

(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
2015年12月30日(30.12.2015)



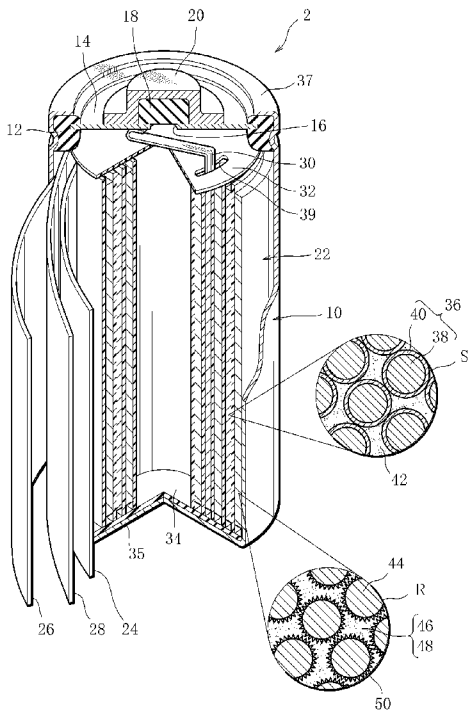
(10) 国際公開番号
WO 2015/199072 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068038
- (22) 国際出願日: 2015年6月23日(23.06.2015)
- (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 2014-132777 2014年6月27日(27.06.2014) JP
- (71) 出願人: FDK株式会社(FDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088212 東京都港区港南1丁目6番4
1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木原 勝(KIHARA, Masaru); 〒1088212 東
京都港区港南1丁目6番41号 FDK株式会
社内 Tokyo (JP). 佐口 明(SAGUCHI, Akira); 〒
1088212 東京都港区港南1丁目6番41号 F
DK株式会社内 Tokyo (JP). 新海 裕介(SHINGAI,
Yusuke); 〒1088212 東京都港区港南1丁目6番4
1号 FDK株式会社内 Tokyo (JP). 石田 潤
(ISHIDA, Jun); 〒1088212 東京都港区港南1丁目
6番41号 FDK株式会社内 Tokyo (JP). 甲斐
拓也(KAI, Takuya); 〒1088212 東京都港区港南1
丁目6番41号 FDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小川 英司(OGAWA, Eiji); 〒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, 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, KN, KP, KR, 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: NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル水素二次電池



(57) Abstract: This nickel hydrogen secondary battery (2) comprises an electrode group (22) together with an alkaline electrolyte solution, said electrode group (22) being composed of a positive electrode (24) and a negative electrode (26), which are superposed on each other with a separator (28) being interposed therebetween. This battery (2) contains Li, and the total amount of Li in the battery (2) is 15-50 mg/Ah, if determined as a mass in terms of LiOH per 1 Ah of the positive electrode capacity. The negative electrode (26) contains particles of a rare earth-Mg-Ni system hydrogen storage alloy that contains a rare earth element, Mg and Ni. Each hydrogen storage alloy particle (44) has a rare earth hydroxide (50), which is a hydroxide of the rare earth element, on the surface, while having a specific surface area of 0.1-0.5 m²/g.

(57) 要約: ニッケル水素二次電池2は、セパレータ28を介して互いに重ね合わされた正極24及び負極26からなる電極群22をアルカリ電解液とともに収容しており、電池2内にはLiが含まれており、電池2内でのLiの総量は、LiをLiOHに換算し、正極の容量1Ah当たりの質量として求めた場合、15~50mg/Ahであり、負極26は、希土類元素、Mg及びNiを含む希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金の粒子を含んでおり、水素吸蔵合金の粒子44は、その表面に希土類元素の水酸化物である希土類水酸化物50を有し、且つ、比表面積が0.1~0.5m²/gである。

WO 2015/199072 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： ニッケル水素二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル水素二次電池に関する。

背景技術

[0002] 負極に水素吸蔵合金を含む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携帯電子機器、電動工具、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、用途が益々拡大している。

[0003] このような用途の拡大により、ニッケル水素二次電池においては、更なる高容量化が望まれている。ニッケル水素二次電池の更なる高容量化を図るための一つの対策として、正極活物質の利用率の向上を図ることが行われている。具体的には、正極活物質である水酸化ニッケルの粒子の表面に導電性が高められたコバルト化合物からなる導電性ネットワークを形成することが行われている。このような導電性ネットワークが形成されると正極活物質の導電性は改善され、活物質の利用率が向上するため、ニッケル水素二次電池においては、更なる高容量化が図られる。

[0004] ところで、ニッケル水素二次電池は、使用に際し、充電及び放電が繰り返し行われる。この充電及び放電にともなう充放電反応により、ニッケル水素二次電池の内部では、導電性ネットワークを形成するコバルト化合物の価数が僅かに低下する。そして、充放電の繰り返しの回数が増えていくと、コバルト化合物は、その価数の低下が蓄積されていき、それにともない徐々に導電性が低下していく。このため、導電性ネットワークは機能を十分に発揮できなくなり次第に電池の容量が低下していく。また、放電の末期には、導電性ネットワークを形成するコバルト化合物が部分的に還元され、溶出する現象も起こる。コバルト化合物において還元・溶出が起こると、上記した導電性ネットワークは部分的に破壊されてしまうため、正極の導電性は低下して

充電受入性が損なわれるとともに正極活物質の利用率が低下して容量低下を招いてしまう。

[0005] このように、高容量化が図られたニッケル水素二次電池においては、充放電のサイクル数の増加にともない容量低下を起こしサイクル寿命特性が悪化する不具合が生じる。そこで、ニッケル水素二次電池のサイクル寿命特性の改善が種々試みられている（例えば、特許文献1）。

[0006] 特許文献1に代表されるニッケル水素二次電池は、正極に水酸化リチウムあるいはリチウムを添加している。斯かる水酸化リチウムあるいはリチウムは、導電性ネットワークを形成するコバルト化合物を安定化させ、充放電サイクルにともなうコバルト化合物の価数の低下や還元・溶出反応を抑制し、ニッケル水素二次電池のサイクル寿命特性の向上に寄与する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許2953463号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、上記したような機器においては、近年、消費する電力が増加しており、それにともない、これらの機器に使用されるニッケル水素二次電池には、より高率で放電を行うことが求められている。

[0009] 特許文献1のニッケル水素二次電池においては、上記したようにサイクル寿命特性の向上のためにリチウムが添加されている。しかしながら、リチウムが正極中に存在すると水酸化ニッケルの結晶と結晶との間の層にアルカリ電解液が取り込まれ、これによりセパレータに含まれるアルカリ電解液の量が減る。このように正極にアルカリ電解液が偏りセパレータ中のアルカリ電解液が枯渇すると、電池の内部抵抗の値が上昇し、放電性を阻害するので高率放電特性が低下する。つまり、特許文献1に代表されるニッケル水素二次電池は高率放電特性があまり高くない。また、電池は内部抵抗の値が上昇す

