

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成21年7月23日(2009.7.23)

【公開番号】特開2007-87886(P2007-87886A)

【公開日】平成19年4月5日(2007.4.5)

【年通号数】公開・登録公報2007-013

【出願番号】特願2005-278192(P2005-278192)

【国際特許分類】

|        |       |           |
|--------|-------|-----------|
| H 01 M | 4/38  | (2006.01) |
| H 01 M | 4/24  | (2006.01) |
| H 01 M | 10/30 | (2006.01) |
| C 22 C | 19/00 | (2006.01) |
| B 22 F | 3/24  | (2006.01) |
| B 22 F | 1/00  | (2006.01) |
| C 22 C | 1/04  | (2006.01) |

【F I】

|        |       |   |
|--------|-------|---|
| H 01 M | 4/38  | A |
| H 01 M | 4/24  | J |
| H 01 M | 10/30 | Z |
| C 22 C | 19/00 | F |
| B 22 F | 3/24  | C |
| B 22 F | 1/00  | C |
| C 22 C | 1/04  | B |

【手続補正書】

【提出日】平成21年6月9日(2009.6.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $L_{n_{1-x}}M_{g_x}Ni_{a-b-c}Al_bZ_c$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $Z$ は $Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P$ 及びBから選ばれる1種以上の元素であり、 $x, a, b, c$ は $0.25 \leq x \leq 0.30, 2.8 \leq a \leq 3.9, 0.05 \leq b \leq 0.25, 0.01 \leq c \leq 0.25$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層が形成されると共に、この表面層に粒径が10~50nmの範囲にあるニッケル粒子が存在していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】

請求項1に記載した水素吸蔵合金電極において、前記の表面層の表面側に粒径が10~50nmの範囲にあるニッケル粒子が多く存在していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項3】

正極と、負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、その負極に、前記の請求項1又は請求項2に記載した水素吸蔵合金電極を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載したアルカリ蓄電池を製造するにあたり、正極と、少なくともニッケルと希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極からなる負極と、アルカリ電解液とを用いてアルカリ蓄電池を組み立てた後、このアルカリ蓄電池を加熱させ、さらにこのアルカリ蓄電池を充放電させることを特徴とするアルカリ蓄電池の製造方法。

**【手続補正 2】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

**【0011】**

本発明における水素吸蔵合金電極においては、上記のような課題を解決するため、一般式  $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_{a-b-c}Al_bZ_c$ （式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $Z$  は  $Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P$  及び  $B$  から選ばれる 1 種以上の元素であり、 $x, a, b, c$  は  $0.25 \times 0.30, 2.8 a 3.9, 0.05 b 0.25, 0.01 c 0.25$  の条件を満たす。）で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極において、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層を形成すると共に、この表面層に粒径が  $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあるニッケル粒子が存在するようにした。

**【手続補正 3】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

**【手続補正 4】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

**【0016】**

この発明においては、アルカリ蓄電池の負極に、一般式  $L_{n_{1-x}}Mg_xNi_{a-b-c}Al_bZ_c$ （式中、 $L_n$  は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $Z$  は  $Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P$  及び  $B$  から選ばれる 1 種以上の元素であり、 $x, a, b, c$  は  $0.25 \times 0.30, 2.8 a 3.9, 0.05 b 0.25, 0.01 c 0.25$  の条件を満たす。）で表される水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極を用いるようにし、上記の水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層を形成すると共に、この表面層に粒径が  $10 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあるニッケル粒子が存在するようにしたため、表面層に多く存在するニッケルが充放電反応の活性点として作用すると共に、上記のように粒径の大きなニッケル粒子を通して電荷が水素吸蔵合金粒子の内部にスムーズに流れ込むようになり、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性が向上されるようになる。なお、上記のニッケル粒子の粒径が大きくなりすぎると、このニッケル粒子によってプロトンの移動が阻害されるため、上記のようにニッケル粒子の粒径が  $50 \text{ nm}$  以下であることが好ましい。

**【手続補正 5】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

ここで、上記の一般式に示される水素吸蔵合金において、上記のMgの量を示すxの値を0.25～0.30の範囲にするのは、xの値を0.25以上になると、上記のようにアルカリ蓄電池を組み立て、このアルカリ蓄電池を加熱させた後、充放電させた場合に、Mgが適切に溶出されて、上記の表面層に粒径が10～50nmの範囲にあるニッケル粒子が適切に形成されやすくなる一方、xが0.3より大きくなると、Mgの偏析が生じて、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するためである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、上記の一般式に示される水素吸蔵合金において、上記のaの値を2.8～3.9の範囲にするのは、aの値がこの範囲を外れると、水素吸蔵合金の結晶構造が大きく変化して水素吸蔵能力が大幅に低下するためである。また、上記のb及びcの値を上記の範囲にするのは、b及びcの値が上記の範囲より少ないと、水素吸蔵合金の耐食性が低下して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下する一方、上記の範囲より大きくなると、水素吸蔵合金の結晶構造が大きく変化して水素吸蔵能力が大幅に低下するためである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

また、上記のアルカリ蓄電池において、粒径が10～50nmの範囲にあるニッケル粒子が水素吸蔵合金粒子の表面層の表面側に多く存在すると、このニッケル粒子を通じて表面側から速やかに電荷が水素吸蔵合金粒子の内部にスムーズに流れ込むようになり、アルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性がさらに向上されるようになる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

また、負極に上記のような水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ蓄電池を製造するにあたり、正極と、少なくともニッケルと希土類元素とが含有された水素吸蔵合金粒子を使用した水素吸蔵合金電極からなる負極と、アルカリ電解液とを用いてアルカリ蓄電池を組み立てた後、このアルカリ蓄電池を加熱させ、さらにこのアルカリ蓄電池を充放電させると、これにより上記の水素吸蔵合金粒子の表面側において、この水素吸蔵合金粒子に含まれる希土類元素等が溶解され、この水素吸蔵合金粒子の表面に、水素吸蔵合金粒子の内部よりもニッケルが多く含まれる表面層が形成されると共に、この表面層に粒径が10～50nmの範囲にあるニッケル粒子が形成されるようになる。ここで、組み立てたアルカリ蓄電池を加熱させるにあたっては、一般に45程度の温度で数時間以上保持せらるようする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 1

【補正方法】削除

【補正の内容】