

(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 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/073933 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077480
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 29 日(29.11.2011)
- (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 2010-266191 2010 年 11 月 30 日(30.11.2010) JP
特願 2011-258562 2011 年 11 月 28 日(28.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳田 光紀 (TOKUDA Mitsunori) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口

市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 越智 誠(OCHI Makoto) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 北岡 和洋(KITAOKA Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 武江 正夫(TAKEE Masao) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大橋 雅昭(OHASHI Masaaki); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

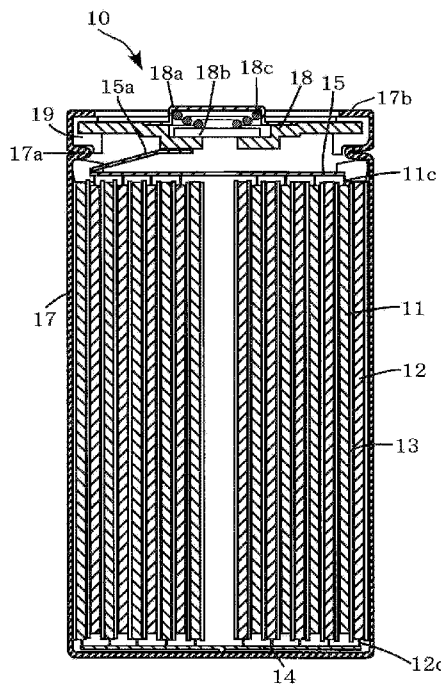
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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,

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ蓄電池

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To suppress increases in the resistance of nickel positive electrodes and assure sufficient battery capacity even after repeated pulse charging and discharging cycles with a large current. [Solution] This alkaline storage battery (10) contains aluminum (Al) in a hydrogen storage alloy negative electrode (12) and also includes Al in a nickel positive electrode (11). In a state where a prescribed charging and discharging cycle has completed, the Al content in the nickel positive electrode (11) is 0.25% by mass or greater of that in the positive electrode active material, and in powder x-ray diffraction of the positive electrode active material using Cu-K α , the half-width of the (101) plane peak for Ni(OH) $_2$ is controlled so as to be 0.5 ($^{\circ}$ /2 θ) or greater.

(57) 要約: 【課題】大電流でのパルス充放電サイクルを繰り返し行った後でも、ニッケル正極の抵抗増加を抑制して、電池容量を十分に確保できるようにする。【解決手段】本発明のアルカリ蓄電池 10 は、水素吸蔵合金負極 12 にアルミニウム (Al) が含有されているとともに、ニッケル正極 11 にも Al が含有されており、所定の充放電サイクルが終了した状態において、ニッケル正極 11 に含有された Al の含有量は正極活物質に対して 0.25 質量%以上であり、かつ、当該正極活物質の Cu-K α を用いた粉末 X 線回折において Ni(OH) $_2$ の (101) 面でのピークの半価幅が 0.5 ($^{\circ}$ /2 θ) 以上になるように規制している。



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： アルカリ蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、ハイブリッド自動車（H E V）などの車両用途に好適なアルカリ蓄電池に係り、特に、水素吸蔵合金が負極活物質である水素吸蔵合金負極と、水酸化ニッケルが主成分の正極活物質であるニッケル正極と、セパレータとからなる電極群をアルカリ電解液とともに電池容器内に収納されて密閉されたアルカリ蓄電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、二次電池の用途は、例えば、携帯電話、パーソナルコンピュータ、電動工具、ハイブリッド自動車（H E V）など多岐に亘るようになり、これらの用途にアルカリ蓄電池が用いられるようになった。このようなアルカリ蓄電池において、負極活物質となる水素吸蔵合金としては、充放電サイクルを繰り返し行った後でも結晶構造の安定化に優れたアルミニウム（A l）を含有させた組成のものが用いられるようになった。

一方、ニッケル正極においては、正極活物質の主成分として水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）を用いることが一般的であるが、近年、さらなる高容量化の要望に応えるために、水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）にアルミニウム（A l）を添加することが、例えば、特許文献1（特開平10-172561号公報）にて提案されるようになった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平10-172561号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、アルミニウム（A l）を含有した水素吸蔵合金を負極活物質と

する水素吸蔵合金負極と、アルミニウム（ Al ）が含有された水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）を正極活物質とするニッケル正極とを備えたアルカリ蓄電池をハイブリッド自動車（ HEV ）等の用途に用いた場合、大電流でのパルス充放電サイクルが繰り返して行われることとなる。このような大電流でのパルス充放電サイクルが繰り返して行われると、従来の民生用機器の用途においてはそれほど問題とはならなかったことが問題になった。換言すると、 HEV 等の用途での大電流でのパルス充放電サイクルが行われると、電池の内部抵抗の増加が顕在化するようになり、この内部抵抗の増加に起因して、電池容量が低下するという問題が生じるようになった。

[0005] これは、このようなアルカリ蓄電池において充放電サイクルが行われると、水素吸蔵合金中のアルミニウム（ Al ）成分がアルカリ電解液中へ溶出するようになるが、大電流でのパルス充放電サイクルが行われると、アルミニウム（ Al ）成分の溶出量が格段に増加するためである。このように、アルカリ電解液中へ溶出するアルミニウム（ Al ）成分の溶出量が増加すると、対極となる正極活物質中のアルミニウム（ Al ）の含有量が増加するようになる。そして、アルミニウム（ Al ）の含有量が正極活物質中で増加すると、ニッケル正極の抵抗値が増大するようになり、結果として、電池容量が低下するためである。

[0006] そこで、本発明者等は、大電流でのパルス充放電サイクルを繰り返して行った後のアルカリ蓄電池を分解して、ニッケル正極の抵抗値が増大した要因の分析を行った。その結果、正極活物質内においてアルミニウム（ Al ）成分の含有量が初期から比較して増大していることが明らかになった。また、粉末X線解析分析より正極活物質となる水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（ 101 ）面のピークの半価幅が低下して、正極活物質である水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の結晶性が増大していることが分かった。このことにより、ニッケル正極の抵抗値が増大する理由を確認することができた。

