

(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10月26日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/144391 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/32 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01) H01M 10/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059931
- (22) 国際出願日: 2012年4月11日(11.04.2012)
- (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 2011-091962 2011年4月18日(18.04.2011) JP
特願 2011-175267 2011年8月10日(10.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): プライムアースEVエネルギー株式会社 (PRIMEARTH EV ENERGY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 工藤 聡 (KUDO, So) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地 プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP). 前原 賢一 (MAEHARA, Kenichi) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地 プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP). 武田 幸大 (TAKEDA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地

プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP). 大川 和宏 (OOKAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地
 プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP). 竹原 暁 (TAKEHARA, Satoru) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地
 プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP). 坂本 弘之 (SAKAMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4310422 静岡県湖西市岡崎20番地
 プライムアースEVエネルギー株式会社 内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 恩田 博宣, 外 (ONDA, Hironori et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1 Gifu (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, 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.

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE STORAGE BATTERY CATHODE, METHOD FOR PRODUCING ALKALINE STORAGE BATTERY CATHODE, ALKALINE STORAGE BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ALKALINE STORAGE BATTERY, CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY, METHOD FOR PRODUCING CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ蓄電池用正極、アルカリ蓄電池用正極の製造方法、アルカリ蓄電池、アルカリ蓄電池の製造方法、アルカリ蓄電池用正極活物質、アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法

[図1]

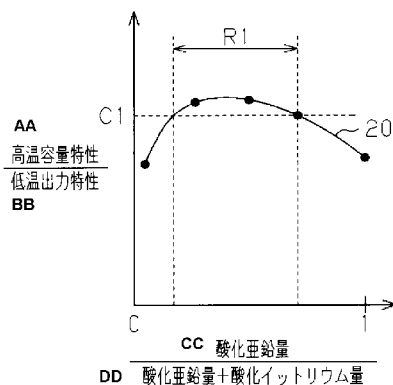


Fig. 1:
 AA High-temperature capacitance characteristics
 BB Low-temperature output characteristics
 CC Quantity of zinc oxide
 DD Quantity of zinc oxide + quantity of yttrium oxide

(57) Abstract: This alkaline storage battery cathode is provided with: nickel hydroxide particles covered by a cobalt compound coating layer; a zinc compound; and an yttrium compound and/or an ytterbium compound. The zinc compound and the yttrium compound and/or ytterbium compound are blended at a blend ratio that is in accordance with the ratio of the capacitance characteristics of the alkaline storage battery and the output characteristics of the alkaline storage battery.

(57) 要約: アルカリ蓄電池用正極は、コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを備える。前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている。

WO 2012/144391 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, 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))
 - 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

アルカリ蓄電池用正極、アルカリ蓄電池用正極の製造方法、アルカリ蓄電池、アルカリ蓄電池の製造方法、アルカリ蓄電池用正極活物質、アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ蓄電池に用いられる正極に関する。

背景技術

[0002] アルカリ蓄電池（二次電池）のうちニッケル水素蓄電池（NiMH）は、比較的高いエネルギー密度と優れた信頼性を有することから、携帯電子機器、電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源への採用が提案されている。ニッケル水素蓄電池は、水酸化ニッケルを主成分とした正極と、水素吸蔵合金を主成分とした負極と、水酸化カリウムなどを含むアルカリ電解液とを備える。

[0003] 従来、活物質としての水酸化ニッケルを含有するペーストを高孔度の発泡ニッケル多孔体基板（発泡ニッケル基板）の細孔内に直接に充填したニッケル水素蓄電池用正極が知られている。活物質含有ペーストを用いて作製された正極を有するニッケル水素蓄電池の一例が、特許文献1に記載されている。

[0004] 特許文献1に記載のニッケル水素蓄電池では、正極と負極とがセパレータを介して積層されることにより構成される電極群が、負極端子を兼ねる外装缶内に收容されている。この蓄電池の負極は、活物質保持体となる導電性芯体に形成された活物質層を備える。この蓄電池の正極は、水酸化ニッケル活物質に対して酸化亜鉛と酸化イットリウムとを添加剤として混合した正極合剤から調製されたペースト（正極活物質スラリー）が充填された、発泡ニッケル（例えば、多孔度95%で、平均孔径200 μ m）などの金属多孔体を備える。

[0005] 特許文献2に記載のアルカリ蓄電池には、コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子が正極活物質として用いられている。この正極活物質の比表面積は $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、 $1.8 \times 10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。アルカリ蓄電池の分極を抑制して正極活物質の利用率が高くなるとともに、電解液の減少が抑制されてサイクル寿命特性が良好になるように、この比表面積は決められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-317796号公報

特許文献2：特開2006-48954号公報

発明の概要

[0007] 正極の特性、すなわち活物質を含むペーストの特性は、ペーストに添加される添加剤の種類と量に応じて変化する。一般に、添加物の種類と量は、正極が良好な特性を有するように調整される。ところが、正極の特性は、その正極の使用条件や使用環境に応じて変化する。そのため、正極の使用条件や使用環境に関わらず、正極が良好な特性を有するかどうかを評価することは困難であった。

[0008] 近年、正極の添加剤に用いられることの多い希土類元素としてのイットリウムは、コスト削減などの目的で、その使用量の抑制や削減も検討されている。

[0009] また、近年では、電気自動車やハイブリッド自動車の使用環境は、例えば酷暑地域での使用や長時間の連続使用など、より高負荷な環境へと拡大しつつある。酷暑地域や、長時間の連続運転といった上述の使用環境においては、特許文献2に記載のアルカリ蓄電池では、正極からの酸素ガスの発生に起因して電池内圧の上昇が早まることがある。

[0010] 本発明の目的は上記従来技術の一部又は全ての課題を解決したアルカリ蓄電池を提供することに向けられている。

[0011] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様に係るアルカリ蓄電池用正

極は、コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを備え、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている。

[0012] 本発明の第2の態様に係るアルカリ蓄電池用正極の製造方法は、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層で被覆する工程と、前記正極に、前記水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含有させる工程とを備え、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている。

[0013] 本発明の第3の態様に係るアルカリ蓄電池は、コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを備える正極を備え、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている。

[0014] 本発明の第4の態様に係るアルカリ蓄電池の製造方法は、正極を製造する工程を備え、当該正極を製造する工程が、水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト化合物被膜層を被覆する工程と、前記正極に、前記水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含有させる工程とを含み、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている。

[0015] 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含むことが好ましい。

- [0016] 前記コバルト化合物被膜層は、 β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトからなることが好ましい。
- [0017] 前記アルカリ蓄電池の容量特性は、摂氏60度におけるアルカリ蓄電池の放電容量であり、前記アルカリ蓄電池の出力特性は、摂氏-30度におけるアルカリ蓄電池の直流の内部抵抗であることが好ましい。
- [0018] 前記亜鉛化合物中の亜鉛と前記イットリウム化合物中のイットリウムの合計重量に対する亜鉛の重量比率が0.35以上、かつ、0.85以下であることが好ましい。
- [0019] 一例のアルカリ蓄電池用正極は、多孔体基板と、前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、前記水酸化ニッケル粒子と、前記亜鉛化合物と、前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含む前記乾燥混合物とを備える。
- [0020] 本発明の第5の態様に係るアルカリ蓄電池用正極活物質は、コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子を備え、前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積は、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に対する増加量が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。
- [0021] 本発明の第6の態様に係るアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被覆する工程を備え、前記被覆する工程は、前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積を、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に比べて $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上増加させることを含む。
- [0022] 本発明の第7の態様に係るアルカリ蓄電池用正極は、多孔体基板と、前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、正極活物質と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含む前記乾燥混合物とを備え、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率を有し、前記正極活

物質は、水酸化ニッケルコアと当該水酸化ニッケルコアを被覆するコバルト化合物被膜層とからなる被覆水酸化ニッケル粒子であり、前記被膜水酸化ニッケル粒子は、前記水酸化ニッケルコアの比表面積に対し $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上増加した比表面積を有する。

[0023] 一例では、前記比表面積の増加量が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0024] 一例では、前記水酸化ニッケル粒子の平均粒径を $A \text{ }\mu\text{m}$ 、前記水酸化ニッケル粒子の質量に対する前記コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合を $B\%$ とするとき、 B/A が $0.37\%/\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\%/\mu\text{m}$ 以下である。

[0025] 一例では、前記 B/A が $0.48\%/\mu\text{m}$ 以上である。

[0026] 本発明によれば、アルカリ蓄電池の性能を維持しつつ、蓄電池の正極に使用されるイットリウムなどの使用量を調整することができるようになる。

[0027] 本発明によれば、低い環境依存性と優れた電池特性とを有する蓄電池を提供することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]第1実施形態に従うアルカリ蓄電池の高温容量特性/低温出力特性と、酸化亜鉛と酸化イットリウムとの混合比率との関係を示すグラフ。

[図2]酸化亜鉛と酸化イットリウムとの混合比率と、 60°C 容量特性/ -30°C 内部抵抗特性との関係を示すグラフ。

[図3]亜鉛とイットリウムとの混合比率と 60°C 容量特性/ -30°C 内部抵抗特性との関係を示すグラフ。

[図4]第2実施形態に従うアルカリ蓄電池について、正極活物質の比表面積増加量と、耐久内圧及びペースト粘度の各々との関係を示すグラフ。

[図5]第2実施形態において、コバルトコート量/平均粒径と 25°C 利用率との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の第1実施形態にかかるアルカリ蓄電池用正極を備えるアルカリ蓄電池について説明する。

[0030] アルカリ蓄電池は、例えばニッケル水素蓄電池である。電気自動車やハイブリッド自動車の電源として用いられる密閉型のニッケル水素蓄電池は、例えば、水素吸蔵合金を含む負極板13枚と、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を含む正極板12枚とを、耐アルカリ性樹脂の不織布から構成されるセパレータを介して積層した電極群を集電板に接続し、電解液とともに樹脂製の電槽内に収容して構成される。

[0031] 次に、このニッケル水素蓄電池の作製について説明する。

[0032] [水酸化ニッケル粒子の作製]

