

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3981421号

(P3981421)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int. Cl.		F I			
H01M	4/38	(2006.01)	H01M	4/38	A
C22C	1/00	(2006.01)	C22C	1/00	N

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-77633	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成8年3月29日(1996.3.29)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開平9-265982		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成9年10月7日(1997.10.7)	(74) 代理人	100078765
審査請求日	平成15年3月24日(2003.3.24)		弁理士 波多野 久
		(74) 代理人	100078802
			弁理士 関口 俊三
		(72) 発明者	沢 孝雄
			神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
			式会社東芝 横浜事業所内
		(72) 発明者	稲田 周介
			神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
			式会社東芝 横浜事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用水素吸蔵合金およびニッケル水素二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $A N i_a M_b M_c T_d$ (但し、AはLa, Ce, Pr, NdおよびYから成り、AにおけるLa含有量が重量比で50~99%、Ce含有量が1~30%、Pr含有量が0~10%、Nd含有量が0~10%、Y含有量が0~10%である一方、MはCo, FeおよびCuから選択される少なくとも1種の元素であり、MはMnおよびAlから選択される少なくとも1種の元素であり、TはB, Si, S, Cr, Ga, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, SbおよびWから選択される少なくとも1種の元素であり、a, b, c, dは原子比でそれぞれ $3.2 \leq a \leq 4.0$, $0.4 \leq b \leq 1.0$, $0.3 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $4.9 \leq a + b + c + d \leq 5.4$ である。) で表わされる組成を有する急冷合金から成り、温度60において合金金属1原子当りに吸蔵される水素原子数が0.4のときの水素平衡圧が0.05~0.6 atmであることを特徴とする電池用水素吸蔵合金。

【請求項2】

急冷合金の平均結晶粒径が5~100 μmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の電池用水素吸蔵合金。

【請求項3】

一般式 $A N i_a M_b M_c T_d$ (但し、AはLa, Ce, Pr, NdおよびYから成り、AにおけるLa含有量が重量比で50~99%、Ce含有量が1~30%、Pr含有量が0~10%、Nd含有量が0~10%、Y含有量が0~10%である一方、MはCo, 20

FeおよびCuから選択される少なくとも1種の元素であり、MはMnおよびAlから選択される少なくとも1種の元素であり、TはB, Si, S, Cr, Ga, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, SbおよびWから選択される少なくとも1種の元素であり、a, b, c, dは原子比でそれぞれ $3.2 \leq a \leq 4.0$, $0.4 \leq b \leq 1.0$, $0.3 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $4.9 \leq a + b + c + d \leq 5.4$ である。)で表わされる組成を有する急冷合金から成り、温度60℃において合金金属1原子当りに吸蔵される水素原子数が0.4のときの水素平衡圧が0.05~0.6atmである電池用水素吸蔵合金を含む負極と、ニッケル水酸化物を含む正極との間に電気絶縁性を有するセパレータを介装して密閉容器内に収容し、この密閉容器内にアルカリ電解液を充填したことを特徴とするニッケル水素二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池用水素吸蔵合金およびその合金を使用したニッケル水素電池に係り、特に合金を電池の負極に使用した場合に、低温域および高温域における容量の低下が少なく、広い使用温度範囲において、高い電極容量（電池容量）および繰返しの使用に耐える長寿命特性（長サイクル特性）を共に満足させることが可能な電池用水素吸蔵合金およびニッケル水素二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子技術の進歩による省電力化、実装技術の進歩により従来では予想し得なかった電子機器が小型化およびポータブル化されてきている。それに伴い、前記電子機器の電源である二次電池に対する高容量化、長寿命化、放電電流の安定化が特に要求されている。例えばパーソナル化、ポータブル化が進むOA機器、電話機、AV機器においては、特に小型軽量化、およびコードレスでの機器使用時間の延伸などの目的で高性能電池の開発が所望されている。このような要求に対応する電池として、従来の焼結式ニッケルカドミウム電池の電極基板を三次元構造体とした非焼結式ニッケルカドミウム電池が開発されたが、顕著な容量増加は達成されていない。

20

【0003】

そこで、近年、負極として水素吸蔵合金粉末を集電体に固定した構造のものを使用したアルカリ二次電池（ニッケル水素二次電池）が提案され、脚光を浴びている。このニッケル水素電池に使用される負極は、一般に、下記の手順で製造される。すなわち、高周波溶解法やアーク溶解法などによって水素吸蔵合金を溶解した後に、冷却・粉碎し、得られた粉碎粉に導電剤や結合剤を添加して混練物を形成し、この混練物を集電体に塗布または圧着して製造される。この水素吸蔵合金を使用した負極は、従来の代表的なアルカリ二次電池用負極材料であるカドミウムに比較し、単位重量当りまたは単位容積当りの実効的なエネルギー密度を大きくすることができ、電池の高容量化を可能とする他、毒性が少なく環境汚染のおそれが少ないという特徴を持っている。

30

【0004】

しかしながら、水素吸蔵合金を含む負極は、二次電池に組み込まれた状態において電解液である濃厚なアルカリ水溶液に浸漬される他、特に過充電時には正極より発生する酸素に曝されるため、水素吸蔵合金が腐食して電極特性が劣化し易い。さらに、充放電時において前記水素吸蔵合金中への水素の吸蔵、放出に伴って体積が膨張、収縮するため、水素吸蔵合金に割れを生じ、水素吸蔵合金粉末の微粉化が進行する。水素吸蔵合金の微粉化が進行すると、水素吸蔵合金の比表面積が加速度的に増加するため、水素吸蔵合金表面のアルカリ性電解液による劣化面積の割合が増加する。しかも、水素吸蔵合金粉末と集電体との間の導電性も劣化するため、サイクル寿命が低下する上に電極特性も劣化する。

