

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3557063号

(P3557063)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 4/32
 HO 1 M 4/52
 HO 1 M 4/80
 HO 1 M 10/24

HO 1 M 4/32
 HO 1 M 4/52
 HO 1 M 4/80
 HO 1 M 10/24

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-3269	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成9年1月10日(1997.1.10)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(65) 公開番号	特開平10-199520	(74) 代理人	100090446 弁理士 中島 司朗
(43) 公開日	平成10年7月31日(1998.7.31)	(72) 発明者	田所 幹朗 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
審査請求日	平成14年3月14日(2002.3.14)	(72) 発明者	山脇 章史 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
		(72) 発明者	馬場 良貴 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層が形成された複合体粒子に、2価以下のコバルト化合物と金属イットリウム、および/または、イットリウム化合物が添加されてなる活物質粉末がニッケル3次元多孔体に充填，圧延されてなるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極であって、

圧延後の厚みは0.80mm以上であり、かつ、活物質充填密度は2.9g/cc-void以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項2】

前記アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極は、活物質充填密度が2.5g/cc-void以上であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項3】

前記ニッケル3次元多孔体は、厚み方向の孔数が平均値で3.6個/mm以上であることを特徴とする請求項1若しくは2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項4】

前記ニッケル3次元多孔体は、厚み方向の孔数が平均値で5.6個/mm以下であることを特徴とする請求項3記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項5】

前記複合体粒子は、水酸化ニッケル粒子の表面に金属コバルトまたはコバルト化合物が添加されたものに、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下で加熱処理することによ

20

り形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 6】

前記被覆層には、複合体粒子に対して 0.1 ~ 10 重量%のナトリウムが含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 7】

前記ナトリウム含有コバルト化合物は、ナトリウム含有水酸化コバルト、ナトリウム含有オキシ水酸化コバルトまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 8】

前記 2 価以下のコバルト化合物は、活物質粉末に対して 0.05 ~ 5 重量%含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 9】

前記金属イットリウムおよび/またはイットリウム化合物は、活物質粉末に対して 0.05 ~ 5 重量%含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 10】

前記イットリウム化合物は、三酸化ニイットリウム、炭酸イットリウムおよびフッ化イットリウムからなる群より選ばれたものであることを特徴とする請求項 9 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 11】

前記水酸化ニッケル粒子には、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マグネシウム、ピスマス、アルミニウムおよびイットリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素が固溶されていることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水酸化ニッケルを主成分とする活物質が充填されたアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル - カドミウム二次電池やニッケル - 水素二次電池に代表されるニッケル極を正極に用いたアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを活物質として含む正極と、カドミウムや水素吸蔵合金を活物質として含む負極とが、セパレータを介して配されて電極群が構成され、それがアルカリ電解液で含浸された状態で外装缶に収納されている。

【0003】

このようなアルカリ蓄電池において高容量を実現する上で、電池の容量支配極である正極すなわちニッケル極の容量を如何にして増大させるかが課題である。ニッケル 3 次元多孔体にニッケル活物質を充填した非焼結式ニッケル極は活物質の充填密度を大きくできる点で高容量化に適しているが、更なる高容量化のための一つの方法として、セパレータ等の電気化学反応に直接関与しない部材の占有体積を減少させて、ニッケル極の占有体積を増加させることが挙げられる。

【0004】

これを達成するには、ニッケル極の厚みを大きく設定すればよい。すなわち、円筒形電池であればニッケル極の厚みを大きくして巻き数を減らし、極板の長さを短くすればよく、また、角形電池であれば同様にニッケル極の厚みを大きくして構成極板数を減らせばよい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

ところが、上記のように単にニッケル極の厚みを大きくして電池の高容量化を試みると、高率充放電特性、高温充電特性あるいは過放電特性が低下してしまうという問題があり、実用化するにはこれを解決する必要がある。

一方、セパレータの厚みを薄くして電極の占有体積を大きくすることも考えられるが、セパレータが薄くなればショートしやすくなって望ましいとは言えない。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、電池の高率充放電特性、高温充電特性あるいは過放電特性を低下させることなく、電池の高容量化が可能なアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、水酸化ニッケルを主体とする活物質粉末がニッケル3次元多孔体に充填，圧延されてなるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、圧延後の厚みを0.80mm以上とすると共に、活物質充填密度を2.9g/cc-void以下にした。

【0008】

活物質充填密度(g/cc-void)は、ニッケル3次元多孔体の孔の体積に対する充填されている活物質の重量を意味する。

このように厚みと活物質充填密度を設定することで、電池の高容量化を実現し、かつ、高率充放電特性、高温充電特性の低下を抑制することができる。この場合、活物質充填密度は2.5g/cc-void以上の範囲とすることがより望ましい。

【0009】

さらに、前記ニッケル3次元多孔体として、厚み方向の平均孔数が3.6個/mm以上のものを用いれば、ニッケル極の厚みを大きくしても高率充放電特性および過放電特性は損なわれにくい。この場合、平均孔数が5.6個/mm以下の範囲であればより望ましい。さらに、活物質粉末として、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層が形成された複合体粒子に、2価以下のコバルト化合物と金属イットリウム、および/または、イットリウム化合物を添加した混合粉末を用いれば、ニッケル極の厚みを大きくしても電池の高率充放電特性および過放電特性は損なわれにくい。

