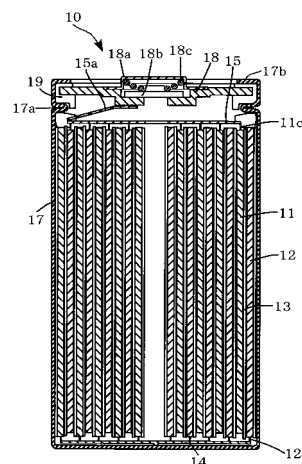




【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、水酸化ニッケルを主正極活物質とする焼結式ニッケル正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、

前記焼結式ニッケル正極は、水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の比率が 7 質量 % 以下になるように添加されているとともに、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物が添加されており、

前記ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物の添加量は、前記正極活物質の質量に対し 0.5 質量 % 以上で 2.0 質量 % 以下であり、

前記アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを含有するとともに、当該水酸化ナトリウムの含有量は 0.4 mol / L 以上で 5.3 mol / L 以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 2】

負極と、水酸化ニッケルを主成分とする焼結式ニッケル正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、

前記焼結式ニッケル正極は、水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の比率が 7 質量 % 以下になるように添加されているとともに、ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物が添加されており、

前記ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物の添加量は、前記正極活物質の質量に対し 0.5 質量 % 以上で 2.0 質量 % 以下であり、

前記アルカリ電解液は水酸化リチウムを含有するとともに、当該水酸化リチウムの含有量は 0.3 mol / L 以上で 0.8 mol / L 以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 3】

前記請求項 1 または前記請求項 2 に記載のアルカリ蓄電池を備えているとともに、当該アルカリ蓄電池を部分充放電制御するようにされていることを特徴とするアルカリ蓄電池システム。

【請求項 4】

25 で 1.0 It 放電時の DOD (Depth of Discharge : 放電深度) が 80 % のときの電圧を V1 とし、25 で 0.5 It 充電時において、SOC (State Of Charge : 充電深度) が 80 % のときの電圧を V2 とし、SOC が 120 % のときの電圧を V3 としたとき、

$V3 - V2 \geq 0.03 \text{ V}$ の関係を有するとともに、 $V3 - V1 \geq 0.30 \text{ V}$ の関係を有し、かつ、 $V3 \geq 1.46 \text{ V}$ の関係を有していることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハイブリッド自動車 (HEV) などの車両用途に好適なアルカリ蓄電池およびアルカリ蓄電池システムに係り、特に、負極と、水酸化ニッケルを主正極活物質とする焼結式ニッケル正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池、およびこのアルカリ蓄電池を部分充放電制御するようになされたアルカリ蓄電池システムに関する。

【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 (HEV) 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。これらのうち、特に、携帯電話、パーソナルコンピュータ、

10

20

30

40

50

電動工具などのような民生用の用途に用いられるアルカリ蓄電池においては、完全充放電が行われる完全充放電制御方式が適用される。

【 0 0 0 3 】

ここで、このような完全充放電が行われるアルカリ蓄電池のサイクル寿命を向上させるためには、通常、主正極活物質となる水酸化ニッケルを備えた正極合剤中に亜鉛を添加することが有効であることが知られている。この場合、正極合剤中に添加される亜鉛は、通常、正極活物質となるニッケルの質量に対して 15 質量 % 程度の添加量となるように添加されており、この程度の添加量となる亜鉛を添加すると、充放電サイクルに伴う正極活物質の膨化を抑制することが可能となって、長寿命化が図られることとなる。

【 0 0 0 4 】

一方、ハイブリッド自動車 (H E V) などのような車両関係の用途に用いられるアルカリ蓄電池においては、部分充放電が行われる部分充放電制御方式が適用されるのが一般的である。このような部分充放電が行われる部分充放電制御方式に適したアルカリ蓄電池としては、例えば、特許文献 1 (特開 2 0 0 5 - 1 0 8 6 1 0 号公報) にて提案されている。

10

【 0 0 0 5 】

ところが、部分充放電が行われるハイブリッド自動車 (H E V) などのような車両関係の用途に用いられるアルカリ蓄電池においては、部分充放電サイクル寿命が劣化する主要な要因としてはメモリー効果であることが知られている。このため、これらの用途に用いられるアルカリ蓄電池においては、正極合剤中に正極活物質となるニッケルの質量に対して 15 質量 % 程度の亜鉛を添加しても、充放電サイクル寿命に対して効果がなく、逆に添加された亜鉛が抵抗成分となって電池出力が低下する等の悪影響を及ぼすことが明らかになった。