第1実施形態では、正極板に含まれる水酸化ニッケルは粒子であり、好ましい水酸化ニッケル粒子は、マグネシウムを固溶状態で含むマグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子（マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子ともいう）である。マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子を次のようにして作製した。

[0033] 硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムを含む混合液、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液を用意し、それらを反応槽内に供給し、粒子を作成した。この粒子は、平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ であった。粒子中の全ての金属元素（ニッケルとマグネシウム）に対するマグネシウムの割合は3モル%であった。水酸化ニッケル粉末の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置により測定した。

[0034] この粒子に対する $\text{Cu K}\alpha$ 線X線回折パターンは、JCPDS無機物質ファイルの番号：14-117に記載されているXRDパターンと一致した。従って、この粒子は、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型の単層構造を有しており、マグネシウムが水酸化ニッケルに固溶していることが確認できた。

[0035] [正極活物質の製作]

次に、上述のようにして得られた水酸化ニッケル粒子（マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子）の表面に、コバルト化合物被膜層として β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトの被覆層（以下、コバルト化合物層ともいう）を形成する。これにより、コバルト化合物の被膜層により被覆されてい

る水酸化ニッケル粒子から構成される正極活物質を製作した。具体的には、まず、反応槽内において、マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子を含む水性懸濁液に、水酸化ナトリウム水溶液を供給し、硫酸コバルト水溶液を供給し、反応槽内に空気を供給して、マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子の表面にβ型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトからなる被覆層を形成させた。

[0036] なお、水酸化ニッケル粒子を被膜するコバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合、つまりコバルトコート量は、コバルト化合物被膜層を形成する前の水酸化ニッケル粒子100質量部（固溶体を含む場合は固溶体を含む質量）を基準にしたとき、5.0質量部に調整した。つまり、コバルト化合物の被覆量は、マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子の質量に対し、5.0%である。また、コバルトの平均価数は2.9であった。コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合（コバルトコート量）%/平均粒径 μm は、0.5%/ μm （=5.0%/10 μm ）となる。なお、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子におけるコバルトコート量は、ICP分析により定量できる。

[0037] 次に、CuK α 線X線回折測定を行い、コバルト化合物層の結晶構造を調査した。その結果、コバルト化合物層がJCPDS無機物質ファイルの番号：7-169に記載されている六方-菱面晶の層状構造を有すること及び結晶性の高いオキシ水酸化コバルトからなることが確認できた。

[0038] [ニッケル正極の製作]

次に、正極板を構成するニッケル正極を作製した。具体的には、まず、上述のようにして得られた正極活物質の粉末100重量部に、それぞれ所定量の酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）粉末と酸化亜鉛（ ZnO ）粉末とを混合し、これに所定量の金属コバルトと水を加え、混練することにより、ペーストを調製した。

[0039] 第1実施形態では、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）粉末の所定量は2重量部であり、酸化亜鉛（ ZnO ）粉末の所定量は1重量部である。これらの所定

量、具体的には酸化イットリウム（重量）と酸化亜鉛の量（重量）とは、アルカリ蓄電池用正極の特性を評価する指標として用いられる、図1のグラフに基づいて定めることができる。図1の横軸は、酸化イットリウム（重量）と酸化亜鉛の量（重量）との混合比率に対応しており、例えば、 $(\text{酸化亜鉛の量}) / (\text{酸化亜鉛の量} + \text{酸化イットリウムの量})$ を示す。特性線グラフ20は、上述した混合比率に応じたニッケル水素蓄電池の特性を示しており、具体的には、 $(\text{ニッケル水素蓄電池の高温容量特性}) / (\text{ニッケル水素蓄電池の低温出力特性})$ を示す。縦軸の規定値C1は、ニッケル水素蓄電池に必要とされる特性に応じて決められる。すなわち、ニッケル正極（正極板）に必要とされる性能を発揮することができる混合比率は、 $(\text{ニッケル水素蓄電池の高温容量特性}) / (\text{ニッケル水素蓄電池の低温出力特性})$ が規定値C1を超える値に対応する混合比率範囲R1から定められている。なお、2重量部の酸化イットリウムと1重量部の酸化亜鉛とが混合されている第1実施形態の正極板における混合比率は、 $(\text{酸化亜鉛の量}) / (\text{酸化亜鉛の量} + \text{酸化イットリウムの量})$ の式で表した場合、 $1 / 3$ （約0.33）となっている。

[0040] 上記のように調製したペーストを発泡ニッケル基板（多孔体基板）に塗布して細孔を充填し、乾燥し、加圧成形することにより、ニッケル正極板を製作した。このニッケル正極板を所定の大きさに切断し、理論容量650mAhのニッケル正極すなわち正極板を得ることができた。なお、ニッケル電極（正極板）の理論容量は、活物質中のニッケルが一電子反応をすると仮定して計算している。

[0041] 第1実施形態の正極板では、正極活物質粉末100重量部に対し、添加剤としての酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）粉末を2重量部と、添加剤としての酸化亜鉛（ ZnO ）粉末を1重量部とを添加している。このように、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）と酸化亜鉛（ ZnO ）との重量比は2：1である。当業者であれば、 $(\text{ニッケル水素蓄電池の高温容量特性}) / (\text{ニッケル水素蓄電池の低温出力特性})$ の特性線20と、規定値C1とから定められる混合比率

範囲 R 1 から適切な混合比率を選択することができる。

[0042] [アルカリ蓄電池の製作]

次に、公知の手法により、水素吸蔵合金を含む負極を製作した。具体的には、所定粒径に調整した水素吸蔵合金粉末を電極支持体に所定量塗工することにより、正極よりも大きい容量の負極板を得ることができた。

[0043] 次に、上記負極板 13 枚と、上記正極板 12 枚とを、耐アルカリ性樹脂の不織布から構成されるセパレータを介して積層し、集電板と接続し、水酸化カリウム (KOH) を主成分とした電解液とともに樹脂製の電槽内に収容することで、角形の密閉型ニッケル水素蓄電池を作製した。

[0044] 続いて、第 1 実施形態において、作製されたニッケル水素蓄電池の高温容量特性と低温出力特性の測定について詳述する。

[0045] 図 1 に示されるニッケル水素蓄電池の高温容量特性は、60°C におけるニッケル水素蓄電池の放電容量 [Ah] に対応し、ニッケル水素蓄電池の低温出力特性は、-30°C におけるニッケル水素蓄電池の直流の内部抵抗 (DC-IR) [mΩ] に対応する。

[0046] すなわち、高温容量特性/低温出力特性は、図 2 に示すように、(60°C におけるニッケル水素蓄電池の放電容量) / (-30°C におけるニッケル水素蓄電池の直流の内部抵抗) [Ah/mΩ] として表される。なお、60°C や -30°C は、電気自動車やハイブリッド自動車の標準的な利用温度範囲を基準として設定した。本明細書では、60°C におけるニッケル水素蓄電池の放電容量を「60°C 容量」と略称し、-30°C におけるニッケル水素蓄電池の直流の内部抵抗を「-30°C DC-IR」と略称することがある。

[0047] [60°C 容量の測定]

「60°C 容量」は、60°C の環境温度下、蓄電池 (ニッケル水素蓄電池) に所定の充電容量分 (7.0 Ah (SOC=100%)) 充電した後、該蓄電池から充電容量の 10 分の 1 の放電電流を放電することにより得られる放電容量 (単位は Ah) である。この放電容量は、測定された放電電流と、計測された放電開始から放電終了電圧 (1 V) までの時間との積により示され

る。一般に、蓄電池は放電容量が大きいほど優れていると判断される。SOC (State Of Charge) は、蓄電池の残存容量に対応し、具体的には、完全充電された蓄電池から放電された電気量を除いた割合を示す。

[0048] [−30℃ DC-IRの測定]

「−30℃ DC-IR」は、−30℃の環境温度下、蓄電池（ニッケル水素蓄電池）に所定の充電容量分（SOC60%）だけ充電した後、該蓄電池に対して短時間の放電と充電を繰り返し、充放電の際に印加した電流と測定された電圧の関係から算出される。一般に、蓄電池は内部抵抗（IR）が小さいほど優れていると判断される。

[0049] 第1実施形態では、以下のように、−30℃におけるニッケル水素蓄電池の直流の内部抵抗（DC-IR）を測定する。詳述すると、常温の下で、蓄電量（SOC）が60%になるまで蓄電池を充電する。それから、蓄電池を−30℃まで冷却した後、3.5Aの放電、休止、3.5Aの充電、休止、7Aの放電、休止、7Aの充電、休止、10.5Aの放電、休止、10.5Aの充電、休止、14Aの放電、休止、14Aの充電をこの順番にて実施する。各休止の長さは、1分間であり、各放電と各充電の長さは5秒間である。放電又は充電の開始から4.9秒経過した時点の電圧を測定し、各放電又は充電の電流値に対して対応する測定電圧をプロットし、充電電流-電圧特性線を作成する。この特性線の傾きに基づいて、蓄電池の直流の内部抵抗（DC-IR）が算出される。

[0050] [酸化イットリウムと酸化亜鉛との混合比率の選択]

一般に、ニッケル水素蓄電池の性能は、高温容量特性の値が高いほど高く、低温出力特性の値が低いほど高いから、高温容量特性/低温出力特性の値が高いほど蓄電池の性能が高いことを示すこととなる。蓄電池の容量は、高温下において低下する傾向にある。一方、蓄電池の出力は、低温下において低下する傾向にある。そこで、第1実施形態では、高温容量特性/低温出力特性を蓄電池の性能を評価する指標として用いることにより、高温環境から

低温環境までの環境温度範囲下での蓄電池の性能評価が可能になる。具体的には、蓄電池は、高温容量特性／低温出力特性の値が高いほど、高温環境から低温環境までの環境温度範囲での性能が高いと評価することができる。

