

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年5月3日 (03.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/049557 A1

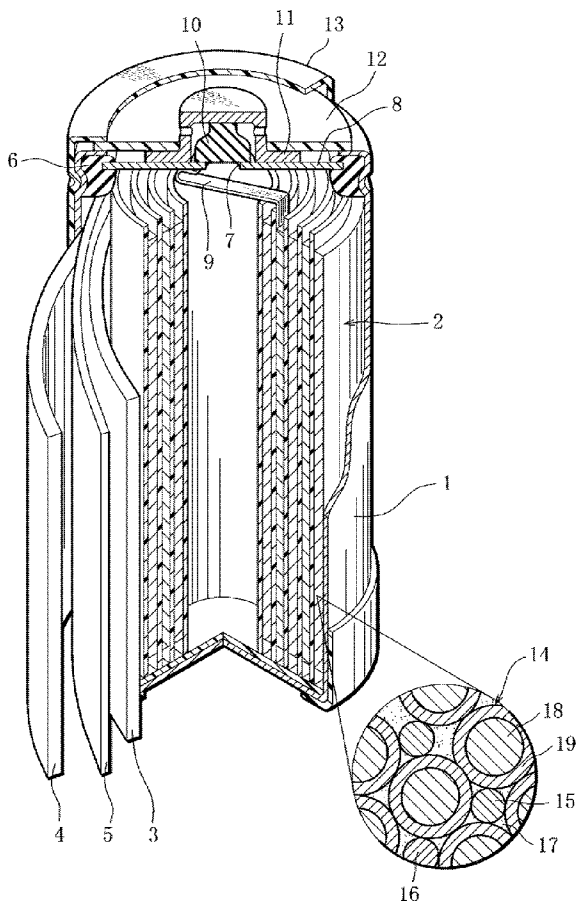
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/321059
- (22) 国際出願日: 2006年10月23日 (23.10.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-314494
2005年10月28日 (28.10.2005) JP
特願2006-264612 2006年9月28日 (28.09.2006) 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): 泉康士 (IZUMI, Koji) [JP/JP]; 〒3700074 群馬県高崎市下小島町36-4-2-304 Gunma (JP). 前田泰史 (MAEDA, Taishi) [JP/JP]; 〒3700006 群馬県高崎市問屋町2-1-2 TWINSOL OKADA 501 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 長門侃二 (NAGATO, Kanji); 〒1050004 東京都港区新橋5丁目8番1号百楽ビル5階 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル水素蓄電池



(57) Abstract: A positive electrode plate (3) of a nickel-metal hydride battery contains nickel hydroxide particles (18), a coating layer (19) covering at least a part of the surface of each nickel hydroxide particle (18) and mainly composed of a cobalt compound having an average valence of cobalt more than 2, and additives (15, 16) respectively containing Nb and Y and distributed among the nickel hydroxide particles (18). A negative electrode plate (4) contains a hydrogen storage alloy having a Co content of not more than 2.0% by mass, and a separator (5) contains a fiber having a sulfone group. An alkaline electrolyte solution contains sodium hydroxide as the main solute.

(57) 要約: ニッケル水素蓄電池の正極板(3)は、水酸化ニッケル粒子(18)と、水酸化ニッケル粒子(18)の表面の少なくとも一部を被覆し、コバルトの平均価数が2価よりも大のコバルト化合物を主体とする被覆層(19)と、水酸化ニッケル粒子(18)間に分布され、Nb及びYを含有する添加剤(15)、(16)とを含む。負極板(4)は、Coの含有率が2.0質量%以下である水素吸蔵合金を含み、セパレータ(5)はスルホン基を有する繊維を含む。アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを溶質の主体として含む。

WO 2007/049557 A1



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

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ニッケル水素蓄電池

技術分野

[0001] 本発明はニッケル水素蓄電池に関する。

背景技術

[0002] ニッケル水素蓄電池は、高容量であるため様々な用途に用いられている。しかしながら、ニッケル水素蓄電池は自己放電により残存容量が減少し易く、充電から時間をあけて使用する場合、再度充電する必要に迫られることがあった。

[0003] このような自己放電に係わる問題を改善すべく、例えば特開昭62-115657号公報が開示するニッケル水素蓄電池では、セパレータとして、スルホン処理されたポリオレフィン系樹脂製の不織布が用いられている。