[0007] また、ニッケル正極の抵抗値の増加が抑制された正極活物質における粉末

X線解析分析結果を確認したところ、(001)面のピークの半価幅が、(100)面のピークの半価幅に対して大きい結果となった。これは、水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の結晶格子におけるa軸方向よりもc軸方向の方が結晶性が低いことを意味している。換言すると、水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)はc軸方向に対して積層の結晶構造を取ることが知られており、a軸方向に対してc軸方向での結晶性が低くなることで、層間での電子移動が容易となることから抵抗低減がなされていると推測される。

[0008] 本発明は、大電流でのパルス充放電サイクルを繰り返して行った後でも、ニッケル正極の抵抗増加を抑制して、電池容量を十分に確保できるようにすることを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のアルカリ蓄電池は、水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金負極と、水酸化ニッケルを主成分正極活物質とするニッケル正極と、セパレータとからなる電極群をアルカリ電解液とともに電池容器内に収納されて密閉されている。そして、上記目的を達成するため、水素吸蔵合金負極にアルミニウム(AI)が含有されているとともに、ニッケル正極にもアルミニウム(AI)が含有されており、ニッケル正極に含有されたアルミニウム(AI)の含有量は正極活物質に対して0.25質量%以上であり、かつ、当該正極活物質のCu-K α を用いた粉末X線回折において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の(101)面でのピークの半価幅が0.5(°/2 θ)以上になるように規制している。また、ニッケル正極のCu-K α を用いた粉末X線回折において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の(001)面のピークの半価幅が(100)面のピークの半価幅より大であるように規制している。

[0010] ここで、正極抵抗に影響を及ぼす正極活物質層内のアルミニウム(AI)の含有量が正極活物質の質量に対して0.25質量%以上の範囲においても、アルミニウム(AI)の含有量と正極活物質となる水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の半価幅の関係を規定することにより正極抵抗の増加を抑制可能であるという知見を得た。この場合、正極活物質内のアルミニウム(AI)

の含有量が、0.25質量%以上含有されている場合においては、正極活物質となる水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末X線回折において (101) 面でのピークの半価幅が $0.5^\circ / 2\theta$ 未満であると、正極活物質の半価幅が小さくて、結晶性が高くなることとなり、正極抵抗が高くなる。そのため、充放電サイクル後の電池容量が十分に得られない結果となる。

[0011] 一方、正極活物質内のアルミニウム (Al) の含有量が、0.25質量%以上含有されている場合であっても、正極活物質となる水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末X線回折において (101) 面でのピークの半価幅が $0.5^\circ / 2\theta$ 以上であると、正極活物質の半価幅が大きくて、結晶性が低くなることとなり、正極抵抗増大が抑制されることとなり、充放電サイクル後の電池容量が十分になるという結果が得られた。

[0012] ここで、ニッケル正極には正極活物質となる水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) のニッケル (Ni) 原子に対して0.05質量%以下だけ亜鉛 (Zn) が含有されているのが望ましい。これは、ニッケル正極における水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) のニッケル (Ni) 原子に対して0.05質量%以下だけ亜鉛 (Zn) が含有されていると、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の結晶性が低く、充放電サイクル試験を行った後においても正極抵抗増大抑制効果が顕著に認められるという結果が得られたからである。なお、ニッケル正極における水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) のニッケル (Ni) 原子に対して0.05質量%よりも多くの亜鉛 (Zn) が含有されていると、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の結晶性が高くなって、充放電サイクル試験を行った後においても結晶性が高く維持され、正極抵抗増大が抑制されないという結果が得られたからである。

[0013] また、正極活物質の $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末X線回折において水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (001) 面のピークの半価幅が (100) 面のピークの半価幅より大であることで、ニッケル正極の抵抗の増大が抑制されるので好ましい。

この場合、ニッケル正極の表面から内部に向けてアルミニウム（A l）の含有量が漸減するように存在させるのが望ましい。また、ニッケル正極は当該正極の表面より所定の距離までにアルミニウム（A l）の含有層が形成されているのが望ましい。

発明の効果

[0014] 本発明においては、正極活物質層内のアルミニウム（A l）の含有量が正極活物質の質量に対して0.25質量%以上の範囲においても、アルミニウム（A l）の含有量と正極活物質となる水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面でのピークの半価幅の関係を規定することにより、充放電サイクルを繰り返した後においても、ニッケル正極の抵抗増加による容量低下を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のアルカリ蓄電池の一実施例となるニッケル-水素蓄電池を模式的に示す断面図である。

[図2]ニッケル正極中のA lの含有量（質量%）に対する容量比率（初期容量に対する比率）（%）の関係を示すグラフである。

[図3]ニッケル正極中のA lの含有量（質量%）に対する電池抵抗比率（%）の関係を示すグラフである。

[図4]ニッケル正極中のA lの含有量（質量%）に対する正極活物質（水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ））の（101）面でのピークの半価幅（ $^{\circ}/2\theta$ ）の関係を示すグラフである。

[図5]ニッケル正極中の正極活物質（水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ））の（100）面でのピークの半価幅（ $^{\circ}/2\theta$ ）と（001）面でのピークの半価幅（ $^{\circ}/2\theta$ ）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] ついで、本発明の実施の形態を以下に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものでなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

[0017] 1. ニッケル正極

ニッケル正極 11 は、ニッケル焼結基板の多孔内に水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムとが所定の充填量になるように充填して作製した。この場合、ニッケル焼結基板は以下のようにして作製したものをを用いている。例えば、ニッケル粉末に、増粘剤となるメチルセルロース（MC）と高分子中空微小球体（例えば、孔径が $60\ \mu\text{m}$ のもの）と水とを混合、混練してニッケルスラリーを作製した。ついで、ニッケルめっき鋼板からなるパンチングメタルの両面にニッケルスラリーを所定の厚みになるように塗着した後、還元性雰囲気中で 1000°C で加熱して、増粘剤や高分子中空微小球体を消失させるとともにニッケル粉末同士を焼結させることにより多孔度が約 80% となるニッケル焼結基板が得られる。