40

【0005】

そこで、上述した問題を解決するために水素吸蔵合金を多元化したり、水素吸蔵合金粉末表面または水素吸蔵合金を含む負極表面にニッケル薄膜や銅薄膜をめっき法、蒸着法等に

50

より付着させ電解液と直接接触しないようにして耐食性を向上させたり、機械的強度を増加させて割れを防止したり、あるいはアルカリ溶液中へ浸漬後、乾燥させることにより水素吸蔵合金表面の劣化を抑制したりという方法が提案されているが、必ずしも十分な改善を図ることができず、却って電極容量の低下を招く場合があった。

【0006】

上記アルカリ二次電池に用いられる水素吸蔵合金として、 $LaNi_5$ で代表される AB_5 系合金がある。この六方晶構造を有する合金系を使用した負極は、従来の代表的なアルカリ二次電池用負電極材料であるカドミウムを使用した場合と比較して、電池の単位重量または単位容積当りの実効的なエネルギー密度を大きくすることが可能であり、電池の高容量化を可能とする上に、カドミウム公害等の環境汚染を発生するおそれも少なく、電池特性も良好であるという特徴を有している。また上記 AB_5 系合金を使用した電池では大電流放電が可能であるという長所がある。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記 $Lm-Ni-Co-Al$ 系合金 (Lm は La 富化ミッシュメタル) から成る AB_5 系水素吸蔵合金の電極容量は、未だ 300mAh/g 未満という低い状態であり、また充放電によるサイクル寿命は 200 サイクル程度である。また上記 AB_5 系合金を使用した電池では放電電流を高く設定できる長所がある。しかしながら、昨今の技術的要求水準である電極容量およびサイクル寿命を共に満足する段階には到達していない。

【0008】

また上記従来の水素吸蔵合金を負極材料として使用したニッケル水素電池においては、電池が使用される温度範囲 ($-20 \sim +80$) の上限温度領域および下限温度領域で電池容量の低下が顕著になり、場合によっては放電しないこともあり、電池機能が著しく低下する問題点があった。すなわち寒冷地にて使用した場合には電圧降下が大きくなり、機器の動作不良を生じる難点があった。一方、電池が充電時に発熱し高温に加熱された場合には、容量低下が顕著になり、いずれにしても電池を使用した機器の動作信頼性が大幅に低下してしまう問題点があった。

20

【0009】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、低温度域および高温域における容量の低下が少なく、広い使用温度範囲において高い電極容量が得られるとともに、電池の長寿命化を実現することが可能な電池用水素吸蔵合金およびその合金を使用したニッケル水素二次電池を提供することを目的とする。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本願発明者らは電池の動作環境に適した水素吸蔵合金について鋭意研究を重ねた。その結果、いわゆる $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する、いわゆる AB_5 型合金を基本とする金属間化合物を形成するような特定組成の合金溶湯を急冷することにより、水素吸蔵特性および耐食性が優れた水素吸蔵合金が得られ、また、この合金を負極材料として使用した場合に電極容量と寿命特性と容量の温度特性とがバランスしたニッケル水素二次電池が得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

40

【0011】

すなわち本発明に係る電池用水素吸蔵合金は、一般式 $ANi_aM_bM_cT_d$ (但し、 A は La, Ce, Pr, Nd および Y から成り、 A における La 含有量が重量比で $50 \sim 99\%$ 、 Ce 含有量が $1 \sim 30\%$ 、 Pr 含有量が $0 \sim 10\%$ 、 Nd 含有量が $0 \sim 10\%$ 、 Y 含有量が $0 \sim 10\%$ である一方、 M は Co, Fe および Cu から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 M は Mn および Al から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 T は $B, Si, S, Cr, Ga, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb$ および W から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 a, b, c, d は原子比でそれぞれ $3.2 \leq a \leq 4.0$, $0.4 \leq b \leq 1.0$, $0.3 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$,

50

4.9 $a + b + c + d = 5.4$ である。) で表わされる組成を有する急冷合金から成り、温度60において合金金属1原子当りに吸蔵される水素原子数が0.4のときの水素平衡圧が0.05~0.6 atmであることを特徴とする。また急冷合金の平均結晶粒径が5~100 μm の範囲であるとよい。

【0012】

本発明に係る電池用水素吸蔵合金は、上記のような所定の組成を有する合金溶湯を冷却体と接触させて100 /分以上の冷却速度で急冷凝固せしめることにより製造される。この急冷凝固処理により、添加成分が合金組織中に初めて均一に分散し、また粒界析出相も微細化されて電池の長寿命化を図ることができる。

【0013】

なお、上記のような溶湯急冷法によって調製した合金中の内部歪みを除去して均質化を図るために非酸化性雰囲気中で合金を温度300~1000 で2~10時間加熱する均質化熱処理を行うとよい。

【0014】

また本発明に係るニッケル水素二次電池は、上記所定の組成を有する水素吸蔵合金を含む負極と、ニッケル水酸化物を含む正極との間に電気絶縁性を有するセパレータを介装して密閉容器内に収容し、この密閉容器内にアルカリ電解液を充填したことを特徴とする。

【0015】

本発明に係る電池用水素吸蔵合金において、一般式中、Aは電池の高容量化の基本となる水素吸蔵能力を有する元素であり、その含有量は、容量と寿命とのバランスを考慮して、 $a + b + c + d$ 値との比で決定される。AはLa, Ce, Pr, NdおよびYから構成されるミッシュメタルであり、特に高容量化を図るためには、Laが有効である。ミッシュメタルとしてのA成分全体に占めるLa含有量は50~99重量%、Ce含有量は1~30重量%、Pr含有量は0~10重量%、Nd含有量は5重量%以下、Y含有量は0~10重量%に設定される。すなわち、ミッシュメタル中でLa含有量が50重量%未満の場合では、電池の高容量化が不十分となる一方、La含有量が99重量%を超える場合にはサイクル寿命が短くなってしまふ。またCe含有量が1重量%未満の場合にはサイクル寿命が短くなる一方、30重量%を超える場合には、容量の増大化が困難になる。またPr含有量またはY含有量が10重量%を超えると寿命特性が不十分となるため、ミッシュメタル中でのPr含有量およびY含有量は、それぞれ10重量%以下とされる。またNd含有量が10重量%を超えると寿命特性が不十分となるため、10重量%以下に設定される。

