

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

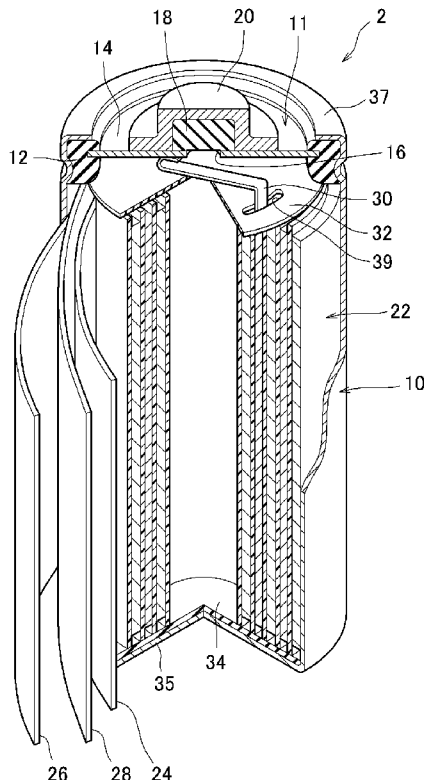
WO 2017/169163 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004793
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 9 日(09.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-064445 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016) JP
- (71) 出願人: F D K 株式会社 (FDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088212 東京都港区港南一丁目 6 番 4
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐口 明(SAGUCHI Akira); 〒1088212 東
京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 F D K 株式
社内 Tokyo (JP). 石田 潤(ISHIDA Jun); 〒1088212
東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 F D K 株式
社内 Tokyo (JP). 大畠 昇太(OHATA Shota); 〒
1088212 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 F
D K 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長門 侃二(NAGATO, Kanji); 〒1050004
東京都港区新橋 5 丁目 8 番 1 号 百楽ビル 5 階
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG,
PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR ALKALI SECONDARY CELL AND ALKALI SECONDARY CELL INCLUDING
NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: アルカリ二次電池用の負極及びこの負極を含むアルカリ二次電池



(57) Abstract: A nickel hydrogen secondary cell 2 is provided with a separator 28, and an electrode group 22 comprising a positive electrode 24 and a negative electrode 26. The negative electrode 26 comprises a negative electrode core and a negative electrode mixture held on the negative electrode core. The negative electrode mixture contains a negative electrode additive powder and a hydrogen occluding alloy powder comprising particles of a hydrogen occluding alloy. The negative electrode additive is ytterbium fluoride.

(57) 要約: ニッケル水素二次電池 2 は、セパレータ 28、正極 24 及び負極 26 からなる電極群 22 を備え、負極 26 は、負極芯体と、この負極芯体に保持されている負極合剤と、を備え、この負極合剤は、水素吸蔵合金の粒子からなる水素吸蔵合金粉末及び負極添加剤の粉末を含んでおり、この負極添加剤は、フッ化イッテルビウムである。

WO 2017/169163 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

アルカリ二次電池用の負極及びこの負極を含むアルカリ二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ二次電池用の負極及びこの負極を含むアルカリ二次電池に関する。

背景技術

[0002] アルカリ二次電池の一種としてニッケル水素二次電池が知られている。このニッケル水素二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池に比べて高容量で、且つ、環境安全性にも優れているという点から、各種のポータブル機器やハイブリッド電気自動車等の各種機器に使用されるようになっており、用途が拡大している。このように用途が拡大していることから、ニッケル水素二次電池には、より高性能化が望まれている。

[0003] ニッケル水素二次電池に求められる高度化すべき性能の一つとして、サイクル寿命特性がある。つまり、電池の充放電を繰り返し行える回数になるべく多くすることができるようサイクル寿命特性の改善が求められている。そのため、ニッケル水素二次電池のサイクル寿命特性を改善すべく数多くの研究がなされている。ニッケル水素二次電池のサイクル寿命特性を改善する研究としては、例えば、以下のようなものがある。

[0004] 通常のニッケル水素二次電池は、負極容量が正極容量よりも大きく設計されているため、過充電時に正極から発生する酸素ガスは負極で吸収・消費される。しかし、負極でのガス吸収性能が低いと電池の内部圧力の上昇を引き起こし易く、それにともない電池の安全弁が作動して電解液が外部に排出されてしまう。その結果、電池内の電解液が枯渇し電池のサイクル寿命が阻害される。このため、電池のサイクル寿命を改善する方法として負極におけるガス吸収性能を向上させる研究がなされている。また、別な研究としては、A Iを含む水素吸蔵合金において、表面層におけるA Iの重量比を制