[0018] そして、得られた多孔度が約 80% のニッケル焼結基板に以下のような含浸液を含浸する含浸処理と、アルカリ処理液によるアルカリ処理とを所定回数繰り返すことにより、ニッケル焼結基板の多孔内に所定量の水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムとを充填した後、所定の寸法に裁断することにより、正極活物質が充填された焼結式ニッケル正極 11 を作製した。この場合、含浸液としては、硝酸ニッケルと硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛とを所定のモル比（例えば、 $100:5:5$ ）となるように調製した混合硝酸塩溶液を用い、アルカリ処理液としては、比重が 1.3 の水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液を用いた。

[0019] そして、ニッケル焼結基板を含浸液に浸漬して、ニッケル焼結基板の細孔内に含浸液を含浸させた後、乾燥させ、ついで、アルカリ処理液に浸漬してアルカリ処理を行った。これにより、ニッケル塩やアルミニウム塩を水酸化ニッケルや水酸化アルミニウムに転換させた。この後、十分に水洗してアルカリ溶液を除去した後、乾燥させた。このような、含浸液の含浸、乾燥、アルカリ処理液への浸漬、水洗、および乾燥という一連の正極活物質の充填操作を 5 回繰り返すことにより、所定量の正極活物質をニッケル焼結基板に充

填させた。

[0020] ここで、上述した混合硝酸塩溶液の硝酸アルミニウム濃度を、一連の含浸工程毎に増やしていくことにより、正極活物質内のアルミニウム（Al）含有量がニッケル正極の表面から内部に向けて漸減するようになる。また、一連の含浸工程の最終含浸後に、硝酸アルミニウムのみ含む硝酸塩溶液中にニッケル焼結基板を浸漬することにより、ニッケル正極の表面のみにアルミニウム（Al）を含む層が形成されることとなる。

[0021] 2. 水素吸蔵合金負極

水素吸蔵合金負極 12 はパンチングメタルからなる負極芯体に水素吸蔵合金スラリーを塗布して作製した。この場合、例えば、水素吸蔵合金の塊（インゴット）をアルゴンガス雰囲気中で熱処理を行ってインゴットにおける結晶構造を調整した後、不活性雰囲気中で機械的に粉砕して水素吸蔵合金粉末とした。この後、得られた水素吸蔵合金粉末 100 質量部に対し、非水溶性高分子結着剤としての SBR（スチレンブタジエンラテックス）を 0.5 質量部と、増粘剤として CMC（カルボキシメチルセルロース）を 0.03 質量部と、適量の純水を加えて混練して、水素吸蔵合金スラリーを調製した。そして、得られた水素吸蔵合金スラリーをパンチングメタル（ニッケルメッキ鋼板製）からなる負極芯体の両面に塗着した後、乾燥させ、所定の充填密度になるように圧延した後、所定の寸法に裁断して水素吸蔵合金負極 12 を作製した。

[0022] なお、一般式が $\text{La}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.6}\text{Al}_{0.05}$ と表される水素吸蔵合金（A 成分（La と Mg のモル比）に対する B 成分（Ni と Al のモル比）の量論比は 3.3（ $\text{AB}_{3.3}$ ））を用い、長さ：1000 mm × 高さ（幅）：50 mm × 厚み：0.20 mm になるように作製したものを水素吸蔵合金負極とした。

[0023] 3. ニッケル－水素蓄電池

ついで、上述のようにして作製したニッケル正極 11 と、水素吸蔵合金負極 12 とを用い、これらの間に、ポリオレフィン製不織布からなるセパレー

タ 1 3 を介在させて渦巻状に巻回して渦巻状電極群を作製した。なお、このようにして作製された渦巻状電極群の上部にはニッケル正極 1 1 の芯体露出部 1 1 c が露出しており、その下部には水素吸蔵合金電極 1 2 の芯体露出部 1 2 c が露出している。ついで、得られた渦巻状電極群の下端面に露出する芯体露出部 1 2 c に負極集電体 1 4 を溶接するとともに、渦巻状電極群の上端面に露出するニッケル電極 1 1 の芯体露出部 1 1 c の上に正極集電体 1 5 を溶接して、電極体とした。

[0024] ついで、得られた電極体を鉄にニッケルメッキを施した有底筒状の外装缶（底面の外面は負極外部端子となる） 1 7 内に収納した後、負極集電体 1 4 を外装缶 1 7 の内底面に溶接した。一方、正極集電体 1 5 より延出する集電リード部 1 5 a を正極端子を兼ねるとともに外周部に絶縁ガスケット 1 9 が装着された封口体 1 8 の底部に溶接した。なお、封口体 1 8 には正極キャップ 1 8 a が設けられていて、この正極キャップ 1 8 a 内に所定の圧力になると変形する弁体 1 8 b とスプリング 1 8 c よりなる圧力弁（図示せず）が配置されている。

[0025] ついで、外装缶 1 7 の上部外周部に環状溝部 1 7 a を形成した後、アルカリ電解液を注液し、外装缶 1 7 の上部に形成された環状溝部 1 7 a の上に封口体 1 8 の外周部に装着された絶縁ガスケット 1 9 を載置した。この後、外装缶 1 7 の開口端縁 1 7 b をかしめることにより、公称容量は 6 A h（直径が 3 2 m m で、高さが 6 0 m m）のニッケル－水素蓄電池 1 0 を作製した。

[0026] このように作製したニッケル－水素蓄電池 1 0 を 1 I t の充電々流で理論容量の 1 1 0 % まで充電した後、1 I t の放電々流で電池電圧が 0 . 9 V になるまで放電させ、放電時間から初期の電池容量を求めると 6 A h であった。これと同時に、放電後の内部抵抗値（直流抵抗値：D C R）を求めると 0 . 9 7 m Ω であった。また、放電後のニッケル－水素蓄電池 1 0 を解体して、ニッケル正極 1 1 を取り出した。この後、このニッケル正極 1 1 から正極活物質を脱落させた後、C u - K α を用いた粉末 X 線回折装置（X R D : X-Ray Diffractometer）を用いて解析を行った結果、N i (O H) ₂ の (1 0 1)