【0016】

また、Ni, M, M, Tなどの成分は、合金界面での触媒作用、水素平衡圧の調整、寿命特性改善に効果をもたらす成分であり、その合計含有量は、 $a + b + c + d$ として4.9~5.4の範囲に設定される。 $a + b + c + d$ が4.9未満の場合には、上記改善効果が不十分である一方、原子比が5.4を超えると電池容量が過少になり、電池としての基本特性を満足することが困難である。

【0017】

上記成分のうち、特にNiは希土類成分(A)と合金化されて、耐食性に優れた希土類-Ni系水素吸蔵合金を形成して水素の吸蔵・放出を行うための基本元素であり、原子比aが3.2~4.0の範囲となるように添加される。上記Niの原子比の範囲内において、密閉型電池における水素吸蔵平衡圧を適正に設定することができるが、3.3~3.9の範囲におけるNi添加量がより好ましい。

【0018】

またMはCo, FeおよびCuから選択される少なくとも1種の元素であり、これらの元素はいずれも合金の耐食性を改善するとともに、水素吸蔵時における格子の膨張に伴う割れの発生を効果的に抑止し、寿命改善効果を発揮する元素である。これらのM成分の添加量bが0.4未満の場合には上記改善効果が不十分となる一方、添加量が1.0を超えると容量の低下が顕著になる。

10

20

30

40

50

【0019】

またM はMn, AlおよびSiから選択される少なくとも1種の元素であり、これらの元素はいずれも合金の寿命改善に寄与する元素である。これらのM成分の添加量Cが0.3未満の場合には上記改善効果が殆ど発現しない一方、添加量Cが0.8を超えると水素平衡圧が低くなり過ぎて実用的ではない。

【0020】

さらにTはB, Si, S, Cr, Ga, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Wから選ばれる少なくとも1種であり、これらの元素はいずれも合金の寿命改善に有効である。これらのT成分の添加量dが0.2を超える場合には容量の低下を招く。

10

【0021】

本発明に係る電池用水素吸蔵合金の一般式 $A_{Ni_a} M_b M_c T_d$ において、 $Ni_a M_b M_c T_d$ 部分をBサイトとし、 $a + b + c + d$ をXとした場合、本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式 AB_X で表わされ、Bサイトの組成比率Xが4.9~5.4の範囲に設定された AB_5 系合金である。Bサイトの組成比率Xが上記範囲外になると、合金中に $AB_{4.9-5.4}$ 以外の相(例えば AB , AB_3 , $A_2 B_7$ 等から成る相およびBサイトを構成する元素単体から成る相[以下第2相という])の生成量が増大する。

【0022】

合金中に上記 AB_X からなる相以外の第2相が多くなると、水素吸蔵合金中に上記第2相を含む2種以上の異種組成の合金相が互いに接する割合が高くなる。このような異種組成の合金相同士の界面は、機械的強度が弱く、この界面を起点として、水素の吸蔵・放出に伴い割れが発生し易くなる。

20

【0023】

また上記界面には、偏析が生じ易く、その偏析物を起点として水素吸蔵合金の腐食が生じ易くなる。さらに、前記第2相は電極使用条件下において、 AB_X に比べて水素の吸蔵量が少なく、前記第2相が多い合金を電極として使用すると、単位体積当りの電極容量が低下する。いずれにしる水素吸蔵合金を電極材として使用した場合において、電極容量および寿命の低下を引き起こす。

【0024】

結局、前記Xの値を限定したのは次のような理由によるのである。前記Xを下限値(4.9)未満にすると電池の充放電時の腐食が少なく、また割れや微粉化し難い水素吸蔵合金を得ることができなくなる。一方、前記Xが上限値(5.4)を超えると通常の工業的にとり得る合金作製方法によっては第2相の生成が認められ、水素吸蔵合金の特性を向上できなくなる。したがって、Xの値は4.9~5.4の範囲に設定される。

30

【0025】

また上記M成分のうち、Mnは、水素吸蔵合金を含む負電極の高容量化、不働態膜の形成促進による耐食性改善および水素の吸蔵放出圧力(平衡圧)の低下調整に有効であり、AlはMnと同様に水素の吸蔵放出圧力(解離圧)を、密閉型電池に好適な操作圧力まで下げる作用を有するとともに耐久性を増加させることができる。MnおよびAlの含有量が原子比で0.3未満の場合には上記改善効果が不十分となる一方、MnおよびAlの含有量が0.8を超える場合には容量が大幅に低下してしまう。したがってMnおよびAlの少なくとも一方の含有量は0.3~0.8の範囲に設定される。

40

【0026】

またM成分としてのCoは、電解液等に対する合金の耐食性を向上させる上で有効であり、合金の微粉化は顕著に抑制され、電池の寿命特性が改善される。なおCo添加量を増やすとサイクル寿命は向上する反面、電極容量が低下する傾向があるため、電池の用途に応じてCo添加量の最適化を図る必要がある。Co添加量は、Aサイト成分である希土類元素の組成比の大小とも関連するが、本発明で規定するAサイト成分の組成範囲に対して、原子比で0.4~1.0の範囲が好適である。

【0027】

50

C o 添加量が原子比で 0 . 4 未満の場合では、寿命の改善効果が不十分である一方、1 . 0 を超える場合には、容量の低下が顕著になり、いずれにしても電池の 2 大要求特性を満足することが困難となる。上記のような観点から本発明の水素吸蔵合金の B 成分として、C o および M n が原子比でそれぞれ所定量以上添加されていることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

B サイト成分に含まれる M 成分は、同様に水素平衡圧を調整する上で有効な元素であるが、その添加量が原子比で 0 . 3 を超える場合には、容量低下を引き起こす。したがって、M 成分の添加量は原子比が 0 ~ 0 . 3 の範囲に設定される。

【 0 0 2 9 】

この他、本発明に係る水素吸蔵合金には、P b , C , N , O , F および C l などの元素が不純物として本願発明合金の特性を阻害しない範囲に含まれていてもよい。なお、これらの不純物の含有量はそれぞれ 6 0 0 0 p p m 以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは 5 0 0 0 p p m 以下、さらに好ましくは 4 0 0 0 p p m 以下が良い。

