

93019X/50 LOS R47 MATU 17.04.75  
MATSUSHITA ELEC IND KK JS 1121-744  
17.04.75-JA-047066 (25.10.76) HO1m  
Nickel electrode for batteries - is impregnated with cobalt acetate soln. to improve charging efficiency etc.

L(3-E1B)

A nickel electrode having improved charging efficiency, an increased coefficient of discharging utilisation, and large capacity is made by retaining nickel hydroxide or nickel oxide in a porous nickel substrate and immersing the electrode in an aq. soln. of cobalt acetate having a pH 4.0-6.8 to impregnate it with cobalt acetate, and immersing the electrode thus obtained in an alkaline solution or heating it to change cobalt acetate into cobalt hydroxide or cobalt oxide whereby the surface of nickel active material is covered with cobalt crystals and alloying of cobalt and nickel is promoted at the same time.

175-

MP 175-177  
55 = 32193

⑫特許公報(B2) 昭55-32193

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/26

識別記号 庁内整理番号  
2117-5H

⑭公告 昭和55年(1980)8月23日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

54 ニッケル電極の製造法

21特 願 昭50-47066  
 22出 願 昭50(1975)4月17日  
 公 開 昭51-121744  
 昭51(1976)10月25日  
 23発 明 者 池田裕  
 門真市大字門真1006番地松下電器  
 産業株式会社内  
 24発 明 者 大平司  
 門真市大字門真1006番地松下電器  
 産業株式会社内  
 25発 明 者 野原之  
 門真市大字門真1006番地松下電器  
 産業株式会社内  
 26出 願 人 松下電器産業株式会社  
 門真市大字門真1006番地  
 27代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

57特許請求の範囲

1 多孔性ニッケル基板に水酸化ニッケルもしくは  
 酸化ニッケルを保持させたニッケル電極を、p  
 Hが4.0から6.8の範囲に調整された酢酸コバ  
 ルト水溶液中に浸漬してニッケル電極中に酢酸コバ  
 ルトを含有させた後、前記酢酸コバルトを水酸化  
 コバルトもしくは酸化コバルトに変化する工程を  
 有することを特徴とするニッケル電極の製造法。

発明の詳細な説明

従来、ニッケル電極はニッケル粉末を還元  
 雰囲気中で約900℃で0.5時間焼結してなる多  
 孔性ニッケル基板を硫酸ニッケルあるいは硫酸ニ  
 ッケルと硫酸コバルトの混合水溶液中に浸漬し、  
 次にアルカリ溶液に浸漬するもしくは熱分解法  
 によつてニッケル基板中に含まれた硫酸ニッケル  
 や硫酸コバルトをアルカリ溶解性の水酸化ニッケ  
 ルや酸化コバルトに変化させ、電極を製造して  
 きた。コバルト化合物はニッケルと合金化するこ

とによりニッケルの充電効率を向上させると共に  
 放電性能を改良することは既に知られている。

従来法の如く多孔質ニッケル基板中にニッケル  
 活物質を充電させる場合に、コバルトを同時充電  
 5 させる方法は、ニッケルイオンとコバルトイオン  
 を混在させてアルカリ溶液中に熱分解により活物質  
 中の結晶化させると、微結晶の合金粒子が形成さ  
 れて有効と考えられるが、実際には、電極性能は  
 電極面積1ccあたり500mAh程度のものである  
 10 程度であり、この電極性能もコバルトの効果は  
 ほとんど見られず、この電極性能もコバルトの効果は  
 ほとんど見られず、この電極性能もコバルトの効果は

本発明は従来法によつて製造されたニッケル電  
 極、すなわち多孔性ニッケル基板中にニッケル活  
 物質としてニッケル活物質とコバルト化合物を  
 保持させたニッケル電極を、pH4.0～6.8の領  
 域にpH値を調整された酢酸コバルト水溶液中に  
 浸漬し、次にアルカリに浸漬するかまたは熱分解  
 法によつて、水酸化物を酸化物へ結晶化させて、

20 ニッケル活物質表面をコバルトの結晶で被覆する  
 と同時にニッケル-コバルトの合金化を促進させ  
 る工程を設け、充電効率や放電利用率の向上を図  
 り、大容量のニッケル電極を提供するものである  
 以下、本発明をその実施例によりさらに詳細に

25 説明する。

第1図は従来法により製造した焼結式ニッケル  
 電極と本発明によるニッケル電極の性能を比較し  
 たものである。電極基板には250メッシュのニ  
 ッケル粉末を水素還元雰囲気中において900℃  
 の型母で30分間焼結させた多孔質8mmφのニ  
 ッケル基板を用いた。この基板を飽和硫酸ニッケル  
 水溶液中に5分間浸漬し、次に比重1.3の酸性カリ  
 3 3の酸性カリ溶液中に60分間浸漬して4時間水  
 洗した後60℃で6時間乾燥した。飽和硫酸ニッ  
 ケル水溶液中への浸漬から乾燥までの過程を6回  
 繰り返して充電容量1000mAhのニッケル電  
 4 4物を作つた。この電極を比重1.3の酸性カリ溶液

