Ａ１～Ａ６）を作製した。
【００４７】
更に上記電極とこの電極より容量の小さい公知の焼結式ニッケル電極とを、ナイロン製セパレータを介して巻回し渦巻電極体となした。この渦巻電極体を電池缶に挿入し、３０重量％の水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液を注液して、単３型の密閉円筒型の金属水素化物アルカリ蓄電池（実施例Ａ１～Ａ６）を作製した。これらの電池の理論容量は、１２００ｍＡｈであった。
【００４８】
他方、活物質助剤を添加しないこと以外は、上記と同様にして比較対照用の比較例Ｂ１電池を作製した。
【００４９】
〔高率放電特性〕
上記で作製した実施例Ａ１～Ａ６および比較例Ｂ１について、下記の条件で充放電サイクルを繰り返し、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量を測定した。
測定条件
各蓄電池に対し、室温・１Ｃ電流値（１２００ｍＡ）で充電を行い、－ΔＶ検出制御方式により－ΔＶ＝１０ｍＶで充電を停止し、１Ｃ（１２００ｍＡ）で放電終止電圧１．０Ｖまで放電を行うという充放電サイクルを２００回繰り返した。その後、充電電流０．１Ｃ（１２０ｍＡ）で１１時間充電し、しかる後、３Ｃ（３６００ｍＡ）で電池電圧１Ｖまで放電し、この時の放電容量を測定した。
測定結果を、他の条件と共に表１に示す。なお、同種電池をそれぞれ４個づつ用意して測定を行い、その平均値を表１に示した。
【００５０】
【表１】

	被覆助剤粒子の組成		サイクル後の３C放電容量 (mAh)
	核金属(Cu_2O)の量(Wt%)	被覆金属 (NiF_2) の量(Wt%)	
実施例Ａ1	0．05	0．5	1055
実施例Ａ2	0．1	0．5	1080
実施例Ａ3	1	0．5	1085
実施例Ａ4	5	0．5	1090
実施例Ａ5	10	0．5	1080
実施例Ａ6	15	0．5	1060
比較例Ｂ1	0	0	910

量(Wt%)は、水素吸蔵合金に対する添加重量%で表示。

【００５１】
表１において、被覆活物質助剤を用いたＡ１～Ａ６は、活物質助剤を用いないＢ１に比較し、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が顕著に大きかった。また、水素吸蔵合金に対するCu_2Oの添加量を０．１重量%～１０重量%としたＡ２～Ａ５は、Cu_2Oの添加量が０．０５重量%のＡ１および１５重量%のＡ６に比較し、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が大きかった。

【００５２】
上記の結果から、水素吸蔵合金粉末に被覆活物質助剤を添加すると、飛躍的に充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が向上することが確認された。なお、水素吸蔵合金に対するCu_2Oの比率が０．１重量%未満になるとCu_2O量が不足するため、電極の導電性が不十分になり、Cu_2Oの比率が１０重量%を超えると、導電性向上効果よりも活物質の単位重量当たりの水素吸蔵量が小さくなるマイナス効果の方が大きいために、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が小さくなったものと考えられる。

【００５３】
（実験２）
実験２においては、核金属Ａ’であるCu_2Oの水素吸蔵合金に対する添加量を５重量%（一定）とし、被覆金属Ｂ’であるNiF_2の水素吸蔵合金に対する添加量を０、０．００５、０．０１、０．５、５、１０に変化させたこと以外は、上記実験１と同様にして金属水素化物アルカリ蓄電池Ｂ２およびＡ７～Ａ１０を作製した。そして、実験１と同様にして充放電サイクル後の３Ｃ放電容量を測定した。その結果を表２に示した。なお、Ａ４は実験１で作製したものである。

