(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3702107号

(P3702107)

(45)発行日　平成17年10月5日(2005.10.5)　(24)登録日　平成17年7月22日(2005.7.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/32	H01M	4/32	
H01M 4/26	H01M	4/26	E
H01M 4/52	H01M	4/52	
H01M 4/80	H01M	4/80	A

請求項の数 1　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平10-277497
(22)出願日　平成10年9月30日(1998.9.30)
(65)公開番号　特開2000-106180(P2000-106180A)
(43)公開日　平成12年4月11日(2000.4.11)
審査請求日　平成15年2月14日(2003.2.14)

(73)特許権者　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
(74)代理人　100064724
弁理士　長谷　照一
(74)代理人　100088971
弁理士　大庭　咲夫
(74)代理人　100103735
弁理士　鈴木　隆盛
(72)発明者　赤尾　忠義
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　玉川　卓也
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】アルカリ蓄電池用焼結式ニッケル電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

多孔性ニッケル焼結基板をニッケルとコバルトの酸性混合塩溶液に浸漬した後にアルカリ処理して、同多孔性ニッケル焼結基板の表面にニッケル・コバルト固溶水酸化物を形成する第１工程と、

この第１工程にてその表面にニッケル・コバルト固溶水酸化物層が形成された前記ニッケル焼結基板をアルカリ溶液と酸素の存在下で加熱処理する第２工程と、

この第２工程にて加熱処理された前記ニッケル焼結基板をニッケルとコバルトの酸性混合塩溶液に浸漬して同ニッケル焼結基板の細孔中にコバルトを含む水酸化ニッケルを充填する第３工程を実施して、

