

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3789702号
(P3789702)

(45) 発行日 平成18年6月28日(2006.6.28)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/58	
HO 1 M	4/24	(2006.01)	HO 1 M	4/24	Z
HO 1 M	4/26	(2006.01)	HO 1 M	4/26	E
HO 1 M	10/24	(2006.01)	HO 1 M	10/24	

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-354972	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成11年12月14日(1999.12.14)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2001-176504(P2001-176504A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成13年6月29日(2001.6.29)	(74) 代理人	100087572
審査請求日	平成16年5月13日(2004.5.13)		弁理士 松川 克明
		(72) 発明者	小笠原 毅
			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	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	矢野 睦
			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】 アルカリ蓄電池用正極活物質及びその製造方法、アルカリ蓄電池用正極並びにアルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素材料の層間に水酸化ニッケルが挿入されてなることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載したアルカリ蓄電池用正極活物質において、上記の炭素材料の平均粒径が300µm以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項3】

請求項1又は2に記載したアルカリ蓄電池用正極活物質において、上記の炭素材料の層間の挿入された水酸化ニッケルに、亜鉛Zn、コバルトCo、マグネシウムMg、マンガンMn、アルミニウムAl、イットリウムY、イッテルビウムYb、エルビウムEr、ガドリニウムGdから選択される少なくとも1種の元素が含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項4】

少なくとも塩化ニッケルを炭素材料の層間に挿入させた後、これをアルカリ電解液中で電解させて、請求項1～3の何れか1項に記載されたアルカリ蓄電池用正極活物質を製造することを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3の何れか1項に記載されたアルカリ蓄電池用正極活物質を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

10

20

【請求項6】

請求項5に記載したアルカリ蓄電池用正極を正極に用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ニッケル - 水素蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極に使用されるアルカリ蓄電池用正極活物質及びその製造方法、並びにこのようなアルカリ蓄電池用正極活物質を用いたアルカリ蓄電池用正極及びアルカリ蓄電池に係り、特に、アルカリ蓄電池用正極活物質を改良して、アルカリ蓄電池において高い放電容量が得られるようにした点に特徴を有するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

従来より、ニッケル - 水素蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池においては、その正極として、焼結式のニッケル極と非焼結式のニッケル極とが使用されている。

【0003】

ここで、上記の焼結式のニッケル極においては、焼結によって得られた多孔性のニッケル焼結基板を用い、この多孔性のニッケル焼結基板に活物質の塩を化学的に含浸させて活物質を充填させるようにしていた。

20

【0004】

そして、このような焼結式のニッケル極を用いたアルカリ蓄電池において、十分な電池容量が得られるようにするためには、多孔度の大きいニッケル焼結基板を用いて活物質を多く充填させることが必要であった。

【0005】

しかし、このように多孔度の大きい焼結基板を用いると、焼結によるニッケル粒子間の結合が弱いため、ニッケル粒子が焼結基板から脱落してしまうという問題があり、またニッケル焼結基板における孔径は一般に10 μm以下と小さいため、活物質がこのニッケル焼結基板に充填されにくく、活物質を十分に充填させるためには、ニッケル焼結基板中に活物質を含浸させる面倒な作業を何度も繰り返して行う必要があり、生産性が悪くなる等の問題があった。

30

【0006】

そこで、最近では、水酸化ニッケルを主体とする活物質にメチルセルロース等の結着剤を加えてペーストにしたものを用い、このペーストを発泡ニッケル等の多孔度の大きい導電性の基材に充填させるようにした非焼結式のニッケル極が用いられるようになった。

【0007】

ここで、このような非焼結式のニッケル極の場合、上記のように発泡ニッケル等の多孔度の大きい導電性の基材を用いて多くの活物質を充填させることができると共に、活物質を充填させる作業も容易に行えるようになった。

【0008】

しかし、このような非焼結式のニッケル極において、上記のように多孔度の大きい基材を用いると、この基材における集電性が悪くなって、活物質の利用率が低下し、このような非焼結式のニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に用いた場合に、十分な電池容量が得られなくなるという問題があった。

