(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103477471 A
(43)申请公布日 2013.12.25

(21)申请号 201280012695.4

(22)申请日 2012.04.11

(30)优先权数据
2011-091962 2011.04.18 JP
2011-175267 2011.08.10 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.09.10

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2012/059931 2012.04.11

(87)PCT申请的公布数据
WO2012/144391 JA 2012.10.26

(71)申请人 朴力美电动车辆活力株式会社
地址 日本静冈县湖西市冈崎 20 番地

(72)发明人 工藤聪 前原贤一 武田幸大
大川和宏 竹原晓 坂本弘之

(74)专利代理机构 上海和跃知识产权代理事务所（普通合伙） 31239
代理人 胡艳

(51)Int.Cl.
H01M 4/32(2006.01)
H01M 4/52(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/30(2006.01)

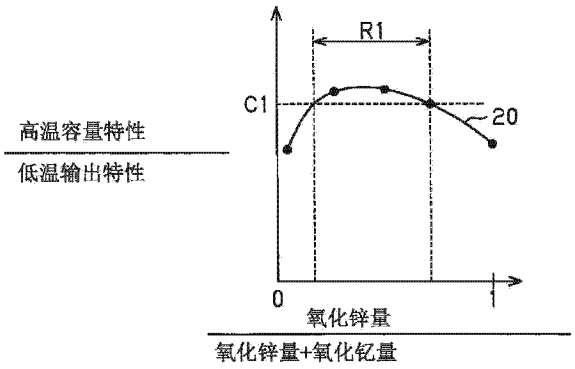
权利要求书3页 说明书13页 附图4页
按照条约第19条修改的权利要求书3页
按照条约第19条修改的声明或说明1页

(54)发明名称

碱性蓄电池用正极、碱性蓄电池用正极的制造方法、碱性蓄电池、碱性蓄电池的制造方法、碱性蓄电池用正极活性物质、碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法

(57)摘要

碱性蓄电池用正极具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种。所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。



CN 103477471 A

1. 一种碱性蓄电池用正极，其特征在于，具备：

被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子；

锌化合物；以及

钇化合物和镱化合物中的至少一种，

所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

2. 根据权利要求 1 所述的碱性蓄电池用正极，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

3. 根据权利要求 1 或者 2 所述的碱性蓄电池用正极，

所述钴化合物被膜层由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成。

4. 根据权利要求 1 乃至 3 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极，

所述碱性蓄电池的容量特性是摄氏 60 度下的碱性蓄电池的放电容量，

所述碱性蓄电池的输出特性是摄氏 -30 度下的碱性蓄电池的直流的内部电阻。

5. 根据权利要求 1 乃至 4 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极，

所述锌化合物中的锌的重量相对于所述锌化合物中的锌和所述钇化合物中的钇的合计重量的比例为 0.35 以上且 0.85 以下。

6. 根据权利要求 1 乃至 5 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极，具备：

多孔体基板；以及

干燥混合物，被填充到所述多孔体基板的细孔中，所述干燥混合物含有所述氢氧化镍粒子、所述锌化合物、以及所述钇化合物和镱化合物中的至少一种。

7. 一种碱性蓄电池用正极的制造方法，其特征在于，包括：

用钴化合物被膜层覆盖氢氧化镍粒子的工序；以及

使所述正极含有所述氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种的工序，

所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

8. 根据权利要求 7 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

9. 根据权利要求 7 或者 8 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述碱性蓄电池的容量特性是摄氏 60 度下的碱性蓄电池的放电容量，

所述碱性蓄电池的输出特性是摄氏 -30 度下的碱性蓄电池的直流的内部电阻。

10. 根据权利要求 6 乃至 8 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述锌化合物中的所述锌相对于所述锌化合物中的锌和所述钇化合物中的钇的合计重量的比例为 0.35 以上且 0.85 以下。

11. 一种碱性蓄电池，其特征在于，

具备正极，该正极具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种，

所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

12. 一种碱性蓄电池的制造方法，其特征在于，

具备制造正极的工序，该制造正极的工序包括：

在氢氧化镍粒子的表面覆盖钴化合物被膜层的工序；以及

使所述正极含有所述氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种的工序，

所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

13. 一种碱性蓄电池用正极活性物质，具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子，其特征在于，

被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相对于被所述钴化合物被膜层覆盖之前的氢氧化镍粒子的比表面积的增加量为 $3m^2/g$ 以上。

14. 根据权利要求 13 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述比表面积的增加量为 $12m^2/g$ 以下。

15. 根据权利要求 13 或者 14 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

将所述氢氧化镍粒子的平均粒径设为 A μm，将所述钴化合物被膜层中含有的钴的质量与所述氢氧化镍粒子的质量之比设为 B% 时，B/A 为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下。

16. 根据权利要求 15 所述的碱性蓄电池用正极活性物质

所述 B/A 为 0.48%/μm 以上。

17. 根据权利要求 13 乃至 16 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

18. 根据权利要求 13 乃至 17 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极活性物质

所述钴化合物被膜层由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成。

19. 一种碱性蓄电池用正极，其特征在于，具备权利要求 13 乃至 18 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极活性物质。

20. 一种碱性蓄电池，其特征在于，具备含有权利要求 13 乃至 18 的任意一项所述的碱性蓄电池用正极活性物质的碱性蓄电池用正极。

21. 一种碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，

包括用钴化合物被膜层将氢氧化镍粒子覆盖的工序，

在所述覆盖工序中，将被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相比于被所述钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积增加 $3m^2/g$ 以上。

22. 根据权利要求 21 所述的碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法，

在所述覆盖工序中，这样形成钴化合物被膜层，将所述氢氧化镍粒子的平均粒径设为 A μm，将所述钴化合物被膜层中含有的钴的质量与所述氢氧化镍粒子的质量之比设为 B% 时，B/A 为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下。

23. 一种碱性蓄电池用正极，其特征在于，具备：

多孔体基板；以及

干燥混合物，被填充到所述多孔体基板的细孔中，所述干燥混合物含有正极活性物质、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种，

所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特

性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合，

所述正极活性物质是由氢氧化镍核和将该氢氧化镍核覆盖的钴化合物被膜层构成的被覆氢氧化镍粒子，所述被膜氢氧化镍粒子具有比所述氢氧化镍核的比表面积大 $3m^2/g$ 以上的比表面积。

24. 一种碱性蓄电池，具备权利要求 23 所述的碱性蓄电池用正极。

碱性蓄电池用正极、碱性蓄电池用正极的制造方法、碱性蓄电池、碱性蓄电池的制造方法、碱性蓄电池用正极活性物质、碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于碱性蓄电池的正极。

背景技术

[0002] 碱性蓄电池(二次电池)之中的镍氢蓄电池(NiMH)具有较高的能量密度和优异的可靠性,所以提议在便携式电子设备、电动汽车、混合动力汽车等的电源中采用。镍氢蓄电池具备以氢氧化镍为主要成分的正极、以储氢合金为主要成分的负极、以及含有氢氧化钾等的碱性电解液。

[0003] 以往已知有将含有作为活性物质的氢氧化镍的膏直接填充到高孔度的发泡镍多孔体基板(发泡镍基板)的细孔内的镍氢蓄电池用正极。在专利文献 1 中记载了具有使用含活性物质膏来制作的正极的镍氢蓄电池的一个例子。

[0004] 在专利文献 1 所述的镍氢蓄电池中,通过将正极和负极隔着隔板层积而构成的电极群被收纳到兼做负极端子的外装罐内。该蓄电池的负极具备形成在成为活性物质保持体的导电性芯体上的活性物质层。该蓄电池的正极具备充填了由在氢氧化镍活性物质中作为添加剂混合了氧化锌和氧化钇而得的正极合剂调制出的膏(正极活性物质浆液)的发泡镍(例如、多孔度 95%、平均孔径 200μm)等金属多孔体。

[0005] 在专利文献 2 所述的碱性蓄电池中,作为正极活性物质,使用被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子。该正极活性物质的比表面积为 8.0m^2/g 以上且 1.8×10m^2/g 以下。该比表面积决定为抑制碱性蓄电池的分极、提高正极活性物质的利用率、并且抑制电解液的减少、使得循环寿命特性良好。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 :日本特开 2003-317796 号公报

[0009] 专利文献 2 :日本特开 2006-48954 号公报

[0010] 正极的特性、即含有活性物质的膏的特性根据在膏中添加的添加剂的种类和量而改变。通常,添加物的种类和量调整为使得正极具有良好的特性。然而,正极的特性根据该正极的使用条件和使用环境而改变。因此,难以与正极的使用条件和使用环境无关地,评价正极是否具有良好的特性。

[0011] 近年来,对于在正极的添加剂中使用较多的作为稀土类元素的钇,从削减成本等目的考虑,正在研究其使用量的抑制及削减。

[0012] 另外,近年来,电动汽车或混合动力汽车的使用环境正逐步扩展到例如在酷暑地区的使用或长时间的连续使用等、更高负荷的环境。在酷暑地区或长时间连续运转这样的上述使用环境下,在专利文献 2 所述的碱性蓄电池中,从正极产生的氧气导致电池内压的上升加快。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于，提供一种解决了上述现有技术的部分或全部课题的碱性蓄电池。

[0014] 为了解决上述课题，本发明的第 1 方式的碱性蓄电池用正极，具备：被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子；锌化合物；以及钇化合物和镱化合物中的至少一种，所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