【００５４】
【表２】

	被覆助剤粒子の組成		3C放電容量 (mAh)
	核金属(Cu_2O)の量(Wt%)	被覆金属 (NiF_2) の量(Wt%)	
比較例B2	5	0	970
実施例A7	5	0.005	1060
実施例A8	5	0.01	1080
実施例 (A4)	5	0.5	1090
実施例A9	5	5	1080
実施例A10	5	10	1050

量(Wt%)は、水素吸蔵合金に対する添加重量%で表示。

【００５５】
表２において、５重量%のCu_2Oのみを添加したＢ２は、Cu_2OとNiF_2からなる被覆活物質助剤を添加したＡ７～Ａ１０に比較して、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が顕著に小さかった。このことから、３Ｃ放電容量を高めるには、導電剤とイオン化触媒を併用する必要があることが判る。また、Ａ７～Ａ１０の比較より、NiF_2の添加量が水素吸蔵合金に対し０．０１重量%～５重量%であるＡ８、Ａ４、Ａ９において、特に優れた３Ｃ放電容量が得られた。このことから、水素イオン化触媒剤は、水素吸蔵合金に対し０．０１重量%～５重量%添加するのが好ましいことが判る。

【００５６】
（実験３）
実験３においては、核金属Ａ’を被覆金属Ｂ’で被覆してなる被覆活物質助剤の添加効果について更に検証した。具体的には、Cu_2O（導電剤）およびNiF_2（水素イオン化触媒）の何れをも添加しない場合（Ｂ１）、Cu_2Oのみを添加した場合（Ｂ２）、Cu_2OおよびNiF_2をそれぞれ粉末添加した場合（Ｂ３）、及びCu_2Oを核とし、この表面をNiF_2で被覆してなる被覆活物質助剤粒子を用いた場合（Ａ４）、並びに金属銅、金属コバルトをそれぞれ粉末で添加した場合（Ｂ４）について、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量を測定した。

【００５７】
その結果を表３に示した。表３から次のことが明らかになる。即ち、活物質助剤を全く添加しない場合、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が小さい（Ｂ１）。しかし、Cu_2Oのみを添加しても、３Ｃ放電容量を十分に高めることができない（Ｂ２）。これに対し、導電剤Cu_2Oと水素イオン化触媒NiF_2とを併用した場合、大幅に３Ｃ放電容量が向上し（Ｂ３）、特に導電剤Cu_2Oを水素イオン化触媒NiF_2で被覆して導電剤の近傍に水素イオン化触媒が存在する形態とした場合において（Ａ４）、飛躍的に３Ｃ放電容量が向上する。

【００５８】
他方、導電剤として金属銅、水素イオン化触媒として金属コバルトをそれぞれ粉末で添加した場合（Ｂ４）では、十分な３Ｃ放電容量の改善が認められない。これらの結果は、次のように考察できる。

