

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3685704号  
(P3685704)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月10日(2005.6.10)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

H01M 4/32

H01M 4/32

H01M 4/62

H01M 4/62

C

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-303494 (P2000-303494)  
 (22) 出願日 平成12年10月3日 (2000.10.3)  
 (65) 公開番号 特開2002-110150 (P2002-110150A)  
 (43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)  
 審査請求日 平成16年5月21日 (2004.5.21)

(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 100103735  
 弁理士 鈴木 隆盛  
 (74) 代理人 100102635  
 弁理士 浅見 保男  
 (74) 代理人 100106459  
 弁理士 高橋 英生  
 (74) 代理人 100105500  
 弁理士 武山 吉孝  
 (72) 発明者 玉川 卓也  
 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】アルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔質導電性基板の空孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填して形成するアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法であって、

前記多孔質導電性基板の空孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填して活物質充填極板とする活物質充填工程と、

前記活物質充填極板を Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mn およびランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する硝酸塩溶液からなる含浸液に浸漬する浸漬工程と、

前記極板をアルカリ溶液に浸漬して前記 Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mn およびランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の水酸化物層を前記極板表面に形成するアルカリ処理工程とを備えるとともに、

前記含浸液の温度を 40 ~ 90 に規制するとともに、該含浸液の pH を 4 ~ 6 に規制するようにしたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は多孔質導電性基板(多孔質ニッケル焼結基板)に酸性ニッケル塩を含浸し、ついでアルカリ処理などを行うことにより、多孔質導電性基板の空孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法に関する。

10

20

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、高エネルギー密度の二次電池の要望に応えるため、ニッケル-カドミウム蓄電池やニッケル-水素蓄電池などのアルカリ蓄電池の改良が進められている。この種のアルカリ蓄電池に用いられるニッケル極は、多孔質導電性基板（多孔質ニッケル焼結基板）に酸性ニッケル塩を含浸し、ついでアルカリ処理などを行うことにより、多孔質導電性基板の空孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填して製造されるものである。

## 【0003】

しかしながら、従来の硝酸ニッケル塩を含浸した多孔質導電性基板をアルカリ溶液中に浸漬して、硝酸ニッケル塩を水酸化ニッケルに変化させて活物質化させたニッケル極においては、ニッケル極の酸素ガス発生電位と水酸化ニッケルの充電反応電位が接近しており、特に、高温においては酸素ガス発生電位（即ち、酸素過電圧）が低くなるため、充電の際に、ニッケル活物質の酸化反応と酸素ガス発生反応が競合するようになる。

## 【0004】

その結果、充電受け入れ性が悪くなるので、高温での電池性能が低下するという問題を生じた。そこで、酸素過電圧を増大させて充電受け入れ性を改善するために、種々の手法が提案されるようになった。例えば、特開平11-73957号公報においては、ニッケル極中にNiとCoとYを混在させて酸素過電圧を増大させるようにすることが提案されており、特開平10-125318号公報においては、Mg, Ca, Sr等のA群元素と、Co, Mn等のB群元素とを固溶した独立の結晶をニッケル極の表層部に設けるようにして酸素過電圧を増大させるようにすることが提案されている。

## 【0005】

また、特開平10-149821号公報においては、ニッケル極にCa, Ti等を高濃度に含む表面層を形成するとともに、その内部にAl, V等を高濃度に含むようにして、酸素過電圧を増大させるようにすることが提案されている。さらに、特開平10-255790号公報においては、水酸化ニッケル( $Ni(OH)_2$ )粒子をNiおよびYの水酸化物層で被覆して酸素過電圧を増大させるようにすることが提案されている。

## 【0006】

このように、Ca, Sr, Y, Al, Mn等の元素を用いて酸素過電圧を増大させる手法が種々提案されているが、これらのCa, Sr, Y, Al, Mn等の元素の添加位置（これらの元素を添加する部位）としては、主活物質となる水酸化ニッケル( $Ni(OH)_2$ )の表面に配置するようにして、電解液との界面近傍により多く存在させた方が、酸素過電圧を増大させる効果が大きくなる。