40

【0009】

そこで、近年においては、非焼結式のニッケル極における活物質の利用率を高めるため、アルカリ蓄電池の正極活物質として、特開平7 - 335214号公報に示されるように、3価のマンガンを固溶させた水酸化ニッケルを用いることが提案されている。

【0010】

しかし、このようにアルカリ蓄電池の正極活物質として、3価のマンガンを固溶させた水

50

酸化ニッケルを用いた場合においても、この正極活物質の利用率が十分に向上されず、依然として高い放電容量が得られないという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、ニッケル - 水素蓄電池、ニッケル - カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、アルカリ蓄電池の正極に用いる正極活物質を改良し、正極活物質の利用率を十分に向上させて、アルカリ蓄電池において高い放電容量が得られるようにすることを課題とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるアルカリ蓄電池用正極活物質においては、上記のような課題を解決するため、炭素材料の層間に水酸化ニッケルを挿入させるようにしたのである。

【0013】

ここで、この発明におけるアルカリ蓄電池用正極活物質のように、炭素材料の層間に水酸化ニッケルを挿入させると、上記の炭素材料によって正極活物質の導電性が向上されると共に、水酸化ニッケルに対するプロトンの挿入・脱離も容易に行われるようになり、水酸化ニッケルの反応電子数が高くなる。

【0014】

そして、このようなアルカリ蓄電池用正極活物質をアルカリ蓄電池の正極に使用すると、このアルカリ蓄電池用正極活物質の利用率が十分に向上され、アルカリ蓄電池において高い放電容量が得られるようになる。

【0015】

ここで、この発明におけるアルカリ蓄電池用正極活物質において、上記の炭素材料としては、例えば、グラファイト、天然黒鉛、コークス及び人造黒鉛等を用いることができ、またこの炭素材料の層間に水酸化ニッケルが適切に挿入されるようにするためには、平均粒径が $300\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いることが望ましい。これは、炭素材料の平均粒径が大きくなりすぎると、水酸化ニッケルを炭素材料内部の層間に十分に挿入させることが困難となると共に、水酸化ニッケルの比率が低くなって、高い放電容量が得られなくなるためである。

【0016】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池用正極活物質において、炭素材料の層間の挿入された水酸化ニッケルに、亜鉛Zn、コバルトCo、マグネシウムMg、マンガンMn、アルミニウムAl、イットリウムY、イッテルビウムYb、エルビウムEr、ガドリニウムGdから選択される少なくとも1種の元素を含有させると、水酸化ニッケルに対するプロトンの挿入・脱離が阻害されることなく、このアルカリ蓄電池用正極活物質の結晶構造が維持されるようになり、充放電を繰り返して行った場合においても、高い放電容量が得られるようになる。

【0017】

ここで、この発明におけるアルカリ蓄電池用正極活物質を製造するにあたっては、例えば、少なくとも塩化ニッケルを炭素材料の層間に挿入した後、これをアルカリ電解液中で電解させて製造することができる。

【0018】

【実施例】

以下、この発明を実施例に基づいて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池の場合、高い放電容量が得られることを明らかにする。なお、この発明は以下の実施例に示したものに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できるものである。

【0019】

(実施例1)

この実施例1において、正極を作製するにあたり、まず、炭素材料として平均粒径が20

10

20

30

40

50

μm のグラファイトを用い、このグラファイトと塩化ニッケル $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とを、炭素とニッケルとのモル比が3:1の割合になるように混合し、これを160で10時間加熱し、さらに塩素ガス雰囲気下において900で10時間加熱し、 NiCl_2 がグラファイトの層間に挿入された粉末を得た。

