

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/117989 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/32 (2006.01) H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054703
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)
- (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 2011-042792 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 育幸 (HARADA Yasuyuki) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP). 坂谷 敏宏 (SAKATANI Toshihiro) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP). 工藤康洋 (KUDOU Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP). 藤田 顕史 (FUJITA Kenji) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP). 長江 輝人 (NAGAE Teruhito) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大橋 雅昭(OHASHI Masaaki); 〒5708677 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 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALKALINE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ蓄電池

(57) Abstract: The invention provides an alkaline storage battery having excellent assist output properties and high-temperature charging efficiency properties. The alkali storage battery uses a nickel positive electrode for an alkali storage battery wherein an active substance, the primary component of which is nickel hydroxide, is filled in a conductive substrate. The positive electrode active substance contains zinc. A coating layer containing yttrium is formed at the surface of the active substance, or a region of a high yttrium concentration is formed near the surface in the active substance. The amount of zinc contained in the active substance is 0.001 or greater but less than 0.04 by mass ratio per nickel contained in the active substance. When charged to SOC120% at 55°C and a current of 0.5 It, the difference between the SOC50% voltage and charging peak voltage is 40 mV or greater. Preferably, the amount of yttrium contained in the coating layer or the region of a high yttrium concentration is 7 g/m² or greater per unit surface area of the positive electrode.

(57) 要約: 本発明は、アシスト出力特性とともに、高温充電効率特性に優れるアルカリ蓄電池を提供する。水酸化ニッケルを主成分とする活物質を導電性基板に充填したアルカリ蓄電池用ニッケル正極を用いたアルカリ蓄電池であって、前記正極は、活物質中に亜鉛を含み、かつ前記活物質の表面にイットリウムを含む被覆層又は前記活物質中の表面近傍にイットリウムの濃度が高い領域が形成されており、前記活物質中に含まれる亜鉛の量は、活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で 0.001 以上 0.04 未満であり、55°C、0.5 It の電流で、SOC120%まで充電した時のSOC50%電圧と充電ピーク電圧の差が40 mV以上である。より好ましくは、前記被覆層又は領域に含まれるイットリウムの量は、前記正極の単位面積あたり 7 g/m²以上である。

WO 2012/117989 A1

明 細 書

発明の名称： アルカリ蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、ハイブリッド自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）などの車両用途（高出力用途）の電源として適したアルカリ蓄電池用ニッケル正極を用いたアルカリ蓄電池に関する。

背景技術

[0002] 一般に、アルカリ蓄電池は、活物質である水酸化ニッケルを導電性基板に充填したニッケル正極を使用している。

ニッケル正極は、大きく分けて、導電性基板である発泡ニッケル等に活物質である粒子状の水酸化ニッケルを充填した非焼結式ニッケル正極と、導電性基板である多孔性の焼結基板の孔内に、硝酸ニッケル等のニッケル塩を含浸させた後、これをアルカリ水溶液で処理して、ニッケル塩を水酸化ニッケルに置換して活物質とする焼結式ニッケル正極の2種類が存在する。

これら正極を含むアルカリ蓄電池は、過充電時に生じる正極の膨化を抑制するために、正極活物質中に亜鉛を固溶添加したり（例えば、特許文献1）、高温充電効率特性を向上させるために、正極活物質の表面にイットリウムなどの希土類成分を添加したり（例えば、特許文献2～3）するのが一般的である。

ところで、上記ニッケル正極を含むアルカリ蓄電池は、HEV等の電源として広く使用されている。また、近年のHEVの高性能化に伴い、HEVの電源であるアルカリ蓄電池についても高出力化が求められている。

これまで、アルカリ蓄電池の高出力化を達成する方法が種々提案されているが、その一つとして、正極活物質中で電気抵抗成分となる亜鉛の添加量を削減する方法がある（例えば特許文献4）。