[0015] 本发明的第 2 方式的碱性蓄电池用正极的制造方法，包括：用钴化合物被膜层覆盖氢氧化镍粒子的工序；以及使所述正极含有所述氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种的工序，所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

[0016] 本发明的第 3 方式的碱性蓄电池，具备正极，该正极具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种，所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

[0017] 本发明的第 4 方式的碱性蓄电池的制造方法，具备制造正极的工序，该制造正极的工序包括：在氢氧化镍粒子的表面覆盖钴化合物被膜层的工序；以及使所述正极含有所述氢氧化镍粒子、锌化合物、以及钇化合物和镱化合物中的至少一种的工序，所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合。

[0018] 优选所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

[0019] 优选所述钴化合物被膜层由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成。

[0020] 优选所述碱性蓄电池的容量特性是摄氏 60 度下的碱性蓄电池的放电容量，所述碱性蓄电池的输出特性是摄氏 -30 度下的碱性蓄电池的直流的内部电阻。

[0021] 优选所述锌化合物中的锌的重量相对于所述锌化合物中的锌和所述钇化合物中的钇的合计重量的比例为 0.35 以上且 0.85 以下。

[0022] 一个例子的碱性蓄电池用正极，具备：多孔体基板；以及干燥混合物，被填充到所述多孔体基板的细孔中，所述干燥混合物含有所述氢氧化镍粒子、所述锌化合物、以及所述钇化合物和镱化合物中的至少一种。

[0023] 本发明的第 5 方式的碱性蓄电池用正极活性物质，具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子，被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相对于被所述钴化合物被膜层覆盖之前的氢氧化镍粒子的比表面积的增加量为 $3m^2/g$ 以上。

[0024] 本发明的第 6 方式的碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法，包括用钴化合物被膜层将氢氧化镍粒子覆盖的工序，在所述覆盖工序中，将被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相比于被所述钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积增加 $3m^2/g$ 以上。

[0025] 本发明的第 7 方式的碱性蓄电池用正极，具备：多孔体基板；以及干燥混合物，被填充到所述多孔体基板的细孔中，所述干燥混合物含有正极活性物质、锌化合物、以及钇化

合物和镱化合物中的至少一种，所述锌化合物与所述钇化合物和镱化合物中的至少一种以基于碱性蓄电池的容量特性与碱性蓄电池的输出特性之比的混合比例混合，所述正极活性物质是由氢氧化镍核和将该氢氧化镍核覆盖的钴化合物被膜层构成的被覆氢氧化镍粒子，所述被膜氢氧化镍粒子具有相对于所述氢氧化镍核的比表面积增加了 $3m^2/g$ 以上的比表面积。

[0026] 在一个例子中，所述比表面积的增加量为 $12m^2/g$ 以下。

[0027] 在一个例子中，将所述氢氧化镍粒子的平均粒径设为 A μm，将所述钴化合物被膜层中含有的钴的质量与所述氢氧化镍粒子的质量之比设为 B% 时，B/A 为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下。

[0028] 在一个例子中，所述 B/A 为 0.48%/μm 以上。

[0029] 根据本发明，能够维持碱性蓄电池的性能的同时，调整在蓄电池的正极中使用的钇等的使用量。

[0030] 根据本发明，能够提供具有低环境依赖性和优异的电池特性的蓄电池。

附图说明

[0031] 图 1 是表示第 1 实施方式的碱性蓄电池的高温容量特性 / 低温输出特性与氧化锌和氧化钇的混合比例之间的关系的曲线图。

[0032] 图 2 是表示氧化锌和氧化钇的混合比例与 60℃容量特性 /-30℃内部电阻特性之间的关系的曲线图。

[0033] 图 3 是表示锌和钇的混合比例与 60℃容量特性 /-30℃内部电阻特性之间的关系的曲线图。

[0034] 图 4 是表示第 2 实施方式的碱性蓄电池中的正极活性物质的比表面积增加量分别与耐久内压以及膏粘度的关系的曲线图。

[0035] 图 5 是第 2 实施方式中的钴涂布量 / 平均粒径与 25℃利用率之间的关系的曲线图。

具体实施方式

[0036] 下面说明涉及本发明的第 1 实施方式的具备碱性蓄电池用正极的碱性蓄电池。

[0037] 碱性蓄电池是例如镍氢蓄电池。作为电动汽车或混合动力汽车的电源使用的密闭型镍氢蓄电池这样构成，例如，将包含储氢合金的负极板 13 片和包含氢氧化镍（$Ni(OH)_2$）的正极板 12 片隔着由耐碱性树脂的无纺布构成的隔板层积而得电极群，将该电极群连接到集电板上，与电解液一起被收纳到树脂制的电槽内。

[0038] 接着说明该镍氢蓄电池的制作。

[0039] [氢氧化镍粒子的制作]

[0040] 在第 1 实施方式中，正极板中含有的氢氧化镍为粒子，优选的氢氧化镍粒子是以固溶状态含有镁的镁固溶氢氧化镍粒子（又称为镁 • 氢氧化镍固溶体粒子）。采用如下方式制作了镁固溶氢氧化镍粒子。

[0041] 准备含有硫酸镍和硫酸镁的混合液、氢氧化钠水溶液、氨水溶液，将这些供给到反应槽内，制作了粒子。该粒子的平均粒径为 10μm。粒子中的镁相对于全部金属元素（镍和

镁）的比例为 3 摩尔 %。氢氧化镍粉末的平均粒径由激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置测定。

[0042] 针对该粒子的 CuKα 线 X 线衍射图案与 JCPDS 无机物质文件的番号 :14-117 中记载的 XRD 图案一致。因此，该粒子具有 β-Ni（OH）$_2$ 型的单层结构，确认到了镁固溶于氢氧化镍。

[0043] [正极活性物质的制作]

[0044] 接着，在以上述方式得到的氢氧化镍粒子（镁固溶氢氧化镍粒子）的表面，作为钴化合物被膜层，形成具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴的被覆层（以下又称为钴化合物层）。由此，制作由被钴化合物的被膜层覆盖的氢氧化镍粒子构成的正极活性物质。具体地讲，首先，在反应槽内，向含有镁固溶氢氧化镍粒子的水性悬浊液供给氢氧化钠水溶液，供给硫酸钴水溶液，向反应槽内供给空气，在镁固溶氢氧化镍粒子的表面形成由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成的被覆层。

[0045] 另外，将氢氧化镍粒子包覆的钴化合物被膜层中含有的钴的质量比例、也就是说钴涂布量，以形成钴化合物被膜层之前的氢氧化镍粒子 100 质量份（在含有固溶体的情况下，为含有固溶体的质量）为基准时，调整为 5.0 质量份。也就是说，钴化合物的覆盖量相对于镁固溶氢氧化镍粒子的质量为 5.0%。另外，钴的平均价数为 2.9。钴化合物被膜层中含有的钴的质量比例（钴涂布量）%/ 平均粒径 μm 为 0.5%/μm（=5.0%/10μm）。另外，由钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子中的钴涂布量通过 ICP 分析来定量。

[0046] 接着，进行 CuKα 线 X 线衍射测定，调查了钴化合物层的结晶结构。其结果，确认到了钴化合物层具有 JCPDS 无机物质文件的番号 :7-169 中记载的六方 - 菱面晶的层状结构以及由高结晶性的羟基氧化钴构成。

[0047] [镍正极的制作]

[0048] 接着，制作了构成正极板的镍正极。具体地讲，首先，在以上述方式得到的正极活性物质的粉末 100 重量份中分别混合预定量的氧化钇（Y_2O_3）粉末和氧化锌（ZnO）粉末，再加入预定量的金属钴和水，进行混炼，从而调制出膏。

[0049] 在第 1 实施方式中，氧化钇（Y_2O_3）粉末的预定量为 2 重量份，氧化锌（ZnO）粉末的预定量为 1 重量份。这些预定量，具体地说，氧化钇的量（重量）和氧化锌的量（重量）根据作为评价碱性蓄电池用正极的特性的指标使用的、图 1 的曲线图来决定。图 1 的横轴与氧化钇的量（重量）和氧化锌的量（重量）的混合比例对应，例如表示（氧化锌的量）/（氧化锌的量 + 氧化钇的量）。特性曲线 20 表示与上述的混合比例对应的镍氢蓄电池的特性，具体地讲，表示（镍氢蓄电池的高温容量特性）/（镍氢蓄电池的低温输出特性）。纵轴的规定值 C1 根据镍氢蓄电池所需的特性来决定。也就是说，能够发挥镍正极（正极板）所需的性能的混合比例从与（镍氢蓄电池的高温容量特性）/（镍氢蓄电池的低温输出特性）超过规定值 C1 的值对应的混合比例范围 R1 中决定。另外，在混合了 2 重量份的氧化钇和 1 重量份的氧化锌的第 1 实施方式的正极板中的混合比例，以（氧化锌的量）/（氧化锌的量 + 氧化钇的量）的式子表示的情况下，为 1/3（约 0.33）。

[0050] 将以上述方式调制的膏涂布到发泡镍基板（多孔体基板），填充到细孔中，进行干燥、加压成形，从而制作出镍正极板。将该镍正极板切割成预定的大小，得到了理论容量 650mAh 的镍正极、即正极板。另外，镍电极（正极板）的理论容量假设活性物质中的镍进行