前記第１工程にて生成するコバルト量が正極活物質全体に含まれるコバルト量の６５重量％以上で８５重量％未満になるように規定すると共に、正極活物質全体に含まれるコバルト量が同正極活物質に含まれるニッケル量に対して５重量％以上で１０重量％未満になるように規定したことを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式ニッケル電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は多孔性ニッケル焼結基板に酸性ニッケル塩を含浸し、ついでアルカリ処理などを行うことにより、焼結基板の細孔中に水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質を充填するアルカリ蓄電池用焼結式ニッケル電極の製造方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来のアルカリ蓄電池用焼結式ニッケル電極の製造方法としては、活物質保持体としての多孔性ニッケル焼結基板を硝酸ニッケルなどの酸性ニッケル塩溶液に浸漬して、多孔性ニッケル焼結基板の細孔中にニッケル塩を含浸した後、含浸されたニッケル塩をアルカリ溶液中で水酸化ニッケルに変化させることで、活物質化させるという活物質充填操作を行って焼結式ニッケル電極を製造する方法がある。この活物質充填操作による多孔性ニッケル焼結基板への活物質の充填量は１回の充填操作では充分な充填量が得られないため、この充填操作を数回繰り返して行うことにより、所望の充填量を充填しなければならない。
【０００３】
活物質の充填効率を上げて製造工程を簡略化するために、含浸液として、高濃度で高温の硝酸ニッケル水溶液などの溶融塩含浸液を用いて、少ない含浸回数で、所望の充填量が得られる方法が採用されるようになった。この場合、高濃度で高温の硝酸ニッケル水溶液などの溶融塩含浸液が用いられるため、含浸液の腐食性が強くなり、ニッケル焼結基板が侵食されて、焼結基板を構成するニッケルが溶解し、焼結式ニッケル電極が脆弱化して、充放電のサイクル特性の低下を招くという欠点があった。
【０００４】
そこで、ニッケル焼結基板の腐食を防止する方法が特開昭６３－４８７４７号公報において提案された。この特開昭６３－４８７４７号公報において提案された方法にあっては、多孔性ニッケル焼結基板をニッケルとコバルトの混合塩溶液中に浸漬した後、アルカリ処理して水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体層を多孔性ニッケル焼結基板の表面に形成し、ついでこの焼結基板を高濃度で高温の硝酸ニッケル水溶液などの溶融塩含浸液に浸漬した後、アルカリ溶液中で活物質化させるようにしている。これにより、水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体層が溶融塩含浸液に浸漬した際に防食作用をするため、焼結基板を構成するニッケルが溶解することが防止されるようになる。
【０００５】
また、従来の硝酸ニッケル塩を含浸した多孔性ニッケル焼結基板をアルカリ溶液中に浸漬して、硝酸ニッケル塩を水酸化ニッケルに変化させて活物質化させた焼結式ニッケル電極においては、ニッケル電極の酸素ガス発生電位とニッケルの酸化還元電位が接近しており、特に、高温においては酸素ガス発生電位が低くなるため、充電の際に、ニッケル活物質の酸化反応と酸素ガス発生反応が競合する。その結果、充電受け入れ性が悪くなるので、電池性能が低下するという問題を生じた。そこで、従来より充電受け入れ性を改善するために、ニッケル電極にコバルトを大量に添加して充電開始電位を下げたり、カドミウムを添加することによって酸素ガス発生電位を上げる方法などが採用されるようになった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、ニッケル電極にコバルトを添加するとニッケル焼結基板の腐食が防止できるとともに高温での充電受け入れ性が改善される反面、コバルトは高価であるために、添加量が多くなるとニッケル電極のコストが高くなるという問題を生じた。また、ニッケル焼結基板の腐食を防止するために生成させる水酸化コバルトなどの固溶体層は直接電池容量に寄与しないため、水酸化コバルトの生成量はニッケル焼結基板の腐食を防止するために少量に抑える方が望ましい。さらに、充電受け入れ性を改善するために活物質中に添加するコバルト量を多くすると、作動電圧が低下するとともに充放電反応に寄与する水酸化ニッケル活物質の充填量が相対的に減少するため、電極容量が低下するという問題を生じた。
以上のことから、コバルトの添加量は少量に抑える方が望ましく、コバルトの添加量を少量に抑えても、エネルギー密度、高温特性、作動電圧に優れた焼結式ニッケル電極を製造できるようにすることを目的として本発明がなされた。
【０００７】
【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明のアルカリ蓄電池用焼結式ニッケル電極の製造方法は、多孔性ニッケル焼結基板をニッケルとコバルトの酸性混合塩溶液に浸漬した後、アルカリ処理して、同多孔性ニッケル焼結基板の表面にニッケル・コバルト固溶水酸化物層を形成する第１工程と、ニッケル・コバルト固溶水酸化物層が形成された多孔性ニッケル焼結基板をアルカリ溶液と酸素の存在下で加熱処理する第２工程と、第２工程によりアルカリ溶液と酸素の存在下で加熱処理された多孔性ニッケル焼結基板を高温、高濃度のニッケルとコバルトの酸性混合塩溶液に浸漬してアルカリ処理することにより多孔性ニッケル焼結基板の細孔中にコバルトを含む水酸化ニッケルを充填する第３工程とを備え、第１工程において生成するコバルト量を、正極活物質全体に含まれるコバルト量の６５重量％以上で８５重量％未満になるように規定している。

【０００８】

第１工程により、多孔性ニッケル焼結基板の表面にニッケル・コバルト固溶水酸化物層が形成される。第２工程により、このニッケル・コバルト固溶水酸化物層がアルカリ溶液と酸素の存在下で加熱処理されて、高次酸化物層に変化する。このコバルト・ニッケルの高次酸化物層は腐食され難いため、第３工程において、高温、高濃度のニッケルとコバルトの酸性混合塩溶液に浸漬しても、安定して多孔性ニッケル焼結基板の腐食および脆弱化を防止することができるようになる。また、この高次酸化物は導電性が良いため、活物質と多孔性ニッケル焼結基板との間の導電性が向上し、活物質利用率および充電効率が向上する。

【０００９】

上述した効果は水酸化ニッケル層のみでは全く効果を示さず、水酸化コバルト層のみでは効果が小さく、ニッケルとコバルトの水酸化物の固溶体層において得られる特有な効果である。これは、ニッケルとコバルトの水酸化物の固溶体が有する特有な結晶構造に起因する良好な導電性に基づくものであると考えられる。