一般に、HEV用の電源として使用されるアルカリ蓄電池は、充電深度（SOC：State of Charge）が、例えば20～80%の間でのみ使用されるので、過

充電されることが無い。

このため、HEV用の電源として使用されるアルカリ蓄電池は、過充電時に生じる正極の膨化を考慮する必要がなく、正極活物質中の亜鉛量を削減しても正極の膨化がほとんど生じない。このため、上述の亜鉛の添加量を削減する方法は、正極の膨化をほとんど生じさせることなく、アルカリ蓄電池の出力特性（アシスト出力特性）を向上させることができるというメリットがある。

また、アルカリ蓄電池の高出力化を達成する別の方法として、アルカリ蓄電池の活物質抵抗が増大する低充電領域における出力特性改善を目的に、正極基板に塩溶液を含浸する毎にアルカリ含有下で熱処理を実施するなどして、正極活物質の結晶性を改良する方法が報告（例えば特願2010-172533など）されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平4-212269号公報
- 特許文献2：特開2000-277105号公報
- 特許文献3：特開2001-283902号公報
- 特許文献4：特開2009-231259号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、上記のように正極活物質中の亜鉛量を削減したり、正極活物質の結晶性を改良したアルカリ蓄電池において、高温充電効率特性を向上させるために正極活物質の表面にイットリウムなどの希土類成分を添加した場合、イットリウムなどの添加にもかかわらず、高温充電効率特性が低下するという課題が生じることが分かった。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記課題を解決するために、本発明のアルカリ蓄電池用正極は、水酸化ニッケルを主成分とする活物質を導電性基板に充填したアルカリ蓄電池用ニッケル

ル正極であって、前記正極は、活物質中に亜鉛を含み、かつ前記活物質の表面にイットリウムを含む被覆層又は前記活物質中の表面近傍にイットリウムの濃度が高い領域が形成されており、前記活物質中に含まれる亜鉛の量は、活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で0.001以上0.04未満であり、55℃、0.51t充電時（SOC120%まで）の50%電圧と充電ピーク電圧の差（充電電圧ギャップ）が40mV以上となるようにしNiの充電電位($\text{Ni}^{2+} \Rightarrow \text{Ni}^{3+}$)と酸素発生電位の差を十分確保していることを特徴としている。

好ましくは、前記被覆層又は領域に含まれるイットリウムの量は、前記正極の極板面積あたり7g/m²以上であることを特徴としている。

前記被覆層及び領域の厚さが充填された活物質層（被覆層も含む）厚みに対し3～5%、好ましくは5%程度である。

好ましくは、前記アルカリ蓄電池用ニッケル正極に含まれる前記導電性基板は、ニッケル焼結基板である。

発明の効果

[0006] 上記構成のアルカリ蓄電池用ニッケル正極であると、亜鉛添加量を活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で0.04未満まで低減できるので、上記正極を使用したアルカリ蓄電池は、アシスト出力特性が向上する。

また、活物質中に含まれる亜鉛が活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で0.04未満であっても、55℃、0.51t充電時（SOC120%まで）の50%電圧と充電ピーク電圧の差が40mV以上となるようにすることで、Niの充電電位($\text{Ni}^{2+} \Rightarrow \text{Ni}^{3+}$)と酸素発生電位の差を十分確保していることを特徴としている。これ以上の電圧ギャップを確保している場合は、酸素発生反応に対して、優先的にNiの充電反応が起こるが、これ以下になると酸素発生が急激に起こりやすくなる。40mVは屈曲点となっている。前記手法としては、電解液にLiやWを添加することや正極活物質の改良を行うことができる。ただし、電解液の改良では、多量に添加すると水酸化物イオン移動の抵抗成分となる。前記に対し、活物質を被覆する被覆層に含まれるイ