[0051] 図2は、蓄電池の高温容量特性／低温出力特性と、酸化亜鉛／（酸化亜鉛＋酸化イットリウム）により算出される酸化イットリウムと酸化亜鉛との混合比率（以下単に、混合比率）との関係を示す。すなわち、図2は混合比率が「1」、「2／3」、「1／2」、「1／3」、「1／4」、「1／10」であるときの蓄電池の高温容量特性／低温出力特性を示している。例えば、高温容量特性／低温出力特性は、混合比率が「1」の場合、約0.161となり、混合比率が「2／3」の場合、約0.270となり、混合比率が「1／2」の場合、約0.275となり、混合比率が「1／3」の場合、約0.283となり、混合比率が「1／4」の場合、約0.267となり、混合比率が「1／10」の場合、約0.215となる。混合比率が「1」の正極板には、酸化亜鉛のみで酸化イットリウムは含まれない。混合比率が「2／3」の正極板では、酸化亜鉛と酸化イットリウムの重量比率は2：1すなわち酸化イットリウムの割合が1／3である。混合比率が「1／2」の正極板では、酸化亜鉛と酸化イットリウムの重量比率は1：1すなわち酸化イットリウムの割合が1／2である。混合比率が「1／3」の正極板では、酸化亜鉛と酸化イットリウムの重量比率が1：2すなわち酸化イットリウムの割合が2／3である。混合比率が「1／4」の正極板では、酸化亜鉛と酸化イットリウムの重量比率が1：3すなわち酸化イットリウムが3／4である。混合比率が「1／10」の正極板では、酸化亜鉛と酸化イットリウムの重量比率が1：9すなわち酸化イットリウムの割合が9／10である。

[0052] 図2の横軸は酸化物の混合比率を示す。一方、図3の横軸は、酸化物の重量を単体の重量に換算したときの、 $Zn / (Zn + Y)$ で示される混合比率（単体混合比率と呼ぶことがある）を示す。図3に示すように、高温容量特性／低温出力特性が約0.161の場合、混合比率は「1」であり、約0.270の場合、混合比率が約「0.8」であり、約0.275の場合、混合

比率が約「0.66」であり、約0.283の場合、混合比率が約「0.5」であり、約0.267の場合、混合比率が約「0.4」であり、約0.215の場合、混合比率が約「0.18」である。混合比率が「1」の正極板には、亜鉛のみでイットリウムが含まれず、混合比率が約「0.8」の正極板では、亜鉛とイットリウムの重量比率が4 : 1すなわちイットリウムの割合が1 / 5であり、混合比率が約「0.66」の正極板では、亜鉛とイットリウムの重量比率が2 : 1すなわちイットリウムの割合が1 / 3であり、混合比率が約「0.5」の正極板では、亜鉛とイットリウムの重量比率が1 : 1すなわちイットリウムの割合が1 / 2であり、混合比率が約「0.4」の正極板では、亜鉛とイットリウムの重量比率が2 : 3すなわちイットリウムの割合が3 / 5であり、混合比率が約「0.18」の正極板では、亜鉛とイットリウムの重量比率が2 : 9すなわちイットリウムの割合が9 / 11である。

[0053] このように、正極板を製作するときに、所望の高温容量特性／低温出力特性に対応する、亜鉛に対するイットリウムの割合を知ることができる。逆に言えば、亜鉛に対するイットリウムの割合から、その正極板を用いた蓄電池の高温容量特性／低温出力特性を知ることができることとなる。

[0054] 以下に、第1実施形態の作用について述べる。

[0055] 図2の特性線21によれば、高温容量特性／低温出力特性の最大値が約0.283付近であること、及び、この最大値近傍に対応する混合比率が約0.3から約0.5までの範囲にあることが示される。マグネシウム固溶水酸化ニッケル粒子に設けられたコバルト化合物被膜層は、同水酸化ニッケル粒子の抵抗値を低下させる。この水酸化ニッケル粒子を有する正極板に適切な割合の亜鉛を混ぜることにより-30℃の抵抗値が低下する。これにより、正極板の-30℃ DC-IRが低下することから、蓄電池の低温出力特性の値が小さくなり、その結果、高温容量特性／低温出力特性の値が大きくなると考えられる。なお、亜鉛の量が適切な割合を超えると-30℃の抵抗値が増加することがあるので、特性線21を参照することによって、正極板に

混ぜる亜鉛を適切な割合に調整することができる。

[0056] また本発明の発明者らは、第1実施形態のニッケル水素蓄電池の性能を評価する指標である高温容量特性／低温出力特性の適切な値を見出した。すなわち、第1実施形態のニッケル水素蓄電池の場合、実用的な性能を得るためには指標の値は0.2以上であり、より良好な性能を得るためには指標の値は0.23以上であり、さらにより高い性能を得るためには指標の値は0.259以上であることを見出した。

[0057] 例えば、図2において、高温容量特性／低温出力特性の値を0.259（破線C2）以上とする混合比率は、約0.20から約0.70までの範囲であり、この範囲内の混合比率であれば、蓄電池に高い性能を与えることのできる高性能の正極板を作製することができる。すなわち、この高性能の正極板を作製する際、酸化イットリウムと酸化亜鉛の混合比率を約0.20から約0.70までの範囲で調整することができることがわかる。仮に、酸化イットリウムの使用量を少なくするように調整する場合、混合比率を0.70にすることにより、酸化イットリウムと酸化亜鉛との比率を重量部で3：7にすることができる。このとき、図3によれば、イットリウムと亜鉛の混合比率は約0.85であるから、イットリウムと亜鉛の比率を重量部で1：4にすることができる。一方、酸化亜鉛の使用量を少なくするように調整する場合、混合比率を0.20にすることにより、酸化イットリウムと酸化亜鉛との比率を4：1にすることができる。このとき、図3によれば、イットリウムと亜鉛の混合比率は約0.35であるから、イットリウムと亜鉛の比率を重量部で2：1にすることができる。そして、いずれの場合であれ、正極板としての特性を、上記指標における高い性能の蓄電池に必要とする特性とすることができるようになる。

[0058] このように、第1実施形態によれば、ニッケル水素蓄電池の性能を維持しつつ、ニッケル水素蓄電池の正極に使用されるイットリウムなどの使用量を調整可能なニッケル水素蓄電池用の正極板を作製することができるようになる。

[0059] また、形状等が異なる他の電池の場合、当該他の電池に対する高温容量特性／低温出力特性は、第1実施形態のニッケル水素蓄電池のものから変化し、当該他の電池にとっての指標の値（下限値）も、第1実施形態のニッケル水素蓄電池のものとは異なる値に変化する。しかし、当該他の電池でも高温容量特性／低温出力特性と、亜鉛とイットリウムの混合比率とは、第1実施形態で示した図2，3と同様の関係を有する。このため、形状等が異なる他の電池、すなわち他のアルカリ蓄電池であれ、当該他のアルカリ蓄電池を好適に利用できる混合比率の範囲は、第1実施形態と同様に、亜鉛とイットリウムの混合比率が0.35～0.85の範囲、すなわち酸化亜鉛と酸化イットリウムの混合比率が0.2～0.7の範囲であるといえる。

[0060] 以上説明したように、第1実施形態のアルカリ蓄電池用正極によれば、以下の効果が得られる。

[0061] (1) ニッケル水素蓄電池の高温容量特性及び低温出力特性に基づいて、例えば、好適な容量特性と出力特性を得ることができるよう、正極板に含有される亜鉛に対するイットリウムの混合比率を定めた。これにより、ニッケル水素蓄電池として必要とされる特性を得るための混合比率に基づいて正極板が作製されるようになるとともに、ニッケル水素蓄電池の特性に応じてイットリウムの使用量が調整可能となる。例えば、必要とする特性において、イットリウムの使用量を最も少なくする混合比率を選択することにより、イットリウムの使用量を抑制、減少させるようなこともできるようになる。このようなニッケル水素蓄電池用正極によれば、ニッケル水素蓄電池の電池性能を維持しつつ、同蓄電池の正極に使用されるイットリウムの使用量の調整を行い、コスト削減を図ることができるようになる。

[0062] (2) 水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含むことから、正極板は好適な出力特性を有することができる。

[0063] また、水酸化ニッケル粒子が β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトで被覆されているので、第1実施形態の正極板は、ニッケル水素蓄電池の容量特性（特に、高温容量特性）を良好にする。

[0064] (3) ニッケル水素蓄電池の使用される幅広い温度範囲、具体的には60℃から-30℃の範囲に対応する正極板を構成するための混合比率に基づき正極板を作製する。ニッケル水素蓄電池の容量は、周囲温度が高くなると充電時の副反応により悪化する傾向にあるから、60℃における放電容量が多いほど、アルカリ蓄電池の電池性能が高いこととなる。また、ニッケル水素蓄電池の内部抵抗は、周囲温度が低くなると上昇する傾向にあるから、-30℃における内部抵抗が小さいほど、アルカリ蓄電池の性能が高いこととなる。そこで、(60℃における放電容量) / (-30℃における直流の内部抵抗) の値が大きいほどニッケル水素蓄電池の性能が高いと評価できる。すなわち、高温容量特性と低温出力特性の比に基づいて電池性能を高く維持することのできるニッケル水素蓄電池用正極を作製することができるようになる。

[0065] (4) 亜鉛とイットリウム合計重量に対する亜鉛の重量比率を、0.35以上、0.85以下とすることにより、高温容量特性/低温出力特性が一定以上(第1実施形態では、(60℃容量) / (-30℃ DC-IR) が0.259以上)となり、ニッケル水素蓄電池の特性を良好とすることができる。この範囲は、マグネシウムを固溶した水酸化ニッケル粒子の表面を、β型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトで被覆した場合、特に、最適な範囲である。

[0066] 以下、本発明の第2実施形態について説明する。第2実施形態は、正極活物質の構造の点で第1実施形態と異なる。

[0067] 第2実施形態の水酸化ニッケル粒子を作製する手順は、第1実施形態と同様である。第2実施形態の正極活物質を製作する手順は、第1実施形態と同様である。なお、第2実施形態では、コバルト化合物被膜層被膜を有する水酸化ニッケル粒子の比表面積は、20 m²/gであった。コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積は、14 m²/gであった。従って、正極活物質(水酸化ニッケル粒子)の比表面積は、コバルト化合物被膜層の被膜により増加した。「コバルト化合物被膜層により被膜された水