ると充放電にともなう発熱量が増え、その熱により負極の水素吸蔵合金がアルカリ電解液により腐食される腐食反応がより進む。このような腐食反応が進むとアルカリ電解液が消費されるので、アルカリ電解液量は益々減り、更に電池の内部抵抗の値が上昇して電池の高率放電特性が低下する。しかも、上記したような腐食反応が進むと、水素吸蔵合金の水素を吸蔵放出する能力が低下し、これによっても電池のサイクル寿命特性が阻害される。

[0010] ここで、消費電力の大きな機器については、電池を複数本束ねて電池パックとして使用することが一般的に行われている。このような電池パックの場合、各電池からの発熱量は加算されるので、各電池はより高温に曝されることとなり、上記した腐食反応はより進むため、水素吸蔵合金の劣化によるサイクル寿命特性の低下、及び、アルカリ電解液の減量による高率放電特性の低下はより顕著となる。

[0011] このように、特許文献1に代表されるような従来のニッケル水素二次電池では、近年の過酷な使用条件に十分に対応できていないのが現状である。つまり、ニッケル水素二次電池においては、高率放電特性と電池の寿命特性とが未だ十分に両立されてはいない。

[0012] 本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、高率放電特性及び寿命特性の両立を図ることができるニッケル水素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

[0013] 上記目的を達成するために、本発明によれば、容器内に電極群がアルカリ電解液とともに密閉状態で収容され、前記電極群がセパレータを介して互いに重ね合わされた正極及び負極からなるニッケル水素二次電池において、前記ニッケル水素二次電池内にはLiが含まれており、前記ニッケル水素二次電池内でのLiの総量は、LiをLiOHに換算し、正極の容量1Ah当たりの質量として求めた場合、15～50mg/Ahであり、前記負極は、希土類元素、Mg及びNiを含む希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金の粒子を含んでおり、前記水素吸蔵合金の粒子は、その表面に前記希土類元素の水

酸化物である希土類水酸化物を有し、且つ、比表面積が $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である、ニッケル水素二次電池が提供される。

- [0014] また、前記水素吸蔵合金は、一般式： $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{T}_y)_z$ （ただし、前記一般式中、Lnは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Sc、Y、Yb、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、Tは、Mn、Co、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、添字x、y、zは、それぞれ $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 4.5$ の関係を満たす）で表される組成を有する構成とすることが好ましい。
- [0015] また、前記水素吸蔵合金は、Mn及びCoを除いて構成された組成からなる構成とすることがより好ましい。
- [0016] また、前記水素吸蔵合金の希土類元素の成分中におけるLaの含有比率が20質量%以上である構成とすることが好ましい。
- [0017] また、前記水素吸蔵合金の希土類元素の成分中におけるSmの含有比率が20質量%以上である構成とすることが好ましい。
- [0018] また、前記正極は、正極活物質粒子を含み、前記正極活物質粒子は、水酸化ニッケルを主成分とするベース粒子と、Liを含有しているCo化合物からなり前記ベース粒子の表面を覆う導電層とを有している構成とすることが好ましい。
- [0019] また、前記正極は、Y化合物、Nb化合物、Yb化合物及びW化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を添加剤として含む構成とすることが好ましい。
- [0020] また、前記アルカリ電解液は、LiOHを含んでいる構成とすることが好ましい。
- [0021] また、前記希土類水酸化物は、前記水素吸蔵合金の粒子の表面に析出した針状結晶である構成とすることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明のニッケル水素二次電池は、電池内に含まれるLiの総量をLiOH量に換算した値で、正極の容量1Ah当たり15～50mg/Ahとする構成と、負極に含まれる水素吸蔵合金の粒子は、その表面に希土類元素の水酸化物である希土類水酸化物を有し、且つ、比表面積が0.1～0.5m²/gである構成とを備えている。上記したLiは、導電性ネットワークの破壊を抑制するので電池のサイクル寿命の向上に貢献する。一方、希土類水酸化物は、アルカリ電解液に対する耐腐食性を備えている。そして、水素吸蔵合金の粒子の比表面積を0.1～0.5m²/gとすることにより、水素吸蔵合金の粒子の表面に存在する希土類水酸化物の量が適切な範囲内にコントロールされている。このため、水素吸蔵合金の腐食反応は抑制され、この腐食反応により消費されるアルカリ電解液の消費量は減るので、アルカリ電解液は電池内に十分に残存する。よって、Liの存在に起因して正極にアルカリ電解液が取り込まれたとしてもセパレータ中にはアルカリ電解液が十分に保持されるので、電池の内部抵抗の値を低くすることができ高率放電特性は向上する。これにより、本発明のニッケル水素二次電池は、高率放電特性及び寿命特性の両立を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [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

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 図1に示すように、電池2は、上端が開口し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の開口内には、導電性を有する円板形状の蓋板1

4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。即ち、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。

[0027] 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の正極端子20が固定され、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、この正極端子20には、図示しないガス抜き孔が開口されている。

[0028] 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、この結果、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。

[0029] 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。即ち、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。即ち、負極26と外装缶10とは互いに電氣的に接続されている。

[0030] 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の間には円形の絶縁部材3

2が配置され、正極リード30は絶縁部材32に設けられたスリット39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絶縁部材34が配置されている。

[0031] 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との間での充放電反応を進行させる。このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、及びこれらのうち2つ以上を混合した水溶液等をあげることができる。ここで、アルカリ電解液には、LiOHが含まれているとサイクル寿命特性の向上が図れるので、LiOHを含む態様とすることが好ましい。

[0032] セパレータ28は、正極24及び負極26の短絡を防止するとともにアルカリ電解液を保持する働きをする。このセパレータ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を用いることができる。具体的には、スルホン化処理が施されてスルホン基が付与されたポリオレフィン繊維を主体とする不織布を用いることが好ましい。ここで、スルホン基は、硫酸又は発煙硫酸等の硫酸基を含む酸を用いて不織布を処理することにより付与される。このようなスルホン基を有する繊維を含むセパレータを用いた電池は、優れた自己放電特性を発揮する。

[0033] 正極24は、多孔質構造を有する導電性の正極基材と、この正極基材の空隙内に保持された正極合剤とからなる。

[0034] このような正極基材としては、例えば、ニッケルめっきが施された網状、スポンジ状若しくは繊維状の金属体、あるいは、発泡ニッケル（ニッケルフォーム）を用いることができる。

[0035] 正極合剤は、図1中円S内に概略的に示されているように、正極活物質粒子36と、結着剤42とを含む。この結着剤42は、正極活物質粒子36を互いに結着させると同時に正極合剤を正極基材に結着させる働きをなす。ここで、結着剤42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。