【００１０】

しかしながら、第１工程において生成されるコバルト量が、活物質全体に含まれる全コバルト量に対して６５重量％未満であると、ニッケルとコバルトの水酸化物の固溶体が示していた良好な導電性が得られず、電極容量が低下することとなる。また、第１工程において生成されるコバルト量が、活物質全体に含まれる全コバルト量に対して８５重量％以上になると、ニッケルとコバルトの水酸化物の固溶体が示していた良好な導電性は維持されるものの、第３工程において生成されるコバルト量が少なくなるため、即ち、酸化還元反応（充放電反応）に寄与する水酸化ニッケルの結晶中に固溶状態として含有されるコバルト含有量が低下するため、ニッケル電極の酸化電位を十分に卑にすることができず、結果として、ニッケル電極の酸素ガス発生電位とニッケル電極の酸化電位との電位差を大きくすることができず、高温での充電受け入れ性を低下させてしまう。

【００１１】

このことから、本発明においては、第１工程において生成するコバルト量を、正極活物質全体に含まれるコバルト量の６５重量％以上で８５重量％未満の範囲になるように規定している。

【００１２】

さらに、正極活物質全体に含まれるコバルト量が正極活物質全体に含まれるニッケル量に対して５重量％未満では、ニッケルとコバルトの水酸化物の固溶体が示していた良好な導電性およびニッケル電極の酸化還元電位の引き下げ効果がともに低下する。これにより、電極容量および高温での充電受け入れ性もともに低下し、電池性能が著しく損なわれる。一方、正極活物質全体に含まれるコバルト量が正極活物質全体に含まれるニッケル量に対して１０重量％以上になると、正極活物質中の電池容量に寄与しない成分が増えるため、電極容量が著しく低下して、エネルギー密度の低下をきたすとともに、コバルトのコストに起因する電極のコストの上昇をもたらすこととなる。このことから、正極活物質全体に含まれるコバルト量は、正極活物質全体に含まれるニッケル量に対して５重量％以上で１０重量％未満の範囲に規定することが好ましい。

【００１３】
なお、本発明において、正極活物質全体に含まれるコバルト量とは、第１工程および第３工程において生成するコバルト量を意味し、正極活物質全体に含まれるニッケル量とは、第１工程および第３工程において生成するニッケル量を意味する。
【００１４】
【発明の実施の形態】
１．焼結基板の作製
ニッケル粉末にカルボキシメチルセルロース等の増粘剤および水を混練してスラリーを調整し、このスラリーをニッケル多孔体からなる導電性芯体に塗着する。この後、スラリーを塗着した導電性芯体を還元性雰囲気下で焼結し、多孔度８５％のニッケル焼結基板を作製する。
【００１５】
２．ニッケル電極の作製
（１）実施例１
ａ）第１工程
上述のように作製した多孔度８５％のニッケル焼結基板を比重１．２０の硝酸コバルトと硝酸ニッケルの酸性混合塩水溶液に浸漬した後、８０℃で２５％の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬してニッケル焼結基板の表面に水酸化コバルトと水酸化ニッケルの固溶水酸化物層を生成させる。
【００１６】
ｂ）第２工程
このニッケル焼結基板を水酸化ナトリウム水溶液中より引き上げ、水酸化ナトリウム水溶液を除去することなく、９０℃で湿度８０％の空気雰囲気中で加熱する。これにより、生成さた固溶水酸化物層は高次酸化物層となり、ニッケル焼結基板の表面はニッケルとコバルトの水酸化物の高次酸化物層で覆われることとなる。
【００１７】
ｃ）第３工程
ついで、ニッケルとコバルトの高次酸化物層で覆われたニッケル焼結基板を８０℃で、比重１．７０の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの酸性混合塩水溶液に浸漬して、ニッケル焼結基板の細孔内に硝酸ニッケルと硝酸コバルトを析出させる。この後、このニッケル焼結基板を２５％の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、ニッケル焼結基板の細孔内に析出させた硝酸ニッケルと硝酸コバルトを水酸化物に置換して活物質化処理する。
【００１８】
ｄ）繰り返し工程
ついで、上記の第３工程の処理操作を所定回数（例えば７回）繰り返して、ニッケル焼結基板の細孔内に所定量の活物質が充填された焼結式ニッケル電極を作製した。
【００１９】
（コバルト添加量の検討）
ここで、ニッケルとコバルトの高次酸化物層で覆われたニッケル焼結基板を８０℃で、比重１．７０の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの酸性混合塩水溶液に浸漬するに際して、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを０．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ａとし、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを１．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｂとし、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを１．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｃとし、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを２．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｄとし、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを５．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｅとし、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを７．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｆとし、硝酸ニッケル