单电子反应来计算。

[0051] 在第 1 实施方式的正极板中，在正极活性物质粉末 100 重量份中，添加 2 重量份作为添加剂的氧化钇（Y_2O_3）粉末和 1 重量份作为添加剂的氧化锌（ZnO）粉末。像这样，氧化钇（Y_2O_3）与氧化锌（ZnO）的重量比为 2:1。本领域技术人员可从由（镍氢蓄电池的高温容量特性）/（镍氢蓄电池的低温输出特性）的特性线 20 和规定值 C1 决定的混合比例范围 R1 选择适当的混合比例。

[0052] ［碱性蓄电池的制作］

[0053] 接着，采用公知的方法来制作包含储氢合金的负极。具体地讲，将预定量的调整为预定粒径的储氢合金粉末涂布到电极支承体上，从而得到容量比正极大的负极板。

[0054] 接着，将上述负极板 13 片和上述正极板 12 片隔着由耐碱性树脂的无纺布构成的隔板进行层积，然后与集电板连接，与以氢氧化钾（KOH）为主要成分的电解液一起收纳到树脂制的电槽内，从而制作了方形的密闭型镍氢蓄电池。

[0055] 接着，在第 1 实施方式中，详细说明制作出的镍氢蓄电池的高温容量特性和低温输出特性的测定。

[0056] 图 1 所示的镍氢蓄电池的高温容量特性与 60℃下的镍氢蓄电池的放电容量［Ah］对应，镍氢蓄电池的低温输出特性与 -30℃下的镍氢蓄电池的直流的内部电阻（DC-IR）［mΩ］对应。

[0057] 也就是说，如图 2 所示，高温容量特性 / 低温输出特性表示为（60℃下的镍氢蓄电池的放电容量）/（-30℃下的镍氢蓄电池的直流的内部电阻）［Ah/mΩ］。另外，60℃、-30℃是以电动汽车或混合动力汽车的标准利用温度范围为基准设定的。本说明书中，将 60℃下的镍氢蓄电池的放电容量略称为“60℃容量”，将 -30℃下的镍氢蓄电池的直流的内部电阻略称为“-30℃ DC-IR”。

[0058] ［60℃容量的测定］

[0059] “60℃容量”是在 60℃的环境温度下，对蓄电池（镍氢蓄电池）充电了预定的充电容量（7.0Ah（SOC=100%））之后、通过从该蓄电池以充电电流的 10 分之 1 的放电电流进行放电而得到的放电容量（单位为 Ah）。该放电容量由测定到的放电电流和计测到的从放电开始至放电终止电压（1V）的时间的乘积来表示。通常，放电容量越大，判断蓄电池越优异。SOC（State Of Charge）与蓄电池的残存容量对应，具体地讲，表示除以由完全充电的蓄电池放电的电气量之比。

[0060] ［-30℃ DC-IR 的测定］

[0061] “-30℃ DC-IR”这样计算，向蓄电池（镍氢蓄电池）充电了预定的充电容量（SOC60%）之后，在 -30℃的环境温度下对该蓄电池反复进行短时间的放电和充电，由充放电时施加的电流和测定到的电压之间的关系进行计算。通常，内部电阻（IR）越小，判断为蓄电池越优异。

[0062] 在第 1 实施方式中，以下述方式测定 -30℃下的镍氢蓄电池的直流的内部电阻（DC-IR）。详细地说，在常温下，对蓄电池进行充电，直至蓄电量（SOC）达到 60%。然后，将蓄电池冷却至 -30℃，依次实施 3.5A 的放电、暂停、3.5A 的充电、暂停、7A 的放电、暂停、7A 的充电、暂停、10.5A 的放电、暂停、10.5A 的充电、暂停、14A 的放电、暂停、14A 的充电。各暂停的时间长度为 1 分钟，各放电和各充电的时间长度为 5 秒钟。测定从放电或充电开始起经

过了 4.9 秒的时刻的电压，针对各放电或者充电的电流值描绘相应的测定电压，制作充电电流 - 电压特性线。根据该特性线的斜率，计算蓄电池的直流的内部电阻（DC-IR）。

[0063] [氧化钇和氧化锌的混合比例的选择]

[0064] 通常，高温容量特性的值越高，低温输出特性的值越低，镍氢蓄电池的性能越高，所以高温容量特性 / 低温输出特性的值越高，表示蓄电池的性能越高。蓄电池的容量在高温下趋于下降的趋势。另一方面，蓄电池的输出在低温下趋于下降的趋势。于是，在第 1 实施方式中，将高温容量特性 / 低温输出特性作为评价蓄电池的性能的指标使用，由此能够进行从高温环境至低温环境的环境温度范围的蓄电池的性能评价。具体地讲，这样评价蓄电池，高温容量特性 / 低温输出特性的值越高，从高温环境至低温环境的环境温度范围的性能越高。

[0065] 图 2 表示蓄电池的高温容量特性 / 低温输出特性和由氧化锌 /（氧化锌 + 氧化钇）计算出的氧化钇与氧化锌的混合比例（以下简称为混合比例）之间的关系。也就是说，图 2 表示混合比例为“1”“2/3”“1/2”“1/3”“1/4”“1/10”时的蓄电池的高温容量特性 / 低温输出特性。例如，高温容量特性 / 低温输出特性，在混合比例为“1”的情况下为约 0.161，在混合比例为“2/3”的情况下为约 0.270，在混合比例为“1/2”的情况下为约 0.275，在混合比例为“1/3”的情况下为约 0.283，在混合比例为“1/4”的情况下为约 0.267，在混合比例为“1/10”的情况下为约 0.215。在混合比例为“1”的正极板中只含氧化锌，不含氧化钇。在混合比例为“2/3”的正极板中，氧化锌与氧化钇的重量比例为 2:1，即、氧化钇的比例为 1/3。在混合比例为“1/2”的正极板中，氧化锌与氧化钇的重量比例为 1:1，即、氧化钇的比例为 1/2。在混合比例为“1/3”的正极板中，氧化锌与氧化钇的重量比例为 1:2，即、氧化钇的比例为 2/3。在混合比例为“1/4”的正极板中，氧化锌与氧化钇的重量比例为 1:3，即、氧化钇为 3/4。在混合比例为“1/10”的正极板中，氧化锌与氧化钇的重量比例为 1:9，即、氧化钇的比例为 9/10。

[0066] 图 2 的横轴表示氧化物的混合比例。另一方面，图 3 的横轴表示将氧化物的重量换算成单体的重量时的、以 Zn/（Zn+Y）表示的混合比例（有时称为单体混合比例）。如图 3 所示，在高温容量特性 / 低温输出特性为约 0.161 的情况下，混合比例为“1”，在为约 0.270 的情况下，混合比例为约“0.8”，在为约 0.275 的情况下，混合比例为约“0.66”，在为约 0.283 的情况下，混合比例为约“0.5”，在为约 0.267 的情况下，混合比例为约“0.4”，在为约 0.215 的情况下，混合比例为约“0.18”。在混合比例为“1”的正极板中只含锌不含钇，在混合比例为约“0.8”的正极板中，锌与钇的重量比例为 4:1，即、钇的比例为 1/5，在混合比例为约“0.66”的正极板中，锌与钇的重量比例为 2:1，即、钇的比例为 1/3，在混合比例为约“0.5”的正极板中，锌与钇的重量比例为 1:1，即、钇的比例为 1/2，在混合比例为约“0.4”的正极板中，锌与钇的重量比例为 2:3，即、钇的比例为 3/5，在混合比例为约“0.18”的正极板中，锌与钇的重量比例为 2:9，即、钇的比例为 9/11。

[0067] 像这样制作正极板时，能够知道与所需的高温容量特性 / 低温输出特性对应的、钇相对于锌的比例。换言之，由钇相对于锌的比例，能够知道使用了该正极板的蓄电池的高温容量特性 / 低温输出特性。

[0068] 下面叙述第 1 实施方式的作用。

[0069] 根据图 2 的特性线 21，表示高温容量特性 / 低温输出特性的最大值在约 0.283 附

近、以及与该最大值附近对应的混合比例处于从约 0.3 至约 0.5 的范围。设置在镁固溶氢氧化镍粒子上的钴化合物被膜层使该氢氧化镍粒子的电阻值下降。在具有该氢氧化镍粒子的正极板中混合了适当比例的锌，由此 -30℃的电阻值下降。由此，正极板的 -30℃ DC-IR 下降，所以蓄电池的低温输出特性的值变小，其结果，高温容量特性 / 低温输出特性的值变大。另外，锌的量超过适当的比例时，-30℃的电阻值增加，所以通过参照特性线 21，从而能够将混合到正极板中的锌调整为适当的比例。

[0070] 并且，本发明的发明人找出了评价第 1 实施方式的镍氢蓄电池的性能的指标、即高温容量特性 / 低温输出特性的适当的值。也就是说，找出了在第 1 实施方式的镍氢蓄电池的情况下，为了得到实用的性能，指标的值为 0.2 以上，为了得到更良好的性能，指标的值为 0.23 以上，为了得到进一步更高的性能，指标的值为 0.259 以上。