[0036] 一方、上記した正極活物質粒子36は、ベース粒子38と、ベース粒子38の表面を覆う導電層40とを有している。

[0037] ベース粒子38は、水酸化ニッケル粒子又は高次の水酸化ニッケル粒子である。ベース粒子38の平均粒径は、 $8\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲内に設定することが好ましい。即ち、非焼結式正極においては、正極活物質の表面積を増大させることにより、正極の電極反応面積を増大させることができ、電池の高出力化を図ることができるので、正極活物質のベースとなるベース粒子38としても、その平均粒径を $20\mu\text{m}$ 以下の小径粒子とすることが好ましい。ただしベース粒子の表面に析出させる導電層40の厚さを一定とした場合、ベース粒子38を小径にするほど導電層40の部分の割合が多くなり単位容量の低下を招く弊害がある。また、ベース粒子38の製造歩留まりを考慮して粒径は $8\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。より好ましい範囲は、 $10\mu\text{m}$ ～ $16\mu\text{m}$ である。

[0038] なお、上記した水酸化ニッケルには、コバルト及び亜鉛のうちの少なくとも一種を固溶させることが好ましい。ここで、コバルトは、正極活物質粒子内部の導電性を向上させ、電池の高率放電特性の向上に寄与し、亜鉛は、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。

[0039] ここで、水酸化ニッケル粒子に固溶される上記元素の含有量は、水酸化ニッケルに対して、コバルトが0.5～6.0質量%、亜鉛が1.0～7.0質量%とすることが好ましい。より好ましくは、コバルトが0.7～2.0質量%、亜鉛が2.0～5.0質量%とすることである。

[0040] ベース粒子38は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、硫酸ニッケルの水溶液を調製する。この硫酸ニッケル水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して反応させることにより水酸化ニッケル

からなるベース粒子38を析出させる。ここで、水酸化ニッケル粒子に亜鉛及びコバルトを固溶させる場合は、所定組成となるよう硫酸ニッケル、硫酸亜鉛及び硫酸コバルトを計量し、これらの混合水溶液を調製する。得られた混合水溶液を攪拌しながら、この混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して反応させることにより水酸化ニッケルを主体とし、亜鉛及びコバルトを固溶したベース粒子38を析出させる。

[0041] 導電層40は、リチウムを含有しているコバルト化合物（以下、リチウム含有コバルト化合物という）からなる。このリチウム含有コバルト化合物は、詳しくは、オキシ水酸化コバルト（ CoOOH ）やコバルト水酸化物（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）などのコバルト化合物の結晶中にリチウムが取り込まれた化合物である。このリチウム含有コバルト化合物は極めて高い導電性を有することから、正極内にて活物質の利用率を高めることができる良好な導電性ネットワークを形成する。

[0042] この導電層40は、以下の手順により形成される、

まず、ベース粒子38をアンモニア水溶液中に投入し、この水溶液中に硫酸コバルト水溶液を加える。これにより、ベース粒子38を核として、この核の表面に水酸化コバルトが析出し、水酸化コバルトの層を備えた中間体粒子が形成される。得られた中間体粒子は、高温環境下にて酸素を含む空気中に対流させられ、水酸化リチウム水溶液が噴霧されつつ、所定の加熱温度、所定の加熱時間で加熱処理が施される。ここで、前記加熱処理は、 80°C ～ 100°C で、30分～2時間保持することが好ましい。この処理により、前記中間体粒子の表面の水酸化コバルトは、導電性の高いコバルト化合物（オキシ水酸化コバルト等）となるとともにリチウムを取り込む。これにより、リチウムを含有したコバルト化合物からなる導電層40で覆われた正極活物質粒子36が得られる。

[0043] ここで、導電層40としてのコバルト化合物には、更に、ナトリウムを含有させると、導電層の安定性が増すので好ましい。前記コバルト化合物にナトリウムを更に含有させるには、高温環境下にて空気中に対流させられた前

記中間体粒子に対し、水酸化リチウム水溶液とともに水酸化ナトリウム水溶液を噴霧して加熱処理を行う。これにより、リチウム及びナトリウムを含有したコバルト化合物からなる導電層40で覆われた正極活物質粒子36が得られる。

[0044] 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、上記したようにして得られた正極活物質粒子36、水及び結着剤42を含む正極合剤ペーストを調製する。正極合剤ペーストは例えばスポンジ状のニッケル製金属体（ニッケルフォーム）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ニッケルフォームは、ロール圧延されてから裁断され、正極24が作製される。

[0045] このようにして得られた正極24中においては、図1中の円Sに示すように、表面が導電層40で覆われたベース粒子38からなる正極活物質粒子36が互いに接触し、斯かる導電層40により導電性ネットワークが形成される。

[0046] ここで、正極24には、添加剤として、Y化合物、Nb化合物、Yb化合物及びW化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を更に添加することが好ましい。この添加剤は、導電層からコバルトが溶出することを抑制し、導電性ネットワークが破壊されることを抑える。なお、前記Y化合物としては、例えば、酸化イットリウム、前記Nb化合物としては、例えば、酸化ニオブ、前記Yb化合物としては、例えば、酸化イッテルビウム、前記W化合物としては、例えば、酸化タングステン等を用いることが好ましい。

[0047] この添加剤は、正極合剤中に添加され、その含有量は、正極活物質粒子100質量部に対して、0.2～2質量部となる範囲に設定することが好ましい。これは、添加剤の含有量が、0.2質量部より少ないと、導電層からのコバルトの溶出を抑える効果が小さく、2質量部を超えると前記効果は飽和してしまうとともに、正極活物質の量が相対的に低下し容量低下を招くからである。

[0048] 本発明の電池2においては、電池内に含まれるLiの総量が特定される。

本発明者は、正極活物質粒子の導電層の中だけではなく、ニッケル水素二次電池内の他の箇所、例えば、正極合剤中、負極合剤中、セパレータ、アルカリ電解液等にもLiを存在させると、かかるLiがアルカリ電解液を介して正極活物質粒子の導電層に到達し、正極活物質粒子の導電層からコバルトが溶出して導電性ネットワークが破壊されることを抑えることができることを見出し、電池内での適正なLiの量を特定した。以下、斯かるLiについて詳しく説明する。

[0049] 本発明の電池においては、電池内に含まれるLiの総量Wは、LiをLiOHに換算し、正極の容量1Ah当たりの質量として求めた場合、 $W = 15 \sim 50 \text{ mg/Ah}$ とする。

[0050] Liの総量Wが 15 mg/Ah より少ないと、導電性ネットワークの破壊を抑える効果は小さい。一方、Liの総量Wは多いほど導電性ネットワークの破壊を抑える効果が大きくなる。しかしながら、Liの総量Wが 50 mg/Ah を超えると電池の低温放電特性が低下するといった弊害が生じてくるので、上限は 50 mg/Ah とする。また、好ましくは、Liの総量Wの範囲を $40 \text{ mg/Ah} \leq W \leq 50 \text{ mg/Ah}$ とする。

[0051] 電池内にLiOHの形でLiを存在させる方法としては、正極活物質粒子に対してLiOHの水溶液を噴霧する処理を施す方法、アルカリ電解液にLiOHを添加する方法、正極合剤ペースト中にLiOHを混入する方法、セパレータにLiOHを担持させる方法、負極の水素吸蔵合金をLiOHで処理する方法等を挙げることができ、これらの方法を単独、あるいは組み合わせて採用することが好ましい。ここで、上記した実施態様のような正極活物質粒子に対してLiOHの水溶液を噴霧する処理を施す方法は、正極にLiを偏在させる処理が簡易に行えるので好適である。また、アルカリ電解液に水酸化リチウム水溶液を採用した場合、アルカリ電解液の組成は、LiOHの飽和に近い組成とすることが好ましい。

