

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-198187

(P2020-198187A)

(43) 公開日 令和2年12月10日 (2020. 12. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/30 (2006. 01)	HO 1 M 10/30	5 H 0 2 8
HO 1 M 4/24 (2006. 01)	HO 1 M 4/24	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-102830 (P2019-102830)	(71) 出願人	399107063 プライムアースE V エナジー株式会社 静岡県湖西市岡崎20番地
(22) 出願日	令和1年5月31日 (2019. 5. 31)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
		(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
		(72) 発明者	室田 洋輔 静岡県湖西市岡崎20番地 プライムアースE V エナジー株式会社内
		(72) 発明者	木庭 大輔 静岡県湖西市岡崎20番地 プライムアースE V エナジー株式会社内
		Fターム(参考)	5H028 AA06 BB10 BB11 BB15 CC04 EE01 HH00 HH01 HH08 HH10 最終頁に続く

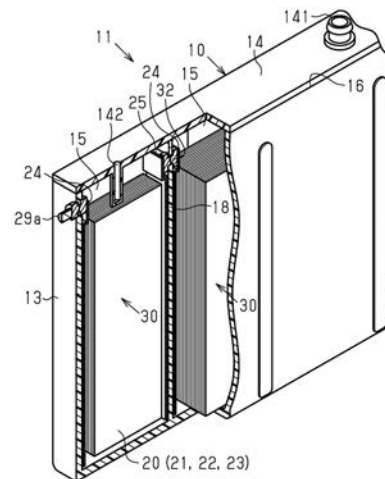
(54) 【発明の名称】 二次電池の製造方法及びニッケル水素二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池性能をより長期間維持可能な二次電池の製造方法及びニッケル水素二次電池を提供する。

【解決手段】二次電池の製造方法は、一体電槽10に極板群20とアルカリ電解液とが収容された後、負極の水素吸蔵合金を活性化させる負極の活性化工程を含む。負極の活性化工程では、電池モジュール11の充電率(SOC)を、当該電池モジュール11の用途における適正な使用域を超える充電率と、充電率100%を超える過充電により発生するガスの圧力が一体電槽10の排気弁141を開弁させない充電率とで区画される高充電率範囲に無充放電で維持する。電池モジュール11を高充電率範囲に維持した状態で電池モジュール11を所定の期間放置するエージングを行う。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池ケースに極板群とアルカリ電解液とが収容された後、負極の水素吸蔵合金を活性化させる負極の活性化工程を含み、

前記負極の活性化工程では、二次電池の充電率（SOC）を、当該二次電池の用途における適正な使用域を超える充電率と、充電率100%を超える過充電により発生するガスの圧力が前記電池ケースの排気弁を開弁させない充電率とで区画される高充電率範囲に無充放電で維持し、前記高充電率範囲に維持した状態で前記二次電池を所定の期間放置するエージングを行う

二次電池の製造方法。

10

【請求項 2】

前記高充電率範囲が充電率80%以上、かつ、充電率140%以下である

請求項1に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3】

前記高充電率範囲が過充電の範囲である

請求項1又は2に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記エージングの温度が50℃以上である

請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5】

前記エージングの期間が5日以上である

請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

20

【請求項 6】

前記負極の活性化工程に続いて、前記二次電池の不良品判定工程を含み、

前記不良品判定工程では、カレントインタラプタ法に基づいて前記二次電池の不良品を判定する

請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 7】

前記負極の活性化工程に続いて、前記二次電池の不良品判定工程を含み、

前記不良品判定工程では、OCV検査に基づいて前記二次電池の不良品を判定する

請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

30

【請求項 8】

負極板に設けられた水素吸蔵合金は、前記負極板の厚さ方向に対する中心部に配置された前記水素吸蔵合金の平均粒径が、前記負極板の表面に配置された前記水素吸蔵合金の平均粒径に対して1.35倍以下である

ニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池の製造方法及びニッケル水素二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、ポータブル機器や携帯機器などの電源として、また電気自動車やハイブリッド自動車用の電源として、エネルギー密度が高く信頼性に優れた二次電池であるニッケル水素二次電池が広く用いられている。ニッケル水素二次電池は、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、アルカリ電解液とから構成されている。

【0003】

こうしたニッケル水素二次電池は、電池組立直後の水素吸蔵合金の活性が低く、初期出

50

力が低下する傾向にある。そこで、水素吸蔵合金を活性化させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

特許文献1に記載の技術は、ニッケル水素二次電池の正極中の水酸化ニッケルの活性化を含む正極活物質の活性化を行い、正極活性された二次電池に対する1乃至複数回の充放電サイクルの実行によって負極の活物質である水素吸蔵合金の活性化を行う。そしてこの水素吸蔵合金の活性化に際し、1乃至複数回の充放電サイクル中、少なくとも1サイクルは、当該二次電池の充電状態が過充電状態になるまで充電を行う。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2010-153261号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の技術では、1乃至複数回の充放電サイクルで流れる電流によって負極の活物質である水素吸蔵合金が活性化されるようになるものの、電流の流れやすい部分の活性化は進みやすく、逆に、電流の流れづらい部分の活性化は進みづらい。例えば、水素吸蔵合金の活性化は、正極に近い負極表面の部分で進みやすかったり、電気的抵抗の低い経路で進みやすかったりすることから、負極全体としての均一化が容易ではない。もし、水素吸蔵合金の活性化にムラが生じると、活性化されていない部分は充放電での利用率が低い一方で、活性化された部分は充放電で過度に利用されて劣化が早く進行し、電池寿命に影響を与えるおそれがある。