酸化ニッケル粒子の比表面積」と「コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積」との差である比表面積増加量は、 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ($= 20 \text{ m}^2/\text{g} - 14 \text{ m}^2/\text{g}$)であった。

[0068] コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子を、水酸化ニッケルコアと呼ぶことがある。従って、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子は、水酸化ニッケルコアとコバルト化合物被膜層とを備える。なお、コバルト化合物被膜層による被膜前後の水酸化ニッケル粒子の比表面積はそれぞれ、窒素ガス吸着によるBET法を用いて測定した。

[0069] 第2実施形態のコバルト化合物被膜層は第1実施形態のものと同様の構造を有していた。

[0070] [ニッケル正極の製作]

次に、正極板を構成するニッケル正極を作製した。具体的には、まず、上述のようにして得られた正極活物質粉末に、所定量の金属コバルトなどの添加剤と、水と、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの増粘剤とを加え、混練することにより、含水率が約 $2.6 \pm 0.2\%$ であるペーストを調製した。なお、ペースト粘度は、回転型粘度計にて測定することができ、同回転型粘度計における測定条件を、例えば、回転数 50 rpm 、サンプル量 0.5 ml とすることで安定した測定をすることができた。

[0071] このペーストを発泡ニッケル基板(多孔体基板)に塗布して細孔を充填し、乾燥し、加圧成形することにより、ニッケル正極板を製作した。次いで、このニッケル正極板を所定の大きさに切断し、第2実施形態の正極板を得ることができた。なお、ニッケル電極(正極板)の理論容量は、第1実施形態と同様に計算することができる。

[0072] [アルカリ蓄電池の製作]

第2実施形態の正極板を用いた点以外は、第1実施形態と同様の手順で、第2実施形態のアルカリ蓄電池(ニッケル水素蓄電池)を作製した。

[0073] [比表面積増加量の選択]

次に、作製されたニッケル水素蓄電池の耐久内圧及びペースト粘度の各々

と比表面積増加量との関係について、図4に従って説明する。図4において◆印は、耐久内圧の測定値を示す。比表面積増加量が「0.40」、「0.40」、「1.00」、「1.60」、「3.20」、「5.65」、「6.25」、「7.55」 m^2/g にそれぞれ対応する耐久内圧が図4に示されている。図4の△印は、ペースト粘度を示す。比表面積増加量が「-0.20」、「0.40」、「0.40」、「0.40」、「1.00」、「1.30」、「1.60」、「5.05」、「5.65」 m^2/g にそれぞれ対応するペースト粘度が図4に示されている。比表面積増加量と耐久内圧との関係を示す特性線Pが得られた。比表面積増加量とペースト粘度との関係を示す特性線Vが得られた。なお、耐久内圧は、アルカリ蓄電池に対する所定の充放電試験を完了した時点で測定されるアルカリ蓄電池の内圧である。耐久内圧が低いほど、正極に発生する酸素ガスの量が少ない、つまり環境依存性が低くアルカリ蓄電池の特性が良好であることを示す。

[0074] 本発明者らは、耐久内圧と比表面積増加量との関係を調べるべく、コバルト化合物被膜層による被膜後の比表面積増加量が互いに異なる評価用の水酸化ニッケル粒子を、例えば、コバルト化合物被膜層を形成する際の反応液のpHを変化させて、第1実施形態と同様の方法にて製作した。評価用の水酸化ニッケル粒子を正極に含む評価用のアルカリ蓄電池を製作した。各評価用のアルカリ蓄電池の耐久内圧を測定した。その結果、本発明者らは、比表面積増加量が少なくとも $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上である場合、耐久内圧が低減したアルカリ蓄電池用正極を製作できることを見いだした。なお、比表面積増加量が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上である場合に対応する、コバルト化合物被膜層による被膜後の比表面積は $18\sim 23\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0075] すなわち、図4に示されるように、比表面積増加量が $0\sim 2\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある場合、耐久内圧は比較的高い圧力P1やP2を示し、内圧が大きく上昇していることが示されている。比表面積増加量が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上である場合、耐久内圧は比較的低い圧力P3の近傍に維持されていることが示されている。なお、比表面積増加量が $8\text{m}^2/\text{g}$ より大きいときの耐久内圧の変化傾向

は、 $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲における耐久内圧の変化傾向に連続的であることが発明者らの経験上明らかである。

[0076] 圧力 P_1 と圧力 P_2 との差は 0.1 MPa であり、圧力 P_2 と圧力 P_3 との差は 0.05 MPa である。すなわち、比表面積増加量が $3 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にあるとき、耐久内圧の変化量は多くても 0.05 MPa であるから、この範囲における耐久内圧の変化率は、 $0.0055 \text{ MPa} \cdot \text{g}/\text{m}^2$ ($\equiv 0.05 \text{ MPa}/9 \text{ m}^2/\text{g}$)となる。より確実を期するため、比表面積増加量の範囲を $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ に設定したとしても、その範囲での耐久内圧の変化量は多くても 0.05 MPa であることから、同範囲における耐久内圧の変化率は、 $0.01 \text{ MPa} \cdot \text{g}/\text{m}^2$ ($= 0.05 \text{ MPa}/5 \text{ m}^2/\text{g}$)となる。

[0077] 比表面積増加量が多いほど、水酸化ニッケル粒子間及び水酸化ニッケル粒子と発泡ニッケル基板との間の導電ネットワークがより良く形成されると一般的に信じられている。しかし、図4の特性線Vに示すように、ペースト粘度は、比表面積増加量に比例して増加する。この関係は、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子が水を含みやすくなること、つまり、被膜により面積が増加した表面に水分が分散して進入するため、表面上に残って水酸化ニッケル粒子間に介在する水分の量が減少するためであると考えられる。また、ペースト粘度が高くなると発泡ニッケル基板の細孔へペーストを充填することが難しくなるため、良好な性能を有する正極を作成することができなくなることは、発明者らによる実験により明らかである。つまり、第2実施形態においては、比表面積増加量が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、ペースト粘度が、発泡ニッケル基板の細孔へペーストを充填することが難しくなる粘度 V_1 よりも高くなり、良好な正極を作成することができなくなることが分かった。すなわち、比表面積増加量は、 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0078] 発明者らは、耐久内圧と比表面積増加量との関係から、比表面積増加量の下限は $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを見出し、ペースト粘度と比表面積増加量と

の関係から、比表面積増加量の上限は $12 \text{ [m}^2/\text{g]}$ 以下であることを見出した。従って、アルカリ蓄電池の耐久内圧を低下させることのでき、かつ、発泡ニッケル基板への充填も容易な比表面積増加量は、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上から $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下までの範囲である。

[0079] なお、コバルト化合物被膜層の被膜により比表面積を増加させるのではなく、水酸化ニッケル粒子の比表面積そのものを増加することも考えられるが、水酸化ニッケル粒子そのものの比表面積を増加させるような調製は、水酸化ニッケル粒子の出力などの特性に変化を及ぼしてしまうおそれがある。また、水酸化ニッケル粒子は、導電性の向上にコバルト化合物被膜層による被膜が必要であるため、外表面を構成するコバルト化合物被膜層によって比表面積を増加させることが適当であるとも考えられる。これらのことから、発明者らは、コバルト化合物被膜層により比表面積を増加させることとした。

[0080] ここで、耐久内圧を測定するために行う、アルカリ蓄電池に対する所定の充放電試験について説明する。充放電試験は、環境温度 35°C の下で、ニッケル水素蓄電池のSOC (State Of Charge) が $20\% \sim 80\%$ の間で変化するように行う所定の電流での充電と所定の電流による放電とのサイクルを 1000 回繰り返す。 500 回目のサイクルの完了時点で充放電のサイクルを一時休止して、ニッケル水素蓄電池の内圧を 0 MPa に調整する。なお、充電する所定の電流を定格容量の 3 倍に相当する電流、つまり 3 C に設定し、放電させる所定の電流を定格容量の 3 倍に相当する電流、つまり 3 C に設定した。そして、この充放電試験中に測定された内圧のうちの最大値を耐久内圧として得た。ところで、この充放電試験は、ハイブリッド車に使用されるニッケル水素蓄電池に高頻度で生じる充放電パターンモデルに基づいて設定された試験である。また、ニッケル水素蓄電池の内圧は、発電要素の収納された密閉型の収納容器に設けられた穴を密閉するように設置された圧力センサによって測定した。

[0081] [コバルトコート量／平均粒径の選択]

続いて、製作されたニッケル水素蓄電池の利用率の算出と、平均粒径とコ

バルトコート量との関係について説明する。

[0082] 本発明者らは、25℃利用率とコバルトコート量／平均粒径との関係を調べるべく、コバルトコート量が互いに異なる評価用の水酸化ニッケル粒子を、上述と同様の方法にて製作した。評価用の水酸化ニッケル粒子を正極を含む評価用のアルカリ蓄電池を製作した。各評価用のアルカリ蓄電池の25℃利用率を測定した。測定結果を図5と表1に示す。表1は図5の○印の測定点の値を示す。その結果、本発明者らは、コバルトコート量／平均粒径が所定の範囲にある場合、25℃利用率が向上すること、具体的には、電気自動車やハイブリッド自動車に最適な95.7%以上の25℃利用率を有するアルカリ蓄電池用正極を製作できることを見いだした。

[0083] [表1]

コバルトコート ／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

図5に示されるように、25℃利用率は、コバルトコート量／平均粒径が増加するに伴い、一旦増加した後に減少する。すなわち、コバルトコート量／平均粒径（単に指標ともいう）が0.48%/μm付近では、25℃利用率は約98.0%であり、指標が0.37%/μm付近では、25℃利用率は約96.0%である。指標が0.28%/μm付近では、25℃利用率は約94.2%である。指標が1.12%/μm付近では約98.7%である。指標が1.40%/μm付近では、25℃利用率は約94.6%である。

[0084] なお、コバルトコート量が一定に保持されている場合、コバルトコート量／平均粒径が大きい値であることは、平均粒径が小さいことを示す。従って、平均粒径が小さくなりすぎると、水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト化合物被膜層を良好に被膜することが困難になると考えられる。逆に、コバルトコート量／平均粒径が小さい値であることは、平均粒径が大きいことを示す。従って、平均粒径が大きくなると、水酸化ニッケル粒子の比表面積が減

