

(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
2020年1月16日(16.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/012809 A1

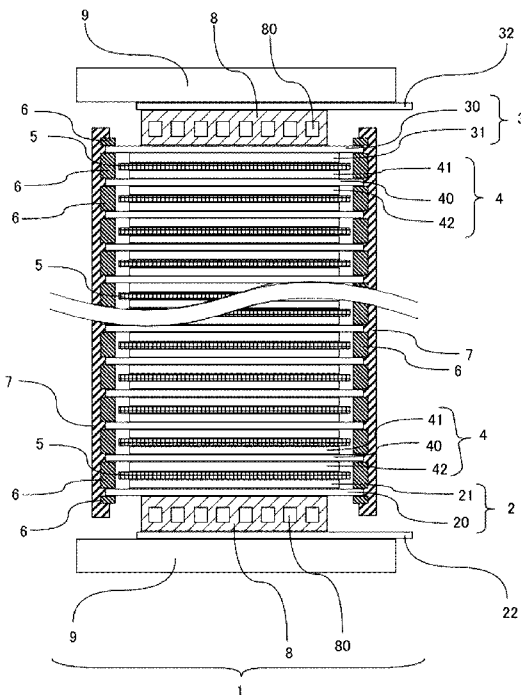
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C22C 1/00 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/021270
- (22) 国際出願日: 2019年5月29日(29.05.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-131882 2018年7月11日(11.07.2018) JP
 特願 2018-192186 2018年10月10日(10.10.2018) 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). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

- (72) 発明者: 佐々木 博之 (SASAKI, Hiroyuki); 〒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). 岡西 岳太 (OKANISHI, Takeo); 〒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). 穂積 正人 (HOZUMI, Masato); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 奥村 素宜 (OKUMURA, Motoyoshi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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,

(54) Title: NICKEL METAL HYDRIDE BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル金属水素化物電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a novel nickel metal hydride battery which exhibits excellent battery characteristics. This nickel metal hydride battery is characterized by including: a positive electrode active material coated with a cobalt oxyhydroxide layer containing lithium or sodium; and a negative electrode active material having an oxygen concentration of 1000 ppm or more before charge and discharge.

(57) 要約: 優れた電池特性を示す新たなニッケル金属水素化物電池を提供する。リチウム又はナトリウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された正極活物質と、充放電前における酸素濃度が1000ppm以上の負極活物質と、を備えることを特徴とするニッケル金属水素化物電池。



WO 2020/012809 A1

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,
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： ニッケル金属水素化物電池

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル金属水素化物電池に関するものである。

背景技術

[0002] ニッケル金属水素化物電池は、正極活物質として水酸化ニッケルなどのニッケル酸化化合物を有する正極と、負極活物質として水素吸蔵合金を有する負極と、アルカリ金属水溶液からなる電解液とを具備する二次電池である。

[0003] ニッケル金属水素化物電池の正極に、導電性向上の目的で、コバルトを添加する技術が知られている。正極に添加されたコバルトは、強塩基性の水溶液である電解液と接触することで、コバルト錯イオンを形成した後に、正極に水酸化コバルトとして析出する。その後の充電時に、水酸化コバルトが酸化されて、導電性に優れるオキシ水酸化コバルトが生成される。ここで生成されたオキシ水酸化コバルトに因り、正極に導電ネットワークが形成されると考えられている。

[0004] 特許文献1には、正極に金属コバルト及び水酸化コバルトを含有するニッケル金属水素化物電池に対して、充電を行うことに因り、正極に含まれる金属コバルト及び水酸化コバルトが酸化して、オキシ水酸化コバルトが生成したことが記載されている（実施例に関する0030及び0032段落を参照）。

[0005] 特許文献2には、正極に金属コバルトを含有するニッケル金属水素化物電池に対して、充電を行うことに因り、正極中に含まれるコバルトを高い導電性を持つオキシ水酸化コバルトに変化させる技術が記載されている（0007段落など）。

[0006] また、負極に関して、水素吸蔵合金の負極活物質としての性能を向上させるため、様々な技術が提案されている。例えば、特許文献3には、 CaCu_5 型の結晶構造を有し、かつ、希土類元素並びにNi、Co、Mn及びAlを

含む合金からなる水素吸蔵合金を、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬処理した後、水洗する技術が記載されている。そして、同文献には、上述の水素吸蔵合金を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬処理することで、水素吸蔵合金はニッケルで被覆されたような状態になることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-260719号公報

特許文献2：特開2003-68291号公報

特許文献3：特開2002-256301号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] さて、産業界は、優れた特性を示すニッケル金属水素化物電池を切望している。

本発明はかかる事情に鑑みて為されたものであり、優れた電池特性を示す新たなニッケル金属水素化物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

[0009] 本発明者は、正極に金属コバルトを含有するニッケル金属水素化物電池に対して、充電を行うことに因り、正極中に含まれるコバルトを高い導電性を持つオキシ水酸化コバルトに変化させるとの従来技術ではなく、あらかじめ、正極活物質の周りにオキシ水酸化コバルトの層を形成させておく技術を想起した。

[0010] そして、本発明者の鋭意検討の結果、あらかじめ、正極活物質の周りにオキシ水酸化コバルトの層を形成させておく場合において、オキシ水酸化コバルトの層にアルカリ金属、特にリチウム又はナトリウムをドーピングしておくことで、正極活物質の導電性が著しく向上することを見出した。

[0011] また、本発明者は、正極の検討と同時に負極の検討も行い、意外にも、酸素含有量が高い水素吸蔵合金を負極活物質として採用したニッケル金属水素

化物電池が、電池抵抗の低減に効果があることを見出した。

[0012] これらの知見に基づき、本発明者は本発明を完成させた。

[0013] 本発明のニッケル金属水素化物電池は、
リチウム又はナトリウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された
正極活物質と、
充放電前における酸素濃度が1000ppm以上の負極活物質と、
を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明のニッケル金属水素化物電池は、電池特性に優れる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]応用例1の双極型ニッケル金属水素化物電池の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限a及び上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに、これらの数値範囲内から任意に選択した数値を、新たな上限や下限の数値とすることができる。

[0017] 本発明のニッケル金属水素化物電池は、
リチウム又はナトリウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された
正極活物質（以下、本発明の正極活物質ということがある。）と、
充放電前における酸素濃度が1000ppm以上の負極活物質（以下、本
発明の負極活物質ということがある。）と、
を備えることを特徴とする。

[0018] まず、本発明の正極活物質について説明する。

本発明の正極活物質は、リチウム又はナトリウム、及びオキシ水酸化コバルトを含有するオキシ水酸化コバルト層と、オキシ水酸化コバルト層で被覆された正極活物質本体（本明細書中では、単に「正極活物質」ということが

ある。)を含む。

[0019] 正極活物質としては、ニッケル金属水素化物電池の正極活物質として用いられるものであれば限定されない。具体的な正極活物質として、水酸化ニッケル、金属をドーブした水酸化ニッケルを例示できる。水酸化ニッケルにドーブする金属として、マグネシウム、カルシウムなどの第2族元素、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの第9族元素、亜鉛、カドミウムなどの第12族元素を例示できる。

[0020] 正極活物質本体に、リチウム又はナトリウム、及びオキシ水酸化コバルトを含有するオキシ水酸化コバルト層を形成する方法は、以下のP-1)工程及びP-2)工程である。

[0021] P-1) 正極活物質の表面に水酸化コバルト層を形成させる工程

P-2) 前記水酸化コバルト層が形成された正極活物質を加熱して、前記水酸化コバルト層をオキシ水酸化コバルト層に変換する工程であって、さらに、前記水酸化コバルト層又は前記オキシ水酸化コバルト層にリチウム又はナトリウムをドーブする工程

[0022] P-1) 工程としては、以下のP-1-1) 工程、又は、P-1-2) 工程を例示できる。

P-1-1) コバルト塩水溶液中に正極活物質を分散させた分散液を製造した上で、分散液のpHをアルカリ性にして、正極活物質の表面に水酸化コバルトを析出させる工程

P-1-2) 正極活物質をアルカリ性水溶液に分散させた分散液を製造した上で、分散液にコバルト塩水溶液を添加して、正極活物質の表面に水酸化コバルトを析出させる工程

[0023] コバルト塩としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルトを例示できる。

[0024] P-2) 工程における加熱温度としては、70~230℃、80~200℃を例示できる。P-2) 工程における雰囲気は酸素含有雰囲気である。P-2) 工程は、費用の点から、空気存在下で行うのが好ましい。

[0025] P-2) 工程において、リチウム又はナトリウムをドーピングする時期は、加熱前の水酸化コバルト層に対してでも良いし、加熱中の水酸化コバルト層又はオキシ水酸化コバルト層に対してでも良い。

[0026] P-2) 工程において、リチウム又はナトリウムをドーピングする方法としては、正極活物質に対して、リチウム塩水溶液又はナトリウム塩水溶液を噴霧する方法が好ましい。正極活物質に対してリチウム塩水溶液又はナトリウム塩水溶液を噴霧しつつ加熱すること、又は、正極活物質に対してリチウム塩水溶液又はナトリウム塩水溶液を噴霧した後に加熱することで、正極活物質表面のオキシ水酸化コバルト層（又は、オキシ水酸化コバルト層に変換前の水酸化コバルト層）に対して、リチウム又はナトリウムがドーピングされる。

リチウム又はナトリウムをドーピングする方法における加熱温度としては、P-2) 工程において、水酸化コバルト層をオキシ水酸化コバルト層に変換する際の加熱温度と同様の温度で行うのが合理的である。

[0027] リチウム塩としては、水酸化リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、酢酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを例示できる。

[0028] ナトリウム塩としては、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを例示できる。

[0029] P-2) 工程においては、リチウム又はナトリウムのみではなく、リチウム及びナトリウムをドーピングしてもよいし、他のアルカリ金属をドーピングしてもよい。他のアルカリ金属として、カリウムを例示できる。

他のアルカリ金属のドーピング方法としては、リチウム又はナトリウムをドーピングする方法と同様に、アルカリ金属塩水溶液を噴霧する方法が好ましい。

[0030] リチウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された本発明の正極活物質が優れた導電性を示す理由は、以下のとおりと考えられる。

[0031] まず、リチウムなどのアルカリ金属をドーピングせずに、オキシ水酸化コバル

ト層を正極活物質に形成させる場合には、オキシ水酸化コバルト層には、 CoOOH のうち導電性に劣る $\beta\text{-CoOOH}$ とともに、導電性に劣る Co_3O_4 が形成されると考えられる。なお、 Co_3O_4 においては、コバルトは2価と3価の両方で存在する。

