

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4783980号
(P4783980)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月22日 (2011.7.22)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	4/72	(2006.01)	HO 1 M	4/72	A
HO 1 M	4/73	(2006.01)	HO 1 M	4/73	A
HO 1 M	2/26	(2006.01)	HO 1 M	2/26	A
HO 1 M	10/12	(2006.01)	HO 1 M	10/12	K

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-398842 (P2000-398842)
 (22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)
 (65) 公開番号 特開2002-203564 (P2002-203564A)
 (43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)
 審査請求日 平成19年12月5日 (2007.12.5)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 中村 利通
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 日本電池株式会社内

審査官 長谷山 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円筒形二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備え、前記格子は縦棧と横棧とからなる升目を有し、前記縦棧の方向が升目列、前記横棧の方向が升目幅、巻回方向が横棧の方向である円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さいことを特徴とする円筒形二次電池。

【請求項 2】

正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備えた円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さいことを特徴とする円筒形二次電池。

【請求項 3】

正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備え、前記格子は縦棧と横棧とからなる升目を有し、前記縦棧の方向が升目列、前記横棧の方向が升目幅、巻回方向が横棧の方向である円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さく、かつ、2 種以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さいことを特徴とする円筒

10

20

形二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は円筒形二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、実用に供されている主な二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル水素電池、酸化銀亜鉛電池、リチウムイオン電池等がある。

【0003】

鉛蓄電池は、正極活物質に二酸化鉛、負極活物質に鉛、電解液に希硫酸を用いるもので、約2Vの作動電圧を有している。この電池は、品質、信頼性、価格の点でバランスを有し、自動車用、電気車用、無停電電源装置用等として広く普及している。また、近年になって小型密閉化の技術が進歩し、各種コードレス機器用としても有用性が増している。

【0004】

ニッケルカドミウム蓄電池は、正極活物質にオキシ水酸化ニッケル、負極活物質にカドミウム、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いるもので、約1.2Vの作動電圧を有する。この電池は、内部抵抗が小さく大電流放電が可能、長サイクル寿命、過充電・過放電に強い、使用温度範囲が広い等の特徴を持つことから、コンシューマ機器用途を中心として広く用いられている。

【0005】

ニッケル水素電池は、正極活物質にオキシ水酸化ニッケル、負極活物質に水素吸蔵合金、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いるもので、作動電圧は約1.2Vである。高エネルギー密度であり、各種コンシューマ機器を中心に実用化されている。

【0006】

酸化銀亜鉛電池は、正極活物質に酸化銀、負極活物質に亜鉛、電解液に水酸化カリウムを用いるものである。高出力、高エネルギー密度を有する反面、高価ということから大型のものは宇宙用や深海用としての用途が主であるが、小型のものは時計用や電卓用として広く普及している。

【0007】

リチウムイオン電池は、正極活物質に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のLi金属複合酸化物、負極に炭素質材料、電解液に有機溶液を使用したもので、3V台の作動電圧を有している。高作動電圧、高エネルギー密度、メモリー効果がない等の利点から、コンシューマ用として急速に用途が拡大している。

【0008】

上述のような実用二次電池は、用途に応じて角形、円筒形、ボタン形、シート形等の形で提供される。

【0009】

円筒形二次電池は、周知の通り、正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を備えており、急速放電性がよい等の理由から各種用途の需要が増大している。

【0010】

渦巻状極板群を有する二次電池の活物質保持体（基板、集電体ともいう）には種々のものがあるが、その一つに、縦棧と横棧とを備えた、いわゆる格子と呼ばれるものがあり、円筒形鉛蓄電池などで使用されている。図1は従来例であり、1は縦棧、2は横棧、3は額縁の上部に形成された極板耳である。巻回始端側の升目列S、巻回終端側の升目列E、中間の升目列Mは同じ幅Wで構成されている。また、巻回始端側の縦棧1S、巻回始端側の縦棧1E、中間の縦棧1Mは同じ幅Yで構成されている。

【0011】

図2はこのような格子を用いた極板を巻回した状態を示す模式図であり、図3は、半割状の軸体4を用い、正極活物質を正極格子に保持させた正極6と、負極活物質を負極格子に

10

20

30

40

50

保持させた負極 7 とを、セパレータ 5 を介して巻回する方法を示す図である。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