御することにより、負極の導電性が低下することを防止し、充放電を繰り返した場合でも作動電圧の低下にともなう放電容量の低下を防止し、ニッケル水素二次電池のサイクル寿命特性の改善を図る研究がなされている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-123228号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上記したような各種機器においては用途の拡大にともない、使用条件もより過酷となっている。このため、これら機器に搭載されるニッケル水素二次電池においては、例えば、0℃～-30℃のような低温環境下でも使用されることがある。しかしながら、従来のニッケル水素二次電池においては、上記したような低温環境下での放電容量が25℃程度の室温環境下での放電容量よりも大幅に低下するという不具合が生じる。この不具合の主な原因としては、低温環境下では水素吸蔵合金の表面の活性が著しく低下して負極の反応性が大幅に低下することが挙げられる。

[0007] このような低温環境下での水素吸蔵合金の表面における活性の低下は、上記したようなサイクル寿命特性の改善が図られた電池においても同様に起こるため、ニッケル水素二次電池においては、サイクル寿命特性の向上と低温放電特性の向上の両立は難しい。つまり、サイクル寿命特性の向上と低温放電特性の向上の両立が十分に図られた電池は未だに開発されていないのが現状である。

[0008] よって、上記したように用途が拡大していることから、より過酷な使用条件下でも繰り返し使用できる高性能なニッケル水素二次電池の開発が望まれている。

[0009] 本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、その目的とする

ころは、サイクル寿命特性の向上及び低温放電特性の向上の両立を図ることができるアルカリ二次電池用の負極及びこの負極を含むアルカリ二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、負極芯体と、前記負極芯体に保持されている負極合剤と、を備え、前記負極合剤は、水素吸蔵合金の粒子からなる水素吸蔵合金粉末及び負極添加剤の粉末を含んでおり、前記負極添加剤は、フッ化イッテルビウムである、アルカリ二次電池用の負極が提供される。

[0011] 前記フッ化イッテルビウムからなる前記負極添加剤の粉末は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対し、0.10質量部以上、1.00質量部以下添加されている構成とすることが好ましい。

[0012] 前記水素吸蔵合金は、一般式： $L n_{1-x} M g_x N i_{y-a-b} A l_a M_b$ （ただし、 $L n$ は、 $L a$ 、 $C e$ 、 $P r$ 、 $N d$ 、 $P m$ 、 $S m$ 、 $E u$ 、 $G d$ 、 $T b$ 、 $D y$ 、 $H o$ 、 $E r$ 、 $T m$ 、 $Y b$ 、 $L u$ 、 $S c$ 、 Y 、 $T i$ 及び $Z r$ から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 M は、 V 、 $N b$ 、 $T a$ 、 $C r$ 、 $M o$ 、 $M n$ 、 $F e$ 、 $C o$ 、 $G a$ 、 $Z n$ 、 $S n$ 、 $I n$ 、 $C u$ 、 $S i$ 、 P 及び B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、添字 a 、 b 、 x 、 y は、それぞれ、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ で示される関係を満たしている。）で表される組成を有している構成とすることが好ましい。

[0013] また、本発明によれば、容器と、前記容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群とを備え、前記電極群は、セパレータを介して重ね合わされた正極及び負極からなり、前記負極は、上記した何れかの構成のアルカリ二次電池用の負極である、アルカリ二次電池が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明のアルカリ二次電池用の負極は、負極合剤に、負極添加剤の粉末を含んでおり、この負極添加剤は、フッ化イッテルビウムである。この構成により、負極全体としてのガス吸収性能が向上するとともに、水素吸蔵合金の

表面の活性度が高くなる。このため、本発明の負極を含むアルカリ二次電池は、サイクル寿命特性の向上及び低温放電特性の向上の両立を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係るニッケル水素二次電池を部分的に破断して示した斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明に係るニッケル水素二次電池（以下、単に電池と称する。）2を、図面を参照して説明する。

[0017] 本発明が適用される電池2としては特に限定されないが、例えば、図1に示すAAサイズの円筒型の電池2に本発明を適用した場合を例に説明する。

[0018] 図1に示すように、電池2は、上端が開いた有底円筒形状をなす外装缶10を備えている。外装缶10は導電性を有し、その底壁35は負極端子として機能する。外装缶10の開口には、封口体11が固定されている。この封口体11は、蓋板14及び正極端子20を含み、外装缶10を封口するとともに正極端子20を提供する。蓋板14は、導電性を有する円板形状の部材である。外装缶10の開口内には、蓋板14及びこの蓋板14を囲むリング形状の絶縁パッキン12が配置され、絶縁パッキン12は外装缶10の開口縁37をかしめ加工することにより外装缶10の開口縁37に固定されている。すなわち、蓋板14及び絶縁パッキン12は互いに協働して外装缶10の開口を気密に閉塞している。

