

(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2013-122862

(P2013-122862A)

(43) 公開日 平成25年6月20日 (2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 2/02 (2006.01)	HO 1M 2/02 E	5HO11
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16 L	5HO17
HO 1M 10/28 (2006.01)	HO 1M 10/28 A	5HO21
HO 1M 4/64 (2006.01)	HO 1M 4/64 B	5HO28
	HO 1M 2/16 P	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-270952 (P2011-270952)
 (22) 出願日 平成23年12月12日 (2011.12.12)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 住山 真一
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 加藤 文生
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

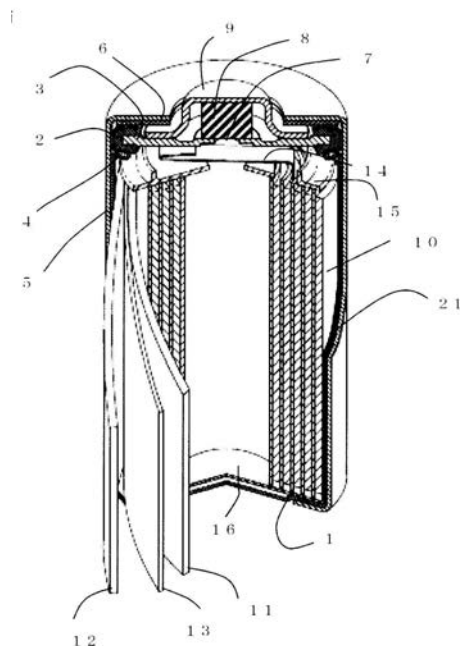
(54) 【発明の名称】 円筒型アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 外装缶内周壁と電極群の密着性及びその空間に着眼し、内部抵抗を低くし、ハイレート放電特性とサイクル寿命特性に優れたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 上端が開口した有底円筒形状をなす円筒状外装缶と、前記外装缶内に帯状の負極並びに正極をセパレータを介して前記負極が最外周に位置付けられるように渦巻状に巻回してなる電極群が挿入され、前記負極からなる最外周部が前記外装缶の内周壁に接する集電構造と前記正極からは正極リードが外装缶の開口内に配置された導電性の蓋板に接続された集電構造を備えた円筒型アルカリ蓄電池において、前記外装缶は、内周壁に導電性塗膜が塗布され、前記電極群は、前記外装缶に挿入した後、アルカリ電解液を注入し、前記外装缶を縮径した構成にする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

帯状の負極および正極をセパレータを介して前記負極が最外周に位置付けられるように渦巻状に巻回してなる電極群を、前記電極群の最大直径よりも大きな内径を有する上端が開口した有底円筒形状をなす円筒状外装缶に挿入し、その後、アルカリ電解液を注入し、さらに前記外装缶を縮径した円筒型アルカリ蓄電池において、前記負極の最外周部が前記外装缶の内周壁に接する集電構造を備え、前記外装缶は、内周壁に導電性塗膜が塗布されていることを特徴とする円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項 2】

前記導電性塗膜は黒鉛とカーボンブラックからなり、黒鉛の分量は 55 wt % 以上 80 wt % 以下、カーボンブラックの分量が 20 wt % 以上 45 wt % 以下である請求項 1 記載の円筒型アルカリ蓄電池。

10

【請求項 3】

前記負極の最外周部は内周部よりも厚みが薄く、かつ前記負極の最外周部の端部厚みが 0.10 mm 以上 0.35 mm 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項 4】

前記セパレータは、ポリオレフィン製不織布に、硫酸処理により親水性を付与したセパレータと、ポリオレフィン製不織布に、フッ素処理または界面活性剤処理またはプラズマ処理により親水性を付与したセパレータとを併用したものであり、硫酸処理以外により親水性を付与したセパレータの併用割合がセパレータ全体の 35 wt % 以上 75 wt % であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の円筒型アルカリ蓄電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、円筒型アルカリ蓄電池に関し、特に好適な電極群と外装缶を持つものに関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ蓄電池としては、含まれる活物質の種類によって、例えばニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池等をあげることができる。これらアルカリ蓄電池には、セパレータを間に挟んで負極板と正極板を巻回した渦巻状電極群を、筒状の外装缶内に収容した円筒型のものがある。負極からなる最外周部が外装缶の内周壁に接する集電構造と正極からは正極リードが外装缶の開口内に配置された導電性の蓋板に接続された集電構造を備えた構造を有している。

30

【0003】

この種の円筒型アルカリ蓄電池は、広汎な用途に好適することから、各種性能の向上のため、様々な技術開発が行われている。

【0004】

例えば、外装缶と側周壁内面と活物質の接触面積の増大を図ることのできる形状を有する電池缶の製造方法が提案されている（特許文献 1 参照）。

40

【0005】

また、サイクル寿命向上のためにセパレータの電解液保持性向上を目的に、例えば、正極と、水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在されるセパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記セパレータは、合成樹脂繊維の不織布からなり、10 kgf/cm² の加圧を受けた時の圧縮率が加圧前の厚さに対して 40 % 以下で、かつその圧縮状態での厚さが 0.10 mm 以上である円筒型アルカリ蓄電池が開示されている（特許文献 2 参照）。