上記のようにして渦巻状に巻回した際、巻回始端側ほど極板の曲率が大きくなるが、従来の格子は升目幅 W も縦棧幅 Y も一定であったため、巻回始端側では活物質と格子との間に隙間が生じ易いという問題や、活物資が格子から脱落しやすいという問題があった。これらは、当然のことながら、円筒形二次電池の性能低下に繋がる恐れがある。

【 0 0 1 3 】

本発明はこのよな課題を解決するために成されたものであり、その目的は、巻回中心部での活物質と格子との間の隙間の発生や活物質の脱落を低減させ、もって性能のよい円筒形二次電池を提供することである。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するためになした第 1 の発明は、正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備え、前記格子は縦棧と横棧とからなる升目を有し、前記縦棧の方向が升目列、前記横棧の方向が升目幅、巻回方向が横棧の方向である円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さいことを特徴とする円筒形二次電池である。

【 0 0 1 5 】

第 2 の発明は、正極活物質を正極格子に保持させた正極と負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備えた円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さいことを特徴とする円筒形二次電池である。

【 0 0 1 6 】

第 3 の発明は、正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備え、前記格子は縦棧と横棧とからなる升目を有し、前記縦棧の方向が升目列、前記横棧の方向が升目幅、巻回方向が横棧の方向である円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さく、かつ、2 種以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さいことを特徴とする円筒形二次電池である。

【 0 0 1 7 】

以上の発明は、正極活物質が二酸化鉛を主体とし、負極活物質が鉛を主体とし、集電体が鉛もしくは鉛合金である円筒形二次電池に好適に適用できる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

第 1 の発明にかかる円筒形二次電池は、正極活物質を正極格子に保持させた正極と、負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備え、前記格子は縦棧と横棧とからなる升目を有し、前記縦棧の方向が升目列、前記横棧の方向が升目幅、巻回方向が横棧の方向である円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さいことを特徴としている。図 4 はその 1 実施例の格子を示す図であり、この格子は巻回始端側の升目列 S の幅 W_1 と、他の升目列 M の幅 W_2 の 2 種類の升目幅を有しており、 $W_2 > W_1$ である。かかる構成により、渦巻始端側の升目部分における活物質の巻回中心方向への「曲がり度合い」が減少するので、曲率の大きな巻回中心部にあっても、升目部分での活物質と格子との間の隙間の発生や活物質の脱落を低減させることができる。

【 0 0 1 9 】

尚、升目幅寸法、縦棧幅寸法、縦棧幅寸法、升目数、格子長さ等は、円筒形二次電池の仕様に依じて適宜選択しうる設計事項である。また、図 4 では、巻回始端側から 3 列までの

10

20

30

40

50

升目が狭くしてあるが、必ずしもこれに限るものではなく、格子の厚さ、活物質層の厚さ、曲率半径等に応じて、適宜選択することができる。無論、巻回終端側の升目列 E や、他の升目列 M ' の幅を W 1 とすることもできる。さらに、3 種類以上の升目幅を持つ格子としたときは、少なくとも巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さければよく、升目列 M ' の幅が巻回始端側の升目列幅 W 1 よりも小さくてもかまわない。さらにまた、本発明は、鉛蓄電池、アルカリ二次電池、リチウムイオン電池等、あらゆる二次電池に適用できることは言うまでもない。

【0020】

第2の発明にかかる円筒形二次電池は、正極活物質を正極格子に保持させた正極と負極活物質を負極格子に保持させた負極とを、セパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備えた円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は、2 種類以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さいことを特徴としている。図5はその1実施例である格子を示す図であり、この格子は巻回始端側の縦棧1 S の幅 Y 1 と、他の縦棧2 M の幅 Y M の2 種類の縦棧幅を有しており、 $Y M > Y 1$ である。かかる構成により、渦巻始端側の縦棧部分における活物質の巻回中心方向への「曲がり度合い」が減少するので、曲率の大きな巻回中心部にあっても、縦棧部分での活物質と格子との間の隙間の発生や活物質の脱落を低減することができる。

10

【0021】

尚、縦棧幅寸法、縦棧幅寸法、升目数、格子長さ等は、円筒形二次電池の仕様に依じて適宜選択しうる設計事項である。また、図5では、巻回始端側から2列までの縦棧の幅が狭くしてあるが、必ずしもこれに限るものではなく、格子の厚さ、活物質層の厚さ、曲率半径等に応じて、適宜選択することができる。無論、巻回終端側の縦棧1 E や、他の縦棧2 ' の幅を W 1 とすることもできる。さらに、3 種類以上の縦棧幅を持つ格子としたときは、少なくとも巻回始端側の縦棧幅が最大の縦棧幅よりも小さければよく、縦棧2 ' の幅が Y 1 よりも小さくてもかまわない。