【００５９】
先ず、導電剤のみを添加しても十分に３Ｃ放電容量が改善されない理由は、次のように考えられる。水素吸蔵合金電極に導電剤を添加すると、合金相互間における電子の授受が円滑に行われるようになるので、活物質利用率や高率放電特性が向上する。しかし、充放電が繰り返えされると、合金が一層微細化されるため、相対的に導電剤の効果が低下する。また、充放電サイクルの進行とともに合金表面が腐食し、合金の電気化学的活性が低下する。この結果、充放電サイクルの進行につれ高率放電特性が悪くなる。
【００６０】
これに対し、導電剤と共にＣｏ、Ｎｉなどの水素のイオン化触媒を電極に添加すると、導電剤が合金相互間の導電性を改善し、イオン化触媒が水素の吸蔵脱着を触媒して、合金腐食等に起因する電気化学的活性の低下を補う。よって、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が向上するが、この場合、本発明にかかる被覆活物質助剤を用いると飛躍的に充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が向上する（実施例Ａ４）。この理由として次のことが考えられる。
【００６１】
水素吸蔵合金が高い発電能力を発揮するためには、水素の吸脱着とこれに伴う電子の授受が円滑に行われる必要があり、このためには水素吸蔵合金の近傍に導電剤とイオン化触媒が存在する必要がある。本発明にかかる実施例Ａ４の負極は、Cu_2O粒子（導電剤）を水素イオン化触媒NiF_2で被覆した被覆活物質助剤を用い、この被覆活物質助剤を水素吸蔵合金粉末と混合しペースト状となしたものを集電体に塗着する方法で作製されている。このような負極であると、導電剤の近傍にイオン化触媒が存在し、かつこれらの助剤が水素吸蔵合金の近傍（接触を含む）に位置している。よって、これらの助剤が極めて効率的にその作用効果を発揮して水素吸蔵合金の発電能力を向上させ、その結果として充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が飛躍的に向上する。
【００６２】
他方、金属銅と金属コバルトを添加した比較例Ｂ４は、比較例Ｂ３や実施例Ａ４に比べ充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が大幅に小さいが、この理由としては次のことが考えられる。金属銅や金属コバルトは酸化され易いため、金属表面が酸化被膜で覆われる。金属表面が酸化被膜で覆われると、導電性や触媒能が低下し、十分な作用効果が発揮できなくなる。
【００６３】
これに対し、Cu_2O粒子を核とし、NiF_2を被覆層とする本発明にかかる実施例Ａ４では、初回充電時にCu_2O（核金属Ａ’）が還元されて金属銅（導電性を有する金属Ａ）になり、その後は金属銅の状態で存在する。また、被覆層を形成するNiF_2（被覆金属化合物Ｂ’）は、初回充電時に一旦アルカリ電解液に溶解し、その後、上記金属銅の周囲に、金属ニッケルまたはニッケル化合物の形（金属Ｂまたは金属Ｂ化合物）で再び析出する。つまり、本発明によると、導電性に優れた核金属の周りに触媒能に優れた金属ニッケルまたはニッケル化合物が存在するという好適な形状の助剤が生成され、これが水素吸蔵合金の発電能力を飛躍的に高めるので、充放電サイクル後の３Ｃ放電容量が飛躍的に向上することになる。
【００６４】
【表３】

	活物質助剤の組成			3C放電容量 (mAh)
	添加方法	Cu_2O量 (Wt %)	NiF_2量 (Wt %)	
比較例B1	無添加	0	0	910
比較例B2	粉末	5	0	970
比較例B3	粉末	5	0．5	1005
実施例A4	被覆粒子	5	0．5	1090
比較例B4	粉末	金属銅 5Wt%	金属Co 3Wt%	960

量(Wt%）は、水素吸蔵合金に対する添加重量%で表示。

【0065】

（実験４）

実験４では、Cu_2OとNiF_2との組み合わせ以外において、本発明構成の作用効果を検証した。具体的には、核物質A’としてCu_2O、CuO、$Cu(OH)_2$、Ag_2O、Bi_2O_3、$Bi(OH)_3$を用い、被覆物質B’としてCoO、$Co(OH)_2$、CoF_2、$Ni(OH)_2$、RuO_2、NiF_2を用い、水素吸蔵合金に対する核物質A’と被覆物質B’の添加割合を５重量%、０．５重量%一定とした被覆活物質助剤を作製した。そして、実験１と同様な手法で３C放電容量を求めた。

【0066】

被覆活物質助剤組成および３C放電容量を表４に一覧表示した。表４のごとく、何れの組み合わせにおいても極めて良好な３C放電容量が得られ、本発明の優位性が裏付けられた。