[0004] しかしながら、上記公報のセパレータを適用したニッケル水素蓄電池にあっても、自己放電が十分に抑制されなかった。

発明の開示

[0005] 本発明の目的は、長期に亘り自己放電が抑制されるニッケル水素蓄電池を提供することにある。

[0006] 本発明者らは、上記した目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、本発明に想到した。

本発明によれば、容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群を備えるニッケル水素蓄電池が提供される。前記電極群は、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなり、前記正極板は、水酸化ニッケル粒子と、前記水酸化ニッケル粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、コバルトの平均価数が2価よりも大のコバルト化合物を主体とする被覆層と、前記水酸化ニッケル粒子間に分布され、Nb及びYを含有する添加剤とを含み、前記負極板は、Coの含有率が2.0質量%以下である水素吸蔵合金を含み、前記セパレータはスルホン基を有する繊維を含み、前記アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを溶質の主体として含む。

[0007] 本発明のニッケル水素蓄電池によれば、従来に較べてサイクル寿命特性を低下さ

せることなく、上記各構成要素の相乗効果により自己放電が長期に亘り抑制される。このためこの電池には、一度充電しておけば、充電から時間があいたとしても、使用前に再度充電する必要がない。この結果として、この電池は、使用者にとっては便利である一方、自己放電による無駄な電力消費が少ないことから環境に優しい。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一実施形態のニッケル水素蓄電池を示す部分切欠斜視図であり、図中円内は、正極の一部を拡大して概略的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 図1は、本発明の一実施形態のニッケル水素蓄電池を示す。

この電池は、有底円筒形状の外装缶1を備え、外装缶1の中に電極群2がアルカリ電解液(図示せず)とともに收容されている。電極群2は、正極板3、負極板4及びセパレータ5を、極板3,4間にセパレータ5が位置するよう渦巻状に巻回してなる。電極群2の最外周には、その渦巻き方向でみて負極板4の外端側の部位が配置され、負極板4が外装缶1の内周壁と電氣的に接続されている。

[0010] 外装缶1の開口端内には、リング状の絶縁性ガスケット6を介して、中央にガス抜き孔7を有する円形の蓋板8が配置されている。これら絶縁性ガスケット6及び蓋板8は、かしめ加工された外装缶1の開口端縁により固定されている。電極群2の正極板3と蓋板8の内面との間には、これらの間を電氣的に接続する正極リード9が配置されている。一方、蓋板8の外面には、ガス抜き孔7を閉塞するようにゴム製の弁体10が配置され、更に、弁体10を囲むようにフランジ付きの円筒形状の正極端子11が取り付けられている。

[0011] また、外装缶1の開口端縁上には環状の絶縁板12が配置され、正極端子11は絶縁板12を貫通して突出している。符号13は、外装チューブに付されており、外装チューブ13は絶縁板12の外周縁、外装缶1の外周面及び底壁外周縁を被覆している。

[0012] 以下、正極板3、負極板4、セパレータ5及びアルカリ電解液について詳述する。

正極板3は、導電性の正極基板と、正極基板に保持された正極合剤とからなる。

[0013] 正極基板は3次元網目状の構造を有した多孔質な基板であり、正極基板として、例

例えば、Ni多孔体を用いることができる。Ni多孔体は、3次元網目状の型材としてのスポンジにニッケルめっきを施した後、このニッケルめっきされたスポンジを焙焼して得られる。

[0014] 正極合剤は、正極活物質としての水酸化ニッケルを主体(主成分)として含む複合粒子14と、Nbを主体として含むNb系粒子15と、Yを主体として含むY系粒子16と、結着剤17とからなる。

[0015] より詳しくは、複合粒子14の中心部(核)は、略球状の水酸化ニッケル粒子18からなり、水酸化ニッケル粒子18は、コバルト及び亜鉛のうち一方又は両方を含む固溶体であってもよい。また、水酸化ニッケル粒子18の水酸化ニッケルは、ニッケルの平均価数が2価を超えている高次水酸化ニッケルであってもよい。

[0016] 水酸化ニッケル粒子18の表面は、その少なくとも一部若しくは全部が、コバルト化合物を主体とする被覆層19で被覆されている。被覆層19のコバルト化合物は、コバルトの平均価数が2価よりも大きなコバルト酸化物若しくはコバルト水酸化物からなる高次のコバルト化合物である。被覆層19のコバルト化合物は、Na, K, Li等のアルカリカチオンを含んでいてもよく、また、結晶構造が乱れていてもよい。

