



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118591924 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202380018436.0

(22) 申请日 2023.01.24

(30) 优先权数据

2022-009261 2022.01.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001995 2023.01.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145701 JA 2023.08.03

(71) 申请人 株式会社丰田自动织机

地址 日本爱知县

申请人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 佐佐木博之 河野聪 持田修平

白井敬介 吉田宪史 石川敬章

冈西岳太 寺岛大树 大内政伸

海谷裕之 奥村素宜 中野广幸

(74) 专利代理机构 北京市隆安律师事务所

11323

专利代理师 权鲜枝 刘宁军

(51) Int.Cl.

H01M 10/30 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

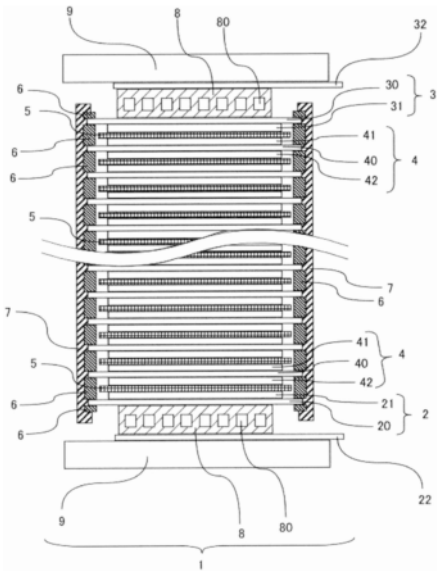
权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

镍金属氢化物电池的制造方法、镍金属氢化物
物电池用正极以及镍金属氢化物电池

(57) 摘要

一种镍金属氢化物电池 (1) 的制造方法, 具有: 正极制作工序, 将具有正极活性物质粉末、钴化合物以及鳞片状石墨的原料组合物层叠于集电体来制作具备正极活性物质层 (21) 的正极 (2), 所述正极活性物质粉末含有氢氧化镍, 所述正极活性物质层 (21) 的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为 0.4 以下。另外, 具有: 负极制作工序, 将具有负极活性物质粉末的原料组合物层叠于集电体来制作负极 (3)。另外, 具有: 电极体制作工序, 将隔离物 (5) 配置在正极 (2) 与负极 (3) 之间, 并且使电解液浸渍于隔离物 (5) 来制作电极体; 以及过放电工序, 在对电极体进行了充电后, 进行过放电, 进而进行充电。



1. 一种镍金属氢化物电池的制造方法,其特征在于,具有:

正极制作工序,将具有正极活性物质粉末、钴化合物以及鳞片状石墨的原料组合物层叠于集电体来制作具备正极活性物质层的正极,所述正极活性物质粉末含有氢氧化镍,所述正极活性物质层内的所述钴化合物的含量为3质量%以下,所述正极活性物质层的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下;

负极制作工序,将具有负极活性物质粉末的原料组合物层叠于集电体来制作负极;

电极体制作工序,将隔离物配置在所述正极与所述负极之间,并且使电解液浸渍于所述隔离物来制作电极体;以及

过放电工序,在对所述电极体进行了充电后,进行过放电,进而进行充电。

2. 根据权利要求1所述的镍金属氢化物电池的制造方法,其中,

在所述原料组合物中,所述鳞片状石墨的平均粒径为所述正极活性物质粉末的平均粒径的0.4倍以上。

3. 一种镍金属氢化物电池用正极,具备集电体和正极活性物质层,其特征在于,

所述正极活性物质层具有正极活性物质、包覆所述正极活性物质的钴化合物层、以及鳞片状石墨,

所述正极活性物质层内的钴化合物的含量为3质量%以下,

所述钴化合物层对所述正极活性物质的包覆率为50%以上,

所述正极活性物质层的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下。

4. 根据权利要求3所述的镍金属氢化物电池用正极,其中,

所述钴化合物层的平均厚度为10nm以下。

5. 根据权利要求3所述的镍金属氢化物电池用正极,其中,

所述鳞片状石墨的平均粒径为所述正极活性物质的平均粒径的0.3倍以上。

6. 根据权利要求3所述的镍金属氢化物电池用正极,其中,

所述正极活性物质层中的所述鳞片状石墨的含量为3质量%以上且10质量%以下。

7. 根据权利要求3所述的镍金属氢化物电池用正极,其中,

在所述鳞片状石墨的表面也形成有所述钴化合物层。

8. 一种镍金属氢化物电池,其特征在于,

具备权利要求3至7中的任意一项所述的镍金属氢化物电池用正极。

镍金属氢化物电池的制造方法、镍金属氢化物电池用正极以及镍金属氢化物电池

技术领域

[0001] 本发明涉及镍金属氢化物电池的制造方法、镍金属氢化物电池用正极以及镍金属氢化物电池。

背景技术

[0002] 专利文献1记载了包含碱性电解质的蓄电池用的糊状镍电极。糊状镍电极具备以氢氧化镍为基础的活性物质和以碳为基础的导体。另外,记载了为了提高糊状镍电极的导电性而添加金属钴、氢氧化钴、氧化钴等钴化合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平11-273672号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 由于钴化合物是昂贵的材料,并且是有限的资源,因此希望降低电极所使用的钴化合物的含量。作为钴化合物的替代材料,例如可以举出碳材料。但是,当使用碳材料作为钴化合物的替代材料时,碳材料有可能会产生腐蚀。由于碳材料产生腐蚀,从而单电池电阻有可能上升。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 达到上述目的的镍金属氢化物电池的制造方法具有:正极制作工序,将具有正极活性物质粉末、钴化合物以及鳞片状石墨的原料组合物层叠于集电体来制作具备正极活性物质层的正极,所述正极活性物质粉末含有氢氧化镍,所述正极活性物质层内的所述钴化合物的含量为3质量%以下,所述正极活性物质层的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下;负极制作工序,将具有负极活性物质粉末的原料组合物层叠于集电体来制作负极;电极体制作工序,将隔离物配置在所述正极与所述负极之间,并且使电解液浸渍于所述隔离物来制作电极体;以及过放电工序,在对所述电极体进行了充电后,进行过放电,进而进行充电。

[0010] 达到上述目的的镍金属氢化物电池的制造方法是,在所述原料组合物中,所述鳞片状石墨的平均粒径为所述正极活性物质粉末的平均粒径的0.4倍以上。

[0011] 达到上述目的的镍金属氢化物电池用正极具备集电体和正极活性物质层,在所述镍金属氢化物电池用正极中,所述正极活性物质层具有正极活性物质、包覆所述正极活性物质的钴化合物层、以及鳞片状石墨,所述正极活性物质层内的钴化合物的含量为3质量%以下,所述钴化合物层对所述正极活性物质的包覆率为50%以上,所述正极活性物质层的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下。

[0012] 在达到上述目的的镍金属氢化物电池用正极中,所述钴化合物层的平均厚度为

10nm以下。

[0013] 在达到上述目的的镍金属氢化物电池用正极中,所述鳞片状石墨的平均粒径为所述正极活性物质的平均粒径的0.3倍以上。

[0014] 在达到上述目的的镍金属氢化物电池用正极中,所述正极活性物质层中的所述鳞片状石墨的含量为3质量%以上且10质量%以下。

[0015] 在达到上述目的的镍金属氢化物电池用正极中,在所述鳞片状石墨的表面也形成有所述钴化合物层。

[0016] 达到上述目的的镍金属氢化物电池具备上述的镍金属氢化物电池用正极。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明,既能够合适地降低正极活性物质层中包含的钴化合物的含量,又能够抑制单电池电阻的上升。

附图说明

[0019] 图1是镍金属氢化物电池的截面图。

[0020] 图2是初次充电前后的正极活性物质层的电子显微镜照片。

[0021] 图3是示出初次充电时的羟基氧化钴的析出机理的示意图。

[0022] 图4是示出羟基氧化钴的溶解电位的坐标图。

[0023] 图5是示出通常的放电时和过放电时的电位的坐标图。

[0024] 图6是示出过放电工序时的氢氧化钴的析出机理的示意图。

[0025] 图7是过放电工序后的正极活性物质层的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0026] 以下,根据附图来说明将本发明具体化的一个实施方式。