[0019] ここで、蓋板14は中央に中央貫通孔16を有し、そして、蓋板14の外面上には中央貫通孔16を塞ぐゴム製の弁体18が配置されている。更に、蓋板14の外面上には、弁体18を覆うようにしてフランジ付き円筒形状をなす金属製の正極端子20が電氣的に接続されている。この正極端子20は弁体18を蓋板14に向けて押圧している。なお、正極端子20には、図示しないガス抜き孔が開口されている。

[0020] 通常時、中央貫通孔16は弁体18によって気密に閉じられている。一方

、外装缶 10 内にガスが発生し、その内圧が高まれば、弁体 18 は内圧によって圧縮され、中央貫通孔 16 を開き、その結果、外装缶 10 内から中央貫通孔 16 及び正極端子 20 のガス抜き孔（図示せず）を介して外部にガスが放出される。つまり、中央貫通孔 16、弁体 18 及び正極端子 20 は電池のための安全弁を形成している。

[0021] 外装缶 10 には、電極群 22 が収容されている。この電極群 22 は、それぞれ帯状の正極 24、負極 26 及びセパレータ 28 からなり、これらは正極 24 と負極 26 との間にセパレータ 28 が挟み込まれた状態で渦巻状に巻回されている。すなわち、セパレータ 28 を介して正極 24 及び負極 26 が互いに重ね合わされている。電極群 22 の最外周は負極 26 の一部（最外周部）により形成され、外装缶 10 の内周壁と接触している。すなわち、負極 26 と外装缶 10 とは互いに電氣的に接続されている。

[0022] そして、外装缶 10 内には、電極群 22 の一端と蓋板 14 との間に正極リード 30 が配置されている。詳しくは、正極リード 30 は、その一端が正極 24 に接続され、その他端が蓋板 14 に接続されている。従って、正極端子 20 と正極 24 とは、正極リード 30 及び蓋板 14 を介して互いに電氣的に接続されている。なお、蓋板 14 と電極群 22 との間には円形の上部絶縁部材 32 が配置され、正極リード 30 は上部絶縁部材 32 に設けられたスリット 39 の中を通して延びている。また、電極群 22 と外装缶 10 の底部との間にも円形の下部絶縁部材 34 が配置されている。

[0023] 更に、外装缶 10 内には、所定量のアルカリ電解液（図示せず）が注入されている。このアルカリ電解液は、電極群 22 に含浸され、正極 24 と負極 26 との間での充放電の際の電気化学反応（充放電反応）を進行させる。このアルカリ電解液としては、KOH、NaOH 及び LiOH のうちの少なくとも一種を溶質として含むアルカリ電解液を用いることが好ましい。

[0024] セパレータ 28 の材料としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを用いることができる。

- [0025] 正極 24 は、多孔質構造を有する導電性の正極基材と、この正極基材の空孔内に保持された正極合剤とからなる。
- [0026] このような正極基材としては、例えば、ニッケル発泡体（ニッケルフォーム）のシートを用いることができる。
- [0027] 正極合剤は、正極活物質粒子と、結着剤とを含む。また、正極合剤には、必要に応じて正極添加剤が添加される。
- [0028] 上記した結着剤は、正極活物質粒子を互いに結着させるとともに、正極活物質粒子を正極基材に結着させる働きをなす。ここで、結着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）ディスパージョン、HPC（ヒドロキシプロピルセルロース）ディスパージョンなどを用いることができる。
- [0029] また、正極添加剤としては、酸化亜鉛、水酸化コバルト等が挙げられる。
- [0030] 正極活物質粒子としては、ニッケル水素二次電池用として一般的に用いられている水酸化ニッケル粒子が用いられる。この水酸化ニッケル粒子は、高次化されている水酸化ニッケル粒子を採用することが好ましい。
- [0031] また、上記した水酸化ニッケル粒子は、Coを固溶しているものを用いることが好ましい。この固溶成分としてのCoは、正極活物質粒子間の導電性の向上に寄与し、充電受け入れ性を改善する。ここで、水酸化ニッケル粒子中に固溶されているCoの含有量は、少ないと充電受け入れ性を改善する効果が小さく、逆に多すぎると水酸化ニッケル粒子の粒成長を阻害するようになる。このため、水酸化ニッケル粒子は、固溶成分としてのCoを0.5質量%以上、5.0質量%以下含んでいる態様のものを用いることが好ましい。
- [0032] なお、上記した水酸化ニッケル粒子には、更に、Znを固溶させることが好ましい。ここで、Znは、充放電サイクルの進行に伴う正極の膨化を抑制し、電池のサイクル寿命特性の向上に寄与する。
- [0033] 水酸化ニッケル粒子に固溶されるZnの含有量は、水酸化ニッケルに対して、2.0質量%以上、5.0質量%以下とすることが好ましい。