[0032] 次に、リチウム以外のアルカリ金属をドーピングする方法を用いて、オキシ水酸化コバルト層を正極活物質に形成させる場合には、オキシ水酸化コバルト層には、 CoOOH のうち導電性に優れる $\gamma\text{-CoOOH}$ が多く形成されるものの、導電性に劣る Co_3O_4 も形成されると考えられる。

[0033] しかしながら、リチウムをドーピングする方法を用いて、オキシ水酸化コバルト層を正極活物質に形成させる場合には、導電性に劣る Co_3O_4 が形成されたとしても、リチウムの存在に因り、少なくとも Co_3O_4 の一部が導電性に優れる LiCoO_2 に変換されると考えられる。そうすると、リチウムをドーピングする方法を用いて、オキシ水酸化コバルト層を正極活物質に形成させる場合には、オキシ水酸化コバルト層には、 CoOOH のうち導電性に優れる $\gamma\text{-CoOOH}$ が多く存在し、比較的導電性に優れる LiCoO_2 も存在するものの、導電性に劣る Co_3O_4 の存在する割合は著しく低いと考えられる。

[0034] なお、 $\gamma\text{-CoOOH}$ の抵抗率は概ね $2\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、 LiCoO_2 の抵抗率は概ね $1 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、 Co_3O_4 の抵抗率は概ね $1 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、 $\beta\text{-CoOOH}$ の抵抗率は概ね $1 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

[0035] 導電性に優れる $\gamma\text{-CoOOH}$ 及び LiCoO_2 のコバルトは、いずれも3価である。原料の水酸化コバルトのコバルトは2価であること、及び、 Co_3O_4 においては、コバルトは2価と3価の両方で存在することを考慮すると、本発明の正極活物質のオキシ水酸化コバルト層におけるコバルトの価数は、高い方が好ましいといえる。

[0036] 本発明の正極活物質のオキシ水酸化コバルト層におけるコバルトの価数としては、2.9~3.2が好ましく、2.95~3.1がより好ましく、2.98~3.07がさらに好ましい。

ここでのコバルトの価数は、本発明の正極活物質の表面に存在するオキシ

水酸化コバルト層におけるコバルトの価数を、ヨードメトリー法で測定した値である。

[0037] 本発明の正極活物質におけるコバルトの含有量は、1～10質量%が好ましく、2～7質量%がより好ましく、3～7質量%がさらに好ましい。

本発明の正極活物質におけるリチウムの含有量は、0.01～0.3質量%が好ましく、0.04～0.2質量%がより好ましく、0.07～0.1質量%がさらに好ましい。

本発明の正極活物質におけるナトリウムの含有量は、0.01～1質量%が好ましく、0.1～0.6質量%がより好ましく、0.2～0.5質量%がさらに好ましい。

本発明の正極活物質におけるリチウム及びナトリウム以外のアルカリ金属の含有量としては、0質量%、0.01～1質量%、0.1～0.6質量%、0.2～0.5質量%を例示できる。

[0038] 本発明の正極活物質は粉末状態が好ましく、また、その平均粒子径としては3～40 μm の範囲内が好ましく、5～30 μm の範囲内がより好ましく、7～20 μm の範囲内がさらに好ましい。なお、本明細書において、平均粒子径とは、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置を用いた測定における D_{50} の値を意味する。

[0039] 本発明の正極活物質のBET比表面積としては、5～30 m^2/g が好ましく、10～20 m^2/g がより好ましく、12～18 m^2/g がさらに好ましい。

[0040] 本発明の正極活物質の抵抗率は、0.1～40 $\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましく、0.1～10 $\Omega\cdot\text{cm}$ がより好ましく、0.1～7 $\Omega\cdot\text{cm}$ がさらに好ましく、0.1～5 $\Omega\cdot\text{cm}$ が特に好ましく、0.1～4 $\Omega\cdot\text{cm}$ が最も好ましい。

[0041] 次に、本発明の負極活物質について説明する。本発明の負極活物質とは、実質的に、水素吸蔵合金の表面が酸化されたものである。

[0042] 本発明の負極活物質は、充放電前における酸素濃度が1000ppm以上である。酸素濃度の範囲としては、1000～90000ppmの範囲内が

好ましく、5000～80000 ppmの範囲内がより好ましく、10000～60000 ppmの範囲内がさらに好ましく、15000～50000 ppmの範囲内が特に好ましく、18000～45000 ppmの範囲内が最も好ましい。

[0043] 負極活物質の酸素濃度は、当該負極活物質を備えるニッケル金属水素化物電池を充放電する前における酸素濃度が上記範囲内であればよい。なお、ニッケル金属水素化物電池の充放電時には、負極活物質の酸素濃度が変動し得る。

本発明の負極活物質の酸素濃度を、「電池製造前」若しくは「電池製造時」、又は、「電極製造前」若しくは「電極製造時」の値であると解釈してもよい。

[0044] 本発明の負極活物質の平均粒子径としては1～40 μm の範囲内が好ましく、3～30 μm の範囲内がより好ましく、4～20 μm の範囲内がさらに好ましく、5～15 μm の範囲内が特に好ましく、5～12 μm の範囲内が最も好ましい。

[0045] 本発明の負極活物質のBET比表面積としては、0.2～10.0 m^2/g が好ましく、0.5～8.0 m^2/g がより好ましく、1.0～6.0 m^2/g がさらに好ましい。

[0046] 本発明の負極活物質のうち、Niを含有するものについての飽和磁化としては、0.2～10 emu/g が好ましく、0.5～9 emu/g がより好ましく、1～8 emu/g がさらに好ましく、1.5～7 emu/g が特に好ましい。

[0047] 負極活物質における水素吸蔵合金としては、ニッケル金属水素化物電池の負極活物質として用いられるものであれば限定されない。水素吸蔵合金とは、基本的に、容易に水素と反応するものの、水素の放出能力に劣る金属Aと、水素と反応しにくいものの、水素の放出能力に優れる金属Bとの合金である。Aとしては、Mgなどの第2族元素、Sc、ランタノイドなどの第3族元素、Ti、Zrなどの第4族元素、V、Taなどの第5族元素、複数の希

土類元素を含有するミッシュメタル（以下、Mmと略すことがある。）、Pdなどを例示できる。また、Bとしては、Fe、Co、Ni、Cr、Pt、Cu、Ag、Mn、Zn、Alなどを例示できる。

[0048] 具体的な水素吸蔵合金として、六方晶CaCu₅型結晶構造を示すAB₅型、六方晶MgZn₂型若しくは立方晶MgCu₂型結晶構造を示すAB₂型、立方晶CsCl型結晶構造を示すAB型、六方晶Mg₂Ni型結晶構造を示すA₂B型、体心立方晶構造を示す固溶体型、並びに、AB₅型及びAB₂型の結晶構造が組み合わされたAB₃型、A₂B₇型及びA₅B₁₉型のを例示できる。水素吸蔵合金は、以上の結晶構造のうち、1種類を有するものでもよいし、また、以上の結晶構造の複数を有するものでもよい。

[0049] AB₅型水素吸蔵合金として、LaNi₅、CaCu₅、MmNi₅を例示できる。AB₂型水素吸蔵合金として、MgZn₂、ZrNi₂、ZrCr₂を例示できる。AB型水素吸蔵合金として、TiFe、TiCoを例示できる。A₂B型水素吸蔵合金として、Mg₂Ni、Mg₂Cuを例示できる。固溶体型水素吸蔵合金として、Ti-V、V-Nb、Ti-Crを例示できる。AB₃型水素吸蔵合金として、CeNi₃を例示できる。A₂B₇型水素吸蔵合金として、Ce₂Ni₇を例示できる。A₅B₁₉型水素吸蔵合金として、Ce₅Co₁₉、Pr₅Co₁₉を例示できる。上記の各結晶構造において、一部の金属を、他の1種類若しくは複数種類の金属又は元素で置換してもよい。

[0050] 水素吸蔵合金としては、希土類元素、Mg及びNiを含有するA₂B₇型の水素吸蔵合金が好ましい。

[0051] 酸素濃度が高い本発明の負極活物質を得るには、積極的に、水素吸蔵合金の表面を酸化させるのがよい。以下、希土類元素、Mg及びNiを含有するA₂B₇型の水素吸蔵合金を例として、水素吸蔵合金に対して好適な方法で処理（以下、水素吸蔵合金の処理方法という。）を行い、本発明の負極活物質を製造する手順を説明する。

[0052] 水素吸蔵合金の処理方法は、

N-1) 水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理する工程、

N-2) 前記N-1) 工程後の水素吸蔵合金の表面を酸化する工程、を有する。

N-1) 工程は、水素吸蔵合金を酸化させるための必須の工程ではないが、後述するとおり、かかる工程を経ることに因り、より好適な本発明の負極活物質を得ることができる。

[0053] N-1) 工程としては、以下のa) 工程及びb) 工程を有するのが好ましい。

a) 希土類元素、Mg及びNiを含有する A_2B_7 型の水素吸蔵合金を、アルカリ金属の水酸化物を溶解した第1アルカリ水溶液で処理する工程

b) a) 工程後、第1アルカリ水溶液から水素吸蔵合金を分離し、アルカリ金属の水酸化物を溶解した第2アルカリ水溶液で処理する工程

[0054] まず、a) 希土類元素、Mg及びNiを含有する A_2B_7 型の水素吸蔵合金を、アルカリ金属の水酸化物を溶解した第1アルカリ水溶液で処理する工程(以下、単に「a) 工程」という。)について、説明する。

[0055] a) 工程に用いられる水素吸蔵合金は、希土類元素、Mg及びNiを含有する A_2B_7 型の水素吸蔵合金である。希土類元素及びMgは金属Aに属し、Niは金属Bに属すると考えられる。希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを例示できる。a) 工程に用いられる水素吸蔵合金には、その他の金属元素が存在してもよく、その他の金属元素として、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pt、Cu、Ag、Ti、Zr、V、Taを例示できる。a) 工程に用いられる水素吸蔵合金としては、Niを60～70質量%で含有する水素吸蔵合金が好ましい。

[0056] 水素吸蔵合金は、粉碎されて、一定程度の粒子径に調製された粉末状のものが好ましい。水素吸蔵合金の平均粒子径としては1～40 μm の範囲内が好ましく、3～30 μm の範囲内がより好ましく、4～20 μm の範囲内がさらに好ましく、5～15 μm の範囲内が特に好ましく、5～12 μm の範囲内が最も好ましい。