[0052] 次に、負極26について説明する。

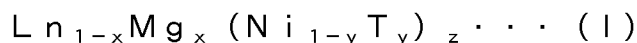
負極26は、帯状をなす導電性の負極基板（芯体）を有し、この負極基板

に負極合剤が保持されている。

負極基板は、貫通孔が分布されたシート状の金属材料からなり、例えば、パンチングメタルシートや、金属粉末を型成形して焼結した焼結基板を用いることができる。負極合剤は、負極基板の貫通孔内に充填されるばかりでなく、負極基板の両面上にも層状にして保持されている。

[0053] 負極合剤は、図1中円R内に概略的に示されているが、水素吸蔵合金粒子44、導電助剤46及び結着剤48を含む。この結着剤48は水素吸蔵合金粒子44及び導電助剤46を互いに結着させると同時に負極合剤を負極基板に結着させる働きをなす。ここで、水素吸蔵合金は、負極活物質である水素を吸蔵及び放出可能な合金である。上記した結着剤48としては親水性若しくは疎水性のポリマー等を用いることができ、導電助剤46としては、カーボンブラックや黒鉛を用いることができる。

[0054] 水素吸蔵合金粒子44における水素吸蔵合金としては、希土類元素、Mg、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系水素吸蔵合金は、以下に示す一般式(1)で表される組成を有している態様とすることが好ましい。



ただし、一般式(1)中、Lnは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Sc、Y、Yb、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、Tは、Mn、Co、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、添字x、y、zは、それぞれ $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 4.5$ の関係を満たす。

[0055] 本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式(1)におけるLn及びMgをA成分とし、Ni及びT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-N

i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大きいという長所とを併せ持っている。このため、本発明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。

[0056] ここで、本発明者は、正極におけるオキシ水酸化コバルト等のコバルト化合物の耐久性を向上させる検討の過程で、負極の水素吸蔵合金として、Mn及びCoを含む水素吸蔵合金を用いた場合、これらのMn及びCoといった成分がアルカリ電解液中に溶出するとともに正極活物質表面に到達し導電性ネットワークのオキシ水酸化コバルト等を還元・溶出させることを見出した。よって、電池内の導電性を阻害させないために、本発明の水素吸蔵合金としては、Mn及びCoを除いた組成からなる希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を採用することがより好ましい。

[0057] また、本発明で用いる水素吸蔵合金粒子44は、その表面に希土類元素の水酸化物である希土類水酸化物50を有している。この希土類水酸化物50は、水素吸蔵合金粒子44がアルカリ水溶液に浸漬されるいわゆるアルカリ処理が施されることにより形成される。水素吸蔵合金粒子44がアルカリ処理を受けることにより、希土類水酸化物50は、針状結晶として析出して水素吸蔵合金粒子44の表面に凹凸を形成する。

[0058] この希土類水酸化物50は、アルカリ電解液により水素吸蔵合金が腐食されることを抑制する働きをする。つまり、水素吸蔵合金の表面に希土類水酸化物50が存在することにより、水素吸蔵合金の腐食反応に消費されるアルカリ電解液の量を少なくすることができる。このように電池内でアルカリ電解液の量が減らなければ、正極にアルカリ電解液が取り込まれたとしても、セパレータ中にアルカリ電解液が十分に保持されるので電池の内部抵抗値が上昇することを抑制することができる。その結果、電池の高率放電特性の向上に貢献する。また、電池の内部抵抗値が低下することにより、電池の発熱も抑制されるので、水素吸蔵合金の腐食反応の進行も鈍化し、腐食反応にとまらなうアルカリ電解液の消費量がより減る。

- [0059] 上記した希土類水酸化物50は、非導電性であるため、水素吸蔵合金粒子44の表面にて希土類水酸化物50が多くなり過ぎると充放電反応に支障を来す。一方、希土類水酸化物50の量が少なすぎると上記した効果が小さくなる。このため、希土類水酸化物50の量は適切な範囲にすることが好ましい。
- [0060] ここで、希土類水酸化物50の量は、水素吸蔵合金粒子44の表面の凹凸の度合いに比例する。よって、この凹凸の度合いを水素吸蔵合金粒子44の比表面積として求め、この比表面積から水素吸蔵合金粒子44の表面上の希土類水酸化物50の量を把握し、適切な希土類水酸化物50の量をコントロールする。
- [0061] 本発明においては、水素吸蔵合金粒子44の比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、水素吸蔵合金粒子44の表面上の希土類水酸化物50の量が少なく上記した効果が十分得られない。一方、水素吸蔵合金粒子44の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、水素吸蔵合金粒子44の表面上の希土類水酸化物50の量が多くなり、水素吸蔵合金を含む負極の導電性が低下し電池の充放電反応が阻害される。よって、水素吸蔵合金粒子44の比表面積は、 $0.1\sim 0.5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内とすることが好ましい。
- [0062] 水素吸蔵合金粒子44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粒子の中間製品を得る。次いで、得られた中間製品を所定温度のアルカリ水溶液の中に所定時間浸漬するアルカリ処理を施す。このアルカリ処理において、使用されるアルカリ水溶液の種類及び規定度は特に限定はされないが、例えば、 $5\sim 9\text{ N}$ の水酸化カリウム水溶液が好適なものとして用いられる。また、アルカリ処理中において、アルカリ水溶液の温度は、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ に設定することが好ましく、処理時間は、 $0.5\sim 2.0$ 時間に

設定することが好ましい。このようなアルカリ処理が施された水素吸蔵合金の粒子の比表面積を測定すると $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲となる。

[0063] 上記したようなアルカリ処理を経ることにより適切な量の希土類水酸化物50の針状結晶が表面に析出した水素吸蔵合金粒子44が得られる。

[0064] また、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、上記のようなアルカリ処理を経て表面に希土類水酸化物50を有する水素吸蔵合金粒子44からなる水素吸蔵合金粉末、導電助剤46、結着剤48及び水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基板に塗着され、乾燥させられる。乾燥後、水素吸蔵合金粒子44等が付着した負極基板はロール圧延及び裁断が施され、これにより負極26が作製される。

[0065] 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る。これにより電極群22が形成される。

[0066] 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を備えた蓋板14により封口され、本発明に係る電池2が得られる。