面でのピークの半価幅は $0.75 (^{\circ} / 2\theta)$ であり、 (100) 面でのピークの半価幅は $0.76 (^{\circ} / 2\theta)$ であり、 (001) 面でのピークの半価幅は $0.68 (^{\circ} / 2\theta)$ であり、 (100) 面でのピークの半価幅に対する (001) 面でのピークの半価幅の比 ((001) 面/ (100) 面) は 0.89 であることが分かった。また、脱落させた正極活物質を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置により、正極活物質内のアルミニウム (Al) および亜鉛 (Zn) の含有量を測定した。その結果、アルミニウム (Al) の含有量は正極活物質の質量に対して 0.14 質量%であり、亜鉛 (Zn) の含有量は正極活物質となる水酸化ニッケルのニッケル (Ni) 原子に対して 0.05 質量%であることが分かった。

[0027] 4. 電池試験 (充放電サイクル試験および放置試験)

ついで、上述のようにして作製したニッケル-水素蓄電池 10 を用い、 45°C の温度雰囲気において、電池容量の $20 \sim 90\%$ の SOC (State of Charge : 充電深度) 範囲で部分充放電サイクル試験 (10It の充電々流にて SOC が 90% となる電圧まで充電した後、 10It の放電々流にて SOC が 20% となる電圧まで放電させるというサイクル試験) を行った。そして、このような部分充放電サイクルを所定期間に亘り繰り返して行った。

[0028] ここで、部分充放電サイクル試験を行なわなかったものを電池 A とした。

また、部分充放電サイクル試験を 1 ヶ月間に亘って行ったものを電池 B 1 とした。同様に、部分充放電サイクル試験を 3 ヶ月間に亘って行ったものを電池 B 2 とし、部分充放電サイクル試験を 4 ヶ月間に亘って行ったものを電池 B 3 とし、部分充放電サイクル試験を 5 ヶ月間に亘って行ったものを電池 B 4 とし、部分充放電サイクル試験を 6 ヶ月間に亘って行ったものを電池 B 5 とした。

[0029] ついで、上述の如き充放電サイクル試験を行った後のニッケル-水素蓄電池 B 1 ~ B 5 の内部抵抗値 (直流抵抗値 : DCR) を測定するとともに、先に求めた電池 A の内部抵抗値 (直流抵抗値 : DCR) との比率を求めると、下記の表 1 に示すような結果となった。また、上述の如き充放電サイクル試

験を行った後、これらの電池B 1～B 5を1 l tの充電々流でSOC 110%まで充電した後、1 l tの放電々流で電池電圧が0.9 Vになるまで放電させ、放電時間から充放電サイクル試験後の電池容量を求め、先に求めた初期容量との比を初期容量比（対電池A比）として求めると、下記の表1に示すような結果となった。この後、ニッケル－水素蓄電池B 1～B 5を解体して、上述と同様にしてニッケル正極11から正極活物質を脱落させた後、XRDを用いてX線回折測定およびICP分析を行い、Ni(OH)₂の(101)面でのピークの半価幅、(100)面でのピークの半価幅、(001)面でのピークの半価幅、および(100)面でのピークの半価幅に対する(001)面でのピークの半価幅の比、ならびに正極活物質の質量に対するアルミニウム(Al)の含有量を求めると、下記の表1に示すような結果となった。

[0030] 一方、上述の如き部分充放電サイクル試験を行なった後、初期容量に対するSOCが10%となる電圧まで充電した後、所定の温度雰囲気中に放置する放置試験を行ったものをC 1～C 7とした。この場合、上述の如き部分充放電サイクル試験を5.4ヶ月間に亘って行い、SOCが10%となる電圧まで充電した後、60℃の高温雰囲気中に0.6ヶ月間に亘って放置（サイクル試験期間と放置期間の比率は90対10となる）したものを電池C 1とした。また、上述の如き部分充放電サイクル試験を1.2ヶ月間に亘って行い、SOCが10%となる電圧まで充電した後、60℃の高温雰囲気中に4.8ヶ月間に亘って放置（サイクル試験期間と放置期間の比率は20対80となる）したものを電池C 2とした。

[0031] また、上述の如き部分充放電サイクル試験を2.4ヶ月間に亘って行い、SOCが10%となる電圧まで充電した後、60℃の高温雰囲気中に3.6ヶ月間に亘って放置（サイクル試験期間と放置期間の比率は40対60となる）したものを電池C 3とした。また、上述の如き部分充放電サイクル試験を3.0ヶ月間に亘って行い、SOCが10%となる電圧まで充電した後、60℃の高温雰囲気中に3.0ヶ月間に亘って放置（サイクル試験期間と放

置期間の比率は50対50となる)したものを電池C4とした。また、上述の如き部分充放電サイクル試験を3.6ヶ月間に亘って行ない、SOCが10%となる電圧まで充電した後、25℃の高温雰囲気中に14.4ヶ月間に亘って放置(サイクル試験期間と放置期間の比率は20対80となる)したものを電池C5とした。

[0032] さらに、上述の如き部分充放電サイクル試験を9.0ヶ月間に亘って行ない、SOCが10%となる電圧まで充電した後、25℃の高温雰囲気中に9.0ヶ月間に亘って放置(サイクル試験期間と放置期間の比率は50対50となる)したものを電池C6とした。また、上述の如き部分充放電サイクル試験を2.4ヶ月間に亘って行ない、SOCが10%となる電圧まで充電した後、45℃の高温雰囲気中に9.6ヶ月間に亘って放置(サイクル試験期間と放置期間の比率は20対80となる)したものを電池C7とした。