少すると考えられる。

[0085] このように、25℃利用率は、コバルトコート量／平均粒径が0.37％／ μm 以上、かつ、1.12％／ μm 以下の範囲で高く、コバルトコート量／平均粒径が0.37％／ μm よりも小さい範囲、及び1.12％／ μm よりも大きい範囲では小さいことが分かった。また、コバルトコート量／平均粒径が0.48％／ μm 以上、かつ、1.12％／ μm 以下の範囲のときに25℃利用率は極めて良好になるため、より好ましい。

[0086] なお、25℃利用率は、ニッケル水素蓄電池の構造に応じて変化すること予測されるが、ニッケル水素蓄電池の構造にかかわらずコバルトコート量／平均粒径と25℃利用率との関係は同様である。すなわち、コバルトコート量／平均粒径が0.37～1.12％／ μm の範囲のときに、25℃利用率が高く、その範囲以外では25℃利用率は低い。すなわち、コバルトコート量／平均粒径を除く他の要素に変化が生じたとしても、ニッケル水素蓄電池であれば、コバルトコート量／平均粒径が0.37～1.12％／ μm の範囲で25℃利用率が高い。

[0087] ところで、第2実施形態の25℃利用率は、次式(1)により算出される。

[0088] 利用率 [%] = 放電容量 [Ah] / 充電容量 [Ah] × 100 . . . (1)

ここで、放電容量は、環境温度が25℃の下、ニッケル水素蓄電池に所定の充電容量分を充電した後、該蓄電池から充電容量の10分の1の放電電流を放電することにより得られる容量Ahである。この電容量は、測定された放電電流と、計測された放電開始から放電終止電圧(1V)までの時間との積により示される。

[0089] このことから、コバルトコート量／平均粒径が0.37％／ μm 以上、かつ、1.12％／ μm 以下の範囲である水酸化ニッケル粒子を用いることにより、ニッケル水素蓄電池の電池特性を高くすることができる。より好適には、コバルトコート量／平均粒径が0.48％／ μm 以上、かつ、1.12

%/ μm 以下の範囲である水酸化ニッケル粒子を用いることにより、ニッケル水素蓄電池の電池特性をより高くすることができる。

[0090] ニッケル水素蓄電池にとって、耐久内圧が低く維持されることは好ましい。耐久内圧は、水酸化ニッケル粒子の比表面積増加量が $3\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で低く維持されることが第2実施形態から明らかになった。従って、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被膜する工程を、被膜後の比表面積が、被膜前の比表面積に対し、 $3\sim 12\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で増加するように制御することで、当該水酸化ニッケル粒子を正極に用いたニッケル水素蓄電池の電池特性を向上させることができるようになる。

[0091] また、ニッケル水素蓄電池にとって、 25°C 利用率が高く維持されることは好ましい。 25°C 利用率は、コバルトコート量/平均粒径が $0.37\sim 1.12\%/ \mu\text{m}$ の範囲で高く維持されることが第2実施形態から明らかになった。 25°C 利用率は、コバルトコート量/平均粒径が $0.48\sim 1.12\%/ \mu\text{m}$ の範囲でより高く維持されることが分かった。従って、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被覆する工程を、コバルトコート量/平均粒径が $0.37\sim 1.12\%/ \mu\text{m}$ の範囲になるように制御することで、当該水酸化ニッケル粒子を正極に用いたニッケル水素蓄電池の電池特性を向上させることができるようになる。さらには、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被覆する工程を、コバルトコート量/平均粒径が $0.48\sim 1.12\%/ \mu\text{m}$ の範囲になるように制御することで、当該水酸化ニッケル粒子を正極に用いたニッケル水素蓄電池の電池特性をより高く維持させることができるようになる。

[0092] 以上説明したように、第2実施形態によれば、以下の効果が得られる。

[0093] (5) コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に対するコバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積の増加量を $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすることによって、コバルト化合物被膜層によって水酸化ニッケル粒子に付与される伝導性のばらつきが少なくなる。多数の水酸化ニッケル粒子の充電に対する反応が粒子間でより均等に行われる

ようになるから、一部の水酸化ニッケル粒子に電流が集中して当該水酸化ニッケル粒子が早期に過充電されて酸素ガスの発生を促進することを低減できる。これにより、アルカリ蓄電池用正極活物質を含有する正極の充電特性が良好になり、具体的には、酸素ガスの発生が抑制されて、このアルカリ蓄電池用正極活物質を含む正極が用いられる電池の内圧上昇なども防ぐことができるようになる。

[0094] また、比表面積の増加量を $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることにより、発泡ニッケル基板への充填が容易なペースト粘度にすることができる。

[0095] (6) コバルト化合物被膜層を有する水酸化ニッケル粒子は向上した導電性を有し、向上した充電特性を有することが知られている。しかし、水酸化ニッケル粒子は平均粒径が小さくなると比表面積が増加しすぎて表面にコバルト化合物被膜層を好適に被膜できなくなり充電特性が低下する。逆に、水酸化ニッケル粒子は平均粒径が大きくなると比表面積が減少して出力特性が低下する。そこで、第2実施形態では、コバルトコート量/平均粒径を $0.37\%/\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\%/\mu\text{m}$ 以下の範囲に設定したので、水酸化ニッケル粒子の粒径に応じてコバルトの量を選択することができ、水酸化ニッケル粒子の充電特性を良好に維持することができるようになる。

[0096] (7) さらに、コバルトコート量/平均粒径の下限を $0.48\%/\mu\text{m}$ 以上とすることで、水酸化ニッケル粒子の充電特性を更に良好にすることができるようになる。

[0097] 実施形態は、以下のように変更することもできる。

[0098] ・第1実施形態では、水酸化ニッケル粒子に含まれる全ての金属元素に対するマグネシウムの割合は3モル%であるが、これに限らず、マグネシウムの割合は2モル%以上、10モル%以下でもよい。これにより、水酸化ニッケル粒子の作成にかかる自由度が向上する。

[0099] マグネシウムの割合を2モル%以上とすることにより、適切に、出力特性を良好とすることができるようになる。一方、マグネシウムの割合が10モル%を上回ると、自己放電が著しく早くなるおそれがあることから、マグネ

シウムを10%モル以下とすることにより、適切に、自己放電を抑制することができるようになる。

[0100] ・各実施形態では、水酸化ニッケル粉末の平均粒径が10 μ mであるが、これに限らず、水酸化ニッケル粉末の平均粒径は5 μ m以上、20 μ m以下でもよい。これにより、水酸化ニッケル粒子の作成にかかる自由度が向上する。

[0101] ・各実施形態では、コバルトの平均価数が2.9であるが、これに限らず、コバルトの平均価数は2.6以上、3.0以下でもよい。これにより、水酸化ニッケル粒子の作成にかかる自由度が向上する。

[0102] なお、コバルトの平均価数が3.0よりも大きい場合、オキシ水酸化コバルトの結晶中の電荷のバランスが崩れて β 型の結晶構造から γ 型の結晶構造に転移しやすくなる。 γ 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトは酸化力が強い（自身は還元されやすい）ため、自己放電が大きくなる。これにより、活物質利用率が大きく低下してしまうおそれがある。そこで、コバルトの平均価数を3.0以下とすることで、オキシ水酸化コバルトの結晶構造を β 型に維持できるようになり、自己放電が大きくなる不都合が生じるおそれのないアルカリ蓄電池用正極を得ることができるようになる。

[0103] ・第1実施形態では、ひとつのニッケル水素蓄電池について高温容量特性／低温容量特性を測定した。しかしこれに限らず、高温容量特性／低温容量特性の測定を電氣的に直列接続された複数のニッケル水素蓄電池に対して行うようにしてもよい。これにより、高温容量特性／低温容量特性の測定を蓄電池の構成に応じて適切に行うことができるようになる。

[0104] ・第1実施形態では、ニッケル水素蓄電池の電槽が樹脂製であるが、これに限らず、発電要素が好適に収容できるのであれば、ニッケル水素蓄電池の電槽を、樹脂以外の材料である金属などにより形成してもよい。これにより、ニッケル水素蓄電池の設計自由度を拡大させることができるようになる。

[0105] ・第1実施形態では、混合比率は、酸化亜鉛の量／（酸化亜鉛の量＋酸化イットリウム）により示される。しかしこれに限らず、混合比率は、酸

化亜鉛と酸化イットリウムとの比率を特定できるのであれば、酸化亜鉛の量／酸化イットリウムの量により示したり、酸化イットリウムの量／酸化亜鉛の量により示したり、酸化イットリウムの量：酸化亜鉛の量として示したりしてもよい。これにより、混合比率を求めるためのグラフ等の作成の自由度が高められ、正極板の設計などにおける利便性が向上するようになる。

[0106] ・各実施形態では、水酸化ニッケル粒子はマグネシウムを固溶状態で含むが、これに限らず、水酸化ニッケル粒子は、マグネシウムの代わりに、カドミウム (Cd)、コバルト (Co)、亜鉛 (Zn) を固溶状態で含んでもよい。これにより、水酸化ニッケル粒子の作製や、特性についての自由度が向上するようになる。

[0107] ・各実施形態では、添加剤として酸化亜鉛を用いたが、これに限らず、添加剤として、塩化亜鉛や水酸化亜鉛などの亜鉛化合物を用いてもよい。これにより、添加剤の作製や特性についての自由度が向上するようになる。

[0108] ・第1実施形態では、添加剤として酸化イットリウムを用いたが、これに限らず、添加剤として、硝酸イットリウムなどのイットリウム化合物を用いてもよい。これにより、添加剤の作製や特性についての自由度が向上するようになる。

[0109] なお、添加剤として、酸化亜鉛以外の亜鉛化合物や、酸化イットリウム以外のイットリウム化合物を用いる場合、図3に倣って亜鉛とイットリウムの混合比率を設定すればよい。

[0110] ・第1実施形態では、酸化亜鉛に酸化イットリウムを混合した。しかしこれに限らず、酸化イットリウムに換えて酸化イッテルビウム (Yb_2O_3) を酸化亜鉛に混合してもよい。酸化イッテルビウムは、酸化イットリウムと同等の機能を有するからである。