【0006】

同様な目的で、正極と負極の間にセパレータが介在された構造の電極群を具備し、この

50

セパレータは、30体積%以上のシンジオタクチックポリプロピレン繊維を含むと共に、JIS P-8117-1980に規定されるガーレー法で測定した通気度が0.5 sec/100 cc~10 sec/100 ccである構成が開示されている(特許文献3参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-15712号公報

【特許文献2】特開2000-195486号公報

【特許文献3】特開2000-268800号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に代表される外装缶と側周壁内面と活物質の接触面積の増大を図るような従来の技術では、ハイレート放電特性は向上するもののサイクル寿命特性向上に課題があった。

【0009】

逆に、特許文献2及び3に代表されるサイクル寿命向上のためにセパレータの保液性を向上させるような従来の技術では、内部抵抗を低くできないため、ハイレート放電特性向上に課題があった。

20

【0010】

このように従来の技術では、ハイレート放電特性とサイクル寿命特性の両立は困難であった。

【0011】

そこで、本発明は上記の従来の問題を解決するものであり、外装缶内周壁と電極群の密着性及びその空間に着眼し、内部抵抗を低くし、ハイレート放電特性とサイクル寿命特性に優れたアルカリ蓄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】

【0012】

上記した目的を達成するため、請求項1の発明では、帯状の負極並びに正極をセパレータを介して前記負極が最外周に位置付けられるように渦巻状に巻回してなる電極群を、前記電極群の最大直径よりも大きな内径を有する上端が開口した有底円筒形状をなす円筒状外装缶に挿入し、その後、アルカリ電解液を注入し、さらに前記外装缶を縮径した円筒型アルカリ蓄電池において、前記負極の最外周部が前記外装缶の内周壁に接する集電構造を備え、前記外装缶は、内周壁に導電性塗膜が塗布されていることを特徴とする。

30

【0013】

この構成では、外装缶の内周壁に導電性塗膜が塗布され、電極群の最大直径よりも大きな内径を有する外装缶に挿入した後、外装缶を縮径することにより、外装缶内周壁と負極の密着性が向上し、接触抵抗が低減される。また、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減し、その空間に存在するアルカリ電解液も低減され、セパレータに保持されるアルカリ電解液が増加する。その結果、サイクル寿命が向上する。

40

【0014】

請求項2の発明では、この導電性塗膜は黒鉛とカーボンブラックからなり、黒鉛の分量は55wt%以上80wt%以下、カーボンブラックの分量が20wt%以上45wt%以下とした構成にしている。

【0015】

上記した構成では、導電性塗膜に黒鉛とカーボンブラックを使用することで、黒鉛の撥水効果により、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間へのアルカリ電解液の存在が更に低減され、セパレータに保持される電解液が増加する。また、比表面積の大きいカーボンブラックを使用することで、導電性塗膜の表面粗さが増大し、外装缶内周壁と負極の接

50

触が点接触から面接触となり理想的な集電効果が発揮される。

【0016】

請求項3の発明では、この負極の最外周部は内周部よりも厚みが薄く、かつ前記負極の最外周部の端部厚みが0.10mm以上0.35mm以下の範囲とした構成にしている。

【0017】

上記した構成では、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減し、外装缶内周壁と負極の密着性が向上し、接触抵抗が低減される。また、その空間に存在するアルカリ電解液も低減され、セパレータに保持されるアルカリ電解液が更に増加する。

【0018】

請求項4の発明では、前記セパレータは、ポリオレフィン製不織布に、硫酸処理により親水性を付与したセパレータと、ポリオレフィン製不織布に、フッ素処理または界面活性剤処理またはプラズマ処理により親水性を付与したセパレータとを併用したものであり、硫酸処理以外により親水性を付与したセパレータの併用割合がセパレータ全体の35wt%以上75wt%であるした構成にしている。

【0019】

上記した構成では、硫酸処理により親水性を付与したセパレータより吸液性が高いフッ素処理、界面活性剤処理もしくはプラズマ処理により親水性を付与したものを併用した構成とすることで、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減されたことにより、余剰となったアルカリ電解液をセパレータに確実に保持することができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、円筒型アルカリ蓄電池において電極群を構成する最外周部の負極が外装缶の内周壁に接している構造で、導電性塗膜が塗布された外装缶に電極群を挿入した後、外装缶を縮径し、外装缶内周壁と電極群を構成する最外周部の負極との密着性を向上させることで電池の内部抵抗が低いアルカリ蓄電池を提供することができる。また、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減し、その空間に存在するアルカリ電解液も低減され、セパレータに保持されるアルカリ電解液が増加する。その結果、サイクル寿命が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係る円筒型ニッケル水素蓄電池の部分切欠き斜視図

【図2】本発明の一実施形態に係る円筒型ニッケル水素蓄電池の横断面図

【図3】本発明の一実施形態に係る縮径金型の縦断面図

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に添付の図面を参照して、本発明の一実施形態の円筒型ニッケル水素蓄電池を詳細に説明する。

【0023】

図1に示したように、円筒型ニッケル水素蓄電池は上端が開口した有底円筒形状をなす外装缶1を備え、外装缶1は導電性を有して負極端子として機能する。また、外装缶内周壁には、導電性塗膜21が形成されている。外装缶1の開口内には、リング状の絶縁パッキン2を介して導電性の蓋板3が配置され、開口縁をかしめ加工することにより絶縁パッキン2及び蓋板3は開口内に固定されている。尚、外装缶には絶縁パッキンを外装缶に確実に固定するために溝4が設けられている。また、かしめ加工された外装缶1の開口縁と絶縁パッキン2の間には、封止性を高める目的でブローンアスファルト、ポリブテン、ポリアミド等の封止剤が単体、若しくは混合物として配置されている（図示せず）。