20

【 0 0 0 6 】

また、上述した特許文献 1 にて提案されたアルカリ蓄電池においては、アルカリ電解液の濃度が 7 mol/L (7 N) で高濃度であるとともに、このアルカリ電解液中に含有されるリチウム (Li) 量が 0.05 mol/L (0.05 N) と少量である。このため、メモリー効果が改善されなくて、充放電サイクル特性が向上しないということが明らかになった。

【 0 0 0 7 】

そこで、部分充放電を行うアルカリ蓄電池システムにおいて、正極合剤中への亜鉛の添加量の低減効果と、アルカリ電解液の低濃度化効果と、アルカリ電解液中へのリチウムの高含有効果とが相乗効果として発揮できるアルカリ蓄電池システムが特許文献 2 (特開 2 0 0 9 - 0 8 7 6 3 2 号公報) にて提案されるようになった。ところが、この特許文献 2 にて提案されたアルカリ蓄電池システムにおけるメモリー効果の抑制技術を適用した場合、負極放電リザーブが従来よりも著しく増加するという新たな問題が生じた。

30

【 0 0 0 8 】

この場合、負極放電リザーブが増加すると、長期特性において、電解液の消費が加速されたり、あるいは内圧上昇に起因するガスリークが生じたりして、電池の信頼性が低下するという問題が生じるようになった。さらに、負極放電リザーブを低減させるようにすると、今度は、低温出力が低下するという新たな問題も生じるようになった。このため、長期間に亘る信頼性を確保するためには、負極放電リザーブの低減と低温出力の維持の両立が必要となることとなる。

40

【 0 0 0 9 】

そこで、アルカリ蓄電池システムにおけるメモリー効果の抑制技術を維持した上で、負極放電リザーブの低減と低温出力の維持の両立を可能として、長期間に亘って信頼性が得られるアルカリ蓄電池システムが特許文献 3 (特開 2 0 1 0 - 2 3 1 9 4 8 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 】

50

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 0 8 6 1 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 9 - 0 8 7 6 3 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 0 - 2 3 1 9 4 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

ところが、上述した特許文献 3 にて提案されたアルカリ蓄電池システムにおいては、充放電を繰返した耐久後に充電効率が低下し、耐久後の電池容量の維持が困難であるという問題を生じた。この問題は、初期の充電効率には有意差はないが、車両用途のような部分充放電を繰返して使用される用途において初めて発現する問題である。なお、焼結式ニッケル正極における亜鉛化合物の添加量低減の効果には、抵抗低減の効果を見込んでいたが、それ以外に耐久後の低 SOC 領域での放電々圧低下（放電メモリー）を抑制する効果があることが分かった。なお、SOC は State Of Charge、即ち、充電深度を意味し、この場合、低 SOC 領域は SOC が 0 % ~ 5 0 % の範囲を意味し、高 SOC 領域は SOC が 5 0 % ~ 1 0 0 % の範囲を意味する。

10

【 0 0 1 2 】

このような低 SOC 領域での放電々圧低下（放電メモリー）が改善されたことで、電池電圧が高電圧にシフトし、高 SOC 領域での充電々圧が高くなるために充電効率が低下するという新たな問題が生じることとなる。また、充電効率が低下すると酸素が発生するようになり正極活物質の一部が変質し、電池が出力低下するために仕事量が大きく低下するという新たな問題が生じることとなる。

20

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明は、上述したような事情に鑑みてなされたものであって、低 SOC 領域での放電々圧低下（放電メモリー）が抑制された電池系においても、高 SOC 領域での充電々圧および酸素発生電圧を同時にコントロールすることで、耐久後の充電効率低下とこれに伴う出力低下を抑制することを可能としたアルカリ蓄電池、およびこのアルカリ蓄電池を用いたアルカリ蓄電池システムを提供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】

【 0 0 1 4 】

上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池は、負極と、水酸化ニッケルを主正極活物質とする焼結式ニッケル正極と、アルカリ電解液とを備えている。そして、上記の如き目的を達成するため、焼結式ニッケル正極は、水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の比率が 7 質量 % 以下になるように添加されているとともに、ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物が添加されており、ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物の添加量は、正極活物質の質量に対し 0 . 5 質量 % 以上で 2 . 0 質量 % 以下である。そして、アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを含有するとともに、当該水酸化ナトリウムの含有量は 0 . 4 m o l / L 以上で 5 . 3 m o l / L 以下であるか、あるいは水酸化リチウムを含有するとともに、当該水酸化リチウムの含有量は 0 . 3 m o l / L 以上で 0 . 8 m o l / L 以下である。