[0034] また、上記した水酸化ニッケル粒子は、表面をコバルト化合物からなる表面層で覆うことが好ましい。表面層としては、3価以上に高次化されたコバルト化合物からなる高次コバルト化合物層を採用することが好ましい。

[0035] 上記した高次コバルト化合物層は、導電性に優れており、導電性ネットワークを形成する。この高次コバルト化合物層としては、3価以上に高次化されたオキシ水酸化コバルト (CoOOH) などのコバルト化合物からなる層を採用することが好ましい。

[0036] 上記したような正極活物質粒子は、ニッケル水素二次電池用として一般的に用いられている製造方法により製造される。

[0037] ついで、正極24は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、正極活物質粒子、水及び結着剤を含む正極合剤スラリーを調製する。調製された正極合剤スラリーは、例えば、発泡ニッケルシートに充填され、乾燥させられる。乾燥後、水酸化ニッケル粒子等が充填された発泡ニッケルシートは、圧延されてから裁断され、正極24が作製される。

[0038] 次に、負極26について説明する。

負極26は、帯状をなす導電性の負極芯体を有し、この負極芯体に負極合剤が保持されている。

[0039] 負極芯体は、貫通孔が分布されたシート状の金属材からなり、例えば、パンチングメタルシートを用いることができる。負極合剤は、負極芯体の貫通孔内に充填されるばかりでなく、負極芯体の両面上にも層状にして保持されている。

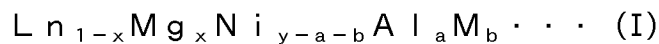
[0040] 負極合剤は、負極活物質としての水素を吸蔵及び放出可能な水素吸蔵合金粒子、導電剤、結着剤及び負極添加剤を含む。また、負極合剤には、必要に応じて負極補助添加剤を添加しても構わない。

[0041] 上記した結着剤は水素吸蔵合金粒子、導電剤等を互いに結着させると同時に水素吸蔵合金粒子、導電剤等を負極芯体に結着させる働きをなす。ここで、結着剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、親水性若しくは疎水性のポリマー、カルボキシメチルセルロース等、ニッケル水素二次電池

用として一般的に用いられている結着剤を用いることができる。

[0042] また、負極補助添加剤としては、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム等を用いることができる。

[0043] 水素吸蔵合金粒子における水素吸蔵合金としては、特に限定されるものではなく、ニッケル水素二次電池用として一般的に用いられている水素吸蔵合金を採用することができる。ここで、好ましい水素吸蔵合金としては、希土類元素、Mg及びNiを含む希土類－Mg－Ni系水素吸蔵合金が用いられる。この希土類－Mg－Ni系水素吸蔵合金としては、以下に示す一般式（I）で表される組成を有している合金を用いることが好ましい。



[0044] ただし、一般式（I）中、Lnは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Mは、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P及びBから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、添字a、b、x、yは、それぞれ、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ で示される関係を満たしている。

[0045] ここで、本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式（I）におけるLn及びMgをA成分とし、Ni及びAlをB成分としたとき、 AB_2 型サブユニット及び AB_5 型サブユニットが積層されてなる A_2B_7 型構造又は A_5B_{19} 型構造をとる、いわゆる超格子構造をなしている。このような超格子構造をなす希土類－Mg－Ni系の水素吸蔵合金は、 AB_5 型合金の特徴である水素の吸蔵放出が安定しているという長所と、 AB_2 型合金の特徴である水素の吸蔵量が多いという長所とを併せ持っている。このため、一般式（I）に係る水素吸蔵合金は、水素吸蔵能力に優れるので、得られる電池2の高容量化に貢献する。しかも、一般式（I）で表されるような、いわゆる超格子構造をなす水素吸蔵合金は、電池の充放電、つまり、水素の吸蔵放出が繰り返されても、割れ難く微粉化し難いので、サイクル寿命特性の向上に貢献する。

[0046] 水素吸蔵合金の粒子は、例えば、以下のようにして得られる。

まず、所定の組成となるよう金属原材料を計量して混合し、この混合物を、例えば、誘導溶解炉で溶解してインゴットにする。得られたインゴットに、 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の不活性ガス雰囲気下にて $5 \sim 24$ 時間加熱する熱処理を施す。この後、インゴットを粉砕し、篩分けを行うことにより所望粒径の水素吸蔵合金の粒子を得る。

[0047] ここで、水素吸蔵合金の粒子としては、その粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは、平均粒径が $55.0 \sim 70.0 \mu\text{m}$ のものをを用いる。なお、本明細書において、平均粒径とは、粒子径分布測定装置を用いレーザー回折・散乱法により求めた質量基準による積算が 50% にあたる平均粒径を意味する。