[0071] 例如，在图 2 中，将高温容量特性 / 低温输出特性的值设为 0.259（虚线 C2）以上的混合比例在约 0.20 至约 0.70 的范围，只要是该范围内的混合比例，就能够制作能够对蓄电池赋予高性能的高性能正极板。也就是说，制作该高性能正极板时，在从约 0.20 至约 0.7 的范围内调整氧化钇与氧化锌的混合比例。假设，在以减少氧化钇的使用量的方式进行调整的情况下，通过将混合比例设为 0.70，从而能够将氧化钇与氧化锌的比例以重量份计设为 3:7。此时，根据图 3，钇与锌的混合比例为约 0.85，所以能够将钇与锌的比例以重量份计设为 1:4。另一方面，在以减少氧化锌的使用量的方式进行调整的情况下，将混合比例设为 0.20，从而能够将氧化钇与氧化锌的比例设为 4:1。此时，根据图 3，钇与锌的混合比例为约 0.35，所以能够将钇与锌的比例以重量份计设为 2:1。而且，无论是在哪种情况下，都能够将作为正极板的特性设为上述指标中的高性能的蓄电池所需的特性。

[0072] 像这样，根据第 1 实施方式，能够制作可维持镍氢蓄电池的性能的同时、可调整在镍氢蓄电池的正极中使用的钇等的使用量的镍氢蓄电池用的正极板。

[0073] 另外，在形状等不同的其他电池的情况下，针对该其他电池的高温容量特性 / 低温输出特性从第 1 实施方式的镍氢蓄电池的特性改变，对于该其他电池来说的指标的值（下限值）也改变为与第 1 实施方式的镍氢蓄电池的特性不同的值。然而，即使在其他电池中，高温容量特性 / 低温输出特性和锌与钇的混合比例也具有与第 1 实施方式中所示的图 2、3 相同的关系。因此，可以说，即使是形状等不同的其他电池、即其他碱性蓄电池，能够良好地利用该其他碱性蓄电池的混合比例的范围，与第 1 实施方式相同，锌与钇的混合比例为 0.35 ～ 0.85 的范围、即氧化锌与氧化钇的混合比例为 0.2 ～ 0.7 的范围。

[0074] 如上述说明，根据第 1 实施方式的碱性蓄电池用正极，能够得到以下的效果。

[0075] （1）根据镍氢蓄电池的高温容量特性以及低温输出特性，例如确定了正极板中含有的钇相对于锌的混合比例，以便能够得到良好的容量特性和输出特性。由此，根据能够得到作为镍氢蓄电池所需的特性的混合比例来制作正极板，并且可根据镍氢蓄电池的特性来调整钇的使用量。例如，在所需的特性中，选择使钇的使用量最少的混合比例，从而能够抑制并减少钇的使用量。根据这种镍氢蓄电池用正极，能够维持镍氢蓄电池的电池性能的同时，调整该蓄电池的正极中使用的钇的使用量，实现成本削减。

[0076] （2）氢氧化镍粒子包含镁・氢氧化镍固溶体粒子，所以正极板具有良好的输出特性。

[0077] 另外，氢氧化镍粒子被具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴覆盖，所以第 1 实施方式

的正极板能够使镍氢蓄电池的容量特性(尤其高温容量特性)良好。

[0078] (3)根据构成与使用镍氢蓄电池的宽温度范围、具体地讲用于从60℃至-30℃的范围对应的正极板的混合比例来制作正极板。镍氢蓄电池的容量处于周围温度变高时因充电时的副反应而恶化的趋势,60℃下的放电容量越多,碱性蓄电池的电池性能越高。另外,镍氢蓄电池的内部电阻处于周围温度降低时上升的趋势,所以-30℃下的内部电阻越小,碱性蓄电池的性能越高。于是,能够这样进行评价,(60℃下的放电容量)/(-30℃下的直流的内部电阻)的值越大,镍氢蓄电池的性能越高。也就是说,能够根据高温容量特性与低温输出特性之比制作能够将电池性能维持得较高的镍氢蓄电池用正极。

[0079] (4)通过将锌相对于锌和钇的合计重量的重量比例设为0.35以上且0.85以下,从而使得高温容量特性/低温输出特性为一定以上(第1实施方式中,(60℃容量)/(-30℃ DC-IR)为0.259以上),能够使镍氢蓄电池的特性良好。该范围是在用具有β型结晶结构的羟基氧化钴将固溶有镁的氢氧化镍粒子的表面覆盖的情况下最佳的范围。

[0080] 下面,说明本发明的第2实施方式。第2实施方式与第1实施方式的不同之处在于正极活性物质的结构。

[0081] 制作第2实施方式的氢氧化镍粒子的步骤与第1实施方式相同。制作第2实施方式的正极活性物质的步骤与第1实施方式相同。另外,在第2实施方式中,具有钴化合物被膜层被膜覆盖的氢氧化镍粒子的比表面积为20m^2/g。被钴化合物被膜层覆盖之前的氢氧化镍粒子的比表面积为14m^2/g。因此,正极活性物质(氢氧化镍粒子)的比表面积通过钴化合物被膜层的覆盖而增加。“被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子的比表面积”与“被钴化合物被膜层覆盖之前的氢氧化镍粒子的比表面积”之差、即比表面积增加量为6m^2/g(=20m^2/g-14m^2/g)。

[0082] 将被钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子称为氢氧化镍核。因此,被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子具备氢氧化镍核和钴化合物被膜层。另外,被钴化合物被膜层进行覆盖前后的氢氧化镍粒子的比表面积分别使用基于氮气吸附的BET法来测定。

[0083] 第2实施方式的钴化合物被膜层具有与第1实施方式的钴化合物被膜层相同的结构。

[0084] [镍正极的制作]

[0085] 接着,制作了构成正极板的镍正极。具体地讲,首先,在以上述方式得到的正极活性物质粉末中加入预定量的金属钴等添加剂、水、以及羧甲基纤维素(CMC)等增粘剂进行混炼,从而调制出含水率为约2.6±0.2%的膏。另外,膏粘度能够通过旋转型粘度计进行测定,将该旋转型粘度计中的测定条件设为例如旋转数50rpm、样品量0.5ml,从而能够进行稳定的测定。

[0086] 将该膏涂布到发泡镍基板(多孔体基板)上,将细孔填充,进行干燥、加压成形,从而制作出镍正极板。接着,将该镍正极板切割成预定的大小,能够得到第2实施方式的正极板。另外,镍电极(正极板)的理论容量能够采用与第1实施方式相同的方式进行计算。

[0087] [碱性蓄电池的制作]

[0088] 除了采用第2实施方式的正极板之外,采用与第1实施方式相同的步骤制作了第2实施方式的碱性蓄电池(镍氢蓄电池)。

[0089] [比表面积增加量的选择]

[0090] 接着，依照图 4 来说明制作出的镍氢蓄电池的耐久内压以及膏粘度分别与比表面积增加量之间的关系。在图 4 中，◆符号表示耐久内压的测定值。图 4 中示出与比表面积增加量为“0.40”、“0.40”、“1.00”、“1.60”、“3.20”、“5.65”、“6.25”、“7.55”m^2/g 分别对应的耐久内压。图 4 的△符号表示膏粘度。图 4 中示出与比表面积增加量为“-0.20”、“0.40”、“0.40”、“0.40”、“1.00”、“1.30”、“1.60”、“5.05”、“5.65”m^2/g 分别对应的膏粘度。得到了表示比表面积增加量与耐久内压之间的关系的特性线 P。得到了表示比表面积增加量与膏粘度之间的关系的特性线 V。另外，耐久内压是在针对碱性蓄电池完成了预定的充放电试验的时刻测定到的碱性蓄电池的内压。耐久内压越低，表示在正极上产生的氧气量越少，也就是说环境依赖性低且碱性蓄电池的特性良好。

[0091] 本发明人为了调查耐久内压与比表面积增加量之间的关系，例如改变形成钴化合物被膜层时的反应液的 pH，采用与第 1 实施方式相同的方法制作了用钴化合物被膜层覆盖后的比表面积增加量互不相同的评价用氢氧化镍粒子。制作了正极含有评价用氢氧化镍粒子的评价用碱性蓄电池。测定了各评价用碱性蓄电池的耐久内压。其结果，本发明人找出了，在比表面积增加量至少 $3m^2/g$ 以上的情况下，能够制作降低了耐久内压的碱性蓄电池用正极。另外，与比表面积增加量为 $3m^2/g$ 以上的情况对应的、被钴化合物被膜层覆盖后的比表面积为 18 ～ $23m^2/g$。

[0092] 也就是说，如图 4 所示，在比表面积增加量处于 0 ～ $2m^2/g$ 的范围的情况下，耐久内压显示较高的压力 P1 或 P2，内压上升较大。在比表面积增加量为 $3m^2/g$ 以上的情况下，显示出耐久内压维持在较低的压力 P3 的附近。另外，由发明人的经验知道，比表面积增加量大于 $8m^2/g$ 时的耐久内压的变化趋势与 3 ～ $8m^2/g$ 的范围中的耐久内压的变化趋势连续。

[0093] 压力 P1 与压力 P2 之差为 0.1MPa，压力 P2 与压力 P3 之差为 0.05MPa。也就是说，比表面积增加量处于 3 ～ $12m^2/g$ 的范围内时，耐久内压的变化量至多也就 0.05MPa，所以该范围中的耐久内压的变化率为 0.0055MPa·g/m^2（≒ 0.05MPa/$9m^2/g$）。为了确保更加可靠，即使将比表面积增加量的范围设定为 3 ～ $8m^2/g$，在该范围内的耐久内压的变化量最多也就 0.05MPa，所以该范围中的耐久内压的变化率为 0.01MPa·g/m^2（=0.05MPa/$5m^2/g$）。