## 【0007】

このようにこれらの元素を電解液との界面近傍により多く存在させる場合、まず、ニッケルを主体とする酸性塩溶液に多孔質導電性基板を浸漬し、中間乾燥の後、アルカリ溶液に浸漬してニッケルを主体とする水酸化物を多孔質導電性基板に充填する操作を所定回数繰り返して所望の活物質量を充填した活物質充填極板とする。この後、この活物質充填極板をCa, Sr, Y, Al, Mn等の元素を含有する硝酸塩溶液に浸漬し、中間乾燥の後、アルカリ溶液に浸漬してCa, Sr, Y, Al, Mn等の元素の水酸化物層を活物質充填極板の表面に形成するようにした方が、既存の製造設備を利用できる点で好ましい。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Ca, Sr, Y, Al, Mn等の元素を含有する硝酸塩溶液に活物質充填極板を浸漬すると、この硝酸塩溶液の温度が高く、また、硝酸塩溶液のpHが低いと、充填された活物質が硝酸塩溶液に溶出して電池容量が低下するという問題を生じた。そして、充填された活物質が硝酸塩溶液に溶出する量が多くなると、多孔質導電性基板が腐食されて、この多孔質導電性基板の機械的強度も低下するという問題を生じた。

## 【0009】

また、所望の活物質量を充填するために、ニッケルを主体とする酸性塩溶液に多孔質導電性基板を浸漬すると、この硝酸塩溶液の温度が高く、また、硝酸塩溶液のpHが低いと、充填された活物質が硝酸塩溶液に溶出する量が多くなると、多孔質導電性基板が腐食されて、この多孔質導電性基板の機械的強度も低下するという問題を生じた。

10

20

30

40

50

性基板を浸漬し、中間乾燥の後、アルカリ溶液に浸漬してニッケルを主体とする水酸化物を多孔質導電性基板に充填する操作を所定回数繰り返すようにすると、充填操作が多くなるに伴って、多孔質導電性基板の空孔の表面が活物質で塞がれてしまうため、Ca, Sr, Y, Al, Mn等の元素を含有する硝酸塩溶液が多孔質導電性基板の空孔の内部まで均一に浸透しにくくなつて、高温時の充電特性を向上させるという効果を充分に発揮させることができないという問題も生じた。

#### 【0010】

そこで、本発明は上記のような問題点を解消するためになされたものであつて、活物質充填極板を硝酸塩溶液に浸漬しても、充填された活物質の溶出量を制御して電池容量が低下することなく、かつ高温時の充電特性に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル極を提供することを目的とするものである。

10

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法は、多孔質導電性基板の空孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填して活物質充填極板とする活物質充填工程と、活物質充填極板をCa, Sr, Sc, Y, Al, Mnおよびランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の硝酸塩溶液からなる含浸液に浸漬する浸漬工程と、この極板をアルカリ溶液に浸漬してCa, Sr, Sc, Y, Al, Mnおよびランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の水酸化物層を極板表面に形成するアルカリ工程とを備え、かつ含浸液の温度を40～90に規制するとともに、この含浸液のpHを4～6に規制するようにしている。

20

#### 【0012】

ここで、Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mnおよびランタノイド系元素を含有する硝酸塩溶液からなる含浸液に活物質充填極板を浸漬すると、この含浸液の温度が高く、また、含浸液のpHが低いと、充填された活物質が硝酸塩溶液に溶出し易くなる。このため、多孔質導電性基板に充填された活物質が溶出しないようにするためには、含浸液の温度を低くするとともに、含浸液のpHを高くする必要がある。しかしながら、活物質が全く溶出しないと、多孔質導電性基板の空孔表面を被覆した活物質により含浸液がこの空孔の内部まで均一に浸透しにくくなつて、Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mnおよびランタノイド系元素の水酸化物層を極板表面に形成する効果、即ち、高温充電特性に優れたニッケル極を得られにくくなる。