20

【0007】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、電池性能をより長期間維持可能な二次電池の製造方法及びニッケル水素二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決する二次電池の製造方法は、電池ケースに極板群とアルカリ電解液とが収容された後、負極の水素吸蔵合金を活性化させる負極の活性化工程を含み、前記負極の活性化工程では、二次電池の充電率(SOC)を、当該二次電池の用途における適正な使用域を超える充電率と、充電率100%を超える過充電により発生するガスの圧力が前記電池ケースの排気弁を開弁させない充電率とで区画される高充電率範囲に無充放電で維持し、前記高充電率範囲に維持した状態で前記二次電池を所定の期間放置するエージングを行う。

30

【0009】

充放電を繰り返すことによる負極の活性化では、電気抵抗の低い部分など、電気の通りやすい部分と、そうではない部分とで、負極の活物質である水素吸蔵合金の微粉化の程度に多少の差が生じることを避け難い。

【0010】

40

この点、この方法によるように、充電率、いわゆるSOC(State Of Charge)の高い範囲である高充電率範囲でのエージングによって二次電池の負極の水素吸蔵合金が活性化される。高充電率範囲でのエージングは、電流を流さない活性化であるため、活性化に電流の流れの影響が生じず、負極の表面と内部との間や、内部抵抗の高い部分と低い部分との間で電流の流れやすさにむらのある負極であっても、水素吸蔵合金の活性化が平準化される。こうして、活性化が平準化された水素吸蔵合金は、充放電電流が、特定箇所に集中せず、分散されるようになることから、局所的な劣化が抑制される。これにより、二次電池の電池性能をより長期間維持可能にできる。

【0011】

また、高充電率範囲でのエージングは、二次電池の電池容量及び内部抵抗の少なくとも

50

一方を、充放電を繰り返すことによる負極の活性化による場合と同様か、それ以上の電池容量又は内部抵抗とすることができる。

【0012】

好ましい方法として、前記高充電率範囲が充電率80%以上、かつ、充電率140%以下である。

このような方法によれば、充電率80%を使用域の上限とする用途、例えば、車両用の二次電池に対して負極の活性化を行うことができる。

【0013】

好ましい方法として、前記高充電率範囲が過充電の範囲である。

このような方法によれば、過充電の範囲で充放電がなされるので負極の活性化がより進行しやすい。

【0014】

好ましい方法として、前記エージングの温度が50℃以上である。

このような方法によれば、エージングの温度が高いことで化学反応が進みやすいことから水素吸蔵合金の活性化がより進行しやすい。

【0015】

好ましい方法として、前記エージングの期間が5日以上である。

このような方法によれば、十分な期間により負極が適切に活性化される。

好ましい方法として、前記負極の活性化工程に続いて、前記二次電池の不良品判定工程を含み、前記不良品判定工程では、カレントインタラプタ法に基づいて前記二次電池の不良品を判定する。

【0016】

好ましい方法として、前記負極の活性化工程に続いて、前記二次電池の不良品判定工程を含み、前記不良品判定工程では、OCV検査に基づいて前記二次電池の不良品を判定する。

【0017】

このような方法によれば、二次電池の不良品を判定することができる。特に、カレントインタラプタ法で高充電率範囲から放電させるための充電を不要とすることができるので、不良品判定を含む製造工程において製造に要する時間の増加を抑制することができる。

【0018】

上記課題を解決するニッケル水素二次電池は、負極板に設けられた水素吸蔵合金は、前記負極板の厚さ方向に対する中心部に配置された前記水素吸蔵合金の平均粒径が、前記負極板の表面に配置された前記水素吸蔵合金の平均粒径に対して1.35倍以下である。

【0019】

このような構成によれば、水素吸蔵合金の平均粒径のばらつきが小さいため、粒径ばらつきの影響する充放電に寄与する度合いの偏りが、負極板の各水素吸蔵合金において小さくなる。よって、一部の水素吸蔵合金に集中する充放電電流が二次電池を劣化させるおそれが抑制される。これにより、二次電池の電池性能をより長期間維持することができるようになる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、二次電池の電池性能をより長期間維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】二次電池の製造方法で製造されるニッケル水素二次電池の一実施形態について部分断面構造を含む斜視図。

【図2】同実施形態における二次電池の製造方法の手順を示すフローチャート。

【図3】同実施形態における負極活性化工程の手順を示すフローチャート。

【図4】同実施形態における充電率の範囲を示す説明図。

【図5】同実施形態における充電率とDC-IR及び充電率との関係を示すグラフ。

10

20

30

40

50

【図 6】同実施形態におけるエージング期間と DC - IR との関係を示すグラフ。

【図 7】同実施形態における粒径比とガス吸収性との関係を示すグラフ。

【図 8】同実施形態における電池温度とガス吸収速度との関係を示すグラフ。

【図 9】同実施形態における電池温度と内圧上昇速度との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図 1 ~ 図 9 を参照して、二次電池の製造方法及びニッケル水素二次電池の一実施形態について説明する。

図 1 に示すように、ニッケル水素二次電池は、密閉型電池であり、電気自動車やハイブリッド自動車等の車両の電源として用いられる電池である。車両に搭載されるニッケル水素二次電池としては、所要の電力容量を得るべく、複数の単電池 30 を電氣的に直列接続して構成された電池モジュール 11 からなる角形密閉式の二次電池が知られている。