[0094] 通常认为，比表面积增加量越大，氢氧化镍粒子之间以及氢氧化镍粒子与发泡镍基板之间的导电网络形成得越好。但是，如图 4 的特性线 V 所示，膏粘度与比表面积增加量成比例地增加。认为该关系的原因如下，被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子容易含水、也就是说水分容易分散进入到通过被膜而面积增加的表面，所以残留在表面上而介于氢氧化镍粒子之间的水分的量减少。另外，发明人通过实验明确了，当膏粘度变高时，难以将膏填充到发泡镍基板的细孔中，所以不能制作具有良好性能的正极。也就是说，在第 2 实施方式中，比表面积增加量超过 $12m^2/g$ 时，膏粘度比难以将膏填充到发泡镍基板的细孔中的粘度 V1 还高，不能制作良好的正极。也就是说，优选比表面积增加量为 $12m^2/g$ 以下。

[0095] 本发明人由耐久内压与比表面积增加量之间的关系看出比表面积增加量的下限为 $3m^2/g$ 以上，由膏粘度与比表面积增加量之间的关系看出比表面积增加量的上限为 12[m^2/g] 以下。因此，能够使碱性蓄电池的耐久内压下降且容易向发泡镍基板进行填充的比表面积增加量为 $3m^2/g$ 以上至 $12m^2/g$ 以下的范围。

[0096] 另外，虽然也曾考虑不是通过钴化合物被膜层的覆盖来增加比表面积，而是增加氢氧化镍粒子的比表面积本身，但是，增加氢氧化镍粒子本身的比表面积的调制有可能导

致氢氧化镍粒子的输出等特性发生变化。另外，氢氧化镍粒子为了提高导电性而需要用钴化合物被膜层进行覆盖，所以通过构成外表面的钴化合物被膜层来增加比表面积也是合适的。鉴于此，本发明人决定通过钴化合物被膜层来增加比表面积。

[0097] 在此，说明为了测定耐久内压而进行的针对碱性蓄电池的预定的充放电试验。充放电试验是在35℃的环境温度下以使镍氢蓄电池的SOC（State Of Charge)在20%～80%之间改变的方式反复进行1000次预定电流下的充电和基于预定电流的放电的循环。在完成第500次循环的时刻暂时停止充放电的循环，将镍氢蓄电池的内压调整到0MPa。另外，将充电的预定电流设为相当于额定容量3倍的电流、即3C，将放电的预定电流设为相当于额定容量3倍的电流、即3C。然后，将在该充放电试验中测定到的内压之中的最大值作为耐久内压得到。但是，该充放电试验是根据在混合动力车中使用的镍氢蓄电池上以高频率产生的充放电图案模型设定的试验。另外，镍氢蓄电池的内压是通过以将设置在收纳有发电元件的密闭型收纳容器上的孔密闭的方式设置的压力传感器测定到的。

[0098] ［钴涂布量／平均粒径的选择］

[0099] 接着，说明制作出的镍氢蓄电池的利用率的计算、以及与平均粒径和钴涂布量之间的关系。

[0100] 本发明人为了调查25℃利用率与钴涂布量／平均粒径之间的关系，采用与上述相同的方法制作了钴涂布量互不相同的评价用氢氧化镍粒子。制作了在正极中含有评价用氢氧化镍粒子的评价用碱性蓄电池。测定了各评价用碱性蓄电池的25℃利用率。将测定结果示于图5和表1。表1表示图5的○符号的测定点的值。其结果，本发明人看出，在钴涂布量／平均粒径处于预定范围的情况下，25℃利用率提高，具体地讲，能够制作具有最适合于电动汽车或混合动力汽车的95.7%以上的25℃利用率的碱性蓄电池用正极。

[0101] 【表1】

[0102]

钴涂布量/平均粒径	0.28	0.37	0.46	0.48	0.49	0.49	0.52	0.53	0.54	1.12	1.40
25℃利用率	94.2	96.0	96.7	98.0	98.5	98.3	98.1	97.6	98.1	98.7	94.6

[0103] 如图5所示，随着钴涂布量／平均粒径增加，25℃利用率先增加后减少。也就是说，在钴涂布量／平均粒径(简称为指标)处于0.48%/μm附近时，25℃利用率为约98.0%，指标处于0.37%/μm附近时，25℃利用率为约96.0%。指标处于0.28%/μm附近时，25℃利用率为约94.2%。指标处于1.12%/μm附近时，为约98.7%。指标处于1.40%/μm附近时，25℃利用率为约94.6%。

[0104] 另外，在保持钴涂布量恒定的情况下，钴涂布量／平均粒径的值大表示平均粒径小。因此，若平均粒径过小，则难以在氢氧化镍粒子的表面上覆盖钴化合物被膜层。相反，钴涂布量／平均粒径的值小表示平均粒径大。因此，若平均粒径过大，则氢氧化镍粒子的比表面积减少。

[0105] 如上所述，在钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下的范围时，25℃利用率高，当钴涂布量 / 平均粒径处于小于 0.37%/μm 的范围以及大于 1.12%/μm 的范围时，25℃利用率小。另外，当钴涂布量 / 平均粒径处于 0.48%/μm 以上且 1.12%/μm 以下的范围时，25℃利用率极其良好，所以优选。

[0106] 另外，虽然能够预测到 25℃利用率会根据镍氢蓄电池的结构而改变，但不管镍氢蓄电池的结构如何，钴涂布量 / 平均粒径与 25℃利用率之间的关系是一样的。也就是说，当钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37 ～ 1.12%/μm 的范围时，25℃利用率高，该范围以外时，25℃利用率低。也就是说，即使在除了钴涂布量 / 平均粒径之外的其他因素上发生了变化，只要是镍氢蓄电池，钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37 ～ 1.12%/μm 的范围，25℃利用率高。

[0107] 另外，第 2 实施方式的 25℃利用率由下面的公式（1）来计算。

[0108] 利用率 [%]= 放电容量 [Ah]/ 充电容量 [Ah]×100… （1）

[0109] 在此，放电容量是在 25℃的环境温度下对镍氢蓄电池充电了预定的充电容量之后、从该蓄电池放出充电容量的 10 分之 1 的放电电流而得到的容量 Ah。该放电容量用测定到的放电电流和计测到的从放电开始到放电终止电压（1V）的时间的乘积表示。

[0110] 由此可知，通过使用钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下的范围的氢氧化镍粒子，能够提高镍氢蓄电池的电池特性。更优选，使用钴涂布量 / 平均粒径处于 0.48%/μm 以上且 1.12%/μm 以下的范围的氢氧化镍粒子，从而能够提高镍氢蓄电池的电池特性。

[0111] 对于镍氢蓄电池来说，优选耐久内压维持得较低。由第 2 实施方式明确了，在氢氧化镍粒子的比表面积增加量处于 3 ～ 12m^2/g 的范围时，耐久内压维持得较低。因此，控制用钴化合物被膜层将氢氧化镍粒子覆盖的工序，使得覆盖后的比表面积相比于覆盖前的比表面积的增加量在 3 ～ 12m^2/g 的范围，从而能够提高在正极中使用了该氢氧化镍粒子的镍氢蓄电池的电池特性。

[0112] 另外，对于镍氢蓄电池来说，优选 25℃利用率维持得较高。由第 2 实施方式明确了，当钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37 ～ 1.12%/μm 的范围时，25℃利用率被维持得较高。当钴涂布量 / 平均粒径处于 0.48 ～ 1.12%/μm 的范围时，25℃利用率维持得更高。因此，控制用钴化合物被膜层覆盖氢氧化镍粒子的工序，使得钴涂布量 / 平均粒径处于 0.37 ～ 1.12%/μm 的范围，能够提高在正极中使用了该氢氧化镍粒子的镍氢蓄电池的电池特性。此外，控制用钴化合物被膜层覆盖氢氧化镍粒子的工序，使得钴涂布量 / 平均粒径处于 0.48 ～ 1.12%/μm 的范围，能够将在正极中使用了该氢氧化镍粒子的镍氢蓄电池的电池特性的维持得更高。

[0113] 如上所述，根据第 2 实施方式，能够得到以下的效果。

[0114] （5）将用钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相对于用钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积的增加量设为 3m^2/g 以上，从而由钴化合物被膜层赋予给氢氧化镍粒子的传导性的偏差减少。对大多数的氢氧化镍粒子的充电的反应在粒子间更加均等地进行，所以能够减少因电流集中在部分氢氧化镍粒子上而使得该氢氧化镍粒子过早地过充电而促进氧气的生成。由此，含有碱性蓄电池用正极活性物质的正极的充电特性良好，具体地讲，氧气的产生得到抑制，能够防止使用了含有该碱性蓄电池用正极活性物质的正极的电池的内压上升等。

[0115] 另外，通过将比表面积的增加量设为 12m²/g 以下，从而能够设为能够容易向发泡镍基板填充的膏粘度。

[0116] （6）已知具有钴化合物被膜层的氢氧化镍粒子具有提高了的导电性，具有提高了的充电特性。但是，当氢氧化镍粒子的平均粒径减小时，比表面积增加过多，不能在表面良好地覆盖钴化合物被膜层，充电特性下降。相反，氢氧化镍粒子的平均粒径变大时，比表面积减少，输出特性下降。于是，在第 2 实施方式中，将钴涂布量 / 平均粒径设为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下的范围，所以能够根据氢氧化镍粒子的粒径，选择钴的量，能够良好地维持氢氧化镍粒子的充电特性。