30

#### 【0013】

ところが、本発明のように、硝酸塩溶液からなる含浸液の温度を40～90に規制するとともに、この含浸液のpHを4～6に規制すると、多孔質導電性基板の空孔に充填された活物質を適度に溶出させることができるようになる。この結果、多孔質導電性基板の空孔の内部までこれらの含浸液を均一に浸透させることができるようになって、高温時の充電特性を向上させることができるとなる。これにより、電池容量が大きくかつ高温時の充電特性に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル極を得ることが可能となる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

40

###### 1. 焼結基板の作製

ニッケル粉末にカルボキシメチルセルロース等の増粘剤および水を混練してスラリーを調整し、このスラリーをパンチングメタルからなる導電性芯体に塗着する。この後、スラリーを塗着した導電性芯体を還元性雰囲気下で焼結して、多孔度が約80%のニッケル焼結基板（多孔質導電性基板）を作製した。

#### 【0015】

###### 2. ニッケル電極の作製

###### (1) 活物質充填極板

上述のように作製した多孔度80%のニッケル焼結基板を、比重が1.70で、温度が70の硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸カドミウムの酸性混合塩水溶液（例えは、硝酸

50

ニッケルと硝酸コバルトと硝酸カドミウムの質量比率を 9 2 : 3 : 5 に調整した水溶液) に浸漬した後、乾燥(この乾燥を中間乾燥という)させ、ついで、濃度が 7 mol / 1 で、温度が 60 の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、水洗するという化学含浸操作を 6 回繰り返して、ニッケル焼結基板の空孔内に水酸化ニッケルを主体とする活物質を所定量だけ充填した活物質充填極板とした。得られた活物質充填極板を所定の寸法に切断してニッケル極板 x とした。

## 【0016】

## (2) 活物質充填極板の硝酸塩処理

ついで、上述のようにして作製された活物質充填極板を用いて、これらの各活物質充填極板をそれぞれ濃度が 1 mol / 1 で pH を 4 に調製し、それぞれ 20 、 40 、 60 、 80 および 100 の温度に保持された硝酸イットリウム (Y (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) 溶液からなる含浸液に浸漬した。この後、乾燥(この乾燥も中間乾燥という)させ、ついで、濃度が 7 mol / 1 で、温度が 60 の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、硝酸イットリウムを水酸化イットリウムに変化させた。これにより、ニッケル焼結基板の空孔内に充填された水酸化ニッケルを主体とする活物質の表面に水酸化イットリウムの被覆層を形成された極板を作製した。

## 【0017】

得られた各極板を所定の寸法に切断してニッケル極板 a 、ニッケル極板 b 、ニッケル極板 c 、ニッケル極板 d およびニッケル極板 e とした。なお、温度が 20 の硝酸イットリウム溶液に浸漬したものをニッケル極板 a とし、 40 の硝酸イットリウム溶液に浸漬したものをニッケル極板 b とし、 60 の硝酸イットリウム溶液に浸漬したものをニッケル極板 c とし、 80 の硝酸イットリウム溶液に浸漬したものをニッケル極板 d とし、 100 の硝酸イットリウム溶液に浸漬したものをニッケル極板 e とした。

## 【0018】

## 3. ニッケル - カドミウム蓄電池の作製

ついで、これらのニッケル極板 a ~ e およびニッケル極板 x と、公知のカドミウム極板とポリプロピレン製セパレータとを組み合わせて、それぞれ電極体を形成した後、それぞれの電極体をそれぞれ外装缶内に挿入し、これらに電解液として濃度が 8 mol / 1 の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を注入して、定格容量が 1200 mAh の SC サイズのニッケル - カドミウム蓄電池 A ~ E および X を作製した。

## 【0019】

ここで、ニッケル極板 a を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 A とし、ニッケル極板 b を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 B とし、ニッケル極板 c を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 C とし、ニッケル極板 d を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 D とし、ニッケル極板 e を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 E とし、ニッケル極板 x を用いたニッケル - カドミウム蓄電池を電池 X とした。