- [0057] a) 工程で水素吸蔵合金をアルカリ金属の水酸化物を溶解した第1アルカリ水溶液で処理すると、アルカリ水溶液に対して溶解性の高い希土類元素が水素吸蔵合金の表面から溶出することになる。ここで、Niはアルカリ水溶液に対して溶解性が低いため、結果的に、水素吸蔵合金の表面のNi濃度は、水素吸蔵合金の内部と比較して高くなる。以下、水素吸蔵合金において、Ni濃度が内部と比較して高い部分を、Ni濃縮層という。Ni濃縮層の存在に因り、負極活物質の性能が向上すると考えられる。
- [0058] アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを例示でき、中でも、水酸化ナトリウムが好ましい。第1アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いることで、第1アルカリ水溶液として水酸化リチウムや水酸化カリウムを用いる場合と比較して、本発明のニッケル金属水素化物電池の電池特性が好適化する場合がある。
- [0059] 第1アルカリ水溶液としては強塩基のものが好ましい。第1アルカリ水溶液におけるアルカリ金属の水酸化物の濃度として、10～60質量%、20～55質量%、30～50質量%、40～50質量%を例示できる。
- [0060] a) 工程は、水素吸蔵合金を第1アルカリ水溶液に浸ける方法で行うのが好ましい。その際には、攪拌条件下で行うのが好ましく、また、加熱条件下で行うのが好ましい。加熱温度の範囲としては、50～150℃、70～140℃、90～130℃を例示できる。加熱時間は、第1アルカリ水溶液の濃度や加熱温度に応じて適宜決定すればよいが、0.1～10時間、0.2～5時間、0.5～3時間を例示できる。
- [0061] 水素吸蔵合金と第1アルカリ水溶液の量の関係は、質量比で1:0.5～1:10が好ましく、1:0.7～1:5がより好ましく、1:0.9～1:3がさらに好ましい。第1アルカリ水溶液の量が過少であれば、水素吸蔵合金の表面にNi濃縮層が十分に形成されない場合があり、他方、第1アルカリ水溶液の量が過多であれば、コスト面で不利になる。
- [0062] 次に、b) a) 工程後、第1アルカリ水溶液から水素吸蔵合金を分離し、アルカリ金属の水酸化物を溶解した第2アルカリ水溶液で処理する工程（以

下、単に「b) 工程」という。) について、説明する。

[0063] a) 工程が終了した時点における第1アルカリ水溶液には、水素吸蔵合金から溶出した希土類元素が存在する。そして、当該希土類元素は、第1アルカリ水溶液と水素吸蔵合金の分離時に、水素吸蔵合金の表面に、希土類元素の水酸化物として付着し得る。

b) 工程は、第1アルカリ水溶液から分離した水素吸蔵合金の表面に付着した、希土類元素の水酸化物を、第2アルカリ水溶液で除去する工程であるといえる。希土類元素の水酸化物は中性条件下においては析出するものの、塩基性水溶液には溶解しやすいとの性質を示す。b) 工程は、この性質を利用したものである。

[0064] 第1アルカリ水溶液から水素吸蔵合金を分離する方法としては、濾過や遠心分離が好ましく、特に吸引濾過が好ましい。水素吸蔵合金を第2アルカリ水溶液で処理する方法としては、水素吸蔵合金を第2アルカリ水溶液に浸ける方法、第2アルカリ水溶液を水素吸蔵合金に浴びせる方法を例示できる。上述した濾過に引き続き又は濾過を行いつつ、第2アルカリ水溶液を水素吸蔵合金に浴びせる方法を選択するのが合理的である。

[0065] 第2アルカリ水溶液に溶解したアルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを例示でき、中でも、水酸化ナトリウムが好ましい。

[0066] また、第1アルカリ水溶液のアルカリ金属の水酸化物の濃度 C_1 と、第2アルカリ水溶液のアルカリ金属の水酸化物の濃度 C_2 の関係が、 $C_1 > C_2$ を満足する条件でb) 工程を行うのが好ましい。濃度が低いアルカリ水溶液は粘度が低いため、 $C_1 > C_2$ を満足する条件においては、b) 工程の作業が円滑に進行する。第2アルカリ水溶液におけるアルカリ金属の水酸化物の濃度として、0.01~10質量%、0.03~5質量%、0.05~1質量%、0.1~0.5質量%を例示できる。

[0067] 製造コストなどの観点から、b) 工程はa) 工程よりも低温条件下で行うのが好ましい。b) 工程の温度範囲としては、0~100℃、10~70℃

、20～50℃を例示できる。b) 工程の温度は、水素吸蔵合金が存在する環境の温度で規定してもよいし、第2アルカリ水溶液の温度で規定してもよい。

[0068] 水素吸蔵合金と第2アルカリ水溶液の量の関係は、質量比で1 : 0.5～1 : 50が好ましく、1 : 1～1 : 30がより好ましく、1 : 1.5～1 : 10がさらに好ましい。第2アルカリ水溶液の量が過少であれば、希土類元素の水酸化物の除去が不十分となる場合があり、他方、第2アルカリ水溶液の量が過多であれば、コスト面で不利になる。

[0069] b) 工程においては、第2アルカリ水溶液での処理に引き続き、水素吸蔵合金に対する水での洗浄を行ってもよい。水での洗浄を行うことで水素吸蔵合金の表面に付着する第2アルカリ水溶液を除去できる。水での洗浄時における水素吸蔵合金と水の量の関係は、質量比で1 : 1～1 : 50が好ましく、1 : 2～1 : 30がより好ましく、1 : 3～1 : 10がさらに好ましい。

[0070] 次に、N-2) 前記N-1) 工程後の水素吸蔵合金の表面を酸化する工程(以下、単に「N-2) 工程」という。)について説明する。

[0071] N-2) 工程としては、空气中に水素吸蔵合金を曝して、空气中の酸素で酸化させる方法でもよいし、水素吸蔵合金を過酸化水素などの酸化物と接触させて酸化させる方法でもよい。ただし、いずれの方法においても、水素吸蔵合金の過剰な発熱を抑制するために、水素吸蔵合金を冷却しながら実施するのが好ましい。具体的には、水素吸蔵合金に水を浴びせて水素吸蔵合金を冷却しながら実施するか、水中に水素吸蔵合金を配置した上で、又は、過酸化水素などの酸化物の水溶液中に水素吸蔵合金を配置した上で実施するのが好ましい。上述したb) 工程における第2アルカリ水溶液での処理後に実施され得る水素吸蔵合金に対する水での洗浄を、大気下で実施することで、N-2) 工程としてもよい。

[0072] N-1) 及びN-2) 工程を経て製造される、好適な本発明の負極活物質は、表面のNi濃度が、内部のNi濃度と比較して増加された水素吸蔵合金を含有する。内部のNi濃度とは、N-1) 工程で用いる処理前の水素吸蔵

合金におけるNi濃度と同義である。また、好適な本発明の負極活物質は、表面にNi濃縮層を具備すると表現することもできる。

[0073] Ni濃縮層の厚みとしては、5～200nm、10～150nm、30～100nmを例示できる。Ni濃縮層の厚みは、本発明の負極活物質の粒子の断面を各種の電子顕微鏡で観察して確認できる。

[0074] 水素吸蔵合金の処理方法においては、まず、N-1)工程のうちのa)工程で、アルカリ水溶液に溶解しやすい希土類元素が溶出するため、a)工程後の水素吸蔵合金の表面にはNi濃縮層が形成される。次に、b)工程で、水素吸蔵合金の表面に付着した、希土類元素の水酸化物を、第2アルカリ水溶液で除去するため、b)工程後の水素吸蔵合金の表面のNi濃度はさらに増加するといえる。

[0075] 実際に、本発明者がb)工程後の水素吸蔵合金の表面をX線光電子分光法で測定したところ、a)工程で用いた処理前の水素吸蔵合金の組成よりも、大幅にNi比率が高くなっていることが確認された。そこで、好適な本発明の負極活物質の一態様として、以下のものを把握できる。

[0076] 本発明の負極活物質の一態様は、La、Mg及びNiを含有し、Niを60～70質量%で含有するA₂B₇型の水素吸蔵合金を含有し、内部のNi/La元素比に対する表面のNi/La元素比の値が1.3以上であることを特徴とする。

ここで、内部のNi/La元素比とは、水素吸蔵合金の内部、例えば本発明の負極活物質の粒子の中心におけるNi/La元素比を意味し、また、内部のNi/La元素比とは、a)工程で用いる処理前の水素吸蔵合金におけるNi/La元素比と同義である。

[0077] 内部のNi/La元素比に対する表面のNi/La元素比の値としては、1.3～2、1.31～1.5、1.34～1.4の範囲を例示できる。内部のNi/La元素比に対する表面のNi/La元素比の値が大きいほど、表面からの希土類元素の除去が好適に行われたことを意味する。

[0078] 本発明のニッケル金属水素化物電池は、本発明の正極活物質を含む正極活

物質層と、本発明の負極活物質を含む負極活物質層を具備する。

ここで、本発明のニッケル金属水素化物電池は、上記正極活物質層を備える本発明の正極及び上記負極活物質層を備える本発明の負極を具備する、通常のニッケル金属水素化物電池であってもよいし、または、集電箔の一面に上記正極活物質層を備え、かつ、他面に上記負極活物質層を備える双極型の電極を具備する、双極型のニッケル金属水素化物電池であってもよい。

[0079] 以下、本発明の正極及び本発明の負極についての説明を行うが、双極型の電極の説明については、本発明の正極及び本発明の負極についての説明を適宜適切に援用することとする。

[0080] 本発明の正極について説明する。なお、本発明の負極の構成と重複するものについては、正極との限定を付さずに説明する。

[0081] 本発明の正極は、集電体と集電体の表面に形成された正極活物質層とを含む。

[0082] 集電体は、ニッケル金属水素化物電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体の材料は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はない。集電体の材料としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。集電体の材料としては、ニッケル、又は、ニッケルめっきを施した金属材料が好ましい。

[0083] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュ、スポンジ状などの形態をとることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0084] 本発明の正極活物質は導電性に優れるため、箔状の集電体を採用するのが合理的といえる。同じ理由で、本発明の正極活物質は、集電箔を用いる双極