[0027] 首先,对构成镍金属氢化物电池的电极体进行说明。

[0028] <电极体>

[0029] 如图1所示,镍金属氢化物电池1具有镍金属氢化物电池用正极(以下,也简称为“正极”。)2,该镍金属氢化物电池用正极2具备作为集电体的集电箔20、以及正极活性物质层21。正极活性物质层21层叠于集电箔20的一个面。

[0030] 镍金属氢化物电池1具有镍金属氢化物用负极(以下,也简称为“负极”。)3,该镍金属氢化物用负极3具备作为集电体的集电箔30、以及负极活性物质层31。负极活性物质层31层叠于集电箔30的另一个面。

[0031] 镍金属氢化物电池1具有在作为集电体的集电箔40的一个面层叠有正极活性物质层41、在集电箔40的另一个面层叠有负极活性物质层42的双曲型电极4。此外,“一个”意味着图1中的上方,“另一个”意味着图1中的下方。

[0032] 如图1所示,双曲型电极4隔着隔离物5层叠有多个。具体而言,双曲型电极4以一个双曲型电极4的正极活性物质层41隔着隔离物5与别的双曲型电极4的负极活性物质层42面对面的状态层叠,该层叠状态被重复。

[0033] 在正极2的正极活性物质层21的表面,隔着隔离物5层叠有双曲型电极4的负极活性物质层42。另外,在负极3的负极活性物质层31的表面,隔着隔离物5层叠有双曲型电极4

的正极活性物质层41。换言之,在正极2、负极3以及双曲型电极4之间分别配置有隔离物5。在双曲型电极4的层叠方向上的一侧的端部配置有负极3,在双曲型电极4的层叠方向上的另一侧的端部配置有正极2。

[0034] 在隔离物5中浸渍有电解液。这些正极2、负极3以及双曲型电极4隔着隔离物5被层叠,从而形成电极体。电极体也称为电池模块。

[0035] <镍金属氢化物电池>

[0036] 如图1所示,电池模块所具有的多个集电箔20、30、40分别具有相同的形状。电池模块所具有的多个隔离物5也分别具有相同的形状。集电箔20、30、40具有比正极活性物质层21、41、负极活性物质层31、42以及隔离物5大的形状。隔离物5具有比正极活性物质层21、41以及负极活性物质层31、42大的形状。

[0037] 如图1所示,集电箔20、30、40的周缘固定于合成树脂制的外框7。在外框7的内侧配置有氟树脂制的密封构件6。密封构件6在多个集电箔20、30、40的一个面和另一个面这两个面中粘结于集电箔20、30、40的周缘。通过使密封构件6粘结于集电箔20、30、40的周缘,多个集电箔20、30、40彼此之间成为了密闭状态。

[0038] 如图1所示,在电池模块的一侧和另一侧的端部配置有一对冷却构件8。具体而言,在构成电池模块的正极2的集电箔20配置有冷却构件8。另外,在构成电池模块的负极3的集电箔30配置有冷却构件8。这一对冷却构件8构成为具有多个贯通孔80的板状。

[0039] 在一对冷却构件8中的配置于正极2的集电箔20的冷却构件8,配置有模块正极22。在一对冷却构件8中的配置于负极3的集电箔30的冷却构件8,配置有模块负极32。模块正极22和模块负极32构成为金属制的矩形板状。

[0040] 如图1所示,在模块正极22和模块负极32配置有一对约束件9。一对约束件9被未图示的多个螺栓和螺母进行了紧固。电池模块被约束件9沿着正极2、负极3以及双曲型电极4的厚度方向加压。通过在电池模块配置一对冷却构件8、模块正极22以及模块负极32,并使它们被一对约束件9约束,从而形成镍金属氢化物电池1。具有双曲型电极4的镍金属氢化物电池1也称为双曲型镍金属氢化物电池或双极型金属氢化物电池。

[0041] 以下,对正极2、负极3、双曲型电极4、隔离物5进行说明。

[0042] <正极>

[0043] 正极2具备作为集电体的集电箔20、以及正极活性物质层21。

[0044] (集电体)

[0045] 集电体是惰性的电导体。集电体在镍金属氢化物电池的放电或充电的期间使电流持续流过正极活性物质层21。

[0046] 作为集电体的材料,没有特别限制,例如可以举出银、铜、金、铝、钨、钴、锌、镍、铁、铂、锡、铟、钛、钨、钽、铬、钼等。

[0047] 集电体可以单独使用上述材料中的一种,也可以将两种以上组合使用。在将两种以上组合使用的情况下,可以作为固溶体或合金使用,例如也可以使用不锈钢。

[0048] 集电体的形状不限于箔。能够适当选择能使电流流过正极活性物质层21的形状。作为集电体的箔以外的形状,例如可以举出片状、膜状、线状、棒状、网状、海绵状等。

[0049] 在这些形状之中,若是箔、片状、膜状,则易于增大与正极活性物质层21或模块正极22的接触面积,因此是优选的。

[0050] 集电体的厚度没有特别限制。集电体的厚度例如优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0051] (正极活性物质层)

[0052] 正极活性物质层21具有:正极活性物质粉末,其含有氢氧化镍或镍的平均价数大于2价的高价氢氧化镍;钴化合物层,其包覆正极活性物质粉末;以及鳞片状石墨。正极活性物质层内的钴化合物的含量为3质量%以下,钴化合物层对正极活性物质的包覆率为50%以上。另外,正极活性物质层21的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下。此外,将含有上述氢氧化镍或高价氢氧化镍的正极活性物质粉末也简称为正极活性物质。

[0053] 氢氧化镍也可以掺杂有镍以外的金属。作为镍以外的金属,例如可以举出:镁、钙等第2族元素;钴、铈、镱等第9族元素;锌、镉等第12族元素。

[0054] 氢氧化镍的粒径没有特别限制,但平均粒径优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $7\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0055] 正极活性物质层21中的氢氧化镍的含量没有特别限制,但优选为75质量%以上且98质量%以下,更优选为85质量%以上且95质量%以下。

[0056] 作为构成钴化合物层的钴化合物,只要是高导电性即可,没有特别限制。例如能够举出羟基氧化钴(CoOOH)等高价钴氧化物。羟基氧化钴(CoOOH)被用作导电助剂。

[0057] 包覆正极活性物质的钴化合物层的平均厚度优选为10nm以下。而且,钴化合物层的平均厚度更优选为8nm以下,进一步优选为6nm以下。钴化合物层的平均厚度的下限值没有特别限制。能够在能够合适地保持作为导电助剂的功能的范围内适当设定。其中,钴化合物层的平均厚度优选为0.5nm以上,更优选为1nm以上。

[0058] 当钴化合物层的平均厚度为上述数值范围时,既能够保持作为导电助剂的功能,又能够合适地降低在正极活性物质层21中的含量。

[0059] 钴化合物层的平均厚度能够通过用公知的TEM-EELS等进行观察来测定。

[0060] 钴化合物层对正极活性物质的包覆率优选为70%以上、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上。

[0061] 此外,钴化合物层对正极活性物质的包覆率是指钴化合物层在正极活性物质的表面所占的比例。在正极活性物质的表面被钴化合物层完全包覆的情况下,包覆率为100%。钴化合物层对正极活性物质的包覆率能够通过用TEM-EELS等进行观察来测定。

[0062] 正极活性物质层21内的钴化合物的含量优选为2.5质量%以下。另外,优选为0.4质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。

[0063] 由于钴化合物的含量在上述数值范围内,从而在用后述的方法形成了包覆正极活性物质的钴化合物层时,容易使钴化合物层的平均厚度成为10nm以下。另外,由于能够使电池的容量利用率成为90%以上,所以能够使电池特性成为合适的电池特性。

[0064] 鳞片状石墨被用作导电助剂。作为鳞片状石墨,没有特别限制,能够使用公知的鳞片状石墨。

[0065] 在此,鳞片状石墨的尺寸以石墨的六元环的层叠方向的尺寸为厚度 t ,以沿着六元环的面的方向的最大长度、换言之以长边的尺寸为直径 r 。并且,将满足以下的关系式的石墨称为鳞片状石墨。

[0066] 关系式; $r/t > 1$ 、 $t < 1\mu\text{m}$

[0067] 此外,将上述直径 r 视为鳞片状石墨的粒径。鳞片状石墨的直径 r 大于厚度 t ,整体

的形状为扁平状。鳞片状石墨也称为纳米石墨烯。

[0068] 鳞片状石墨的直径 r 的平均值即平均粒径优选为 $25\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下、 $7\mu\text{m}$ 以下。鳞片状石墨的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上。