## 【0020】

## 4. 高温充電特性の測定

これらの各電池 A ~ E および X を用い、常温(25)で 120 mA (0.1 I<sub>t</sub> : I<sub>t</sub> は定格容量 (Ah) / 1 h (時間) で表される数値) の充電電流で 16 時間充電した後、室温(25)で 1200 mA (1 I<sub>t</sub>) の放電電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させて、放電時間から常温での放電容量を求めた。ついで、高温(60)の雰囲気中で、120 mA (0.1 I<sub>t</sub>) の充電電流で 16 時間充電した後、室温(25)で 1200 mA (1 I<sub>t</sub>) の放電電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させて、放電時間から高温(60)での放電容量を求めた。これらの測定結果から、下記の(1)式に基づいて高温充電特性を求めるとき、下記の表 1 に示すような結果が得られた。

## 高温充電特性 (%)

$$= (\text{高温での放電容量} / \text{常温での放電容量}) \times 100\% \cdots (1)$$

## 【0021】

【表1】

電池種類	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> Oに含浸	含浸液温度(℃)	高温充電特性(%)
A	有り	20	64
B	有り	40	74
C	有り	60	77
D	有り	80	78
E	有り	100	76
X	なし		52

10

20

## 【0022】

そして、上記表1の結果に基づいて、含浸液温度( )を横軸に、高温充電特性(%)を縦軸として、各含浸液温度に対する高温充電特性をプロットすると図1に示すような結果が得られた。表1および図1の結果から明らかのように、活物質充填極板に硝酸イットリウム溶液(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)を含浸した極板a~eを用いた電池A~Eの高温充電特性は、硝酸イットリウム溶液(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)に含浸していない極板Xを用いた電池Xよりも向上していることが分かる。

## 【0023】

これは、硝酸イットリウム溶液に活物質充填極板を浸漬すると、この硝酸イットリウム溶液の温度が高くなるに伴って充填された活物質が硝酸イットリウム溶液に溶出し易くなるため、多孔質導電性基板の空孔の内部までこれらの硝酸塩溶液を均一に浸透させることができるようにになって、高温充電特性が向上したと考えられる。そして、上記(1)式で定義される高温充電特が70%以上であれば、高温度の充電容量が大きい電池ということができるので、硝酸イットリウム溶液の温度は40以上にすれば高温充電特性に優れた電池が得られるようになる。

## 【0024】

## 5. 硝酸塩溶液のpHの検討

ついで、上述のようにして得られた極板Xを用いて、この極板Xを濃度が1mol/lに調製された硝酸イットリウム溶液からなる含浸液に浸漬し、これを20、40、60、80、90および100の一定の温度に維持して、これらの各温度での含浸液のpHを2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5および6.0にそれぞれ変化させて、含浸液の浸漬前の極板Xの質量(浸漬前質量)に対する浸漬後の極板Xの質量(浸漬後質量)の変化率を極板質量変化率(%)として、下記の(2)式に基づいて求めた。

## 【0025】

## 極板質量変化率(%)

$$= ((\text{浸漬前質量} - \text{浸漬後質量}) / \text{浸漬前質量}) \times 100\% \cdots (2)$$

得られた結果に基づいて、含浸液のpHを横軸とし、極板質量変化率(%)を縦軸として

30

40

50

測定結果をプロットすると、図2に示すような結果となった。

図2の結果から明らかなように、含浸液の温度が高くなるほど極板質量変化率が大きくなること、即ち、多孔質導電性基板に充填された活物質の溶出量が多くなることが分かる。

#### 【0026】

そして、多孔質導電性基板に充填された活物質の溶出量が多くなると、電池容量が減少するため、活物質の溶出量は含浸液が多孔質導電性基板の空孔に均一に浸透できる程度に規制する必要がある。そして、含浸液の温度が100 であると活物質の溶出量が多くなるため、含浸液の温度は90 以下に規制する必要がある。一方、含浸液の温度を90 以下に規制しても、含浸液のpHが小さくなるに従って活物質の溶出量が増大するため、含浸液のpHは4以上に規制する必要がある。また、含浸液のpHが6を越えると水酸化イットリウムが析出するようになるため、含浸液のpHは6以下に規制する必要がある。