[0067] 以上のように、本発明の電池2は、電池2内に含まれるLiの総量を特定する構成と、負極26に含まれる水素吸蔵合金粒子44の表面に希土類水酸化物50を析出させる構成とが組み合わされていることを特徴としている。本発明の電池2は、電池2内に含まれるLiの総量を特定することにより、導電性ネットワークが破壊されることを抑制し、サイクル寿命を延ばすことができる。そして、水素吸蔵合金粒子44の表面に希土類水酸化物50を析出させ、その析出量をコントロールすることにより、水素吸蔵合金の腐食反応を抑制しアルカリ電解液の消費量を減らす。これによりセパレータ中のアルカリ電解液の枯渇を防止して内部抵抗値の上昇を抑制できるので、得られる電池は、大電流での放電が可能になり高率放電特性が向上する。よって、

本発明の電池 2 は、サイクル寿命特性と高率放電特性とを両立させることができる。

実施例

[0068] (実施例 1)

1. 電池の製造

(1) 正極の作製

ニッケルに対して亜鉛 3 質量%、コバルト 1 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 1 N の水酸化ナトリウム水溶液に加え、混合水溶液を調整した。得られた混合水溶液を攪拌しながら、この混合水溶液に 10 N 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、pH を 13 ~ 14 に安定させて、水酸化ニッケルを主体とし、亜鉛及びコバルトを固溶したベース粒子 38 を生成させた。

[0069] 得られたベース粒子 38 を 10 倍の量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥した。なお、得られたベース粒子 38 は、平均粒径が 10 μm の球状をなしている。

[0070] 次に、得られたベース粒子 38 をアンモニア水溶液中に投入し、その反応中の pH を 9 ~ 10 に維持しながら硫酸コバルト水溶液を加えた。これにより、ベース粒子 38 を核として、この核の表面に水酸化コバルトが析出し、厚さ約 0.1 μm の水酸化コバルトの層を備えた中間体粒子を得た。ついで、この中間体粒子を 80 $^{\circ}\text{C}$ の環境下にて酸素を含む高温空気中に対流させ、12 N の水酸化ナトリウム水溶液及び 4 N の水酸化リチウム水溶液を噴霧して、45 分間の加熱処理を施した。これにより、前記中間体粒子の表面の水酸化コバルトが、導電性の高いオキシ水酸化コバルトとなるとともに、オキシ水酸化コバルトの層中にナトリウム及びリチウムが取り込まれ、ナトリウム及びリチウムを含有したコバルト化合物からなる導電層 40 が形成される。その後、斯かるオキシ水酸化コバルトの層を備えた粒子を濾取し、水洗いしたのち、60 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させた。このようにして、ベース粒子 38 の表面に

ナトリウム及びリチウムを含有したオキシ水酸化コバルトからなる導電層40を有した正極活物質粒子36を得た。

[0071] 次に、作製した正極活物質粒子100質量部に、10質量部の水酸化コバルト、0.5質量部の酸化亜鉛、0.5質量部の酸化イットリウム、40質量部のHPC（結着剤42）のディスパージョン液を混合して正極活物質ペーストを調製し、この正極活物質ペーストを正極基材としてのニッケルフォームに塗着・充填した。正極活物質粒子が付着したニッケルフォームを乾燥後、ロール圧延したのち裁断し、リチウムを含有した正極24を得た。ここで、得られた正極中の正極合剤は、図1中円Sに示すように、表面が導電層40で覆われたベース粒子38からなる正極活物質粒子36が互いに接触して存在する態様をなしており、斯かる導電層40により導電性ネットワークが形成されている。なお、この正極24は、水酸化ニッケルの理論容量289mAh/gより、正極1枚当たりの容量が2500mAhになるように充填量を調整している。

[0072] (2) 水素吸蔵合金及び負極の作製

先ず、25質量%のランタン、73質量%のサマリウム、2質量%のジルコニウムを含むLn成分を調製した。得られたLn成分、マグネシウム、ニッケル、アルミニウムを計量して、これらがモル比で0.90:0.10:3.20:0.20の割合となる混合物を調製した。得られた混合物は、誘導溶解炉で溶解され、インゴットとされた。次いで、このインゴットに対し、温度1000℃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、その組成が $(La_{0.25}Sm_{0.73}Zr_{0.02})_{0.90}Mg_{0.10}Ni_{3.20}Al_{0.20}$ となる水素吸蔵合金のインゴットを得た。この後、このインゴットをアルゴンガス雰囲気中で機械的に粉砕して篩分けし、400メッシュ～2000メッシュの間に残る水素吸蔵合金粒子からなる粉末を選別した。得られた水素吸蔵合金の粉末の粒度をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定した結果、水素吸蔵合金粒子の粒径は、積算値50%にあたる平均粒径は30 μ m、最大粒径は45 μ mであった。

[0073] 次いで、7 Nの水酸化カリウム水溶液を準備し、この水酸化カリウム水溶液を80℃に加熱した。そして、この水酸化カリウム水溶液中に上記した水素吸蔵合金の粒子を浸漬し、1時間保持することにより、水素吸蔵合金の粒子にアルカリ処理を施し、粒子表面に希土類水酸化物を形成させた。なお、この時に形成された希土類水酸化物は、X線回折測定（XRD測定）により希土類元素の水酸化物であることを確認した。そして、この希土類水酸化物は、この実施例で用いた水素吸蔵合金に含まれる希土類元素の成分からLaとSmの水酸化物であると考えられる。その後、アルカリ処理した水素吸蔵合金の粒子を水洗し、乾燥させて、アルカリ処理済み水素吸蔵合金粒子を得た。このアルカリ処理済み水素吸蔵合金粒子の比表面積を、比表面積測定装置を用いて窒素ガス吸着BET法により測定したところ0.4 m²/gであった。

[0074] アルカリ処理済み水素吸蔵合金粒子からなる粉末100質量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.4質量部、カルボキシメチルセルロース0.1質量部、スチレンブタジエンゴム共重合体2.5質量部、カーボンブラック1.0質量部、および水30質量部を添加して混練し、負極合剤のペーストを調製した。

[0075] この負極合剤のペーストを負極基板としての鉄製の孔あき板の両面に均等、且つ、厚さが一定となるように塗布した。このとき、負極合剤のペーストは孔あき板の貫通孔内にも充填される。なお、この孔あき板は60 μmの厚みを有し、その表面にはニッケルめっきが施されている。

[0076] ペーストの乾燥後、水素吸蔵合金の粉末等が付着した孔あき板を更にロール圧延した後、裁断し、水素吸蔵合金を含むAAサイズ用の負極26を作成した。なお、この負極26は、負極1枚当たりの容量が3500 mAhになるように充填量を調整している。負極の容量は、水素吸蔵合金1gの容量を350 mAhと仮定し、水素吸蔵合金の量が10.0gにすることで調整している。

[0077] (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 はポリプロピレン繊維製不織布から成り、その厚みは 0.1 mm (目付量は 40 g/m²) であった。