１００重量％に対して硝酸コバルトを１０．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて作製された焼結式ニッケル電極を電極ｇとする。

【００２０】

なお、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを０．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して９２重量％が生成され、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを１．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して７５重量％が生成され、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを１．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して６５重量％が生成される。

【００２１】

また、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを２．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して５４重量％が生成され、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを５．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して３５重量％が生成される。

【００２２】

さらに、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを７．５重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して２９重量％が生成され、硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを１０．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いて７回の含浸操作を行うと、第１工程で含浸されたコバルト量は活物質全体に含まれるコバルト量に対して２４重量％が生成される。

【００２３】

（電極容量の測定）

以上のように作成した焼結式ニッケル電極ａ～ｇと、対極としてのニッケル板と、比重が１．２の水酸化カリウム（ＫＯＨ）水溶液とを用いて、開放系の試験セルをそれぞれ作成した。

この試験セルを５０ｍＡの充電電流で２０時間充電した後、５００ｍＡの放電電流で、対極のニッケル板に対する電圧が－１．５Ｖになるまで放電させ、そのときの放電時間から電極容量を求めると下記の表１に示すような結果となった。

【００２４】

（充電温度特性の測定）

ついで、これらの焼結式ニッケル電極ａ～ｇを用いて、それらの電極容量の約２倍程度の容量を有する公知の非焼結式カドミウム負極とセパレータとを組み合わせて、それぞれ電極体を形成した後、それぞれの電極体をそれぞれ外装缶内に挿入し、これらに電解液として比重１．２５の水酸化カリウム水溶液を注入して、公称容量５００ｍＡｈのＡＡサイズのニッケル－カドミウム蓄電池Ａ～Ｇを作製した。

【００２５】

ここで、焼結式ニッケル電極ａを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ａとし、焼結式ニッケル電極ｂを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｂとし、焼結式ニッケル電極ｃを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｃとし、焼結式ニッケル電極ｄを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｄとし、焼結式ニッケル電極ｅを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｅとし、焼結式ニッケル電極ｆを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｆとし、焼結式ニッケル電極ｇを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｇとする。

【００２６】

これらの各電池Ａ～Ｇを２０℃にて０．１Ｃ（５０ｍＡ）の充電電流で１６時間充電した

後、１Ｃ（５００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させ、このときの放電時間から２０℃で充電した場合の放電容量を求めた。一方、これらの各電池Ａ～Ｇを４０℃にて０．１Ｃ（５０ｍＡ）の充電電流で１６時間充電した後、１Ｃ（５００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させ、このときの放電時間から４０℃で充電した場合の放電容量を求めた。

【００２７】

ついで、上述のようにして求めた２０℃で充電した場合の放電容量に対する４０℃で充電した場合の放電容量の比率（％）を算出し、これを４０℃での充電温度特性（％）とした。これらの結果を表にしてまとめると、以下の表１に示すような結果となった。

【００２８】

【表１】

電池種類	電極種類	全コバルト量に対する第１工程でのコバルトの生成割合（重量％）	電極容量（ｍＡｈ）	充電温度特性（％）
Ａ	ａ	９２	５５９	６３．１
Ｂ	ｂ	７５	５５０	７０．５
Ｃ	ｃ	６５	５４６	７０．９
Ｄ	ｄ	５４	４９７	７１．２
Ｅ	ｅ	３５	４４０	７２．５
Ｆ	ｆ	２９	４１７	７３．８
Ｇ	ｇ	２４	４０５	７４．２

【００２９】

そして、正極活物質全体に含まれるコバルト量に対する第１工程で生成されたコバルト量の比率を横軸とし、上述のようにして求めた電極容量（ｍＡｈ）および４０℃での充電温度特性（％）を縦軸にして、上記表１で示した値をプロットしてグラフで表すと、図１に示すような結果となった。なお、図１において、実線は４０℃での充電温度特性（％）を表し、破線は電極容量（ｍＡｈ）を表している。

【００３０】

上記表１および図１より明らかなように、４０℃での充電温度特性（％）に関しては、第１工程で生成されたコバルト量が活物質全体に含まれるコバルト量に対して８５重量％となるまでは緩やかに低下し、８５重量％以上になると急激に低下していることが分かる。また、電極容量（ｍＡｈ）に関しては、第１工程で生成されたコバルト量が活物質全体に含まれるコバルト量に対して６５重量％となるまでは著しく増加するが、それ以後は緩やかに増加していることが分かる。