[0048] 導電剤としては、ニッケル水素二次電池の負極に一般的に用いられている導電剤が用いられる。例えば、カーボンブラック等が用いられる。

[0049] 次に、負極添加剤としては、フッ化イッテルビウムが用いられる。希土類元素のフッ化物は、水素吸蔵合金の表面を保護して腐食を抑制すると考えられる。このため、希土類元素のフッ化物であるフッ化イッテルビウムを添加すると電池のサイクル寿命特性は向上すると考えられる。ここで、フッ化イッテルビウムは、フッ化ランタンやフッ化セリウムに比べ、水素吸蔵合金の活性度を高めるため、電池の低温放電特性の向上に貢献する。また、フッ化イッテルビウムは、フッ化ランタンやフッ化セリウムに比べ、ガス吸収性能に優れており、負極のガス吸収性能の向上に寄与し、電池のサイクル寿命特性の向上に更に貢献する。

[0050] このフッ化イッテルビウムからなる負極添加剤の粉末は、上記した水素吸蔵合金粒子からなる水素吸蔵合金粉末 100 質量部に対し、 0.10 質量部以上、 1.00 質量部以下添加されていることが好ましい。フッ化イッテルビウムからなる負極添加剤の粉末の添加量が、 0.10 質量部未満になると、上記したような電池のサイクル寿命特性及び低温放電特性の向上効果が低下していく。一方、フッ化イッテルビウムからなる負極添加剤の粉末の添加

量が、1.00質量部を超えると、水素吸蔵合金の表面を過剰に覆ってしまい、放電特性が低下していく。よって、フッ化イッテルビウムからなる負極添加剤の粉末の添加量は、上記したように、水素吸蔵合金粒子からなる水素吸蔵合金粉末100質量部に対し、0.10質量部以上、1.00質量部以下とすることが好ましい。

[0051] 負極26は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、上記のような水素吸蔵合金粒子からなる水素吸蔵合金粉末と、フッ化イッテルビウムからなる負極添加剤の粉末と、導電剤と、結着剤と、水とを準備し、これらを混練して負極合剤ペーストを調製する。得られた負極合剤ペーストは負極芯体に塗着され、乾燥させられる。乾燥後、水素吸蔵合金粒子等が付着した負極芯体は圧延されて水素吸蔵合金の充填密度を高められた後、所定形状に裁断され、これにより負極26が製造される。

[0052] 以上のようにして作製された正極24及び負極26は、セパレータ28を介在させた状態で、渦巻き状に巻回され、これにより電極群22が形成される。

[0053] このようにして得られた電極群22は、外装缶10内に收容される。引き続き、当該外装缶10内には所定量のアルカリ電解液が注入される。その後、電極群22及びアルカリ電解液を收容した外装缶10は、正極端子20を備えた封口体11により封口され、本発明に係る電池2が得られる。得られた電池2は、初期活性化処理が施され、使用可能状態とされる。

[0054] [実施例]

1. 電池の製造

(実施例1)

[0055] (1) 正極の作製

Niに対してZnが2.5質量%、Coが1.0質量%となるように、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛及び硫酸コバルトを計量し、これらを、アンモニウムイオンを含む1Nの水酸化ナトリウム水溶液に加え、混合水溶液を調製した。得られた混合水溶液を攪拌しながら、この混合水溶液に10Nの水酸化ナ

トリウム水溶液を徐々に添加して反応させ、ここでの反応中のpHを13～14に安定させて、水酸化ニッケルを主体とし、Zn及びCoを固溶した水酸化ニッケル粒子からなるベース粒子を生成させた。

[0056] 得られたベース粒子を10倍の量の純水で3回洗浄した後、脱水及び乾燥処理を行った。なお、得られたベース粒子につき、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置を用いて粒径を測定した結果、斯かるベース粒子の質量基準による積算が50%にあたる平均粒径は8 μ mであった。

[0057] 次に、得られたベース粒子を硫酸コバルト水溶液中に投入し、この硫酸コバルト水溶液を攪拌しながら、1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下して反応させ、ここでの反応中のpHを11に維持しながら沈殿物を生成させた。ついで、生成した沈殿物を濾別して、純水で洗浄したのち、真空乾燥させた。これにより、ベース粒子38を核として、この核の表面に5質量%の水酸化コバルトの層を備えた中間生成物粒子を得た。なお、水酸化コバルトの層の厚さは約0.1 μ mであった。

[0058] ついで、この中間生成物粒子を、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に投入した。ここで、中間生成物粒子からなる粉末の質量をPとし、水酸化ナトリウム水溶液の質量をQとした場合、これらの質量比が、P : Q = 1 : 10となるように設定した。そして、この中間生成物粒子の粉末が加えられた水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら温度が85℃で一定のまま8時間保持する加熱処理を施した。