[0069] 另外,鳞片状石墨的平均粒径优选为正极活性物质的平均粒径的0.3倍以上,优选为0.5倍以上。鳞片状石墨的平均粒径优选为正极活性物质的平均粒径的3倍以下,优选为2倍以下,优选为1.5倍以下,更优选为1.25倍以下。

[0070] 当鳞片状石墨的平均粒径为正极活性物质的平均粒径的0.3倍以上时,鳞片状石墨的粒径相对于正极活性物质的粒径不会变得过小,成为具有一定的大小的状态。因此,在正极活性物质层21中,能够设为鳞片状石墨跨越多个正极活性物质的状态、换言之鳞片状石墨与多个正极活性物质相接触的状态。由此,能够合适地确保导电路径,抑制正极活性物质层21的内部电阻的上升。

[0071] 另外,由于鳞片状石墨的平均粒径为正极活性物质的平均粒径的3倍以下,因此在鳞片状石墨的含量相同的情况下,能含有更多的鳞片状石墨。能够确保更多的导电路径,抑制正极活性物质层21的内部电阻的上升。

[0072] 鳞片状石墨的尺寸能够通过用公知的扫描型电子显微镜进行观察来测定。

[0073] 鳞片状石墨的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度优选为0.3以下,更优选为0.25以下。关于石墨化度的评价方法将在后面叙述。

[0074] 鳞片状石墨的比表面积优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。当鳞片状石墨的比表面积小时,碳的结合键缺损的比例易于变少。因此,鳞片状石墨的比表面积越小,反应性越易于变低。

[0075] 鳞片状石墨的比表面积例如能够通过B.E.T法测定。B.E.T比表面积能够使用比表面积/细孔径分析装置(Anton Paar公司制造、QUADRASORB evo)测定基于氮气的吸附脱附等温线后通过一点法求出。

[0076] 正极活性物质层21中的鳞片状石墨的含量没有特别限制,但优选为1质量%以上且10质量%以下,更优选为1质量%以上且8质量%以下,进一步优选为3质量%以上且8质量%以下。

[0077] 当鳞片状石墨的含量为上述数值范围时,既能够保持正极活性物质层21内的正极活性物质和钴化合物的必要的含量,又能够提高导电性。

[0078] 正极活性物质层21的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下。正极活性物质层21的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度优选为0.3以下。

[0079] (基于拉曼分光光谱的石墨化度的评价)

[0080] 在拉曼分光光谱中,在 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 检测到的峰的强度IG是源自石墨的被称为G-Band的峰的强度。在拉曼分光光谱中,在 $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 检测到的峰的强度ID是源自碳的结合键缺损的被称为D-Band的峰的强度。各峰的强度可以设为峰的高度,也可以设为峰的面积。

[0081] 作为强度ID相对于强度IG之比,被认为R越小越为优选。其理由如下所示。此外,上述R(以下也称为R值)也称为石墨化度。

[0082] 在使用了具备碳制导电助剂的正极的情况下,电池电阻比较高的原因被认为是在充放电时正极中包含的碳制导电助剂分解而生成CO或CO₂等物质。并且,碳制导电助剂中的

结合键缺损的部分被认为是反应性高的部位。因此可以说,意味着结合键缺损的比例低的R值小的碳制导电助剂与R值大的碳制导电助剂相比反应性低。因而,R值小的碳制导电助剂对分解的耐性优异,所以得以抑制成为电池电阻的上升原因的物质的生成。因此可以说,具备R值小的碳制导电助剂的正极能抑制电池电阻的提高。

[0083] 通过使鳞片状石墨的R值为0.3以下,能够抑制作为碳制导电助剂的鳞片状石墨的腐蚀。同样地,通过使正极活性物质层21的R值为0.4以下,能够抑制鳞片状石墨的腐蚀。由此,能够抑制单电池(cell)电阻的上升。

[0084] 鳞片状石墨的石墨化度即ID/IG之比R的数值范围没有特别限制,但能够例示 $0 \leq ID/IG < 0.4$ 、 $0 < ID/IG \leq 0.3$ 、 $0 < ID/IG \leq 0.25$ 、 $0.002 \leq ID/IG \leq 0.2$ 、 $0.002 \leq ID/IG \leq 0.15$ 、 $0.002 \leq ID/IG \leq 0.14$ 、 $0.05 \leq ID/IG \leq 0.2$ 、 $0.08 \leq ID/IG \leq 0.15$ 、 $0.1 \leq ID/I \leq 0.14$ 。

[0085] 也能够用将鳞片状石墨的R值与B.E.T比表面积(m^2/g)相乘所得的数值来评价鳞片状石墨的反应性。将鳞片状石墨的R值与B.E.T比表面积(m^2/g)相乘所得的数值优选为3.0以下、2.5以下、2.0以下、1.5以下、1.0以下、0.5以下。

[0086] (其它成分)

[0087] 在正极活性物质层21中,除了含有氢氧化镍的正极活性物质、包覆正极活性物质的钴化合物层、以及鳞片状石墨以外,还可以包含有其它成分。

[0088] 作为其它成分,可以举出鳞片状石墨以外的导电助剂、粘结剂、添加剂、抗氧化剂等。

[0089] 作为鳞片状石墨以外的导电助剂,没有特别限制,可以举出乙炔黑、炭黑等。

[0090] 鳞片状石墨以外的导电助剂的含量没有特别限制,但优选低于鳞片状石墨的含量,更优选为鳞片状石墨的含量的一半以下。鳞片状石墨以外的导电助剂的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0091] 粘结剂具有将正极活性物质层21中包含的材料束缚在集电体的表面的作用。

[0092] 作为粘结剂,没有特别限制,能够适当采用作为镍金属氢化物电池的电极用粘结剂使用的粘结剂。

[0093] 作为粘结剂的具体例子,例如可以举出:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶等含氟树脂;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃树脂;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等酰亚胺系树脂;羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素衍生物;苯乙烯丁二烯橡胶等共聚物;含有(甲基)丙烯酸衍生物作为单体单元的聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸系树脂。

[0094] 粘结剂的含量没有特别限制,但优选为0.1质量%以上且15质量%以下,更优选为0.3质量%以上且10质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且7质量%以下。

[0095] 作为添加剂的具体例子,例如可以举出氧化锌、氧化钇等。

[0096] 添加剂的含量没有特别限制,但优选为0.05质量%以上且5质量%以下,更优选为0.1质量%以上且10质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上且5质量%以下。

[0097] 作为抗氧化剂,没有特别限制,能够使用公知的抗氧化剂。作为抗氧化剂的具体例子,例如可以举出磷系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、酚系抗氧化剂等。

[0098] 这些抗氧化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。也可以将磷系抗氧化剂和酚系抗氧化剂组合使用。胺系抗氧化剂由于由氮化合物引起的穿梭效应而有可能

导致自放电特性下降,因此优选含量少或者不含有。

[0099] 抗氧化剂的含量没有特别限制,但优选为0.1质量%以上且5质量%以下,更优选为0.3质量%以上且2质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且1质量%以下。

[0100] 其它成分的合计含量没有特别限制,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为7质量%以下。

[0101] 此外,本发明的正极活性物质层21不包含使用预先对原料的氢氧化镍粒子涂有钴化合物的材料所制作的正极活性物质层。

[0102] <负极>

[0103] 负极3具备作为集电体的集电箔30、以及负极活性物质层31。

[0104] (集电体)

[0105] 集电体的材料和形状没有特别限制。能够采用与在正极中使用的材料相同的材料和形状。

[0106] (负极活性物质层)

[0107] 负极活性物质层31包含储氢合金作为负极活性物质。

[0108] 储氢合金是虽然容易与氢反应但氢的放出能力差的金属A与虽然难以与氢反应但氢的放出能力优异的金属B的合金。

[0109] 作为储氢合金,没有特别限制,能够适当采用作为镍金属氢化物电池的负极活性物质使用的储氢合金。

[0110] 作为金属A的具体例子,例如可以举出Mg等第2族元素;Sc、镧系元素等第3族元素;Ti、Zr等第4族元素;V、Ta等第5族元素;含有多个稀土类元素的混合稀土金属(以下有时简称为Mm)、Pd等。