【００３１】

これは、第１工程において生成されたコバルト量が正極活物質全体に含まれる全コバルト量に対して６５重量％になるまでは、そのコバルトの増加に伴うニッケル焼結基板表面の導電性向上に対する電極容量の増加効果が大きいが、６５重量％でほぼ充分な導電性が得られ、それ以上にコバルト量の比率を増加させても、電極容量増加に対して大きな効果が得られなかったためと考えられる。

【００３２】

また、第１工程において生成されたコバルト量が正極活物質全体に含まれる全コバルト量に対して８５重量％以上になると、ニッケル焼結基板表面の高次酸化物が示す良好な導電性は維持されるものの、第３工程を繰り返すことにより充填された活物質中のコバルト量が減少し、その活物質の酸化還元電位を酸素ガス発生電位よりも十分に卑にすることができないため、４０℃での充電温度特性（％）が低下し、即ち、充電受け入れ性が低下して、結果として電極容量が低下したと考えられる。

【００３３】

以上のことから、第１工程において生成されたコバルト量が活物質全体に含まれる全コバルト量に対して６５重量％以上で８５重量％未満とすることにより、コバルト添加量を最小限に抑えても、電池容量を低下させることなく、かつ高温での充電受け入れ性を向上させることができるようになる。

【００３４】

（２）実施例２

ａ）第１工程

上述の実施例１と同様に作製した多孔度８５％のニッケル焼結基板を比重１．２０の硝酸コバルトと硝酸ニッケルの酸性混合塩水溶液に浸漬した後、８０℃で２５％の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬してニッケル焼結基板の表面に水酸化コバルトと水酸化ニッケルの固溶水酸化物層を生成させる。

【００３５】

ｂ）第２工程

このニッケル焼結基板を水酸化ナトリウム水溶液中より引き上げ、水酸化ナトリウム水溶液を除去することなく、９０℃で湿度８０％の空気雰囲気中で加熱する。これにより、生成さた固溶水酸化物層は高次酸化物層となり、ニッケル焼結基板の表面はニッケルとコバルトの水酸化物の高次酸化物層で覆われることとなる。

【００３６】

ｃ）第３工程

ついで、高次酸化物層で覆われたニッケル焼結基板を８０℃で、比重１．７０の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの酸性混合塩水溶液（この酸性混合塩水溶液としては硝酸ニッケル１００重量％に対して硝酸コバルトを２．０重量％含有する酸性混合塩水溶液を用いている）に浸漬して、ニッケル焼結基板の細孔内に硝酸ニッケルと硝酸コバルトを析出させる。この後、このニッケル焼結基板を２５％の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、ニッケル焼結基板の細孔内に析出させた硝酸ニッケルと硝酸コバルトを水酸化物に置換して活物質化処理する。

【００３７】

ｄ）繰り返し工程

ついで、上記の第３工程の処理操作を所定回数（例えば７回）繰り返して、ニッケル焼結基板の細孔内に所定量の活物質が充填された焼結式ニッケル電極を作製した。

【００３８】

（ニッケル添加量とコバルト添加量との関係についての検討）

ここで、第１工程と第３工程で用いる酸性混合塩水溶液の硝酸ニッケルと硝酸コバルトの比率を調整し、第１工程で生成するコバルト量が正極活物質全体に含まれるコバルト量に対して一定の値になるようにして、正極活物質全体に含まれるニッケル量に対する正極活物質全体に含まれるコバルト量の割合が、上記実施例２の場合の０．２５倍、０．５０倍、０．７５倍、１．００倍（実施例２と同様）、１．２５倍および１．５０倍となった焼結式ニッケル電極を得た。

【００３９】

こうして作製した焼結式ニッケル電極のうち、前記割合が０．２５倍の焼結式ニッケル電極を電極ｈとし、０．５０倍の焼結式ニッケル電極を電極ｉとし、０．７５倍の焼結式ニッケル電極を電極ｊとし、１．００倍（実施例２と同様）の焼結式ニッケル電極を電極ｋとし、１．２５倍の焼結式ニッケル電極を電極ｌとし、１．５０倍の焼結式ニッケル電極