10

【0023】

電池モジュール 11 は、複数の単電池 30 を収容可能な角形ケース 13 と同角形ケース 13 の開口部 16 を封止する蓋体 14 とによって構成される直方体状の電池ケースとしての一体電槽 10 を有している。また、角形ケース 13 の表面には電池使用時の放熱性を高めるべく複数の凹凸（図示略）が形成されている。

【0024】

一体電槽 10 を構成する角形ケース 13 及び蓋体 14 は、アルカリ性の電解液に対して耐性を有する樹脂材料であるポリプロピレン（PP）及びポリフェニレンエーテル（PPE）を含んで構成されている。そして一体電槽 10 の内部には、複数の単電池 30 を区画する隔壁 18 が形成されており、この隔壁 18 によって区画された部分が、単電池 30 毎の電槽 15 となる。一体電槽 10 は、例えば、6 つの電槽 15 のそれぞれが単電池 30 を構成している。

20

【0025】

こうして区画された電槽 15 内には、極板群 20 と、その両側に接合された正極の集電板 24 及び負極の集電板 25 とが水酸化カリウム（KOH）を主成分とする水系電解質であるアルカリ電解液とともに収容されている。

【0026】

極板群 20 は、矩形状の正極板 21 及び負極板 22 がセパレータ 23 を介して積層して構成されている。このとき、正極板 21、負極板 22 及びセパレータ 23 が積層された方向が積層方向である。極板群 20 の正極板 21 及び負極板 22 は、極板の面方向であって互いに反対側の側部に突出されることで構成される正極板 21 のリード部の側端縁に集電板 24 がスポット溶接等により接合され、負極板 22 のリード部の側端縁に集電板 25 がスポット溶接等により接合されている。

30

【0027】

また、隔壁 18 の上部には各電槽 15 の接続に用いられる貫通孔 32 が形成されている。貫通孔 32 は、集電板 24 の上部に突設されている接続突部、及び集電板 25 の上部に突設されている接続突部の 2 つの接続突部同士が該貫通孔 32 を介してスポット溶接等により溶接接続されることで、各々隣接する電槽 15 の極板群 20 を電氣的に直列接続させる。貫通孔 32 のうち、両端の電槽 15 の各々外側に位置する貫通孔 32 は、一体電槽 10 の端側壁上方で正極の接続端子 29a 又は負極の接続端子（図示略）が装着される。正極の接続端子 29a は、集電板 24 の接続突部と溶接接続される。負極の接続端子は、集電板 25 の接続突部と溶接接続される。こうして直列接続された極板群 20、すなわち複数の単電池 30 の総出力が正極の接続端子 29a 及び負極の接続端子から取り出される。

40

【0028】

一方、蓋体 14 には、一体電槽 10 の内部圧力を開弁圧以下にする排気弁 141 と、極板群 20 の温度を検出するためのセンサを装着するセンサ装着穴 142 とが設けられている。排気弁 141 は、隔壁 18 の上部の図示しない連通孔で連通される一体電槽 10 の内部圧力の値が許容される閾値を超えた開弁圧以上になった場合には、開弁されることで一

50

体電槽 10 内部に発生したガスを排出する。

【0029】

(極板群の構成)

正極板 21 は、金属多孔体である発泡ニッケル基板と、発泡ニッケル基板に充填された水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等のニッケル酸化物を主成分とする正極活物質、添加剤(導電剤等)を有する。導電剤は、金属化合物であり、ここではオキシ水酸化コバルト(CoOOH)等のコバルト化合物であってニッケル酸化物の表面を被覆している。導電性の高いオキシ水酸化コバルトは、正極内において導電性ネットワークを形成し、正極の利用率(「放電容量/理論容量」の百分率)を高める。

【0030】

負極板 22 は、パンチングメタルなどからなる電極芯材と、電極芯材に塗布された水素吸蔵合金(MH)とを有する。水素吸蔵合金は、電極芯材に塗布されている負極板 22 において、電極芯材に近く、負極板 22 の厚さ方向における中心部から、負極板 22 の板面となる表面までの間に配置されている。中心部の水素吸蔵合金は、厚さ方向に対して、電極芯材の表面に当接する部分や、電極芯材の穴や隙間の部分に配置されている。

【0031】

セパレータ 23 は、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の不織布、もしくは必要に応じてこれにスルホン化などの親水処理を施したものである。

こうした正極板 21 及び負極板 22 及びセパレータ 23 が使用されて電池モジュール 11 が製造される。

【0032】

(電池モジュール 11 の製造方法)

図 2 及び図 3 を参照して、電池モジュール 11 の製造方法について説明する。

電池モジュール 11 の製造方法では、電池モジュール 11 の組立工程(図 2 のステップ S10)と、正極活性化工程(図 2 のステップ S11)と、負極活性化工程(図 2 のステップ S12)と、不良品判定工程(図 2 のステップ S13)とを備える。

【0033】

まず、図 2 に示すように、電池モジュール 11 の組立工程(図 2 のステップ S10)では、極板群 20 と電解液とが収容された角形ケース 13 の開口部 16 が蓋体 14 で封止されることで電池モジュール 11 が組み立てられる。

【0034】

詳述すると、正極板 21 及び負極板 22 及びセパレータ 23 は、正極板 21 のリード部と負極板 22 のリード部とを互いに反対側に突出する態様でセパレータ 23 を介して交互に積層することで直方体状の極板群 20 を構成する。