[0111] 作为金属B的具体例子,例如可以举出Fe、Co、Ni、Cr、Pt、Cu、Ag、Mn、Zn、Al等。

[0112] 作为储氢合金的具体例子,例如可以举出示出六方晶 CaCu_5 型晶体结构的 AB_5 型、示出六方晶 MgZn_2 型或立方晶 MgCu_2 型晶体结构的 AB_2 型、示出立方晶 CsCl 型晶体结构的 AB 型、示出六方晶 Mg_2Ni 型晶体结构的 A_2B 型、示出体心立方晶结构的固溶体型、以及由 AB_5 型和 AB_2 型的晶体结构组合而成的 AB_3 型、 A_2B_7 型以及 A_5B_{19} 型等。

[0113] 储氢合金可以单独具有上述晶体结构中的一种,也可以具有两种以上。另外,在各晶体结构中,也可以将一部分金属由别的一种或两种以上的金属或元素来取代。

[0114] 储氢合金的粒径没有特别限制。平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。另外,更进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $12\mu\text{m}$ 以下。

[0115] 负极活性物质层31与正极活性物质层21同样,也可以含有导电助剂、粘结剂等其它成分。另外,作为负极活性物质,也可以使用表面被氧化的储氢合金。

[0116] <双曲型电极>

[0117] 双曲型电极4具有:集电箔40,其作为集电体;正极活性物质层41,其层叠于集电箔40的一个面;以及负极活性物质层42,其层叠于集电箔40的另一个面。

[0118] 作为集电箔40、正极活性物质层41以及负极活性物质层42,能够采用与在正极2和负极3中使用的材料相同的材料和形状。双曲型电极4也称为双极电极。

[0119] <隔离物>

[0120] 隔离物5将正极2、负极3以及双曲型电极4隔离,既防止由它们的接触引起的短路,又提供电解液的贮存空间和通路。

[0121] 作为隔离物5的材料,没有特别限制,能够适当采用公知的材料。

[0122] 作为隔离物5的材料的具体例子,例如可以举出用如下材料制作的多孔体、无纺布、纺织布等:聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酯、聚丙烯腈等合成树脂;纤维素、直链淀粉等多糖类;丝蛋白、角蛋白、木质素、软木脂等天然高分子;陶瓷等电绝缘性材料。

[0123] 上述隔离物5的材料可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0124] 浸渍到隔离物5的电解液是溶解有碱金属的氢氧化物的水溶液。作为碱金属的氢氧化物,可以举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0125] 上述碱金属的氢氧化物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,但优选包含有全部三种。

[0126] <镍金属氢化物电池的制造方法>

[0127] 镍金属氢化物电池1的制造方法具有正极制作工序、负极制作工序、双曲型电极制作工序、电极体制作工序以及过放电工序。

[0128] 以下,对各工序进行说明。

[0129] (正极制作工序)

[0130] 正极制作工序是将具有正极活性物质粉末、金属钴等钴化合物以及鳞片状石墨的原料组合物层叠于集电箔20来制作具备R值为0.4以下的正极活性物质层21的正极2的工序,其中,正极活性物质粉末含有氢氧化镍。

[0131] 作为在集电箔20层叠上述原料组合物的方法,没有特别限制。例如,可以通过将原料组合物进行混炼并将混炼后的原料组合物涂布在集电箔20上来进行层叠。另外,也可以通过将混炼后的原料组合物涂布在公知的转印片上,将其与转印片一起贴附到集电箔20上后,除去转印片来进行层叠。另外,也可以通过将混炼后的原料组合物成形为片状后,将片状的原料组合物贴合到集电箔20来进行层叠。在正极制作工序中,也可以对原料组合物添加公知的溶剂或粘结剂、添加剂等作为其它成分。另外,也可以具有使原料组合物干燥的工序。

[0132] 原料组合物的混炼能够使用公知的混炼机进行。通过变更混炼条件,能够调整混炼后的原料组合物中的鳞片状石墨的平均粒径。作为混炼条件,例如可以举出剪切力。

[0133] 在原料组合物中,鳞片状石墨的平均粒径优选为正极活性物质粉末的平均粒径的0.4倍以上。当鳞片状石墨的平均粒径为正极活性物质的平均粒径的0.4倍以上时,在将原料组合物进行了混炼时,易于抑制鳞片状石墨的粒径相对于正极活性物质的粒径变得过小。

[0134] (负极制作工序)

[0135] 负极制作工序是将具有负极活性物质粉末的原料组合物层叠于集电箔30来制作负极3的工序。负极制作工序能够通过与其正极制作工序同样的方法进行制作。

[0136] (双曲型电极制作工序)

[0137] 双曲型电极制作工序是在集电箔40的一个面层叠具有正极活性物质的原料组合物来制作正极、在集电箔40的另一个面层叠具有负极活性物质粉末的原料组合物来制作负

极的工序。正极和负极能够通过与其制作工序和负极制作工序相同的方法进行制作。

[0138] (电极体制作工序)

[0139] 电极体制作工序是用正极2、负极3以及双曲型电极4夹持隔离物5并且使电解液浸渍于隔离物5来制作电极体的工序。电极体在正极2、负极3以及双曲型电极4之间配置有隔离物5。由于双曲型电极4也具有正极和负极的功能,因此也可以说电极体是在正极与负极之间配置有隔离物5的状态。

[0140] (过放电工序)

[0141] 过放电工序是在对电极体进行了充电后、进行过放电、进而进行充电的工序。

[0142] 在过放电工序中,首先进行电极体的充电。电极体的充电是在单电池电压为1V以上的情况下进行。

[0143] 接着,进行电极体的过放电。过放电工序中的单电池电压优选为0.2V以上且小于1.0V,更优选为0.7V以上且小于1.0V。

[0144] 上述单电池电压也可以换算成正极电位($V_{vs. Hg/HgO}$)。即,过放电工序的优选范围也可以用正极电位表示。过放电工序中的正极电位优选为-0.6V以上且小于0.2V,更优选为-0.1V以上且小于0.2V。

[0145] 当在进行了过放电后再次进行充电至单电池电压成为1V以上时,氢氧化钴会选择性地析出于正极活性物质上。然后,在正极活性物质上形成平均厚度为10nm以下的羟基氧化钴等钴化合物(钴的平均价数大于2价的高价钴氧化物)的涂层。

[0146] 另外,在鳞片状石墨的表面也形成有钴化合物的涂层。鳞片状石墨上的涂层的厚度比正极活性物质上的涂层的厚度薄。

[0147] 进而,在进行了过放电工序的电极体配置一对冷却构件8和模块正极22及模块负极32,并用约束件9进行约束,从而制作镍金属氢化物电池1。

[0148] 也可以代替如上述那样在对电极体进行了过放电工序后制作镍金属氢化物电池1,而在制作了镍金属氢化物电池1后进行过放电工序。

[0149] 对本实施方式的作用进行说明。

[0150] 首先,对在镍金属氢化物电池1的制造方法中不进行过放电工序的情况进行说明。

[0151] 如图2所示,正极活性物质层混合存在有作为正极活性物质的氢氧化镍粒子、金属钴等钴化合物、以及鳞片状石墨。若在组装镍金属氢化物电池时向贮存空间注入电解液,则金属钴溶解。然后,当进行初次充电时,氢氧化钴选择性地析出于鳞片状石墨的表面,进而氢氧化钴被氧化,生成导电性优异的羟基氧化钴。

[0152] 氢氧化钴选择性地析出于鳞片状石墨的表面的机制被认为如下。

[0153] 如图3所示,若对初次充电时正极活性物质层中的氢氧化镍粒子和鳞片状石墨进行比较,则鳞片状石墨的导电性比氢氧化镍粒子的导电性高。由于氢氧化钴易于析出于电子更易于流动的部位,因此,氢氧化钴选择性地析出于鳞片状石墨上。在鳞片状石墨的周围,由于钴离子(Co^{2+})的浓度下降,因此,氢氧化钴进一步易于析出于鳞片状石墨上。