#### 【0027】

以上の結果から、電池容量の低下もなく、かつ高温での充電受け入れ性が優れた電池とするためには、硝酸イットリウム溶液( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )からなる含浸液の温度は40 以上で90 以下に規制し、含浸液のpHは4以上で6以下に規制するのが好ましいということができる。

なお、上述した実施の形態においては、硝酸塩溶液として硝酸イットリウム溶液を含浸液として用いる例について説明したが、硝酸イットリウム溶液に代えてCa, Sr, Sc, Al, Mnおよびランタノイド系元素を含有する硝酸塩溶液を含浸液として用いても同様な効果が得られる。

10

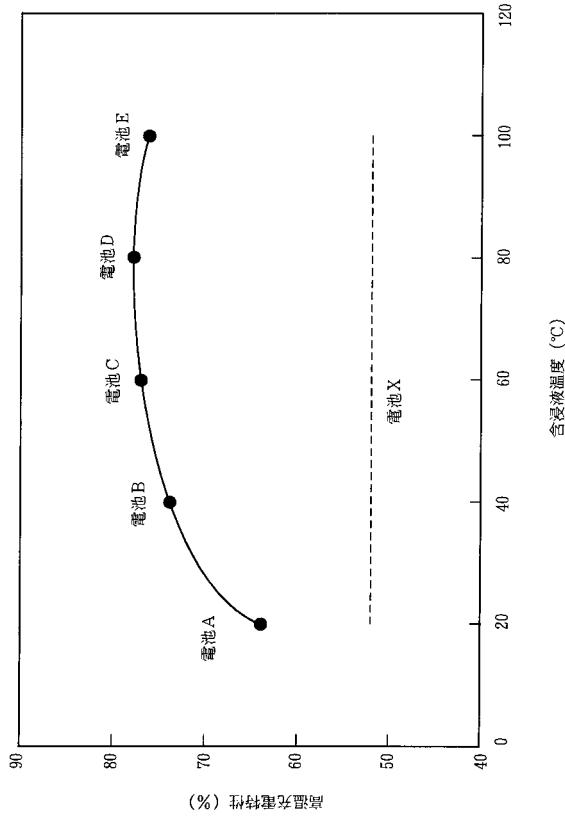
20

#### 【図面の簡単な説明】

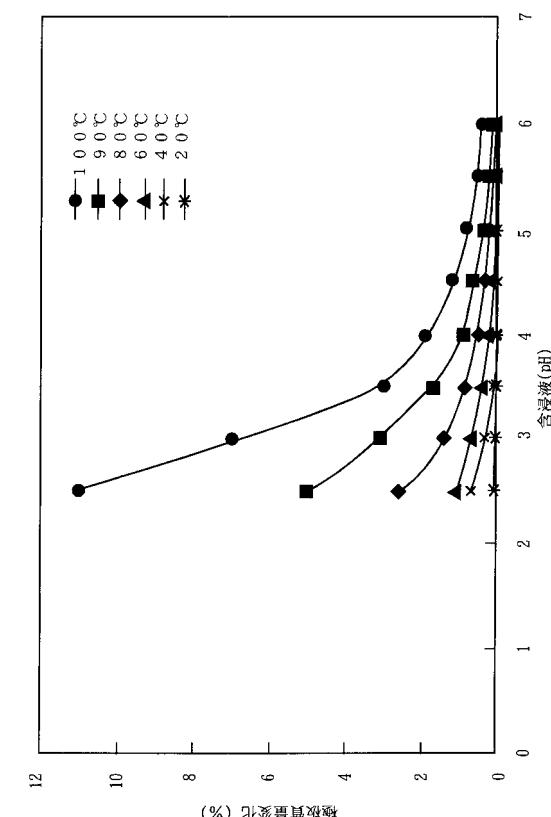
【図1】 含浸液温度(℃)と高温充電特性(%)の関係を示す図である。

【図2】 含浸液温度のpHと極板の質量減少率(%)の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 柴田 陽一郎  
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 藤澤 千浩  
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 剛也  
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 斎藤 恭一

(56)参考文献 國際公開第99/043035 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/26 ~ H01M 4/62