[0111] 酸化亜鉛に酸化イッテルビウムを混合させた構成でも、第1実施形態と同じ又は類似の作用効果を得ることができる。酸化イットリウムの場合と同様に、酸化イッテルビウム以外のイッテルビウム化合物を用いてもよい。

[0112] ・また、酸化亜鉛に、酸化イットリウムと酸化イッテルビウムとを混合さ

せてもよい。酸化亜鉛に混合された酸化イットリウムと、酸化亜鉛に混合された酸化イッテルビウムとは、同様の特性を生じることから、酸化亜鉛に、酸化イットリウムと酸化イッテルビウムとを混合した構成でも、第1実施形態と同じ又は類似の作用効果を得ることができる。

[0113] ・第1実施形態では、高温容量特性を60℃における特性とし、低温出力特性を-30℃における特性とする場合について例示した。しかしこれに限らず、高温容量特性の温度を低温出力特性の温度よりも高い温度とするのであれば、高温容量特性は70℃や50℃などにおける特性であってもよいし、低温出力特性は-20℃や-40℃などにおける特性であってもよい。これにより、高温容量特性/低温出力特性による蓄電池の評価を使用環境に応じて適切に行うことができるようになる。

[0114] ・第1実施形態では、アルカリ蓄電池がニッケル水素蓄電池である場合について例示した。しかし、これに限らず、アルカリ蓄電池は、水酸化カリウムなどのアルカリ電解液を用いる蓄電池であれば、ニッケルカドミウム電池等の二次電池（蓄電池）であってもよい。これにより、このようなアルカリ蓄電池用正極の適用範囲を拡げることができるようになる。

[0115] ・第2実施形態では、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積が20 m²/gである場合について例示した。しかしこれに限らず、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積は、20 m²/gを含む18~23 m²/gの範囲であってもよい。これにより、アルカリ蓄電池用正極活物質の設計自由度が向上するようになる。

[0116] ・第2実施形態では、コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積が14 m²/gである場合について例示したが。しかしこれに限らず、コバルト化合物被膜層により被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積は、14 m²/gを含む8~20 m²/gの範囲であってもよい。これにより、アルカリ蓄電池用正極活物質の設計自由度が向上するようになる。

[0117] ・第2実施形態では、耐久内圧を35℃の環境温度下で測定する場合につ

いて例示した。しかしこれに限らず、耐久内圧を測定する環境温度を、35℃より低い温度や、35℃よりも高い温度にしてもよい。これにより、耐久内圧によるニッケル水素蓄電池の評価を使用環境に応じて適切に行うことができるようになる。

[0118] ・第2実施形態では、利用率を25℃の環境温度下で測定する25℃利用率とした場合について例示した。しかしこれに限らず、利用率を測定する環境温度を、25℃より低い温度や、25℃よりも高い温度にしてもよい。これにより、利用率によるニッケル水素蓄電池の評価を使用環境に応じて適切に行うことができるようになる。

[0119] ・各実施形態では、電池が二次電池である場合について例示したが、これに限らず、電池は一次電池でもよい。

[0120] ・第1及び第2実施形態を組合せてもよく、2つ以上の変更例を組合せてもよい。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ蓄電池用正極であって、
コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子と、
亜鉛化合物と、
イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方と
を備え、
前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物
の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池
の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている
ことを特徴とする、アルカリ蓄電池用正極。
- [請求項2] 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体
粒子を含む
請求項1に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項3] 前記コバルト化合物被膜層は、 β 型の結晶構造を有するオキシ水酸
化コバルトからなる
請求項1又は2に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項4] 前記アルカリ蓄電池の容量特性は、摂氏60度におけるアルカリ蓄
電池の放電容量であり、
前記アルカリ蓄電池の出力特性は、摂氏-30度におけるアルカリ
蓄電池の直流の内部抵抗である
請求項1乃至3のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項5] 前記亜鉛化合物中の亜鉛と前記イットリウム化合物中のイットリウ
ムとの合計重量に対する亜鉛の重量の比率が0.35以上、かつ、0
.85以下である
請求項1乃至4のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項6] 多孔体基板と、
前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、前記水酸
化ニッケル粒子と、前記亜鉛化合物と、前記イットリウム化合物及び

イッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含む前記乾燥混合物とを備える請求項1乃至5のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。

[請求項7] アルカリ蓄電池用正極の製造方法であって、
水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層で被覆する工程と、
前記正極に、前記水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含有させる工程とを備え、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている
ことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項8] 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含む
請求項7に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項9] 前記アルカリ蓄電池の容量特性は、摂氏60度におけるアルカリ蓄電池の放電容量であり、
前記アルカリ蓄電池の出力特性は、摂氏-30度におけるアルカリ蓄電池の直流の内部抵抗である
請求項7又は8に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項10] 前記亜鉛化合物中の亜鉛と前記イットリウム化合物中のイットリウムとの合計重量に対する前記亜鉛の重量の比率が0.35以上、かつ、0.85以下である
請求項6乃至8のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項11] アルカリ蓄電池であって、
コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なく

とも一方とを備える正極を備え、

前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている

ことを特徴とするアルカリ蓄電池。

[請求項12]

アルカリ蓄電池の製造方法であって、

正極を製造する工程を備え、当該正極を製造する工程が、

水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト化合物被膜層を被覆する工程と、

前記正極に、前記水酸化ニッケル粒子と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含有させる工程とを含み、前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されている

ことを特徴とするアルカリ蓄電池の製造方法。

[請求項13]

コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子を備えるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、

前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積は、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に対する増加量が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項14]

前記比表面積の増加量が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である

請求項13に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項15]

前記水酸化ニッケル粒子の平均粒径を $A \mu\text{m}$ 、前記水酸化ニッケル粒子の質量に対する前記コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合を $B\%$ とするとき、

B/A が $0.37\%/\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\%/\mu\text{m}$ 以下であ

る

請求項 13 又は 14 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項16] 前記 B/A が $0.48\%/\mu\text{m}$ 以上である

請求項 15 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項17] 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケルを固溶体粒子を含む

請求項 13 乃至 16 のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項18] 前記コバルト化合物被膜層は、 β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトからなる

請求項 13 乃至 17 のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

[請求項19] 請求項 13 乃至 18 のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質を備えることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

[請求項20] 請求項 13 乃至 18 のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質を含むアルカリ蓄電池用正極を備えることを特徴とするアルカリ蓄電池。

[請求項21] アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、

水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被覆する工程を備え、

前記被覆する工程は、前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積を、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に比べて $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上増加させることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

[請求項22] 前記被覆する工程は、前記水酸化ニッケル粒子の平均粒径を $A\ \mu\text{m}$ 、前記水酸化ニッケル粒子の質量に対する前記コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合を $B\%$ としたとき、 B/A が $0.37\%/\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\%/\mu\text{m}$ 以下となるようにコバ

ルト化合物被膜層を形成することを含む

請求項 2 1 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

[請求項23]

アルカリ蓄電池用正極であって、

多孔体基板と、

前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、正極活物質と、亜鉛化合物と、イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とを含む前記乾燥混合物とを備え、

前記亜鉛化合物と前記イットリウム化合物及びイッテルビウム化合物の少なくとも一方とは、アルカリ蓄電池の容量特性とアルカリ蓄電池の出力特性との比に応じた混合比率で混合されており、

前記正極活物質は、水酸化ニッケルコアと当該水酸化ニッケルコアを被覆するコバルト化合物被膜層とからなる被覆水酸化ニッケル粒子であり、前記被膜水酸化ニッケル粒子は、前記水酸化ニッケルコアの比表面積に対し $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上大きい比表面積を有する

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

[請求項24]

請求項 2 3 に記載のアルカリ蓄電池用正極を備えるアルカリ蓄電池

。

補正された請求の範囲
[2012年8月30日 (30.08.2012) 国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子からなる正極活物質粉末と、
前記正極活物質粉末と所定割合で混合された添加剤粉末とを備えるアルカリ蓄電池用正極において、
前記添加剤粉末は、
亜鉛化合物粉末と、
前記亜鉛化合物粉末と混合された、イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを備え、
前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とは、前記正極を用いたアルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比を示す指標に基づいて定められた混合比率を有することを特徴とする、アルカリ蓄電池用正極。
- [請求項2] 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含む
請求項1に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項3] 前記コバルト化合物被膜層は、 β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトからなる
請求項1又は2に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項4] (補正後) 前記アルカリ蓄電池の前記利用温度範囲の上限温度における容量特性は、摂氏60度におけるアルカリ蓄電池の放電容量であり、
前記アルカリ蓄電池の前記利用温度範囲の下限温度における出力特性は、摂氏-30度におけるアルカリ蓄電池の直流の内部抵抗である
請求項1乃至3のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項5] (補正後) 前記亜鉛化合物粉末中の亜鉛と前記イットリウム化合物粉末中のイットリウムとの合計重量に対する亜鉛の重量の比率が0.3

5以上、かつ、0.85以下である

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。

[請求項6]

(補正後) 多孔体基板と、

前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、前記水酸化ニッケル粒子と、前記亜鉛化合物粉末と、前記イットリウム化合物粉末及びビッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを含む前記乾燥混合物とを備える請求項1乃至5のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極。

[請求項7]

(補正後) 水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層で被覆する工程と、

前記水酸化ニッケル粒子からなる正極活物質粉末に、亜鉛化合物粉末と、イットリウム化合物粉末及びビッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを含有する添加剤粉末を所定割合で混合する工程とを備えるアルカリ蓄電池用正極の製造方法において、

前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びビッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率を、前記正極を用いたアルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比を示す指標に基づいて定めることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項8]

前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含む

請求項7に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項9]

(補正後) 前記アルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性は、摂氏60度におけるアルカリ蓄電池の放電容量であり、

前記アルカリ蓄電池の前記利用温度範囲の下限温度における出力特性は、摂氏-30度におけるアルカリ蓄電池の直流の内部抵抗である

請求項7又は8に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項10]