【0010】

この2価以下のコバルト化合物の添加量は、活物質粉末100に対して0.05~5重量%とすることが望ましい。

また、金属イットリウムおよび/またはイットリウム化合物は、活物質粉末に対して0.05~5重量%含有されていることが望ましい。

また、前記複合体粒子として、水酸化ニッケル粒子の表面に金属コバルトまたはコバルト化合物が添加されたものに、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下で加熱処理することにより形成されたものを用いれば、活物質の導電性をより向上させることができる。

【0011】

ここで、被覆層中のナトリウム含量を前記複合体粒子に対して0.1~10重量%とすることが望ましい。

また、前記ナトリウム含有コバルト化合物としては、ナトリウム含有水酸化コバルト、ナトリウム含有オキシ水酸化コバルトまたはこれらの混合物を挙げることができる。

【0012】

前記イットリウム化合物としては、三酸化ニットリウム、炭酸イットリウムおよびフッ化イットリウムを挙げることができる。

また、前記水酸化ニッケル粒子として、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マグネシウム、ビスマス、アルミニウムおよびイットリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が固溶したものを用いることができる。

【0013】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

〔実施の形態 1〕

(アルカリ蓄電池の全体的な構成についての説明)

図 1 は、本実施の形態に係る円筒形アルカリ蓄電池の斜視図である。

このアルカリ蓄電池は、ニッケル活物質を含むニッケル正極 1 (以降、単に正極という。)と水素吸蔵合金を含む負極 2 とがセパレータ 3 を介して積層され渦巻状に巻かれてなる円柱状の電極群 4 と、これらを収容する円筒状の外装缶 6 等から構成されたニッケル - 水素アルカリ蓄電池であって、電極群 4 にはアルカリ電解液が含浸されている。

【0014】

正極 1 は、水酸化ニッケルを主成分とする粉末からなる正極活物質が、結着剤によって結着された状態でニッケル 3 次元多孔体に充填され、所定の厚さに圧延成形されたものである。

10

負極 2 は、渦巻板状のパンチングメタルの両面に、水素吸蔵合金が結着剤によって結着されて、所定の厚さに圧延成形されたものである。

【0015】

外装缶 6 上端の円形の開口部には、ガスケット 11 を介在させて、中央部が開口された封口板 12 が配設され、この封口板 12 に正極端子 13 が装着されている。この封口板 12 には弁板 8、おさえ板 9 が載置され、おさえ板 9 はコイルスプリング 10 で押圧する構造となっている。そして、弁板 8、おさえ板 9、コイルスプリング 10 は、電池内圧が上昇したときに矢印 A 方向に押圧されて、弁板部に間隙が生じ、内部のガスが大気中に放出されるようになっている。

20

【0016】

負極 2 は、負極集電体 5 により外装缶 6 の底辺部に電氣的に接続され、外装缶 6 が負極端子を兼ねており、正極端子 13 は、正極集電体 7 及び封口板 12 を介して正極 1 と電氣的に接続されている。

電池の理論容量は正極 1 によって規定されており、負極 2 の容量はそれより大きく設定されている。

【0017】

(正極の厚さ、活物質充填密度及びニッケル 3 次元多孔体の多孔度についての説明)

正極 1 は、圧延後の厚さが 0.80 mm ~ 1.00 mm の範囲に設定されている。また、正極活物質の充填密度は、2.5 ~ 2.9 g / cc の範囲に設定されている。これによって、以下に説明するように、電池の高率充放電特性や高温充電特性を損なうことなしに、電池の高容量化を達成することができる。

30

【0018】

従来の円筒形ニッケル - 水素アルカリ蓄電池において、正極の圧延後の厚さは通常 0.6 mm 程度に設定されていたが、このように正極 1 の厚さをより大きく設定することによって、電極群 4 の体積は変えずに正極 1 の占有体積をより大きくすることが可能となる。これは、電極群 4 の体積を一定としたとき、正極 1 の厚さを大きく設定するほど、正極 1 の長さは短くなり、それに伴って、セパレータ 3 の長さも短くなり、電極群 4 中のセパレータ 3 の占有体積が減少するため、その分だけ正極 1 及び負極 2 の体積を増やすことが可能となるからである。なお、正極 1 の長さが短く設定されると、負極 2 の長さもそれに伴って短く設定されることになる。

40

【0019】

従来は、正極の活物質充填密度は 3.0 g / cc - void 程度であって、この場合は、正極 1 の厚さを大きく設定すると電池の高率充放電特性および高温充電特性は低下する。高率充放電特性が低下するのは、一般的に電極の厚みを大きくすると電極中のイオンの移動距離は大きくなり、イオンの移動性が低下する傾向が現れるが、電極の空隙が少ない場合、電極中に含まれる電解液量が少ないので、その傾向がより顕著に現れるためと考えられる。

【0020】

50

一方、高温充電特性が低下するのは、正極の厚みが大きくなると容量比を確保するために対向する負極の厚みを大きくする必要があるので、従来の充填密度では過充電時の負極での酸素ガス吸収に伴う発熱反応量が増大し、正極温度が上昇するためと考えられる。しかし、正極1の活物質の充填密度を 2.9 g/cc 以下の低い範囲に設定することによって、厚みを大きくしても電池の高率充放電特性および高温充電特性の低下を抑制することができる。