を電極ｍとする。なお、上記電極ｈの正極活物質全体に含まれるコバルト量は正極活物質全体に含まれるニッケル量に対して２．３重量％となる。同様に、電極ｉは４．６重量％となり、電極ｊは６．９重量％となり、電極ｋは９．２重量％となり、電極ｌは１１．５重量％となり、電極ｍは１３．８重量％となる。

【００４０】

（電極容量の測定）

以上のように作成した焼結式ニッケル電極ｈ～ｍと、対極としてのニッケル板と、比重が１．２の水酸化カリウム（ＫＯＨ）水溶液とを用いて、開放系の試験セルをそれぞれ作成した。

この試験セルを５０ｍＡの充電電流で２０時間充電した後、５００ｍＡの放電電流で、対極のニッケル板に対する電圧が－１．５Ｖになるまで放電させ、そのときの放電時間から電極容量を求めると下記の表２に示すような結果となった。

【００４１】

（充電温度特性の測定）

ついで、これらの焼結式ニッケル電極ｈ～ｍを用いて、それらの電極容量の約２倍程度の容量を有する公知の非焼結式カドミウム負極とセパレータとを組み合わせて、それぞれ電極体を形成した後、それぞれの電極体をそれぞれ外装缶内に挿入し、これらに電解液として比重１．２５の水酸化カリウム水溶液を注入して、公称容量５００ｍＡｈのＡＡサイズのニッケル－カドミウム蓄電池Ｈ～Ｍを作製した。

【００４２】

ここで、焼結式ニッケル電極ｈを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｈとし、焼結式ニッケル電極ｉを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｉとし、焼結式ニッケル電極ｊを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｊとし、焼結式ニッケル電極ｋを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｋとし、焼結式ニッケル電極ｌを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｌとし、焼結式ニッケル電極ｍを用いたニッケル－カドミウム蓄電池を電池Ｍとする。

【００４３】

これらの各電池Ｈ～Ｍを２０℃にて０．１Ｃ（５０ｍＡ）の充電電流で１６時間充電した後、１Ｃ（５００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させ、このときの放電時間から２０℃で充電した場合の放電容量を求めた。一方、これらの各電池Ｈ～Ｍを４０℃にて０．１Ｃ（５０ｍＡ）の充電電流で１６時間充電した後、１Ｃ（５００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させ、このときの放電時間から４０℃で充電した場合の放電容量を求めた。

【００４４】

ついで、上述のようにして求めた２０℃で充電した場合の放電容量に対する４０℃で充電した場合の放電容量の比率（％）を算出し、これを４０℃での充電温度特性（％）とした。これらの結果を表にしてまとめると、以下の表２に示すような結果となった。

【００４５】

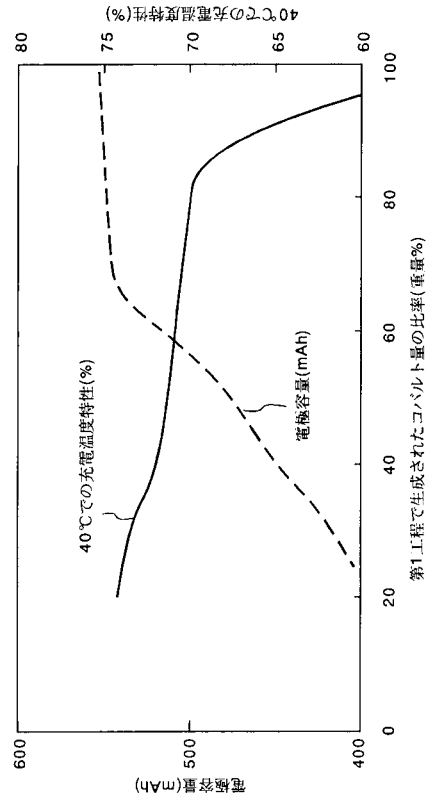
【表２】

電池種類	電極種類	全活物質中のニッケル量１に対するコバルト量の生成割合（重量%）	電極容量（ｍＡｈ）	充電温度特性（%）
H	h	２．３	５３１	６３．０
I	i	４．６	５５９	６９．１
J	j	６．９	５６２	７０．０
K	k	９．２	５５２	７０．４
L	l	１１．５	５４２	７０．６
M	m	１３．８	５２７	７１．０