(補正後) 前記亜鉛化合物粉末中の亜鉛と前記イットリウム化合物粉

末中のイットリウムとの合計重量に対する前記亜鉛の重量の比率が0.35以上、かつ、0.85以下である

請求項7乃至9のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項11]

(補正後) アルカリ蓄電池であって、

コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子からなる正極活物質粉末と、前記正極活物質粉末と所定割合で混合された添加剤粉末であって、亜鉛化合物粉末と、前記亜鉛化合物粉末と混合された、イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを備える前記添加剤粉末とを備える正極を備え、

前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とは、前記正極を用いたアルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比を示す指標に基づいて定められた混合比率を有する

ことを特徴とするアルカリ蓄電池。

[請求項12]

(補正後) アルカリ蓄電池の製造方法であって、

正極を製造する工程を備え、当該正極を製造する工程が、水酸化ニッケル粒子の表面にコバルト化合物被膜層を被覆する工程と、

前記水酸化ニッケル粒子からなる正極活物質粉末に、亜鉛化合物粉末と、イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを含有する添加剤粉末を所定割合で混合する工程とを含み、前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率を、前記正極を用いたアルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比を示す指標に基づいて決める

ことを特徴とするアルカリ蓄電池の製造方法。

- [請求項13] (補正後) コバルト化合物被膜層により被覆された水酸化ニッケル粒子を備えるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、
前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積は、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に対する増加量が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、コバルト化合物被膜層による被膜後の比表面積は $18 \sim 23 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項14] 前記比表面積の増加量が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である
請求項13に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項15] 前記水酸化ニッケル粒子の平均粒径を $A \mu\text{m}$ 、前記水酸化ニッケル粒子の質量に対する前記コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合を $B\%$ とするとき、
 B/A が $0.37\%/\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\%/\mu\text{m}$ 以下である
請求項13又は14に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項16] 前記 B/A が $0.48\%/\mu\text{m}$ 以上である
請求項15に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項17] (補正後) 前記水酸化ニッケル粒子は、マグネシウム・水酸化ニッケル固溶体粒子を含む
請求項13乃至16のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項18] 前記コバルト化合物被膜層は、 β 型の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルトからなる
請求項13乃至17のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
- [請求項19] 請求項13乃至18のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質を備えることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。
- [請求項20] 請求項13乃至18のいずれか一項に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質を含むアルカリ蓄電池用正極を備えることを特徴とするアルカ

り蓄電池。

[請求項21]

(補正後) アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、
水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物被膜層により被覆する工程を
備え、

前記被覆する工程は、前記コバルト化合物被膜層にて被膜された水酸化ニッケル粒子の比表面積を、前記コバルト化合物被膜層による被膜前の水酸化ニッケル粒子の比表面積に比べて $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上増加させ、かつ、コバルト化合物被膜層による被膜後の比表面積が $18 \sim 23 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

[請求項22]

前記被覆する工程は、前記水酸化ニッケル粒子の平均粒径を $A \mu \text{m}$ 、前記水酸化ニッケル粒子の質量に対する前記コバルト化合物被膜層に含まれているコバルトの質量の割合を $B\%$ としたとき、 B/A が $0.37\% / \mu \text{m}$ 以上、かつ、 $1.12\% / \mu \text{m}$ 以下となるようにコバルト化合物被膜層を形成することを含む

請求項 21 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

[請求項23]

(補正後) アルカリ蓄電池用正極であって、
多孔体基板と、

前記多孔体基板の細孔に充填された乾燥混合物であって、正極活物質粉末と、前記正極活物質粉末と所定割合で混合された添加剤粉末とを備え、前記添加剤粉末が、亜鉛化合物粉末と、イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とを含むものである前記乾燥混合物とを備え、

前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方とは、前記正極を用いたアルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比を示す指標に基づいて定められた混合比率を有し、

前記正極活物質粉末は、水酸化ニッケルコアと当該水酸化ニッケル

コアを被覆するコバルト化合物被膜層とからなる被覆水酸化ニッケル粒子であり、前記被膜水酸化ニッケル粒子は、前記水酸化ニッケルコアの比表面積に対し $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上大きい比表面積を有する

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

[請求項24] 請求項 2 3 に記載のアルカリ蓄電池用正極を備えるアルカリ蓄電池。

[請求項25] (追加) 前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率を、

前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率毎に前記指標がプロットされた特性線と、

前記正極を用いたアルカリ蓄電池に必要とされる特性に対応する、前記指標の規定値とに基づいて決めることを特徴とする請求項 7 に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項26] (追加) 前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率を、

前記正極を用いたアルカリ蓄電池に必要とされる特性に応じて決められた規定値と、

前記アルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比とに基づいて決めることを特徴とする、請求項 7 に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

[請求項27] (追加) 前記亜鉛化合物粉末と前記イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率を、

前記アルカリ蓄電池の利用温度範囲の上限温度における容量特性と前記利用温度範囲の下限温度における前記アルカリ蓄電池の出力特性との比と、

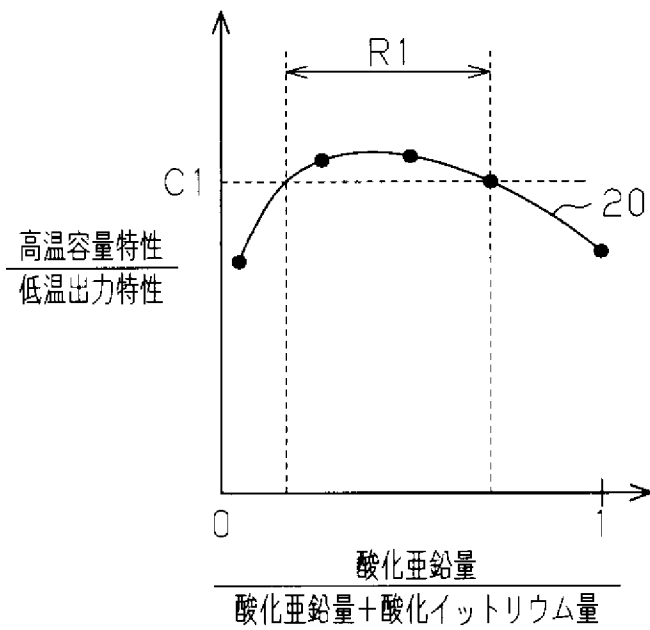
前記正極を用いたアルカリ蓄電池に必要とされる特性に対応する規定値とに基づいて決まる混合比率範囲から選択することを特徴とする、請求項7に記載のアルカリ蓄電池用正極の製造方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

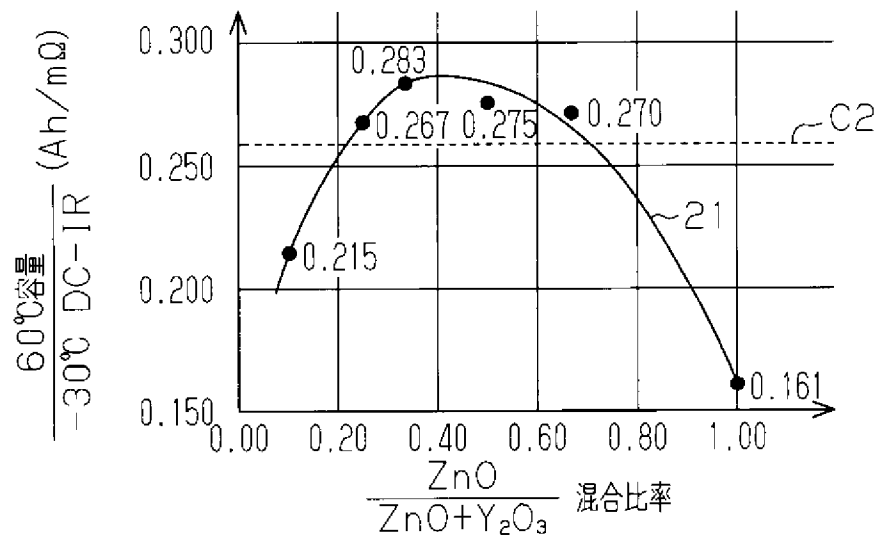
補正後の請求項1、7、11、12、23において、正極活物質粉末と添加剤粉末とが混合されていることが特定され、アルカリ蓄電池の容量特性と出力特性が具体的に特定された。この補正は、図1～3、0038段落、0039段落、0041段落、0046段落等に基づく。補正後の請求項1、7、11、12、23によれば、複数種類の添加剤粉末の混合比率（すなわち、亜鉛化合物粉末と、イットリウム化合物粉末及びイッテルビウム化合物粉末の少なくとも一方との混合比率）を、一つの指標に基づいて特定することができるという優れた作用効果が得られる。こうした作用効果を奏し得る補正後の請求項1、7、11、12、23の構成は国際調査報告で引用された文献には開示も示唆もされていない。

補正後の請求項13、21において、比表面積の増加量に加えて、コバルト化合物被膜層による被膜後の比表面積が $1.8 \sim 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特定された。この補正は、0074段落に基づく。被膜後の比表面積と比表面積の増加量とが特定された補正後の請求項13、21によれば、耐久内圧が低減したアルカリ蓄電池用正極を製作できるという優れた作用効果が得られる。こうした作用効果を奏し得る補正後の請求項3、21の構成は国際調査報告で引用された文献には開示も示唆もされていない。

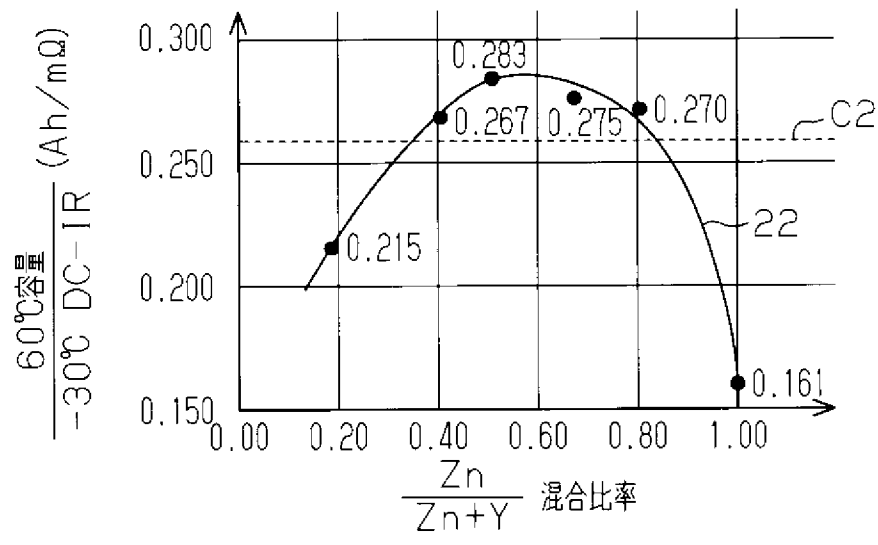
[図1]