【0020】

そして、このようにして得た粉末とポリテトラフルオロエチレン溶液とを97:3の重量比で混合してペーストを作製し、このペーストを発泡ニッケルに充填させた。

【0021】

次に、このようにペーストを充填させた発泡ニッケルを正極に使用する一方、負極にペースト式のカドミウム電極を使用し、これらをアクリル製の容器内に収容された30wt%の水酸化カリウム水溶液からなる電解液中に浸漬させ、40の温度下において0.1C相当の電流で12時間充電した後、0.1C相当の電流で0.8Vになるまで放電し、これを1サイクルとして3サイクルの充放電を行って、グラファイトの層間に挿入された上記の NiCl_2 を酸化させた後、これを純水で洗浄して塩素イオンを除去し、グラファイトの層間に水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が挿入されてなる正極活物質が発泡ニッケルに充填された正極を得た。

【0022】

そして、このようにして得た正極を用い、図1に示すような円筒型で電池容量が約1000mAhになったAAサイズのアルカリ蓄電池を作製した。

【0023】

ここで、このアルカリ蓄電池においては、その負極として、酸化カドミウム粉末と金属カドミウム粉末と結着剤とを混練したペーストを芯材のパンチングメタルに塗着させ、これを乾燥させ、電気化学的容量が上記の正極より大きいペースト式のカドミウム電極を使用し、またセパレータにはポリアミド不織布を、アルカリ電解液には30wt%の水酸化カリウム水溶液を用いた。

【0024】

そして、アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記の正極1と負極2との間に上記のセパレータ3を介在させてスパイラル状に巻き取り、これを負極缶4内に収容させた後、この負極缶4内に上記の電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して封口蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して負極缶4に接続させ、負極缶4と封口蓋6とを絶縁パッキング8により電氣的に絶縁させると共に、封口蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気に放出されるようにした。

【0025】

(実施例2)

この実施例2においては、正極を作製するにあたり、上記の実施例1で使用した塩化ニッケル $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に代えて、塩化ニッケル $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と塩化亜鉛 ZnCl_2 とを、NiとZnとのモル比が95:5の割合になるように混合させたものを用い、それ以外は上記の実施例1の場合と同様にして処理し、グラファイトの層間に挿入された水酸化ニッケルに亜鉛Znが含有された正極活物質が発泡ニッケルに充填されてなる正極を得た。

【0026】

そして、このようにして得た正極を用い、上記の実施例1の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した。

【0027】

(比較例1)

この比較例1においては、3価のMnを20wt%固溶させた水酸化ニッケルと、導電剤の水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末と、ポリテトラフルオロエチレン溶液とを、87:10:3の重量比で混合させたペーストを発泡ニッケルに充填させて正極を作製した。

10

20

30

40

50

【0028】

そして、このようにして得た正極を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した。

【0029】

次に、上記の実施例1、2及び比較例1の各アルカリ蓄電池を、それぞれ25の雰囲気下において0.1C相当の電流で12時間充電した後、1C相当の電流で1.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして、3サイクルの充放電を行い、各アルカリ蓄電池における3サイクル目の放電容量を求めて、各アルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル1g当たりの放電容量を算出し、実施例1のアルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル1g当たりの放電容量を100として、他のアルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル1g当たりの放電容量を求め、その結果を下記の表1に示した。

10

【0030】

【表1】

	水酸化ニッケル1g当たりの放電容量
実施例1	100
実施例2	103
比較例1	65

20

【0031】

この結果から明らかなように、グラファイトの層間に水酸化ニッケルが挿入された正極活物質を用いた実施例1、2の各アルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルに3価のMnを20wt%固溶された正極活物質を用いた比較例1のアルカリ蓄電池に比べて、水酸化ニッケル1g当たりの放電容量が高くなっていた。

30

【0032】

また、実施例1、2の各アルカリ蓄電池を比較した場合、グラファイトの層間に挿入された水酸化ニッケルにZnが含有された正極活物質を用いた実施例2のアルカリ蓄電池の方が、グラファイトの層間に水酸化ニッケルが挿入されただけの正極活物質を用いた実施例1のアルカリ蓄電池に比べて、水酸化ニッケル1g当たりの放電容量が高くなっていた。なお、実施例2のアルカリ蓄電池においては、グラファイトの層間に挿入された水酸化ニッケルにZnを含有させるようにしたが、Znに代えて、Co、Mg、Mn、Al、Y、Yb、Gd、Erから選択される少なくとも1種の元素を含有させた場合にも同様の効果が得られる。