30

40

【 0 0 1 5 】

ここで、水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の比率が 7 質量 % 以下になるように添加された低抵抗な焼結式ニッケル正極において、ニオブ化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択されるいずれか 1 種以上の化合物を添加することにより、高 SOC 領域での充電々圧の上昇（充電メモリー）を抑制することが可能となる。そして、このような焼結式ニッケル正極を用いたアルカリ蓄電池のアルカリ電解液中の水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムの増加によって酸素発生電圧を上昇させることで耐久後の充電効率を高く維持できるようになる。

【 0 0 1 6 】

50

そして、本発明のアルカリ蓄電池システムにおいては、上述したようなアルカリ蓄電池を備えているとともに、当該アルカリ蓄電池を部分充放電制御するようにされている。この場合、部分充放電を行って放電々気量の積算値が50kAhとなった耐久後でも、25で1.0It放電時のDOD (Depth of Discharge: 放電深度) が80%のときの電圧をV1とし、25で0.5It充電時において、SOC (State Of Charge: 充電深度) が80%のときの電圧をV2とし、SOCが120%のときの電圧をV3としたとき、 $V3 - V2 = 0.03V$ の関係を有するとともに、 $V3 - V1 = 0.30V$ の関係を有し、かつ、 $V3 = 1.46V$ の関係を有するのが望ましい。

【0017】

これにより、高SOC領域の充電々圧および酸素発生電圧を制御することが可能となり、低SOC領域の放電々圧の低下(放電メモリー)が抑制された高出力な電池系においても、耐久後の充電効率の低下を大幅に抑制することが可能になるとともに、低SOC領域の放電々圧の低下(放電メモリー)を抑制した高出力なアルカリ蓄電池が得られることとなる。

【発明の効果】

【0018】

本発明においては、焼結式ニッケル正極の亜鉛化合物を低減した低抵抗なアルカリ蓄電池においても、低SOC領域の放電々圧低下(放電メモリー)を抑制した高出力なアルカリ蓄電池を提供することが可能になるとともに、長期間に亘って信頼性が得られるアルカリ蓄電池システムを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明のニッケル-水素蓄電池を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

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。

【0021】

1. ニッケル正極

本発明のニッケル正極11は、基板となるニッケル焼結基板の多孔内に水酸化ニッケルと、水酸化亜鉛と、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択したいずれかの化合物とが所定の充填量となるように充填されて形成されている。

この場合、ニッケル焼結基板は以下のようにして作製されたものを用いている。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60μmのもの)と水とを混合、混練してニッケルスラリーを作製する。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塗着した後、還元性雰囲気中で1000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することにより作製されている。

【0022】

そして、得られた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亜鉛とを充填した後、所定の寸法(例えば、80.0cm×5.0cm)に裁断することにより、正極活物質が充填されたニッケル正極11が作製するようにしている。この場合、含浸液としては、硝酸ニッケルと硝酸亜鉛を所定のモル比となるように調製した混合水溶液を用い、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)水溶液を用いている。

【0023】

そして、正極活物質となる水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の含有比率が所定量となるように、含浸処理およびアルカリ処理を以下のようにして行った。即ち、まず、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

10

20

30

40

50

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う。これにより、ニッケル塩や亜鉛塩を水酸化ニッケルや水酸化亜鉛に転換させる。この後、十分に水洗してアルカリ溶液を除去した後、乾燥させる。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6回繰り返すことにより、所定量の正極活物質がニッケル焼結基板に充填される。

【0024】

この場合、ニッケル質量に対する亜鉛質量の比率が17質量%となるものをニッケル正極x1とした。同様に、ニッケル質量に対する亜鉛質量の比率が、7質量%となるものをニッケル正極x2とした。ついで、ニッケル正極x2にタングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択したいずれかを添加して、ニッケル正極y1、ニッケル正極y2、ニッケル正極y3およびニッケル正極y4をそれぞれ作製した。