【0021】

高率充放電特性の低下が抑制されるのは、活物質充填密度が緩和されるので、厚みが大きくなっても電極中の空隙に電解液が十分確保されることとなり、イオンの移動が妨げられないためと考えられる。

10

また、高温充電特性の低下が抑制されるのは、電解液が電極中に十分に確保されるため、正極でのトータル比熱が上昇することにより正極の温度上昇が抑制されるためと考えられる。

【0022】

正極の厚みを 0.80 mm とした場合、高率充放電特性や高温充電特性は、充填密度が低いほど効果はあるが、従来(正極厚さ 0.6 mm)と比べ高い電池容量を得るためには、 2.5 g/cc-void 以上に設定することが必要と思われる。

また、正極1の基体であるニッケル3次元多孔体としては、厚み方向の平均孔数が $3.6 \sim 5.6$ 個/ mm のものを用いている。

【0023】

20

過放電の過程では活物質間のコバルト化合物が水酸化ニッケル粒子内部に拡散して活物質間の導電性が低下し、正極の厚みが大きくなると活物質間の導電性低下の影響が顕著に現れて過放電特性が低下する傾向があるが、このように基体の厚み方向の平均孔数が 3.6 個/ mm 以上のものを用いれば、基体と活物質との接触が良好となり、基体-活物質間の抵抗による電圧降下が小さくなり、過放電特性および高率充放電特性を向上させる効果がある。

【0024】

一方、平均孔数が 5.6 個/ mm を越えると、特性向上の効果はあるが、活物質充填作業において抵抗が増して充填しにくくなり生産性が低下する。

(正極活物質についての説明)

30

正極活物質としては、ニッケル電極の活物質に通常用いられている水酸化ニッケルを主成分とする粉末を用いることができるが、水酸化ニッケルの表面にナトリウムを含有する高次のコバルト化合物からなる被覆層が形成された複合体粒子に対して、2価以下のコバルト化合物、金属イットリウムまたはイットリウム化合物が添加された混合粉末を用いることが好ましい。

【0025】

ここで被覆層を形成する高次のコバルト化合物は、導電性が良好であるため活物質の利用効率を向上させ、これにナトリウムが含有されていることによって、更に導電性の向上効果が高められるものと考えられる。

被覆層におけるナトリウムの含有量としては、複合体粒子に対して $0.1 \sim 10$ 重量%が

40

【0026】

また、このように2価以下のコバルト化合物を添加することによって、それが初回充電時に上記高導電性水酸化ニッケル(ナトリウム含有コバルト化合物被覆水酸化ニッケル)の粒子間、あるいは当該粒子-ニッケル3次元多孔体間に導電性ネットワークを形成し、さらに、導電性が向上される。

また、金属イットリウムやイットリウム化合物を添加することによって、過放電時、被覆層に含まれるコバルトが水酸化ニッケル粒子内部へ拡散するのを抑制することができるので、電池の過放電特性および高率充放電特性は損なわれにくい。

【0027】

50

また、金属イットリウムやイットリウム化合物を添加することによって正極の酸素発生過電圧が増大し、高温での充電効率も向上する。

なお、水酸化ニッケルを主成分とする粉末中に、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マグネシウム、ビスマス、アルミニウムおよびイットリウムの何れか一元素あるいは複数元素の混合物を固溶させてもよい。

【0028】

上記のような正極活物質は、次のようにして作成することができる。

硫酸ニッケル水溶液を攪拌しながら、アルカリでpHを調整して水酸化ニッケル粒子を作製する。ここで、硫酸ニッケル溶液中に亜鉛、カドミウム、コバルトの塩等を混合しておけば、これらを固溶させた水酸化ニッケル粒子を作製することができる。

10

【0029】

水酸化ニッケルを主成分とする粒子を分散させた水溶液を攪拌しながら、硫酸コバルト水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを滴下してpHを弱アルカリ性に維持することによって、水酸化ニッケルの結晶を核とし、その表面に水酸化コバルトが析出した粒状物が生成する。

この粒状物を攪拌しながら、これに水酸化ナトリウム水溶液を加えて含浸させると共に所定温度(50~200)で加熱するというアルカリ熱処理を行う。

【0030】

このアルカリ熱処理で、表面の水酸化コバルトの一部が高次化されると共にナトリウムが含有され、水酸化ニッケルの結晶の状態も電池の過放電特性にとって有利に変化すると考えられる。

20

そして、このようにアルカリ熱処理した粒状物に対して、2価以下のコバルト化合物(例えば、水酸化コバルト粉末)、イットリウム、イットリウム化合物(例えば、三酸化ニイットリウム、炭酸イットリウム、フッ化イットリウム)、或はこれらの混合物を添加し混合することによって、正極活物質が作製される。

【0031】

コバルト化合物、イットリウム、イットリウム化合物等の添加量は、活物質全体に対して0.05~5重量%が適当である。

なお、高次のコバルト化合物の被覆層を形成する方法としては、金属コバルトを水酸化ニッケル粒子に添加して付着させ、その後同様にアルカリ熱処理する方法もある。

30

【0032】

さらに、上記の正極活物質において、被覆層のコバルト化合物が高次化されていない場合でも、ナトリウムが含有されていれば、ある程度の高率充放電特性や過放電特性を向上する効果があるものと考えられる。