[0017] Nb系粒子15としては、例えば、金属NbやNb化合物の粒子を用いることができ、Nb化合物としては、 Nb_2O_5 及び NbF_5 等を用いることができる。

[0018] Y系粒子16としては、例えば、金属やY化合物を用いることができ、Y化合物としては、 Y_2O_3 及び YF_3 等を用いることができる。

[0019] また、Nb系粒子15及びY系粒子16に代えて、Nb及びYの両方を主体として含む化合物の粒子を用いてもよい。すなわち、Nb及びYを含有する添加剤が複合粒子14間に分布していればよい。

[0020] 結着剤17としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、PTFEディスパージョン、HPCディスパージョンなどを用いることができる。

[0021] 上記した正極板3は、例えば、以下のようにして作製することができる。まず、複合粒子14、Nb系粒子15、Y系粒子16、結着剤17、及び水を混練して正極用スラリーを調製する。次に、この正極用スラリーを正極基板に塗着・充填する。そして、当該正極基板を、正極用スラリーの乾燥を経てから圧延・裁断して、正極板3を作製することがで

きる。

- [0022] 複合粒子14は、例えば、コバルト化合物で被覆された水酸化ニッケル粒子18にアルカリ熱処理を施すことにより作製される。
- [0023] より詳しくは、アルカリ熱処理では、コバルト化合物で被覆された水酸化ニッケル粒子18に、加熱雰囲気下で攪拌しながら、アルカリ水溶液が噴霧される。これにより、水酸化ニッケル粒子18を被覆するコバルト化合物が高次コバルト化合物になる。
- [0024] なお、アルカリ熱処理により、被覆層19を形成するコバルト化合物の結晶構造に乱れが生じるとともに、コバルト化合物中に、アルカリ水溶液の種類に対応して、Li, Na, K等のアルカリカチオンが含まれるようになる。
- [0025] 負極板4は、導電性の負極基板と、負極基板に保持された負極合剤とからなる。負極基板としては、例えば、パンチングメタルを用いることができる。
- [0026] 負極合剤は、水素吸蔵合金粒子、結着剤、及び必要に応じて導電剤からなる。結着剤としては、正極合剤と同じ結着剤のほかに、更に例えばポリアクリル酸ナトリウムなどを併用してもよい。また、導電剤としては、例えばカーボン粉末などを用いることができる。
- [0027] 負極板4の水素吸蔵合金粒子は、Coの含有量が2.0質量%以下の水素吸蔵合金からなり、例えば、 Ce_2Ni_7 型若しくはこれに類似した構造の希土類—Mg—Ni系水素吸蔵合金、及び、 AB_5 型構造のLaNi系水素吸蔵合金を用いることができる。
- [0028] 上記した負極板4は、例えば以下のようにして作製することができる。まず、水素吸蔵合金粒子、結着剤、水、及び必要に応じて配合される導電剤から成る負極用スラリを調製する。次に、負極用スラリを負極基板に塗着する。そして、当該負極基板を負極用スラリの乾燥を経てから圧延・裁断して、負極板4を作製することができる。
- [0029] セパレータ5は、スルホン基($-\text{SO}_3\text{H}$)が付与されたポリオレフィン系合成樹脂の繊維を主体とする不織布からなる。ポリオレフィン系合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成樹脂を用いることができる。そして、スルホン基は、硫酸もしくは発煙硫酸等の硫酸基を含む酸により不織布を処理することにより付与される。
- [0030] アルカリ電解液は、溶質の主体として水酸化ナトリウム(NaOH)を含むNaリッチな

苛性アルカリ水溶液である。アルカリ電解液は、好ましくは、1リットル当り、0グラム当量以上1グラム当量以下の水酸化カリウム(KOH)と、5グラム当量以上7グラム当量以下のNaOHと、0.3グラム当量以上1.3グラム当量以下の水酸化リチウム(LiOH)とを含有する。

[0031] 上述したニッケル水素蓄電池は、被覆層19のコバルト化合物におけるコバルトの平均価数が2価よりも大きく、複合粒子14間にNb系粒子15及びY系粒子16が分布され、負極板4の水素吸蔵合金が2.0質量%よりも多くのCoを含まず、セパレータ5がスルホン基を有する繊維を含み、且つ、アルカリ電解液が溶質の主体としてNaOHを含むことにより、理由は明らかではないが、非常に優れた自己放電特性を有する。すなわち、この電池によれば、電池を充電状態で放置したときに、自己放電が長期に亘って有効に抑制される。

