

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3998446号

(P3998446)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/30 (2006.01)	HO 1 M 10/30 A
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-308130 (P2001-308130)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成13年10月4日(2001.10.4)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-115323 (P2003-115323A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成15年4月18日(2003.4.18)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成16年3月11日(2004.3.11)		弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(72) 発明者	和泉 陽一
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	南野 哲郎
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化ニッケルを含む正極、負極および前記正極と負極との間に介在する電解質層を具備するアルカリ蓄電池であって、前記電解質層は、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなり、前記吸水性ポリマーは、醗化によりカルボキシル基を生じる基および重合性二重結合を1つ有するモノマー(A)100重量部と、重合性二重結合を2つ以上有するモノマー(B)0.01~10重量部との共重合体を醗化したものであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】

前記醗化によりカルボキシル基を生じる基が、炭素数1~18のアルキルオキシカルボニル基である請求項1記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】

前記モノマー(A)が、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載のアルカリ蓄電池。

【請求項4】

前記モノマー(B)が、2つのビニル基を有する芳香族炭化水素および2つのビニル基と1つ以上のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項5】

前記電解質層が、フッ化炭素およびフッ素樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる撥水剤を含む請求項1～4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項6】

前記電解質層が、ポリオレフィンもしくはポリアミドからなる不織布または織布の芯材を有する請求項1～5のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項7】

前記電解質層が、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に密着している請求項1～6のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項8】

前記電解質層が、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムおよびポリビニルアルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる添加剤を、さらに含有している請求項1～7のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。 10

【請求項9】

前記電解質層の厚さが、20～200μmである請求項1～8のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項10】

単位面積あたりの前記電解質層に含まれる前記吸水性ポリマーの量が、乾燥状態で1～20g/m<sup>2</sup>である請求項6記載のアルカリ蓄電池。

【請求項11】

前記負極が、水素吸蔵合金からなる請求項1～10のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水酸化ニッケルを含む正極、負極、前記正極と負極との間に介在する電解質層を具備したアルカリ蓄電池に関する。さらに詳しくは、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなる電解質層を具備するアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルカリ蓄電池としては、ニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池、ニッケル亜鉛蓄電池などが広く知られている。これらのアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを活物質とする正極、カドミウム、水素吸蔵合金または亜鉛からなる負極、前記正極および負極の間に介在するポリオレフィンの不織布からなるセパレータおよび水酸化カリウム水溶液などの電解液から構成されている(Power Sources 12, Research and Development in Non-mechanical Electrical Power Sources, 1988, p393-410.)。 30

【0003】

しかし、これらのアルカリ蓄電池には、非水系二次電池と比較して自己放電が大きいという共通の課題がある。特に、ニッケル水素蓄電池の場合、水素吸蔵合金が腐食して電解液中にその構成元素が溶出すると、それらの元素がセパレータや正極に移動し得るため、電池の自己放電も加速される。

【0004】

ニッケル水素蓄電池の自己放電特性を改善する方法として、特開平1-57568号公報は、スルホン化したポリオレフィンの不織布をセパレータとして使用することを提案している。しかし、自己放電特性の改善は、非水系二次電池と比較して満足できるものではない。また、特開平5-258767号公報は、吸水性ポリマーを電池内に含ませることを提案している。しかし、吸水性ポリマーの詳細については開示が乏しく、また、自己放電特性の改善も満足できるものではない。また、米国特許第5541019号は、吸水性ポリマー電解質の使用を提案している。 40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなる電解質層を具備するアルカリ蓄 50

電池の吸水性ポリマーに関して鋭意研究した結果なされたものであり、自己放電が少なく、保存後の容量回復性に優れるアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水酸化ニッケルを含む正極、負極および前記正極と負極との間に介在する電解質層を具備するアルカリ蓄電池であって、前記電解質層は、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなり、前記吸水性ポリマーは、鹼化によりカルボキシル基を生じる基および重合性二重結合を1つ有するモノマー(A)100重量部と、重合性二重結合を2つ以上有するモノマー(B)0.01~10重量部との共重合体を鹼化したものであることを特徴とするアルカリ蓄電池に関する。