【0033】

(実施例3~5)

実施例3~5においては、正極を作製するにあたり、上記の実施例1で使用した平均粒径が20 μ mのグラファイトに代えて、下記の表2に示すように、実施例3では平均粒径が5 μ mのグラファイトを、実施例4では平均粒径が300 μ mのグラファイトを、実施例5では平均粒径が400 μ mのグラファイトを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1と同様にして正極を作製し、またこのように作製した各正極を用い、上記の実施例1の場合と同様にして各アルカリ蓄電池を作製した。

40

【0034】

そして、実施例3~5の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1、2及び比較例1の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池における3サイクル目の放電容量を求めて、各ア

50

ルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル 1 g 当たりの放電容量を算出し、実施例 1 のアルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル 1 g 当たりの放電容量を 100 として、これらの各アルカリ蓄電池の正極における水酸化ニッケル 1 g 当たりの放電容量を求め、その結果を実施例 1 の結果と合わせて下記の表 2 に示した。

【0035】

【表 2】

	グラファイトの平均粒径 (μm)	水酸化ニッケル 1 g 当たりの 放電容量
実施例 3	5	100
実施例 1	20	100
実施例 4	300	95
実施例 5	400	70

10

20

【0036】

この結果から明らかなように、平均粒径が 300 μm 以下のグラファイトの層間に水酸化ニッケルが挿入された正極活物質を用いた実施例 1, 3, 4 の各アルカリ蓄電池は、平均粒径が 400 μm のグラファイトの層間に水酸化ニッケルが挿入された正極活物質を用いた実施例 5 のアルカリ蓄電池に比べて、水酸化ニッケル 1 g 当たりの放電容量が高くなっていた。

【0037】

ここで、上記の各実施例においては、水酸化ニッケルを層間に挿入させる炭素材料にグラファイトを用いるようにしたが、天然黒鉛、コークス、人造黒鉛を用いた場合にも同様の効果が得られる。

30

【0038】

また、上記の各実施例においては、負極にカドミウム電極を用いたアルカリ蓄電池を例示したが、このカドミウム電極に代えて、亜鉛電極、水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池においても同様の効果が得られる。

【0039】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明のアルカリ蓄電池用正極活物質においては、炭素材料の層間に水酸化ニッケルを挿入させるようにしたため、この炭素材料によって正極活物質における導電性が向上されると共に、水酸化ニッケルに対するプロトンの挿入・脱離も容易に行われるようになって、水酸化ニッケルの反応電子数が高くなった。

40

【0040】

この結果、このようなアルカリ蓄電池用正極活物質をアルカリ蓄電池の正極に使用すると、このアルカリ蓄電池用正極活物質の利用率が十分に向上され、アルカリ蓄電池において高い放電容量が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

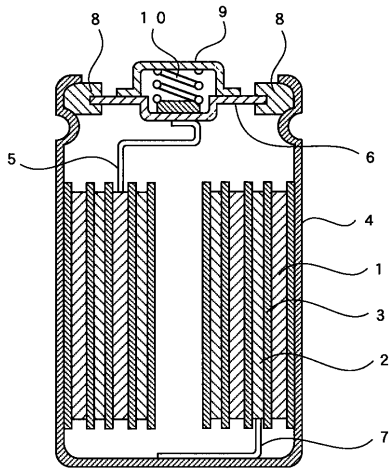
【図 1】この発明の実施例及び比較例において作製したアルカリ蓄電池の内部構造を示した概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

50

【図1】



フロントページの続き

(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

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特開平06-187984(JP,A)
特開平06-092609(JP,A)
特開2001-57229(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62、10/00-10/34