【0024】

開口縁をかしめ加工した後、外装缶の胴体部とかしめ部が縮径され、溝4が圧着される。外装缶1の外周面は、絶縁を確保するための外装ラベル5で被覆されている。更に、かしめ部と外装ラベル5の間にドーナツ状絶縁部材6が蓋板3を覆うように配置されている

。

【0025】

蓋板3は中央にガス抜き孔7を有し、蓋板3の外面上にはガス抜き孔7を塞いでゴム製の弁体8が配置されている。更に蓋板3の外面上には、弁体8を覆う帽子状の正極端子9が固定され、正極端子9は弁体8を蓋板3に押圧している。従って、通常時、外装缶1は絶縁パッキン2及び弁体8とともに蓋板3により気密に閉塞されている。一方、外装缶1内でガスが発生してその内圧が高まった場合には弁体8が圧縮され、ガス抜き孔7を通して外装缶1からガスが放出される。つまり、蓋板3、弁体8及び正極端子9は、安全弁を形成している。

【0026】

外装缶1内には、アルカリ電解液(図示せず)とともに略円柱状の電極群10が収容され、電極群10はその最外周部が外装缶1の内周壁に直接接触している。詳細な条件は、後述するが、外装缶の内周壁には、導電性塗膜が形成されており、電極群10を外装缶にスムーズに収容することと活物質を充填する内容積を確保するために、外装缶の内径は電極群10の最大直径より大きくなっている。

【0027】

電極群10は、正極11、負極12及びセパレータ13からなり、アルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、及びこれらのうち2つ以上を混合した水溶液等をあげることができる。

【0028】

更に外装缶内には、電極群10の一端と蓋板3との間に、正極リード14が配置され、正極リード14の両端は正極11及び蓋板3に接続されている。従って、正極端子9と正極11との間は、正極リード14及び蓋板3を介して電氣的に接続されている。なお、蓋板3と電極群10の間には円形のスリット付き絶縁部材15が配置され、正極リード14は円形のスリット付き絶縁部材15に設けられたスリットを通して延びている。また、電極群10と外装缶1の底部との間にも円形の絶縁部材16が配置されている。

【0029】

図2を参照すると、電極群10において、正極11及び負極12は、セパレータ13を間に挟んだ状態で電極群10の径方向でみて交互に重ね合わされている。より詳しくは、電極群10は、それぞれ帯状の正極11、負極12及びセパレータ13を用意し、これら正極11及び負極12を、セパレータ13を介してそれらの一端側から巻芯を用いて渦巻状に巻回して形成される。このため、正極11及び負極12の最内周部の端部、正極内端17、負極内端18が電極群10の中心側に位置付けられる一方、正極11及び負極12の最外周部の端部、正極外端19、負極外端20が電極群10の外周側に位置付けられている。また、負極12は、正極11に比べて長く、正極内端17の内側から正極外端19の外側まで渦巻き状に延び、セパレータ13を介して正極11を長手方向全域に亘って両側から挟んでいる。電極群10の最外周部にはセパレータ13は巻回されておらず、電極群10の最外周部は、負極となっている。電極群10の最外周部において、負極12と外装缶1とは互いに電氣的に接続され、負極外端20は、セパレータ13を介して負極12が正極外端19の外側を覆うために十分な長さだけ離間して、正極外端19の近傍に位置付けられている。

【0030】

セパレータ13の材質としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものをあげることができる。

【0031】

正極11は、帯状をなす導電性の正極芯体を有し(図示せず)、この芯体には正極合剤が保持されている。正極芯体としては、例えば、多孔質構造を有する発泡ニッケル基材等をあげることができ、発泡ニッケル基材の場合には、正極合剤は発泡ニッケル基材の連通孔内に保持される。

10

20

30

40

50

【0032】

正極合剤は、例えば、正極活物質、添加剤及び結着剤からなる。正極活物質としては、特に限定されないが、水酸化ニッケル粒子、あるいは、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶した水酸化ニッケル粒子をあげることができる。また、添加剤としてはコバルト化合物からなる導電剤を、結着剤としては親水性若しくは疎水性のポリマー等をそれぞれあげることができる。

【0033】

負極12は、帯状をなす導電性の負極芯体を有し、この負極芯体には負極合剤が保持されている。負極芯体は、厚み方向に複数の貫通孔（図示せず）を有するシート状の金属材料からなり、このようなものとして、例えば、パンチングメタル、金属粉末焼結体基板、エキスパンデッドメタル及びニッケルネット等をあげることができる。とりわけ、パンチングメタルや、金属粉末を成型してから焼結した金属粉末焼結体基板は負極芯体に好適する。

