

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月16日(16.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/147019 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/32 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001191

(22) 国際出願日: 2018年1月17日(17.01.2018)

(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 2017-022452 2017年2月9日(09.02.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 河野 聡(KONO Satoshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 南形 厚志(MINAGATA Atsushi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2

丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 篠田 英明(SHINODA Hideaki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

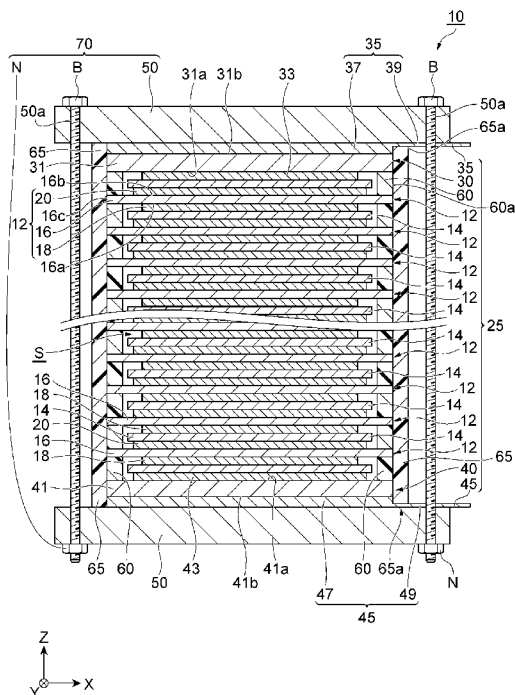
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: NICKEL HYDROGEN BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル水素電池

[図1]



(57) Abstract: This nickel hydrogen battery 10 is provided with: an electrode structure 25 which sequentially comprises a collector 16, a positive electrode active material layer 18, a separator 14, a negative electrode active material layer 20 and a collector 16 in this order; and a compressive force application mechanism 70 which applies a compressive force to the electrode structure 25 in the thickness direction of the electrode structure. The positive electrode active material layer 18 contains nickel hydroxide. The negative electrode active material layer 20 contains a hydrogen storage alloy. The thickness of the separator 14 under the compressive force is 50-80 μm .

(57) 要約: ニッケル水素電池10は、集電体16、正極活物質層18、セパレータ14、負極活物質層20、集電体16を、この順に有する電極構造体25と、電極構造体25に対して前記電極構造体の厚み方向に圧縮力を与える圧縮力付与機構70と、を備える。正極活物質層18は水酸化ニッケルを含有する。負極活物質層20は水素吸蔵合金を含有する。圧縮力下でセパレータ14の厚みが50~80 μm である。



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

- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ニッケル水素電池

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル水素電池に関する。

背景技術

[0002] 従来より、空孔内に正極活物質を収容した正極活物質内包集電体、セパレータ、負極活物質層、負極集電体、をこの順に有する電極構造体を備えたニッケル水素電池が知られている。正極活物質は充電時に収縮し放電時に膨張する一方、負極活物質は充電時に膨張し放電時に収縮する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-66246号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、電池の抵抗を低下させて急速充放電を可能とするために、上述の従来のニッケル水素電池においてセパレータの厚みを例えば60 μ m程度にまで薄くすることが考えられる。しかしながら、本発明者らが検討したところところで、上述のニッケル水素電池においてセパレータを60 μ m程度に薄くしても、満充電付近での充放電の抵抗があまり向上しないことが判明した。

[0005] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、満充電付近での充放電の抵抗を向上できるニッケル水素電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らが鋭意検討したところ以下の知見を得た。放電に伴って負極活物質層の厚みは増加するが、正極活物質は多孔質正極集電体の空孔内で収縮するため、放電時には正極集電体の厚みは減少しない。したがって、電極構造体に厚み方向に圧縮応力が付与されて、電極構造体の総厚みの増加が規制

されている場合、充電時に負極活物質層が膨張した分に対応して、柔らかいセパレータが圧縮され、セパレータの厚み及び空隙率が小さくなってセパレータに保持される電解液量が減る。これにより、特に満充電付近での充放電に対する抵抗が増大する。この傾向は、特に、セパレータが薄い場合に顕著となる。