ットリウムの添加量を正極の単位面積あたり 7 g/m²以上とした場合においては、高温充電効率特性の低下が抑制され、出力低下も抑えられる。

前記被覆層及び領域の厚さが充填された活物質層（被覆層も含む）厚みに対し3～15%、好ましくは5%程度であると、高温充電効率特性の低下が効果的に抑制される。

さらに好ましくは、前記アルカリ蓄電池用ニッケル正極に含まれる前記導電性基板がニッケル焼結基板であると、正極活物質層の最表面近傍にイットリウムを多く配置しやすいので、高温充電効率特性の低下が効果的に抑制される。

以上のようにして、上記正極を使用したアルカリ蓄電池は、アシスト出力特性が向上すると共に高温充電効率特性の低下が抑制されることになる。

発明を実施するための形態

[0007] 1. ニッケル焼結基板の作製

厚み60 μmの鋼板に一定パターンの打ち抜きを施し、片面5 μmのニッケルメッキ層を施し、ニッケルメッキ鋼板を作製した。

次いで、ニッケル粉末（嵩密度0.57 g/cm³、フィッシャーサイズ2.5 μm）40質量部と造孔剤としてメチルメタクリレート-アクリロニトリル共重合体を主成分とする完全発泡有機中空体（平均粒径60 μm）0.1質量部と3質量%メチルセルロース水溶液60質量部を混練してスラリーを調製し、このスラリーを前記ニッケルメッキ鋼板の両面に塗布した。

そして、前記スラリーを塗布した前記ニッケルメッキ鋼板を800℃で約30秒加熱して前記スラリーを乾燥した後、還元雰囲気下（約1000℃）にて焼結後基板厚みが370 μmとなるように焼結させ、ニッケル焼結基板αを作製した。

次いで硝酸コバルトと硝酸ニッケルをモル比1：1の割合で純水に溶解し、比重を1.30に調製した温度25℃の硝酸塩溶液にニッケル焼結基板αを浸漬して、ニッケル焼結基板αの細孔内に硝酸コバルトと硝酸ニッケルを含ま浸した。

この後、硝酸コバルトと硝酸ニッケルを含浸したニッケル焼結基板 α を50℃で30分間乾燥させた後、濃度が8.0mol/lで温度が80℃の水酸化ナトリウム水溶液中に30分間浸漬してアルカリ処理を行い、ニッケル焼結基板 α の細孔内に含浸させた硝酸コバルトと硝酸ニッケルを水酸化物に置換した。

ついで、アルカリ処理したニッケル焼結基板 α を雰囲気温度が100～130℃になるように調整して、60分間熱処理を行い、ニッケルとコバルトの高次酸化物層で被覆されたニッケル焼結基板 β を作製した。

[0008] 2. 焼結式ニッケル正極

(1) 正極活物質の充填

正極活物質の充填は、以下のようにして行った。まず、ニッケル焼結基板 β を用いて、以下の(a)～(e)の処理工程を6回繰り返してニッケル焼結基板 β の細孔内に所定量の正極活物質を充填した。ついで、正極活物質を充填したニッケル焼結基板 β を80℃で60分間乾燥した。このとき、(a)工程での含浸液中の硝酸亜鉛量と、(b)工程での水酸化ナトリウム水溶液中の亜鉛量を調整し、正極活物質中の亜鉛添加量が表1に示す値となるようにした。

(a) ニッケル含浸工程

硝酸ニッケルを主成分とし、硝酸コバルトと硝酸亜鉛を所定の割合となるよう調整した80℃のニッケル含浸液(比重1.75)に浸漬して、ニッケル焼結基板 β の細孔内に硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸亜鉛を含浸させる。

(b) アルカリ処理(活物質化処理)工程

硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸亜鉛を含浸したニッケル焼結基板 β を所定量の硝酸亜鉛を含むアルカリ濃度8.0mol/lで温度が80℃の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、ニッケル焼結基板 β の細孔内に含浸した硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸亜鉛を水酸化物(活物質)に置換する活物質化処理を施す。