10

【0034】

負極合剤は、ニッケル水素蓄電池であることから、負極活物質としての水素を吸蔵及び放出可能な水素吸蔵合金粒子であり、必要に応じて、導電剤、増粘剤、結着剤などの添加剤を含んでいる。尚、本明細書においては、説明の便宜上、水素吸蔵合金も負極活物質という。さらに水素吸蔵合金粒子は、充電時にアルカリ電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、なおかつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。このような水素吸蔵合金としては、特に限定されないが、例えば、 $LaNi_5$ や $MmNi_5$ （ Mm はミッシュメタル）等の AB_5 型系、あるいは、希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金等の AB_3 型系のものが挙げられる。

20

【0035】

導電剤としては、電子伝導性を有する材料であること以外は特に限定されず、各種の電子伝導性材料を用いることができる。具体的には、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、例えば、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、例えば、銅粉などの金属粉末類、例えば、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられ、なかでも、人造黒鉛、ケッチェンブラック、炭素繊維が好ましい。上記例示の電子伝導性材料は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記例示の電子伝導性材料は、負極活物質の表面に被覆させて用いてもよい。

30

【0036】

増粘剤は、負極活物質を、負極合剤ペーストを用いて作製する場合において、負極合剤ペーストに対して粘性を付与する。例えば、負極合剤ペーストの分散媒として水を用いる場合には、増粘剤として、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその変性体、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩などを用いることができる。

【0037】

結着剤は、水素吸蔵合金粉末や導電剤を集電体に結着させる役割を果たす。結着剤は、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。結着剤の具体例としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメ

40

50

チルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素系ポリマー、例えば、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、およびこれらエチレン - (メタ)アクリル酸系共重合体の Na^+ イオン架橋体、などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】

上記した外装缶内周壁に形成された導電性塗膜21の固形分は、黒鉛、カーボンブラックの混合物で形成されている。バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールなどのビニル基を有する化合物が好ましく、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。外装缶内周壁との密着性及び導電性の観点から、バインダーとして、10wt% ~ 20wt%のポリビニルブチラールと、90wt% ~ 80wt%の固形分が最も好ましい配合比である。また、溶媒にはメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、水などが好ましく、溶媒としては、2種類以上を混合して用いてもよい。環境面より、より好ましくは、水が好ましい。

10

【0039】

上記溶媒に固形分及びバインダーを分散させた液体混合物を高速回転させた外装缶に噴射させて塗布し、溶媒を除去するために乾燥させると外装缶の内周壁に厚さ2 ~ 10 μm の導電性塗膜21が形成される。外装缶内周壁の塗膜形成範囲は、外装缶1の開口縁から5.50mm以下の範囲(外装缶底面部含む)である。

20

【0040】

次に上記した外装缶1の開口縁をかしめ加工した後の縮径に関して説明する。

【0041】

上記したかしめ加工した後、図3に示す円注体30に外装缶1を通過させることで外装缶1の胴体部31及びかしめ部32を縮径する。電池のマイナス端子方向より円注体30に挿入し、縮径を行うことで絶縁パッキンへの応力が緩和される。縮径加工した後、溝の圧着、ドーナツ状絶縁部材6をかしめ部上部に配置し、外装ラベル5を被覆する。

【0042】

次に上記した導電性塗膜21の黒鉛とカーボンブラックの配合比に関して詳細に説明する。その配合比は黒鉛55wt% ~ 80wt%、カーボンブラック35wt% ~ 20wt%であることが最も好ましい。黒鉛の撥水効果により、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間へのアルカリ電解液の存在が低減される効果と比表面積の大きいカーボンブラックを使用することで、塗膜表面粗さが増大し、外装缶内周壁と負極の接触抵抗が低減される集電効果が最大限発揮されるためである。

30

【0043】

次に上記した電極群10を構成する負極12に関して詳細に説明する。外装缶1に電極群10を挿入後、外装缶内周壁と最外周部の負極外端20とその負極外端20の外側に位置するセパレータ及び内周部負極とで構成する空間22が発生する。この空間22の体積が小さい方が、本発明の効果である外装缶内周壁と最外周部の負極12との密着性を向上させることで電池の内部抵抗が低くできる。また、外装缶内周壁と負極12の間に形成される空間22が低減し、その空間22に存在するアルカリ電解液を低減させる効果がより一層発揮される。

40

【0044】

空間22を低減させる方法として、電極群10を構成し、最外周部に位置する負極12を作製する際、最外周部に位置する部分の厚みを内周部に位置する部分より薄くする。または、パンチングメタルに負極合剤を塗布した後、最外周部に位置する部分の厚みを内周部に位置する部分より薄く削る方法等が挙げられる。最外周部の負極外端20の厚みが0.10mm ~ 0.35mmの範囲であれば良い。

【0045】

次に上記したセパレータ13に関して詳細に説明する。その前にアルカリ蓄電池の自己放電に関して説明する。アルカリ蓄電池は保存中に自己放電が生じるが、これは、正極中

50

に残存する硝酸イオン (NO_3^-) が電池組立後に電解液中に溶出し、これが負極で還元されて亜硝酸イオン (NO_2^-) またはアンモニウムイオン (NH_4^+) などの窒素系不純物となり、再び正極で酸化されて硝酸イオン (NO_3^-) となる。いわゆるシャトル反応が正極と負極の両極間で引き起こされることが原因であると考えられている。従来からニッケルカドミウム蓄電池で使用されていたポリアミド製不織布では、アルカリ電解液中で徐々に分解され、アンモニアを生成し、これが正極で硝酸イオンに酸化され、負極で還元されるシャトル効果により自己放電が大きいものであった。これに代わるものとしてポリオレフィン製不織布が用いられるようになった。