10

【 0 0 3 0 】

上記のような一般式で表わされる組成を有する合金溶湯を所定の条件で急冷凝固せしめることにより、特に限られた範囲の水素平衡圧を有する水素吸蔵合金であり、電池の負極材料として使用した場合に広い温度範囲において高容量が維持でき、温度依存性が少ない水素吸蔵合金が得られる。具体的に、この温度依存性が少ない合金の水素平衡圧は、温度 6 0 における評価基準で 0 . 0 5 ~ 0 . 6 a t m の範囲である。

【 0 0 3 1 】

ここで水素平衡圧は、金属 1 原子あたりに吸蔵される水素原子数が 0 . 4 のときの水素圧である。この水素平衡圧が 0 . 0 5 a t m 未満では、電池電圧が低くなり過ぎ、特に 0 以下の低温使用条件下での放電容量が小さくなる。一方、水素平衡圧が 0 . 6 a t m を超える場合には、例えば 8 0 以上の高温での容量低下が大きくなり、高温条件下での電池の使用が困難になる。

20

【 0 0 3 2 】

本発明に係る水素吸蔵合金においては、所定組成の合金溶湯を急冷処理して調製しているため、合金組織を構成している結晶粒が微細化し、水素の吸蔵および放出に必要な経路が十分に確保される。そして、その経路を経由して水素の吸蔵および放出が容易に進行する。すなわち水素の移動方式について、温度の影響を受け易い合金内拡散に依存する割合が低下するため、0 以下の低温条件下および 6 0 を超える高温条件下においても、容量の低下が効果的に抑制される結果、温度依存性の少ない水素吸蔵合金が得られるものと考えられる。

30

【 0 0 3 3 】

本発明に係る電池用水素吸蔵合金の製造方法としては、合金組成を均一化して偏析を防止し得る方法であれば特に限定されない。すなわち所定組成を有するように調合した原料混合体をアーク炉等で加熱して合金溶湯を調製し、しかる後に通常の鑄造法、ガスアトマイズ法、回転ディスク法、遠心噴霧法、単ロール法、双ロール法などを使用して上記合金溶湯を冷却凝固せしめて形成される。合金溶湯を冷却するに際し、冷却速度を 1 0 0 / 分以上、好ましくは 3 0 0 / 分以上、さらに好ましくは 2 5 0 0 / 分以上に設定することにより、ミッシュメタルとして L a を相対的に多量に含有した場合においても、組織が均一であり、偏析が少ない合金が得られる。上記の合金溶湯の冷却凝固法としては、例えば水冷した C u 製円板上に合金溶湯を注ぎ、1 0 ~ 5 0 m m 程度の厚さを有する合金ブロックを作製する方法を使用してもよい。この冷却凝固処理と後述する熱処理とを実施することにより、高容量かつ長寿命の電池用水素吸蔵合金が得られる。さらに高速移動する冷却体上に合金溶湯を射出し、厚さ 2 0 ~ 3 0 0 μ m 程度のフレーク状合金とした場合には、5 ~ 1 0 0 μ m 程度の微細な結晶粒から成る水素吸蔵合金が得られ、高容量かつ長寿命の電池を形成することができる。また結晶粒の微細化により、合金の水素吸収速度が速くなり、二次電池とした場合に放電容量の立上がりが早くなる。

40

【 0 0 3 4 】

50

さらに合金溶湯の冷却凝固法として、特にガスアトマイズ法、回転ディスク法、遠心噴霧法、単ロール法、双ロール法等のように溶融状態にある合金溶湯を急冷する溶湯急冷法を用い、冷却ロールの材質および表面性、冷却ロールの回転数（走行面の周速）、溶湯温度、冷却ロール用の冷却水温度、冷却チャンバ内のガス種、圧力、溶湯噴射ノズル径、噴射量等の製造条件を最適化することにより合金を安定的に大量に製造することができる。

【0035】

単ロール法

図1は、単ロール法による水素吸蔵合金製造装置を示す。この製造装置は、銅、ニッケル等の熱導伝性に優れる直径400mm程度の冷却ロール5と、取鍋2から供給された水素吸蔵合金溶湯3を貯留した後に前記冷却ロール5の走行面に噴射する注湯ノズル4とを備えた構成となっている。前記冷却ロール5等は不活性ガス雰囲気調整された冷却チャンパー1内に収納されている。また、前記冷却ロール5の回転数は、冷却ロール5の濡性と冷却速度および水素吸蔵合金溶湯3の噴射量に依存するが、概ね300～5000rpmに設定される。

10

【0036】

上述した図1に示す製造装置において、取鍋2から供給された水素吸蔵合金溶湯3を注湯ノズル4より冷却ロール5の走行面へ噴射すると、合金溶湯は冷却ロール5に接する面より固化し、結晶成長が始まり、冷却ロール5より離脱するまでに完全に固化が終了する。その後、冷却チャンパー1内を飛翔する間に更に冷却が進み、偏析が少なく結晶成長方向が揃った水素吸蔵合金6が製造される。

20

【0037】

双ロール法

図2は、双ロール法による水素吸蔵合金製造装置を示す。この製造装置は、冷却チャンパー1内に各走行面が対向するように配置された1対以上の冷却ロール5a、5bと、原料金属を溶解し水素吸蔵合金溶湯3を調製する溶解炉7と、この溶解炉7からの水素吸蔵合金溶湯3をタンディッシュ8を経て前記冷却ロール5a、5bの間に噴射する注湯ノズル4を備えた構成になっている。

【0038】

前記冷却ロール5a、5bは、銅、鉄等の熱導伝性に優れた材質で形成された直径300mm程度のものである。前記冷却ロール5a、5bは0～0.5mm程度の微小な間隙dを維持しながら300～2000rpm程度の回転数で高速回転する。なお、冷却ロールとしては図2に示すように走行面が平行になっているものの他、走行面の断面形状をU字型やV字型とした、いわゆる型ロールを採用することもできる。また、冷却ロール5a、5bの間隙dを過大にすると、冷却方向が揃わず、その結果結晶成長方向が揃わない水素吸蔵合金が製造されるため、0.2mm以下に設定することが好ましい。