実施例

[0032] 実施例1

1. 負極板の作製

組成がLa_{0.10}Ce_{0.05}Pr_{0.35}Nd_{0.50}Mg_{0.10}Ni_{3.70}Al_{0.22}となるように金属原料を秤量して混合し、この混合物を高周波溶解炉で溶解してインゴットを得た。このインゴットを、温度1000°Cのアルゴン雰囲気下にて10時間加熱し、インゴットにおける結晶構造をCe₂Ni₇型構造若しくはその類似構造にした。この後、インゴットを不活性雰囲気中で機械的に粉碎して篩分けし、上記組成を有する希土類—Mg—Ni系水素吸蔵合金粒子を得た。なお、得られた希土類—Mg—Ni系水素吸蔵合金粒子の平均粒径は50 μmであった。平均粒径は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した希土類—Mg—Ni系水素吸蔵合金粒子の粒径分布において、重量積分50%にあたる粒径である。

[0033] 得られた合金粒子100質量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.5質量部、カルボキシメチルセルロース0.12質量部、PTFEディスパージョン(分散媒:水, 比重1.5, 固形分60質量%)0.5質量部(固形分換算)、カーボンブラック1.0質量部及び水30質量部を加えて混練し、負極用スラリーを調製した。この後、負極用スラリーをニッケル製のパンチングシートに塗着し、そして、当該パンチングシートを負極用スラリーの乾燥を

経てから圧延・裁断して、AAサイズ用の負極板を作製した。

[0034] 2. 正極板の作製

換算量でNi:Zn:Coの質量比が96:3:1となるように、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に対し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して反応させた。このとき、反応中の混合水溶液のpHを13~14に保持し、混合水溶液中に略球形状の水酸化ニッケル粒子を析出させた。

[0035] 次いで、水酸化ニッケル粒子が析出した混合水溶液中に、硫酸コバルト水溶液を添加して反応させた。このとき、反応中の混合水溶液のpHを9~10に保持し、先に析出した略球状の水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させた。そして、この水酸化コバルトで表面が被覆された略球状の水酸化ニッケル粒子を、10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥し、表面が水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル粒子を得た。

[0036] この後、得られた粒子に対し、アルカリ熱処理を施した。すなわち、表面が水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル粒子に対し、温度100℃の加熱雰囲気下で攪拌しながら、濃度25質量%の水酸化ナトリウム水溶液を0.5時間に亘り噴霧した。これにより、水酸化ニッケル粒子を覆う水酸化コバルトが酸化されて、高次コバルト化合物になった。

[0037] この後、アルカリ熱処理された粒子を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面が、結晶構造を乱されるとともにアルカリカチオンを含有する高次コバルト化合物からなる被覆層で覆われた複合粒子を得た。

[0038] それから、100質量部の複合粒子と、0.3質量部の五酸化二ニオブ(Nb_2O_5)粉末と、0.9質量部の三酸化二イットリウム(Y_2O_3)粉末と、0.3質量部のHPC(ヒドロキシプロピルセルロース)分散液(分散媒:水40質量部、固形分60質量部)とを、複合粒子、 Nb_2O_5 粉末及び Y_2O_3 粉末が均一に分散するよう混合して、正極用スラリーを得た。この正極用スラリーをNi多孔体に充填してから、当該Ni多孔体を正極用スラリーの乾燥を経た後にプレス、裁断して、AAサイズの非焼結式正極板を作製した。

[0039] 3. セパレータの作製

ポリプロピレン樹脂製の繊維からなり、目付けが $45\text{g}/\text{m}^2$ で厚さが 0.2mm の不織布を用意した。この不織布に発煙硫酸を用いてスルホン化処理を施し、スルホン基を有するセパレータを作製した。

[0040] 4. アルカリ電解液の作製

水酸化カリウム(KOH)水溶液と、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液と、水酸化リチウム(LiOH)水溶液とを混合し、Naリッチなアルカリ電解液を作製した。なお、混合の際、1リットルのアルカリ電解液当りに、0.5グラム当量の水酸化カリウム、6.0グラム当量の水酸化ナトリウム及び1.0グラム当量の水酸化リチウムが含まれるような比率で水溶液を混合した。