【0046】

この種のポリオレフィン系不織布は、アルカリ電解液との親水性に劣るために、親水化処理を施して親水性を向上させることが必要となる。そこで、ポリオレフィン系不織布からなるセパレータのアルカリ電解液との親水性を向上させるために、ポリオレフィン系不織布に、硫酸処理、フッ素処理、界面活性剤処理、プラズマ処理等の種々の親水化処理を施し、親水性に優れたセパレータ13として使用されるようになった。

10

【0047】

硫酸処理は、硫酸もしくは発煙硫酸等の硫酸基を含む酸で不織布を処理することにより行われる。硫酸処理によって不織布の繊維には、スルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等のSに起因した官能基が導入される。硫酸処理されたポリオレフィン製不織布であると、電解液中に溶出した窒素系不純物を捕捉することができる。このように硫酸処理されたポリオレフィン製不織布は、保存特性に優れたアルカリ蓄電池が得られるようになる。

20

【0048】

フッ素処理は、例えば、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更に添加した混合ガスを用いて不織布を処理することによって行われる。フッ素ガス処理によって、不織布の繊維にはOH、COOH、 SO_3H などの親水基が導入される。

【0049】

界面活性剤処理では、不織布が、界面活性剤を溶解した溶液中に浸漬された後、乾燥せられる。界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキルエトキシカルボン酸塩、アシル化アミノ酸塩等の飽和カルボン酸塩や硫酸エステル塩、スルホン酸塩等を用いることができる。界面活性剤処理では、不織布の繊維に界面活性剤が吸着し、親水性が向上する。

30

【0050】

また、プラズマ処理は、酸素ガスをプラズマ化して酸素のラジカルを発生させ、この酸素のラジカルで不織布を処理することにより行われる。プラズマ処理によって、不織布の繊維にはOH、COOH基等の親水性官能基が導入される。

【0051】

硫酸処理と比較し、フッ素処理、界面活性剤処理、プラズマ処理は、処理が簡易で、電解液中に溶出した窒素系不純物を捕捉するという機能を有しないため自己放電特性は悪くなるものの吸液性が高い特徴を持つ。これら親水化処理のなかでは、得られるセパレータの吸液性と長期安定性に優れた理由により、フッ素処理が好ましい。

40

【0052】

硫酸処理とフッ素処理または界面活性剤処理またはプラズマ処理を施したポリオレフィン系不織布を併用し、かつ硫酸処理以外で親水性付与を施した不織布の併用割合が不織布全体の35wt%~75wt%の範囲に規定すると自己放電特性を損なわず、吸液性が向上することで、外装缶を縮径することにより、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減し、余剰となったアルカリ電解液をセパレータ13に確実に保持することができる。

【0053】

尚、セパレータの併用方法は、熱溶着により、異種セパレータを併用することができ、溶着部の重ねしろは、8.0mm以下が好ましい。また、複数枚重ね合わせることで併用

50

することができる。併用割合は、上記重量範囲において任意にコントロールすることが可能である。

【実施例】

【0054】

以下、本発明の実施例を挙げて本発明の構成及び効果をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。単3サイズの円筒型ニッケル水素蓄電池を以下に示す実施例及び比較例にて100個ずつ作製した。得られた実施例及び比較例の各電池について、以下の評価試験を行った。

【0055】

(1) ハイレート放電特性の測定

実施例及び比較例の各電池について、1ItAの電流値で1.5時間充電した後、3ItAの電流値で終止電圧1.0Vまで放電させたときの放電容量を測定した。この結果を、比較例1の結果を100として規格化して各表に示す。なお、各電池の結果は50個の平均値である。

10

【0056】

(2) サイクル寿命の測定

実施例及び比較例の各電池について、1ItAの電流値で1.5時間充電した後、放電容量を測定しながら1ItAの電流値で終止電圧1.0Vまで放電させる充放電サイクルを、放電容量が初期の放電容量の80%以下になるまで繰り返し、そのサイクル数を数えた。この結果を、比較例1の結果を100として規格化して各表に示す。なお、各電池の結果は50個の平均値である。

20

【0057】

<実施例1>

厚さ0.35mmのニッケルめっき鋼板から、所定の開口部と胴体部の厚さを有する外径が14.25mm、側厚が0.13mm、高さが51.40mmをプレス加工にて製缶し、外装缶を作製した。

【0058】

次に導電性塗膜として黒鉛とカーボンブラックを有機溶媒ポリビニルブチラールに分散させた液体混合物を作製した。黒鉛とカーボンブラックの混合重量比は70:30とし、その固形分と有機溶媒の混合重量比は15:85とした。上記、液体導電性物質を高速回転させた外装缶に噴射させて塗布し、170℃で10秒間乾燥させ、外装缶の内周壁に厚さ6μmの導電性塗膜を形成させた。外装缶内周壁の塗膜形成範囲は、外装缶の開口縁から5.50mm以下の範囲全内周壁(外装缶底面部含む)とした。

30

【0059】

正極は、水酸化ニッケル粒子、酸化コバルト粒子及び結着剤を含むペーストを調製した。発泡ニッケル基材に対してこのペーストを充填した後、乾燥を経てから圧延・裁断処理を施し、正極を作製した。