[0117] （7）此外，通过将钴涂布量 / 平均粒径的下限设为 0.48%/μm 以上，能够使氢氧化镍粒子的充电特性更加良好。

[0118] 实施方式还能够采用以下方式进行变更。

[0119] •在第 1 实施方式中，镁相对于氢氧化镍粒子中含有的全部金属元素的比例为 3 摩尔 %，但不限于此，镁的比例也可以是 2 摩尔 % 以上且 10 摩尔 % 以下。由此，制作氢氧化镍粒子的自由度提高。

[0120] 通过将镁的比例设为 2 摩尔 % 以上，能够适当地使输出特性良好。另一方面，当镁的比例高于 10 摩尔 % 时，自放电显著加快，所以通过将镁的比例设为 10 摩尔以下，能够适当地抑制自放电。

[0121] •在各实施方式中，氢氧化镍粉末的平均粒径为 10μm，但不限于此，也可以将氢氧化镍粉末的平均粒径设为 5μm 以上且 20μm 以下。由此，制作氢氧化镍粒子的自由度提高。

[0122] • 在各实施方式中，钴的平均价数为 2.9，但不限于此，钴的平均价数也可以在 2.6 以上且 3.0 以下。由此，制作氢氧化镍粒子的自由度提高。

[0123] 另外，在钴的平均价数大于 3.0 的情况下，羟基氧化钴的结晶中的电荷平衡破坏，容易从 β 型结晶结构转变为 γ 型结晶结构。具有 γ 型结晶结构的羟基氧化钴的氧化力强（自身容易被还原），所以自放电变大。由此，活性物质利用率有可能大大地降低。于是，通过将钴的平均价数设为 3.0 以下，能够将羟基氧化钴的结晶结构维持为 β 型，能够得到不会发生自放电增大的问题的碱性蓄电池用正极。

[0124] •在第 1 实施方式中，对一个镍氢蓄电池测定了高温容量特性 / 低温容量特性。但是，不限于此，也可以对串联地电连接的多个镍氢蓄电池进行高温容量特性 / 低温容量特性的测定。由此，能够根据蓄电池的构成，恰当地测定高温容量特性 / 低温容量特性。

[0125] • 在第 1 实施方式中，镍氢蓄电池的电槽为树脂制，但不限于此，只要能够良好地收纳发电元件，亦可用树脂以外的材料、例如金属等形成镍氢蓄电池的电槽。由此，能够扩大镍氢蓄电池的设计自由度。

[0126] •在第 1 实施方式中，混合比例用氧化锌的量 /（氧化锌的量 + 氧化钇的量）表示。但不限于此，混合比例只要能够确定氧化锌与氧化钇的比例即可，也可以用氧化锌的量 / 氧化钇的量表示，或者用氧化钇的量 / 氧化锌的量表示，也可以作为氧化钇的量 :氧化锌的量表示。由此，用于求出混合比例的曲线图等的制作自由度提高，正极板的设计等的方便性提高。

[0127] • 在各实施方式中，氢氧化镍粒子含有固溶状态的镁，但不限于此，替代镁，氢氧化镍粒子也可以将镉（Cd）、钴（Co）、锌（Zn）以固溶状态含有。由此，对氢氧化镍粒子的制作、

特性的自由度提高。

[0128] • 在各实施方式中，作为添加剂使用了氧化锌，但不限于此，也可以作为添加剂使用氯化锌、氢氧化锌等锌化合物。由此，对添加剂的制作及特性的自由度提高。

[0129] • 在第 1 实施方式中，作为添加剂使用了氧化钇，但不限于此，也可以作为添加剂使用硝酸钇等钇化合物。由此，对添加剂的制作及特性的自由度提高。

[0130] 另外，作为添加剂使用了氧化锌以外的锌化合物或氧化钇以外的钇化合物的情况下，只要模仿图 3 来设定锌与钇的混合比例即可。

[0131] •在第 1 实施方式中，在氧化锌中混合了氧化钇。但不限于此，替代氧化钇，也可以将氧化镱（Yb_2O_3）混合到氧化锌中。这是因为氧化镱具有与氧化钇同等的功能。

[0132] 即使是在氧化锌中混合了氧化镱的构成，也能够得到与第 1 实施方式相同或类似的作用效果。与氧化钇的情况相同地，也可以使用氧化镱以外的镱化合物。

[0133] •另外，也可以在氧化锌中混合氧化钇和氧化镱。混合到氧化锌中的氧化钇和混合到氧化锌中的氧化镱产生同样的特性，所以在氧化锌中混合了氧化钇和氧化镱的构成，也能够得到与第 1 实施方式相同或类似的作用效果。

[0134] •在第 1 实施方式中，例示了将高温容量特性设为 60℃下的特性、将低温输出特性设为 -30℃下的特性的情况。但不限于此，只要将高温容量特性的温度设为比低温输出特性的温度高的温度即可，高温容量特性可以是 70℃或 50℃等的特性，低温输出特性也可以是 -20℃或 -40℃等的特性。由此，能够根据使用环境适当地进行基于高温容量特性 / 低温输出特性的蓄电池的评价。

[0135] • 在第 1 实施方式中，例示了碱性蓄电池是镍氢蓄电池的情况。但不限于此，碱性蓄电池只要是使用了氢氧化钾等碱性电解液的蓄电池即可，也可以是镍镉电池等二次电池（蓄电池）。由此，能够扩大这种碱性蓄电池用正极的应用范围。

[0136] • 在第 2 实施方式中，例示了被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子的比表面积为 $20m^2/g$ 的情况。但不限于此，被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子的比表面积可以是包括 $20m^2/g$ 的 18 ～ $23m^2/g$ 的范围。由此，碱性蓄电池用正极活性物质的设计自由度提高。

[0137] • 在第 2 实施方式中，例示了用钴化合物被膜层进行覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积为 $14m^2/g$ 的情况。但不限于此，用钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子的比表面积可以是在包括 $14m^2/g$ 的 8 ～ $20m^2/g$ 的范围。由此，碱性蓄电池用正极活性物质的设计自由度提高。

[0138] • 在第 2 实施方式中，例示了在 35℃的环境温度下测定耐久内压的情况。但不限于此，也可以将测定耐久内压的环境温度设为比 35℃低的温度或比 35℃高的温度。由此，能够根据使用环境适当地进行基于耐久内压的镍氢蓄电池的评价。

[0139] • 在第 2 实施方式中，例示了在 25℃的环境温度下测定利用率的 25℃利用率的情况。但不限于此，也可以将测定利用率的环境温度设为比 25℃低的温度或比 25℃高的温度。由此，能够根据使用环境适当地进行基于利用率的镍氢蓄电池的评价。

[0140] • 在各实施方式中，例示了电池为二次电池的情况，但不限于此，电池也可以是一次电池。

[0141] • 可以将第 1 以及第 2 实施方式组合，也可以将 2 个以上的变形例组合。

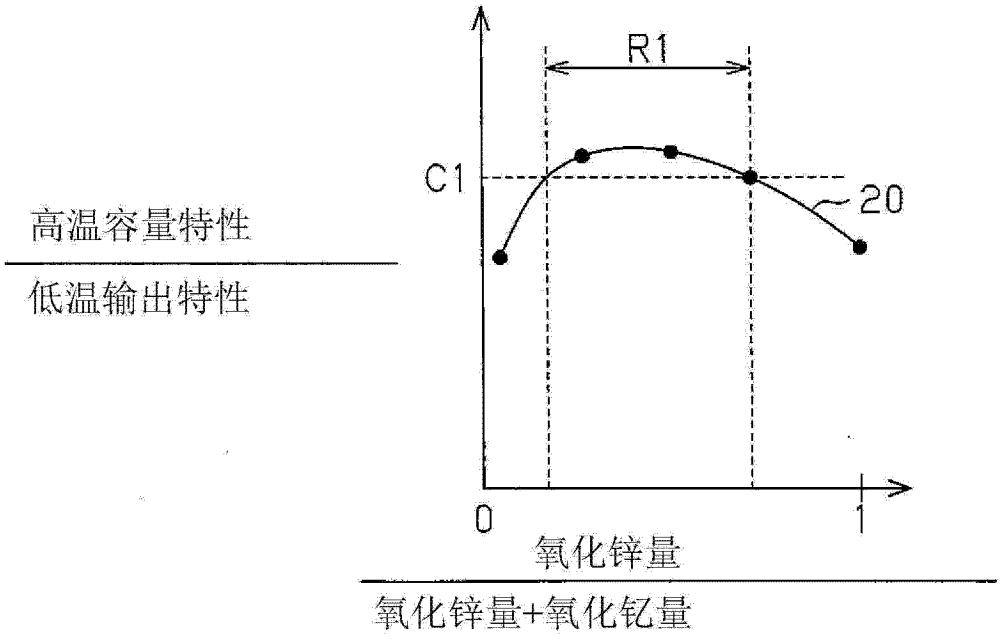

高温容量特性
低温输出特性
R1
C1
20
0
1
氧化锌量
氧化锌量+氧化钇量

图 1

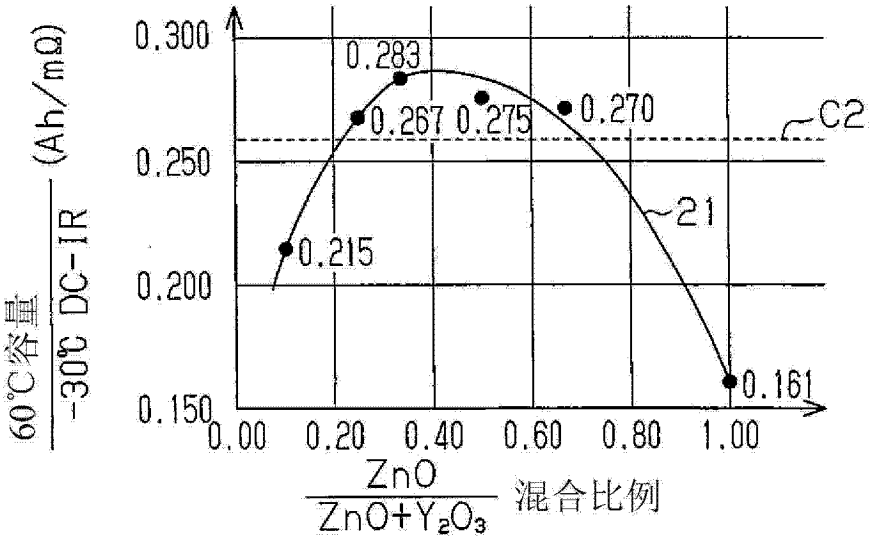

60℃容量
-30℃ DC-IR
(Ah/mΩ)
0.300
0.250
0.200
0.150
0.283
0.267
0.275
0.270
C2
21
0.215
0.161
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
ZnO
ZnO+Y2O3
混合比例