10

【0007】

前記鹼化によりカルボキシル基を生じる基は、炭素数1~18のアルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。

前記モノマー(A)は、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

前記モノマー(B)は、2つのビニル基を有する芳香族炭化水素および2つのビニル基と1つ以上のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0008】

前記電解質層は、フッ化炭素およびフッ素樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる撥水剤を含むことが望ましい。

20

前記電解質層は、ポリオレフィンもしくはポリアミドからなる不織布または織布の芯材を有することが好ましい。この場合、単位面積あたりの前記電解質層に含まれる前記吸水性ポリマーの量は、乾燥状態で1~20g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

前記電解質層は、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に密着していることが好ましい。

【0009】

前記電解質層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムおよびポリビニルアルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる添加剤を、さらに含有していることが好ましい。

30

前記電解質層の厚さは、20~200μmであることが好ましい。

本発明は、前記負極が水素吸蔵合金からなるニッケル水素蓄電池において、特に効果が大きい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを含む正極と、負極との間に、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなる電解質層を有している。吸水性ポリマーは、鹼化によりカルボキシル基を生じる基および重合性二重結合を1つ有するモノマー(A)と、重合性二重結合を2つ以上有するモノマー(B)とを共重合させてから鹼化することにより得ることができる。

40

【0011】

前記電解質層は、アルカリ水溶液を含んでいるため、適度なイオン伝導性を有する。また、前記電解質層は、吸水性ポリマーを含んでいるため、ゲル状であり、アルカリ水溶液の保持に優れ、内部抵抗の上昇が起こりにくい。また、電解質層がゲル状であると、電池の自己放電が抑制される。

【0012】

モノマー(A)の鹼化によりカルボキシル基を生じる基は、炭素数1~18、好ましくは炭素数1~4のアルキルオキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基)であることが好ましい。このような基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などが挙げられる。

50

## 【0013】

モノマー(A)には、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルなどを用いることができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピルなどを挙げることができ、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0014】

モノマー(B)の重合性の基としては、ビニル基が好ましい。モノマー(B)には、例えば、2つのビニル基を有する芳香族炭化水素、2つのビニル基と1つ以上のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素などを用いることができる。これらのモノマーを用いることにより、耐アルカリ性、耐酸化性、耐久性等に優れた吸水性ポリマーを得ることができる。

10

## 【0015】

2つのビニル基を有する芳香族炭化水素としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどを挙げることができ、2つのビニル基と1つ以上のフッ素原子を有する脂肪族炭化水素としては、ジビニルオクタフルオロブタンなどのジビニルフルオロアルカンを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0016】

モノマー(A)とモノマー(B)との配合比は、モノマー(A)100重量部あたり、モノマー(B)0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部が適切である。また、モノマー(A)およびモノマー(B)以外の第3のモノマーを配合してもよい。ただし、第3のモノマーの配合量は、モノマー(A)100重量部あたり、10重量部以下が適切である。

20

## 【0017】

前記第3のモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの親水性モノマーを用いることができる。

## 【0018】

モノマー(B)の量が、モノマー(A)100重量部あたり、0.01重量部より少ないと、吸水性ポリマーの架橋密度が低くなり、電池内において吸水性ポリマーがアルカリ水溶液中に溶出してしまう。一方、モノマー(B)の量が、10重量部より多いと、吸水性ポリマーのアルカリ水溶液を保持する能力が低下し、電池の自己放電特性を改善する効果が小さくなる。

30

## 【0019】

モノマー(A)とモノマー(B)との共重合は、モノマー(A)およびモノマー(B)を水に分散させて、不活性ガス雰囲気下、攪拌しながら50~90℃で、3~20時間かけて行うことが好ましい。