10

【0025】

この場合、タングステン化合物が添加されたニッケル正極y1, y2は、液温が70になるように加温された水酸化カリウム(KOH)水溶液に酸化タングステン(WO_3)粉末を添加したアルカリ水溶液を用意した。ついで、上述のようにしてニッケル質量に対する亜鉛質量の比率が、7質量%となるように充填されたニッケル正極x2を酸化タングステン(WO_3)粉末が添加されたアルカリ水溶液に浸漬した後、乾燥させて、ニッケル質量に対するタングステン(W)質量の比率が、0.5質量%となるように添加された焼結式ニッケル正極y1を作製し、ニッケル質量に対するタングステン(W)質量の比率が、2.0質量%となるように添加された焼結式ニッケル正極y2を作製した。

20

【0026】

また、モリブデン化合物が添加されたニッケル正極y3は、液温が70になるように加温された水酸化カリウム(KOH)水溶液に酸化モリブデン(MoO_3)粉末を添加したアルカリ水溶液を用意した。ついで、上述のようにしてニッケル質量に対する亜鉛質量の比率が、7質量%となるように充填されたニッケル正極x2を酸化モリブデン(MoO_3)粉末が添加されたアルカリ水溶液に浸漬した後、乾燥させて、ニッケル質量に対するモリブデン(Mo)質量の比率が0.5質量%となるように添加された焼結式ニッケル正極y3を作製した。

【0027】

さらに、ニオブ化合物が添加されたニッケル正極y4は、液温が70になるように加温された水酸化カリウム(KOH)水溶液に酸化ニオブ(Nb_2O_5)粉末を添加したアルカリ水溶液を用意した。ついで、上述のようにしてニッケル質量に対する亜鉛質量の比率が、7質量%となるように充填されたニッケル正極x2を酸化ニオブ(Nb_2O_5)粉末が添加されたアルカリ水溶液に浸漬した後、乾燥させて、ニッケル質量に対するニオブ(Nb)質量の比率が0.5質量%となるように添加された焼結式ニッケル正極y4を作製した。

30

【0028】

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が充填されて形成されている。この場合、例えば、ランタン(La)、サマリウム(Sm)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)を所定のモル比の割合で混合し、この混合物を高周波誘導炉で溶解させ、これを溶湯急冷して $\text{La}_{0.6}\text{Sm}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.6}\text{Al}_{0.15}$ と表される水素吸蔵合金のインゴットを作製した。ついで、得られた水素吸蔵合金の融点よりも30だけ低い温度で所定時間(この場合は10時間)の熱処理を行った。

40

【0029】

この後、得られた水素吸蔵合金の塊を粗粉碎した後、この水素吸蔵合金を不活性雰囲気中で機械的に粉碎し、篩分けにより400メッシュ~200メッシュの間に残る合金粉末を選別した。なお、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布を測定すると、質量積分50%にあたる平均粒径は25 μm であった。これを水素吸蔵合金粉末とした。

50

【 0 0 3 0 】

この後、得られた水素吸蔵合金粒子 1 0 0 質量部に対し、非水溶性高分子結着剤としての S B R (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 C M C (カルボキシメチルセルロース) を 0 . 0 3 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、1 0 0 で乾燥させ、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 1 2 を作製した。

【 0 0 3 1 】

3 . ニッケル - 水素蓄電池

ついで、上述のようにして作製されたニッケル正極 1 1 ($x_1, x_2, y_1, y_2, y_3, y_4$) と、水素吸蔵合金負極 1 2 とを用い、これらの間に、目付が $55 \text{ g} / \text{m}^2$ の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。

【 0 0 3 2 】

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asket 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。

【 0 0 3 3 】

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asket 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 で D サイズ (直径が 32 mm で、高さが 60 mm) のニッケル - 水素蓄電池 1 0 (A ~ K) を作製した。この場合、アルカリ電解液としては、水酸化ナトリウム (NaOH) と水酸化カリウム (KOH) と水酸化リチウム (LiOH) との混合水溶液とし、電池容量 (A h) 当り 2.5 g ($2.5 \text{ g} / \text{A h}$) となるように注入した。