【0060】

負極は、組成が $Mm_{1.0}Ni_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ (ただし、Mmはミッシュメタルを表す)で示されるAB5型系の水素吸蔵合金のインゴットを機械的に粉砕して篩い分け、水素吸蔵合金粒子を得た。この水素吸蔵合金粒子と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸ソーダ及びカルボキシメチルセルロースと、導電剤としてのカーボンブラックと、水とを混合してスラリーを調製した。パンチングメタルに対してこのスラリーを塗着した後、乾燥を経てから圧延・裁断処理を施し、負極を作製した。

40

【0061】

得られた負極と正極とを、厚みが0.12mmの硫酸処理を施したポリアミド製のセパレータ2枚を熱溶着して巻回し、電極群を作製した。電極群の外径は13.70mm、負極の最外端部厚みを0.35mmとなるようにし、最外周以外の内側の厚みは0.45mmで作製した。

50

【0062】

アルカリ電解液は、水酸化ナトリウム4.40mol/l、水酸化カリウム1.10mol/lの濃度となるようにイオン交換水で調整し、2.38gを注入し、減圧下で含浸させた。

【0063】

外装缶の開口縁を安全弁付きの蓋板を取り付けてかしめ加工した後、外装缶の胴体部とを外径14.00に縮径し、溝入れ部を圧着し、全弁付きの蓋体を取り付けて、円筒型ニッケル水素蓄電池を作製した。

【0064】

< 比較例1 >

製缶時に外装缶の外径を14.00mmにし、開口縁をかしめ加工した後、縮径しないことと外装缶内周壁に導電性物質を塗布しないこととした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0065】

< 比較例2 >

外装缶内周壁に導電性物質を塗布しないこととした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0066】

< 比較例3 >

製缶時に外装缶の外径を14.00mmにし、開口縁をかしめ加工した後、縮径しないこととした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0067】

【表1】

	導電性塗膜			縮径		電池特性	
	有無	黒鉛 (重量%)	カーボンブラック (重量%)	有無	外装缶外径 (mm)	ハイレート放電特性 (比較例1を100とし指数表示)	サイクル寿命特性 (比較例1を100とし指数表示)
実施例1	有	70	30	有	φ14.25	107	109
比較例1	無	—	—	無	φ14.00	100	100
比較例2	無	—	—	有	φ14.25	100	105
比較例3	有	70	30	無	φ14.00	105	100

【0068】

表1に示すようにハイレート放電特性及びサイクル寿命を評価した結果、比較例1と比較し、比較例2に関しては、ハイレート放電特性は同等であり、サイクル寿命は向上した。比較例3に関しては、ハイレート放電特性は向上し、サイクル寿命は同等であった。一方、実施例1に関しては、ハイレート放電特性及びサイクル寿命いずれも向上した。本発明の実施例1は、外装缶内周壁に導電性物質の塗布及び外装缶を縮径した相乗効果により、ハイレート放電特性及びサイクル寿命の両特性の向上が認められた。

【0069】

次に導電性塗膜固形分の重量比に関して検討した。

【0070】

< 実施例2 >

黒鉛とカーボンブラックの重量比を55:45としこととした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0071】

< 実施例3 >

黒鉛とカーボンブラックの重量比を80:20としこととした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0072】

10

20

30

40

【表 2】

	導電性塗膜			電池特性	
	有無	黒鉛 (重量%)	カーボンブラック (重量%)	ハイレート放電特性 (比較例1を100とし指数表示)	サイクル寿命特性 (比較例1を100とし指数表示)
実施例1	有	70	30	107	109
実施例2	有	55	45	108	109
実施例3	有	80	20	107	110

【0073】

表 2 に示すように、実施例 1 と比較し、ハイレート放電特性及びサイクル寿命のいずれかの特性の向上が認められた。これは黒鉛とカーボンブラックの重量比が黒鉛 55 ~ 80 wt %、カーボンブラック 45 ~ 20 wt % の範囲において、外装缶内周壁と負極の接触抵抗が低減される効果と外装缶内周壁と負極の間に形成される空間へのアルカリ電解液の存在が低減される効果を同時に発現させる最適範囲と考えられる。

10

【0074】

次に負極最外端部の厚みに関して検討した。

【0075】

< 実施例 4 >

負極最外端部の厚みを 0.23 mm とした。この負極は、負極が保持されるパンチングメタルの最外周部の厚みを薄くし、また開口率を大きくすることで作製した。それ以外は、実施例 1 と同様の方法により電池を作製した。

20

【0076】

< 実施例 5 >

負極最外端部の厚みを 0.10 mm とした。この負極は、負極が保持されるパンチングメタルの最外周部の厚みを実施例 4 より更に薄くし、また開口率を更に大きくすることで作製した。それ以外は、実施例 1 と同様の方法により電池を作製した。

【0077】

【表 3】

	負極	電池特性	
	最外端部厚み (mm)	ハイレート放電特性 (比較例1を100とし指数表示)	サイクル寿命特性 (比較例1を100とし指数表示)
実施例1	0.35	107	109
実施例4	0.23	108	110
実施例5	0.10	110	112