なお、重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾビス化合物を用いることができる。

40

## 【0020】

次に、得られた共重合体を水酸化カリウム溶液に投入し、例えば25~80℃で0.5~5時間程度、静置して鹸化を行う。鹸化に用いる溶液の水酸化カリウム濃度は5~45重量%であることが好ましく、その溶媒にはメタノールと水とを体積比1:0.3~3を含む混合溶媒を用いることが好ましい。鹸化後の共重合体、すなわち吸水性ポリマーは、メタノールで洗浄し、必要に応じて乾燥・粉碎等を行う。上記方法によれば、従来は困難であったモノマー(A)とモノマー(B)との均一な重合が可能であり、未反応モノマーが残りにくい。

## 【0021】

50

前記電解質層が、さらに撥水剤を含んでいる場合、十分なガス透過性を確保することできるため、電池を過充電しても電池内圧が高くなりにくい。前記撥水剤としては、例えばフッ化炭素、フッ素樹脂などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせ用いてもよい。フッ化炭素は、化学式： $CF_x$  ( $x > 1$ )で表されるが、 $x = 1$ のものが一般である。また、フッ素樹脂としては、例えばポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができる。

#### 【0022】

前記電解質層は、その機械的強度を高めるなどの目的で、さらにポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコールなどの添加剤を含有していることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、組み合わせ

10

#### 【0023】

前記電解質層には、従来から多用されているポリオレフィンもしくはポリアミドからなる不織布または織布の芯材を含ませることができる。このような芯材を用いれば、電解質層の引っ張り強度が向上し、その取り扱いが容易になる。例えば、電解質層を正極および負極と積層して巻回するときに、電解質層が破損しにくくなる。

#### 【0024】

従来のように、ポリオレフィンからなる不織布や織布をセパレータとして用いる場合には、不織布や織布に親水性を付与してセパレータの保液力を高める必要がある。一方、不織布や織布に吸水性ポリマーを含浸させて電解質層を得る場合、吸水性ポリマーが親水性であるため、不織布や織布に親水性を付与する必要がない。従って、本発明によれば、不織布や織布を電解質層の芯材として用いる場合においても、芯材に親水性を付与するための処理を省略できるため、電池の製造コストを低減することができる。

20

#### 【0025】

前記電解質層の厚さは、 $20 \sim 200 \mu m$ であることが好ましい。電解質層の厚さが薄すぎると、電解質層の強度が低くなり、電池の内部短絡などの問題が生じやすくなる。一方、電解質層の厚さが $200 \mu m$ をこえると、電解質層の空気透過性が小さくなったり、電池の内部抵抗が大きくなったりする。また、近年の要望である電池の小型化も困難となる。

#### 【0026】

芯材を有する場合、単位面積あたりの電解質層に含まれる吸水性ポリマーの量は、乾燥状態で $1 \sim 20 g / m^2$ であることが好ましい。電解質層に含まれる吸水性ポリマーの量が、 $1 g / m^2$ 未満では、本発明の効果が充分に得られず、 $20 g / m^2$ を超えると、電解質層のガス透過性が低くなり、電池内圧の上昇を招く。なお、芯材を有さない場合、単位面積あたりの電解質層に含まれる吸水性ポリマーの量は、望まれる電解質層の強度等に応じて適宜調整すればよい。

30

#### 【0027】

電解質層は以下のようにして作製する。

まず、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液を含む混合物を調製し、ゲル化させる。アルカリ水溶液は、吸水性ポリマー100重量部あたり、例えば200～2000重量部を配合する。ただし、電池の形態や吸水性ポリマーの種類によって異なるので、この割合に限定されるものではない。

40

アルカリ水溶液の比重は $1.1 \sim 1.4 g / cm^3$ であることが好ましい。必要に応じて混合物には、上述の撥水剤や添加剤を添加することができる。