【0035】

2 つの集電板 24, 25 の溶接された極板群 20 は、角形ケース 13 内の各電槽 15 に収容されて、隣接する極板群 20 の正極の集電板 24 と負極の集電板 25 とがそれらの上部に突設された接続突部同士で接続されることで、互いに隣接する極板群 20 が電氣的に直列接続される。

【0036】

各電槽 15 内には、アルカリ電解液が所定量注入された状態で、蓋体 14 で角形ケース 13 の開口部 16 が封止されることで、複数の単電池 30 からなる例えば定格容量「6.5 Ah」の電池モジュール 11 が構成される(組み立てられる)。電池モジュール 11 は、充電率が SOC [%] で示される。SOC は、電池モジュール 11 の満充電に対する割合として算出される。SOC は、電池モジュール 11 に実際に充電されている電気量の定格容量に対する割合である。SOC は、充放電履歴に基づいて算出可能である他、端子間電圧(OCV 等)やインピーダンス、起電圧の推定等の周知の方法でも算出することができる。

【0037】

正極活性化工程(図 2 のステップ S11)では、正極中の水酸化ニッケルの活性化を含

10

20

30

40

50

む正極活物質を活性化する充放電を行う。これにより、発泡ニッケル基板の表面に、電気化学的に活性なコバルトによる導電性ネットワークを形成する。例えば、「 $0.05C \sim 0.2C$ ($1C = \text{電池の定格容量} / 1\text{時間}$)」の範囲内の電流でSOCが「 $10\% \sim 30\%$ 」になるまで電池モジュール11を充電する。

【0038】

負極活性化工程（図2のステップS12）では、正極が活性化された電池モジュール11に負極活物質を活性化させる充放電を行うことで、負極中の水素吸蔵合金の反応面積を拡大させる。水素吸蔵合金表面は、負極の充放電によって、いわゆる割れ（クラック）が生じるようになり、次第に微粉化されるようになる。これにより、水素吸蔵合金の表面積は、電極材料としての反応面積を拡大させる。

10

【0039】

詳述すると、図3に示すように、負極活性化工程（図2のステップS12）は、SOC調整（図3のステップS20）と、温度調整（図3のステップS21）と、エージング（図3のステップS22）とを備える。

【0040】

SOC調整（図3のステップS20）は、電池モジュール11のSOCを、エージングするSOC（エージングSOC）に調整する。このとき、エージングSOCは、高充電率範囲に調整される。

【0041】

図4に示すように、電池モジュール11においてSOCの範囲は、常用範囲R1と、開弁範囲R3と、常用範囲R1と開弁範囲R3との間に区画される高充電率範囲R2とに分けられる。

20

【0042】

常用範囲R1は、電池モジュール11の使用用途における使用範囲である。常用範囲R1のSOCは、下限値R11と上限値R12とで規定される範囲に含まれる値である。ここで、電池モジュール11は、使用用途が車両に搭載される電力源であり、常用範囲R1の下限値R11となるSOCが「 30% 」の値に、上限値R12となるSOCが「 80% 」未満の値に設定される。

【0043】

開弁範囲R3は、電池モジュール11の電池ケース内のガス圧が、排気弁141を開弁させるガス圧となる範囲である。開弁範囲R3のSOCは、下限値R31よりも大きい範囲に含まれる値である。ここで、車両に搭載される電池モジュール11は、開弁範囲R3の下限値R31となるSOCが「 140% 」よりも高い値である。

30

【0044】

高充電率範囲R2は、常用範囲R1の上限値R12以上、かつ、開弁範囲R3の下限値R31以下となる範囲である。高充電率範囲R2のSOCは、上限値R12と下限値R31とで規定される範囲に含まれる値である。ここで、電池モジュール11の高充電率範囲R2の下限値R21となるSOCは、常用範囲R1の上限値R12（ 80% ）の値に設定される（ $R21 = R12$ ）。また、電池モジュール11の高充電率範囲R2の上限値R22となるSOCは、開弁範囲R3の下限値R31（ 140% ）の値に設定される（ $R22 = R31$ ）。

40

【0045】

図5に示すように、エージングするときのSOC（エージングSOC）が高いことに応じて、電池モジュール11の直流に対する内部抵抗（DC-IR、単位[m]）が低下する。従来の複数回の充放電サイクルの実行によって負極の水素吸蔵合金を活性化（以下、充放電で活性化と記載する）ことで得られるDC-IRの一例が抵抗値TH1である。これに対し、エージングによる活性化で得られるDC-IRの値がグラフL51で示される。グラフL51に示すように、エージングによる活性化で得られるDC-IRの値は、SOCが略「 80% 」のとき、充放電で活性化したときの抵抗値TH1と同等であり、SOCが略「 80% 」以上になると、充放電で活性化したときよりも低くなり、良好で

50

ある。

【 0 0 4 6 】

また、エージングSOCが高いことに応じて、電池モジュール11の電池容量[Ah]が上昇する。充放電で活性化したときに得られる電池容量[Ah]の一例が容量値TH2である。これに対し、エージングによる活性化で得られる電池容量の値がグラフL52で示される。グラフL52に示すように、エージングによる活性化で得られる電池容量の値は、SOCが略「100%」のとき、充放電で活性化したときの容量値TH2と同等であり、SOCが略「100%」以上になると、充放電で活性化したときよりも高くなり、良好である。