(c) アルカリ量調整工程

活物質化処理したニッケル焼結基板 β を水槽に浸漬（約20秒）し、当該活物質を含むニッケル焼結基板 β 中のアルカリ成分が消失しないように水洗する。

(d) 加熱処理工程

アルカリ量を調整したニッケル焼結基板 β を100～130℃の雰囲気温度で60分間加熱処理する。

(e) 水洗工程

加熱処理したニッケル焼結基板 β を水槽に60分間浸漬することにより、当該焼結基板 β に残留するアルカリ成分を消失させる。

(2) イットリウムの充填

イットリウムの充填は、以下のようにして行った。まず、上述のようにして正極活物質を充填したニッケル焼結基板 β を用いて、以下の(f)～(j)の処理工程を行って、活物質の表面にイットリウム化合物と水酸化ニッケルを含む複合化合物層を形成した。

このとき、(f)工程のイットリウム含浸液温度と含浸時間及び(f)～(j)の処理工程回数により、複合化合物層に含まれるイットリウムの正極の単位面積あたりの添加量が表1に示す値となるよう調整した。

尚、上述の例においては、イットリウムを含む層の厚さは、充填された活物質層（イットリウムを含む層も含む）厚みに対し5%程度となるよう調整したが、3～15%程度でも本発明の効果を得ることができる。また、上述の例においては、活物質の表面に形成した複合化合物層（被覆層）中にイットリウムを添加したが、活物質内の表面付近にイットリウムを固溶させ、活物質の内の表面付近にイットリウムを多く含む領域を形成しても良い。

(f) イットリウム含浸工程

硝酸ニッケルと硝酸イットリウムをモル比で1：1割合となるように調製した25～45℃のイットリウム含浸液（比重1.23）に上述のようにして正極活物質を充填したニッケル焼結基板 β を浸漬して、同正極の細孔内に

硝酸ニッケルと硝酸イットリウムを含浸させる。

(g) アルカリ処理（活物質化処理）工程

硝酸ニッケルと硝酸イットリウムを含浸したニッケル焼結基板 β を濃度が8.0 mol/lで温度が80℃の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、同正極の細孔内に充填した硝酸ニッケルと硝酸イットリウムを水酸化物に置換する活物質化処理を施す。

(h) アルカリ量調整工程

活物質化処理を施したニッケル焼結基板 β を水槽に浸漬（約20秒）して、同正極中に含まれるアルカリ成分が消失しないように水洗する。

(i) 加熱処理工程

アルカリ量を調整したニッケル焼結基板 β を100～130℃の雰囲気温度で60分間加熱処理する。

(j) 水洗工程

加熱処理したニッケル焼結基板 β を水槽に60分間浸漬することにより、同ニッケル焼結基板 β に含まれるアルカリ残留分を消失させた後、80℃で60分間乾燥する。

[0009] 3. 正極分析

上述のようにして作製した焼結式ニッケル正極について以下の方法で組成分析を行った。

(A) 亜鉛添加量分析（抽出法）

まず、38.5 gの酢酸アンモニウムを175 mlアンモニア水に添加した後、純水を用いて500 mlに希釈して抽出液を作製した。

ついで60℃に加温した抽出液に焼結式ニッケル正極を2時間浸漬した後、常温で1時間静置し抽出液中に正極活物質の成分を溶出させた。

ついで抽出液をろ過して残渣を取り除いた後、ろ液を塩酸で中和して所定倍率に希釈した。

ついで希釈液中のニッケル及び亜鉛を原子吸光光度法にて定量分析し、活物質中に含まれるニッケルに対する亜鉛の質量比を求めた。結果を表1に示

す。

(B) イットリウム添加量分析（溶解法）

まず、焼結式ニッケル正極を塩酸で全溶解させた。ついで、同正極を溶解した液を所定倍率に希釈し、ICP（Inductively coupled plasma）発光分析にて溶解した液に含まれるイットリウム量を定量した。ついで定量分析の結果をもとに、焼結式ニッケル正極の単位面積（極板幅×極板長さ×2）当たりのイットリウム添加量を算出した。結果を表1に示す。