#### 【0028】

吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液の合計100重量部あたりに添加する撥水剤の量は、 $0.1 \sim 8$ 重量部が好適である。撥水剤量が $0.1$ 重量部より少ないと、急速充電時に電池内圧が高くなるのを抑制する効果が小さくなる。一方、撥水剤量が8重量部より多いと、放電特性が劣化する場合がある。

#### 【0029】

50

吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液の合計100重量部あたりに添加する添加剤の量は、0.1~2重量部が好適である。添加剤量が、0.1重量部よりも少ないと、電解質層の機械的強度を高める効果が小さくなる。一方、添加剤量が2重量部よりも多いと、電池のサイクル寿命特性が損なわれる場合がある。

#### 【0030】

次いで、得られた混合物を、平滑な表面を有するガラス板などの基板表面に一定の厚さで塗布し、ある程度乾燥させ、基板から剥がせば、膜状の電解質層を得ることができる。また、不織布あるいは織布に混合物を含浸あるいは塗着させ、乾燥させれば、芯材を有する電解質層を得ることができる。

さらに、混合物を正極または負極の片面または両面に塗着し、電解質層を極板と一体に形成してもよい。

10

#### 【0031】

次に、本発明のアルカリ蓄電池の一例であるニッケル水素蓄電池の製造法について、図1を参照しながら説明する。図1は、円筒形ニッケル水素蓄電池の縦断面図である。図1において、1は水酸化ニッケルを活物質として含有する正極、2は水素吸蔵合金を含有する負極、3は電解質層を示す。

#### 【0032】

正極1および負極2は、それぞれ金属箔やエキスパンドメタルなどの集電体に正極合剤および負極合剤を塗着して得られ、製造直後の形状はふつう帯状である。正極1および負極2は、従来と同様の方法で製造することができる。電解質層3は、吸水性ポリマーおよびアルカリ水溶液からなり、先述したように撥水剤や芯材を含んでいることもある。

20

#### 【0033】

正極1と負極2とを、電解質層3を介して積層し、巻回して極板群を構成する。極板群は、底部に絶縁板5が配されたケース4に、アルカリ電解液とともに収容する。電池の組み立て工程において、極板と電解質層との間に巻きずれ、重ねずれを生じないようにするには、上述のように予め電解質層を極板と一体に形成しておくことが好ましい。

#### 【0034】

ケース4の開口部は、正極端子9ならびにケース4の内部と外部とを連通する孔およびその孔を塞ぐゴム8からなる安全弁を備えた封口体6で封口される。電池内部でガスが発生し、内部圧力が上昇すると、安全弁のゴム8が変形して、ケース4の内部と外部とを連通する孔からガスが放出される仕組みになっている。封口体6の周縁部には、絶縁ガスケット7が配されているため、正極端子9と負極端子となるケース4とは絶縁される。

30

#### 【0035】

極板群の上部には、正極集電部材10が設けられ、正極集電部材10は、封口体6に接続される。また、正極集電部材10は、正極1とリードを介して接続される。一方、極板群の最外周に位置する負極2の一部は、金属製のケース4の内面と接続される。ケース4の外側面は絶縁性材料で覆われ、ケース底部の外側面は負極端子となる。

#### 【0036】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【実施例】

40

#### 《実施例1》

##### (i) 正極の作製

正極活物質として、CoおよびZnを含有する水酸化ニッケルを用いた。この活物質100重量部に対し、水酸化コバルトを10重量部添加し、水を加えて混合した。次いで、得られた混合物を厚さ1.2mmの発泡ニッケルシートの細孔内に充填した。これを乾燥、圧延、切断し、正極とした。正極には、正極リードを取り付けた。

#### 【0037】

##### (ii) 負極の作製

負極材料として、公知のAB<sub>5</sub>型の水素吸蔵合金を用いた。この合金を平均粒径3.5μmに粉砕したのち、アルカリで処理し、処理後の合金粉末に、結着剤としてカルボキシメチ