〔実施の形態2〕

図2は、本実施の形態に係る角形アルカリ蓄電池の斜視図である。

【0033】

この角形アルカリ蓄電池は、ニッケル活物質を含む複数枚の正極21と水素吸蔵合金を含有する複数枚の負極22とがセパレータ23を介して積層されてなる直方体状の電極群24と、これらを収容する外装缶25等からなるニッケル-水素アルカリ蓄電池であって、電極群24にはアルカリ電解液が含浸され、電極群24と外装缶25との間は絶縁シート26で仕切られている。

40

【0034】

そして、外装缶25の上面25aには、正極21と接続された正極端子27、負極22と接続された負極端子28、安全弁29が設けられている。

正極21及び負極22は、長方形の平板状であるが、ニッケル3次元多孔体及び正極活物質等の基本的な構成は、実施の形態1の正極1及び負極2と同様である。

【0035】

この正極21においても、圧延後の厚さは0.80mm~1.00mmの範囲に設定されており、正極活物質の充填密度は、2.5~2.9g/ccの範囲に設定されている。

50

このように正極 2 1 を従来の 0 . 6 m m 程度より厚くすることによって、セパレータ 2 3 の枚数を少なくし、その分正極 2 1 の容量を大きく設定できる。

【 0 0 3 6 】

これによって、実施の形態 1 の場合と同様の理由で、電池の高率充放電特性や高温充電特性、また、過放電特性の低下を抑制することができる。。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

〔実施例 1 〕

(ニッケル正極の作製)

硫酸コバルト 1 3 . 1 g の水溶液 1 リットルに、亜鉛 : 2 . 5 重量 % , コバルト : 1 重量 % が固溶した水酸化ニッケル粉末を入れ、これを攪拌しながら 1 M の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下し、反応中 p H を 1 1 に保持することによって、水酸化ニッケル粒子を核とし、その表面に水酸化コバルトの被覆層が形成された粒状物を作製した。

【 0 0 3 8 】

このようにして作製された粒状物を分取して洗浄 , 乾燥する (粉末 A) 。

そして、粉末 A をビーカー中で攪拌しながら、これに 2 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を重量比で 1 0 倍量加えて含浸させ、8 時間、攪拌しながら空气中、8 5 ° で加熱処理することによるアルカリ熱処理した。これを分取 , 水洗および脱水して 6 5 ° で乾燥することによって、水酸化コバルト被覆層に 1 重量 % のナトリウムを含有する複合体粒子 (粉末 B とする) を作製した。

【 0 0 3 9 】

このアルカリ熱処理工程で、水酸化コバルトの一部が高次化されると共に、ナトリウムが含有される。

このようにして得られた複合体粒子である粉末 B と、水酸化コバルト , 酸化亜鉛 , 三酸化ニイットリウム ($Y_2 O_3$) を表 1 に示す所定の重量比 (重量 %) で混合することによって活物質を作製した。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

粉末B	酸化亜鉛	水酸化コバルト	三酸化ニイットリウム
97	1	1	1

以上のようにして作製したニッケル活物質を用いて、次のように正極を作製した。

活物質粉末 1 0 0 重量部に対して 0 . 2 w t % のヒドロキシプロピルセルロース水溶液を 5 0 重量部とを混合し活物質スラリー液とした。

【 0 0 4 1 】

この活物質スラリー液を、多孔度 9 5 % , 厚み 2 . 1 m m で、厚み方向に 4 . 0 個 / m m の平均孔数を有するニッケル 3 次元多孔体である発泡ニッケル基体に、充填し、乾燥後、所定の厚み (0 . 8 0 , 0 . 9 0 , 1 . 0 0 m m) に圧延して、5 0 m m x 5 0 m m の寸法に切断し、正極 1 ~ 1 5 を作製した。

ここで、圧延後の活物質充填密度が所定の値 (2 . 5 , 2 . 6 , 2 . 7 , 2 . 8 , 2 . 9 g / c c - v o i d) となるように設定した。

【 0 0 4 2 】

下記表 2 には、作製した正極 1 ~ 1 5 について、厚みと活物質充填密度 (g / c c - v o i d) が示されている。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

正極	条件		高率放電特性	電池容量 (mAh)
	正極厚みmm	充填密度g/cc-void		
38	0.70	3.2	98.0	1180
39	0.70	3.1	99.2	1143
40	0.70	3.0	99.8	1106
41	0.70	2.9	100.0	1070
42	0.70	2.8	100.0	1033
43	0.70	2.7	100.0	996
44	0.70	2.6	100.0	959
45	0.70	2.5	100.0	922
46	0.80	3.2	96.0	1365
47	0.80	3.1	98.2	1322
48	0.80	3.0	99.1	1280
1	0.80	2.9	100.0	1237
2	0.80	2.8	100.0	1194
3	0.80	2.7	100.0	1152
4	0.80	2.6	100.0	1109
5	0.80	2.5	100.0	1066
49	0.90	3.2	91.9	1550
50	0.90	3.1	96.1	1501
51	0.90	3.0	98.3	1453
6	0.90	2.9	99.7	1404
7	0.90	2.8	99.9	1356
8	0.90	2.7	100.0	1307
9	0.90	2.6	100.0	1259
10	0.90	2.5	100.0	1211
52	1.00	3.2	87.4	1734
53	1.00	3.1	92.5	1680
54	1.00	3.0	96.0	1626
11	1.00	2.9	99.4	1572
12	1.00	2.8	99.8	1517
13	1.00	2.7	100.0	1463
14	1.00	2.6	100.0	1409
15	1.00	2.5	100.0	1355