[0033] ついで、上述の如き充放電サイクル試験を行った後のニッケル-水素蓄電池C1~C7の内部抵抗値(直流抵抗値:DCR)を測定するとともに、先に求めた電池Aの内部抵抗値(直流抵抗値:DCR)との比率を求めると、下記の表1に示すような結果となった。また、上述の如き充放電サイクル試験と放置試験を行った後、これらの電池C1~C7を1Itの充電々流でSOC110%まで充電した後、1Itの放電々流で電池電圧が0.9Vになるまで放電させ、放電時間から放置試験後の電池容量を求め、先に求めた初期容量との比を初期容量比(対電池A比)として求めると、下記の表1に示すような結果となった。この後、ニッケル-水素蓄電池C1~C7を解体して、上述と同様にしてニッケル正極11から正極活物質を脱落させた後、XRDを用いてX線回折測定およびICP分析を行い、Ni(OH)₂の(101)面でのピークの半価幅、(100)面でのピークの半価幅、(001)面でのピークの半価幅、および(100)面でのピークの半価幅に対する(001)面でのピークの半価幅の比、ならびに正極活物質の質量に対するアルミニウム(Al)の含有量を求めると、下記の表1に示すような結果となった。

[0034] そして、下記の表 1 の結果に基づき、正極活物質内のアルミニウム (Al) の含有量を横軸 (X 軸) にプロットし、電池容量比率 (%) を縦軸 (Y 軸) にプロットしてグラフにすると、図 2 に示すような結果となった。また、正極活物質内のアルミニウム (Al) の含有量を横軸 (X 軸) にプロットし、電池抵抗比率 (%) を縦軸 (Y 軸) にプロットしてグラフにすると、図 3 に示すような結果となった。さらに、正極活物質内のアルミニウム (Al) の含有量を横軸 (X 軸) にプロットし、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (101) 面でのピークの半価幅を縦軸 (Y 軸) にプロットしてグラフにすると、図 4 に示すような結果となった。また、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (100) 面でのピークの半価幅を横軸 (X 軸) にプロットし、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (001) 面でのピークの半価幅を縦軸 (Y 軸) にプロットしてグラフにすると、図 5 に示すような結果となった。なお、下記の表 1 には電池 A の結果も併せて示している。

[0035]

[表1]

電池 種類	サイクル試験		放置試験		初期容 量比率 (対電 池A) (%)	直流抵 抗比率 (対電 池A) (%)	ニッケル正極の正極活物質の内容				
	温度 (℃)	期間 (ヶ月)	温度 (℃)	期間 (ヶ月)			A l 含 有量(質 量%)	(101)面 半 価 幅 (°/2θ)	(100)面 半 価 幅 (°/2θ)	(001)面 半 価 幅 (°/2θ)	半 価 幅 比(001) /(100)
A	—	—	—	—	100.0	100.0	0.14	0.75	0.76	0.68	0.89
B 1	45	1.0	—	—	99.2	102.1	0.18	0.65	0.74	0.68	0.92
B 2	45	3.0	—	—	97.8	103.9	0.24	0.57	0.71	0.64	0.90
B 3	45	4.0	—	—	89.3	119.3	0.27	0.48	0.68	0.62	0.91
B 4	45	5.0	—	—	92.9	126.9	0.31	0.46	0.65	0.60	0.92
B 5	45	6.0	—	—	66.5	157.3	0.36	0.41	0.56	0.52	0.93
C 1	45	5.4	60	0.6	70.3	151.7	0.36	0.45	0.53	0.48	0.91
C 2	45	1.2	60	4.8	98.1	105.3	0.32	0.73	0.64	0.68	1.06
C 3	45	2.4	60	3.6	96.5	106.3	0.33	0.70	0.63	0.66	1.05
C 4	45	3.0	60	3.0	92.5	115.0	0.35	0.58	0.56	0.62	1.11
C 5	45	3.6	25	14.4	98.1	105.3	0.27	0.74	0.50	0.57	1.14
C 6	45	9.0	25	9.0	97.8	113.1	0.31	0.61	0.46	0.58	1.26
C 7	45	2.4	45	9.6	98.1	106.3	0.30	0.73	0.45	0.59	1.31

[0036] 上記表1の電池Aと、電池B1～B5との結果から明らかなように、サイクル試験の期間が長くなるに伴ってニッケル正極中のアルミニウム(A l)の含有量が増加して、初期容量に対する容量比率が低下する傾向にあることが分かる。また、ニッケル正極中の正極活物質の質量に対するアルミニウム(A l)の含有量と正極活物質となる水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の(101)面でのピークの半価幅とは相関関係が有ることも分かる。即ち、ニッケル正極中のアルミニウム(A l)の含有量が増加すると、それに伴い正極活物質となる水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の(101)面でのピークの半価幅が低下する傾向にあり、水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)の結晶性

が増大して、正極抵抗が増大し、電池容量が低下する傾向にあることが分かる。

[0037] この場合、電池A、B1と、電池B2～B5との結果から、ニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量が正極活物質の質量に対して0.25質量%未満であると、電池容量の低下は殆ど認められないことが分かる。これに対して、電池B2～B5のようにニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量が正極活物質の質量に対して0.25質量%以上になると、水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面でのピークの半価幅が $0.5^\circ/2\theta$ 以下となって、正極活物質となる水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の結晶性が増大し、正極抵抗が増加して、結局、電池容量が低下することとなる。

[0038] 一方、電池C1のように、放置期間がサイクル試験の期間よりも短くなると、ニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量が多くなることが分かる。そして、ニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量が多くなると、それに伴って水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面でのピークの半価幅の低下が大きくなって結晶性が増大し、正極抵抗の増加により電池容量が低下するという結果となることが分かる。

[0039] これに対して、電池C2～電池C7のように、放置期間がサイクル試験の期間と同等かそれ以上に長くなると、ニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量の増加は認められるものの正極活物質となる水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面のピークの半価幅の低下が小さいことが分かる。そして、水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面のピークの半価幅の低下が小さいことにより、正極抵抗の増加は小さいものとなって、電池容量の低下も小さい結果となっていることが分かる。

[0040] ここで、正極抵抗の増加要因は、負極活物質である水素吸蔵合金から溶出したアルミニウム（Al）がニッケル正極内に取り込まれ、この結果、ニッケル正極中のアルミニウム（Al）の含有量が増加することとなる。これにより、正極活物質となる水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）の（101）面の