50

ルセルロースと水を加えて混合した。次いで、得られた混合物をニッケルメッキを施したパンチングメタル基板に塗着した。これを圧延、切断し、負極とした。

#### 【0038】

##### (iii) 電解質層の作製

70 g のアクリル酸メチル、3 g のスチレンスルホン酸ナトリウム、3.7 g のジビニルベンゼン、1.5 g の過硫酸カリウム、および550 g の水を混合し、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら70 で8時間重合させた。

得られた共重合体を、メタノール51重量%、水34重量%および水酸化カリウム15重量%からなる混合溶液に投入し、65 で2時間静置した。その後、メタノールで洗浄、乾燥、粉碎して吸水性ポリマーを得た。

こうして得られた吸水性ポリマー10 g に対し、比重1.25 g/cm<sup>3</sup>の水酸化カリウム水溶液125 g、カルボキシメチルセルロース0.1 g を加えて混合し、ゲル化させた。得られたゲルを平滑な表面を有するガラス板の表面に塗布し、乾燥させたのち剥離した。得られた膜を、厚さ150 μm に圧延し、切断して、電解質層を得た。

#### 【0039】

##### (iv) 電池の組み立て

正極と負極とを電解質層を介して積層し、巻回して極板群を構成し、底部に絶縁板を配したAAサイズのケース内に收容した。次いで、ケース内に比重1.3 g/cm<sup>3</sup>の水酸化カリウム水溶液を電解液として注入した。次いで、極板群の上に絶縁板をのせ、正極端子、安全弁および周縁部にガasketを備えた封口体でケースの開口部を封口した。正極リードは封口前に封口体と接続した。こうして初期状態の公称容量が1200 mAh の密閉電池を完成した。これを電池Aとした。

#### 【0040】

##### (v) 電池の評価

###### (a) 自己放電特性

電池Aを20 で120 mA で15時間充電し、その後20 で240 mA で放電し、放電容量が1200 mAhであることを確認した。放電終止電圧は1 Vとした。

再度、電池Aを20 で120 mA で15時間充電し、その後50 で15日間保存した。次いで、20 で240 mA で放電し、放電容量を確認した。そして、初期放電容量に対する、初期放電容量と50 で保存後の電池の放電容量との差の割合を百分率で求めた。その値を自己放電率とした。電池Aの自己放電率は、25%であった。

#### 【0041】

###### (b) 容量回復率

自己放電率の測定後、電池Aの保存試験を実施した。電池Aを改めて20 で120 mA で15時間充電し、その後20 で240 mA で電池電圧が1.0 Vになるまで放電し、放電容量を確認した。

次いで、電池Aを65 で40日間保存した。その後、電池Aを20 で120 mA で15時間充電し、20 で240 mA で電池電圧が1.0 Vになるまで放電し、放電容量を確認した。そして、保存前の電池の放電容量に対する65 で保存後の電池の放電容量の割合を百分率で求めた。その値を容量回復率とした。電池Aの容量回復率は94%であった。

#### 【0042】

##### 《実施例2》

実施例1で得られた吸水性ポリマー10 g に対し、比重1.25 g/cm<sup>3</sup>の水酸化カリウム水溶液125 g、カルボキシメチルセルロース0.1 g を加えて混合し、ゲル化させた。得られたゲルをスルホン化処理を施したポリプロピレン製不織布(厚さ120 μm)に塗着し、乾燥させ、ポリプロピレン不織布を芯材として有する厚さ150 μmの電解質層を得た。電解質層に含まれる吸水性ポリマーの量は6 g/m<sup>2</sup>とした。この電解質層を用いたこと以外、実施例1と同様にして密閉電池を作製した。これを電池Bとした。次いで、電池Bを用いて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、電池Bの自己放電率は