30

【0039】

上述した図2に示す製造装置において、注湯ノズル4から水素吸蔵合金溶湯3を冷却ロール5a、5bの間隙方向へ噴射すると、水素吸蔵合金溶湯が両側の冷却ロール5a、5bに接する側より固化、結晶成長が始まり、冷却ロール5a、5bより離脱するまでに完全に固化が終了する。その後、冷却チャンパー1内を飛翔する間に更に冷却が進み、偏析が少なく結晶成長方向が揃った水素吸蔵合金6が製造される。

40

【0040】

上記のような冷却凝固法を使用して、ブロック状、リボン状、フレーク状または粒状の水素吸蔵合金を製造する場合、合金溶湯の凝固時の試料内温度勾配、冷却ロールや回転ディスクの材質、合金溶湯の供給量等の条件により等軸晶組織や柱状晶組織が合金内に形成される。

【0041】

上記合金粒子の製造工程において、100 /分以上、好ましくは300 /分以上、さらに好ましくは1800 /分以上の冷却速度にて溶湯を急冷処理して水素吸蔵合金を製造すると、合金を構成する各結晶粒が5～100μm程度と微細化し、合金強度が高まる

50

とともに、粒界の乱れが減少するため、水素の吸蔵量が増大し、電極容量を高めることができる。

【0042】

上記溶湯急冷処理により、少なくとも一部に柱状晶組織を発達させた水素吸蔵合金を形成することができる。ここで柱状晶とは、短径と長径との比（アスペクト比）が1：2以上である柱状結晶粒をいう。上記柱状晶組織においては、等軸晶組織とは異なり、結晶方位が揃っているため、粒界の乱れが少なく、水素の吸蔵量が増し、電極容量を増大化できることが本発明者らの実験により確認された。すなわち柱状晶組織においては、その界面に沿って、水素分子または水素原子の通路が形成されるため、合金内への水素の吸蔵あるいは放出が容易になり、電極容量が増加する。また柱状晶組織における偏析は、極めて少なくなる。従って偏析による局部電池の形成が少なく、合金組織の微細化による寿命低下も効果的に防止できる。

10

【0043】

上記のように冷却凝固法により調製した合金においては内部歪みが発生し易い一方、鑄造法により調製した合金においては偏析が発生し易く、いずれの場合にも合金を負極材料として用いた場合に電極容量および寿命が低下する場合が多い。

【0044】

そこで冷却凝固せしめて調製した合金を、場合により、温度300～1000で2～10時間加熱する均質化熱処理を予め行なうことが望ましい。

【0045】

上記均質化熱処理の温度が300未満の場合には、内部歪の除去が困難となる一方、温度が1000を超える場合には、希土類元素あるいはIVa族元素の酸化や蒸発による組成変動を引き起こしたり、二次再結晶化による合金強度の低下を引起す。そのため熱処理温度は300～1000の範囲に設定される。特に電極特性を向上させるためには、500～800の範囲が好ましい。

20

【0046】

また熱処理時間が1時間未満の場合は、内部歪の除去効果が少ない。一方処理時間が10時間を超える程度に長期化すると結晶粒の粗大化を引起すおそれが高くなるため、製造効率も勘案すると2～10時間が好ましい。

【0047】

なお熱処理雰囲気は、水素吸蔵合金の高温酸化を防止するために、Arなどの不活性ガス雰囲気または真空が好ましい。

30

【0048】

上記のような条件で均質化熱処理を実施することにより、合金の均質性を保ちながら内部歪を効果的に除去することが可能となり、電極容量および寿命をさらに高めることができる。

【0049】

また上記のように調整した水素吸蔵合金に対して下記のような表面処理を実施することにより、電極材料として使用した場合に電極特性を改善することができる。すなわち、酸処理、アルカリ処理、ふっ化処理等の表面処理を実施することにより、合金表面の活性や耐食性を高めることができる。上記表面処理のうち、特にKOHやNaOHを使用したアルカリ処理が特に有効である。これらの表面処理は、急冷凝固したままの形状の状態でもよい。さらに粉碎した後の状態でも、または粉碎中の状態でも実施してもよい。

40

【0050】

次に、上記電池用水素吸蔵合金を負極活物質として使用した本発明に係るニッケル水素二次電池（円筒形ニッケル水素二次電池）について図3を参照して説明する。

【0051】

本発明に係るニッケル水素二次電池は、前記の一般式 $A N i_a M_b M_c T_d$ で表わされる電池用水素吸蔵合金を含む負極11とニッケル水酸化物を含む正極12との間に電気絶縁性を有するセパレータ13を介装して密閉容器14内に収容し、この密閉容器14内

50

にアルカリ電解液を充填して構成される。

【0052】

すなわち、水素吸蔵合金を含む水素吸蔵合金電極（負極）11は、非焼結式ニッケル電極（正極）12との間にセパレータ13を介在して渦巻状に捲回され、有底円筒状の容器14内に収納されている。アルカリ電解液は、前記容器14内に収容されている。中央に穴15を有する円形の封口板16は、前記容器14の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット17は、前記封口板16の周縁と前記容器14の上部開口部内面との間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器14に前記封口板16を前記ガスケット17を介して気密に固定している。正極リード18は、一端が前記正極12に接続され、他端が前記封口板16の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子19は、前記封口板16上に前記穴15を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁20は、前記封口板16と前記正極端子19で囲まれた空間内に前記穴15を塞ぐように配置されている。絶縁チューブ21は、前記正極端子19および前記容器14の上端に載置される鍔紙22を固定するように前記容器14の上端付近に取り付けられている。