ピークの半価幅が減少し、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の結晶性が増大することとなる。そして、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の結晶性が増大し、正極活物質内での電子移動が困難となることで、正極抵抗増大の要因と考えられている。このため、正極抵抗の増加を抑制するためには、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (101) 面のピークの半価幅を大きく維持して、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の結晶性の増大を抑制させればよいこととなる。

[0041] また、(100) 面のピークの半価幅に対する (001) 面のピークの半価幅を計算した結果、電池 C2～電池 C7 ではピークの半価幅の比率が 1 以上であり、電池 B1～B5、電池 C1 においては (100) 面のピークの半価幅に対する (001) 面のピークの半価幅は 1 以下であった。このことから、電池 C2～電池 C7 の水酸化ニッケルの結晶構造において、a 軸に対し c 軸方向での結晶性が低いことから電子伝導性が良好であることから正極抵抗増大が抑制されていると考えられる。

[0042] 以上の結果を総合勘案すると、ニッケル正極中のアルミニウム (Al) の含有量が正極活物質の質量に対して 0.25 質量%以上であっても、 $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末 X 線回折において、正極活物質となる水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の (101) 面のピークの半価幅を $0.5 (^\circ / 2\theta)$ 以上に維持できれば、正極抵抗の増加は小さいものとなって、電池容量の低下を抑制することが可能であるといえることができる。

産業上の利用可能性

[0043] なお、上述した実施の形態においては、ニッケル正極の作製時にアルミニウム (Al) を正極活物質の質量に対して 0.14 質量%だけ含有させる例について説明したが、作製時に含有させるアルミニウム (Al) の添加量は 0.25 質量%以下とするのが望ましい。これは、作製時に含有させるアルミニウム (Al) の添加量が 0.25 質量%より多くなると、結晶性が高くなることから充放電サイクル試験を行った後も正極抵抗増大が抑制されない結果となるためである。

[0044] また、上述した実施の形態においては、ニッケル正極の作製時に亜鉛（Zn）を正極活物質となるNi（OH）₂のNi原子に対して0.05質量%だけ含有させる例について説明したが、含有させる亜鉛（Zn）の添加量は正極活物質となるNi（OH）₂のNi原子に対して0.05質量%以下にするのが望ましい。これは正極活物質となるNi（OH）₂のNi原子に対して0.05質量%よりも少ない添加量であると、Ni（OH）₂の結晶性が低くなって、充放電サイクルを行った後においても正極抵抗が増大することを抑制できたためである。一方、正極活物質となるNi（OH）₂のNi原子に対して0.05質量%よりも多い添加量であると、Ni（OH）₂の結晶性が高くなって、充放電サイクルを行った後においても結晶性が高く維持されて正極抵抗が増大するためである。

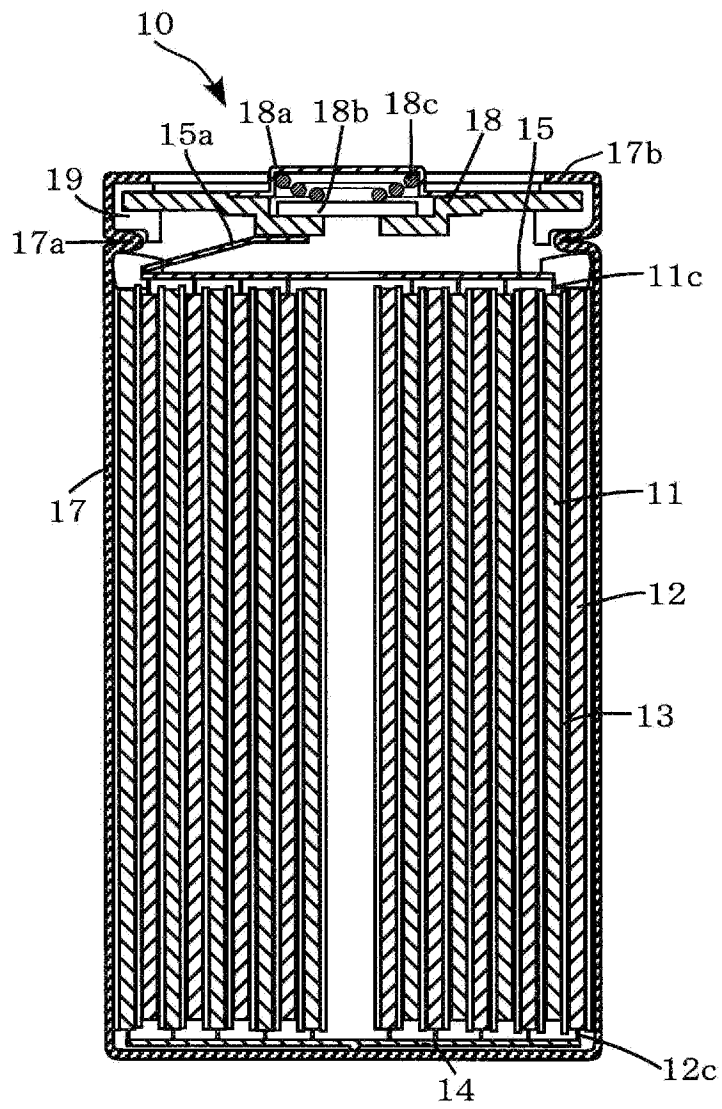
符号の説明

[0045] 11…ニッケル電極、11c…芯体露出部、12…水素吸蔵合金電極、12c…芯体露出部、13…セパレータ、14…負極集電体、15…正極集電体、15a…集電リード部、17…外装缶、17a…環状溝部、17b…開口端縁、18…封口体、18a…正極キャップ、18b…弁板、18c…スプリング、19…絶縁ガスケット