【 0 0 4 7 】

すなわち、エージングSOCは、「80%」以上とすることが可能であり、「90%」以上であると好ましく、「100%」以上であるとより好ましく、「110%」以上であるとより一層好ましい。

【 0 0 4 8 】

図4を参照して、SOCが常用範囲R1の上限値R12(80%)以上になる範囲は、通常、利用されない範囲である。このため、「80%」以上で使用される水素吸蔵合金は未使用のままである一方で、「80%」未満で使用される水素吸蔵合金は多用されて劣化が進行しやすい。

【 0 0 4 9 】

また、SOC80%未満の場合、高充電率範囲R2まで通電していないため、正極活性化工程(ステップS11)及び負極活性化工程(ステップS12)で使用されていない正極活物質が存在することになる。換言すると、正負極の各活性化工程における正極活物質の使用・未使用に依存するかたちで電池内部の電流経路が決定されることとなるため、出荷した電池の充電効率が高充電率範囲R2で低下する傾向にあり好ましくない。

【 0 0 5 0 】

また、SOCが開弁範囲R3の下限値R31よりも大きい範囲は、電池モジュール11の内部圧力値が許容される閾値を超えるため、排気弁141が開弁して電池モジュール11内部に発生したガスが排出される。つまり、過充電により負極板22から発生する大量の水素ガス等が電池モジュール11(一体電装10)の内圧上昇を引き起こすため、水素ガス等が電池モジュール11(一体電装10)から排気される。しかしながら、水素ガス等の排気は、電池モジュール11内の水素バランス等を変化させ、電解液の減少を招くため、電解液枯れや内部抵抗の上昇を早期化させるリスクがある。

【 0 0 5 1 】

そこで、高充電率範囲R2における充放電を行う。これにより、初期段階では常用範囲R1の上限値R12以上で使用される負極の水素吸蔵合金を、予め活性化することで、以後、SOCが常用範囲R1にあっても充放電に寄与するようにする。つまり、常用範囲R1でより多くの水素吸蔵合金が使用されるようになって、電池モジュール11の劣化が抑えられるようになる。

【 0 0 5 2 】

また、高充電率範囲R2の上限値R22を開弁範囲R3の下限値R31以下とすることで、水素ガスの排気が抑えられ、水素ガスの排気による電解液の減少が防止されて、液枯れや内部抵抗の上昇の早期化のリスクが抑えられる。

【 0 0 5 3 】

図3を参照して、温度調整(図3のステップS21)では、電池モジュール11を負極の水素吸蔵合金を活性化に適した温度に調整する。例えば、活性化に適した温度に調整された恒温槽等の環境温度内に電池モジュール11を保管することで、電池モジュール11の温度を活性化に適した温度にする。ここで、活性化に適した温度は50以上である。

【 0 0 5 4 】

図3を参照して、エージング(図3のステップS22)では、高充電率となるSOCに充電された電池モジュール11を所定のエージング期間、所定の環境温度下に放置する。

10

20

30

40

50

つまり、水素吸蔵合金が水素を吸蔵した状態で放置されるため、水素吸蔵合金の割れの進行に応じて表面の微粉化が進んで、電極材料としての反応面積が拡大、つまり活性化が進行する。なお、水素吸蔵合金の割れは、水素脆性が一因であると考えられる。

【0055】

なお、所定のエージング期間は、5日以上であり、好ましくは8日以上であり、より好ましくは10日以上である。また、所定の環境温度は、温度調整（ステップS21）で設定された温度であって、その温度が所定のエージング期間維持される。

【0056】

詳述すると、図6に示すように、エージングの期間が長いことに応じて、電池モジュール11のDC-IRが低下する。グラフL60~L62は、電池モジュール11を所定のエージング期間でエージングしたときのDC-IRの一例である。グラフL60は、SOCを「20%~80%」の間で変化させる充放電を複数回行って水素吸蔵合金を活性化したときのDC-IRの変化を示している。これに対し、グラフL61は、SOCが「120%」のときのDC-IRの変化を示し、グラフL62は、SOCが「90%」のときのDC-IRの変化を示している。

10

【0057】

グラフL60に示すように、活性化済み電池モジュール11のDC-IRは、エージング開始時には適切な値まで低下しており、エージングが不要であるとともに、エージング期間における低下はわずかである。一方、グラフL61及びL62に示すように、活性化前の電池モジュール11のDC-IRは、エージング開始時に高値であるが、所定のエージング期間のエージングによって、適切な値まで低下する。例えば、SOCが「90%」であると、エージング期間の経過によって低減し、エージング期間が10日で適切な値まで低下する。SOCが「120%」であると、エージング期間の経過によってより大きく低減し、エージング期間が5日で適切な値まで低下する。

20

【0058】

こうした、高充電率範囲R2でのエージングは、負極板22に電流を流さないで行われる活性化であるため、活性化の進行に電流の流れが影響しない。よって、負極板22の表面と内部との間や、内部抵抗の高い部分と低い部分との間で電流の流れやすさにむらのある負極板22であっても、水素吸蔵合金の活性化を平準化することができる。こうして、活性化が平準化された水素吸蔵合金は、充放電電流が、特定箇所に集中せず、分散されるようになることから、局所的な劣化が抑制されるようになる。