(C) XRD

上記のようにして得られた、焼結式ニッケル正極について、XRD分析（条件：Cu-K α 線源、管球銅（Cu）、管電圧30kV、管電流12mA、スキャンスピード3deg/min）を行った。特に記載はしないが、いずれの焼結式ニッケル正極についても、X線回折により求められる水酸化ニッケル(β -Ni(OH)₂)の(001)面の(100)面に対する積分強度比が1.8以上であった。

[0010] 4. 電池試験

上述のようにして作製した焼結式ニッケル正極を所定寸法に切断した後、同正極と水素吸蔵合金負極とセパレータを介して巻回して電池缶に挿入した。ついで、同容器に8.0mol/lの水酸化カリウムを主成分とする電解液を15g注入した。実施例6については、電解液1gあたり、タングステン15mgになるようタングステン酸ナトリウムを添加した。ついで、封口して公称容量6Ahの円筒密閉型のニッケル-水素蓄電池を作製した。

以上のようにして作製した各セルに対して、以下の条件にて活性化、充電電圧ギャップ測定、アシスト出力特性、高温充電効率特性を評価した。

(A) 活性化

電池の活性化は、以下の条件で行った。

- a) 充電深度（SOC）が130%程度となるまで充電する。
- b) 70℃で24時間放置して熟成する。
- c) 電池電圧が1.0Vになるまで45℃の雰囲気中で放電する。

d) 25℃で1時間以上放置する

このa)～d)を2回繰返した。

(B) 充電電圧ギャップ測定

電池の充電電圧ギャップ測定は、以下の条件で行った。

a) 25℃環境下で1時間休止する。

b) 25℃環境下で1.0 Aの充電レートで、正極極板容量の110%の電気量を充電する。

c) 25℃環境下で1時間休止する。

d) 25℃環境下で、電池電圧が0.9 Vになるまで放電する。

e) 55℃環境下で3時間休止する。

f) 55℃環境温度の下、0.5 Aの充電レートで、正極極板容量の120%の電気量を充電する。

g) 30分間休止する。

h) 1.0 Aの放電レートで、電池電圧が0.9 Vになるまで放電する。
このとき、d)の放電容量を求め、f)充電時の50%容量時点での電圧と充電のピーク電圧との差を充電電圧ギャップとした。

(C) アシスト出力特性

電池のアシスト出力特性の試験は、25℃の環境温度の下、以下の条件で行った。

尚、試験結果を表1に示す。

a) 1.0 Aの充電レートで、正極極板容量の50%の電気量を充電する。

b) 1時間休止する。

c) 所定の充電レートで20 s間充電を行う。

d) 30分間休止する。

e) 所定の放電レートで10 s間放電を行う。

f) 30分間休止する。

上記a)～f)を繰返す。

このとき、上記c)～f)を1サイクル行うごとに、充電レートを3.3 I t → 6.7 I t → 10.0 I t → 13.3 I t → 16.7 I t の順で増加させ、所定の放電レートを6.7 I t → 13.3 I t → 20.0 I t → 26.7 I t → 33.3 I t の順で増加させた。

このとき、各放電レートの放電において、放電の開始から10秒経過した時点の電池電圧(V)を測定した。ついで、電池電圧と放電電流値の相関を示すV-Iプロット近似曲線を求め、V-Iプロット近似曲線上において、電池電圧が0.9 V時の電流値を求め、アシスト出力特性とした。

(D) 高温充電効率特性

電池の高温充電特性の試験は、55℃の環境温度の下、以下の条件で行った。

尚、試験結果を表1に示す。

- a) 0.5 I t の充電レートで、正極極板容量の80%の電気量を充電する。
- b) 1時間休止する。
- c) 1.0 I t の放電レートで、電池電圧が0.9 Vになるまで放電する。
- d) 充電電気量に対する放電容量の比を求め、高温充電効率特性とする。