[0007] 本発明に掛かるニッケル水素電池は、第一集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層、第二集電体を、この順に有する電極構造体と、前記電極構造体に対して前記電極構造体の厚み方向に圧縮力を与える圧縮力付与機構と、を備える。そして、前記正極活物質層は水酸化ニッケルを含有し、前記負極活物質層は水素吸蔵合金を含有し、前記圧縮力下で前記セパレータの厚みが $50 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

[0008] 本発明によれば、圧縮力付与機構が、電極構造体の厚み方向に圧縮力を印加するので、充放電過程で発生するガスの気泡により、セパレータと正極活物質層間、及び、セパレータと負極活物質層間にギャップが生成されることが抑制され、気泡の介在による抵抗の増大が抑制される。また、セパレータが十分薄いので、充放電の抵抗を低くできる。さらに、第一及び第二集電体の内部でなく、これらの外に正極活物質層及び負極活物質層を設けている。本発明では圧縮力付与機構により電極構造体の総厚みの増加が規制されるが、充電時に負極活物質層が膨張する際には正極活物質層が収縮でき、放電時に正極活物質層が膨張する際には負極活物質層が収縮できる。したがって、セパレータが薄いにもかかわらず、充放電に伴うセパレータの余計な圧縮を抑制でき、満充電の近傍でのセパレータの液量の減少による抵抗の増大も抑制できる。

[0009] ここで、前記圧縮力付与機構は、厚み方向の圧縮力が無い状態の前記セパレータの厚みを T_0 とし、前記圧縮力付与機構により圧縮力が付与された状態の前記セパレータの厚みを T_1 とした時に、 $0 < 1 - (T_1 / T_0) \leq 0.35$ を満たすように前記電極構造体に圧縮力を付与することができる。

[0010] これによれば、セパレータの圧縮度合いの上限の設定により、セパレータ

が圧縮されすぎて抵抗が増大することが抑制される。 $1 - (T1 / T0)$ の下限は、0.1 とすることが好適である。

[0011] また、前記第一集電体と前記正極活物質層との厚みの比は1 : 10 ~ 5 : 7、前記第二集電体と前記負極活物質層との厚みの比は1 : 10 ~ 5 : 6 であることができる。

[0012] また、前記第一集電体の前記正極活物質層と対向する面とは反対側の面に、別の負極活物質層を有し、前記第二集電体の前記負極活物質層と対向する面とは反対側の面に、別の正極活物質層を有することができる。

さらに、前記第一集電体及び前記第二集電体はそれぞれニッケル層を含むことができる。

発明の効果

[0013] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、満充電付近での充放電の抵抗を向上できるニッケル水素電池を提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施形態に係るニッケル水素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

[0015] 図1に示すように、本発明の一実施形態にかかるニッケル水素電池10は、電極構造体25と、ケース65と、電極構造体25に厚み方向に圧縮力を付与する圧縮力付与機構70と、を主として有する。

電極構造体25は、複数のバイポーラ電極12と、正極終端電極30と、正極端子部材35と、負極終端電極40と、負極端子部材45と、スペーサ60と、を備える。

[0016] 複数のバイポーラ電極12のそれぞれは、一方の面16a及び一方の面16aとは反対側の他方の面16bを有する集電体16と、一方の面16aに設けられた正極活物質層18と、他方の面16bに設けられた負極活物質層20とを有している。複数のバイポーラ電極12は、セパレータ14を介して直列に、すなわち、セパレータ14を介して正極活物質層18と負極活物質層20とが対向するように積層される。

[0017] 各集電体 16 はニッケル箔であることができる。ニッケル箔などの集電体の構造は特に限定されない、通常は非多孔質すなわち、細孔構造を有さない板であることが好ましいが、細孔構造を有していてもよい。また、ニッケル箔等の集電体は例えば孔径 10 ~ 2000 μm 程度の貫通孔を有するいわゆるパンチングメタル形状でもよい。また、集電体 16 は、表面が粗化されたニッケル箔等の表面粗化形状でもよい。ニッケル箔は、無垢の箔でなくてもよく、例えば、表面が Ni メッキされた鋼板等の Ni メッキ箔（ニッケルメッキ層と、鋼箔などの金属箔との積層体）など、少なくともニッケル層を有するものであってもよい。また、各集電体 16 は、ニッケル以外の金属材料などの導電材料の層でもよい。集電体 16 の厚みの例は、10 ~ 100 μm である。

[0018] 正極活物質層 18 は、正極活物質として水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の粒子を含む。正極活物質層 18 とは、集電体 16 の主面上に設けられている部分を言い、集電体 16 内に存在する正極活物質を含まない。