30

【0078】

表 3 に示すように、実施例 1 と比較し、ハイレート放電特性及びサイクル寿命の両特性の向上が認められた。これは負極最端部の厚みが 0.10 ~ 0.35 mm の範囲において、外装缶内周壁と負極の接触抵抗が低減される効果と外装缶内周壁と負極の間に形成される空間へのアルカリ電解液の存在が低減される効果を同時に発現させる最適範囲と考えられる。

40

【0079】

次にセパレータに関して検討した。

【0080】

< 実施例 6 >

硫酸処理を施したセパレータ 65 重量% とフッ素処理を施したセパレータ 35 重量% を熱溶着し、親水処理の異なるセパレータを作製した。それ以外は、実施例 1 と同様の方法により電池を作製した。

【0081】

< 実施例 7 >

50

硫酸処理を施したセパレータ25重量%とフッ素処理を施したセパレータ75%を熱溶着し、親水処理の異なるセパレータを作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。

【0082】

【表4】

	セパレータ		電池特性	
	硫酸処理 (重量%)	フッ素処理 (重量%)	ハイレート放電特性 (比較例1を100とし指数表示)	サイクル寿命特性 (比較例1を100とし指数表示)
実施例1	100	0	107	109
実施例6	65	35	112	115
実施例7	25	75	112	114

10

【0083】

表4に示すように、実施例1と比較し、ハイレート放電特性及びサイクル寿命の両特性の向上が認められた。これは、フッ素処理を施したセパレータを併用することにより、セパレータの吸液性が向上する。外装缶を縮径し、外装缶内周壁と負極の間に形成される空間が低減することで余剰となったアルカリ電解液をセパレータに確実に保持することができるためである。

【0084】

なお、上述の実施例ではニッケル水素蓄電池について説明したが、ニッケルカドミウム蓄電池で用いることもでき、種々の可変が可能である。

20

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明は、ハイレート放電、サイクル寿命が長いアルカリ蓄電池に有用である。