型の電極に適しているといえる。

[0085] 正極活物質層は、本発明の正極活物質を含み、必要に応じて正極添加剤、結着剤及び導電助剤を含む。

正極の集電体上に存在する一の正極活物質層の量としては、 20 mg/cm^2 以上が好ましく、 $25\sim 50\text{ mg/cm}^2$ がより好ましく、 $27\sim 40\text{ mg/cm}^2$ がさらに好ましい。

正極活物質層の密度としては、 2.5 g/cm^3 以上が好ましく、 $2.6\sim 3.2\text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $2.7\sim 3.1\text{ g/cm}^3$ がさらに好ましく、 $2.8\sim 3.0\text{ g/cm}^3$ が特に好ましい。

[0086] 正極活物質層には、本発明の正極活物質が正極活物質層全体の質量に対して、 $75\sim 99$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $80\sim 97$ 質量%で含まれるのがより好ましく、 $85\sim 95$ 質量%で含まれるのがさらに好ましい。

[0087] 正極添加剤は、ニッケル金属水素化物電池の電池特性を向上させるために正極に添加されるものである。正極添加剤としては、ニッケル金属水素化物電池の正極添加剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な正極添加剤として、 Nb_2O_5 などのニオブ化合物、 WO_2 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 及び K_2WO_4 などのタングステン化合物、 Yb_2O_3 などのイットルビウム化合物、 TiO_2 などのチタン化合物、 Y_2O_3 などのイットリウム化合物、 ZnO などの亜鉛化合物、 CaO 、 Ca(OH)_2 及び CaF_2 などのカルシウム化合物、並びに、その他の希土類酸化物を例示できる。

[0088] 正極活物質層には、正極添加剤が正極活物質層全体の質量に対して、 $0.1\sim 10$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $0.5\sim 5$ 質量%で含まれるのがより好ましい。

[0089] 結着剤は活物質などを集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤としては、ニッケル金属水素化物電池の電極用結着剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン及びフッ素ゴムなどの含フッ素樹脂、ポリプロピレン及びポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリイミド及び

ポリアミドイミドなどのイミド系樹脂、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、スチレンブタジエンゴムなどの共重合体、並びに、(メタ)アクリル酸誘導体をモノマー単位として含有する、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸及びポリメタクリル酸エステルなどの(メタ)アクリル系樹脂を例示できる。

[0090] 活物質層には、結着剤が活物質層全体の質量に対して、0.1～15質量%で含まれるのが好ましく、0.3～10質量%で含まれるのがより好ましく、0.5～7質量%で含まれるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0091] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。具体的な導電助剤としては、コバルト、ニッケル、銅などの金属、コバルト酸化物などの金属酸化物、及びコバルト水酸化物などの金属水酸化物、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維などの炭素材料が例示される。

[0092] 活物質層には、導電助剤が活物質層全体の質量に対して、0.1～20質量%で含まれるのが好ましい。正極活物質層には、導電助剤が正極活物質層全体の質量に対して、1～15質量%で含まれるのが好ましく、3～12質量%で含まれるのがより好ましく、5～10質量%で含まれるのがさらに好ましい。負極活物質層には、導電助剤が負極活物質層全体の質量に対して、0.1～5質量%で含まれるのが好ましく、0.2～3質量%で含まれるのがより好ましく、0.3～1質量%で含まれるのがさらに好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0093] 本発明の負極は、本発明の負極活物質を具備する。本発明の負極は、集電

体と集電体の表面に形成された負極活物質層とを含む。

負極活物質層は、本発明の負極活物質を含み、必要に応じて負極添加剤、結着剤及び導電助剤を含む。結着剤及び導電助剤については上述したとおりである。

- [0094] 負極活物質層には、負極活物質が負極活物質層全体の質量に対して、85～99質量%で含まれるのが好ましく、90～98質量%で含まれるのがより好ましい。
- [0095] 負極添加剤は、ニッケル金属水素化物電池の電池特性を向上させるために負極に添加されるものである。負極添加剤としては、ニッケル金属水素化物電池の負極添加剤として用いられるものであれば限定されない。具体的な負極添加剤として、 CeF_3 及び YF_3 などの希土類元素のフッ化物、 Bi_2O_3 及び BiF_3 などのビスマス化合物、 In_2O_3 及び InF_3 などのインジウム化合物、並びに、正極添加剤として例示した化合物を挙げることができる。
- [0096] 負極活物質層には、負極添加剤が負極活物質層全体の質量に対して、0.1～10質量%で含まれるのが好ましく、0.5～5質量%で含まれるのがより好ましい。
- [0097] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、溶剤、並びに必要に応じて結着剤、導電助剤及び添加剤を混合してスラリーにしてから、当該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。
- [0098] 具体的には、本発明のニッケル金属水素化物電池は、電解液とセパレータも具備する。
- [0099] 電解液はアルカリ金属の水酸化物が溶解した水溶液である。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

を例示できる。電解液には、1種類のアルカリ金属の水酸化物を含んでいてもよいし、複数種類のアルカリ金属の水酸化物を含んでいてもよい。特に、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの3種類のアルカリ金属の水酸化物を含んでいるものが好ましい。

電解液における、アルカリ金属の水酸化物の濃度としては、2～10 mol/Lが好ましく、3～9 mol/Lがより好ましく、4～8 mol/Lがさらに好ましい。

[0100] 電解液には、ニッケル金属水素化物電池用電解液に採用される公知の添加剤が添加されていてもよい。添加剤として、塩化リチウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物、タングステン酸ナトリウムなどのタングステン酸アルカリ金属塩を例示できる。

[0101] 特に、アルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属ハロゲン化物とを含む水溶液からなる電解液が好ましい。アルカリ金属ハロゲン化物の存在が好ましい理由は、以下のとおりである。

[0102] アルカリ金属ハロゲン化物は、電解液中で、アルカリ金属カチオンとハロゲンアニオンに電離して存在すると考えられる。そして、マイナスの電荷を有するハロゲンアニオンが正極に電氣的に吸着することで、正極はハロゲンアニオンで被覆された状態となる。ハロゲンアニオンで被覆された正極においては、正極本体に対する水分子の直接接触が抑制されるため、正極における酸素発生が抑制されると考えられる。

[0103] また、アルカリ金属カチオンは、電解液中で、電解液中の水分子と配位した状態となると考えられる。ここで、水分子はアルカリ金属カチオンと強く配位した状態となることで耐酸化性が向上して、その酸素発生電位が高くなることも期待できる。

[0104] アルカリ金属カチオンのうちイオン半径が小さいものほど、水分子と配位しやすいといえる。アルカリ金属カチオンのイオン半径は、 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Fr^+$ の順であることが知られている。したがって、アルカリ金属ハロゲン化物としては、リチウムハロゲン化物が最も好ましく、ナトリ

ウムハロゲン化物が次に好ましく、カリウムハロゲン化物がその次に好ましいといえる。

[0105] また、正極に吸着したハロゲンアニオンが酸化されて、ハロゲン単体となることは好ましくない。ハロゲンアニオンの耐酸化性は、 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ の順であることが知られている。したがって、耐酸化性の観点からは、アルカリ金属ハロゲン化物としては、アルカリ金属フッ化物が最も好ましく、アルカリ金属塩化物が次に好ましく、アルカリ金属臭化物がその次に好ましいといえる。

[0106] アルカリ金属ハロゲン化物として、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 NaF 、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 、 NaI 、 KF 、 KCl 、 KBr 及び KI を例示できる。水分子との配位性、及び、耐酸化性の観点からみて、アルカリ金属ハロゲン化物として、 LiF 、 $LiCl$ 、 NaF 、 $NaCl$ が好ましいといえる。溶解度の観点を加えると、アルカリ金属ハロゲン化物として、 $LiCl$ 及び $NaCl$ が好ましいといえる。

[0107] 電解液には、1種類のアルカリ金属ハロゲン化物を用いてもよいし、複数種類のアルカリ金属ハロゲン化物を用いてもよい。電解液における、アルカリ金属ハロゲン化物の濃度としては、 $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ がさらに好ましく、 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。

[0108] セパレータは、正極と負極とを隔離して、両極の接触による短絡を防止しつつ、電解液の貯留空間及び通路を提供するものである。セパレータとしては、公知のものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド (Aromatic polyamide)、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0109] セパレータは、表面に親水化処理が施されていることが好ましい。親水化処理としては、スルホン化処理、コロナ処理、フッ素ガス処理、プラズマ処理を例示できる。

[0110] 本発明のニッケル金属水素化物電池の具体的な製造方法の一態様について述べる。

正極と負極とでセパレータを挟持して電極体とする。正極の集電体及び負極の集電体から外部に通ずる正極端子及び負極端子までを、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてニッケル金属水素化物電池とする。

[0111] 本発明のニッケル金属水素化物電池の形状は特に限定されるものでなく、角型、円筒型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0112] 本発明のニッケル金属水素化物電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にニッケル金属水素化物電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、例えば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にニッケル金属水素化物電池を搭載する場合には、ニッケル金属水素化物電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。ニッケル金属水素化物電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のニッケル金属水素化物電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0113] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い

得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0114] 以下に、実施例及び比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。

なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0115] (実施例 1)

(正極活物質の製造)

ニッケル、コバルト及び亜鉛のモル比が 9.4 : 5 : 4.5 : 1.1 になるように硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸亜鉛を秤量し、これらを、アンモニウムイオンを含む水酸化ナトリウム水溶液に加えて、混合水溶液を調製した。攪拌下の混合水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して、混合水溶液の pH を 13 ~ 14 とした。それにより、水酸化ニッケルを主体とし、コバルト及び亜鉛を固溶した前駆体粒子を製造した。得られた前駆体粒子（正極活物質本体）を水で洗浄した後、乾燥した。

[0116] P-1) 工程

得られた前駆体粒子をアンモニア水溶液中に投入して懸濁液とした。懸濁液の pH を 9 ~ 10 に維持しながら、硫酸コバルト水溶液を懸濁液に添加した。それにより、前駆体粒子の表面に水酸化コバルトが析出することで、水酸化コバルトの層を備えた粒子を得た。

[0117] P-2) 工程

前段落で得られた水酸化コバルトの層を備えた粒子を、酸素を含む高温空気中对流させつつ、水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液を噴霧して、加熱処理を施した。これにより、前記粒子の表面の水酸化コバルトが、導電性の高いオキシ水酸化コバルトとなるとともに、オキシ水酸化コバルトの層中にナトリウム及びリチウムが取り込まれ、ナトリウム及びリチウムを含有したオキシ水酸化コバルト層が形成される。