10

20

30

40

[ニッケル 3 次元多孔体の厚み方向の孔数の計数]

電子顕微鏡によって 50 箇所所で所定径の円形状の孔に換算して計数し、その平均値を算出した。

[充填密度の測定方法]

まず正極の重量と体積を測定しておく。

【 0 0 4 4 】

次に、正極を溶媒中、超音波洗浄器で洗浄することによって正極活物質を脱落させ、乾燥したのち残された発泡ニッケルの重量を測定する。その重量値をニッケル比重で除して発泡ニッケルの体積を求め、これと先に測定した正極の体積との差を正極の孔の体積とする。

50

一方、溶媒で脱落されたものを乾燥しその重量も測定し、その値を正極に保持されていた正極活物質の重量とする。

【0045】

そして、孔の体積に対する正極活物質の重量の値を、正極における正極活物質の充填密度とする。

[ナトリウム含有量の測定]

水酸化コバルト被覆層中のナトリウム含量の測定は原子吸光分析法により行い、粉末Bでのナトリウム含量を算出し、その数値からアルカリ熱処理を施す前段階の粉末Aのナトリウム含量を減算した。

【0046】

(負極の作製)

市販の金属元素を $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ となるように秤量し、高周波溶解炉にて溶解したのち、この溶湯を鋳型に流し込み、水素吸蔵合金インゴットを作製した。次にこのインゴットをあらかじめ阻粉碎したのち、不活性ガス雰囲気中で平均粒径が $150\mu m$ 程度になるまで機械的に粉碎を行った。

【0047】

この合金粉末に結着剤としてポリエチレンオキサイド等、および、適量の水を加えて混合してスラリーを作製した。このスラリーをパンチングメタルからなる集電体の両面に塗着した。塗着量は、圧延のちの活物質密度が $5g/cc$ となるように調整した。その後、乾燥、圧延を行ったのち、 $50 \times 50 mm$ の寸法に切断して負極とする。

【0048】

(電池の作製)

そして、前記各正極と負極を用いて角形の密閉式ニッケル-水素蓄電池を次のようにして作製した。

まず、所定寸法に切断した正極を厚み $0.2mm$ のポリプロピレン製不織布からなるセパレータで包み、この正極を理論容量比が正極の 1.8 倍以上となるような十分大きな容量を持つ負極2枚で挟んで電極群とする。この電極群をこれよりも若干大きめのサイズの外装缶に挿入し、これに $LiOH$ および $NaOH$ を含有した $7 \sim 8.5N$ の KOH 水溶液を注入したのち、正極リード線が溶接された封口体とこの外装缶とをレーザーにて溶接した。

【0049】

なお、電極群の厚みが一定となるように負極厚みは正極厚みに応じて調整し、電極群の電池内の占有体積を一様にしたものを作製した。

(実験1)

正極1~15を用いて作製された各電池および比較例の電池について、高率放電特性を評価し、正極の厚み及び活物質充填密度と高率放電特性との関係を調べた。

【0050】

比較例の電池は、表2に示すように厚みを $0.70mm$ とし、また、活物質充填密度を $3.0, 3.1, 3.2g/cc - void$ とした以外は正極8と同様にして作製された正極38~54を用いて作製した。

高率放電特性の評価は以下のようにして行った。

[電池活性化]

まず、正極活物質 $1g$ 当たり $30mA$ (以下、正極活物質 $1g$ 当たりの電流値 mA を単に mA/g と表記する。)の電流値で 16 時間充電し、次いで $60mA/g$ の電流値で電池電圧が $1.0V$ に達するまで放電するというサイクルを 6 サイクル繰り返して電池を活性化した。この 6 サイクル目の放電容量(mAh , 表2の電池容量)を測定し、この容量を正極活物質 $1g$ 当たりの容量(以下、基準容量と表記する。 mAh/g)を算出した。

【0051】

[高率放電特性の評価]

次に、基準容量測定後の電池を $30mA/g$ の電流値で 16 時間充電し、 1 時間の休止の

10

20

30

40

50

後、300 mA / g の電流値で電池電圧が 1.0 V に達するまで放電し、このときの正極活物質 1 g 当たり放電容量の各電池の基準容量に対する割合（放電容量 / 基準容量 ; %）を高率放電特性とした。

【0052】

実験の結果を表 2 に示す。この表では高率放電特性の値は、正極 8 の電池の場合を 100 とした相対値で示している。なお、以下の表 4 ~ 表 8 においても高率放電特性、過放電特性および基準容量の値は同様に、正極 8 を用いた電池の場合を 100 とした相対値で表記する。