30

【0059】

この工程によって、負極板22の水素吸蔵合金は、負極板22の厚さ方向（積層方向）に対して、電極芯材側である中心部に配置された水素吸蔵合金の平均粒径が、表面に配置された水素吸蔵合金の平均粒径に対して1.35倍以下の大きさになる。換言すると、中心部に配置された水素吸蔵合金の平均粒径/表面に配置された水素吸蔵合金の平均粒径で求められる粒径比が1.35倍以下である。

【0060】

例えば、図7に示すように、粒径比は1.35倍以下であると、ガス吸収性が高くなる。なお、水素吸蔵合金の粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）で測定したものである。粒径の測定装置として、SEMを用いた。また、この測定のためのパラメータや条件は、加速電圧が15kV、測定倍率が500倍である。

40

【0061】

水素吸蔵合金の平均粒径のばらつきが小さければ、つまり、水素吸蔵合金の粒径が同様であれば、粒径ばらつきによる充放電の偏りが小さくなる。よって、一部の水素吸蔵合金に充放電電流が集中して二次電池を劣化させるおそれが抑制される。これにより、二次電池の電池性能をより長期間維持することができるようになる。

【0062】

これに対して、充放電を繰り返すことによる負極の活性化では、電気抵抗の低い部分など、電気の通りやすい部分と、そうではない部分とで、負極の活物質である水素吸蔵合金

50

の微粉化の程度に多少の差が生じることを避け難かった。例えば、水素吸蔵合金の粒径比を1.35倍より小さくすることが難しかった。この点、発明者らは、エージングで活性化することで水素吸蔵合金の粒径比を1.35倍以下にすることができることを見出した。

【0063】

不良品判定工程（図2のステップS13）は、電池モジュール11の初期不良についての判定を行う。二次電池の不良品判定は、例えば、OCV検査、又は、カレントインタラプタ法に基づいて行われる。

【0064】

特に、カレントインタラプタ法では、放電休止後（ $t = 0$ 以降）に上昇する電圧の単位時間当たりの変化量から算出される緩和速度[V/s]に基づいて良品と不良品とを判定する。カレントインタラプタ法では、電池モジュール11を高充電率範囲R2から放電する必要がある。そこで、エージング（図3のステップS22）で高充電率範囲R2にある電池モジュール11を、引き続き不良品判定工程（図2のステップS13）で放電することカレントインタラプタ法のための放電を行うことができる。このように、エージング（図3のステップS22）に続く不良品判定工程（図2のステップS13）でカレントインタラプタ法を行う場合、高充電率範囲R2への充電処理が別途生じず、検査に要する時間の増加が抑えられる。

10

【0065】

これにより、電池モジュール11の製造が終了する。

20

そして、こうして製造された複数の電池モジュール11から図示しない組電池が組み立てられる。組電池は、使用先である車両等に設置される電池パックを構成する。組電池は、不良品ではない活性化済みの複数の電池モジュール11を電氣的に直列又は並列に接続させるとともに、機械的に固定連結させることで構成される。

【0066】

（電池モジュール11の構成及び作用）

図7～図9を参照して、この製造方法による作用を説明するとともに、こうして製造された電池モジュール11の構成及び作用について説明する。なお、図8のグラフL80及び図9のグラフL90は、従来通りに充放電で活性化された負極板22についてのグラフであり、図8のグラフL81及び図9のグラフL91は、エージングで活性化した負極板22についてのグラフである。

30

【0067】

まず、図7を参照して、エージングで活性化された電池モジュール11は、粒径比が1.35倍以下であることから、ガス吸収性が高く維持される。粒径比が1.35倍以下であれば、ガス吸収性が高いため、電池モジュール11内のガス圧の高まりが抑えられ、内圧上昇が抑制されるので好ましい。逆に、粒径比が1.35倍より大きいと、ガス吸収性が低いため、電池モジュール11内のガス圧が高まりやすく、開弁されることによって電解液が減少するおそれがある。

【0068】

また、図8のグラフL80は、水素吸蔵合金を充放電で活性化したときのガス吸収速度であり、グラフL81は、水素吸蔵合金をエージングで活性化したときのガス吸収速度である。図8によれば、充放電で活性化した電池モジュール11に比べて、エージングで活性化した電池モジュール11は、高いガス吸収速度が得られる。よって、内圧の上昇が抑制される。また、ガスの発生しやすい高温においてより高いガス吸収速度が得られるため、温度上昇した電池モジュール11について、充放電で活性化した電池モジュール11に比べて、より一層内圧の上昇が抑制される。

40

【0069】

換言すると、図9のグラフL90及びL91に示すように、充放電で活性化した電池モジュール11に比べて、エージングで活性化した電池モジュール11は、内圧上昇速度（ガス発生速度）が遅い。よって、内圧の上昇が遅れる。また、ガスの発生しやすい高温に

50

において内圧上昇速度が相対的に低く維持されるため、温度上昇した電池モジュール 1 1 であっても、充放電で活性化した電池モジュール 1 1 に比べて、内圧の上昇が遅れる。