[0154] 接着,对本实施方式的进行过放电工序的情况进行说明。

[0155] 如图4、图5所示,当进行过放电工序,以单电池电压成为小于1.0V的方式进行放电时,羟基氧化钴被还原而溶解。当在进行了过放电后再次进行充电至单电池电压超过1V时,氢氧化钴选择性地析出于正极活性物质上。

[0156] 氢氧化钴选择性地析出于正极活性物质上的机制被认为如下。

[0157] 如图6所示,在进行过放电工序时,由于鳞片状石墨的导电性比正极活性物质的导电性高,因此易于成为正极活性物质的电位比鳞片状石墨的电位高的状态。由于氢氧化钴在单电池电压为1V以上时易于析出,因此易于析出于电位更高的正极活性物质上。另外,正极活性物质层中的正极活性物质的含量比鳞片状石墨的含量多,因此在正极活性物质层中,正极活性物质具有相对大的表面积。因此,氢氧化钴在被抑制了凝集的状态下更薄地析出于正极活性物质上。

[0158] 如图7所示,通过进行过放电工序,能够减少析出于鳞片状石墨上的氢氧化钴。另外,能够使氢氧化钴选择性地析出于与电解液接触的大致全部的氢氧化镍粒子的表面,形成平均厚度为10nm以下的羟基氧化钴层。

[0159] 对本实施方式的效果进行说明。

[0160] (1) 将具有含有氢氧化镍的正极活性物质粉末、钴化合物以及鳞片状石墨的原料组合物层叠于集电体。并且,具有:正极制作工序,制作具备钴化合物的含量为3质量%以下、R值为0.4以下的正极活性物质层21、41的正极。另外,具有:负极制作工序,将具有负极活性物质粉末的原料组合物层叠于集电体来制作负极;以及电极体制作工序,在正极与负极之间配置隔离物5,并且使电解液浸渍于隔离物5来制作电极体。另外,具有:过放电工序,在对电极体进行了充电后,进行过放电,进而进行充电。

[0161] 通过进行过放电工序,能够使氢氧化钴选择性地析出于正极活性物质上。进而通过氢氧化钴被氧化,成为由导电性优异的羟基氧化钴包覆了正极活性物质的状态。因此,既能够合适地降低正极活性物质层中包含的钴化合物的含量,又能够抑制单电池电阻的上升。

[0162] (2) 在原料组合物中,鳞片状石墨的平均粒径为正极活性物质粉末的平均粒径的0.4倍以上。因此,在将原料组合物进行了混炼时,易于抑制鳞片状石墨的粒径相对于正极活性物质粉末的粒径变得过小。

[0163] (3) 一种镍金属氢化物电池用正极,具备集电体和正极活性物质层,在所述镍金属氢化物电池用正极中,正极活性物质层具有正极活性物质、包覆正极活性物质的钴化合物层、以及鳞片状石墨,正极活性物质层内的钴化合物的含量为3质量%以下。另外,钴化合物层对正极活性物质的包覆率为50%以上,正极活性物质层的通过拉曼分光光谱得到的石墨化度为0.4以下。

[0164] 因此,既能够保持钴化合物层的作为导电助剂的功能,又能够合适地降低在正极活性物质层21、41中的含量。另外,能够抑制由鳞片状石墨的腐蚀引起的单电池电阻的上升。

[0165] (4) 鳞片状石墨的平均粒径为正极活性物质的平均粒径的0.3倍以上。

[0166] 鳞片状石墨的粒径相对于正极活性物质的粒径不会变得过小,成为具有一定的大小的状态。因此,在正极活性物质层21、41中,能够设为鳞片状石墨跨越多个正极活性物质的状态、换言之鳞片状石墨与多个正极活性物质相接触的状态。因此,能够合适地确保导电路径,抑制正极活性物质层21、41的内部电阻的上升。

[0167] (5) 正极活性物质层21、41中的鳞片状石墨的含量为3质量%以上且10质量%以下。因此,既能够保持正极活性物质层21、41内的正极活性物质和钴化合物的必要的含量,

又能够提高导电性。

[0168] <变更例>

[0169] 此外,本实施方式能够如下变更来实施。本实施方式和以下的变更例能够在技术上不矛盾的范围内相互组合来实施。

[0170] ○在本实施方式中,镍金属氢化物电池1的制造方法的制造方法具有正极制作工序、负极制作工序、双曲型电极制作工序、电极体制作工序以及过放电工序,但不限于该方案。也可以省略双曲型电极制作工序。即,镍金属氢化物电池1也可以不具有双曲型电极4,而是隔着隔离物5配置正极2和负极3来形成电极体。

[0171] ○在本实施方式中,过放电工序是作为镍金属氢化物电池1的制造方法中的一个工序来进行的,但不限于该方案。过放电工序也可以作为电极体的制造方法中的一个工序来进行。即,作为电极体的制造方法,也可以进行过放电工序。同样,也可以作为正极的制造方法中的一个工序来进行过放电工序。在正极的制造方法中进行过放电工序时,也可以另外使用用于实施过放电工序的电极体。也可以使用经过过放电工序所制作的正极来新制造电极体或镍金属氢化物电池。

[0172] 实施例

[0173] 以下,对将上述实施方式进一步具体化的实施例进行说明。

[0174] (实施例1)

[0175] 作为正极活性物质,使用了平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 的氢氧化镍。

[0176] 作为钴化合物,使用了平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的金属钴。

[0177] 鳞片状石墨使用了平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 、R值为0.15、B.E.T比表面积为 $11.7\text{m}^2/\text{g}$ 的鳞片状石墨。

[0178] 以上述氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的固体成分率比率成为90.2质量%、1质量%、6质量%的方式进行了混配。进而,作为粘结剂,混配了1质量%的聚烯烃和1质量%的羧甲基纤维素。另外,作为添加剂,混配了0.3质量%的氧化锌、0.5质量%的氧化钇而制作了原料组合物。此外,上述原料组合物的混配量在制作了正极2之后也大致一定。即,原料组合物中的混配量是与正极2中的含量大致相等的。

[0179] 接着,使用公知的混炼机对原料组合物进行了混炼。混炼时的剪切力设为524Pa。将混炼后的原料组合物涂布在集电箔20上,进行干燥而制作了正极2。

[0180] 另外,进行了上述的负极制作工序和双曲型电极制作工序,制作了负极3和双曲型电极4。使用所制作的正极2、负极3以及双曲型电极4进行了上述的电极体制作工序,制作了电极体。对所制作的电极体进行充电至1.2V后,进行了过放电至0.9V。之后,再次进行了充电至1.2V。进而,使用一对冷却构件8、模块正极22、模块负极32以及一对约束件9,制作了镍金属氢化物电池1。

[0181] (实施例2)

[0182] 除了将对原料组合物进行混炼时的剪切力变更为131Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0183] (实施例3)

[0184] 除了将对原料组合物进行混炼时的剪切力变更为1833Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0185] (实施例4)

[0186] 除了将金属钴的混配量设为2质量%、将氢氧化镍的混配量设为89.2质量%、鳞片状石墨的R值为0.18、将混炼时的剪切力变更为100Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0187] (实施例5)

[0188] 除了作为鳞片状石墨而使用了平均粒径为7 μm 、R值为0.15、B.E.T比表面积为9.5 m^2/g 的鳞片状石墨以外,通过与实施例4同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0189] (实施例6)

[0190] 除了作为鳞片状石墨而使用了平均粒径为3 μm 、鳞片状石墨的R值为0.20、B.E.T比表面积为16.4 m^2/g 的鳞片状石墨以外,通过与实施例4同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0191] (实施例7)

[0192] 除了将氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的混配量设为表1那样、以及将混炼时的剪切力设为100Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0193] (实施例8)

[0194] 除了作为正极活性物质而使用了平均粒径为5 μm 的氢氧化镍以外,通过与实施例7同样的方法制作了镍金属氢化物电池。

[0195] (实施例9)

[0196] 除了作为正极活性物质而使用了平均粒径为14 μm 的氢氧化镍以外,通过与实施例7同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0197] (实施例10)

[0198] 除了将混炼时的剪切力设为100Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0199] (实施例11)

[0200] 除了将氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的混配量设为表1那样、并且将羧甲基纤维素的混配量设为1.5质量%以外,通过与实施例10同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0201] (实施例12)

[0202] 除了将氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的混配量设为表1那样以外,通过与实施例10同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0203] (实施例13)

