

(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2007-149647
(P2007-149647A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(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 A	4 K O 1 8
HO 1 M 4/32 (2006.01)	HO 1 M 4/32	5 H O 1 7
HO 1 M 4/24 (2006.01)	HO 1 M 4/24 J	5 H O 2 1
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 A	5 H O 2 8
HO 1 M 4/52 (2006.01)	HO 1 M 4/52	5 H O 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-264613 (P2006-264613)	(71) 出願人 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日 平成18年9月28日 (2006.9.28)	(74) 代理人 100090022 弁理士 長門 侃二
(31) 優先権主張番号 特願2005-314495 (P2005-314495)	(74) 代理人 100116447 弁理士 山中 純一
(32) 優先日 平成17年10月28日 (2005.10.28)	(72) 発明者 泉 康士 群馬県高崎市小八木町307番2号 三洋 エナジートワイセル株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 前田 泰史 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
最終頁に続く	

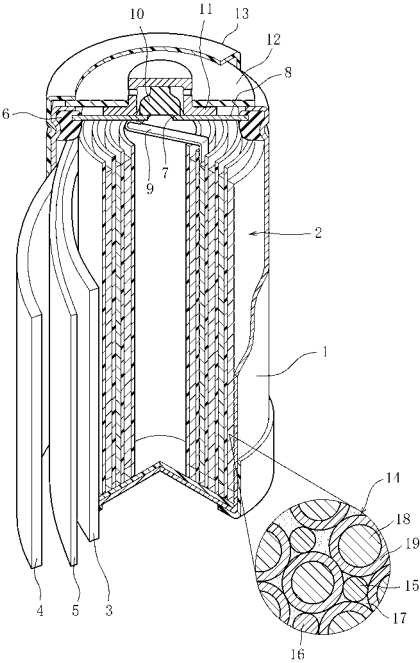
(54) 【発明の名称】 ニッケル水素蓄電池

(57) 【要約】

【課題】長期に亘り自己放電及が抑制されるとともに、作動電圧の低下も抑制されるニッケル水素蓄電池を提供する。

【解決手段】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、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、Nb系粒子15及びY系粒子16とを含む。負極板4は、一般式： $(\text{PrNd})_{\alpha}\text{Ln}_{1-\alpha})_{1-\beta}\text{Mg}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}-\delta-\varepsilon\text{Al}_{\delta}\text{T}_{\varepsilon}$ （式中、Ln及びTは、La等又はV等よりなる群から選ばれる少なくとも1種をそれぞれ表し、添字 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε は、 $0.7<\alpha$ 、 $0.05<\beta<0.15$ 、 $3.0\leq\gamma\leq4.2$ 、 $0.15\leq\delta\leq0.30$ 、 $0\leq\varepsilon\leq0.20$ を満たす数を表す）で示される組成を有し、且つ、Coの含有率が2.0質量%以下である水素吸蔵合金を含む。セパレータ5はスルホン基を有する繊維を含み、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。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、

前記正極板は、

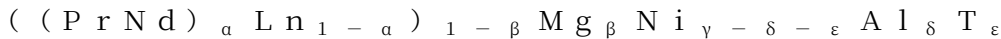
水酸化ニッケル粒子と、

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、

10

前記負極板は、一般式：



(式中、Lnは、La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Tは、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sn, In, Cu, Si, P及びBよりなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、添字 α , β , γ , δ , ε は、それぞれ、 $0.7 < \alpha$, $0.05 < \beta < 0.15$, $3.0 \leq \gamma \leq 4.2$, $0.15 \leq \delta \leq 0.30$, $0 \leq \varepsilon \leq 0.20$ を満たす数を表す)

で示される組成を有し、且つ、Coの含有量が2.0質量%以下である水素吸蔵合金を含み、

20

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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項 2】

容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、

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、

30

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、

表面に厚さ2 μ m以上のニッケルめっきが形成された基板と、

Coの含有量が2.0質量%以下である水素吸蔵合金粒子と

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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項 3】

40

容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、

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の含有量が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、

50

前記アルカリ電解液は、1リットル当り、0～1グラム当量の水酸化カリウムと、5～7グラム当量の水酸化ナトリウムと、0.3～1.3グラム当量の水酸化リチウムとを含むことを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項4】