[0059] 上記した加熱処理を経た中間生成物粒子からなる粉末を純水で洗浄し、65℃の温風を当てて乾燥させた。これにより、Zn及びCoを固溶した水酸化ニッケル粒子からなるベース粒子の表面に高次化されたコバルト酸化物からなる表面層を有した正極活物質粒子からなる正極活物質粉末を得た。

[0060] 次に、上記したように作製した水酸化ニッケル粒子からなる正極活物質粉末95質量部に、酸化亜鉛の粉末3.0質量部と、水酸化コバルトの粉末2.0質量部と、結着剤としてのヒドロキシプロピルセルロースの粉末を0.2質量%含む水50.0質量部とを添加して混練して正極合剤スラリーを調

製した。

[0061] ついで、この正極合剤スラリーを正極基材としてのシート状のニッケル発泡体（ニッケルフォーム）に充填した。ここで、ニッケル発泡体としては、面密度（目付）が約 600 g/m^2 、多孔度が 95% 、厚みが約 2 mm であるものを用いた。

[0062] 正極合剤のスラリーが充填されたニッケル発泡体を乾燥後、正極合剤が充填されたニッケル発泡体を、以下の式（II）で計算される正極活物質の充填密度が 3.2 g/cm^3 となるように調整して圧延した後、所定の寸法に切断して、非焼結式ニッケル極からなる AA サイズ用の正極 24 を得た。

[0063] 正極活物質の充填密度 $[\text{g/cm}^3] = \text{正極合剤質量} [\text{g}] \div (\text{電極高さ} [\text{cm}] \times \text{電極長さ} [\text{cm}] \times \text{電極厚み} [\text{cm}] - \text{ニッケル発泡体の質量} [\text{g}] \div \text{ニッケルの比重} [\text{g/cm}^3]) \cdots \text{(II)}$

[0064] (2) 負極の作製

La、Sm、Mg、Ni、Al の各金属材料を所定のモル比となるように混合した後、誘導溶解炉に投入して溶解させ、これを冷却してインゴットを作製した。

[0065] ついで、このインゴットに対し、温度 1000°C のアルゴンガス雰囲気下にて 10 時間加熱する熱処理を施して均質化した後、アルゴンガス雰囲気下で機械的に粉碎して、希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金粉末を得た。得られた希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金粉末について、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置（装置名：Microtrac 社製 SRA-150）により粒径分布を測定した。その結果、質量基準による積算が 50% にあたる平均粒径は $65 \mu\text{m}$ であった。

[0066] この水素吸蔵合金粉末の組成を高周波プラズマ分光分析法（ICP）によって分析したところ、組成は、 $\text{La}_{0.30}\text{Sm}_{0.70}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{3.33}\text{Al}_{0.17}$ であった。また、この水素吸蔵合金粉末について X 線回折測定（XRD 測定）を行ったところ、結晶構造は、いわゆる超格子構造の Ce_2Ni_7 型（ A_2B_7 型）であった。

- [0067] 得られた水素吸蔵合金の粉末100質量部に対し、フッ化イッテルビウムの粉末0.10質量部、ケッチェンブラック（登録商標）の粉末0.50質量部、スチレンブタジエンゴムの粉末1.0質量部、ポリアクリル酸ナトリウムの粉末0.25質量部、カルボキシメチルセルロースの粉末0.05質量部及び水20質量部を添加して25℃の環境下において混練し、負極合剤ペーストを調製した。
- [0068] この負極合剤ペーストを負極基板としてのパンチングメタルシートの両面に均等、且つ、厚さが一定となるように塗布した。また、貫通孔内にも負極合剤ペーストは充填されている。なお、このパンチングメタルシートは、貫通孔が多数あけられた鉄製の帯状体であり、厚さが60μmであり、その表面にはニッケルめっきが施されている。
- [0069] 負極合剤ペーストの乾燥後、負極合剤を保持したパンチングメタルシートを、以下の式（III）で計算される水素吸蔵合金の充填密度（以下、水素吸蔵合金充填密度という）が6.2g/cm³となるように調整して圧延した後、所定の寸法に切断してAAサイズ用の負極26を得た。
- [0070] 水素吸蔵合金充填密度 [g/cm³] = 水素吸蔵合金質量 [g] ÷ (電極高さ [cm] × 電極長さ [cm] × 電極厚み [cm] - パンチングメタルシートの質量 [g] ÷ 鉄の比重 [g/cm³]) . . . (III)
- [0071] (3) ニッケル水素二次電池の組み立て
- 得られた正極24及び負極26をこれらの間にセパレータ28を挟んだ状態で渦巻状に巻回し、電極群22を作製した。ここでの電極群22の作製に使用したセパレータ28はスルホン化処理が施されたポリプロピレン繊維製不織布から成り、その厚みは0.1mm(目付量40g/m²)であった。
- [0072] 一方、KOH、NaOH及びLiOHを溶質として含む水溶液からなるアルカリ電解液を準備した。このアルカリ電解液は、KOH、NaOH及びLiOHの質量混合比が、KOH:NaOH:LiOH=15:2:1であり、比重が1.30である。
- [0073] ついで、有底円筒形状の外装缶10内に上記した電極群22を収容すると