[0204] 除了作为鳞片状石墨而使用了平均粒径为19 μm 、R值为0.08、B.E.T比表面积为4.0 m^2/g 的鳞片状石墨以外,通过与实施例12同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。

[0205] (实施例14)

[0206] 除了使用抗氧化剂以外,通过与实施例12同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。作为抗氧化剂,使用了市售的磷系抗氧化剂IRGAFOS168(BASF日本株式会社制造)。相对于鳞片状石墨的混配量,将抗氧化剂的混配量设为5质量%。通过将鳞片状石墨和磷系抗氧化剂在空气气氛下加热到约200 $^{\circ}\text{C}$ 的同时进行干式混合,而将抗氧化剂包覆于鳞片状石墨。

[0207] (实施例15)

[0208] 除了作为鳞片状石墨而使用了R值为0.02的鳞片状石墨以外,通过与实施例12同样的方法制作了镍金属氢化物电池1。R值为0.02的鳞片状石墨是通过在氮气氛下以约2800℃对实施例1的鳞片状石墨进行热处理而制备的。

[0209] (比较例1)

[0210] 除了将对原料组合物进行混炼时的剪切力变更为2618Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池。

[0211] (比较例2)

[0212] 除了将对原料组合物进行混炼时的剪切力变更为2094Pa以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池。

[0213] (比较例3)

[0214] 除了对所制作的电极体未进行过放电工序以外,通过与实施例1同样的方法制作了镍金属氢化物电池。

[0215] (比较例4)

[0216] 除了将氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的混配量设为表1那样以外,通过与比较例3同样的方法制作了镍金属氢化物电池。

[0217] 将实施例1~15、比较例1~4的原料组合物中的氢氧化镍、金属钴以及鳞片状石墨的平均粒径、金属钴与鳞片状石墨的粒径比、原料的混配量、鳞片状石墨的石墨化度、鳞片状石墨的B.E.T比表面积、R值与B.E.T比表面积相乘所得的值在表1中示出。分别如表1的“平均粒径(μm)”项、“粒径比”项、“混配量(wt%)”项、“鳞片状石墨的R值”、“BET比表面积(m^2/g)”、“R值 $\times$ BET比表面积”项所记载的那样。

[0218] 另外,抗氧化剂的有无、制造工序中的混炼时的剪切力、过放电工序的有无分别如表1的“抗氧化剂○:有 $\times$:无”、“混炼时剪切力(Pa)”项、“过放电工序○:有 $\times$:无”项所记载的那样。

[0219] 此外,B.E.T比表面积是使用比表面积/细孔径分析装置(Anton Paar公司制、QUADRASORB evo)测定基于氮气的吸附脱附等温线后通过一点法求出的。

[0220] [表1]

[0221]

	原料组合物											制造工序	
	平均粒径 (μm)			粒径比	混配量 (wt%)			鳞片状石墨的R值	BET比表面积 (m^2/g)	R值×BET比表面积	抗氧化剂 ○:有 ×:无	混炼时剪切力 (Pa)	过放电工序 ○:有 ×:无
	Ni	Co	C		Ni	Co	C						
实施例1	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	524	○
实施例2	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	131	○
实施例3	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	1833	○
实施例4	8	5	5	0.63	89.2	2	6	0.18	11.7	2.11	×	100	○
实施例5	8	5	7	0.88	89.2	2	6	0.15	9.5	1.43	×	100	○
实施例6	8	5	3	0.38	89.2	2	6	0.20	16.4	3.28	×	100	○
实施例7	8	5	5	0.63	85.2	2	10	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例8	5	5	5	1.00	85.2	2	10	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例9	14	5	5	0.36	85.2	2	10	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例10	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例11	8	5	5	0.63	90.2	0.5	6	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例12	8	5	5	0.63	87.2	2	8	0.15	11.7	1.76	×	100	○
实施例13	8	5	19	2.38	87.2	2	8	0.08	4.0	0.32	×	100	○
实施例14	8	5	5	0.63	87.2	2	8	0.15	11.7	1.76	○	100	○
实施例15	8	5	5	0.63	87.2	2	8	0.02	11.7	0.23	×	100	○
比较例1	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	2618	○
比较例2	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	2094	○
比较例3	8	5	5	0.63	90.2	1	6	0.15	11.7	1.76	×	100	×
比较例4	8	5	5	0.63	89.2	2	6	0.15	11.7	1.76	×	100	×

[0222]

[表2]

[0223]

	正极						
	平均粒径 (μm)		粒径比	正极活性物质层的R值	0.2秒单电池电阻 ($\text{m}\Omega$)	充放电效率 (%)	0°C5秒单电池电阻增加量 ($\text{m}\Omega$) (耐久1.4万km后-耐久前)
	Ni	C					
实施例1	8	5	0.63	0.26	0.39	96.0	-
实施例2	8	5	0.63	0.25	0.40	96.0	-
实施例3	8	3	0.38	0.38	0.45	94.3	-
实施例4	8	5	0.63	0.20	0.43	96.4	1.82
实施例5	8	7	0.88	0.17	0.44	96.3	-
实施例6	8	3	0.38	0.22	0.48	96.3	-
实施例7	8	5	0.63	0.25	0.29	97.5	-
实施例8	5	5	1.00	0.25	0.36	96.6	-
实施例9	14	5	0.36	0.25	0.47	96.3	-
实施例10	8	5	0.63	0.25	0.41	96.3	-
实施例11	8	5	0.63	0.25	0.41	95.5	-
实施例12	8	5	0.63	0.25	0.37	97.0	0.70
实施例13	8	19	2.38	0.10	0.47	96.7	0.28
实施例14	8	5	0.63	0.25	0.40	97.7	0.05
实施例15	8	5	0.63	0.25	0.37	97.0	0.05
比较例1	8	0.5	0.06	0.41	0.62	94.3	-
比较例2	8	0.5	0.06	0.42	0.58	94.5	-
比较例3	8	5	0.63	0.25	0.42	90.8	-
比较例4	8	5	0.63	0.25	0.42	91.3	-

[0224] 对实施例1~15、比较例1~4的镍金属氢化物电池进行了以下的评价。

[0225] (平均粒径和粒径比)

[0226] 使用公知的扫描型电子显微镜测定了正极活性物质层21、41中包含的正极活性物质和鳞片状石墨的平均粒径。随机计测50个粒子,将鳞片状石墨的长边作为粒径,算出了平均粒径D50。将结果在表2的“平均粒径(μm)”项、“粒径比”项中示出。

[0227] (正极活性物质层的石墨化度)

[0228] 使用公知的拉曼分光器测定了正极活性物质层21、41。根据所得到的拉曼光谱,通过上述的方法算出了石墨化度。将结果在表2的“正极活性物质层的R值”项中示出。

[0229] 使用了拉曼分光器的拉曼分光分析的测定条件如下所示。

[0230] 装置:Raman-11(纳福通(Nanophoton)株式会社制造)

[0231] 测定模式:XY-average

[0232] 物镜:50倍

[0233] 激光波长:532nm

[0234] 激光输出:0.2mW

[0235] 测定时间:3秒

[0236] 衍射光栅:300gr/mm

[0237] 测定温度:室温

[0238] 测定气氛:大气

[0239] (包覆正极活性物质的钴化合物层的平均厚度和包覆率)

[0240] 用TEM-EELS等进行观察而测定了包覆正极活性物质的钴化合物层的平均厚度和包覆率。

[0241] (单电池电阻)

[0242] 以25°C、充电率(SOC)60%的条件测定了放电0.2秒时的单电池电阻。将结果在表2的“0.2秒单电池电阻($\text{m}\Omega$)”项中示出。

[0243] (充放电效率)

[0244] 对实施例1~15、比较例1~4的镍金属氢化物电池在温度25°C的条件下以1/3C速率进行了充电至SOC100%后,以1/3C速率进行了放电至1.0V。然后,使用以下的式子算出了各镍金属氢化物电池的充放电效率。

[0245] 充放电效率(%) = $100 \times (\text{放电容量}) / (\text{充电容量})$

[0246] 将结果在表2的“充放电效率(%)”项中示出。

[0247] 对实施例4、12~15镍金属氢化物电池进一步进行了以下的评价。

[0248] (单电池电阻增加量)