容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、

前記容器としての外装缶1の最大外径を $D_{\max}$ とし、正極板3の巻回数を N としたとき、 $N \geq [0.5 \times D_{\max} - 2.65]$ （ただし、 $[]$ はガウス記号である。）で示される関係を満たし、

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の含有量が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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【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。

このような自己放電に係わる問題を改善すべく、例えば特許文献1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。

【特許文献1】特開昭62-115657号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、特許文献1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。

そこで、本発明者は、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新たに開発したが、この新開発の電池の場合、自己放電こそ抑制されるものの、充電から時間が経過すると、作動電圧が低下してしまう。

【0004】

作動電圧が低下した電池を電気・電子機器の電源に適用した場合、電池の作動電圧が機器毎に設定された放電カット電圧（放電終止電圧）を下回ると機器が正常に作動せず、やはり使用する直前に再度充電する必要が生じる。特に、このような事態は、DSC（デジタルスチルカメラ）等、電源にハイレート放電が要求される機器で発生し、DSCの場合、放電カット電圧が例えば1.08Vに設定される。

【0005】

また、たとえ機器が作動したとしても、作動電圧に基づき電池の残存容量を検知し、残存容量の低下が液晶パネルやLEDにて表示される機器の場合、残存容量が十分であるにも拘わらず残存容量が低下していると表示されてしまうこともある。DSCの場合、作動

10

20

30

40

50

電圧が例えば 1.205 V を下回ると、このような事態が発生する。

このため、ニッケル水素蓄電池には、自己放電の抑制のみならず、作動電圧の低下の抑制も求められる。

【0006】

本発明は上述の事情に基づいてなされたものであって、その目的とするところは、長期に亘り自己放電及び抑制されるとともに、作動電圧の低下も抑制されるニッケル水素蓄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、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、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、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、一般式： $(PrNd)_{\alpha}Ln_{1-\alpha})_{1-\beta}Mg_{\beta}Ni_{\gamma-\delta-\epsilon}Al_{\delta}T_{\epsilon}$

(式中、Ln は、La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr 及び Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表し、T は、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sn, In, Cu, Si, P 及び B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表し、添字 α , β , γ , δ , ϵ は、それぞれ、 $0.7 < \alpha$, $0.05 < \beta < 0.15$, $3.0 \leq \gamma \leq 4.2$, $0.15 \leq \delta \leq 0.30$, $0 \leq \epsilon \leq 0.20$ を満たす数を表す)

で示される組成を有し、且つ、Co の含有量が 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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池が提供される(請求項 1)。

【0008】

本発明によれば、容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、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、表面に厚さ 2 μ m 以上のニッケルめっきが形成された基板と、Co の含有量が 2.0 質量% 以下である水素吸蔵合金粒子とを含み、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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池が提供される(請求項 2)。

【0009】

本発明によれば、容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、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 の含有量が 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、1 リットル当り、0~1 グラム当量の水酸化カリウムと、5~7 グラム当量の水酸化ナトリウムと、0.3~1.3 グラム当量の水酸化リチウムとを含むことを特徴とするニッケル水素蓄電池が提供される(請求項 3)。

【0010】

本発明によれば、容器内に、正極板、負極板及びセパレータを巻回してなる電極群をアルカリ電解液とともに備えるニッケル水素蓄電池において、前記容器としての外装缶の最大外径を D_{max} とし、前記正極板の巻回数を N としたとき、 $N \geq [0.5 \times D_{max} - 2.65]$ (た

10

20

30

40

50

だし、[] はガウス記号である。) で示される関係を満たし、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の含有量が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ことを特徴とするニッケル水素蓄電池が提供される(請求項4)。

【発明の効果】

【0011】

本発明の請求項1～4のニッケル水素蓄電池では、長期に亘り自己放電が抑制され、一度充電しておけば、充電から時間が経ったとしても、使用前に再度充電する必要がない。 10

また、これらの電池では、長期に亘り作動電圧の低下も抑制される。このため、これらの電池を電子・電気機器の電源等に適用した場合、これらの電池を一度充電しておけば、充電から時間が経ったとしても、作動電圧が電気・電子機器の放電カット電圧を下回ることはなく、使用前に再度充電する必要がない。