3

中でニッケル板を対極として、100mAの電流で、15時間充電し、200mAで放電した場合の放電特性を第1図の曲線Aに示す。曲線BはAの飽和硝酸ニッケル水溶液の代わりに飽和硝酸ニッケル水溶液中に0.4モル/lの硝酸コバルトを溶解させた混合水溶液を用いた以外はAと全く同じようにして製造したニッケル電極の性能である。

CはAで製造したと全く同じニッケル電極を更にpH4.0~6.8の領域にpH値を調整した0.4モル/lの酢酸コバルト水溶液中に浸漬して酢酸コバルトを含有させたのち、比重1.3の苛性カリ中に浸漬して酸化コバルトもしくは水酸化コバルトとして水洗乾燥して製造した本発明のニッケル電極の性能である。DはBで製造したニッケル電極を更にCと同じ工程で酢酸コバルトを含有させて酸化コバルトもしくは水酸化コバルトとした本発明のニッケル電極の性能である。

図より明らかかなように焼結式ニッケル基物中に水酸化ニッケルもしくは酸化ニッケルを保持させたニッケル電極を、更にpH値を4.0から6.8に調整した酢酸コバルト水溶液中に浸漬して得た本発明のニッケル電極は、従来のニッケル電極に比べて著しく良好な放電性能を示している。

第2図は第1図のBで製造したニッケル電極を各々pH値が3.0、3.6、4.0、5.0、6.0、6.8、7.3、7.5の0.4モル/l酢酸コバルト水溶液中に浸漬した後、アルカリに浸漬処理して得たニッケル電極の放電性能を示したものである。同濃度のコバルトイオンを含むにもかかわらず、水溶液の水素イオン濃度がニッケル電極の性能に影響することが明らかである。

4

酢酸コバルト水溶液を用いる場合pH値が4.0から6.8の領域においてニッケル電極の性能は最も良好でpHが3.5以下および7.3においては無処理の場合とほぼ同じでコバルトの効果も見られない。これはpH値が高い場合、ニッケル基板の浸食が起こらず、その為、ニッケル基板の活物質化が起こらず、更にpH値が低い場合、酢酸アニオンによりニッケル活物質までもが浸食されて逆に放電容量は小さくなると思われる。特定のpH値領域においてのみ酢酸コバルトの効果が著しく良いのは、一部ニッケルの基板が浸食され、それと同時にコバルトイオンが置換によつて析出し、合金化が促進されると同時に、ニッケル活物質に対する酢酸コバルトの酢酸アニオンの吸着によつてニッケル活物質とコバルトとの合金化が促進され活性度が高くなると考えられる。上記では電極に含有させた酢酸コバルトを水酸化コバルトもしくは酸化コバルトに変換する方法としてアルカリ水溶液を用いたが熱分解法を用いてもよい。

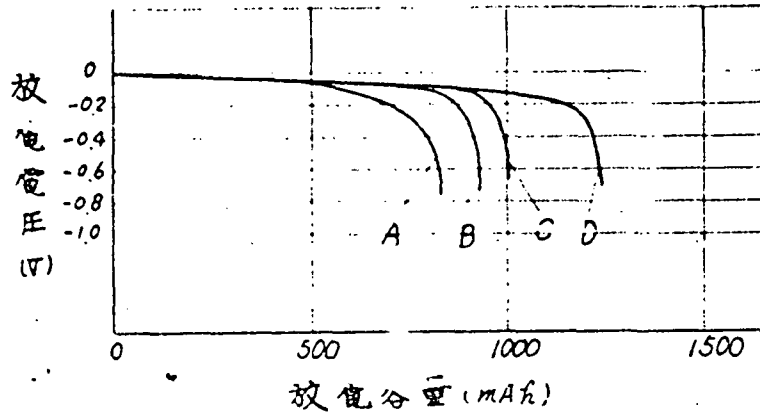
なおコバルト塩のアニオンの種類によつてコバルトイオンとアニオンの結合力が異なるため、使用するコバルト塩によつて活性化される水素イオン濃度領域も異なるものと思われる。

以上のようによつて本発明によれば大量のニッケル電極を製造することが出来る。

#### 図面の簡単な説明

第1図は種々の方法で得たニッケル電極の放電特性を比較した図、第2図はコバルト塩水溶液の水素イオン濃度とニッケル電極の放電容量の関係を示す図である。

第1图



第2图