ともに、準備したアルカリ電解液を2.4 g 注入した。その後、封口体11で外装缶10の開口を塞ぎ、公称容量1500 mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池2を組み立てた。

[0074] (4) 初期活性化処理

得られた電池2に対し、温度25℃の環境下にて、1.0 Itで16時間の充電を行った後、1.0 Itで電池電圧が1.0 Vになるまで放電させる充放電作業を1サイクルとする充放電サイクルを3回繰り返した。このようにして初期活性化処理を行い、電池2を使用可能状態とした。

[0075] (実施例2)

フッ化イッテルビウムの粉末の添加量を0.50質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル水素二次電池を作製した。

[0076] (実施例3)

フッ化イッテルビウムの粉末の添加量を1.00質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル水素二次電池を作製した。

[0077] (比較例1)

フッ化イッテルビウムの粉末を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル水素二次電池を作製した。

[0078] (比較例2)

フッ化イッテルビウムの粉末を添加せず、その代わりにフッ化ランタンの粉末を添加し、このフッ化ランタンの粉末の添加量を0.50質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル水素二次電池を作製した。

[0079] (比較例3)

フッ化イッテルビウムの粉末を添加せず、その代わりにフッ化セリウムの粉末を添加し、このフッ化セリウムの粉末の添加量を0.50質量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル水素二次電池を作製した。

[0080] 2. ニッケル水素二次電池の評価

(1) サイクル寿命特性試験

初期活性化処理済みの実施例1～3、比較例1～3の電池に対し、25℃

の環境下にて、1.0 l t で、電池電圧が最大値に達した後、10 m V 低下するまで充電し、その後、30 分間放置した。次いで、30 分間放置した後の電池に対し、同一の環境下にて1.0 l t で電池の電圧が1.0 V になるまで放電した後、30 分間放置した。

[0081] 上記した充放電のサイクルを1サイクルとして充放電を繰り返し、各サイクルにおける放電容量を測定した。ここで、1サイクル目の充放電での放電容量を初期容量とし、以下の(IV)式から各サイクルにおける容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{各サイクルにおける放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 \dots (IV)$$

[0082] そして、各電池につき容量維持率が60%に到達するまでのサイクル数を数えた。その回数をサイクル寿命とした。また、負極添加剤が添加されていない比較例1の電池を基準品とし、この基準品のサイクル数を100とした場合の各電池のサイクル数の比を求めた。この比をサイクル寿命特性比として表1に示した。なお、このサイクル寿命特性比の値が大きいほどサイクル寿命特性に優れていることを示している。

[0083] (2) 低温放電特性試験

初期活性化処理済みの実施例1～3、比較例1～3の電池に対し、25℃の環境下にて、1.0 l t で、電池電圧が最大値に達した後、10 m V 低下するまで充電し、その後、-10℃の環境下にて、3時間放置した。

[0084] ついで、3時間放置した後の電池に対し、-10℃の環境下にて、1.0 l t で、電池電圧が1.0 V になるまで放電し、このときの放電容量を求めた。

[0085] ここで、比較例1の放電容量の値を100として、各電池の放電容量の値との比を求め、その結果を低温放電特性比として、表1に示した。

[0086] なお、この低温放電特性比の値が大きいほど低温放電特性に優れていることを示している。

[0087]

[表1]

	負極添加剤	負極添加剤の添加量 [質量部／水素吸蔵合金100質量部]	サイクル寿命特性比	低温放電特性比
実施例 1	フッ化イソテラビルウム	0. 1 0	1 2 0	1 1 0
実施例 2	フッ化イソテラビルウム	0. 5 0	1 2 0	1 1 0
実施例 3	フッ化イソテラビルウム	1. 0 0	1 2 9	1 0 5
比較例 1	なし	なし	1 0 0	1 0 0
比較例 2	フッ化ランタン	0. 5 0	1 1 3	9 9
比較例 3	フッ化セリウム	0. 5 0	1 1 1	9 7

[0088] (3) 考察

(i) 負極添加剤としてフッ化イッテルビウムを用いた実施例 1～3 の電池では、負極添加剤としてフッ化ランタンを添加した比較例 2 の電池及び負極添加剤としてフッ化セリウムを添加した比較例 3 の電池に比べ、低温放電特性が向上していることがわかる。希土類元素のフッ化物は、水素吸蔵合金の表面を保護して腐食を抑制すると考えられるが、負極添加剤としてフッ化イッテルビウムを用いた場合、フッ化ランタンやフッ化セリウムに比べて水素吸蔵合金の表面の活性度が高められるため、フッ化イッテルビウムを用いた電池は、優れた低温放電特性を示していると考えられる。