その後、オキシ水酸化コバルト層を備えた粒子を濾取し、水洗いしたのち、60℃で乾燥させた。このようにして、ナトリウム及びリチウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された、実施例 1 の正極活物質を製造した。

。

[0118] (負極活物質の製造)

希土類-Mg-Ni系の水素吸蔵合金として、(La, Sm, Mg, Zr)_{1.0}(Ni, Al)_{3.6}で表されるA₂B₇型水素吸蔵合金を準備した。当該A₂B₇型水素吸蔵合金において、Ni含量は62質量%であった。

[0119] (負極活物質の細粉碎工程)

蒸留水に、水素吸蔵合金の粗粉末、及び、ポリビニルアルコールを、水素吸蔵合金の濃度が10質量%となるように配合して、混合機で混合して混合物とした。なお、ポリビニルアルコールの含有量は、水素吸蔵合金に対して0.5質量%であった。この混合物を大気中でビーズミルに移し、当該ビーズミル中で混合した後に、ビーズミルから排出した。ビーズミルのビーズとしてはジルコニア製のものを用いた。

ビーズミルから排出された混合物は、循環用配管を経由して混合機に輸送された後に、再度ビーズミルに戻された。つまり、水素吸蔵合金及び水はビーズミルと混合機との間を循環し、水素吸蔵合金はビーズミルで繰り返し粉碎された。

以上の工程により得られた粉碎生成物を濾取して、水素吸蔵合金粉末と少量の水とを含む実施例1の粉碎濾過生成物を得た。実施例1の粉碎濾過生成物を以下のアルカリ処理工程に供した。

なお、実施例1の粉碎濾過生成物における水素吸蔵合金粉末の平均粒子径(D₅₀)は、7μmであった。

[0120] (負極活物質のアルカリ処理工程：N-1) 工程)

a) 工程

第1アルカリ水溶液として、水酸化ナトリウムを40質量%で含有する水酸化ナトリウム水溶液を準備した。攪拌条件下、第1アルカリ水溶液50質量部に、実施例1の粉碎濾過生成物50質量部を加えて懸濁液とした。この懸濁液を90℃に加熱して1時間保持し、その後、室温に冷却した。

[0121] b) 工程

第2アルカリ水溶液として、水酸化ナトリウムを0.4質量%で含有する水酸化ナトリウム水溶液を準備した。a) 工程終了後の懸濁液を吸引濾過して、第1アルカリ水溶液から水素吸蔵合金を分離した。吸引濾過を継続した状態で、水素吸蔵合金の上から第2アルカリ水溶液50質量部を注ぎ、水素吸蔵合金を洗浄した。

[0122] N-2) 工程

b) 工程の吸引濾過を継続した状態で、水素吸蔵合金の上から水300質量部を注ぎ、水素吸蔵合金を水洗した。

[0123] 前段落で得た濾過物全量に、5質量%の過酸化水素水を50質量部加えて20分間攪拌した。その後に吸引濾過を行い、水素吸蔵合金の上から水300質量部を注ぎ、水素吸蔵合金を水洗した。この濾過後の水素吸蔵合金を実施例1の負極活物質とした。

[0124] (電池製造工程)

以下のとおり、実施例1のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0125] 実施例1の正極活物質を94.3質量部、導電助剤としてコバルト粉末を1質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルジョンを固形分として3.5質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを0.7質量部、正極添加剤として Y_2O_3 を0.5質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。正極用集電体として厚み $20\mu m$ のニッケル箔を準備した。このニッケル箔の表面に、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスして、集電体上に正極活物質層が形成された正極を製造した。

当該正極の集電体上に存在する正極活物質層の量は 28 mg/cm^2 であり、正極活物質層の密度は、 2.9 g/cm^3 であった。

[0126] 実施例1の負極活物質を97.8質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルジョンを固形分として1.5質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを0.7質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として厚み $20\mu m$ のニッケル箔を準備した。こ

のニッケル箔の表面に、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスして、集電体上に負極活物質層が形成された負極を製造した。

[0127] 電解液として、水酸化カリウムの濃度が 5.4 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.8 mol/L であり、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L であり、塩化リチウムの濃度が 0.05 mol/L である水溶液を準備した。

[0128] セパレータとして、スルホン化処理が施された厚さ $104 \mu\text{m}$ のポリオレフィン繊維製不織布を準備した。

[0129] 正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。樹脂製の筐体に、極板群を配置して、さらに上記電解液を注入し、筐体を密閉することで、実施例1のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0130] (実施例2)

P-1) 工程における硫酸コバルト水溶液の添加量と、P-2) 工程における水酸化ナトリウム水溶液の噴霧量を、若干変化させたこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施例2の正極活物質を製造した。

実施例2の正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0131] (実施例3)

P-1) 工程における硫酸コバルト水溶液の添加量と、P-2) 工程における水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液の噴霧量を、若干変化させたこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施例3の正極活物質を製造した。

実施例3の正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0132] (実施例4)

正極活物質本体の製造においてニッケル、コバルト及び亜鉛のモル比を若干変化させ、かつ、P-1) 工程における硫酸コバルト水溶液の添加量と、

P-2) 工程における水酸化ナトリウム水溶液の噴霧量を、若干変化させたこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施例4の正極活物質を製造した。

実施例4の正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例4のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0133] (実施例5)

負極活物質の製造において、N-1) 工程及びN-2) 工程を行わなかったこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施例5の負極活物質を製造した。

実施例5の負極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例5のニッケル金属水素化物電池を製造した。

なお、実施例5の負極活物質は、N-2) 工程における過酸化水素での酸化が実施されていないものの、大気に接触したため、一定程度酸化されている。

[0134] (実施例6)

負極活物質の製造において、粉碎条件を緩和したこと、及び、N-2) 工程における過酸化水素での酸化を行わなかったこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施例6の負極活物質を製造した。

実施例6の負極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例6のニッケル金属水素化物電池を製造した。

実施例6の水素吸蔵合金粉末の平均粒子径 (D_{50}) は、 $15\ \mu\text{m}$ であった。

また、実施例6の負極活物質は、N-2) 工程における過酸化水素での酸化が実施されていないものの、N-1) 工程におけるb) 工程などで大気に接触したため、一定程度酸化されている。

[0135] (実施例7)

正極活物質本体の製造におけるP-2) 工程において、水酸化リチウム水溶液の噴霧を行わなかったこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、実施

例 7 の正極活物質を製造した。

実施例 7 の正極活物質を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 7 のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0136] (実施例 8)

負極活物質の製造における N-1) 工程の a) 工程において、懸濁液を 90°C に加熱して 3 時間保持したこと以外は、概ね実施例 1 と同様の方法で、実施例 8 の負極活物質を製造した。

実施例 8 の水素吸蔵合金粉末の平均粒子径 (D_{50}) は、9 μm であった。

また、電解液として、水酸化カリウムの濃度が 5.4 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.8 mol/L であり、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L であり、タングステン酸ナトリウムの濃度が 0.01 mol/L である水溶液を準備した。

実施例 8 の負極活物質、及び、上記の電解液を用いたこと以外は、実施例 7 と同様の方法で、実施例 8 のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0137] (比較例 1)

正極活物質本体の製造においてニッケル、コバルト及び亜鉛のモル比を若干変化させ、かつ、P-2) 工程において、水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液の噴霧を行わなかったこと以外は、概ね実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の正極活物質を製造した。

比較例 1 の正極活物質を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0138] (比較例 2)

負極活物質の製造において、粉碎条件を緩和したこと、並びに、N-1) 工程及び N-2) 工程を行わなかったこと以外は、概ね実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 の負極活物質を製造した。

比較例 2 の負極活物質を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 のニッケル金属水素化物電池を製造した。

比較例 2 の水素吸蔵合金粉末の平均粒子径 (D_{50}) は、15 μm であった

。

[0139] (比較例3)

正極活物質本体の製造におけるP-2)工程において、水酸化リチウム水溶液の噴霧を行わなかったこと以外は、概ね実施例1と同様の方法で、比較例3の正極活物質を製造した。なお、比較例3の正極活物質は本発明の正極活物質の一態様であるが、表記による混乱を避けるため、便宜上、「比較例3の正極活物質」と記述する。

比較例3の正極活物質及び比較例2の負極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で、比較例3のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0140] 実施例1～実施例7、比較例1～3のニッケル金属水素化物電池の一覧を表1に示す。

[0141] [表1]

ニッケル金属水素化物電池	正極活物質	負極活物質
実施例1	実施例1	実施例1
実施例2	実施例2	実施例1
実施例3	実施例3	実施例1
実施例4	実施例4	実施例1
実施例5	実施例1	実施例5
実施例6	実施例1	実施例6
実施例7	実施例7	実施例1
実施例8	実施例7	実施例8
比較例1	比較例1	実施例1
比較例2	実施例1	比較例2
比較例3	比較例3	比較例2

[0142] (評価例1：正極活物質の物性)

実施例1～実施例4、実施例7、比較例1、比較例3の正極活物質につき、リチウム及びナトリウム含有量の分析、平均粒子径の測定、BET比表面積の測定、コバルトの価数の測定、及び、抵抗率の測定を行った。

[0143] リチウム及びナトリウム含有量の分析を、各正極活物質を溶解した溶液を用いた原子吸光法で行ったところ、実施例1～実施例4の正極活物質におけるリチウム含有量は概ね0.1質量%程度であり、ナトリウム含有量は概ね0.2～0.6質量%程度であった。

実施例 7、比較例 1 及び比較例 3 の正極活物質からはリチウムが検出されなかった。比較例 1 の正極活物質からは若干量のナトリウムが検出された。また、実施例 7 及び比較例 3 の正極活物質におけるナトリウム含有量は、実施例 1 ～実施例 4 の正極活物質と同程度であった。

[0144] 平均粒子径 (D_{50}) の測定は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて行った。BET比表面積の測定は、一般的なBET比表面積測定装置を用いて行った。コバルトの価数の測定は、ヨードメトリー法で行った。抵抗率の測定は、粉体抵抗率測定システム（株式会社三菱アナリテック）を用いて、正極活物質の粉末 2.0g に対して、25℃、相対湿度 40～50% の条件下、20kN の荷重をかけた上で測定した。

以上の結果を表 2 に示す。

[0145] [表2]