10

【0053】

前記水素吸蔵合金電極11は、以下に説明するペースト式および非ペースト式のものが用いられる。

(1) ペースト式水素吸蔵合金電極は、上記水素吸蔵合金を粉砕することにより得た水素吸蔵合金粉末と高分子結着剤と必要に応じて添加される導電性粉末とを混合してペースト状とし、このペーストを集電体である導電性基板に塗布、充填、乾燥した後、ローラプレス等を施すことにより作製される。

20

(2) 非ペースト式水素吸蔵合金電極は上記水素吸蔵合金粉末と高分子結着剤と必要に応じて添加される導電性粉末とを攪拌し、集電体である導電性基板に散布した後ローラプレス等を施すことにより作製される。

【0054】

前記水素吸蔵合金の粉砕方法としては、例えばボールミル、パルペライザー、ジェットミル等の機械的粉砕方法、または高圧の水素を吸蔵・放出させ、その際の体積膨張により粉砕する方法が採用される。

【0055】

前記高分子結着剤としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコール（PVA）等を挙げることができる。このような高分子結着剤は、前記水素吸蔵合金100重量部に対して0.1～5重量部の範囲で配合することが好ましい。ただし、前記(2)の非ペースト式水素吸蔵合金電極を作製する場合には攪拌により繊維化して前記水素吸蔵合金粉末および必要に応じて添加される導電性粉末を三次元状（網目状）に固定することが可能なポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を高分子結着剤として用いることが好適である。

30

【0056】

前記導電性粉末としては、例えば黒鉛粉末、ケッチェンブラックなどのカーボン粉末、またはニッケル、銅、コバルトなどの金属粉末を挙げることができる。このような導電性粉末は、前記水素吸蔵合金100重量部に対して0.1～5重量部の範囲で配合することが好ましい。

40

【0057】

前記導電性基板としては、例えばパンチドメタル、エキスパンドメタル、金網等の二次元基板、または発泡メタル基板、網状焼結繊維基板、不織布へ金属をめっきしたフェルトめっき基板等の三次元基板を挙げることができる。ただし、前記(2)の非ペースト式水素吸蔵合金電極を作製する場合には水素吸蔵合金粉末を含む合剤が散布されることから二次元基板を導電性基板として用いることが好適である。

【0058】

50

前記水素吸蔵合金電極と組み合される非焼結式ニッケル電極 1 2 は、例えば水酸化ニッケルと必要に応じて添加される水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、一酸化コバルト (CoO)、金属コバルト等との混合物にカルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリル酸ソーダなどのポリアクリル酸塩を適宜配合してペーストとし、このペーストを発泡メタル基板、網状焼結繊維基板、不織布へ金属をめっきしたフェルトめっき基板などの三次元構造の基板に充填し、乾燥した後、ローラープレス等を施すことにより作製される。

【0059】

前記セパレータ 1 3 に使用される高分子繊維不織布としては、例えばナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの単体高分子繊維、またはこれら高分子繊維を混紡した複合高分子繊維を挙げることができる。

10

【0060】

アルカリ電解液としては、例えば 6 規定から 9 規定の濃度を有する水酸化カリウム溶液または前記水酸化カリウム溶液に水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどを混合したものが使用される。

【0061】

上記構成に係る電池用水素吸蔵合金によれば、合金を構成する希土類元素の種類およびその組成比と、Ni と置換する元素の種類およびその組成比とを適正に設定しているため、水素の吸蔵特性および耐食性が優れた電池用水素吸蔵合金が得られる。したがって、この合金を負極材料として使用した場合に、電池容量が大きくなり、かつアルカリ溶解液による合金の微粉化劣化を防止できるため、寿命が長いニッケル水素二次電池を提供することができる。

20

【0062】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施形態について以下の実施例を参照して、より具体的に説明する。

【0063】

実施例 1 ~ 2 3

表 1 の左欄に示す A 成分 (希土類) 組成および合金組成となるように各種金属原料粉末を配合し、得られた原料混合体を真空炉で加熱融解して各実施例用の合金溶湯 (母合金) をそれぞれ調製した。なお原料粉末のうち、一般式の A 成分となるミッシュメタル (Lm) としては、表 1 に示すように La 含有量を 6 8 ~ 9 5 重量%, Nd を 1 ~ 7 重量%, Pr を 0 ~ 3 重量%, Ce を 3 ~ 2 2 重量% の範囲で組成を変化させた La 富化ミッシュメタルを使用した。

30

【0064】

次に得られた合金溶湯を、Ar 雰囲気中で以下に示す処理条件に従って冷却凝固せしめ、それぞれブロック状またはフレーク状の合金試料を調製した。

【0065】

すなわち、実施例 1 ~ 1 5 用の合金溶湯を図 1 に示すような単ロール法により急冷凝固せしめてフレーク状の合金試料をそれぞれ調製した。冷却ロールとしては、直径 4 0 0 mm の Cu - Be 製ロールを使用し、注湯ノズル (射出ノズル) と冷却ロールとの間隙は 1 0 mm に設定し、射出圧力は 0.5 kg/cm^2 とした。また急冷操作は Ar 雰囲気で行われ、ロール周速は 2.5 m/s に設定した。

40

【0066】

一方、実施例 1 6 ~ 2 3 用の合金溶湯は、図 2 に示すような双ロール法により急冷凝固せしめてフレーク状の合金試料をそれぞれ調製した。双ロール法における処理雰囲気は、単ロール法の場合と同様に Ar ガス雰囲気とした。また冷却ロールの材質は Fe (SUJ-2) であり、直径が 3 0 0 mm の鉄製ロールを使用した。さらに冷却ロールのロールギャップはゼロとしてロール周速を 1.0 m/s に設定し、射出圧力を 0.5 kg/cm^2 に設定した。

【0067】

こうして得られた急冷合金試料のうち、単ロール法および双ロール法で製造された急冷合

50

金試料の形態はいずれもフレーク状であり、その厚さは150～200 μm であった。これらのフレーク状合金試料について、1000で10時間の均質化熱処理を実施し、内部歪みを除去した。