【 0 0 3 4 】

この場合、アルカリ電解液の濃度が $7.0 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化カリウム (KOH) の濃度が $6.6 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化ナトリウム (NaOH) の濃度が $0.2 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化リチウム (LiOH) の濃度が $0.2 \text{ mol} / \text{L}$ の電解液をアルカリ電解液 z 1 とした。また、アルカリ電解液の濃度が $6.0 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化カリウム (KOH) の濃度が $5.4 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化ナトリウム (NaOH) の濃度が $0.4 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化リチウム (LiOH) の濃度が $0.2 \text{ mol} / \text{L}$ の電解液をアルカリ電解液 z 2 とした。また、アルカリ電解液の濃度が $8.0 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化カリウム (KOH) の濃度が $0.6 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化ナトリウム (NaOH) の濃度が $5.3 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化リチウム (LiOH) の濃度が $0.2 \text{ mol} / \text{L}$ の電解液をアルカリ電解液 z 3 とした。

【 0 0 3 5 】

また、アルカリ電解液の濃度が $6.0 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化カリウム (KOH) の濃度が $5.5 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化ナトリウム (NaOH) の濃度が $0.2 \text{ mol} / \text{L}$ で、水酸化リチウム (LiOH) の濃度が $0.3 \text{ mol} / \text{L}$ の電解液をアルカリ電解液 z 4 とし

10

20

30

40

50

た。さらに、アルカリ電解液の濃度が 8.0 mol/L で、水酸化カリウム (KOH) の濃度が 7.0 mol/L で、水酸化ナトリウム (NaOH) の濃度が 0.2 mol/L で、水酸化リチウム (LiOH) の濃度が 0.8 mol/L の電解液をアルカリ電解液 $z5$ とした。

【0036】

ここで、ニッケル正極 $x1$ とアルカリ電解液 $z1$ とを用いたものを電池 A とした。同様に、ニッケル正極 $x2$ とアルカリ電解液 $z1$ とを用いたものを電池 B とし、ニッケル正極 $y1$ とアルカリ電解液 $z1$ とを用いたものを電池 C とした。また、ニッケル正極 $y2$ とアルカリ電解液 $z1$ とを用いたものを電池 D とし、ニッケル正極 $y1$ とアルカリ電解液 $z2$ とを用いたものを電池 E とし、ニッケル正極 $y2$ とアルカリ電解液 $z2$ とを用いたものを電池 F とし、ニッケル正極 $y1$ とアルカリ電解液 $z3$ とを用いたものを電池 G とした。また、ニッケル正極 $y1$ とアルカリ電解液 $z4$ とを用いたものを電池 H とし、ニッケル正極 $y1$ とアルカリ電解液 $z5$ とを用いたものを電池 I とし、ニッケル正極 $y3$ とアルカリ電解液 $z2$ とを用いたものを電池 J とした。さらに、ニッケル正極 $y4$ とアルカリ電解液 $z2$ とを用いたものを電池 K とした。これらの関係を表にまとめると、下記の表 1 に示ようになる。

【0037】

【表 1】

電池種類	ニッケル正極の種類、 Zn , W , Mo , Nb の含有量(質量%)					アルカリ電解液の種類、電解液全体の濃度(mol/L)、電解液成分の濃度(mol/L)				
	種類	Zn	W	Mo	Nb	種類	濃度	KOH 濃度	$NaOH$ 濃度	$LiOH$ 濃度
A	$x1$	17				$z1$	7.0	6.6	0.2	0.2
B	$x2$	7				$z1$	7.0	6.6	0.2	0.2
C	$y1$	7	0.5			$z1$	7.0	6.6	0.2	0.2
D	$y2$	7	2.0			$z1$	7.0	6.6	0.2	0.2
E	$y1$	7	0.5			$z2$	6.0	5.4	0.4	0.2
F	$y2$	7	2.0			$z2$	6.0	5.4	0.4	0.2
G	$y1$	7	0.5			$z3$	8.0	0.6	5.3	0.2
H	$y1$	7	0.5			$z4$	6.0	5.5	0.2	0.3
I	$y1$	7	0.5			$z5$	8.0	7.0	0.2	0.8
J	$y3$	7		0.5		$z2$	6.0	5.4	0.4	0.2
K	$y4$	7			0.5	$z2$	6.0	5.4	0.4	0.2

【0038】

4. 電池試験

これらの各電池 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K を用い、25 の温度雰囲気、1 I t の充電々流で SOC (State Of Charge: 充電深度) の 120 % まで充電し、1 時間休止させた。ついで、60 の温度雰囲気、24 時間放置した後、30 の温度雰囲気、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るサイクルを 2 サイクル繰り返して、これらの電池 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K を活性化した。ついで、25 の温度雰囲気、1 I t の充電々流で SOC (State Of Charge: 充電深度) の 120 % まで充電し、1 時間休止させた後、25 の温度雰囲気、1 I t の充電々流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させるサイクルを 2 サイクル繰り返して、各電池 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K の初期の電池容量を求めた。