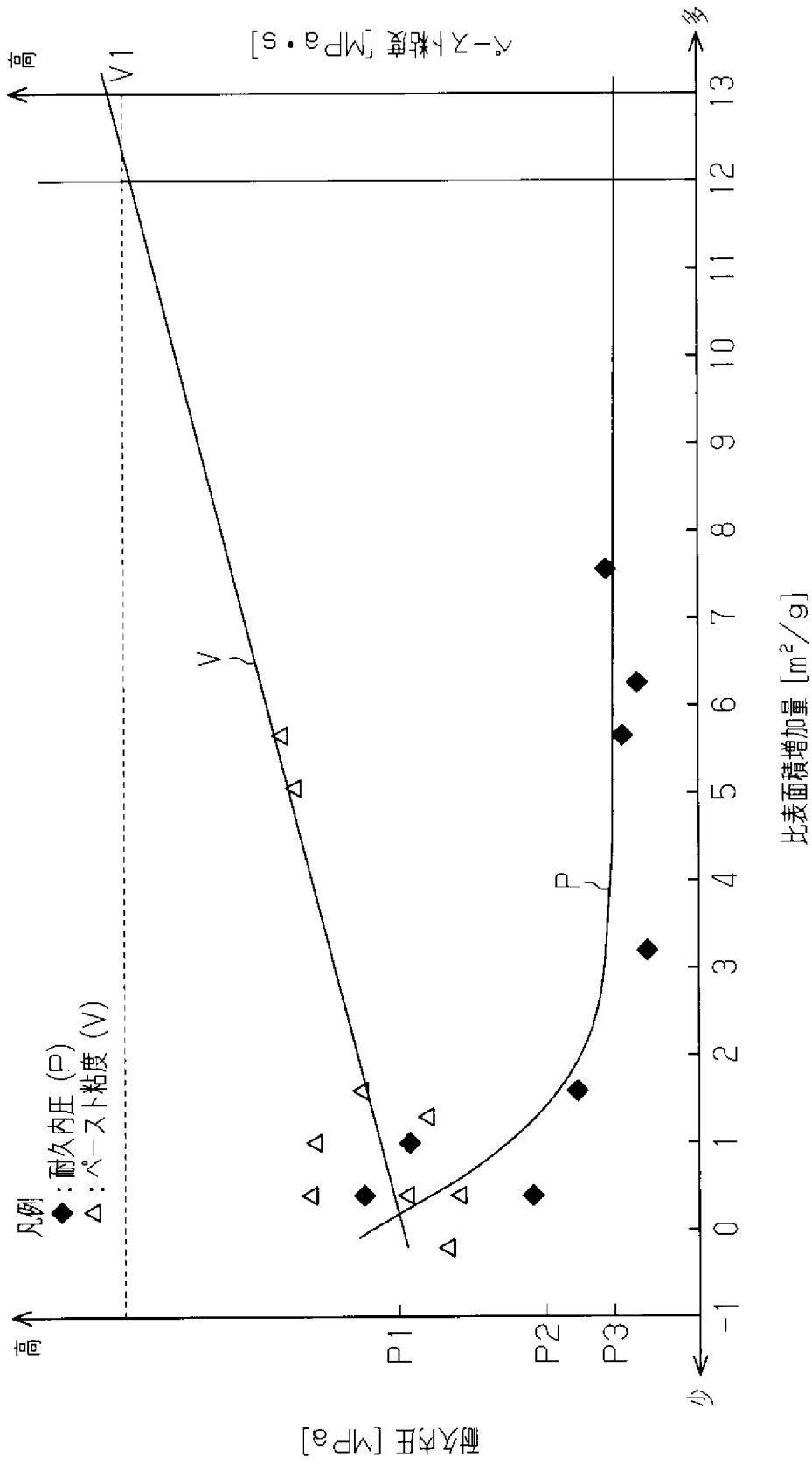
[図2]



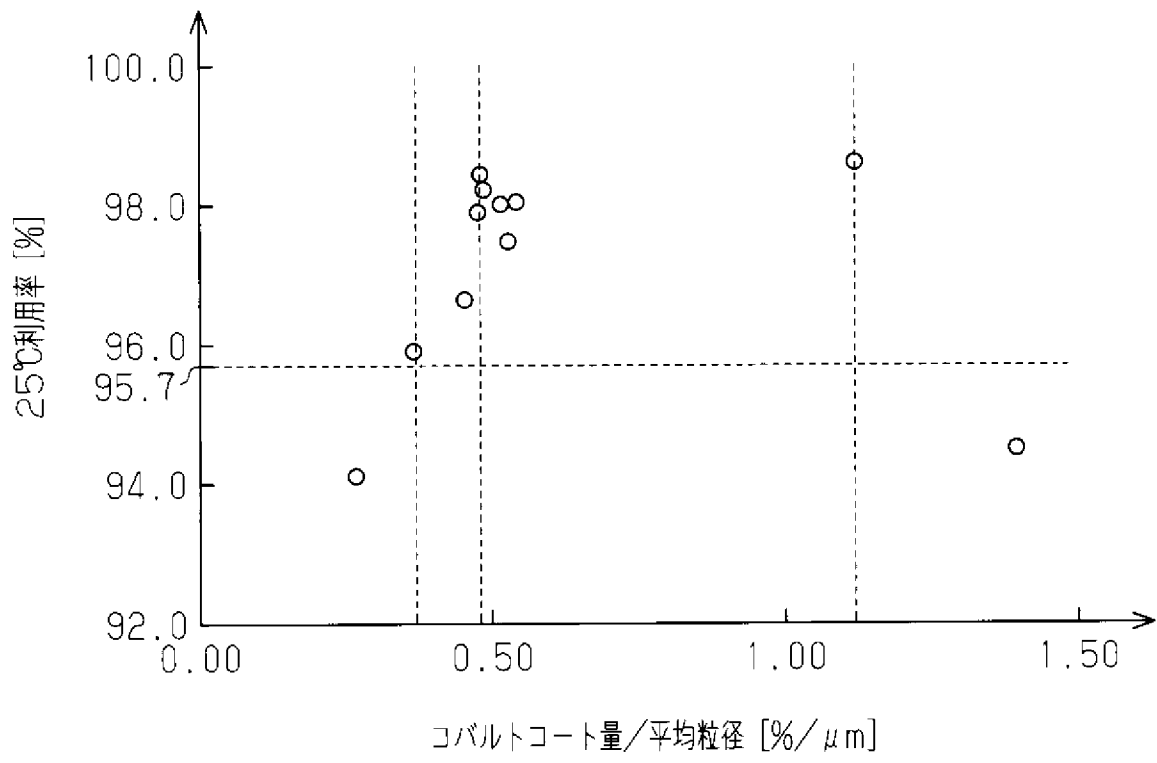
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/32(2006.01) i, H01M4/52(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/30(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, H01M4/62, H01M10/30

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.
Y	JP 2001-185138 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 July 2001 (06.07.2001), claims 1, 5; paragraphs [0011], [0013] (Family: none)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2003-317796 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 November 2003 (07.11.2003), paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2005-129497 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), example 1 (Family: none)	1-12, 18, 23, 24

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
25 June, 2012 (25.06.12)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059931

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 2002-279992 A (Yuasa Corp.), 27 September 2002 (27.09.2002), claim 1; paragraphs [0019], [0021]; examples (Family: none)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 10-64535 A (Yuasa Corp.), 06 March 1998 (06.03.1998), claim 1; paragraph [0020] (Family: none)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2003-132940 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 May 2003 (09.05.2003), paragraph [0009] & US 2003/0096166 A1 & CN 1414649 A	2, 8, 17
Y	JP 10-106552 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 April 1998 (24.04.1998), entire text (Family: none)	6
X Y	JP 2004-71304 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraph [0034] (Family: none)	13, 14, 21 15-20, 22-24
Y	JP 2005-310580 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 2, 4 & US 2005/0238960 A1 & CN 1691377 A	15-20, 22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/32(2006.01)i, H01M4/52(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/30(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. H01M4/32, H01M4/52, H01M4/62, H01M10/30

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2001-185138 A（三洋電機株式会社）2001.07.06, 【請求項1】、【請求項5】、【0011】、【0013】（ファミリーなし）	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2003-317796 A（三洋電機株式会社）2003.11.07, 【0012】、【0013】（ファミリーなし）	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2005-129497 A（三洋電機株式会社）2005.05.19, 実施例1（ファミリーなし）	1-12, 18, 23, 24

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

25.06.2012

国際調査報告の発送日

03.07.2012

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

4 X

9 2 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2002-279992 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002.09.27, 【請求項 1】, 【0019】, 【0021】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 10-64535 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1998.03.06, 【請求項 1】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-12, 18, 23, 24
Y	JP 2003-132940 A (三洋電機株式会社) 2003.05.09, 【0009】 & US 2003/0096166 A1 & CN 1414649 A	2, 8, 17
Y	JP 10-106552 A (松下電器産業株式会社) 1998.04.24, 全文 (ファミリーなし)	6
X Y	JP 2004-71304 A (松下電器産業株式会社) 2004.03.04, 【0034】 (ファミリーなし)	13, 14, 21 15-20, 22-24
Y	JP 2005-310580 A (松下電器産業株式会社) 2005.11.04, 【請求項 2】, 【請求項 4】 & US 2005/0238960 A1 & CN 1691377 A	15-20, 22