【0068】

比較例1～2

表1左欄に示すミッシュメタル(A)組成および合金組成を満足するように原料粉末を配合し、得られた原料混合体を真空炉で加熱溶解して、各比較例用の合金溶湯をそれぞれ調製した。なお、原料粉末のうち、A成分となるミッシュメタル(A)としては、La含有量が過少でNd含有量が過大なもの(比較例1)およびLa含有量が過少でCe, Pr含有量が過大なもの(比較例2)を使用した。

10

【0069】

そして各合金溶融を鑄造法により、冷却速度を5～20 /秒に設定して冷却凝固せしめ、それぞれ厚さ5.0mmの比較例1～2に係るブロック状の合金試料を調製した。さらに得られた合金試料について1000で10時間加熱して均質化熱処理を実施した。

【0070】

次に得られた各合金試料について、ハンマーミルによって微粉碎を実施し、得られた粉砕粉を篩に通して75 μm 以下の粒度に分級して各電池用水素吸蔵合金粉末とした。なお平均粒径は35～40 μm であった。

【0071】

次に上記各実施例および比較例に係る電池用水素吸蔵合金の電池材料としての特性を評価するために、以下に示すような手順で上記各電池用水素吸蔵合金を使用して電極を形成し、その水素平衡圧、電極容量および充放電サイクル数(寿命)を測定した。

20

【0072】

まず上記実施例および比較例に係る電池用水素吸蔵合金粉末と、PTFE粉末と、カーボン粉末とをそれぞれ重量%で95.5%, 4.0%, 0.5%になるように秤量後、混練圧延して各電極シートを作成した。電極シートを所定の大きさに切り出してニッケル製集電体に圧着し、水素吸蔵合金電極をそれぞれ作成した。

【0073】

一方、水酸化ニッケル90重量%と一酸化コバルト10重量%とに少量のCMC(カルボキシメチルセルロース)と水とを添加し攪拌混合してペーストを調製した。このペーストを、三次元構造を有するニッケル多孔体に充填乾燥後、ローラプレスによって圧延することによりニッケル極を製造した。

30

【0074】

そして上記各水素吸蔵合金電極とニッケル極とを組み合わせ、容量については単極評価で測定する一方、寿命評価については、実際に各実施例のAA型(単三型)ニッケル水素電池を組み立てた。ここで電解液としては、8規定の水酸化カリウムと1規定の水酸化リチウムとの混合水溶液を使用した。

【0075】

そして、各水素吸蔵合金電極の容量評価では、25の恒温槽中で合金1g当り220mAの電流値(220mA/g)で400mAh/gまで充電した後に、上記電流値でHg/HgO参照電極に対して、-0.5Vの電位になるまで放電させ、この充放電を繰り返して放電量が最大になったときの値を容量として測定した。この25における容量を測定した後に、恒温槽内の温度を-20および+60に調整し、それぞれの温度における容量を測定した。そして25における容量に対する各測定温度における容量との比を算出して容量の温度依存性を評価した。

40

【0076】

また寿命評価では、各電池について、650mAで1.5時間充電後、電池電圧が1Vになるまで1Aの電流で放電する充放電サイクルを繰り返し、電池容量が初期容量の80%になるまでのサイクル数を電池寿命として測定した。各測定結果を下記表1に示す。

【0077】

50

【表1】

試料No	A (希土類) 組成 (重量%)				合金組成 (原子比)	合金製法	水素平衡圧 (atm)	容量 (mAh/g)	寿命 (回)	容量の温度依存性	
	La	Ce	Pr	Nd						C(-20°C)/C(25°C)	C(60°C)/C(25°C)
実施例1	68	22	3	7	ANi3.60Co0.80Mn0.40Al0.20	単ロール法	0.50	305	300	0.30	0.96
実施例2	72	20	2	6	ANi3.60Co0.80Mn0.40Al0.20	単ロール法	0.40	312	280	0.32	0.98
実施例3	75	17	2	6	ANi3.75Co0.80Mn0.40Al0.20	単ロール法	0.50	320	260	0.35	0.96
実施例4	82	12	1	5	ANi3.80Co0.80Mn0.40Al0.20	単ロール法	0.41	327	240	0.38	0.98
実施例5	89	7	1	3	ANi3.80Co0.80Mn0.35Al0.20	単ロール法	0.40	335	220	0.42	0.98
実施例6	68	22	3	7	ANi3.60Co0.82Mn0.45Al0.20B0.03	単ロール法	0.40	300	320	0.28	0.98
実施例7	72	20	2	6	ANi3.60Co0.82Mn0.45Al0.20Si0.03	単ロール法	0.33	308	300	0.27	0.98
実施例8	75	17	2	6	ANi3.70Co0.84Mn0.40Al0.20S0.01	単ロール法	0.35	314	290	0.29	0.98
実施例9	82	12	1	5	ANi3.80Co0.83Mn0.40Al0.20Cr0.02	単ロール法	0.35	320	270	0.33	0.98
実施例10	90	6	1	3	ANi3.90Co0.82Mn0.35Al0.20Mo0.03	単ロール法	0.38	328	250	0.40	0.97
実施例11	68	22	3	7	ANi3.65Co0.73Mn0.35Al0.20Ge0.02	単ロール法	0.35	306	290	0.32	0.98
実施例12	72	20	2	6	ANi3.65Co0.73Mn0.35Al0.20Ge0.02	単ロール法	0.40	311	270	0.35	0.98
実施例13	75	17	2	6	ANi3.75Co0.74Mn0.30Al0.20Ru0.01	単ロール法	0.44	319	280	0.35	0.97
実施例14	82	12	1	5	ANi3.75Co0.74Mn0.25Al0.20Rh0.01	単ロール法	0.42	328	260	0.37	0.97
実施例15	95	3	0	2	ANi3.80Co0.74Mn0.20Al0.20Pd0.01	単ロール法	0.45	334	240	0.41	0.97
実施例16	68	22	3	7	ANi3.60Co0.50Fe0.27Mn0.40Al0.20In0.03	双ロール法	0.52	308	300	0.30	0.96
実施例17	72	20	2	6	ANi3.65Co0.57Fe0.20Mn0.40Al0.20Sn0.03	双ロール法	0.50	315	295	0.31	0.96
実施例18	75	17	2	6	ANi3.75Co0.70Cu0.17Mn0.35Al0.20Sb0.03	双ロール法	0.48	322	300	0.33	0.97
実施例19	82	12	1	5	ANi3.80Co0.80Fe0.10Mn0.25Al0.20Si0.05	双ロール法	0.52	331	280	0.35	0.96
実施例20	93	5	1	1	ANi3.85Co0.80Cu0.10Mn0.22Al0.20B0.03	双ロール法	0.46	326	290	0.32	0.96
実施例21	68	22	2	6	ANi3.55Co0.85Mn0.40Al0.20	双ロール法	0.50	307	310	0.30	0.96
実施例22	75	13	2	5	ANi3.60Co0.85Mn0.45Al0.20	双ロール法	0.47	318	280	0.35	0.97
実施例23	80	7	1	3	ANi3.70Co0.85Mn0.45Al0.20	双ロール法	0.32	329	240	0.42	0.96
比較例1	45	10	5	40	ANi4.00Co0.40Mn0.30Al0.30	鑄造法	0.85	275	250	0.18	0.91
比較例2	25	52	13	10	ANi3.90Co0.60Mn0.30Al0.20	鑄造法	0.80	268	270	0.15	0.88