[0019] 集電体 16 と正極活物質層 18 との厚みの比は特に限定されないが、1 : 10 ~ 5 : 7 とすることができる。正極活物質層 18 の厚みの例は、10 ~ 200 μm である。

[0020] 集電体 16 のニッケル箔等が多孔質である場合には、正極活物質層 18 とは別に、正極活物質が集電体内の細孔内を充填していてもよい。集電体 16 がパンチングメタルの場合には、正極活物質層 18 とは別に、正極活物質が貫通孔の中を充填していてもよい。

[0021] 正極活物質層 18 は、正極活物質の他に、金属コバルト、コバルト化合物、などの導電助剤； Y_2O_3 、 WO_3 などの過充電添加剤；アクリル樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのバインダ；を含むことができる。

[0022] 負極活物質層 20 は、負極活物質として水素吸蔵合金の粒子を含む。負極活物質層 20 とは、集電体 16 の主面上に設けられている部分を言い、集電体 16 内に存在する負極活物質を含まない。

[0023] 集電体 16 と負極活物質層 20 との厚みの比は特に限定されないが、1 :

10～5：6とすることができる。負極活物質層20の厚みの例は、10～150 μ mである。

[0024] 集電体16のニッケル箔等が多孔質である場合には、負極活物質層20とは別に、負極活物質が細孔内を充填していてもよい。集電体がパンチングメタルの場合には、負極活物質層20とは別に、負極活物質は貫通孔の中を充填していてもよい。

[0025] 負極活物質層20は、負極活物質の他に、カーボンブラック、ケッチェンブラックなどの導電助剤；アクリル樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのバインダを含むことができる。

[0026] 正極活物質層18と負極活物質層20とが対向する面における単位面積あたりの負極容量をN、正極容量をPとしたときに、 N/P は、1.2～2とすることができる。

[0027] セパレータ14は、互いに隣接するバイポーラ電極12の間、正極終端電極30とバイポーラ電極12との間、及びバイポーラ電極12と負極終端電極40との間に配置されている。セパレータ14は、例えば多孔膜又は不織布である。セパレータ14は電解液を透過させ得る。セパレータ14の材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリイミド等が挙げられる。セパレータ14の一方の主面は正極活物質層18と、他方の主面は負極活物質層20と接触している。圧縮力付与機構70により圧縮力を与えられた状態でのセパレータの厚みT1は50～80 μ mである。圧縮されない状態でのセパレータの厚みT0の例は60～110 μ mである。本実施形態のニッケル水素電池は、SOC（充電状態）が0～100%のいずれかにおいて、圧縮力下でセパレータの厚みT1が上記を満たす。

[0028] 電解液としては、例えば水酸化カリウム水溶液等のアルカリ溶液が使用され得る。

[0029] 正極終端電極30は、複数のバイポーラ電極12（バイポーラ電極群）のZ軸方向における一方側の端部にセパレータ14を介して配置される。正極

終端電極 30 は、ニッケル、ステンレススチール、Niメッキされた鋼板等からなる金属板である外側集電体 31 と、外側集電体 31 の一方の面 31a に設けられた外側正極活物質層 33 と、を有している。外側集電体 31 は、Z 軸方向において集電体 16 よりも厚い。外側正極活物質層 33 は、バイポーラ電極 12 における正極活物質層 18 と同じ構成である。

[0030] 負極終端電極 40 は、複数のバイポーラ電極 12（バイポーラ電極群）の Z 軸方向における他方側の端部にセパレータ 14 を介して配置される。負極終端電極 40 は、ニッケル、ステンレススチール、Niメッキされた鋼板等からなる金属板である外側集電体 41 と、外側集電体 41 の一方の面 41a に設けられた外側負極活物質層 43 と、を有している。外側集電体 41 は、Z 軸方向において集電体 16 よりも厚い。外側負極活物質層 43 は、バイポーラ電極 12 における負極活物質層 20 と同じ構成である。

[0031] 正極端子部材 35 は、正極終端電極 30 と拘束体 50 との間に配置され、正極終端電極 30 における外側集電体 31 に接触配置されている。正極端子部材 35 は、接触部 37 と、引出部 39 と、を有している。接触部 37 は、正極終端電極 30 における外側集電体 31 の他方の面 31b に、接触配置されている。引出部 39 は、後段にて詳述するケース 65 における貫通部 65a に挿通され、ケース 65 の外側に引き出される。