【 0 0 7 0 】

内圧の上昇が遅れれば、開弁による水素ガスの排気も遅れるため、ガスの排気に伴う電解液の減少が抑制されるようになる。

本実施形態によれば、以下に記載する効果が得られる。

【 0 0 7 1 】

(1) 充電率、いわゆる SOC の高い範囲である高充電率範囲 R 2 でのエージングによって電池モジュール 1 1 の負極の水素吸蔵合金が活性化される。高充電率範囲 R 2 でのエージングは、電流を流さない活性化であるため、活性化に電流の流れの影響が生じず、負極の表面と内部との間や、内部抵抗の高い部分と低い部分との間で電流の流れやすさにむらのある負極であっても、水素吸蔵合金の活性化が平準化される。こうして、活性化が平準化された水素吸蔵合金は、充放電電流が、特定箇所に集中せず、分散されるようになることから、局所的な劣化が抑制される。これにより、電池モジュール 1 1 の電池性能をより長期間維持可能にできる。

【 0 0 7 2 】

また、高充電率範囲 R 2 でのエージングは、電池モジュール 1 1 の電池容量及び内部抵抗の少なくとも一方を、充放電を繰り返すことによる負極の活性化による場合と同様か、それ以上の電池容量又は内部抵抗とすることができる。

【 0 0 7 3 】

(2) 充電率 8 0 % を使用域の上限とする用途、例えば、車両用の電池モジュール 1 1 に対して負極の活性化を行うことができる。

(3) SOC が過充電である範囲で充放電がなされることで、負極の活性化を進行させやすくすることができる。

【 0 0 7 4 】

(4) エージングの温度が 5 0 以上と高いことで化学反応が進みやすいことから水素吸蔵合金の活性化がより進行しやすい。

(5) エージングの期間が 5 日以上と十分な期間により負極が適切に活性化される。

【 0 0 7 5 】

(6) OCV 検査、又は、カレントインタラプタ法に基づいて電池モジュール 1 1 の不良品を判定することができる。特に、カレントインタラプタ法で高充電率範囲 R 2 から放電させるための充電を不要とすることができるので、不良品判定を含む製造工程において製造に要する時間の増加を抑制することができる。

【 0 0 7 6 】

(7) 水素吸蔵合金の平均粒径のばらつきが小さいため、粒径ばらつきの影響する充電に寄与する度合いの偏りが、負極板 2 2 の各水素吸蔵合金において小さくなる。よって、一部の水素吸蔵合金に集中する充放電電流が電池モジュール 1 1 を劣化させるおそれが抑制される。これにより、電池モジュール 1 1 の電池性能をより長期間維持することができるようになる。

【 0 0 7 7 】

上記実施形態は、以下のように変更して実施することができる。上記実施形態及び以下の変更例は、技術的に矛盾しない範囲で互いに組み合わせて実施することができる。

・上記実施形態では、エージングで活性化することにより水素吸蔵合金の平均粒径の比が(ばらつきが) 1 . 3 5 以下に抑えられる場合について例示した。しかしこれに限らず、水素吸蔵合金の平均粒径の比が(ばらつきが) 1 . 3 5 以下に抑えられるのであれば、水素吸蔵合金がどのように活性化されてもよい。

【 0 0 7 8 】

・上記実施形態では、不良品判定が OCV 検査、又は、カレントインタラプタ法で行われる場合について例示したが、これに限らず、二次電池の良品と不良品とを判定することができるのであれば、その他の判定方法で判定するようにしてもよい。このとき、二次電

10

20

30

40

50

池が高充電率範囲にある状態や、高充電率範囲から充電率が低下される過程にある状態に基づいて、不良品を判定してもよい。

【0079】

・上記実施形態では、エージングの期間が5日以上である場合について例示したが、これに限らず、エージングの期間は5日未満であってもよい。SOCが高いことや、温度が高いことに応じて、水素吸蔵合金の化学反応が早く進行することに基づいて、エージング期間を短くしてもよい。逆に、SOCが低いときや、温度が低いときに、負極活物質の化学反応の進行程度に応じてエージング期間を長くしてもよい。

【0080】

・上記実施形態では、活性化に適した温度が50であったが、活性化に適した温度が、常温より高い温度であり、かつ、50未満であってもよい。なお、活性化に適した温度は、好ましくは50以上であり、より好ましくは65以上である。

10

【0081】

・上記実施形態では、高充電率範囲の下限值R21のSOCが「80%」以上である場合について例示した。しかしこれに限らず、下限値R21のSOCが「100%」よりも高くてもよい。例えば、使用範囲の上限が100%である場合、高充電率範囲の下限値を「100%」よりも高い値、いわゆる過充電の範囲に設定してもよい。

【0082】

・上記実施形態では、高充電率範囲の下限值が充電率80%である場合について例示したが、これに限らず、二次電池の用途における適正な使用域の上限が80%以外である場合、その用途における適正な使用域の上限値よりも大きければよい。例えば、80%より大きくても、80%未満であってもよい。用途における適正な使用域の上限が90%であれば、高充電率範囲の下限値を充電率90%に変更することができる。

20

【0083】

・上記実施形態では、高充電率範囲の上限値が充電率140%である場合について例示したが、これに限らず、電池ケースの排気弁を開弁させない充電率が140%以外である場合、電池ケースの排気弁を開弁させる充電率の下限值よりも小さければよい。例えば、140%より大きくても、140%未満であってもよい。

【0084】

・上記実施形態では、積層型の極板群20である場合について例示した。しかしこれに限らず、極板群は、長尺の正極板及び長尺の負極板を長尺のセパレータを介して扁平に捲回した捲回型等の積層型ではない形状であってもよい。

30

【0085】

・上記実施形態では、複数の単電池からなる電池モジュール11である場合について例示した。しかしこれに限らず、単電池であってもよい。

・上記実施形態では、ニッケル水素二次電池である場合について例示したが、これに限らず、負極に水素吸蔵合金を有するとともに、アルカリ電解質を使用する二次電池であればよい。