正極活物質	D_{50}	BET比表面積 (m^2/g)	コバルト の価数	抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)
実施例 1 Li 及び Na ドープ有	13 μm	15.5	2.99	3.5
実施例 2 Li 及び Na ドープ有	13 μm	15.9	3.04	1.0
実施例 3 Li 及び Na ドープ有	13 μm	12.0	2.99	3.2
実施例 4 Li 及び Na ドープ有	13 μm	16.8	3.05	2.0
実施例 7 Na ドープ有	10 μm	12.8	2.90	38.6
比較例 1 Li 及び Na ドープ無	12 μm	20.4	2.8以下	10^4 以上
比較例 3 Na ドープ有	13 μm	15.2	2.97	4.2

[0146] 表 2 から、アルカリ金属、特にリチウムの存在に因り、正極活物質のコバルトの価数が高くなり、かつ、正極活物質の抵抗率が低くなることわかる。

また、ナトリウム含有量が実施例 1 ～実施例 4 の正極活物質と同程度である実施例 7 及び比較例 3 の正極活物質は、比較例 1 の正極活物質よりも好適な物性値を示したものの、ナトリウムと共にリチウムを含有する実施例 1 ～実施例 4 の正極活物質の物性値には及ばなかった。

[0147] (評価例2：負極活物質の物性)

実施例1、実施例5、実施例6、実施例8、比較例2の負極活物質につき、酸素濃度の測定、BET比表面積の測定、及び、飽和磁化の測定を行った。

酸素濃度の測定は、酸素・窒素・水素分析装置（不活性ガス溶融法）を用いて行った。BET比表面積の測定は、一般的なBET比表面積測定装置を用いて行った。飽和磁化の測定は、振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer）を用いて行った。

以上の結果を表3に示す。

[0148] [表3]

負極活物質	酸素濃度 (ppm)	BET比表面積 (m^2/g)	飽和磁化 (emu/g)
実施例1	18766	1.79	2.2
実施例5	8841	0.91	1.2
実施例6	10457	0.52	1.8
実施例8	43000	2.97	4.4
比較例2	895	0.18	0.14

[0149] (評価例3)

SOC (State of Charge) 60%に調整した実施例1～実施例8、比較例1～比較例3のニッケル金属水素化物電池について、25℃の条件下、1Cレートで5秒間放電させた。放電前後の電圧変化量及び放電時の電流値から、オームの法則に基づき、放電抵抗を算出した。結果を表4に示す。

[0150]

[表4]

ニッケル 金属水素化物電池	正極活物質 Li 及び Na ドープの有無	負極活物質の 酸素濃度 (ppm)	放電抵抗 (Ω)
実施例 1	Li 及び Na ドープ有	1 8 7 6 6	0. 1 6
実施例 2	Li 及び Na ドープ有	1 8 7 6 6	0. 1 5
実施例 3	Li 及び Na ドープ有	1 8 7 6 6	0. 1 6
実施例 4	Li 及び Na ドープ有	1 8 7 6 6	0. 1 4
実施例 5	Li 及び Na ドープ有	8 8 4 1	0. 1 9
実施例 6	Li 及び Na ドープ有	1 0 4 5 7	0. 1 8
実施例 7	Li ドープ無、Na ドープ有	1 8 7 6 6	0. 1 9
実施例 8	Li ドープ無、Na ドープ有	4 3 0 0 0	0. 1 4
比較例 1	ドープ無し	1 8 7 6 6	0. 2 5
比較例 2	Li 及び Na ドープ有	8 9 5	0. 2 8
比較例 3	Li ドープ無、Na ドープ有	8 9 5	0. 3 0

[0151] 表4の結果から、リチウム又はナトリウムがドープされた正極活物質と酸素濃度が高い負極活物質の両者を備える実施例1～実施例8のニッケル金属水素化物電池においては、放電抵抗が低いことがわかる。また、実施例1～実施例4の放電抵抗の値と、実施例5及び実施例6の放電抵抗の値と、比較例2の放電抵抗の値、並びに、実施例7及び実施例8の放電抵抗の値から、負極活物質の酸素濃度が高いほど、放電抵抗の値が小さくなることがわかる。

[0152] (評価例4)

実施例1及び比較例1のニッケル金属水素化物電池に対して、50℃の条件下、1CでSOC20%からSOC60%まで充電させた後に1CでSOC60%からSOC20%まで放電させるとの充放電サイクルを、350回繰り返した。

充放電サイクルを350回繰り返した後の実施例1及び比較例1のニッケル金属水素化物電池について、評価例3と同様の方法で、放電抵抗を測定した。そして、評価例3の放電抵抗に対する、充放電サイクルを350回繰り返した後の放電抵抗の増加率を算出した。

また、初回充放電サイクル時の放電容量に対する、350回充放電サイク

ル時の放電容量の割合を、容量維持率として算出した。

以上の結果を、表5に示す。なお、実施例1及び比較例1のニッケル金属水素化物電池は、いずれも実施例1の負極活物質を具備している。

[0153] [表5]

ニッケル 金属水素化物電池	正極活物質 Li及びNaドーピングの有無	放電抵抗の 増加率	容量維持率
実施例1	Li及びNaドーピング有	122%	97.4%
比較例1	ドーピング無し	139%	93.2%

[0154] 表5の結果から、抵抗の点でも、容量維持率の点でも、実施例1のニッケル金属水素化物電池が優れているといえる。本発明のニッケル金属水素化物電池が電池特性に優れることが裏付けられたといえる。

[0155] (参考例1)

水酸化カリウムの濃度が5.5mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5mol/Lである水溶液にLiClを溶解させて、LiClを0.05mol/Lで含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例1の電解液とした。

[0156] (参考例2)

水酸化カリウムの濃度が5.5mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5mol/Lである水溶液にLiClを溶解させて、LiClを0.2mol/Lで含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例2の電解液とした。

[0157] (参考例3)

水酸化カリウムの濃度が5.5mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5mol/Lである水溶液にLiClを溶解させて、LiClを0.5mol/Lで含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例3の電解液とした。

[0158] (参考例4)

水酸化カリウムの濃度が5.5 mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5 mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5 mol/Lである水溶液にKClを溶解させて、KClを0.05 mol/Lで含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例4の電解液とした。

[0159] (参考例5)

水酸化カリウムの濃度が5.5 mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5 mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5 mol/Lである水溶液にKClを溶解させて、KClを0.5 mol/Lで含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例5の電解液とした。

[0160] (参考比較例1)

水酸化カリウムの濃度が5.5 mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5 mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5 mol/Lである水溶液を、参考比較例1の電解液とした。

[0161] (参考評価例1)

参考例1～参考例5の電解液を、25℃、0℃又は-40℃条件下に20時間保管し、その性状を観察した。結果を表6に示す。

[0162]

[表6]

	電解液の溶質と濃度	保管温度と結果
参考例 1	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.05M LiCl	-40℃：変化なし 0℃：変化なし 25℃：変化なし
参考例 2	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.2M LiCl	-40℃：変化なし 0℃：変化なし 25℃：変化なし
参考例 3	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.5M LiCl	-40℃：変化なし 0℃：変化なし 25℃：変化なし
参考例 4	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.05M KCl	-40℃：変化なし 0℃：変化なし 25℃：変化なし
参考例 5	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.5M KCl	-40℃：変化なし 0℃：変化なし 25℃：変化なし

[0163] 参考例の電解液は、いずれの温度条件下においても、塩の析出や水溶液の凝固は観察されず、良好な液体状態を維持することが確認された。

[0164] (参考例 1 - h_{alf})

以下のとおり、参考例 1 の電解液を具備する参考例 1 - h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0165] フッ素樹脂製の容器に参考例 1 の電解液を注ぎ、さらに作用極、対極及び参照極を配置して、参考例 1 - h_{alf} のハーフセルとした。なお、作用極として Ni メッシュを用い、対極として Pt 線を用い、参照極として水銀-酸化水銀電極を用いた。

[0166] (参考例 2 - h_{alf})

参考例 1 の電解液に替えて、参考例 2 の電解液を用いた以外は、参考例 1 - h_{alf} と同様の方法で、参考例 2 - h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0167] (参考例 3 - h_{alf})

参考例 1 の電解液に替えて、参考例 3 の電解液を用いた以外は、参考例 1

— h_{alf} と同様の方法で、参考例3 — h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0168] (参考例4 — h_{alf})

参考例1の電解液に替えて、参考例4の電解液を用いた以外は、参考例1 — h_{alf} と同様の方法で、参考例4 — h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0169] (参考例5 — h_{alf})

参考例1の電解液に替えて、参考例5の電解液を用いた以外は、参考例1 — h_{alf} と同様の方法で、参考例5 — h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0170] (参考比較例1 — h_{alf})

参考例1の電解液に替えて、参考比較例1の電解液を用いた以外は、参考例1 — h_{alf} と同様の方法で、参考比較例1 — h_{alf} のハーフセルを製造した。

[0171] (参考評価例A)

0℃、25℃、45℃又は60℃の条件下、各ハーフセルの作用極に対して1.5V (vs. SHE)の電圧を負荷した場合の電流値を測定した。なお、測定中、ハーフセル中の電解液には、窒素がバブリングされていた。結果を表7に示す。

[0172]

[表7]

	電解液の溶質と濃度	測定温度	電流
参考例1-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	0.912mA
	0.5M NaOH	25℃	2.57mA
	0.5M LiOH	45℃	5.60mA
	0.05M LiCl	60℃	9.21mA
参考例2-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	0.966mA
	0.5M NaOH	25℃	2.28mA
	0.5M LiOH	45℃	4.57mA
	0.2M LiCl	60℃	7.38mA
参考例3-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	0.516mA
	0.5M NaOH	25℃	1.34mA
	0.5M LiOH	45℃	2.18mA
	0.5M LiCl	60℃	2.51mA
参考例4-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	1.28mA
	0.5M NaOH	25℃	3.60mA
	0.5M LiOH	45℃	8.51mA
	0.05M KCl	60℃	16.0mA
参考例5-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	1.17mA
	0.5M NaOH	25℃	3.76mA
	0.5M LiOH	45℃	8.43mA
	0.5M KCl	60℃	16.3mA
参考比較例1-h _{alf}	5.5M KOH	0℃	1.83mA
	0.5M NaOH	25℃	4.85mA
	0.5M LiOH	45℃	10.6mA
		60℃	18.7mA

[0173] 参考評価例Aにて測定された電流値は、水の酸化分解に因る酸素発生に伴い生じたものと解される。参考例のすべてのハーフセルは、参考比較例1-h_{alf}のハーフセルと比較して、いずれの温度条件下においても、電流値が小さかった。電解液に対するLiCl又はKClの添加が、酸素発生を抑制したといえる。