【0039】

10

(1) 積算放電容量が 50 k A h になった後の電圧

活性化終了後の電池 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K において、10 I t の充電々流にて、45 の温度雰囲気、上記で求めた初期の電池容量に対する SOC (State Of Charge: 充電深度) が 40 % から 60 % の間を充放電させるというサイクルを繰り返す部分充放電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の放電々気量の積算値が 50 k A h となった後、25 で 0.5 I t の充電々流で SOC の 120 % まで充電し、1 時間休止後に 1.0 I t の放電々流で 1.0 V まで放電を行った。このときの SOC が 80 % の充電々圧を V2 とし、SOC が 120 % の充電々圧を V3 とし、充電容量に対する放電容量の割合、即ち、DOD (Depth of Discharge: 放電深度) が 80 % の放電々圧を V1 として求めると、下記の表 2 に示すような結果となった。

20

【0040】

(2) 充電効率

ついで、45 の温度雰囲気、電池容量 (公称容量) に対し、0.5 I t の充電々流で電池容量の 80 % まで充電して、その後 45 の温度雰囲気、1.0 I t の放電々流で 1.0 V まで放電を行い、充電容量に対する放電容量の割合から充電効率を算出すると、下記の表 2 に示すような結果となった。なお、表 2 の充電効率においては、電池 A の初期の充電効率を 100 とし、他の電池および積算放電容量が 50 k A h 後の電池の充電率はそれとの比で表している。

【0041】

(3) 電池出力

30

ついで、25 で電池容量 (公称容量) に対し、1.0 I t の充電々流で電池容量の 50 % までを充電を行った。この後、25 の温度雰囲気、3 時間保管した後、30 I t の放電レートで 10 秒間放電を行った。このときの 10 秒後の電池電圧と電流の積から初期の電池出力を算出すると、下記の表 2 に示すような結果となった。ついで、積算放電容量が 50 k A h になった後、上述同様にして 50 k A h の電池出力を算出すると、下記の表 2 に示すような結果となった。ついで、25 の温度雰囲気、放電出力を直線で繋いだ領域の面積を仕事量として求めると、下記の表 2 に示すような結果となった。

【0042】

なお、表 2 の初期の電池出力においては、電池 A の初期の電池出力を 100 とし、他の電池の初期の電池出力はそれとの比で表している。また、積算放電容量が 50 k A h 後の電池出力は電池 A の初期の電池出力との比で表している。さらに、表 2 の仕事量においては、電池 A の仕事量を 100 とし、他の電池の仕事量はそれとの比で表している。

40

【0043】

【表 2】

電池種類	50kAh 充放電後の電圧					充電効率比		電池出力比		
	V1 (V)	V2 (V)	V3 (V)	V3-V2 (V)	V3-V1 (V)	初期	50kAh後	初期	50kAh後	仕事量
A	1.12	1.45	1.50	0.05	0.38	100	85	100	64	100
B	1.14	1.45	1.46	0.01	0.32	99	76	114	42	95
C	1.16	1.44	1.45	0.01	0.29	100	80	113	46	97
D	1.17	1.43	1.45	0.02	0.28	100	83	111	52	97
E	1.19	1.44	1.47	0.03	0.28	100	85	111	67	109
F	1.19	1.43	1.47	0.03	0.27	101	87	110	74	112
G	1.20	1.44	1.48	0.04	0.28	101	87	108	73	110
H	1.18	1.44	1.48	0.04	0.30	100	85	107	66	105
I	1.19	1.44	1.49	0.05	0.30	101	86	103	70	105
J	1.19	1.44	1.47	0.03	0.28	100	87	113	67	110
K	1.18	1.44	1.47	0.03	0.29	100	86	115	68	112

10

20

30

【0044】

上記の表2の結果から明らかなように、電池Aと電池Bとの結果を比較すると、ニッケル正極に添加された亜鉛化合物量の添加量を17質量%から7質量%に低減させると、初期出力比が100から114に大きく向上するが、放電々気量の積算値が50kAh後においては充電効率比が85から76に大きく低下するとともに、出力比が64から42に大きく低下し、仕事量比も100から95に減少していることが分かる。このときV3-V2の電圧差が0.05Vから0.01Vに縮小していて、酸素が発生しやすい状態であることも分かる。このような状態で充放電を繰り返した場合、正極活物質が部分的に変質して出力低下を生じることとなる。