【符号の説明】

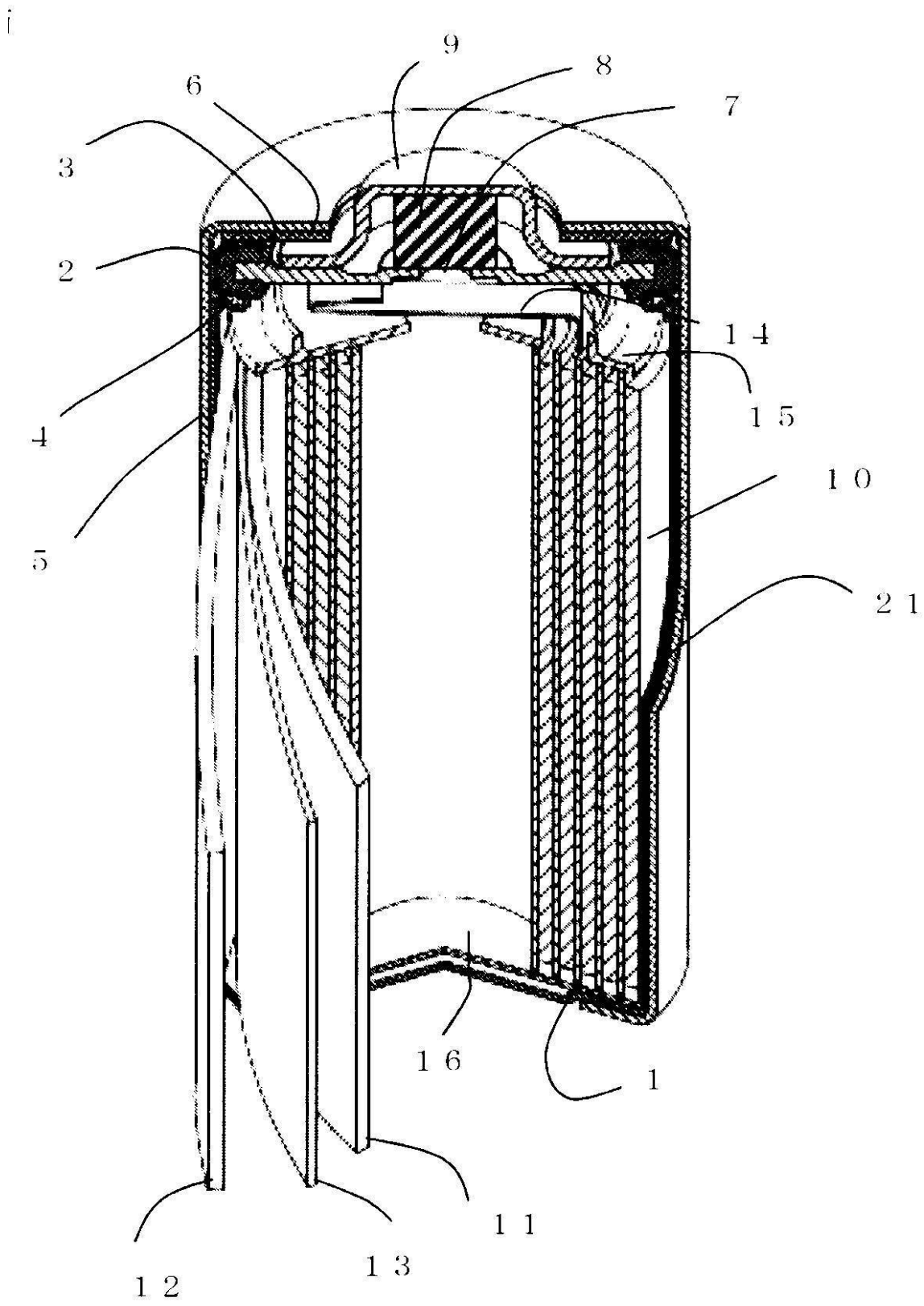
【0086】

- 1 外装缶
- 2 絶縁パッキン
- 3 蓋板
- 4 溝
- 5 外装ラベル
- 6 ドーナツ状絶縁部材
- 7 ガス抜き孔
- 8 弁体
- 9 正極端子
- 10 電極群
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 スリット付き絶縁部材
- 16 絶縁部材
- 17 正極内端
- 18 負極内端
- 19 正極外端
- 20 負極外端
- 21 導電性塗膜
- 22 空間

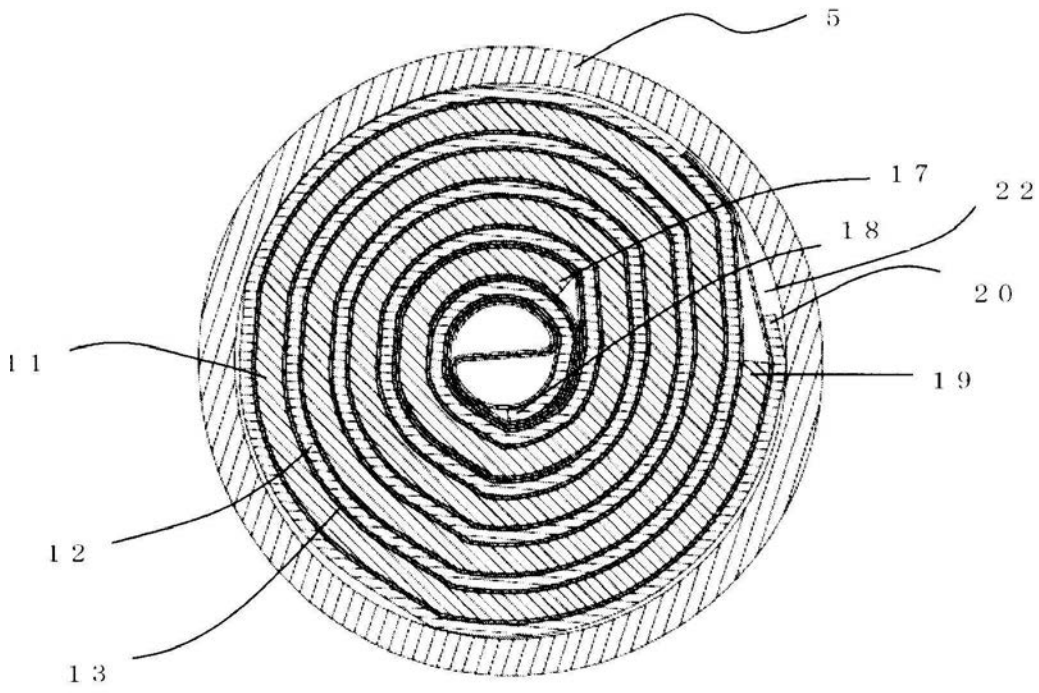
30

40

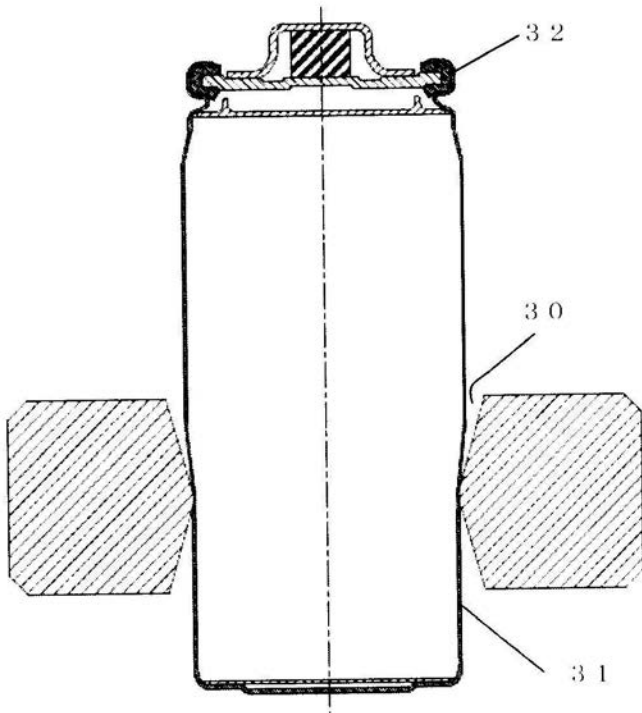
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA03 BB03 CC06 CC09 DD09 DD12 EE04 FF02 KK01 KK02
5H017 AA02 AS01 AS06 AS10 BB08 BB12 CC01 DD05 EE06 EE07
EE10 HH01 HH05
5H021 AA01 BB09 BB12 BB15 BB19 CC02 CC04 EE04 EE10 EE18
EE34 HH01
5H028 AA07 AA08 BB07 CC13 CC17 CC24 EE01 HH05