【0012】

このため、これらの電池は、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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

20

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)とともに収容されている。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。図2に電極群2の横断面を概略的に示したように、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。

【0014】

また、外装缶の最大外径を D_{max} とし、前記正極板の巻回数を N としたとき、 $N \geq [0.5 \times D_{max} - 2.65]$ (ただし、[] はガウス記号である。) で示される関係が満たされる。 30
外装缶1の最大外径が14.25mmの場合、電極群2における正極板3の巻回数は4周以上である。

なお、図2中、線の錯綜をさけるため、セパレータ5が省略されている。

【0015】

再び図1を参照すると、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 40
が取り付けられている。

【0016】

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。

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。

【0017】

正極基板は3次元網目状の構造を有した多孔質基板であり、正極基板として、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発泡ウレ 50

タン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発泡ウレタンを焙焼、還元処理することにより得られる。

正極合剤は、図1の円内に示したように、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。

【0018】

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固溶状態で含んでいてもよい。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。

10

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。

【0019】

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、Nb₂O₅及びNbF₅等を用いることができる。

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、Y₂O₃及びYF₃等を用いることができる。

20

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、PTE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。

上記した正極板3は、例えば、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を調製し、この正極用スラリが塗着・充填された正極基板を、正極用スラリの乾燥を経てから圧延・裁断して作製することができる。

【0021】

30

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。

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。

【0022】

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。

負極板4は、図3に概略的に示した導電性の負極基板20と、負極基板20に保持された負極合剤とからなる。

40

【0023】

負極基板20はシート状をなし、その全域に亘り貫通孔21が所定の配置にて分布されている。図4に断面を拡大して示したように、負極基板20は、鉄製の基材22を有し、基材22の表面には、2μm以上の厚さTを有するニッケルめっき23が全域に亘り形成されている。このような負極基板20として、例えば、ニッケルめっきされたパンチングシートやエキスパンデッドメタルを用いることができる。

【0024】

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り、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

50

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。なお、負極合剤は、負極基板 20 の貫通孔 21 に充填されるとともに、負極基板 20 の両面上にて層状をなす。

【0025】

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、且つ、組成が一般式 (I) : $((PrNd)_\alpha Ln_{1-\alpha})_{1-\beta} Mg_\beta Ni_{\gamma-\delta-\epsilon} Al_\delta T_\epsilon$ で示される。

ただし、式 (I) 中、Ln は、La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr 及び Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表し、T は、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sn, In, Cu, Si, P 及び B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表し、添字 α , β , γ , δ , ϵ は、それぞれ、 $0.7 < \alpha$, $0.05 < \beta < 0.15$, $3.0 \leq \gamma \leq 4.2$, $0.15 \leq \delta \leq 0.30$, $0 \leq \epsilon \leq 0.20$ を満たす数を表す。 10

【0026】

この水素吸蔵合金は、 Ce_2Ni_7 型若しくはこれに類似した結晶構造を有する希土類—Mg—Ni 系水素吸蔵合金である。

なお、添字 α は水素吸蔵合金での Pr 及び Nd の合計割合を示しており、水素吸蔵合金は Pr 及び Nd のうち一方のみを単独で含んでもよい。

上記した負極板 4 は、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し、負極用スラリが塗着された負極基板を、負極用スラリの乾燥を経てから圧延・裁断して作製することができる。 20

【0027】

セパレータ 5 は、スルホン基 ($-SO_3H$) 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。

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。より詳しくは、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 (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。 30

【0028】

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。

【0029】

その上、上述したニッケル水素蓄電池では、以下の条件 1 ~ 4 が満たされていることから、理由は明らかではないが、充電後に放置したときに、作動電圧の低下が有効に抑制される。 40

条件 1 : 最大外径 D_{max} の外装缶 1 で構成され、正極板 3 の巻回数を N としたとき、 $N \geq [0.5 \times D_{max} - 2.65]$ (ただし、 $[]$ はガウス記号である。) で示される関係を満たす。