【0078】

上記表1に示す結果から明らかなように、一般式のAサイト成分である希土類元素の組成比と他の構成元素の組成比とを適正に設定し、冷却凝固せしめて調製した各実施例に係る水素吸蔵合金を使用して形成した電極および電池においては、組成比または水素平衡圧が異なる比較例の電池と比較して、-20の低温条件下および+60の高温条件下における容量の低下が少なく、広い使用温度範囲において容量の温度依存性が少ないことが判明した。

【 0 0 7 9 】

また実施例は比較例と比較して、電極容量が25～67mAh/g増加するとともに、充放電サイクル数が最大で50サイクル程度増加しており、電池の寿命が改善されることが確認できた。すなわち、本実施例において規定する組成範囲および水素平衡圧に設定することにより、温度依存性が少なく、高容量で、かつ長寿命のニッケル水素二次電池が得られることが判明した。

【 0 0 8 0 】

【 発明の効果 】

以上説明の通り本発明に係る電池用水素吸蔵合金によれば、合金を構成する希土類元素の種類およびその組成比と、Niと置換する元素の種類およびその組成比と、水素平衡圧とを適正に設定しているため、温度依存性が少なく、水素の吸蔵特性および耐食性が優れた電池用水素吸蔵合金が得られる。したがって、この合金を負極材料として使用した場合に、低温条件下および高温条件下においても容量低下が少なく、広い温度範囲において電池容量が大きくなり、かつ、寿命が長いニッケル水素二次電池を提供することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 単ロール法による水素吸蔵合金製造装置の構成を示す斜視図。

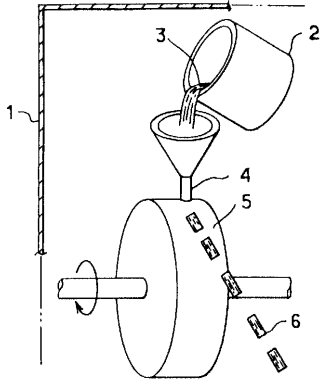
【 図 2 】 双ロール法による水素吸蔵合金製造装置の構成を示す断面図。

【 図 3 】 本発明に係るニッケル水素二次電池の構成例を部分的に破断して示す斜視図。

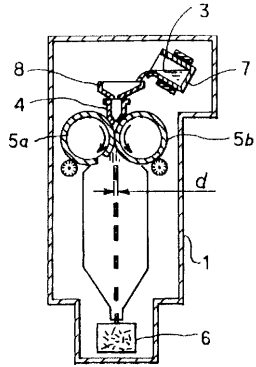
【 符号の説明 】

- | | | |
|-----------|----------------|----|
| 1 | 冷却チャンバ | 20 |
| 2 | 取鍋 | |
| 3 | 水素吸蔵合金溶湯 | |
| 4 | 注湯ノズル | |
| 5, 5a, 5b | 冷却ロール | |
| 6 | 水素吸蔵合金 | |
| 7 | 溶解炉 | |
| 8 | タンディッシュ | |
| 11 | 水素吸蔵合金電極(負極) | |
| 12 | 非焼結式ニッケル電極(正極) | |
| 13 | セパレータ | 30 |
| 14 | 容器 | |
| 15 | 穴 | |
| 16 | 封口板 | |
| 17 | 絶縁性ガスケット | |
| 18 | 正極リード | |
| 19 | 正極端子 | |
| 20 | 安全弁 | |
| 21 | 絶縁チューブ | |
| 22 | 鍔紙 | |
| d | 間隙 | 40 |

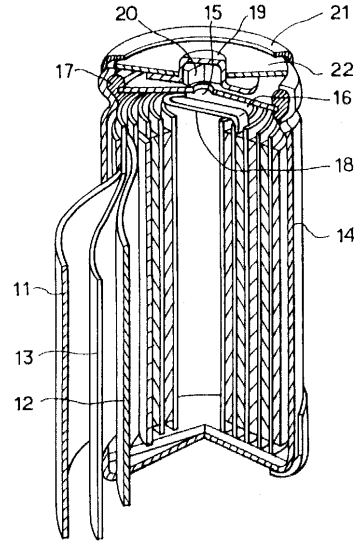
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 川島 史行
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内
- (72)発明者 稲葉 隆道
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内
- (72)発明者 佐藤 典昭
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内
- (72)発明者 坂本 敏也
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内
- (72)発明者 岡村 正己
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝 横浜事業所内

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平07-097648(JP,A)
特開平06-103972(JP,A)
特開平03-274239(JP,A)
特開平06-231763(JP,A)
特開平06-290806(JP,A)
特開平02-223150(JP,A)
特開平05-190173(JP,A)
特開平06-267537(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/24
H01M 4/26
H01M 4/38