[0078] 有底円筒形状の外装缶 10 内に上記電極群 22 を収納するとともに、リチウム、カリウム、ナトリウムを含有した 30 質量%の水酸化ナトリウム水溶液をアルカリ電解液として所定量注入した。ここで、アルカリ電解液中において、KOH は 5.0 N、NaOH は 3.0 N、LiOH は 0.7 N とした。この後、蓋板 14 等で外装缶 10 の開口を塞ぎ、正極容量が 2500 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池 2 を組み立てた。この電池は負極容量が正極容量より大きい、正極規制の電池になっているため、正極容量の 2500 mAh を電池の公称容量とした。この実施例 1 の電池内に含まれる LiOH の総量を測定したところ、100 mg であり、正極の単位容量当たりの LiOH 量は 40 mg/Ah であった。この正極の単位容量当たりの LiOH 量の値を表 1 の Li 量の欄に示した。

[0079] ここで、電池内に含まれる LiOH の量は、以下のようにして測定した。まず、濃硝酸を用いて電池全体を溶解させて溶解液を得た後、この溶解液に過酸化水素水を注入して溶解液を中和した。その後、中和した溶解液に含まれる Li 量を原子吸光法を用いて測定し、この値を LiOH 量に換算した。

[0080] (4) 初期活性化処理

実施例 1 の電池に対し、温度 25℃の下にて、0.1 C の充電電流で 16 時間の充電を行った後に、0.2 C の放電電流で電池電圧が 0.5 V になるまで放電させる初期活性化処理を 2 回繰り返した。このようにして、使用可能状態の電池を得た。

[0081] (実施例 2～3)

水素吸蔵合金の粒子を水酸化カリウム水溶液に浸漬する時間を適宜変更し、水素吸蔵合金の粒子の比表面積を 0.1 m²/g、0.5 m²/g としたこ

と以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0082] (実施例4～5)

正極に用いられる中間体粒子に噴霧する水酸化リチウム水溶液の濃度を適宜変更し、電池内に含まれる正極の単位容量当たりのLiOHの質量を15mg/Ah、50mg/Ahとしたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0083] (実施例6)

水素吸蔵合金の組成を $(La_{0.25}Sm_{0.73}Zr_{0.02})_{0.90}Mg_{0.10}Ni_{3.00}Al_{0.20}Mn_{0.10}Co_{0.10}$ としたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0084] (実施例7)

水素吸蔵合金の組成を $(La_{0.10}Sm_{0.88}Zr_{0.02})_{0.90}Mg_{0.10}Ni_{3.20}Al_{0.20}$ としたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0085] (実施例8)

水素吸蔵合金の組成を $(La_{0.88}Sm_{0.10}Zr_{0.02})_{0.90}Mg_{0.10}Ni_{3.20}Al_{0.20}$ としたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0086] (実施例9)

正極を作製する際に、正極合剤ペーストに添加剤として酸化ニオブの粉末0.3質量部を更に添加したこと以外は、実施例1の電池と同様なニッケル水素二次電池を得た。

[0087] (実施例10)

正極を作製する際に、正極合剤ペーストに添加剤として酸化イットルビウムの粉末0.3質量部を更に添加したこと以外は、実施例1の電池と同様なニッケル水素二次電池を得た。

[0088] (実施例11)

正極を作製する際に、正極合剤ペーストに添加剤として酸化タングステン

の粉末0.3質量部を更に添加したこと以外は、実施例1の電池と同様なニッケル水素二次電池を得た。

[0089] (比較例1)

正極を作製する際に、中間体粒子に噴霧する水酸化リチウム水溶液の濃度を適宜変更し、正極の単位容量当たりのLiOHの質量を12mg/Ahとしたことと、水素吸蔵合金の粒子を水酸化カリウム水溶液に浸漬せずアルカリ処理を施さなかったこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0090] (比較例2)

水素吸蔵合金の粒子を水酸化カリウム水溶液に浸漬せずアルカリ処理を施さなかったこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0091] (比較例3)

正極を作製する際に、中間体粒子に噴霧する水酸化リチウム水溶液の濃度を適宜変更し、正極の単位容量当たりのLiOHの質量を12mg/Ahとしたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0092] (比較例4)

水素吸蔵合金の粒子を水酸化カリウム水溶液に浸漬する時間を適宜変更し、水素吸蔵合金の粒子の比表面積を0.7m²/gとしたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0093] (比較例5)

水素吸蔵合金の組成をLa_{0.70}Ce_{0.30}Ni_{3.80}Al_{0.30}Mn_{0.40}Co_{0.50}としたこと以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0094] (比較例6)

正極を作製する際に、中間体粒子に噴霧する水酸化リチウム水溶液の濃度を適宜変更し、正極の単位容量当たりのLiOHの質量を51mg/Ahと

した事以外は、実施例1の電池と同様にしてニッケル水素二次電池を得た。

[0095] 2. ニッケル水素二次電池の評価

(1) ニッケル水素二次電池の放電容量比率

初期活性化処理済みの実施例1～11、比較例1～6の電池について、25℃の環境下にて、1.0Cの充電電流で1時間充電を行い、その後、25℃の環境下で0.2Cの放電電流で放電終止電圧が0.8Vになるまで放電させたときの電池の放電容量を測定した。このときの放電容量を0.2C放電容量とする。

[0096] 次に、これら実施例1～11、比較例1～6の電池について、25℃の環境下にて、1.0Cの充電電流で1時間充電を行い、その後、25℃の環境下で4.0Cの放電電流で放電終止電圧が0.8Vになるまで放電させたときの電池の放電容量を測定した。このときの放電容量を4.0C放電容量とする。

[0097] そして、0.2C放電容量に対する4.0C放電容量の比率（放電容量比率）を求めた。比較例1の電池の放電容量比率の値を100として、各電池の放電容量比率の値との比を求め、その結果を表1の高率放電特性の欄に併せて示した。この放電容量比率の値が高い電池ほど大電流での放電が可能であり、高率放電特性に優れていることを表す。つまり、高率放電特性の欄の数値が高いほど高率放電特性に優れている。

[0098] (2) サイクル寿命特性

初期活性化処理済みの実施例1～11、比較例1～6の電池について、25℃の環境下にて、1.0Cの充電電流で1時間充電を行い、その後、25℃の環境下にて1.0Cの放電電流で電池の電圧が0.8Vになるまで放電した後、10分間放置した。

[0099] 上記充放電のサイクルを1サイクルとし、各電池につき初期容量を100%としたとき、この初期容量に対する容量維持率が60%を下回るまでのサイクル数を数え、そのときの回数をサイクル寿命とした。ここで、比較例1

の電池がサイクル寿命に至ったときのサイクル数を100として、各電池がサイクル寿命に至ったときのサイクル数との比を求め、その結果を表1のサイクル寿命特性の欄に併せて示した。このサイクル寿命特性の欄の数値が高いほどサイクル寿命が長く、サイクル寿命特性に優れていることを表す。

[0100]

[表1]