[0249] 测定了1.4万km的耐久试验后与耐久试验前的单电池电阻增加量。测定条件是0°C、充电率(SOC)60%的条件,测定了放电5秒钟时的单电池电阻。将结果在表2的“0°C5秒单电池电阻增加量($\text{m}\Omega$) (耐久1.4万km后-耐久前)”项中示出。

[0250] (评价结果)

[0251] 在比较例1、2中,正极活性物质层内的鳞片状石墨的平均粒径小,为0.5 μm 。可以想到由于混炼时的剪切力高,从而鳞片状石墨断裂而被小片化了。可以想到由于难以成为鳞片状石墨与多个正极活性物质相接触的状态,因而单电池电阻变高了。另外,由于鳞片状石墨被小片化,所以正极活性物质层的石墨化度超过了0.4。

[0252] 在比较例3、4中,由于没有进行过放电工序,所以钴化合物层主要是在平均厚度超

过10nm的状态下析出于鳞片状石墨上。钴化合物层对正极活性物质的包覆率为约30%。

[0253] 在实施例1~15、比较例1、2中,钴化合物层的平均厚度为10nm以下,包覆率为70%以上。

[0254] 在实施例1~15中,正极活性物质层21、41内的鳞片状石墨的平均粒径均为3 μ m以上,未小片化。可知由于易于成为鳞片状石墨与多个正极活性物质相接触的状态,因此单电池电阻被抑制得低。另外,正极活性物质层21、41的石墨化度均为0.4以下。由于结合键缺损的比例小,因此得以降低了正极活性物质层21、41的反应性。

[0255] 另外,可知由于氢氧化镍与鳞片状石墨的粒径比为0.3以上,因此单电池电阻变得更低了。另外,在实施例1~15中,充放电效率也优异,为94%以上。

[0256] 在实施例12中,使用了与实施例4相比R值较小的鳞片状石墨。即,使用的是推进了石墨化的鳞片状石墨。由于推进了石墨化,鳞片状石墨的反应性变低,因此单电池电阻增加量被抑制得低。

[0257] 在实施例13中,使用了与实施例12相比平均粒径较大、B.E.T比表面积较小、R值较小的鳞片状石墨。将R值与B.E.T比表面积相乘所得的值为0.32。一般有鳞片状石墨的平均粒径越大、或者B.E.T比表面积越小则石墨化越是推进的趋势。由于石墨化越是推进,鳞片状石墨的反应性就越低,因此单电池电阻增加量被抑制得低。

[0258] 实施例14与实施例12相比在使用了抗氧化剂这一点上是不同的。通过使用抗氧化剂,鳞片状石墨的反应性变低,因此单电池电阻增加量被抑制得低。

[0259] 在实施例15中,使用的是进行了热处理的鳞片状石墨。与实施例12相比,R值变小,推进了石墨化。将R值与B.E.T比表面积相乘所得的值为0.23。由于鳞片状石墨的反应性变得更低了,因此单电池电阻增加量被抑制得低。

[0260] 附图标记说明

[0261] 1...镍金属氢化物电池、2...正极、3...负极、4...双曲型电极、5...隔离物、6...密封构件、7...外框、8...冷却构件、9...约束件、20...集电箔、21...正极活性物质层、22...模块正极、30...集电箔、31...负极活性物质层、32...模块负极、40...集电箔、41...正极活性物质层、42...负极活性物质层、80...贯通孔。