图 2

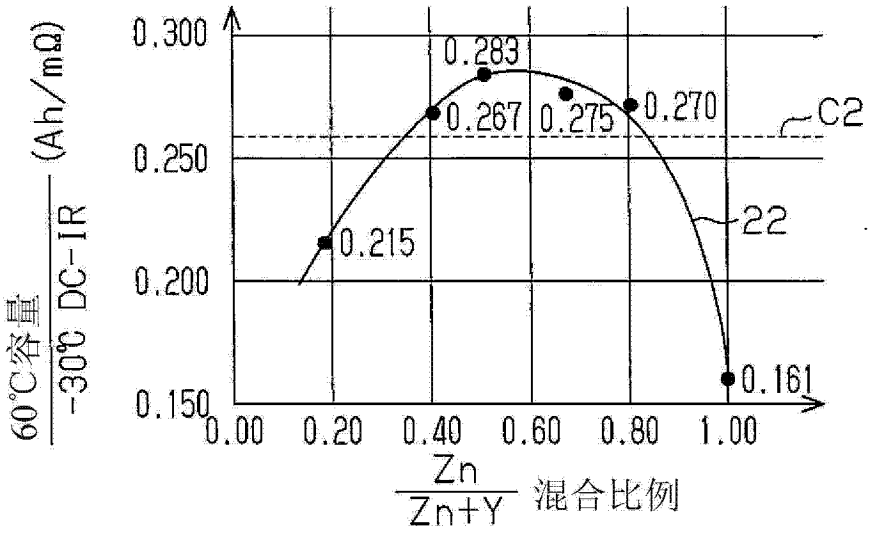

60℃容量 / -30℃ DC-IR (Ah/mΩ)
0.300
0.250
0.200
0.150
0.283
0.267
0.275
0.270
C2
22
0.215
0.161
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
Zn / Zn+Y 混合比例

图 3

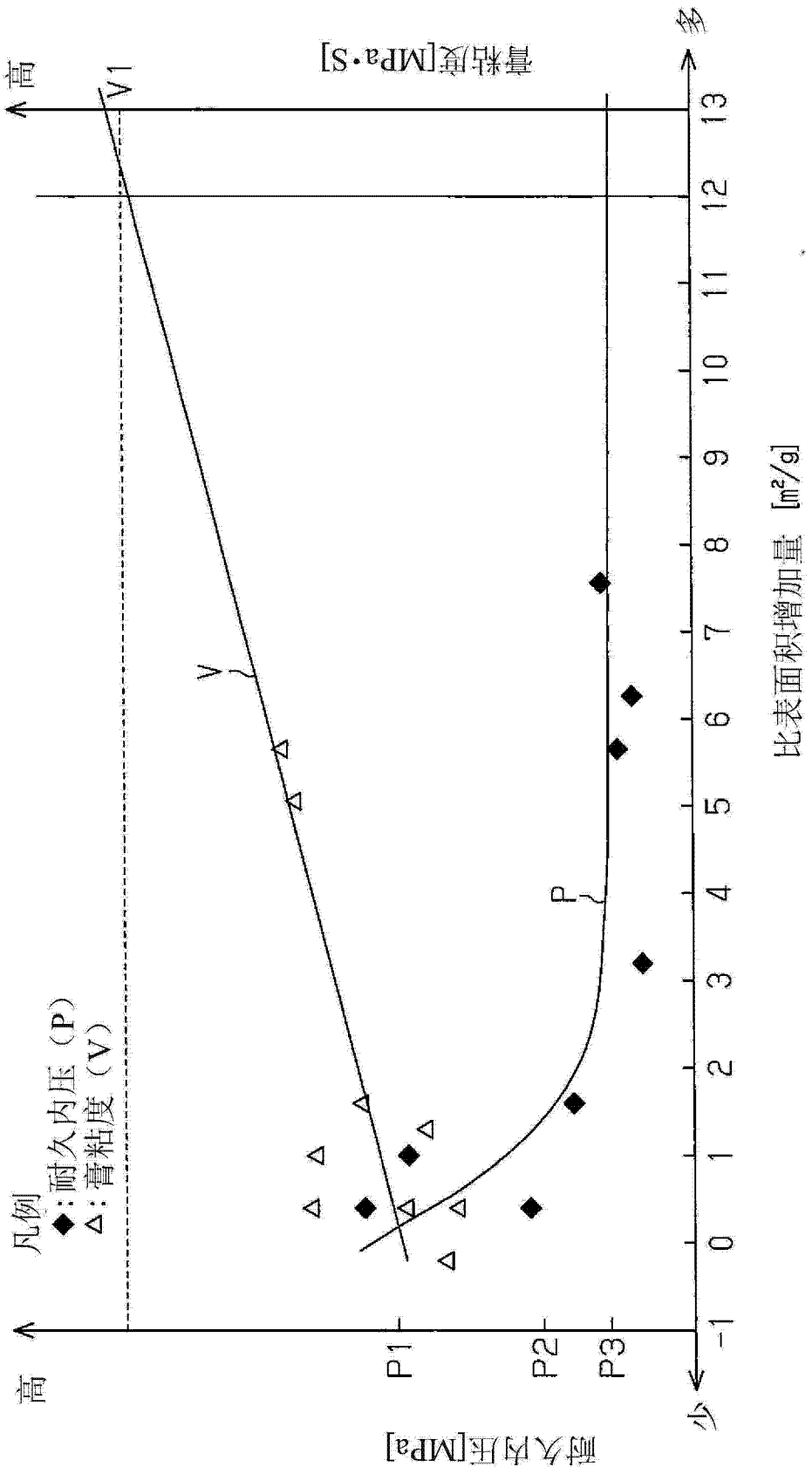

高
V1
膏粘度[MPa·S]
多
凡例
◆：耐久内压（P）
△：膏粘度（V）
V
P
比表面积增加量 [m²/g]
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
高
P1
P2
P3
少
耐久内压[MPa]

图 4

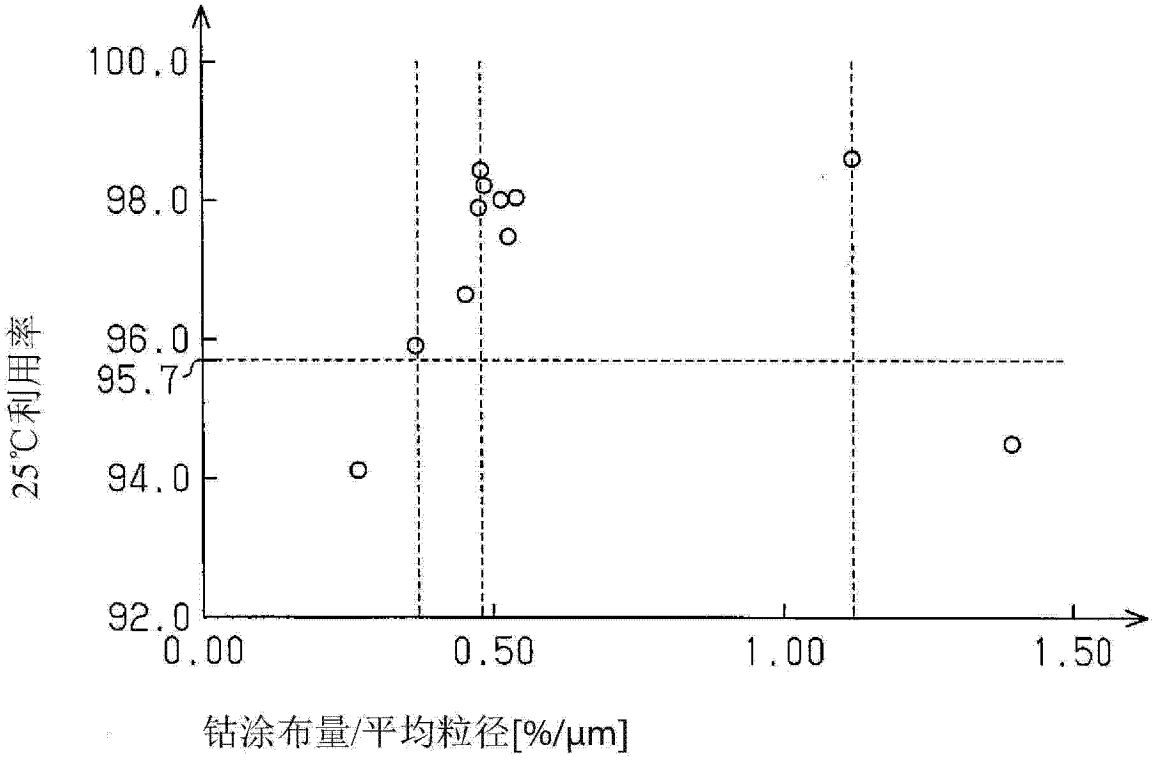


图 5

1.（修改后）一种碱性蓄电池用正极，具备由被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子构成的正极活性物质粉末；以及以预定比例与所述正极活性物质粉末混合的添加剂粉末，其特征在于，