【0030】

条件 2 : 負極基板 20 のニッケルめっき 23 の厚さが $2 \mu m$ 以上である。

条件 3 : 水素吸蔵合金が一般式 (I) で示される組成を有する。

条件 4 : アルカリ電解液が、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 50

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。

【実施例】

【0031】

実施例1

1. 負極板の作製

組成が $\text{La}_{0.10}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.35}\text{Nd}_{0.50}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{3.70}\text{Al}_{0.22}$ 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℃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 Ce_2Ni_7 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重量積分50%にあたる平均粒径が50μmであった。

【0032】

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、負極用スラリを調製した。そして、3μmの平均厚さのニッケルめっきが施された鉄製のパンチングシートに、負極用スラリを塗着してから、スラリを塗着したパンチングシートを、乾燥を経てから圧延・裁断し、AAサイズ用の負極板を作製した。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

この後、酸化処理された粒子を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、高次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。

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

10

20

30

40

50

用スラリを得た。

【0037】

正極用スラリをNi多孔体に充填してから、充填されたNi多孔体を、正極用スラリの乾燥を経た後、プレス、裁断し、AAサイズの非焼結式正極板を作製した。

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 g/m^2 で厚さが 0.2 mm 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。

【0038】

4. アルカリ電解液の作製

水酸化カリウム水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液と、水酸化リチウム水溶液とを混合し、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。

【0039】

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し、且つ、正極板の巻回数が4周になるように渦巻状に巻回し、電極群を作製した。得られた電極群を外径が 14.25 mm で肉厚が 0.17 mm の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。

【0040】

比較例1, 2

表1に示したように、以下の(i)～(vii)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, 2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粉末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) 負極板に、厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ ではなく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルめっきを有する鉄製パンチングシートを用いた。

【0041】

(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AB₅型系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。

【0042】

(vi) 電極群における正極板の巻回数を3周にした。

(vii) 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、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液を混合した。

【0043】

6. 電池の容量残存率及び作動電圧の評価

初期活性化処理を施した実施例1及び比較例1, 2の各電池について、温度が 25°C の環境下において、 1 ItA の充電電流でdV制御の時間充電を行なった後、60分間の休止時間をあけてから、 740 mA 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

10

20

30

40

50

て測った。

【0044】

(1) 40℃3ヶ月後容量残存率及び作動電圧

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後、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るとともに放電の作動電圧(中間電圧)を測った。当該放電電圧とともに、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2に示す。

【0045】

(2) 25℃1年後容量残存率及び作動電圧

10

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後、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るとともに放電の作動電圧(中間電圧)を測った。当該放電電圧とともに、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2に示す。

表2から、実施例1の電池は、比較例1,2の電池に比べ、容量残存率及び作動電圧(中間電圧)が大きいのがわかる。

【0046】

【表 1】

	正極板		負極板		セパレータ	電極群	電解液
	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	水素吸蔵合金	めっき 厚さ (μm)			
実施例 1	2 価超	添加	La _{0.10} Ce _{0.05} Pr _{0.35} Nd _{0.50} Mg _{0.10} Ni _{3.70} Al _{0.22}	3	スルホン化	4	Na リッチ
比較例 1	2 価	未添加	Mn _{1.0} Ni _{3.65} Co _{0.75} Mn _{0.35} Al _{0.30}	1	フッ素ガス	3	K リッチ
比較例 2	2 価超	添加	Mn _{1.0} Ni _{3.65} Co _{0.75} Mn _{0.35} Al _{0.30}	1	フッ素ガス	3	K リッチ

10

20

30

40

【表 2】

	電池評価			
	40°C3 ヶ月後		25°C1 年後	
	容量残存率 (%)	作動電圧 (V)	容量残存率 (%)	作動電圧 (V)
実施例 1	81.5	1.211	84.1	1.219
比較例 1	10.2	1.066	10.8	1.068
比較例 2	61.0	1.111	63.3	1.113

10

【0048】

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、例えば、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

20

【0049】

一実施形態では、電池は条件 1～4 の全てを満たしていたけれども、条件 1～4 のうち、少なくとも 1 つを満たしていればよく、より多くの条件を満たす程より好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【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。