[0041] 5. ニッケル水素蓄電池の組立て

得られた正極板、負極板及びセパレータを、これら極板間にセパレータが位置するよう渦巻状に巻回し、電極群を作製した。得られた電極群を外装缶内に収納して所定の取付工程を行った後、外装缶内に、Naリッチなアルカリ電解液を注液した。そして、外装缶の開口端を蓋板等を用いて封口し、AAサイズの実施例1の密閉円筒型ニッケル水素蓄電池を組立てた。

[0042] 比較例1～5

表1に示したように、以下の(i)～(vi)の項目うち1つ以上について変更したことを除き、実施例1の場合と同様にして、比較例1～5のニッケル水素蓄電池を組立てた。

(i) コバルト化合物で被覆された水酸化ニッケル粒子にアルカリ熱処理を施さず、被覆層のコバルト化合物におけるコバルトの平均価数を2価にした。

(ii) 正極用スラリに、 Nb_2O_5 粉末及び Y_2O_3 粉末を添加しなかった。

(iii) 正極用スラリに、1.9質量部の CoO 粉末を添加した。

(iv) 負極板に、組成が $\text{Mm}_{1.0}\text{Ni}_{3.65}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.30}$ の水素吸蔵合金を使用した。

(v) 不織布に、スルホン化処理に代えて、フッ素ガス処理を施した。フッ素ガス処理とは、不活性ガスで希釈したフッ素ガスに、酸素ガス、二酸化炭素ガス、二酸化硫黄ガスなどを添加した混合ガスによって不織布を処理することをいう。

(vi) アルカリ電解液として、Naリッチなアルカリ電解液に代えて、Kリッチなアルカリ電解液を用いた。すなわち、混合の際、1リットルのアルカリ電解液当りに、6.0グラム当

量の水酸化カリウム、1.0グラム当量の水酸化ナトリウム及び0.2グラム当量の水酸化リチウムが含まれるような比率で、KOH水溶液、NaOH水溶液及びLiOH水溶液を混合した。

[0043] 6. 電池の容量残存率の評価

初期活性化処理を施した実施例1及び比較例1～5の各電池について、温度が25℃の環境下において、1ItAの充電電流でdV制御の充電を行なった。この後、各電池を60分間の休止時間をあけてから、740mAの放電電流で放電させ、このときの放電容量を満充電容量として測った。

[0044] (1) 40℃3ヶ月後容量残存率

満充電容量を測定するために放電させた各電池を、温度が25℃の環境下において、1ItAの充電電流でdV制御の充電を行なった。この後、各電池を40℃の環境下に3ヶ月間放置してから、25℃の環境下において740mAの放電電流で放電させ、このときの放電容量を残存容量として測った。満充電容量に対する当該残存容量の比率を40℃3ヶ月後容量残存率として表1に示す。

[0045] (2) 25℃1年後容量残存率

満充電容量を測定するために放電させた各電池を、温度が25℃の環境下において、1ItAの充電電流でdV制御の充電を行なった。この後、各電池を25℃の環境下に1年間(360日)放置してから、25℃の環境下において740mAの放電電流で放電させ、このときの放電容量を残存容量として測った。満充電容量に対する当該残存容量の比率を25℃1年後容量残存率として表1に示す。

【表1】

	正極板			負極	セパレータ	電解液	電池評価	
	被覆層における Coの平均価数	Nb ₂ O ₅ 粉末 及び Y ₂ O ₃ 粉末	CoO粉末				40°C3ヶ月後 容量残存率 (%)	25°C1年後 容量残存率 (%)
実施例1	2価超	添加	未添加	無し	スルホン化	Naリッチ	81.5	84.1
比較例1	2価	未添加	添加	有り	フッ素ガス	Kリッチ	0.0	0.0
比較例2	2価超	添加	添加	有り	フッ素ガス	Kリッチ	21.8	23.0
比較例3	2価	未添加	未添加	無し	フッ素ガス	Kリッチ	26.4	28.0
比較例4	2価	未添加	添加	有り	スルホン化	Kリッチ	53.8	55.7
比較例5	2価	未添加	添加	有り	フッ素ガス	Naリッチ	59.9	62.2

[0046] 表1から次のことが明らかである。

実施例1の電池は、比較例1～5の電池に比べ、容量残存率において優れている。これは、実施例1の電池では、被覆層のコバルト化合物におけるコバルトの平均価数が2価よりも大きく、正極用スラリにNb₂O₅粉末及びY₂O₃粉末を添加する一方でCoO粉末を添加せず、負極板の水素吸蔵合金が2.0質量%よりも多くのCoを含まず、セパレータにスルホン化処理が施され、アルカリ電解液がNaリッチであることによる。