	Li量 [mg/Ah]	正極添加剤	水素吸蔵合金 の比表面積 [m ² /g]	水素吸蔵合金の組成	高率放 電特性	サイクル 寿命特性
実施例1	40	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	125	150
実施例2	40	酸化イットリウム	0.1	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	115	120
実施例3	40	酸化イットリウム	0.5	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	120	155
実施例4	15	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	115	150
実施例5	50	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	120	150
実施例6	40	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.00} Al _{0.20} Mn _{0.10} Co _{0.10}	128	130
実施例7	40	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.10} Sm _{0.88} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	140	140
実施例8	40	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.88} Sm _{0.10} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	115	150
実施例9	40	酸化イットリウム +酸化ニオブ	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	130	155
実施例10	40	酸化イットリウム+ 酸化イットレルビウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	128	152
実施例11	40	酸化イットリウム +酸化タンゲステン	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	130	150
比較例1	12	酸化イットリウム	0.03	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	100	100
比較例2	40	酸化イットリウム	0.03	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	90	110
比較例3	12	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	75	125
比較例4	40	酸化イットリウム	0.7	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	102	152
比較例5	40	酸化イットリウム	0.4	La _{0.70} Ce _{0.30} Ni _{3.80} Al _{0.30} Mn _{0.40} Co _{0.50}	75	100
比較例6	51	酸化イットリウム	0.4	(La _{0.25} Sm _{0.73} Zr _{0.02}) _{0.90} Mg _{0.10} Ni _{3.20} Al _{0.20}	95	135

[0101] (5) 考察

電池内のLi量が少なく、水素吸蔵合金の粒子にアルカリ処理を施していない比較例1の電池に対して、正極にLiを含ませた比較例2の電池では、サイクル寿命特性は向上しているが、高率放電特性は低下しており、Li量を増やしただけではこれら2つの特性は両立しないことがわかる。これは、正極にLiが含まれると水酸化ニッケルの結晶の層間にアルカリ電解液が取り込まれ、セパレータに含まれるアルカリ電解液の量が減少することで、電池全体の内部抵抗の値が上昇するためと考えられる。

[0102] 水素吸蔵合金の粒子にアルカリ処理を施した比較例3の電池では、やはりサイクル特性が向上し、高率放電特性が低下する。これは、水素吸蔵合金の耐食性が高まった結果、水素吸蔵合金の微粉化が進まなくなり、放電性が低下したためと考えられる。

[0103] 正極にLiを含ませ、水素吸蔵合金の粒子にアルカリ処理を施した実施例1では、サイクル寿命特性が更に向上するとともに、正極へのLiの増量又は水素吸蔵合金のアルカリ処理のどちらか一方の変更では低下していた高率放電特性が大きく向上しており、予期できない効果を発現している。これは、正極にアルカリ電解液が取り込まれても、水素吸蔵合金の耐食性が向上して水素吸蔵合金とアルカリ電解液との腐食反応が抑制された結果、負極で消費されなかったアルカリ電解液がセパレータに保持されることで電池全体の内部抵抗の値が上昇することが抑制されたためと考えられる。

[0104] 実施例1、2、3、比較例2、4の結果から、水素吸蔵合金の粒子の比表面積が $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ となる程度のアルカリ処理を水素吸蔵合金の粒子に施すことが有効であることがわかる。

[0105] 実施例1、6の結果から、水素吸蔵合金に含まれるCo及びMnはサイクル寿命特性を低下させるためCo及びMnは除くことが好ましいことがわかる。これは、Co及びMnはアルカリ電解液中に溶出しやすい元素であるため、充放電のサイクル中に水素吸蔵合金の組成が変化していくためと考えられる。

- [0106] 実施例 1 及び比較例 5 の結果から、水素吸蔵合金が Mg を含まない AB₅系であるとサイクル寿命特性及び高率放電特性を両立させる効果が得られないことがわかる。
- [0107] 実施例 1、7、8 の結果から、水素吸蔵合金に含まれる La 量は 20 質量%以上、Sm 量は 20 質量%以上であることが好ましいことがわかる。これは、希土類元素がアルカリ電解液と反応すると希土類元素の水酸化物を形成するが、その反応は元素により少しずつ異なるためであると考えられる。
- [0108] 実施例 1、9、10、11 の結果から、正極に酸化イットリウム以外に酸化ニオブ、酸化イッテルビウム、酸化タングステンを添加すると、高率放電特性とサイクル寿命特性の両方が更に高まることがわかる。これは、これらの添加剤が正極の充電受け入れ性を変化させ、水酸化ニッケルの層間に取り込まれるアルカリ電解液の量をコントロールできるためであると考えられる。
- [0109] 以上のように、本発明は、ニッケル水素二次電池中の Li 量と希土類—Mg—Ni 系水素吸蔵合金の粒子の比表面積とを特定の範囲内にコントロールするといった技術的思想により、高率放電特性及びサイクル寿命特性の両方を高めたニッケル水素二次電池を提供することができ、その工業的価値は極めて高い。
- [0110] 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り、例えば、ニッケル水素二次電池は、角形電池であってもよく、機械的な構造は格別限定されることはない。

符号の説明

- | | | |
|--------|-----|------------|
| [0111] | 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 |
| | 3 6 | 正極活物質粒子 |

4 4 水素吸蔵合金粒子

5 0 希土類水酸化物

請求の範囲

[請求項1] 容器内に電極群がアルカリ電解液とともに密閉状態で収容され、前記電極群がセパレータを介して互いに重ね合わされた正極及び負極からなるニッケル水素二次電池において、

前記ニッケル水素二次電池内にはLiが含まれており、前記ニッケル水素二次電池内でのLiの総量は、LiをLiOHに換算し、正極の容量1Ah当たりの質量として求めた場合、15～50mg/Ahであり、

前記負極は、希土類元素、Mg及びNiを含む希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金の粒子を含んでおり、