[0032] 負極端子部材 45 は、負極終端電極 40 と拘束体 50 との間に配置され、負極終端電極 40 における外側集電体 41 に接触配置されている。負極端子部材 45 は、接触部 47 と、引出部 49 と、を有している。接触部 47 は、負極終端電極 40 における外側集電体 41 の他方の面 41b に、接触配置されている。引出部 49 は、後段にて詳述するケース 65 における貫通部 65a に挿通され、ケース 65 の外側に引き出される。上述の引出部 39 及び引出部 49 は、ニッケル水素電池 10 の充放電用の端子として機能する。

[0033] スペーサ 60 は、隣接するバイポーラ電極 12 の集電体 16 同士の隙間に外殻を形成して、互いに隣接する集電体 16 間に収容空間 S を形成する。スペーサ 60 は、集電体 16 の周縁 16c に沿って配置されており、枠体とし

て形成されている。スペーサ60の一辺の長さは、例えば、10mm～1,000mmとすることができる。スペーサ60は、電解液（水酸化カリウム）に対する耐性を有するゴム系樹脂から形成されることができる。ゴム系樹脂の例には、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエンゴム）及びフッ素ゴム等が含まれる。スペーサ60の軸方向の両端はそれぞれ集電体の表面に接着されていることができる。

[0034] ケース65は、筒状に形成された樹脂の筒状体であり、電極構造体25の側面を取り囲んでこれを保持する。ケース65内には電解液が充填される。ケース65は、電解液（水酸化カリウム）に対する耐腐食性を有すると共にガス透過性が低い、絶縁性の樹脂から形成されている。ケース65を形成する樹脂の例は、変性PPE（変性ポリフェニレンエーテル）及びPPS（ポリフェニレンサルファイド）が含まれる。

[0035] 圧縮力付与機構70は、一对の拘束体50、50と、ボルトBと、ナットNとを備える。

[0036] 一对の拘束体50、50は、電極構造体25及びケース65を、電極構造体25の厚み方向（Z方向）に挟持する。一对の拘束体50、50は、SUS（ステンレス鋼）等の金属材料、及び、樹脂などにより形成されることができる。

[0037] 一对の拘束体50、50は、Z軸方向に延びるボルトBを貫通するための貫通孔50aを有する。貫通孔50aは、Z軸方向から見てケース65の外側に配置される。ボルトBは、一方の拘束体50から他方の拘束体50に向かって挿通される。ボルトBの先端にはナットNが螺合される。これにより、一对の拘束体50、50は、電極構造体25及びケース65に対して、Z方向（電極構造体25の厚み方向）への圧縮力を付与する。その結果、ケース65が密閉される。また、電極構造体25中のセパレータ14が圧縮された状態に維持され、また、電極構造体25の総厚みの増加が規制される。ボルトBの貫通孔50aは、貫通孔内周及びボルト座面とその周面が絶縁処理されている。

[0038] 電極構造体 25 内のセパレータ 14 は、細孔構造或いは繊維構造を有するので、柔らかい、すなわち、弾性を有する。したがって、セパレータ 14 は、圧縮力付与機構 70 の圧縮力により、圧縮されて厚みが薄くなることができる。例えば、ケース 65 の軸方向長さを、圧縮力をかけない場合における電極構造体 25 の厚みよりも短くすれば、圧縮力付与機構 70 によりセパレータ 14 を容易に圧縮できる。すなわち、圧縮力付与機構 70 によるセパレータの圧縮の程度は、圧縮応力を印加しない状態の電極構造体 25 の厚みと、ケース 65 の Z 軸方向長さとの差を変更することにより、適宜調節できる。

[0039] ここで、厚み方向の圧縮応力を付与しない状態のセパレータ 14 の厚みを T_0 とし、厚み方向の圧縮応力が付与された状態のセパレータ 14 の厚みを T_1 とする。この時、圧縮力付与機構 70 は、 $0 < 1 - (T_1 / T_0) \leq 0.35$ を満たすように、電極構造体 25 に厚み方向に圧縮力を及ぼすことが好適である。 $1 - (T_1 / T_0)$ の下限は、0.1 以上とすることが好適である。圧縮力下において、セパレータ 14 の厚みは SOC に応じて変化しうるが、SOC が 0 ~ 100 % のいずれかにおいて、上記関係を満たせば良い。