10

20

30

40

50

23%、容量回復率は95%であった。

【0043】

《比較例1》

実施例1で得られた電解質層を用いず、スルホン化処理を施したポリプロピレン製不織布をそのまま用いたこと以外、実施例1と同様にして密閉電池を作製した。これを電池Cとした。次いで、電池Cを用いて、実施例1と同様の評価を行った。その結果、電池Cの自己放電率は35%、容量回復率は92%であった。すなわち、電池A、Bに比べて10%以上、自己放電特性が劣ることが判明した。

【0044】

以上より、電池A、Bの自己放電特性が、従来の電池Cに比べて、格段に優れていることがわかった。また、電池Cの容量回復率が92%であったことから、本発明の電池A、Bは、容量回復率も従来の電池Cに比べて優れていることが明らかとなった。

電池A、Bが保存特性において優れている理由の詳細は明らかではないが、負極の水素吸蔵合金の電解液中への溶出および溶出元素の正極への移動が抑制されたためではないかと推定される。

【0045】

《実施例3》

吸水性ポリマーの調製において、アクリル酸メチルとジビニルベンゼンとの配合比について検討した。ジビニルベンゼンの量を3.7gから0.0007~14gの所定量に変えたこと以外、実施例1と同様にして吸水性ポリマーを調製した。そして、得られた吸水性ポリマーを用いて実施例1と同様にして密閉電池を作製し、同様に自己放電率および容量回復率を測定した。自己放電率の結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

ジビニルベンゼン量		自己放電率 (%)
(重量部)	(g)	
0.001	0.0007	35
0.005	0.0035	33
0.01	0.007	28
0.05	0.035	25
0.1	0.07	25
0.5	0.35	23
1	0.7	25
5	3.5	23
10	7	27
15	10.5	34
20	14	35

【0047】

表1から明らかのように、ジビニルベンゼンの量が、アクリル酸メチル100重量部あたり、0.01重量部よりも少ない場合および10重量部よりも多い場合には、自己放電特性の改善があまり見られなかった。ジビニルベンゼンの量が0.01重量部よりも少ない場合には、吸水性ポリマーの架橋密度が低いため、鹼化後の共重合体がアルカリ電解液中に溶出することなどが原因と考えられた。また、ジビニルベンゼンの量が10重量部よりも多い場合には、吸水性ポリマーの架橋密度が高くなりすぎ、吸水性ポリマーのアルカリ電解液を保持する能力が低くなり、ゲルの特性が十分に発揮されなかったものと考えられた。



## 【 0 0 4 8 】

容量回復率は、ジビニルベンゼンの量を、アクリル酸メチル 1 0 0 重量部あたり、0 . 0 1 ~ 1 0 重量部とした場合には、9 3 ~ 9 5 % の値を示し、概ね良好な結果であった。これに対してジビニルベンゼンの量が 0 . 0 1 重量部よりも少ない場合および 1 0 重量部よりも多い場合には、容量回復率は 9 0 ~ 9 2 % となり、容量回復率の向上は観られなかった。以上より、モノマー ( A ) とモノマー ( B ) との配合比は、モノマー ( A ) 1 0 0 重量部あたり、モノマー ( B ) 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部が適切であることが示された。

## 【 0 0 4 9 】

## 《 実施例 4 》

電解質層の作製において、7 0 g のアクリル酸メチルの代わりに 7 0 g のアクリル酸エチルを用い、ジビニルベンゼンの量を 3 . 7 g から 0 . 0 7 g に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして密閉電池を作製した。これを電池 D とした。次いで、電池 D を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

10

## 【 0 0 5 0 】

## 《 実施例 5 》

電解質層の作製において、7 0 g のアクリル酸メチルの代わりに 7 0 g のメタクリル酸メチルを用い、ジビニルベンゼンの量を 3 . 7 g から 0 . 0 7 g に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして密閉電池を作製した。これを電池 E とした。次いで、電池 E を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 5 1 】