[0011]

[表1]

	亜鉛添加量	充電電圧 ギャップ (mV)	イットリウム 添加量 (g/m ²)	電解液W添加	アシスト出力 特性	高温充電 効率特性	出力×効率特性
実施例1	0.028	41	8.9	なし	100	100	100
実施例2	0.020	45	7.8	なし	101	100	101
実施例3	0.020	43	7.0	なし	101	100	101
実施例4	0.005	40	8.8	なし	102	100	102
実施例5	0.003	40	7.9	なし	103	99	102
実施例6	0.005	41	4.0	あり	100	100	100
比較例1	0.005	34	4.0	なし	102	97	99
比較例2	0.031	39	4.5	なし	100	98	98
比較例3	0.043	46	4.3	なし	99	100	99
比較例4	0.060	42	4.3	なし	98	100	98
比較例5	0.137	54	3.9	なし	92	100	92
比較例6	0.137	59	4.5	なし	92	101	93
比較例7	0.137	62	5.9	なし	92	101	93

[0012] 5. 評価結果

亜鉛添加量が0.005～0.031である比較例1～2のアルカリ蓄電池は、亜鉛添加量が0.043～0.137である比較例3～7に対し、アシスト出力特性が向上している。しかし、比較例1～2のアルカリ蓄電池は

、イットリウム添加されているにもかかわらず、比較例 3～6 のアルカリ蓄電池にくらべて大きく高温充電効率特性が低下している。

これに対し、亜鉛添加量が 0.003～0.028 である実施例 1～6 は、高温充電効率特性の大きな低下が見られない。つまり実施例 1～6 は出力特性と充電効率特性が両立できている。

ここで、比較例 1～2 の充電電圧ギャップが 40 mV 未満であるのに対し、実施例 1～6 の充電電圧ギャップが 40 mV 以上であることから考えると、充電電圧ギャップを所定値以上確保することにより、亜鉛添加量の削減による充電効率特性の低下が抑制されたといえる。

また、比較例 1 に対し、同一 Zn 量である実施例 4、6 を比較した場合において、電解液にタングステンを添加した実施例 6 は出力特性が低下しているのに対し、イットリウムの量を増大（正極の単位面積あたり 7 g/m²以上）させた実施例 4 では出力特性低下が抑えられている。これは、電解液の抵抗増大がないためであると考えられる。

つまり 55℃において、0.51 t の電流値で SOC 120%まで充電した時の 50%電圧と充電ピーク電圧の差が 40 mV 以上となるようにし、その手法としては、被覆層又は領域に含まれるイットリウムの量を 7 g/m²以上とすることが望ましい。

亜鉛添加量が 0.04 以下に低減されると、高温充電効率特性が低下することを確認している。また、亜鉛添加量が 0.04 以下に低減された場合においても充電ピーク電圧の差を 40 mV 以上とすることとで、高温充電効率特性の低下が抑制され、特に、その手段としてイットリウムの量が正極の単位面積あたり 7 g/m²以上に高められると、出力特性を低下させることなく、高温充電効率特性の低下が抑制されることを確認している。ただし、亜鉛添加量が 0.001 未満まで低減されると、高温充電効率特性の低下が抑制されないことも確認している。

以上のことからすると、亜鉛添加量は、活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で 0.001 以上 0.04 未満の領域において、電圧ギャップを