[0040] 次に、一実施形態のニッケル水素電池 10 の作用効果について説明する。本実施形態にかかるニッケル水素電池 10 によれば、圧縮力付与機構 70 が、電極構造体 25 の厚み方向に圧縮力を印加するので、充放電過程で発生するガスの気泡により、セパレータ 14 と正極活物質層 18 間、及び、セパレータ 14 と負極活物質層 20 間にギャップが生成されることが抑制され、気泡の介在による抵抗の増大が抑制される。また、セパレータ 14 が十分薄いので、充放電の抵抗を低くできる。さらに、本実施形態では圧縮力付与機構 70 により使用時（充放電時）における電極構造体 25 の総厚みの増加が規制されるが、各集電体 16 の内部でなくこれらの外に正極活物質層 18 及び負極活物質層 20 を設けているので、充電時に負極活物質層 20 が膨張する際には正極活物質層 18 が収縮でき、放電時に正極活物質層 18 が膨張する

際には負極活物質層 20 が収縮できる。したがって、セパレータ 14 が薄いにもかかわらず、充放電に伴うセパレータ 14 の余計な圧縮を低下でき、満充電の近傍でのセパレータ 14 の液量の減少による抵抗の増大も抑制できる。ここで、「満充電」とは SOC でいうと 80～100%程度のことをいう。

[0041] また、圧縮力付与機構 70 は、厚み方向の圧縮応力が無い状態のセパレータ 14 の厚みを T_0 とし、圧縮力付与機構 70 により厚みが規制された状態の前記セパレータの厚みを T_1 とした時に、 $0 < 1 - (T_1 / T_0) \leq 0.35$ を満たすように、電極構造体 25 に圧縮力を付与する。したがって、セパレータの圧縮度合いの上限の設定により、セパレータが圧縮されすぎて抵抗が増大することも抑制される。

[0042] また、上記実施形態では、各集電体 16 の一方面に正極活物質層 18 が、他方面に負極活物質層 20 を有するバイポーラ電極となっているため、セル間接続抵抗が低減できる効果がある。

[0043] 以上、一実施形態について詳細に説明されたが、本発明は上記実施形態に限定されない。

[0044] 例えば、上記実施形態では、圧縮力付与機構 70 は、一对の拘束体 50、50 と、ボルト B と、ナット N とを備えるが、これ以外の形態の圧縮力付与機構を採用することも可能である。例えば、圧縮力付与機構として金属缶を採用し、電極構造体 25 を当該金属缶内に収容して、金属缶の上下面から電極構造体に厚み方向に圧縮力を付与することができる。

[0045] また、バイポーラ電極 12 に代えて、集電体 16 の両面に正極活物質層 18 を有する正極と、集電体の両面に負極活物質層 20 を有する負極とを、セパレータ 14 を介して交互に配置した電極構造体でも実施可能である。

[0046] また、電極構造体 25 は、少なくとも、集電体（第一集電体）、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層、集電体（第二集電体）をこの順に有していれば良く、電池セル（正極活物質層及び負極活物質層）の積層の数も特に限定されない。

[0047] さらに、電極構造体 25 が、正極終端電極 30 と、正極端子部材 35 と、負極終端電極 40 と、負極端子部材 45 と、スペーサ 60 を有していなくてもよい。例えば、セルの両端の集電・配線方法は適宜選択でき、また、スペーサ 60 も特に必須でも無い。さらに、ケース 65 の形態も種々の変形が可能である。

[0048] このようなニッケル水素電池 10 は、例えばフォークリフト、ハイブリッド自動車、又は電気自動車等の車両に搭載されるニッケル水素二次電池として使用できる。

実施例

[0049] (実施例 1)

正極用及び負極用集電体として、細孔構造を有さない無垢のニッケル箔を用いた。ニッケル箔の一方面に正極活物質層を設けた正極と、別のニッケル箔の一方面に負極活物質層を設けた負極とを作製した。

[0050] 正極活物質層の配合重量比は、水酸化ニッケル粒子／金属コバルト粒子／ Y_2O_3 粒子／アクリル系樹脂バインダ／カルボキシメチルセルロースにおいて、 $91.3/5/1/2/0.7$ とした。正極活物質層の目付量は、 27.8 mg/cm^2 とした。正極活物質層の密度は 3.2 g/cm^3 であった。ニッケル箔の厚み、正極活物質層の厚み、集電体及び正極活物質層の合計厚みは、それぞれ、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $88\text{ }\mu\text{m}$ 、 $108\text{ }\mu\text{m}$ だった。