[0047] 本発明は上記した一実施形態及びその実施例に限定されることはなく、種々変形

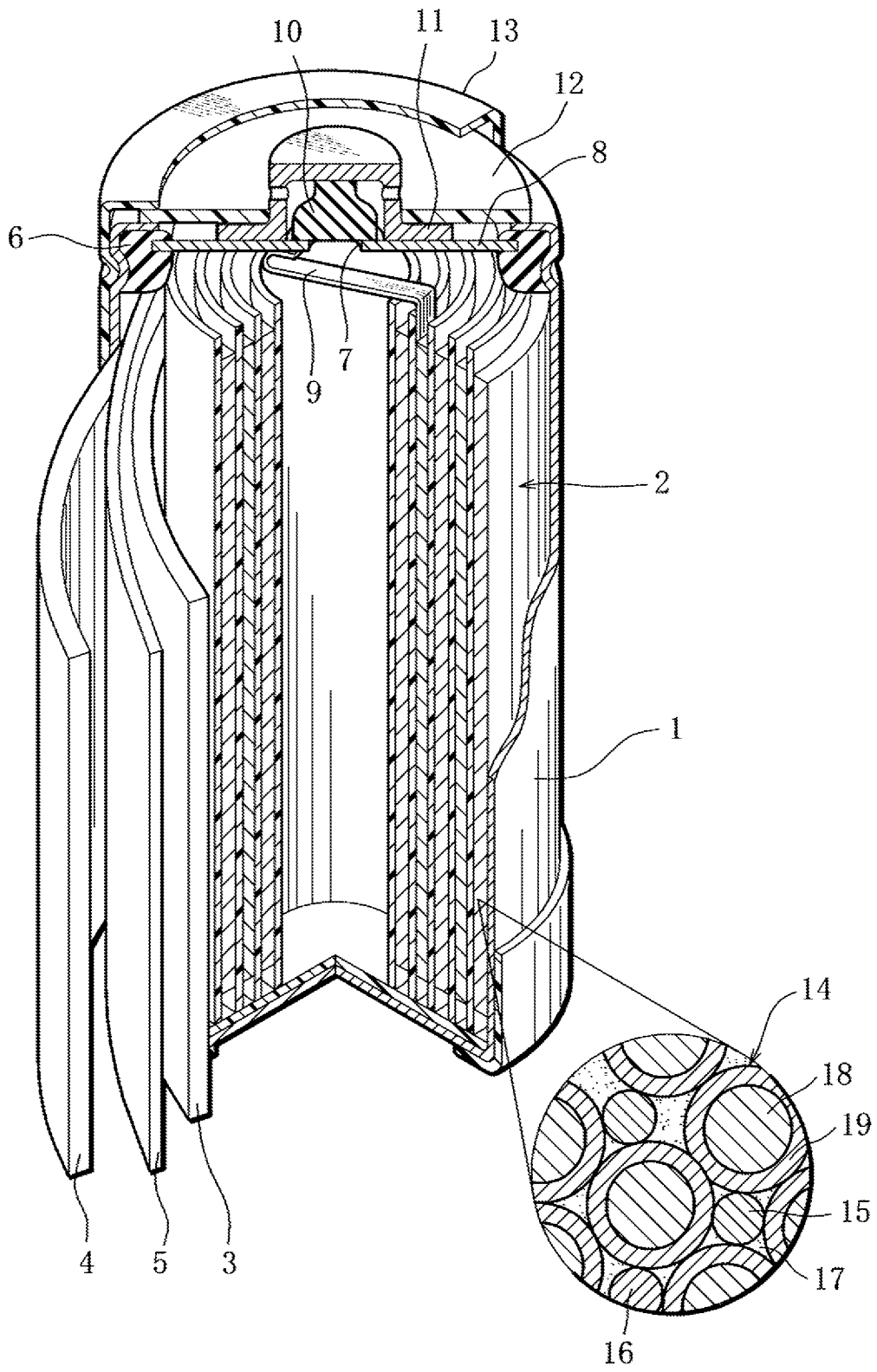
が可能であり、電池は、角形電池であってもよく、電池の機械的な構造は格別限定されることはない。