これに示すように、正極厚みが 0.7 mm では充填密度が 3.0 ~ 3.2 g / cc - void と大きいものでも、高率放電特性の低下は殆どみられない。一方、充填密度が 3.0 ~ 3.2 g / cc - void の場合、正極厚みが 0.80 mm 以上では厚みが大きくなるほど特性低下の割合が大きい、充填密度を 2.9 g / cc - void 以下に規制することにより、特性低下は抑制されることがわかる。

【0053】

本実験ではニッケル 3 次元多孔体の幅方向の孔数が 4.0 個 / mm のものを用いて行ったが、孔数の少ないものを用いた場合でも、同様の傾向があることを確認した。

（実験 2）

前記正極 8 を用いた電池において、活物質における水酸化コバルトの添加形態を変えた場合の高率放電特性および過放電特性について検討した。

【0054】

比較例の電池には、亜鉛：2.5 重量%、コバルト：1 重量%が固溶した水酸化ニッケル粉末 100 重量部と水酸化コバルト粉末 7.85 重量部とを混合した粉末 C（粉末 B の水酸化コバルト量と同量の水酸化コバルトを含有することになる。）と酸化亜鉛、水酸化コバルト、三酸化ニトリウムとを正極 8 と同様の比率で混合して活物質とし、正極 8 と同様にして作製した正極 56 を用いて作製した。

【0055】

また、粉末 C の代わりに粉末 A を用いて正極 56 と同様にして作製した正極 55 も用いた。

過放電特性の評価は以下のようにして行った。

[過放電特性の評価]

前記基準容量測定後の電池を 300 mA / g の電流値で、電池電圧がピークに達し、ピーク電圧値からの電圧降下量（- V 値）が 10 mV に達するまで充電を行う。そして、1 時間休止ののち 300 mA / g の電流値で電池電圧が 1.0 V に達するまで放電を行う。ここでこのときの放電容量を初回値として記録しておき、引き続いて 15 mA / g の電流値で 16 時間の強制放電を行う。このような操作を 5 サイクル繰り返し、5 サイクル目の放電容量を測定する。このときの放電容量の初回値に対する割合（5 サイクル目 / 初回値 ; %）を電池の過放電特性とした。

【0056】

表 3 に実験の結果を示す。

【0057】

【表 3】

正極	高率放電特性	過放電特性
55	95	89
8	100	100
56	90	96

これに示すように、正極 8 を用いた電池は、同じ水酸化コバルト量である正極 56 を用いた電池に比べ高率放電特性が優れるのは、その正極 8 において導電性付与剤である水酸化

10

20

30

40

50

コバルトが水酸化ニッケル粒子表面に均一に被覆され、かつ、アルカリ熱処理によってコバルトが高次化されるとともにナトリウムを含有させるので、活物質の導電性がより向上するためと考えられる。

【0058】

また、正極8を用いた電池では、正極56を用いた電池に比べて過放電特性が優れるのは、水酸化ニッケル粒子表面のコバルト化合物が過放電状態にあっても安定であり、水酸化ニッケル粒子内へのコバルトの拡散が防止されるためと考えられる。

〔実施例2〕

本実施例の電池は、ニッケル3次元多孔体の厚み方向の平均孔数を3.6~5.6個/mmと変化させた以外は前記実験1で最も優れていた正極8と同様にして作製された正極16~21を用い、実施例1の電池と同様にして作製されたものである(表4参照)。

【0059】

なお、電池の作製方法については、以降の各実施例でも実施例1と同様である。

【0060】

【表4】

正極	平均孔数,個/mm	高率放電特性	過放電特性
57	3.0	82.0	65.4
58	3.2	88.1	78.8
59	3.3	91.2	86.0
60	3.45	95.7	94.3
61	3.5	96.9	96.7
16	3.6	99.0	99.3
17	3.7	99.3	99.5
18	3.8	99.6	99.8
8	4.0	100.0	100.0
19	4.1	100.2	100.5
20	4.3	100.1	100.4
21	5.6	100.1	100.2

(実験3)

前記正極8,正極16~21を用いた電池および比較例の電池について高率充放電特性および過放電特性を評価し、ニッケル3次元多孔体の厚み方向の孔数との関係を調べた。

【0061】

比較例の電池は、表4に示すようにニッケル3次元多孔体の厚み方向の孔数を3.0,3.2,3.3,3.45,3.5と変化させて正極8と同様にして作製された正極57~61を用いて作製した。表4に実験の結果を示す。

これに示すようにニッケル3次元多孔体の厚み方向の平均孔数が、3.6個/mm未満では各特性が低下するが、3.6個/mm以上に設定すれば、高率放電特性及び過放電特性が良好であることがわかる。

【0062】

〔実施例3〕

本実施例の電池は、活物質における三酸化ニトリウムの添加量を0.05~5重量%の範囲で変化させた以外は、前記正極8と同様にして作製された正極22~25を用いたものである(表5参照)。

【0063】

【表5】

正極	粉末B	酸化亜鉛	水酸化コバルト	三酸化ニイットリウム	高率放電特性	過放電特性
62	98	1	1	0	100.0	85.0
63	97.99	1	1	0.01	99.9	95.2
22	97.95	1	1	0.05	100.0	99.5
23	97.9	1	1	0.1	100.1	99.8
8	97	1	1	1	100.0	100.0
24	95	1	1	3	99.9	100.4
25	93	1	1	5	99.6	100.7
64	90.5	1	1	7.5	96.0	101.0
65	88	1	1	10	85.0	101.3