40

【0045】

また、亜鉛化合物量の添加量が7質量%であるニッケル正極x2に、タングステン化合物を正極活物質の質量に対して0.5質量%添加したニッケル正極y1を用いた電池Cと、タングステン化合物を正極活物質の質量に対して2.0質量%添加したニッケル正極y2を用いた電池Dとを比較すると、タングステン化合物の添加量を多くした電池Dにおいては、V2の電圧が低下し、V3-V2の電圧差は拡大していることが分かる。ところが、放電々気量の積算値が50kAh後においては、電池Aに比較して、充電効率比が85から83に低下し、電池出力比が64から52に低下し、仕事量比が100から97に低下して、電池Aよりも劣っていることが分かる。このことは、タングステン化合物の添加量を多くしても、その添加効果が認められなかったことを意味する。

50

【0046】

これに対して、電池 C および電池 D のアルカリ電解液中の NaOH の含有量を 0.2 mol/L より 0.4 mol/L あるいは 5.3 mol/L に増加させた電池 E、電池 F、電池 G においては、放電々気量の積算値が 50 kWh 後の充電効率比、電池出力比および仕事量比がともに電池 C および電池 D よりも向上していることが分かる。このことは、タングステン化合物の添加には、耐久後で V_2 の電圧を低くする（高 SOC 領域の充電メモリーを抑制する）効果があることに加え、 NaOH の含有量を増加させたことで耐久後の V_3 の電圧が上昇し、結果として、 $V_3 - V_2$ の電圧差が拡大したことで充電効率が良化したためと考えられる。

【0047】

また、このとき、電池 C および電池 D に比べて V_1 の電圧が高く、 $V_3 - V_1$ の電圧差が縮小する傾向が見られている。すなわち、充電効率の低下を抑制すれば、亜鉛化合物の低減による低 SOC 領域の放電メモリー改善を耐久後でも維持でき、電池 C および電池 D よりも高出力かつ高仕事量を得られことが分かる。以上のことから、亜鉛化合物量の添加量が 7 質量%と低下させたニッケル正極を用いる場合、タングステン (W) 化合物を正極活物質の質量に対して 0.5 質量%以上で、2.0 質量%以下とし、かつアルカリ電解液中の NaOH の含有量を 0.4 mol/L 以上で、 5.3 mol/L 以下とするのが望ましいことが分かる。

10

【0048】

また、電池 H および電池 I の結果から明らかなように、 NaOH の代わりに LiOH の含有量を $0.3 \text{ mol/L} \sim 0.8 \text{ mol/L}$ と多くしても、 NaOH の場合と同様に、その添加効果が得られることが分かる。このことから、亜鉛化合物量の添加量が 7 質量%と低下させたニッケル正極を用いる場合、タングステン (W) 化合物を正極活物質の質量に対して 0.5 質量%以上で、2.0 質量%以下とし、かつアルカリ電解液中の LiOH の含有量を 0.3 mol/L 以上で、 0.8 mol/L 以下とするのが望ましいことが分かる。

20

【0049】

さらに、電池 J および電池 K の結果から明らかなように、タングステン (W) 化合物の代わりにモリブデン化合物 (Mo) やニオブ (Nb) 化合物を添加することによっても、タングステン化合物 (W) の場合と同等の効果が得られることが分かる。このことから、亜鉛化合物量の添加量が 7 質量%と低下させたニッケル正極を用いる場合、モリブデン (Mo) 化合物あるいはニオブ (Nb) 化合物を、タングステン (W) 化合物と同様に、正極活物質の質量に対して 0.5 質量%以上で 2.0 質量%以下だけ添加するのが望ましいといえることができる。

30

【0050】

(4) 水素吸蔵合金の酸素濃度

ついで、水素吸蔵合金負極に用いた水素吸蔵合金の酸素濃度の測定を行った。この場合、活性化後の各電池 A ~ K および放電々気量の積算値が 50 kWh となった耐久後の各電池 A ~ K をそれぞれ解体した後、各電池 A ~ K から水素吸蔵合金負極を取り出した。ついで、取り出した各水素吸蔵合金負極から負極合剤を剥がして糊材等を水洗し、採取した水素吸蔵合金を真空乾燥した後に、酸素濃度測定器として HORIBA 製の EMGA-920 を用いて、各水素吸蔵合金負極から採取した水素吸蔵合金の酸素濃度の測定を行った。すると、下記の表 3 に示すような結果が得られた。