- [0048] 一実施形態では、正極板3は、複合粒子14間に分布される添加剤として、Nb系粒子15及びY系粒子16を含んでいたけれども、他の種類の添加剤を含んでいてもよい。ただし、Coを含む粒子を添加剤として含む場合、添加剤に含まれるCoの質量は、正極板3に含まれる水酸化ニッケルの質量に対して0.1%以下の範囲にあるのが好ましい。添加剤に含まれるCoの質量が、正極板3に含まれる水酸化ニッケルの質量の0.1%を超えると、電池の自己放電特性が低下するからである。

請求の範囲

- [1] 容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群を備えるニッケル水素蓄電池において、
- 前記電極群は、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなり、
- 前記正極板は、
- 水酸化ニッケル粒子と、
- 前記水酸化ニッケル粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、コバルトの平均価数が2価よりも大のコバルト化合物を主体とする被覆層と、
- 前記水酸化ニッケル粒子間に分布され、Nb及びYを含有する添加剤とを含み、
- 前記負極板は、Coの含有率が2.0質量%以下である水素吸蔵合金を含み、
- 前記セパレータはスルホン基を有する繊維を含み、
- 前記アルカリ電解液は水酸化ナトリウムを溶質の主体として含む。
- [2] 請求項1のニッケル水素蓄電池において、
- 前記添加剤は、金属Nb、 Nb_2O_5 及び NbF_5 よりなる群から選択された少なくとも1種を含む。
- [3] 請求項1のニッケル水素蓄電池において、
- 前記添加剤は、金属Y、 Y_2O_3 及び YF_3 よりなる群から選択された少なくとも1種を含む。
- [4] 請求項1のニッケル水素蓄電池において、
- 前記アルカリ電解液は、1リットル当り、0グラム当量以上1グラム当量以下の水酸化カリウムと、5グラム当量以上7グラム当量以下の水酸化ナトリウムと、0.3グラム当量以上1.3グラム当量以下の水酸化リチウムとを含有する。
- [5] 請求項1のニッケル水素蓄電池において、
- 前記添加剤は更にCoを含み、前記添加剤に含まれるCoの質量は、正極板に含まれる水酸化ニッケルの質量に対して0.1%以下の範囲にある。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/32(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)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, H01M2/16, H01M4/00-4/62

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	JP 2004-296299 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 10-326613 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Par. Nos. [0031] to [0049] & EP 867957 A1	1-5
Y	JP 2002-343328 A (Oji Paper Co., Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Par. No. [0004] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2007 (12.01.07)

Date of mailing of the international search report
23 January, 2007 (23.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-139230 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 27 May, 1997 (27.05.97), Par. Nos. [0050] to [0055] & US 5965295 A	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/32(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i</p>																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/30, H01M2/16, H01M4/00-4/62</p>																			
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年								
日本国実用新案公報	1922-1996年																		
日本国公開実用新案公報	1971-2007年																		
日本国実用新案登録公報	1996-2007年																		
日本国登録実用新案公報	1994-2007年																		
<p>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)</p>																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-296299 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)</td> <td colspan="2">1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 10-326613 A (松下電器産業株式会社) 1998. 12. 08, [0031]-[0049] & EP 867957 A1</td> <td colspan="2">1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-343328 A (王子製紙株式会社) 2002. 11. 29, [0004] (ファミリーなし)</td> <td colspan="2">1-5</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号		Y	JP 2004-296299 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5		Y	JP 10-326613 A (松下電器産業株式会社) 1998. 12. 08, [0031]-[0049] & EP 867957 A1	1-5		Y	JP 2002-343328 A (王子製紙株式会社) 2002. 11. 29, [0004] (ファミリーなし)	1-5	
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 請求の範囲の番号																	
Y	JP 2004-296299 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5																	
Y	JP 10-326613 A (松下電器産業株式会社) 1998. 12. 08, [0031]-[0049] & EP 867957 A1	1-5																	
Y	JP 2002-343328 A (王子製紙株式会社) 2002. 11. 29, [0004] (ファミリーなし)	1-5																	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12. 01. 2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23. 01. 2007</p>																	
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td>4 X</td> <td>9 5 4 1</td> </tr> <tr> <td>高木 正博</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3477</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	9 5 4 1	高木 正博			電話番号 03-3581-1101	内線	3477							
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	9 5 4 1																	
高木 正博																			
電話番号 03-3581-1101	内線	3477																	

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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-139230 A (東芝電池株式会社) 1997.05.27, [0050]-[0055] & US 5965295 A	1-5