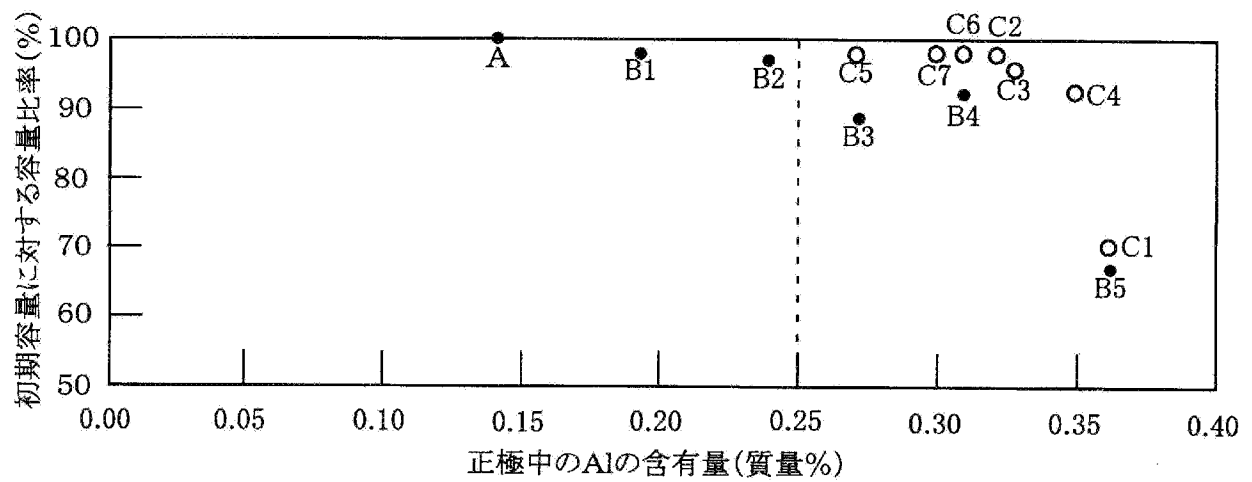
請求の範囲

- [請求項1] 水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金負極と、水酸化ニッケルを主成分正極活物質とするニッケル正極と、セパレータとからなる電極群をアルカリ電解液とともに電池容器内に収納されて密閉されたアルカリ蓄電池であって、
- 前記水素吸蔵合金負極にアルミニウム（Al）が含有されているとともに、前記ニッケル正極にもアルミニウム（Al）が含有されており、
- 前記ニッケル正極に含有されたアルミニウム（Al）の含有量は正極活物質に対して0.25質量%以上であり、かつ、当該正極活物質のCu-K α を用いた粉末X線回折においてNi(OH)₂の（101）面でのピークの半価幅が0.5（°/2 θ ）以上であることを特徴とするアルカリ蓄電池。
- [請求項2] 前記ニッケル正極のCu-K α を用いた粉末X線回折においてNi(OH)₂の（001）面のピークの半価幅が（100）面のピークの半価幅より大であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ蓄電池。
- [請求項3] 前記ニッケル正極には正極活物質となる水酸化ニッケルのニッケル（Ni）原子に対して0.05質量%以下だけ亜鉛（Zn）が含有されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のアルカリ蓄電池。
- [請求項4] 前記ニッケル正極の表面から内部に向けて前記アルミニウム（Al）の含有量が漸減していることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。
- [請求項5] 前記ニッケル正極は当該正極の表面より所定の距離までにアルミニウム（Al）の含有層が形成されていることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

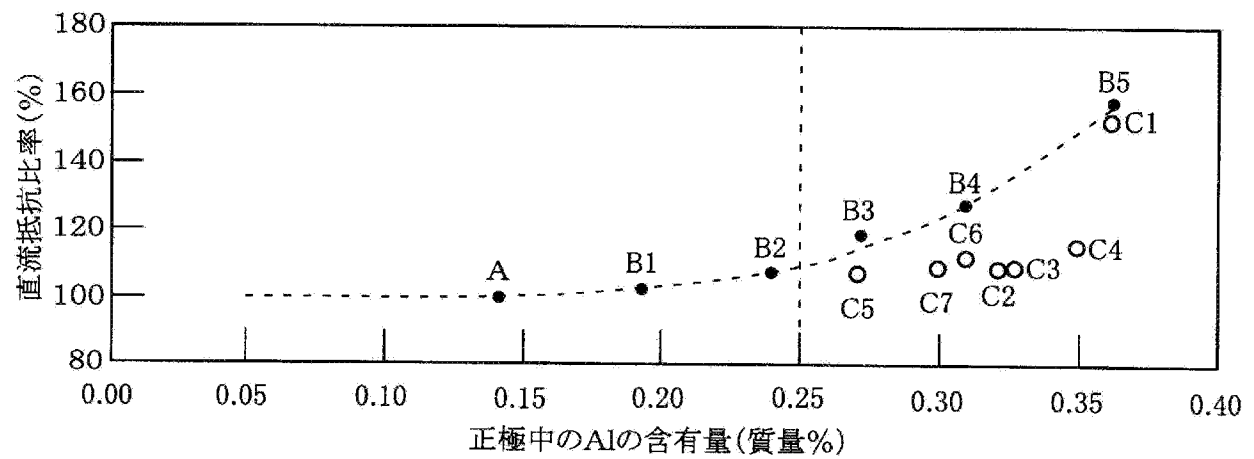
[図1]



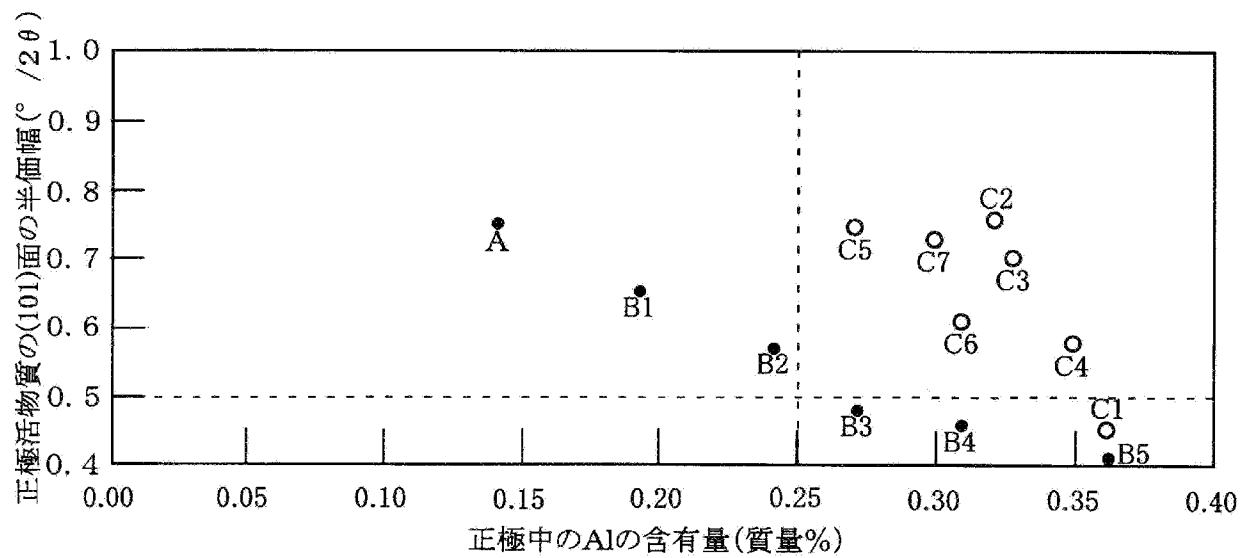
[図2]