【図 2】図 1 の電池に適用された電極群の横断面を概略的に示す断面図である。

【図 3】図 1 の電池に適用された負極板の負極基板を概略的に示す平面図である。

30

【図 4】図 3 の負極基板の一部分の断面を拡大して示す図である。

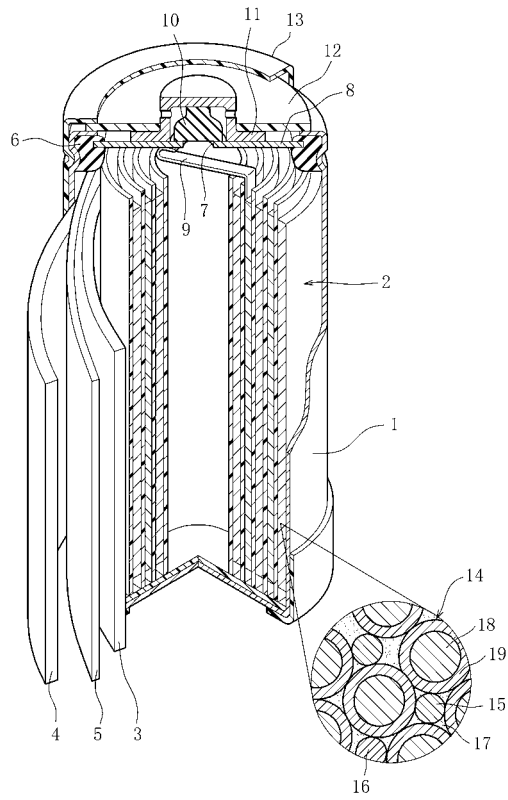
【符号の説明】

【0051】

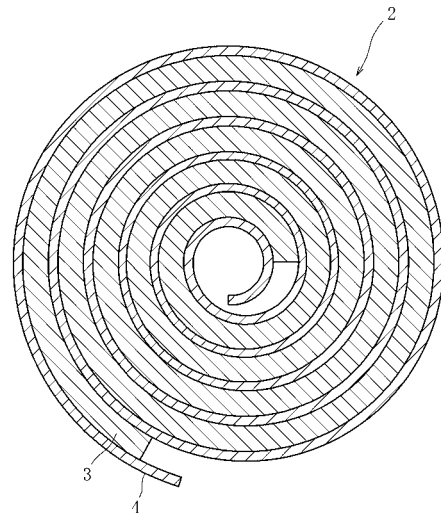
- 1 外装缶
- 2 電極群
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 セパレータ
- 15 Nb 系粒子
- 16 Y 系粒子
- 18 水酸化ニッケル粒子
- 19 被覆層

40

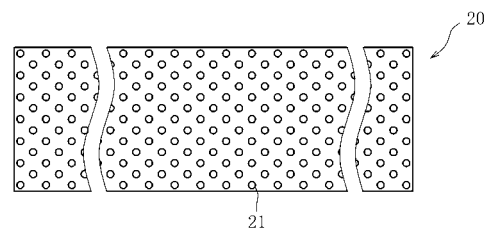
【図 1】



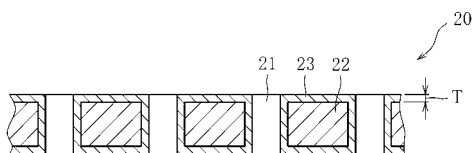
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M	2/16		P		
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66		A		
C 2 2 C	19/00	(2006.01)	C 2 2 C	19/00		F		
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00		M		
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62		C		
H 0 1 M	10/28	(2006.01)	H 0 1 M	10/28		A		

(72)発明者 木原 勝

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 遠藤 賢大

群馬県高崎市小八木町 3 0 7 番 2 号 三洋エナジートワイセル株式会社内

F ターム(参考) 4K018 AA08 BD07 GA04 HA08 KA38

5H017 AA02 AS10 BB16 CC05 DD05 EE04 HH03

5H021 CC02 EE18

5H028 AA05 AA06 BB10 CC12 EE01 EE10 FF05 HH00 HH01 HH02

5H050 AA02 AA09 BA14 CA03 CB16 DA06 DA13 DA19 EA02 EA12

FA05 FA18 HA01 HA02 HA04