【0086】

・上記実施形態では、ニッケル水素二次電池が電気自動車やハイブリッド自動車等の車両の電源として用いられる場合について例示した。しかしこれに限らず、ニッケル水素二次電池は、その他の装置の電源として適用されるものであってもよい。

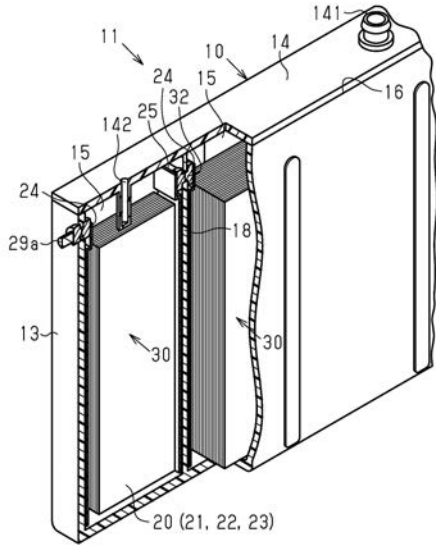
40

【符号の説明】

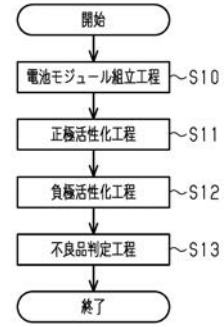
【0087】

10... 一体電槽、11... 電池モジュール、13... 角形ケース、14... 蓋体、15... 電槽、16... 開口部、18... 隔壁、20... 極板群、21... 正極板、22... 負極板、23... セパレータ、24, 25... 集電板、29a... 接続端子、30... 単電池、32... 貫通孔、141... 排気弁、142... センサ装着穴。

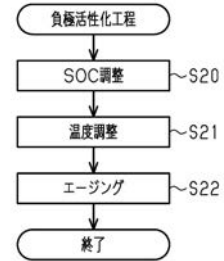
【 図 1 】



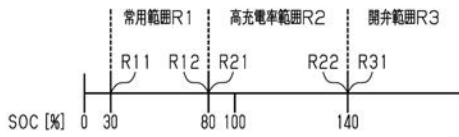
【 図 2 】



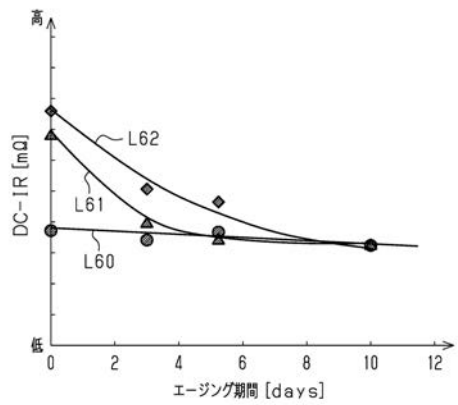
【 図 3 】



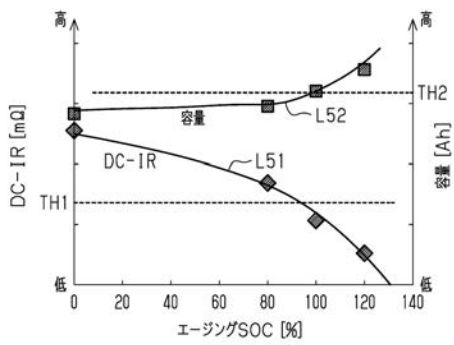
【 図 4 】



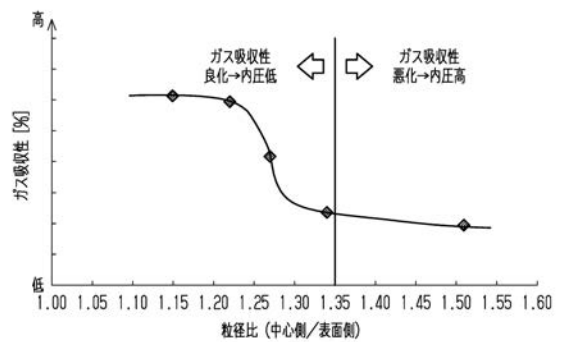
【 図 6 】



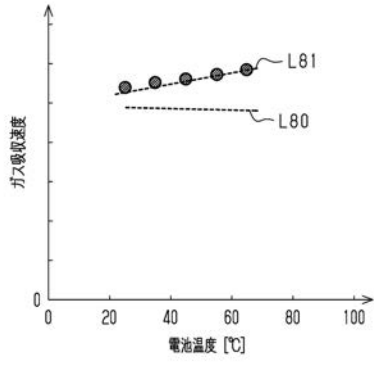
【 図 5 】



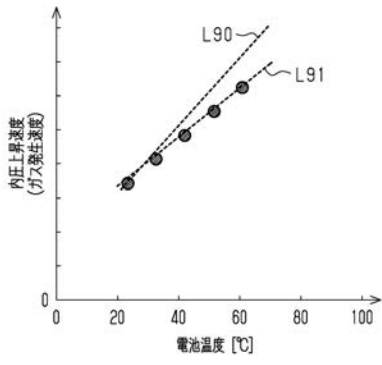
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA14 CA03 CB16 EA12 GA11 GA27 HA05 HA12 HA14
HA16 HA20