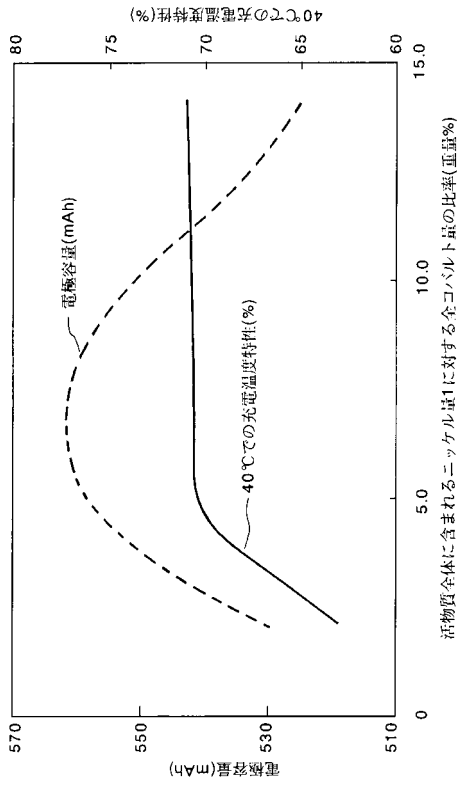
【００４６】
そして、正極活物質全体に含まれるニッケル量に対する正極活物質全体に含まれるコバルト量の比率（重量%）を横軸とし、上述のようにして求めた電極容量（ｍＡｈ）および４０℃での充電温度特性（%）を縦軸にして、上記表２で示した値をプロットしてグラフで表すと、図２に示すような結果となった。なお、図２において、実線は４０℃での充電温度特性（%）を表し、破線は電極容量（ｍＡｈ）を表している。
【００４７】
上記表２および図２より明らかなように、電極容量（ｍＡｈ）に関しては、活物質全体に含まれる全ニッケル量に対してコバルト量が７重量%になるまでは、ニッケル焼結基板表面の導電性が向上することにより電極容量が増大し、その後は充放電反応に寄与するニッケル量が相対的に減少することにより電極容量が減少していることが分かる。また、活物質全体に含まれる全ニッケル量に対してコバルト量が１０重量%以上になると、ニッケル量が減少することに比例して電極容量が減少していることが分かる。このことから、コバルト量を活物質全体に含まれる全ニッケル量に対して１０重量%以上に増加させることは、単に電極容量を減少させるだけである。
【００４８】
一方、４０℃での充電温度特性（%）に関しては、正極活物質全体に含まれる全ニッケル量に対してコバルト量が５重量%までは、著しく増加するがそれ以後は緩やかに増加していることが分かる。これは、コバルト量が増加すると活物質の酸化還元電位が卑になり、酸素ガス発生電位との電位差が増すことにより、コバルト量が５重量%になるまでは、充電受け入れ性、即ち充電温度特性が急激に向上するためと考えられる。また、コバルト量が５重量%に達すると、酸化還元電位が酸素ガス発生電位よりも十分に卑になり、コバルト量増加に伴う充電温度特性の向上も緩やかになったためと考えられる。
【００４９】
以上のことから、活物質全体に含まれる全ニッケル量に対して活物質全体に含まれる全コバルト量を５重量%以上で１０重量%未満とすることにより、コバルト添加量を最小限に抑えても、電池容量を低下させることなく、かつ高温での充電受け入れ性を向上させることができるようになる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　第１工程で生成されたコバルト量の比率（重量%）と電極容量（ｍＡｈ）との関係、および第１工程で生成されたコバルト量の比率（重量%）と４０℃での充電温度特性（%）との関係を示す図である。
【図２】　活物質全体に含まれるニッケル量１に対する全コバルト量の比率（重量%）と

電極容量（ｍＡｈ）との関係、および活物質全体に含まれるニッケル量１に対する全コバルト量の比率（重量％）と４０℃での充電温度特性（％）との関係を示す図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　柴田　陽一郎
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　安藤　英起
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　齋藤　恭一

(56)参考文献　特開平１１－０３１５０５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M 4/24 ～ H01M 4/32
H01M 4/52
H01M 4/80