40 mVとする必要がある。特に、その手段として、被覆層に含まれるイットリウム量を、前記正極の単位面積あたり7 g/m²以上とすることが好ましいといえる。

尚、表1には示していないが、本発明のアシスト出力特性は、X線回折により求められる水酸化ニッケル(β -Ni(OH)₂)の(001)面の(100)面に対する積分強度比が1.8以上であることによって高められている。このような結晶構造をとることでプロトン移動が容易になり反応抵抗が低減すると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸化ニッケルを主成分とする活物質を導電性基板に充填したニッケル正極を有するアルカリ蓄電池用ニッケル正極を用いたアルカリ蓄電池であって、
- 前記正極は、活物質中に亜鉛を含み、かつ前記活物質の表面にイットリウムを含む被覆層又は前記活物質中の表面近傍にイットリウムの濃度が高い領域が形成されており、
- 前記活物質中に含まれる亜鉛の量は、活物質中に含まれるニッケルに対する質量比で0.001以上0.04未満であるとともに、
- 55℃、0.51tの電流で、SOC120%まで充電した時のSOC50%電圧と充電ピーク電圧の差が40mV以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池。
- [請求項2] 請求項1記載の正極は、活物質中の表面近傍にイットリウムの濃度が高い領域が形成されており、前記被覆層又は領域に含まれるイットリウムの量は、前記正極の単位面積あたり7g/m²以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池。
- [請求項3] 前記導電性基板は、ニッケル焼結基板であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ蓄電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/32(2006.01) i, H01M4/52(2010.01) i, H01M4/80(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)

H01M4/32, H01M4/52, H01M4/80

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 06-103973 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 April 1994 (15.04.1994), entire text; fig. 1 to 3 & US 5466543 A & EP 587973 A1 & EP 723305 A1 & DE 69324610 C & DE 69309822 D & DE 69309822 T & DE 69324610 T	1-3
A	JP 2006-059807 A (M & G Eco-Battery Institute Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), entire text; fig. 1 to 8 & US 2006/0029864 A1 & EP 1619732 A1 & KR 10-2006-0046720 A & CN 1725546 A & CN 1767249 A & KR 10-2010-0089804 A	1-3

☒ 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
22 May, 2012 (22.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-133302 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 May 2000 (12.05.2000), entire text & DE 69936080 D & DE 69936080 T	1-3
A	JP 11-007950 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 January 1999 (12.01.1999), entire text; fig. 1 to 3 & US 6077625 A & EP 886331 A1 & DE 69801870 D & DE 69801870 T	1-3
A	JP 2000-277100 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 October 2000 (06.10.2000), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3
A	JP 08-162111 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 June 1996 (21.06.1996), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 09-180717 A (Yuasa Corp.), 11 July 1997 (11.07.1997), entire text; fig. 1 to 3 & US 6136473 A & EP 794584 A1 & WO 1997/012408 A1 & CN 1168196 A & CN 1536690 A & CN 1536692 A & CN 1536691 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/32(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/80(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/32, H01M4/52, H01M4/80

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 06-103973 A（松下電器産業株式会社）1994.04.15, 全文, 図1-3 & US 5466543 A & EP 587973 A1 & EP 723305 A1 & DE 69324610 C & DE 69309822 D & DE 69309822 T & DE 69324610 T	1 - 3
A	JP 2006-059807 A（株式会社エムアンドジーエコバッテリー研究所） 2006.03.02, 全文, 図1-8 & US 2006/0029864 A1 & EP 1619732 A1 & KR 10-2006-0046720 A & CN 1725546 A & CN 1767249 A & KR 10-2010-0089804 A	1 - 3

☒ 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

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

市川 篤

4 X

9 5 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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
A	JP 2000-133302 A (三洋電機株式会社) 2000.05.12, 全文 & DE 69936080 D & DE 69936080 T	1 - 3
A	JP 11-007950 A (三洋電機株式会社) 1999.01.12, 全文, 図 1 - 3 & US 6077625 A & EP 886331 A1 & DE 69801870 D & DE 69801870 T	1 - 3
A	JP 2000-277100 A (三洋電機株式会社) 2000.10.06, 全文, 図 1 - 4 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 08-162111 A (住友金属鉱山株式会社) 1996.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 09-180717 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1997.07.11, 全文, 図 1 - 3 & US 6136473 A & EP 794584 A1 & WO 1997/012408 A1 & CN 1168196 A & CN 1536690 A & CN 1536692 A & CN 1536691 A	1 - 3