[0174] 0.05MのLiClを含有する参考例1-h_{alf}のハーフセルは、0.05MのKClを含有する参考例4-h_{alf}のハーフセルと比較して、いずれの温度条件下においても、電流値が小さかった。同様に、0.5MのLiClを含有する参考例3-h_{alf}のハーフセルは、0.5MのKClを含有する参考例5-h_{alf}のハーフセルと比較して、いずれの温度条件下においても、電流値が小さかった。これらの結果から、アルカリ金属ハロゲン化物のアルカリ金属としては、KよりもLiの方が優れているといえる。

また、参考例3-h_{alf}のハーフセルの電流値は、他のハーフセルの電流値と

比較して、著しく小さいことがわかる。

[0175] (参考例 1 - F_{ull})

以下のとおり、参考例 1 の電解液を具備する参考例 1 - F_{ull}のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0176] 正極活物質として水酸化ニッケル粉末を 83.3 質量部、導電助剤としてコバルト粉末を 5 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 5 質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルジョン（ジョンクリル PDX 7341、BASF 社）を固形分として 5 質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを 0.7 質量部、正極添加剤として Y₂O₃ を 1 質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。正極用集電体として厚み 10 μm のニッケル箔を準備した。このニッケル箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を乾燥機で 70℃、1 時間加熱乾燥して、集電体上に正極活物質層が形成された正極を製造した。

[0177] 負極活物質として、A₂B₇型水素吸蔵合金を 96.9 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 0.4 質量部、結着剤としてアクリル系樹脂エマルジョン（ジョンクリル PDX 7341、BASF 社）を固形分として 2 質量部、結着剤としてカルボキシメチルセルロースを 0.7 質量部、及び、適量のイオン交換水を混合して、スラリーを製造した。負極用集電体として厚み 10 μm のニッケル箔を準備した。このニッケル箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布されたニッケル箔を乾燥して水を除去し、その後、ニッケル箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を乾燥機で 70℃、1 時間加熱乾燥して、集電体上に負極活物質層が形成された負極を製造した。

[0178] セパレータとして、スルホン化処理が施された厚さ 120 μm のポリプロピレン繊維製不織布を準備した。正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。樹脂製の筐体に、極板群を配置して、さらに参考例 1 の電解液を

注入し、筐体を密閉することで、参考例 1 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0179] (参考例 2 - F_{ull})

参考例 1 の電解液に替えて、参考例 2 の電解液を用いた以外は、参考例 1 - F_{ull} と同様の方法で、参考例 2 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0180] (参考例 3 - F_{ull})

参考例 1 の電解液に替えて、参考例 3 の電解液を用いた以外は、参考例 1 - F_{ull} と同様の方法で、参考例 3 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0181] (参考例 4 - F_{ull})

参考例 1 の電解液に替えて、参考例 4 の電解液を用いた以外は、参考例 1 - F_{ull} と同様の方法で、参考例 4 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0182] (参考比較例 1 - F_{ull})

参考例 1 の電解液に替えて、参考比較例 1 の電解液を用いた以外は、参考例 1 - F_{ull} と同様の方法で、参考比較例 1 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池を製造した。

[0183] (参考評価例 1 : 充電効率)

参考例 1 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池について、温度 25℃ の条件下、0.1C レートで 1.5V まで充電を行った後に、0.1C レートで 0.8V まで放電を行った。参考例 2 - F_{ull} ~ 参考例 4 - F_{ull} 及び参考比較例 1 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池に対しても、同様の充放電を行った。そして、以下の式を用いて、各ニッケル金属水素化物電池の充放電効率を算出した。結果を表 8 に示す。

$$\text{充放電効率 (\%)} = 100 \times (\text{放電容量}) / (\text{充電容量})$$

[0184]

[表8]

	電解液の溶質と濃度	充放電効率 (%)
参考例 1 - F _{ull}	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.05M LiCl	86.7
参考例 2 - F _{ull}	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.2M LiCl	87.5
参考例 3 - F _{ull}	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.5M LiCl	86.1
参考例 4 - F _{ull}	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH 0.05M KCl	85.7
参考比較例 1 - F _{ull}	5.5M KOH 0.5M NaOH 0.5M LiOH	85.0

[0185] 参考比較例 1 - F_{ull} のニッケル金属水素化物電池と比較して、参考例のニッケル金属水素化物電池の充放電効率が優れていることがわかる。電解液に対する LiCl と KCl の添加が、ニッケル金属水素化物電池の充放電効率を改良したといえる。

[0186] (参考例 6)

水酸化カリウムの濃度が 5.5 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5 mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L である水溶液に LiCl を溶解させて、LiCl を 0.05 mol/L で含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例 6 の電解液とした。

フッ素樹脂製の容器に参考例 6 の電解液を注ぎ、さらに作用極、対極及び参照極を配置して、参考例 6 のハーフセルとした。なお、作用極として Ni メッシュを用い、対極として Pt 線を用い、参照極として水銀-酸化水銀電極を用いた。

[0187] (参考例 7)

水酸化カリウムの濃度が 5.5 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5 mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L である水溶液に NaCl を溶解させて、 NaCl を 0.05 mol/L で含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例7の電解液とした。

以下、参考例6と同様の方法で、参考例7のハーフセルを製造した。

[0188] (参考例8)

水酸化カリウムの濃度が 5.5 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5 mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L である水溶液に KCl を溶解させて、 KCl を 0.05 mol/L で含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例8の電解液とした。

以下、参考例6と同様の方法で、参考例8のハーフセルを製造した。

[0189] (参考例9)

水酸化カリウムの濃度が 5.5 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5 mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L である水溶液に KF を溶解させて、 KF を 0.05 mol/L で含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例9の電解液とした。

以下、参考例6と同様の方法で、参考例9のハーフセルを製造した。

[0190] (参考例10)

水酸化カリウムの濃度が 5.5 mol/L であり、水酸化ナトリウムの濃度が 0.5 mol/L であり、かつ、水酸化リチウムの濃度が 0.5 mol/L である水溶液に KBr を溶解させて、 KBr を 0.05 mol/L で含有する水溶液を製造した。上述のとおり製造された水溶液を、参考例10の電解液とした。

以下、参考例6と同様の方法で、参考例10のハーフセルを製造した。

[0191] (参考比較例2)

水酸化カリウムの濃度が5.5 mol/Lであり、水酸化ナトリウムの濃度が0.5 mol/Lであり、かつ、水酸化リチウムの濃度が0.5 mol/Lである水溶液を、参考比較例2の電解液とした。

以下、参考例6と同様の方法で、参考比較例2のハーフセルを製造した。

[0192] (参考評価例B)

25℃の条件下、各ハーフセルの作用極に対して1.5 V (vs. SHE)の電圧を負荷した場合の電流値を測定した。なお、測定中、ハーフセル中の電解液には、窒素がバブリングされていた。結果を表9に示す。

[0193] [表9]

	アルカリ金属ハロゲン化物	電流
参考例6	LiCl	2.57 mA
参考例7	NaCl	3.04 mA
参考例8	KCl	3.60 mA
参考例9	KF	4.28 mA
参考例10	KBr	4.13 mA
参考比較例2	—	4.45 mA

[0194] 参考例6～参考例10のハーフセルのすべての電流値は、参考比較例2のハーフセルの電流値よりも小さかった。各種のアルカリ金属ハロゲン化物に酸素発生抑制効果があることがわかる。

また、参考例6～参考例8の結果から、アルカリ金属ハロゲン化物のうちリチウムハロゲン化物が最も酸素発生抑制効果に優れており、次にナトリウムハロゲン化物、その次にカリウムハロゲン化物であるといえる。さらに、参考例8～参考例10の結果から、アルカリ金属ハロゲン化物のうちアルカリ金属塩化物が最も酸素発生抑制効果に優れており、次にアルカリ金属臭化物、その次にアルカリ金属フッ化物であるといえる。総合的にみると、アルカリ金属ハロゲン化物としては、LiClが最も酸素発生抑制効果に優れているといえる。

[0195] (応用例1)

電極の厚み側から観察した、応用例1の双極型ニッケル金属水素化物電池の模式断面図を、図1に示す。

- [0196] 応用例 1 の双極型ニッケル金属水素化物電池 1 は、
集電箔 20 の一面に正極活物質層 21 が形成された正極 2 と、
集電箔 30 の一面に負極活物質層 31 が形成された負極 3 と、
集電箔 40 の一面に正極活物質層 41 が形成され、他面に負極活物質層 42 が形成された双極型電極 4 と、
親水化処理が施されたポリオレフィン製のセパレータ 5 と、を具備する。
- [0197] 正極 2 の集電箔 20 は、ニッケル製であって、厚み 20 μm の矩形の箔である。集電箔 20 の上面には、本発明の正極活物質、導電助剤、結着剤及び添加剤を含む正極活物質層 21 が形成されている。そして、集電箔 20 の周縁は、合成樹脂製の外枠 7 で固定されており、そして、外枠 7 の内側には、フッ素含有樹脂製のシール部 6 が配置されている。シール部 6 は、集電箔 20 の上面と下面に結着されている。
- [0198] 正極 2 の正極活物質層 21 の上面には、セパレータ 5 が配置されている。セパレータ 5 には、電解液が含浸されている。セパレータ 5 の面は、接する正極活物質層 21 の面よりも面積が大きい。
- [0199] 正極 2 の正極活物質層 21 の上面に配置されたセパレータ 5 の上面には、負極活物質層 42 が対面する方向で双極型電極 4 が配置されている。
- [0200] 双極型電極 4 は、集電箔 40 の上面に正極活物質層 41 が形成され、下面に負極活物質層 42 が形成されている。集電箔 40 は正極 2 の集電箔 20 と同様のものであり、正極活物質層 41 も正極 2 の正極活物質層 21 と同様のものである。双極型電極 4 の負極活物質層 42 には、本発明の負極活物質及び結着剤が含有されている。
- [0201] 集電箔 40 の周縁は、合成樹脂製の外枠 7 で固定されており、そして、外枠 7 の内側には、フッ素含有樹脂製のシール部 6 が配置されている。シール部 6 は集電箔 40 の上面と下面に結着されており、集電箔 40 の上面のシール部 6 はさらに上側の他の双極型電極 4 の集電箔 40 の下面にも結着され、また、集電箔 40 の下面のシール部 6 は正極 2 の集電箔 20 の上面にも結着されている。すなわち、シール部 6 により、正極活物質層 21、セパレータ