前記水素吸蔵合金の粒子は、その表面に前記希土類元素の水酸化物である希土類水酸化物を有し、且つ、比表面積が0.1～0.5m²/gである、ニッケル水素二次電池。

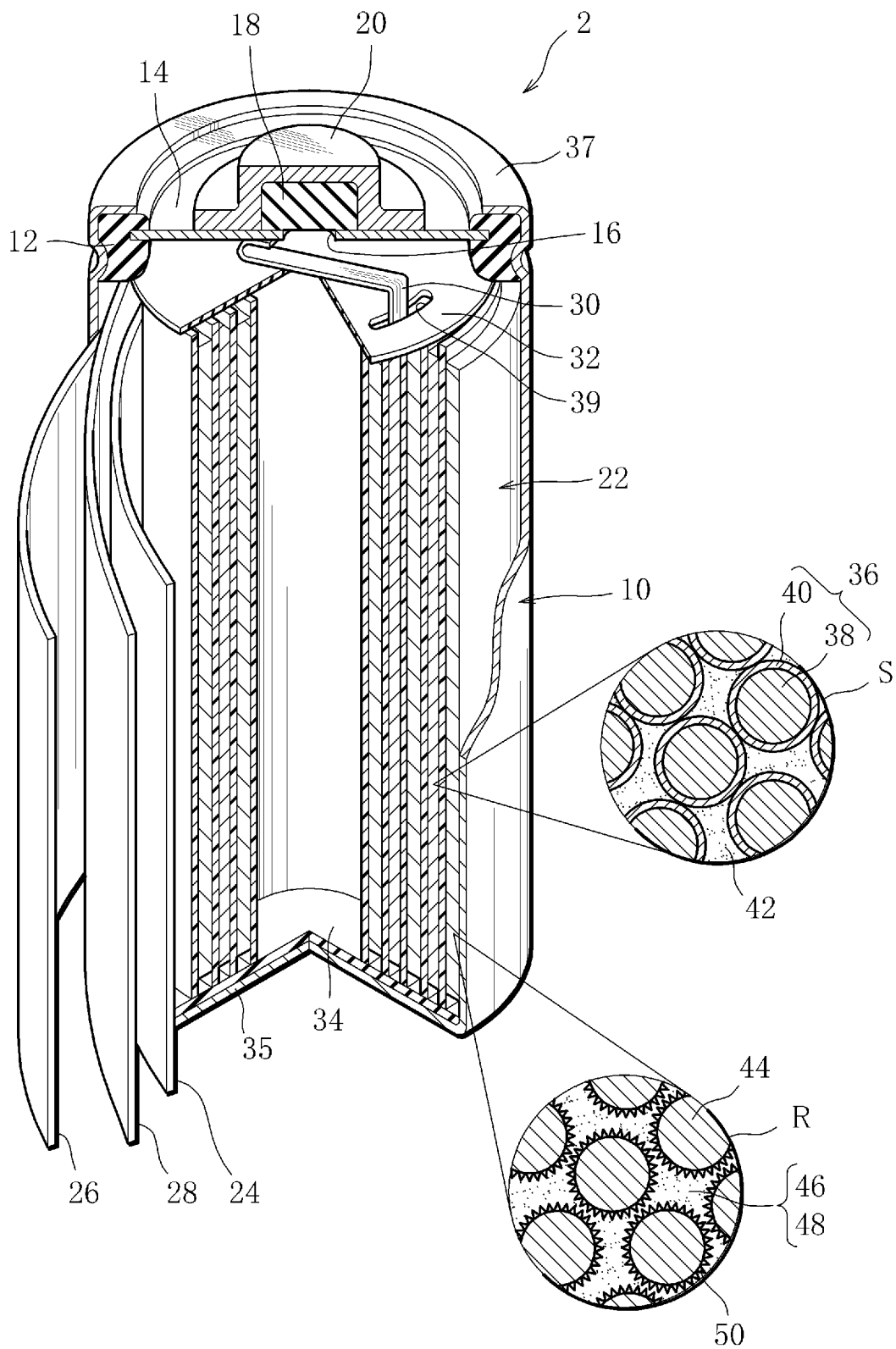
[請求項2] 前記水素吸蔵合金は、一般式： $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$ （ただし、前記一般式中、Lnは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Sc、Y、Yb、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、Tは、Mn、Co、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも一つの元素を表し、添字x、y、zは、それぞれ $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 4.5$ の関係を満たす）で表される組成を有する、請求項1に記載のニッケル水素二次電池。

[請求項3] 前記水素吸蔵合金は、Mn及びCoを除いて構成された組成からなる、請求項1又は2に記載のニッケル水素二次電池。

[請求項4] 前記水素吸蔵合金の希土類元素の成分中におけるLaの含有比率が20質量%以上である、請求項1～3の何れかに記載のニッケル水素二次電池。

- [請求項5] 前記水素吸蔵合金の希土類元素の成分中におけるSmの含有比率が20質量%以上である、請求項1～4の何れかに記載のニッケル水素二次電池。
- [請求項6] 前記正極は、正極活物質粒子を含み、
前記正極活物質粒子は、水酸化ニッケルを主成分とするベース粒子と、Liを含有しているCo化合物からなり前記ベース粒子の表面を覆う導電層とを有している、請求項1～5の何れかに記載のニッケル水素二次電池。
- [請求項7] 前記正極は、Y化合物、Nb化合物、Yb化合物及びW化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を添加剤として含む、請求項1～6の何れかに記載のニッケル水素二次電池。
- [請求項8] 前記アルカリ電解液は、LiOHを含んでいる、請求項1～7の何れかに記載のニッケル水素二次電池。
- [請求項9] 前記希土類水酸化物は、前記水素吸蔵合金の粒子の表面に析出した針状結晶である、請求項1～8の何れかに記載のニッケル水素二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068038

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/30(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M10/30, H01M4/38, H01M4/52, H01M4/62</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td> <i>JP 2013-206866 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0012], [0015] to [0019] & US 2013/0260216 A1 & EP 2645457 A1 & CN 103367816 A</i> </td> <td align="center">1-9</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td> <i>JP 4-137361 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 May 1992 (12.05.1992), claim 6; page 3, upper right column to lower right column (Family: none)</i> </td> <td align="center">1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	<i>JP 2013-206866 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0012], [0015] to [0019] & US 2013/0260216 A1 & EP 2645457 A1 & CN 103367816 A</i>	1-9	Y	<i>JP 4-137361 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 May 1992 (12.05.1992), claim 6; page 3, upper right column to lower right column (Family: none)</i>	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	<i>JP 2013-206866 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0012], [0015] to [0019] & US 2013/0260216 A1 & EP 2645457 A1 & CN 103367816 A</i>	1-9									
Y	<i>JP 4-137361 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 May 1992 (12.05.1992), claim 6; page 3, upper right column to lower right column (Family: none)</i>	1-9									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 27 August 2015 (27.08.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068038

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-217590 A (Yuasa Corp.), 31 July 2003 (31.07.2003), paragraph [0014] (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-021398 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 January 2000 (21.01.2000), paragraphs [0021], [0025] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-251061 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0015], [0017], [0018], [0053], [0054] & US 2013/0323578 A1 & EP 2669973 A1 & CN 103457001 A	1-9
A	JP 2014-089879 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), entire text; all drawings & US 2014/0120411 A1 & EP 2728654 A1 & CN 103794797 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/62(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. H01M10/30, H01M4/38, H01M4/52, H01M4/62		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
Y	JP 2013-206866 A (FDK トワイセル株式会社) 2013. 10. 07, [請求項1]-[請求項6], [0012], [0015]-[0019] & US 2013/0260216 A1 & EP 2645457 A1 & CN 103367816 A	1-9
Y	JP 4-137361 A (松下電器産業株式会社) 1992. 05. 12, 特許請求の範囲第6項, 第3頁右上欄-右下欄 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2003-217590 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003. 07. 31, [0014] (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27. 08. 2015	国際調査報告の発送日 08. 09. 2015	
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) 富士 美香 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2000-021398 A (東芝電池株式会社) 2000.01.21, [0021], [0025] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-251061 A (FDKトワイセル株式会社) 2013.12.12, [請求項1]-[請求項5], [0015], [0017], [0018], [0053], [0054] & US 2013/0323578 A1 & EP 2669973 A1 & CN 103457001 A	1-9
A	JP 2014-089879 A (FDKトワイセル株式会社) 2014.05.15, 全文, 全図 & US 2014/0120411 A1 & EP 2728654 A1 & CN 103794797 A	1-9