[0051] 負極活物質層の配合重量比は、A2B7 型水素吸蔵合金粒子／アクリル系バインダ／カルボキシメチルセルロースにおいて、 $97.3/2/0.7$ とした。負極活物質層の目付量は 28.8 mg/cm^2 、負極活物質層の密度は 5.3 g/cm^3 、ニッケル箔の厚み、負極活物質層の厚み、集電体及び負極活物質層の合計厚みはそれぞれ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $58\text{ }\mu\text{m}$ 、 $68\text{ }\mu\text{m}$ だった。

[0052] 正極活物質層と負極活物質層とが対向する面における単位面積あたりの負極容量を N、正極容量を P としたときに、 N/P は 1.4 となる。

[0053] 圧縮応力が無い状態での厚みが $90\text{ }\mu\text{m}$ のセパレータ（空隙率 53% ）を間に介して、正極と負極とを積層して電極構造体を得た。ケース内に電極構

造体を入れ、さらに、電解液として 5.5 M の $\text{KOH} + 0.5 \text{ M}$ の $\text{NaOH} + 0.5 \text{ M}$ の LiOH を供給し、その後、図 1 の様な圧縮力付与機構で厚み方向に電極構造体を挟んで、ニッケル水素電池を得た。

[0054] (比較例 1)

正極用の集電体として多孔質ニッケル箔を使用し、集電体内の空孔に正極活物質を保持させ、集電体上(外)に正極活物質層を設けない以外は、実施例 1 と同様とした。多孔質ニッケル箔の厚みは $87 \mu\text{m}$ とした。

[0055] (比較例 2)

正極用の集電体として多孔質ニッケル箔を使用し、集電体内の空孔に正極活物質を保持させ、集電体上(外)に正極活物質を設けない点、及び、圧縮力が無い状態でのセパレータの厚みが $200 \mu\text{m}$ であった以外は、実施例 1 と同様とした。多孔質ニッケル箔の厚みは $87 \mu\text{m}$ とした。

[0056] ($\text{SOC} = 100\%$ 近傍での放電抵抗評価)

ニッケル水素電池を $\text{SOC} = 100\%$ まで充電した後、10 秒間、 10C のレートで放電させた。この 10 秒間の電圧低下量を、 10C の電流値で割ることにより、放電抵抗を算出した。

[0057] ($\text{SOC} = 0\%$ 及び $\text{SOC} = 100\%$ の電極構造体の各層の厚みの評価)

$\text{SOC} = 0\%$ 、及び、 $\text{SOC} = 100\%$ でそれぞれ、電池を分解して、正極、負極の厚みを求め、さらに、電極構造体の総厚みから計算によりそれぞれの状態でのセパレータの厚みを求めた。セパレータ空隙率は、圧縮率から計算した。結果を表 1 に示す。

[0058]

[表1]

表 1		実施例 1		比較例 1		比較例 2	
正極活物質の形態		集電体外の層		集電体内		集電体内	
SOC[%]		0	100	0	100	0	100
厚み [μ m]	正極活物質層	87	81	87	87	87	87
	負極活物質層	54	59	54	59	54	59
	合計	141	140	141	146	141	146
セパレータ厚み T1[μ m]		60	60	60	55	150	145
セパレータ空隙率[%]		53	53	53	41	53	51
満充電近傍の放電抵抗		0.32		0.41		0.39	
1-T1/T0		0.33	0.33	0.33	0.39	0.25	0.28

実施例 1 では、比較例 1 に比べて、SOC = 100% 付近での空隙率の低減が殆ど見られず、SOC = 100% 付近での抵抗の低下が抑制されることが確認された。比較例 1 では、SOC = 100% 付近でセパレータが大きく圧縮されて空隙率が低下したためか、SOC = 100% 付近での抵抗が高かった。比較例 2 では、セパレータが相対的に厚いために SOC = 100% 付近でのセパレータの圧縮による空隙率の低下はあまり大きくないが、そもそもセパレータが厚いために SOC = 100% 付近での抵抗は高かった。