## 《 実施例 6 》

電解質層の作製において、7 0 g のアクリル酸メチルの代わりに 7 0 g のイタコン酸エチルを用い、ジビニルベンゼンの量を 3 . 7 g から 0 . 0 7 g に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして密閉電池を作製した。これを電池 F とした。次いで、電池 F を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

## 【 0 0 5 2 】

## 《 実施例 7 》

電解質層の作製において、3 . 7 g のジビニルベンゼンの代わりに 0 . 0 7 g のジビニルナフタレンに変えたこと以外、実施例 1 と同様にして密閉電池を作製した。これを電池 G とした。次いで、電池 G を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

## 【 0 0 5 3 】

## 《 実施例 8 》

電解質層の作製において、3 . 7 g のジビニルベンゼンの代わりに 0 . 0 7 g の 1 , 4 - ジビニルオクタフルオロブタンに変えたこと以外、実施例 1 と同様にして密閉電池を作製した。これを電池 H とした。次いで、電池 H を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 5 4 】

## 【 表 2 】

電池	モノマ-(A)		モノマ-(B)		自己放電率 (%)
	種類	重量部	種類	重量部	
D	アクリル酸エチル	100	ジヒニルベンゼン	0.1	25
E	メタクリル酸メチル	100	ジヒニルベンゼン	0.1	27
F	イタコン酸エチル	100	ジヒニルベンゼン	0.1	27
G	アクリル酸メチル	100	ジヒニルナフタレン	0.1	26
H	アクリル酸メチル	100	1,4-ジヒニル オクタフルオロフタン	0.1	28

10

## 【0055】

表2の結果からわかるように、種々のモノマー(A)およびモノマー(B)から合成された吸水性ポリマーを電解質層に用いた場合にも、電池の自己放電率を低く抑えることができた。また、これらの吸水性ポリマーは、耐アルカリ性、耐酸化性等に優れているため、保存後の容量回復率なども良好であった。

## 【0056】

20

なお、上記実施例では、アルカリ蓄電池の一例としてニッケル水素蓄電池について説明したが、本発明はニッケル水素蓄電池に限定されることはなく、その他のアルカリ蓄電池についても同様に優れた特性が得られると考えられる。

## 【0057】

## 【発明の効果】

本発明によれば、自己放電が少なく、保存後の容量回復性に優れたアルカリ蓄電池を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルカリ蓄電池の一例である密閉型ニッケル水素蓄電池の縦断面図である。

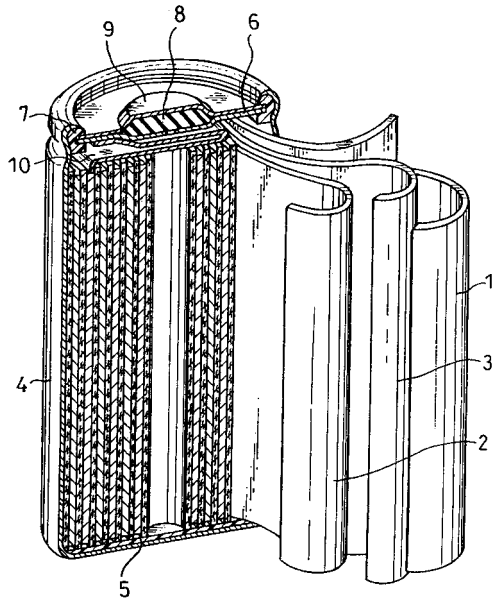
30

## 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 電解質層
- 4 ケース
- 5 絶縁板
- 6 封口体
- 7 ガスケット
- 8 ゴム
- 9 正極端子
- 10 正極集電部材

40

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 坂本 弘之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開平05-258767(JP,A)

特開平06-267584(JP,A)

特開平05-121061(JP,A)

特開昭62-249367(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/30

H01M 2/16