40

【0051】

【表 3】

電池種類	水素吸蔵合金(負極)の酸素濃度(質量%)		初期比 (%)
	初 期	5 0 k A h 後	
A	1. 1	3. 2	2 9 1
B	1. 2	3. 3	2 7 5
C	1. 1	3. 1	2 8 2
D	1. 1	3. 2	2 9 1
E	1. 2	3. 3	2 7 5
F	1. 2	3. 3	2 7 5
G	1. 1	3. 2	2 9 1
H	1. 2	3. 3	2 7 5
I	1. 1	3. 2	2 9 1
J	1. 2	3. 3	2 7 5
K	1. 1	3. 1	2 8 2

10

20

30

【 0 0 5 2 】

上記表 3 の結果から明らかなように、各電池 A ~ K から採取した水素吸蔵合金の酸素濃度において、格別に大きな差異が見られないことが分かる。このことから、上述した放電々気量の積算値が 5 0 k A h となった耐久後の各電池 A ~ K の出力低下は、主に、ニッケル正極の劣化に起因していると考えられる。

【 0 0 5 3 】

以上の結果から、正極活物質となる水酸化ニッケルのニッケル質量に対して水酸化亜鉛の亜鉛質量の比率が 7 質量% 以下であって、焼結式ニッケル正極はニオブ化合物、タンゲステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物が添加されており、かつ該ニオブ化合物、タンゲステン化合物、モリブデン化合物から選択されたいずれか 1 種以上の化合物の添加量は、水酸化ニッケルを主体とする正極活物質の質量に対し 0. 5 質量% 以上で 2. 0 質量% 以下であるのが望ましいといえることができる。この場合、アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを含有し、この水酸化ナトリウムの含有量が、0. 4 m o l / L 以上で 5. 3 m o l / L 以下であるか、水酸化リチウムを含有し、この水酸化リチウムの含有量が、0. 3 m o l / L 以上で 0. 8 m o l / L 以下であるのが望ましいといえることができる。

40

【 0 0 5 4 】

この場合、部分充放電を行って、放電々気量の積算値が 5 0 k A h となった耐久後でも、25 で 1. 0 I t 放電時の D O D が 8 0 % の電圧を V 1 とし、25 で 0. 5 I t 充電時において、S O C が 8 0 % の電圧を V 2 とし、S O C が 1 2 0 % の電圧を V 3 とした

50

とき、 $V3 - V2 = 0.03V$ 、 $V3 - V1 = 0.30V$ 、かつ $V3 = 1.46V$ の関係を有するのが望ましいといえることができる。

【産業上の利用可能性】

【0055】

なお、上述した実施の形態においては、亜鉛化合物量の添加量が水酸化ニッケルのニッケルの質量に対して7質量%以下であるニッケル正極に、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物のいずれか1種以上の化合物を添加した例を説明したが、これらの化合物は1種に限られず、2種であっても3種であっても良く、複合の場合においては合計で、正極活物質の質量に対して0.5質量%以上で2.0質量%以下となるように添加すればよい。

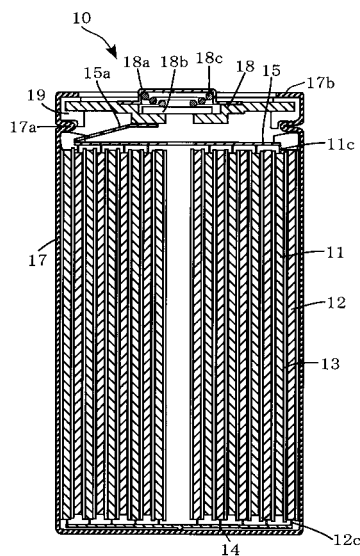
10

【符号の説明】

【0056】

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

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 曲 佳文

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

F ターム(参考) 5H028 EE04 EE05 FF02 HH01 HH03

5H030 AA01 AA03 AA04 AS08 AS11 AS12 AS14 BB01 BB21

5H050 AA02 BA11 BA14 CA03 CB17 DA02 DA09 EA01 EA12 HA01

HA10 HA16