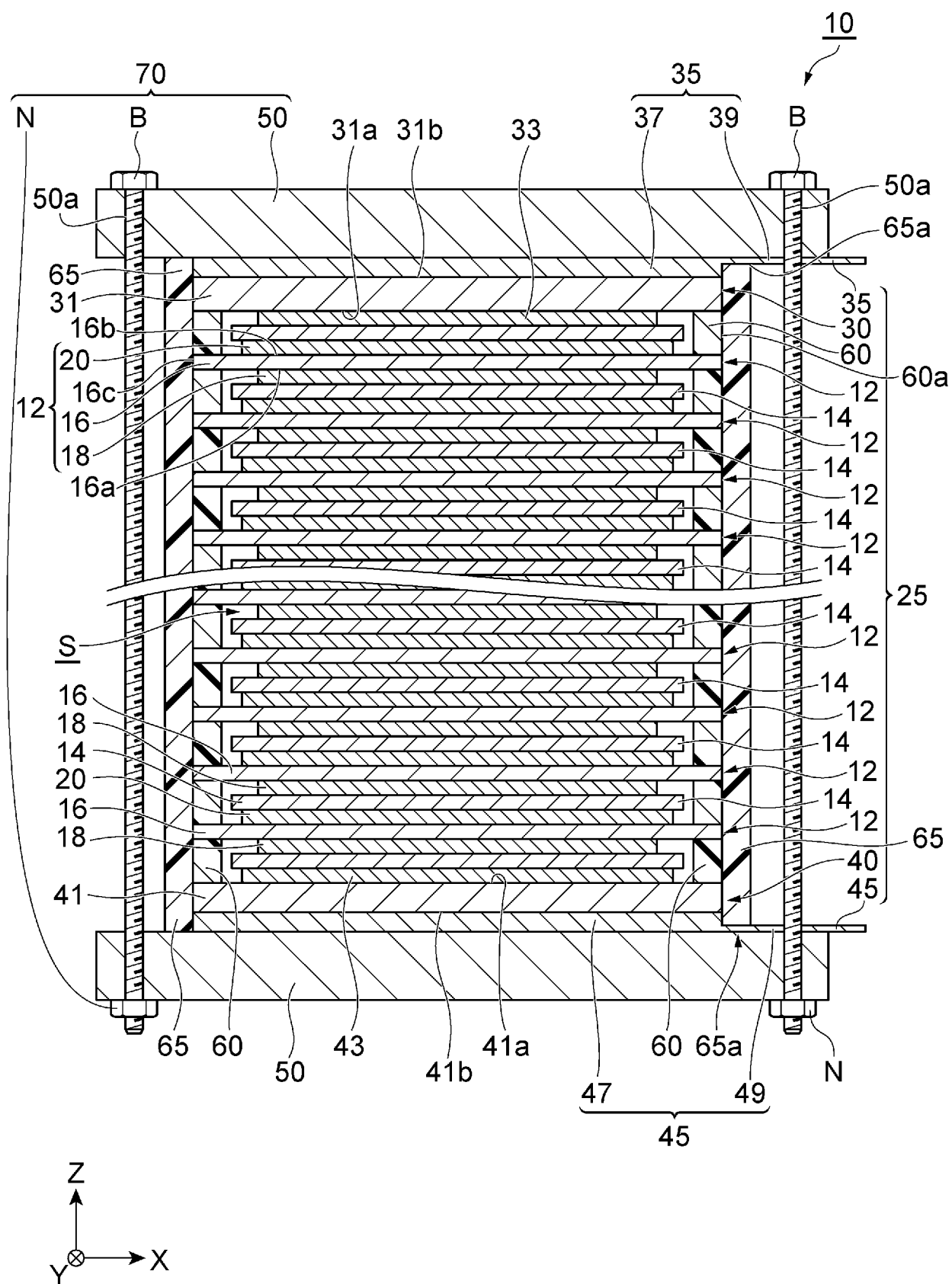
符号の説明

[0059] 10…ニッケル水素電池、12…バイポーラ電極、14…セパレータ、16…集電体、16a…集電体の一方の面、16b…集電体の他方の面、18…正極活物質層、20…負極活物質層、25…電極構造体、30…正極終端電極、40…負極終端電極、50…拘束体、60…スペーサ、65…ケース、70…圧縮力付与機構。