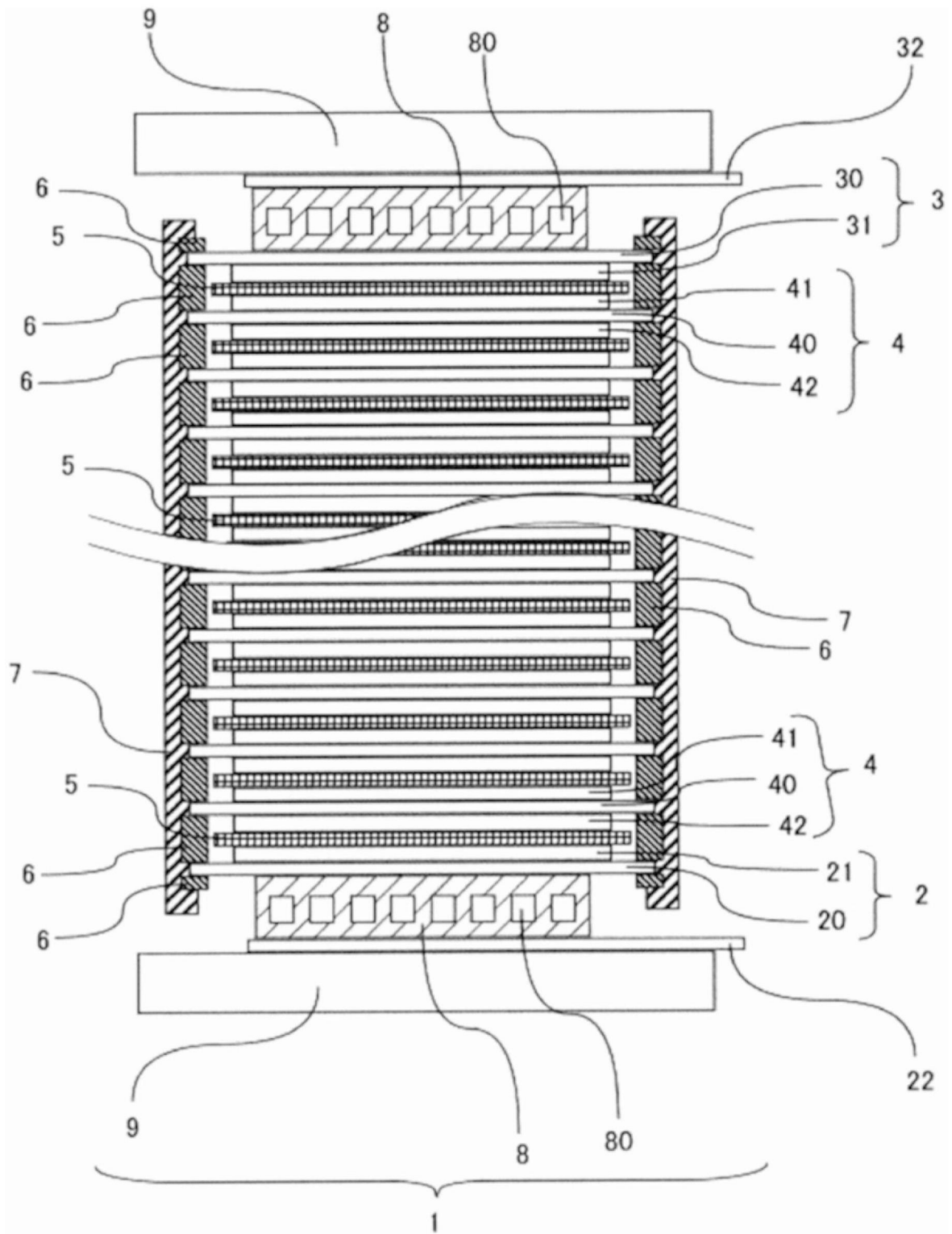


图1

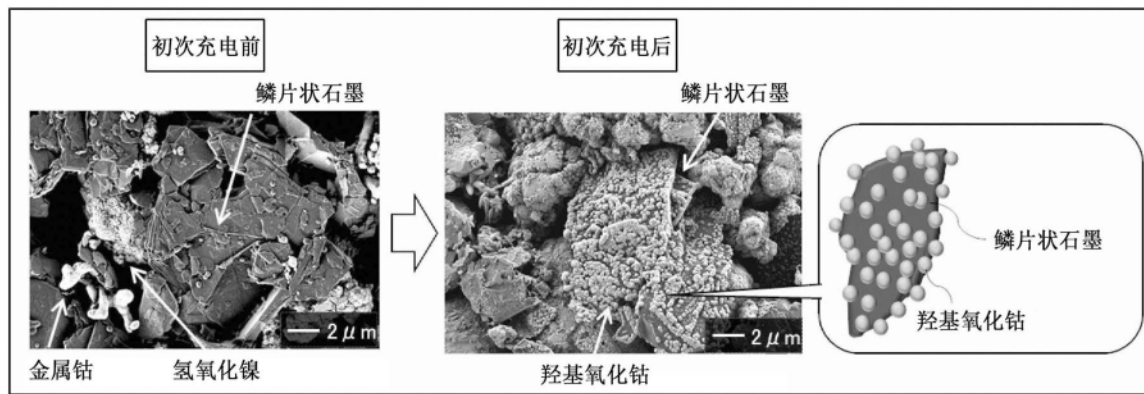


图2

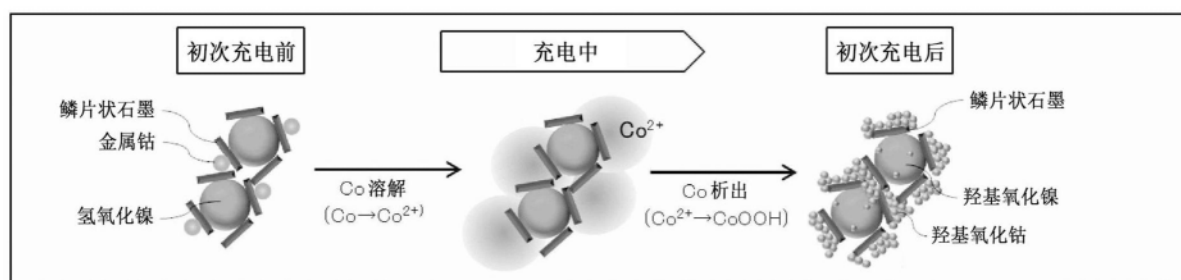


图3

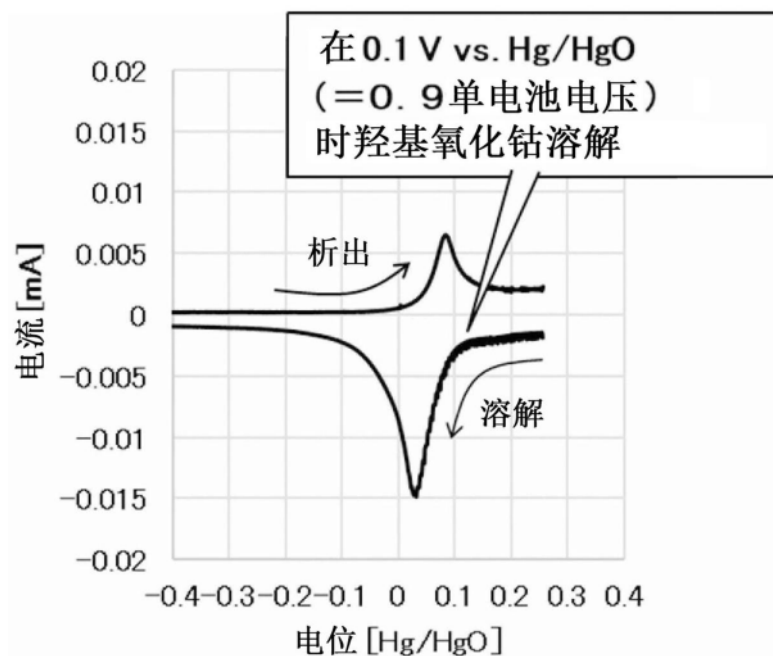


图4

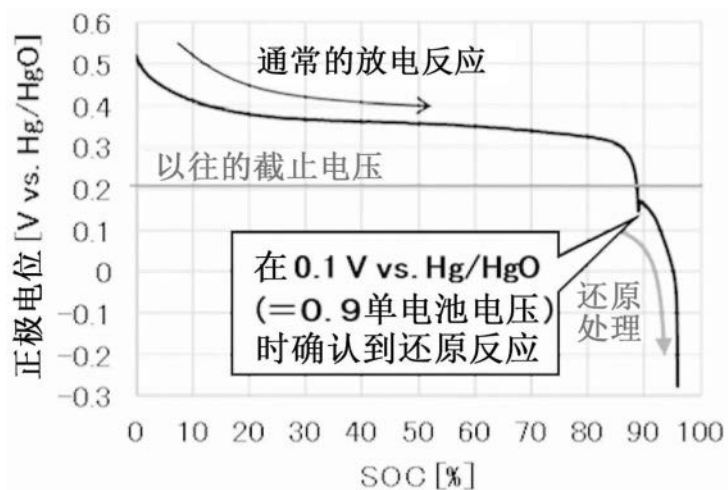


图5

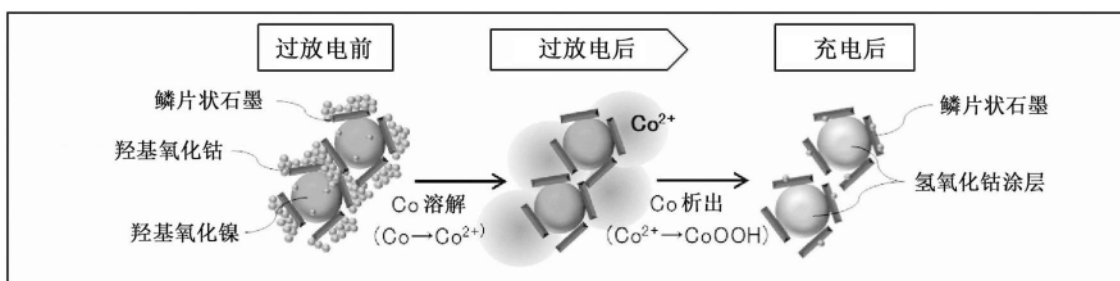


图6

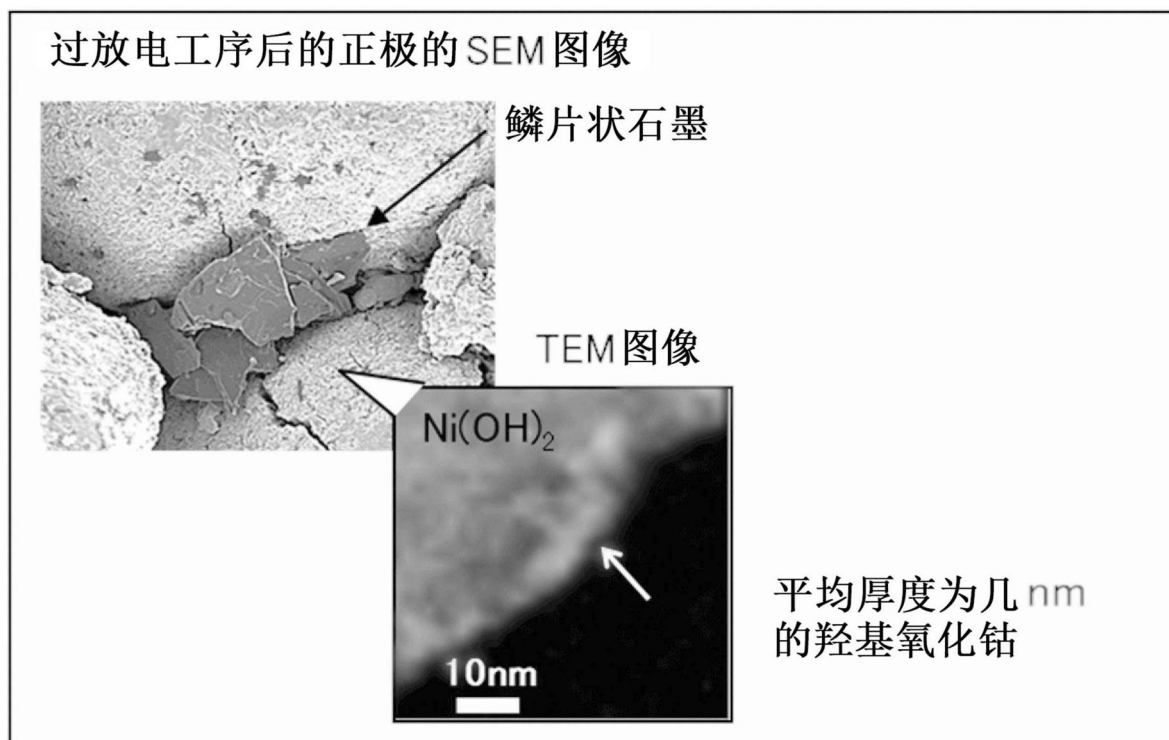


图7