10

20

30

(実験4)

本実験では、正極8，正極22～25を用いた電池および比較例の電池の高率放電特性および過放電特性を評価し、それら特性と三酸化ニイットリウムの添加量との関係について調べた。

40

【0064】

比較例の電池は、表5に示すように三酸化ニイットリウムを0，0.01，7.5，10重量部と変化させて正極8と同様にして作製された正極62～65を用いて作製した。実験結果を表5に示した。

これに示すように両特性を維持する上で三酸化ニイットリウムの添加量は、0.05重量%～5重量%が最適であることがわかる。

【0065】

添加量が0.05重量%未満の場合に過放電特性が低下するのは、過放電時に被覆層に含まれるコバルトの水酸化ニッケル粒子内部への拡散を十分に抑制することができないため

50

と考えられる。

一方、添加量が5重量%を越えると高率放電特性が低下するのは、一つには活物質間の導電性が低下するため、並びに、主活物質である水酸化ニッケルの相対量が減少し、電極容量が低下するためであると考えられる。

【0066】

なお、本実験ではイットリウム化合物として三酸化ニットリウムを用いたが、金属イットリウム、炭酸イットリウム、フッ化イットリウムを用いた場合でも同様の効果があることを確認した。

〔実施例4〕

本実施例の電池は、粉末Bと混合する水酸化コバルトの添加量を活物質に対して0.05 ~ 5重量%の範囲で変化させてある以外は正極8と同様に作製された正極26~29を用いたものである(表6参照)。

【0067】

【表6】

正極	粉末B	酸化亜鉛	三酸化ニットリウム	水酸化コバルト	高率放電特性	過放電特性
66	98	1	1	0	91.0	100.0
67	97.99	1	1	0.01	97.2	100.0
26	97.95	1	1	0.05	99.4	100.0
27	97.9	1	1	0.1	99.9	100.0
8	97	1	1	1	100.0	100.0
28	95	1	1	3	101.2	100.0
29	93	1	1	5	102.3	100.0
68	90.5	1	1	7.5	103.0	93.2
69	88	1	1	10	103.7	82.4

20

30

40

50

(実験5)

本実験では、正極8，正極26～29を用いた電池および比較例の電池について高率放電特性および過放電特性を評価し、活物質中の水酸化コバルトの添加量との関係について調べた。

【0068】

比較例の電池は、表6に示すように水酸化コバルトの添加量を0，0.01，7.5，10重量部と変化させて正極8と同様に作製された正極66～69を用いて作製した。実験結果を表6に示した。

これに示すように両特性を維持する上で、水酸化コバルトの添加量は、活物質全体に対して0.05重量%～5重量%が好ましがわかる。

10

【0069】

水酸化コバルトの添加量が0.05重量%未満になると高率放電特性が低下するのは、2価以下のコバルトによる導電性ネットワークが十分形成されず、さらに、接触抵抗を低減するに到らないからと考えられる。また、前述の過放電特性向上に効果のある酸化イットリウムの添加による導電性の低下を抑制できないためと考えられる。

【0070】

一方、添加量が5重量%を越えると過放電特性が低下する。これは、2価以下のコバルト化合物が多すぎると、初充電時に十分高次化が進行せず、コバルトの平均価数が2近くになり、この状態で過放電状態におかれると活物質粒子間のコバルトが水酸化ニッケル粒子内部に拡散し、結果として導電性ネットワークが破壊されるためと考えられる。また、前

20

【0071】

なお、本実験では2価以下のコバルト化合物として水酸化コバルトを用いたが、金属コバルト、酸化コバルトを用いた場合にも同様の結果を得た。

〔実施例5〕

本実施例の電池では、アルカリ熱処理の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を10，15，35，40重量%と変化させることにより、含有ナトリウム量が0.1，0.5，5，10重量%の粉末Bを作製してある以外は正極8と同様に作製された正極30～33を用いたものである（表7参照）。

30

【0072】

【表7】

正極	水酸化ナトリウム濃度	Na量(wt%)	基準容量
70	5	0.05	86
30	10	0.1	97
31	15	0.5	99
8	25	1	100
32	35	5	100
33	40	10	98
71	45	12	90
72	50	15	89

40

(実験6)

本実験では、正極8，正極30～33を用いた電池および比較例の電池の基準容量を測定し、ナトリウム含有量と基準容量との関係を調べた。

比較例の電池は、表7に示すように水酸化ナトリウム水溶液の濃度が5重量%，45重量%，50重量%と変化させて得た粉末Bから正極8のようにして作製した正極70～72

50

を用いて作製した。実験結果を表 7 に示す。

【 0 0 7 3 】

これに示すように、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、ナトリウム含有コバルト化合物のナトリウム含有率は粉末 B に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量 % が好ましいことがわかる。

〔実施例 6〕

本実施例の電池は、活物質作製時のアルカリ熱処理における処理温度を 5 0 , 1 0 0 , 1 5 0 , 2 0 0 と変化させて粉末 B を作製してある以外は、正極 8 と同様に作製された正極 3 4 ~ 3 7 を用いたものである (表 8 参照)。