請求の範囲

- [請求項1] 第一集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層、第二集電体を、この順に有する電極構造体と、
前記電極構造体に対して前記電極構造体の厚み方向に圧縮力を与える圧縮力付与機構と、を備え、
前記正極活物質層は水酸化ニッケルを含有し、
前記負極活物質層は水素吸蔵合金を含有し、
前記圧縮力下で前記セパレータの厚みが $50 \sim 80 \mu\text{m}$ である、ニッケル水素電池。
- [請求項2] 前記圧縮力付与機構は、前記圧縮力が無い状態の前記セパレータの厚みを T_0 とし、前記圧縮力が与えられた状態の前記セパレータの厚みを T_1 とした時に、 $0 < 1 - (T_1 / T_0) \leq 0.35$ を満たすように前記電極構造体に圧縮力を付与する、請求項1記載のニッケル水素電池。
- [請求項3] 前記第一集電体と前記正極活物質層との厚みの比は $1 : 10 \sim 5 : 7$ であり、前記第二集電体と前記負極活物質層との厚みの比は $1 : 10 \sim 5 : 6$ である、請求項1又は2記載のニッケル水素電池。
- [請求項4] 前記第一集電体の前記正極活物質層と対向する面とは反対側の面に、別の負極活物質層を有し、
前記第二集電体の前記負極活物質層と対向する面とは反対側の面に、別の正極活物質層を有する、請求項1～3のいずれか1項記載のニッケル水素電池。
- [請求項5] 前記第一集電体及び前記第二集電体はそれぞれニッケル層を含む、請求項1～4のいずれか1項記載のニッケル水素電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/30 (2006.01) i, H01M2/14 (2006.01) i, H01M4/24 (2006.01) i, H01M4/32 (2006.01) i, H01M4/66 (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)

Int. Cl. H01M10/30, H01M2/14, H01M4/24, H01M4/32, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 4-095341 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 27 March 1992, page 2, lower right column, line 1 to page 3, upper left column, line 8, fig. 1, (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-296240 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 21 October 2004, paragraphs [0020], [0021], [0038], table 1, (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-317694 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 November 2003, paragraphs [0022], [0054], [0055] & US 2003/0203283 A1, paragraphs [0025], [0076]-[0079] & CN 1453896 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09.02.2018

Date of mailing of the international search report
27.02.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/0008724 A1 (OHMS et al.) 19 July 2001, claims 4, 15 & EP 935305 A2 & DE 19804650 A1 & BR 9900767 A & RU 2214022 C & CN 1225515 A	2-5
Y	JP 3072141 U (HOPPECKE BATTERIENGMBH & CO. KG) 06 October 2000, claim 4, (Family: none)	2-5
A	JP 60-050869 A (EAGLE PICHER IND, INC.) 20 March 1985 & US 4517264 A & EP 140463 A1	1-5
A	JP 9-503618 A (ELECTRO ENERGY, INC.) 08 April 1997 & US 5393617 A & WO 1995/011526 A2 & EP 1329973 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, H01M2/14(2006.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/32(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/30, H01M2/14, H01M4/24, H01M4/32, H01M4/66

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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)

C. 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 請求項の番号
Y	JP 4-095341 A (新神戸電機株式会社) 1992.03.27, 第2頁右下欄第1行-第3頁左上欄第8行、第1図 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2004-296240 A (三洋電機株式会社) 2004.10.21, 段落 [0020]、[0021]、[0038]、[表1] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2003-317694 A (松下電器産業株式会社) 2003.11.07, 段落 [0022]、[0054]、[0055] & US 2003/0203283 A1, 段落 [0025]、[0076] - [0079] & CN 1453896 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.02.2018

国際調査報告の発送日

27.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山内 達人

4 X

3348

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 請求項の番号
Y	US 2001/0008724 A1 (OHMS et al.) 2001.07.19, 請求項 4、15 & EP 935305 A2 & DE 19804650 A1 & BR 9900767 A & RU 2214022 C & CN 1225515 A	2-5
Y	JP 3072141 U (ホップエック バattery システム ゲーエムベ ーハー) 2000.10.06, [請求項 4] (ファミリーなし)	2-5
A	JP 60-050869 A (イーグルーピッチャー インダストリーズ, イン コーポレーテッド) 1985.03.20, & US 4517264 A & EP 140463 A1	1-5
A	JP 9-503618 A (エレクトロ エナジー, インコーポレイティド) 1997.04.08, & US 5393617 A & WO 1995/011526 A2 & EP 1329973 A1	1-5