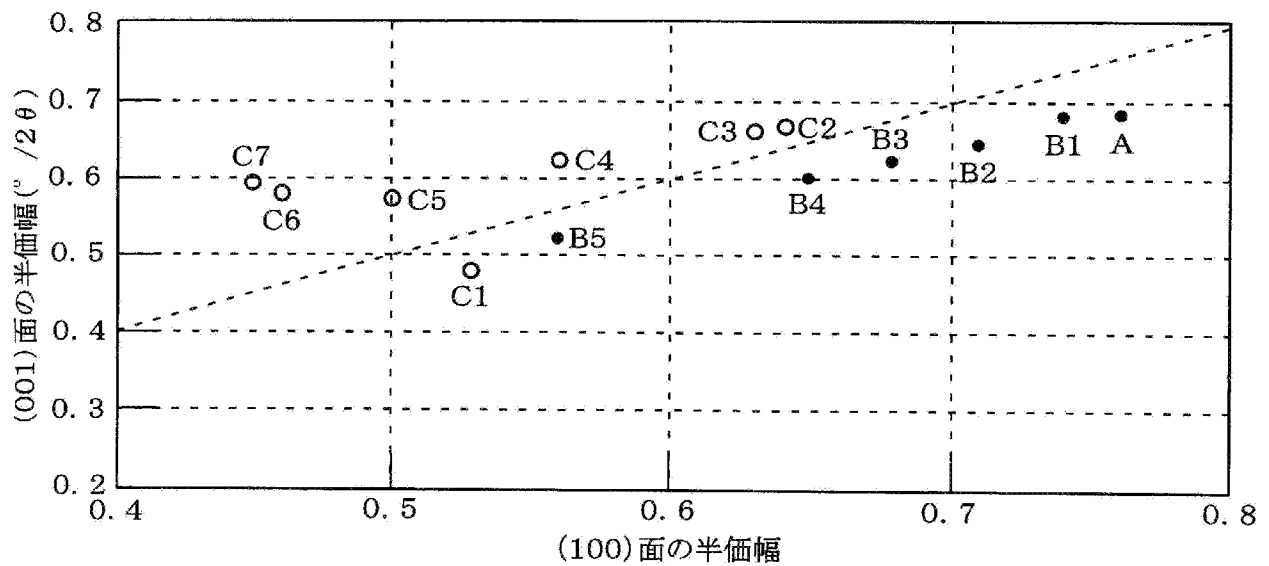
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/30 (2006.01) i, H01M4/24 (2006.01) i, H01M4/32 (2006.01) i, H01M4/52 (2010.01) i, H01M4/62 (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)

H01M10/30, H01M4/24, H01M4/32, H01M4/52, H01M4/62

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 A	JP 2003-187793 A (Yuasa Corp.), 04 July 2003 (04.07.2003), claims; paragraphs [0018], [0026], [0031] to [0034]; examples (Family: none)	1, 4, 5 2, 3
Y A	JP 2002-270167 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September 2002 (20.09.2002), claims; paragraphs [0005] to [0006], [0024]; examples & US 2002/0164527 A1 & EP 1241721 A2 & DE 60213017 D & DE 60213017 T & CN 1375885 A	1, 4, 5 2, 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2012 (28.02.12)

Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-328257 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 17 November 1992 (17.11.1992), claims; paragraphs [0010] to [0011]; examples; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 7-57730 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 03 March 1995 (03.03.1995), claims; paragraphs [0019] to [0020]; examples; fig. 5 & DE 4429273 A & DE 4429273 A1	1-5
A	JP 2008-53222 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0022] to [0023]; examples & US 2008/0292960 A1 & EP 1892220 A1 & CN 101134600 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/32(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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/30, H01M4/24, H01M4/32, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2003-187793 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003.07.04, 【特許請求の範囲】，【0018】，【0026】，【0031】 －【0034】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 4, 5 2, 3
Y A	JP 2002-270167 A (松下電器産業株式会社) 2002.09.20, 【特許請 求の範囲】，【0005】－【0006】，【0024】，【実施 例】 & US 2002/0164527 A1 & EP 1241721 A2 & DE 60213017 D & DE 60213017 T & CN 1375885 A	1, 4, 5 2, 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

油 科 壮一

4 X

4 7 6 1

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-328257 A (東芝電池株式会社) 1992. 11. 17, 【特許請求の範囲】, 【0 0 1 0】－【0 0 1 1】, 【実施例】, 【図 1】 (ファミリーなし)	1－5
A	JP 7-57730 A (東芝電池株式会社) 1995. 03. 03, 【特許請求の範囲】, 【0 0 1 9】－【0 0 2 0】, 【実施例】, 【図 5】 & DE 4429273 A & DE 4429273 A1	1－5
A	JP 2008-53222 A (松下電器産業株式会社) 2008. 03. 06, 【特許請求の範囲】, 【0 0 2 2】－【0 0 2 3】, 【実施例】 & US 2008/0292960 A1 & EP 1892220 A1 & CN 101134600 A	1－5