5、電解液、及び負極活物質層42は、密閉状態にある。

[0202] 正極2にセパレータ5を介して積層された双極型電極4の上面には、セパレータ5を介して双極型電極4が複数積層されている。

最上部の双極型電極4の正極活物質層41の上面には、セパレータ5が配置され、そのセパレータ5の上面には、負極活物質層31が対面する方向で負極3が配置されている。

[0203] 負極3は、集電箔30の下面に負極活物質層31が形成されている。集電箔30は正極2の集電箔20及び双極型電極4の集電箔40と同様のものであり、負極活物質層31も双極型電極4の負極活物質層42と同様のものである。そして、集電箔30の周縁は、合成樹脂製の外枠7で固定されており、そして、外枠7の内側には、フッ素含有樹脂製のシール部6が配置されている。シール部6は集電箔30の上面と下面に結着されており、集電箔30の下面のシール部6は双極型電極4の集電箔40の上面にも結着されている。

[0204] 正極2、双極型電極4、負極3及びセパレータ5で構成される電池モジュールの厚み方向の上下には、冷却部8がそれぞれ配置されている。冷却部8はアルミニウム製の矩形板であって、空冷可能な貫通孔80が複数設けられている。

[0205] 冷却部8の外側には、外部と電気を通電するモジュール正極22及びモジュール負極32がそれぞれ配置されている。モジュール正極22及びモジュール負極32は、金属製の矩形板である。

そして、モジュール正極22及びモジュール負極32の外側には、拘束具9がそれぞれ配置されている。拘束具9は合成樹脂製の矩形板である。2つの拘束具9は、図示しない複数のボルト及びナットで締結されており、電極の厚み方向に電池モジュールを加圧して拘束している。2つの拘束具9による加圧によって、セパレータ5は圧縮されている。

符号の説明

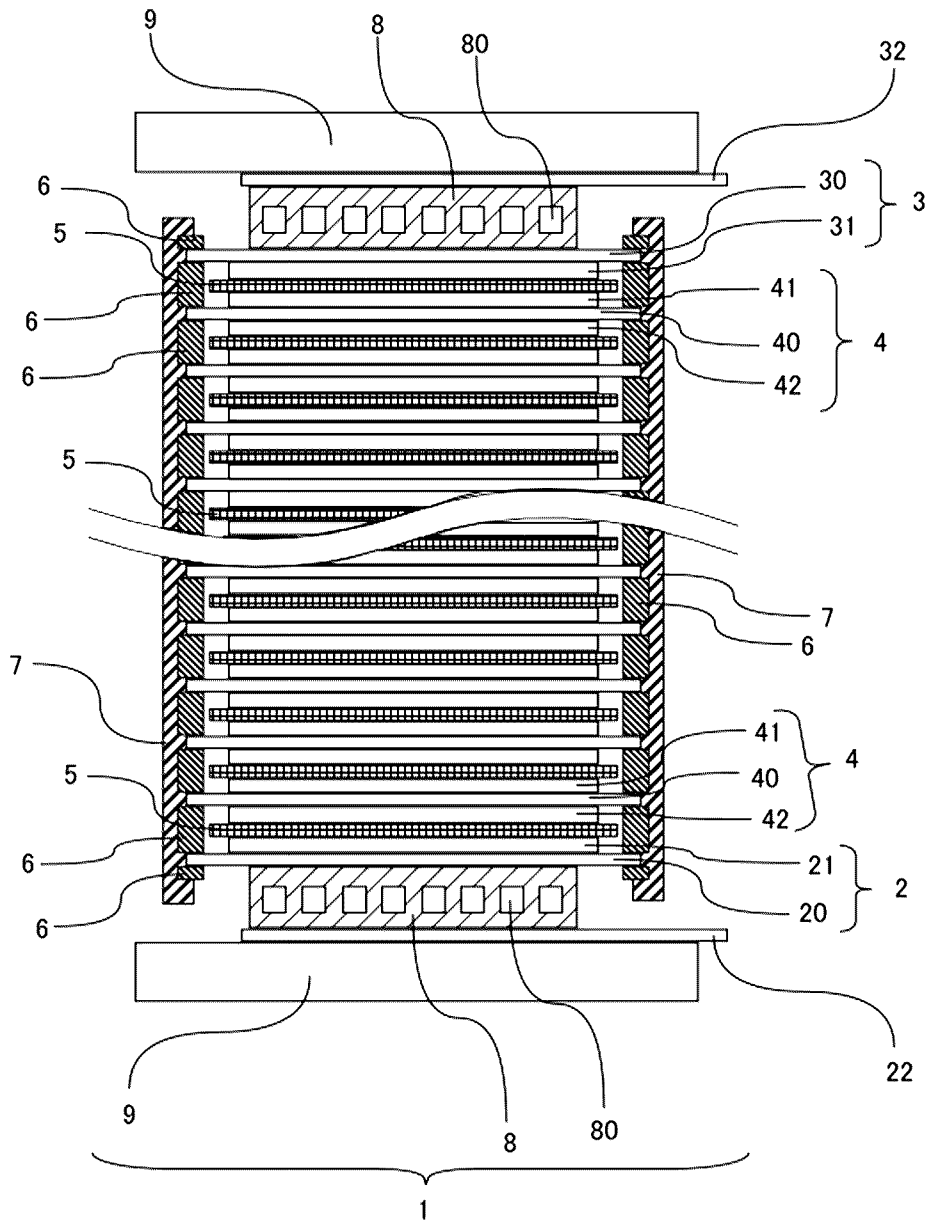
[0206] 1 双極型ニッケル金属水素化物電池

- 2 正極
- 3 負極
- 4 双極型電極
- 5 セパレータ
- 6 シール部
- 7 外枠
- 8 冷却部
- 9 拘束具
- 20 集電箔（正極集電箔）
- 21 正極活物質層
- 22 モジュール正極
- 30 集電箔（負極集電箔）
- 31 負極活物質層
- 32 モジュール負極
- 40 集電箔（双極型電極集電箔）
- 41 正極活物質層
- 42 負極活物質層
- 80 貫通孔

請求の範囲

- [請求項1] リチウム又はナトリウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された正極活物質と、
充放電前における酸素濃度が1000ppm以上の負極活物質と、
を備えることを特徴とするニッケル金属水素化物電池。
- [請求項2] 前記負極活物質が、希土類元素、Mg及びNiを含有する A_2B_7 型の水素吸蔵合金を含有する、請求項1に記載のニッケル金属水素化物電池。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のニッケル金属水素化物電池の製造方法であって、
下記P-1)工程及びP-2)工程を有する、リチウム又はナトリウムを含有するオキシ水酸化コバルト層で被覆された正極活物質の製造工程を含む、製造方法。
P-1) 正極活物質の表面に水酸化コバルト層を形成させる工程
P-2) 前記水酸化コバルト層が形成された正極活物質を加熱して、前記水酸化コバルト層をオキシ水酸化コバルト層に変換する工程であって、さらに、前記水酸化コバルト層又は前記オキシ水酸化コバルト層にリチウム又はナトリウムをドーピングする工程
- [請求項4] 前記P-2)工程において、水酸化リチウム水溶液又は水酸化ナトリウム水溶液を噴霧することでリチウム又はナトリウムをドーピングする、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載のニッケル金属水素化物電池の製造方法であって、
下記N-1)工程及びN-2)工程を有する、酸素濃度が1000ppm以上の負極活物質の製造工程を有する、製造方法。
N-1) 水素吸蔵合金をアルカリ水溶液で処理する工程
N-2) 前記N-1)工程後の水素吸蔵合金の表面を酸化する工程

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/021270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, C22C1/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)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, C22C1/00, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2005-310605 A (YUASA CORPORATION) 04 November 2005, claims 4, 7 (Family: none)	1-5
Y	WO 2007/004703 A1 (GS YUASA CORPORATION) 11 January 2007, page 18 & US 2009/0130551 A1, page 8 & CN 101213690 A	1-5
Y	JP 8-203512 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 09 August 1996, claim 1 (Family: none)	1-4

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 22.08.2019	Date of mailing of the international search report 03.09.2019
---	--

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/JP2019/021270

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 2005-093289 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 07 April 2005, paragraph [0029] (Family: none)	1-4
Y	WO 2015/199072 A1 (FDK CORPORATION) 30 December 2015, paragraphs [0009], [0012], [0042], [0070] & US 2017/0110764 A1, paragraphs [0009], [0012], [0044], [0078] & EP 3163668 A1 & CN 106463786 A	1-5
Y	JP 2017-091964 A (FDK CORPORATION) 25 May 2017, paragraph [0046] & US 2017/0141401 A1, paragraph [0041]	1-5
Y	JP 2017-143039 A (FDK CORPORATION) 17 August 2017, paragraphs [0049]-[0055] & US 2017/0237065 A1, paragraphs [0045]-[0051] & EP 3206243 A1 & CN 107086296 A	1-5
Y	JP 2014-145122 A (FDK TWICELL CO., LTD.) 14 August 2014, claim 1 (Family: none)	2
Y	JP 2013-100585 A (FDK TWICELL CO., LTD.) 23 May 2013, claims 1, 2 (Family: none)	2

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, C22C1/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)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, C22C1/00, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2005-310605 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2005.11.04, 請求項 4, 7 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2007/004703 A1 (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2007.01.11, 第 18 頁 & US 2009/0130551 A1, 第 8 頁 & CN 101213690 A	1-5
Y	JP 8-203512 A (東芝電池株式会社) 1996.08.09, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-4

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

22.08.2019

国際調査報告の発送日

03.09.2019

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)

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 4 3 8

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	JP 2005-093289 A (三洋電機株式会社) 2005. 04. 07, 0029 段落 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2015/199072 A1 (FDK株式会社) 2015. 12. 30, 0009, 0012, 0042, 0070 段落 & US 2017/0110764 A1, 0009, 0012, 0044, 0078 段落 & EP 3163668 A1 & CN 106463786 A	1-5
Y	JP 2017-091964 A (FDK株式会社) 2017. 05. 25, 0046 段落 & US 2017/0141401 A1, 0041 段落	1-5
Y	JP 2017-143039 A (FDK株式会社) 2017. 08. 17, 0049-0055 段落 & US 2017/0237065 A1, 0045-0051 段落 & EP 3206243 A1 & CN 107086296 A	1-5
Y	JP 2014-145122 A (FDKトワイセル株式会社) 2014. 08. 14, 請求項 1 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2013-100585 A (FDKトワイセル株式会社) 2013. 05. 23, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	2