【0067】

【表４】

	被覆粒子の組成		3C放電容量 (mAh)
	核金属の種類（添加量Wt%）	被覆金属の種類（添加量Wt%）	
実施例A11	Cu_2O (5)	CoO (0.5)	1070
実施例A12	Cu_2O (5)	$Cu(OH)_2$ (0.5)	1080
実施例A13	Cu_2O (5)	CoF_2 (0.5)	1085
実施例A14	Cu_2O (5)	$Ni(OH)_2$ (0.5)	1075
実施例A15	Cu_2O (5)	RuO_2 (0.5)	1085
実施例A16	CuO (5)	NiF_2 (0.5)	1070
実施例A17	$Cu(OH)_2$ (5)	NiF_2 (0.5)	1085
実施例A18	Ag_2O (5)	NiF_2 (0.5)	1070
実施例A19	Bi_2O_3 (5)	NiF_2 (0.5)	1085
実施例A20	$Bi((OH)_3$ (5)	NiF_2 (0.5)	1080

添加量Wt%は、水素吸蔵合金に対する添加重量%で表示。

【００６８】
（実験５）
実験５では、核金属Ａ’の平均粒径の違いが充放電サイクル後の３Ｃ放電容量に及ぼす影響を調べた。具体的には、水素吸蔵合金に対するCu_2O添加量を５重量%一定とし、NiF_2添加量を０．５重量%一定とした上で、Cu_2Oの粒径を変化させた被覆活物質助剤を作製し、実験１と同様な手法で３Ｃ放電容量を求めた。なお、平均粒径は、Ｌｅｅｄｓ　＆　Ｎｏｒｔｈｒｕｐ社製の７９９１型マイクロトラック粒度分析計を用い測定した。
【００６９】
その結果を表５に示した。表５から明らかなごとく、Cu_2O粒子の平均粒径が０．１μmから１０μmの範囲（Ｘ２～Ｘ５）において、高い３Ｃ放電容量が得られた。その一方、平均粒径が０．０５μmのＸ１、及び平均粒径が１５μmのＸ６では、十分な３Ｃ放電容量が得られなかった。この結果より、導電剤である核金属Ａ’としては、平均粒径０．１μm～１０μmの粒子を用いるのが好ましい。
【００７０】
なお、０．１μmよりも小さい平均粒径のものであると、粒子相互が凝集し、水素吸蔵合金との均一混合が困難になるため、十分な効果が得れなくなるものと考えられる。他方、平均粒径が１０μmを超える大きな粒径であると、当然に被覆活物質助剤の粒径も大きくなり、水素吸蔵合金に対する作用点が少なくなること、及び粒径が大きいと、アルカリ電解液に溶解しにくくなり金属銅への還元が円滑になされなくなる結果、十分な作用効果が得られなくなると考えられる。
【００７１】
【表５】

核金属の平均粒径と３Ｃ放電容量の関係

	Cu_2Oの平均粒径（μm）	３Ｃ放電容量（ｍＡｈ）
Ｘ１	０．０５	９６０
Ｘ２	０．１	１０７５
Ｘ３	１	１０９０
Ｘ４	５	１０９５
Ｘ５	１０	１０８０
Ｘ６	１５	９９０

合金に対するCu_2O添加量；５ｗｔ％一定、
NiF_2添加量；０．５ｗｔ％一定

【００７２】
【発明の効果】
以上から明らかなように、アルカリ電解液中で水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵・放出する電位内においては酸化還元されることのない粒状の金属である銀、ビスマス（導電剤）がコバルト、ニッケル、ルテニウムより選択される金属等（水素イオン化触媒）で被覆されてなる活物質助剤を、水素吸蔵合金粉末に添加することを特徴とする本発明によると、一体化された前記導電剤と水素イオン化触媒が水素吸蔵合金に対し共働して作用する。よって、電極のサイクル劣化が抑制され、その結果として長期充放電サイクル後の高率放電容量が飛躍的に向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 礼造
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 米津 育郎
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 井上 猛

(56)参考文献 特許第０９５８６２（ＪＰ，Ｃ２）
特許第０８６３６７（ＪＰ，Ｃ２）
特公昭３７－０１３６１２（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０２－２３９５６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/24-4/34,4/38,4/52,4/62