【 0 0 7 4 】

【表 8】

正極	処理温度(°C)	Na 量(wt%)	基準容量
73	45	0.05	87
34	50	1	98
8	85	1	100
35	100	1	100
36	150	1	99
37	200	1	98
74	220	0.05	87
75	250	0.02	86

10

20

(実験 7)

本実験では、正極 8 , 正極 3 4 ~ 3 7 を用いた電池および比較例の電池の基準容量 (m A h / g) を測定し、アルカリ熱処理の処理温度と基準容量との関係について調べた。

【 0 0 7 5 】

比較例の電池は、処理温度を 4 5 , 2 2 0 および 2 5 0 と変化させて得た粉末 B から正極 8 のようにして作製した正極 7 3 ~ 7 5 を用いて作製した。実験結果を表 8 に示した。

30

これに示すように、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、5 0 ~ 2 0 0 の温度で加熱処理することが好ましいことがわかる。

【 0 0 7 6 】

これは 5 0 未満になるとコバルト高次化のための酸化が十分なされず、一方、2 0 0 を越えると酸化が進行し過ぎてしまって、水酸化ニッケルまでも酸化されるためと考えられる。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極によれば、その厚みが 0 . 8 0 m m 以上の場合にも、その活物質充填密度を 2 . 9 g / c c - v o i d 以下に設定することにより、電池の高容量化を実現すると共に、高率充放電特性および高温充電特性の低下を抑制することができる。この場合、2 . 5 g / c c - v o i d 以上の範囲において、より望ましい。

40

【 0 0 7 8 】

また、ニッケル 3 次元多孔体の厚み方向の孔数は平均値で 3 . 6 個 / m m 以上にすることで、厚みが大きくなっても活物質間の接触が十分になり、ニッケル多孔体と活物質間の電圧効果が軽減されるので、過放電効率の低下を抑制することができる。

この場合、孔数は平均値で 5 . 6 個 / m m 以下の範囲であれば、活物質をニッケル 3 次元多孔体に充填しやすいのでより望ましい。

50

【図面の簡単な説明】

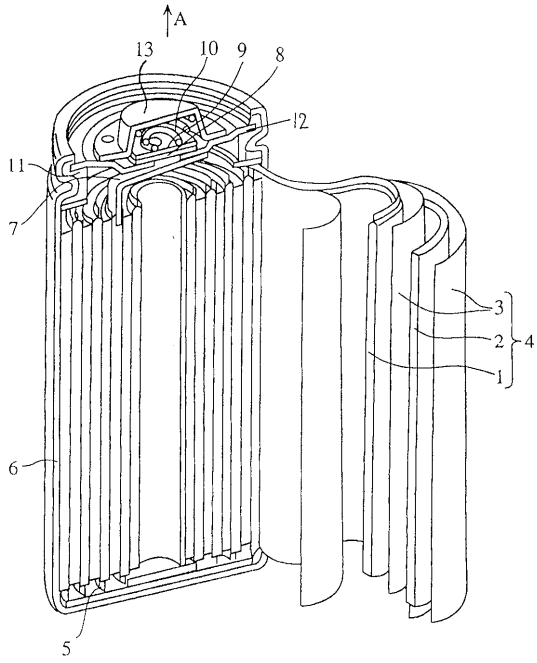
【図 1】実施の形態 1 の係る円筒形アルカリ蓄電池の斜視図である。

【図 2】実施の形態 2 に係る角形アルカリ蓄電池の斜視図である。

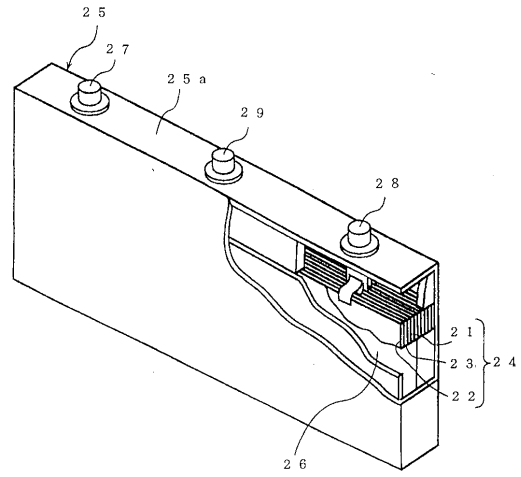
【符号の説明】

1	ニッケル正極	
2	負極	
3	セパレータ	
4	電極群	
5	負極集電体	
6	外装缶	10
7	正極集電体	
8	弁板	
9	おさえ板	
10	コイルスプリング	
11	ガスケット	
12	封口板	
13	正極端子	
21	ニッケル正極	
22	負極	
23	セパレータ	20
24	電極群	
25	外装缶	
26	絶縁シート	
27	正極端子	
28	負極端子	
29	安全弁	

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 尊之

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

審査官 長者 義久

(56)参考文献 特開平05 - 205735 (JP, A)

特開平05 - 006762 (JP, A)

特開平08 - 130012 (JP, A)

特開平07 - 130365 (JP, A)

特開平05 - 006763 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/32

H01M 4/52

H01M 4/80

H01M 10/24