[0089] (ii) 負極添加剤としてフッ化イッテルビウムを用いた実施例 1～3 の電池では、負極添加剤としてフッ化ランタンを添加した比較例 2 の電池及び負極添加剤としてフッ化セリウムを添加した比較例 3 の電池に比べ、サイクル寿命特性が向上していることがわかる。フッ化イッテルビウムには、負極のガス吸収性能を向上させる効果があると考えられ、サイクル寿命特性試験における電池内の電解液の質量減少は、このフッ化イッテルビウムにより抑制されていると考えられる。

[0090] (iii) 以上より、ニッケル水素二次電池の負極に、負極添加剤としてフッ化イッテルビウムを添加すると、電池のサイクル寿命特性の向上及び電池の低温放電特性の向上の両立を図ることができると言える。ここで、フッ化イッテルビウムの添加量は、水素吸蔵合金粉末 100 質量部に対し、0.10 質量部以上、1.00 質量部以下とすることで、サイクル寿命特性及び低温放電特性がともに向上するので、フッ化イッテルビウムの添加量はこの範囲とすることが好ましいと言える。

[0091] なお、本発明は、上記した実施形態及び実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明が適用される電池は、アルカリ二次電池であればよく、ニッケル水素二次電池の他に、例えば、ニッケル亜鉛二次電池等を挙げることができる。また、電池の構造は格別限定されることはなく、円形電池の他、角形電池であってもよい。

符号の説明

[0092]	2	ニッケル水素二次電池
	2 2	電極群
	2 4	正極
	2 6	負極
	2 8	セパレータ

請求の範囲

- [請求項1] 負極芯体と、
前記負極芯体に保持されている負極合剤と、を備え、
前記負極合剤は、水素吸蔵合金の粒子からなる水素吸蔵合金粉末及び負極添加剤の粉末を含んでおり、
前記負極添加剤は、フッ化イッテルビウムである、
アルカリ二次電池用の負極。
- [請求項2] 前記フッ化イッテルビウムからなる前記負極添加剤の粉末は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対し、0.10質量部以上、1.00質量部以下添加されている、請求項1に記載のアルカリ二次電池用の負極。
- [請求項3] 前記水素吸蔵合金は、一般式： $L n_{1-x} M g_x N i_{y-a-b} A l_a M_b$
(ただし、 $L n$ は、 $L a$ 、 $C e$ 、 $P r$ 、 $N d$ 、 $P m$ 、 $S m$ 、 $E u$ 、 $G d$ 、 $T b$ 、 $D y$ 、 $H o$ 、 $E r$ 、 $T m$ 、 $Y b$ 、 $L u$ 、 $S c$ 、 Y 、 $T i$ 及び $Z r$ から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 M は、 V 、 $N b$ 、 $T a$ 、 $C r$ 、 $M o$ 、 $M n$ 、 $F e$ 、 $C o$ 、 $G a$ 、 $Z n$ 、 $S n$ 、 $I n$ 、 $C u$ 、 $S i$ 、 P 及び B から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、添字 a 、 b 、 x 、 y は、それぞれ、 $0.05 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ で示される関係を満たしている。)で表される組成を有している、請求項1又は2に記載のアルカリ二次電池用の負極。
- [請求項4] 容器と、前記容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群とを備え、
前記電極群は、セパレータを介して重ね合わされた正極及び負極からなり、
前記負極は、請求項1～3の何れかに記載されたアルカリ二次電池用の負極である、アルカリ二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, H01M4/24, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-7588 A (Yuasa Corp.), 10 January 1997 (10.01.1997), claims 1, 3; paragraphs [0025] to [0026] (Family: none)	1-2, 4 3
Y	JP 2006-100115 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraphs [0019] to [0020], [0022], [0025], [0032] (Family: none)	3
A	JP 2000-164221 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 June 2000 (16.06.2000), claims 1, 5 & US 6284409 B1 claims 1, 5	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March 2017 (30.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/24, H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-7588 A（株式会社ユアサコーポレーション）1997.01.10, 請求項1、3、段落0025-0026（ファミリーなし）	1-2, 4 3
Y	JP 2006-100115 A（三洋電機株式会社）2006.04.13, 段落0019-0020、0022、0025、0032（ファミリーなし）	3
A	JP 2000-164221 A（三洋電機株式会社）2000.06.16, 請求項1、5 & US 6284409 B1、請求項1、5	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

4 X

9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3477