所述添加剂粉末具备：

锌化合物粉末；以及

与所述锌化合物粉末混合的、钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种具有根据表示使用了所述正极的碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比的指标决定的混合比例。

2. 根据权利要求 1 所述的碱性蓄电池用正极，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

3. 根据权利要求 1 或者 2 所述的碱性蓄电池用正极，

所述钴化合物被膜层由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成。

4.（修改后）根据权利要求 1 或者 2 所述的碱性蓄电池用正极，

所述碱性蓄电池的所述利用温度范围的上限温度的容量特性是摄氏 60 度下的碱性蓄电池的放电容量，

所述碱性蓄电池的所述利用温度范围的下限温度的输出特性是摄氏 -30 度下的碱性蓄电池的直流的内部电阻。

5.（修改后）根据权利要求 1 或者 2 所述的碱性蓄电池用正极，

所述锌化合物粉末中的锌的重量与所述锌化合物粉末中的锌和所述钇化合物粉末中的钇的合计重量的比例为 0.35 以上且 0.85 以下。

6.（修改后）根据权利要求 1 或者 2 所述的碱性蓄电池用正极，具备：

多孔体基板；

被填充到所述多孔体基板的细孔中的干燥混合物，所述干燥混合物含有所述氢氧化镍粒子、所述锌化合物粉末、以及所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种。

7.（修改后）一种碱性蓄电池用正极的制造方法，其特征在于，具备：

用钴化合物被膜层覆盖氢氧化镍粒子的工序；以及

在由所述氢氧化镍粒子构成的正极活性物质粉末中，以预定比例混合含有锌化合物粉末、以及钇化合物粉末和镱化合物粉末的至少一种的添加剂粉末的工序，其特征在于，

根据表示使用了所述正极的碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比的指标，来决定所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例。

8. 根据权利要求 7 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

9.（修改后）根据权利要求 7 或者 8 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性是摄氏 60 度下的碱性蓄电池的放电容量，

所述碱性蓄电池的所述利用温度范围的下限温度的输出特性是摄氏 -30 度下的碱性蓄电池的直流的内部电阻。

10.（修改后）根据权利要求 7 或者 8 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述锌化合物粉末中的锌的重量与所述锌化合物粉末中的锌和所述钇化合物粉末中的钇的合计重量的比例为 0.35 以上且 0.85 以下。

11.（追加）根据权利要求 7 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，其特征在于，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例根据按照所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例描绘出所述指标的特性线、以及与使用了所述正极的碱性蓄电池所需的特性对应的、所述指标的规定值来决定。

12.（追加）根据权利要求 7 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例根据与使用了所述正极的碱性蓄电池所需的特性对应地决定的规定值以及所述碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比来决定。

13.（追加）根据权利要求 7 所述的碱性蓄电池用正极的制造方法，其特征在于，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例从根据所述碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比以及与使用了所述正极的碱性蓄电池所需的特性对应的规定值决定的混合比例范围选择。

14.（修改后）一种碱性蓄电池，其特征在于，具备正极，该正极具备：正极活性物质粉末，由被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子构成；以及添加剂粉末，以预定比例与所述正极活性物质粉末混合，所述添加剂粉末具备锌化合物粉末、以及与所述锌化合物粉末混合的钇化合物粉末和镱化合物粉末的至少一种，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种具有根据表示使用了所述正极的碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比的指标来决定的混合比例。

15.（修改后）一种碱性蓄电池的制造方法，其特征在于，

具备制造正极的工序，该制造正极的工序包括：

在氢氧化镍粒子的表面覆盖钴化合物被膜层的工序；以及

在由所述氢氧化镍粒子构成的正极活性物质粉末中以预定比例混合含有锌化合物粉末以及钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的添加剂粉末的工序，根据表示使用了所述正极的碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比的指标，来决定所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例。

16.（修改后）一种碱性蓄电池用正极活性物质，具备被钴化合物被膜层覆盖的氢氧化镍粒子，其特征在于，

被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相对于被所述钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积的增加量为 $3m^2/g$ 以上，且被钴化合物被膜层覆盖后的比表面积为 18 ～ $23m^2/g$。

17. 根据权利要求 16 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述比表面积的增加量为 12m²/g 以下。

18. 根据权利要求 16 或者 17 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

将所述氢氧化镍粒子的平均粒径设为 A μm，将所述钴化合物被膜层中含有的钴的质量与所述氢氧化镍粒子的质量之比设为 B% 时，B/A 为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下。

19. 根据权利要求 18 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述 B/A 为 0.48%/μm 以上。

20.（修改后）根据权利要求 16 或者 17 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述氢氧化镍粒子含有镁·氢氧化镍固溶体粒子。

21. 根据权利要求 16 或者 17 所述的碱性蓄电池用正极活性物质，

所述钴化合物被膜层由具有 β 型结晶结构的羟基氧化钴构成。

22. 一种碱性蓄电池用正极，其特征在于，具备权利要求 16 或者 17 所述的碱性蓄电池用正极活性物质。

23. 一种碱性蓄电池，其特征在于，具备含有权利要求 16 或者 17 所述的碱性蓄电池用正极活性物质的碱性蓄电池用正极。

24.（修改后）一种碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，

包括用钴化合物被膜层将氢氧化镍粒子覆盖的工序，

在所述覆盖工序中，将被所述钴化合物被膜层覆盖后的氢氧化镍粒子的比表面积相比于被所述钴化合物被膜层覆盖前的氢氧化镍粒子的比表面积增加 3m²/g 以上，且被钴化合物被膜层覆盖后的比表面积为 18 ～ 23m²/g。

25. 根据权利要求 24 所述的碱性蓄电池用正极活性物质的制造方法，

在所述覆盖工序中，这样形成钴化合物被膜层，将所述氢氧化镍粒子的平均粒径设为 A μm，将所述钴化合物被膜层中含有的钴的质量与所述氢氧化镍粒子的质量之比设为 B% 时，B/A 为 0.37%/μm 以上且 1.12%/μm 以下。

26.（修改后）一种碱性蓄电池用正极，其特征在于，具备：

多孔体基板；

被填充到所述多孔体基板的细孔中的干燥混合物，所述干燥混合物含有正极活性物质粉末和以预定比例与所述正极活性物质粉末混合的添加剂粉末，所述添加剂粉末含有锌化合物粉末、以及钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种，

所述锌化合物粉末与所述钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种具有根据表示使用了所述正极的碱性蓄电池的利用温度范围的上限温度的容量特性与所述利用温度范围的下限温度的所述碱性蓄电池的输出特性之比的指标来决定的混合比例，

所述正极活性物质粉末是由氢氧化镍核和将该氢氧化镍核覆盖的钴化合物被膜层构成的被覆氢氧化镍粒子，所述被膜氢氧化镍粒子具有比所述氢氧化镍核的比表面积大 3m²/g 以上的比表面积。

27. 一种碱性蓄电池，具备权利要求 26 所述的碱性蓄电池用正极。

[0001] 关于按照国际合作条约第 19 条规定

[0002] 修改权利要求书的说明

[0003] 国际申请 PCT/JP2012/059931 在进入中国国家阶段时，申请人按照国际合作条约第 19 条的规定进行了修改：

[0004] 在修改后的权利要求 1、7、11、12、23 中，特定了正极活性物质粉末和添加剂粉末混合，具体特定了碱性蓄电池的容量特性和输出特性。该修改以图 1 ～ 3、0038 段落、0039 段落、0041 段落、0046 段落等为依据。根据修改后的权利要求 1、7、11、12、23，能够得到根据一个指标来确定多种添加剂粉末的混合比例（即，锌化合物粉末与钇化合物粉末和镱化合物粉末中的至少一种的混合比例）这样的优异的作用效果。能够发挥这种作用效果的修改后的权利要求 1、7、11、12、23 的构成在国际检索报告中引用的文献中没有被公开和暗示。

[0005] 在修改后的权利要求 13、21 中，除了比表面积的增加量之外，还特定了被钴化合物被膜层覆盖后的比表面积为 18 ～ 23m^2/g。该修改以 0074 段落为依据。根据特定了覆盖后的比表面积和比表面积的增加量的修改后的权利要求 13、21，得到了能够制作降低了耐久内压的碱性蓄电池用正极这样的优异的作用效果。能够发挥这种作用效果的修改后的权利要求 3、21 的构成在国际检索报告中引用的文献中没有被公开和暗示。

[0006] 上海和跃知识产权代理事务所（普通合伙）

[0007] 2013 年 9 月 10 日