20

【0022】

第3の発明にかかる円筒形二次電池は、図6に示すごとく、上記第1の発明にかかる格子の特徴と第2の発明にかかる格子の特徴とを同時に備えた格子を有することを特徴としている。これにより、巻回始端側の升目部分と縦棧部分での活物質と格子との間の隙間の発生や活物質の脱落を同時に低減することができ、より効果的である。

30

【0023】

以上の発明を円筒型鉛蓄電池に適用すれば、安価かつ高性能の円筒形鉛蓄電池が提供される。

【0024】

【実施例】

まず、従来例として、比重 11.3 g/cc の非アンチモン鉛合金箔を用いて打ち抜き方式により格子を製作した。格子の寸法は厚さ 0.6 mm × 幅 80 mm × 長さ 500 mm であり、幅 1.5 mm の縦棧1と、幅 1.5 mm の横棧2と（縦） 5 mm × （横） 7 mm の柵目が均等に配置された格子とした。尚、非アンチモン鉛合金にかえて、純鉛で形成することもできる。

40

【0025】

実施例1として、巻回始端から巻回終端方向に向かって約 $1/4$ までは、（縦） 5 mm × （横） 3.5 mm の柵目を配した以外は、比較例と同じ構成の格子とした。

【0026】

実施例2として、巻回始端から巻回終端方向に向かって約 $1/4$ までは、縦棧幅を 1 mm とした以外は、比較例と同じ構成の格子を製作した。

【0027】

実施例3として、巻回始端から巻回終端方向に向かって約 $1/4$ までは、（縦） 5 mm × （横） 3.5 mm の柵目を配するとともに、その部分の縦棧幅を 1 mm とした以外は、比較例と同じ構成の格子を製作した。

50

【0028】

上記の各種格子を用い、円筒形シール鉛蓄電池を製作した。正極は、酸化度70%（金属鉛30%、一酸化鉛70%）の鉛粉と希硫酸とを混練し活物質ペーストを得た後、これらを前記格子の両面に充填した。負極は、酸化度70%（金属鉛30%、一酸化鉛70%）の鉛粉に若干の炭素粉末とリグニンとを添加し希硫酸とを混練し活物質ペーストを得た後、これらを前記格子の両面に充填した。これら正極6と負極7とをガラスマットセパレータ5を介して、直径5mmの巻芯を用い、図3の如く巻回して渦巻状極板群を得た。

【0029】

これらの渦巻状極板群について、巻回中心部における活物質と格子との密着性を目視確認したところ、実施例3のものが最も良く、ついで実施例1、実施例2、比較例の順であった。

10

【0030】

次に、上記渦巻状極板群を樹脂性の円筒形容器に挿入し封口した後、注液口から所定比重の希硫酸水溶液を減圧注液し、0.25Cの定電流で40時間電槽化成を行ない、公称容量は12Ahの円筒形シール鉛蓄電池を得た。これらの円筒形シール鉛蓄電池を、各々20個ずつ、0.2Cの放電率で放電した後、サイクル寿命を評価するため、1C放電（1.7V終止電圧）、1C定電流×2.45V定電圧充電（1.5時間）の充放電サイクル試験を行なった。この結果を図7に示す（試験中に内部短絡で試験を中止したものを除く平均値/初期容量を100%としている）。図7で明らかなように、実施例3が最もサイクル寿命性能が優れ、ついで実施例1、実施例2、比較例の順であった。さらに、試験終了後に電池を解体したところ、巻回始端部の活物質の状態は、サイクル寿命の短かった順に格子と活物質との隙間が大きかった。さらに比較例の電池においては、活物質が脱落し、短絡寸前のものも見られた。これらの結果から、本発明により、巻回始端部での活物質と格子との密着性が改善され、性能のよい円筒形二次電池がえられることが分かる。

20

【0031】

【発明の効果】

以上の如く、正極活物質を正極格子に保持させた正極と負極活物質を負極格子に保持させた負極とをセパレータを介して巻回した渦巻状極板群を備えた円筒形二次電池において、前記格子の少なくとも片方は2種以上の升目幅を備えるとともに、巻回始端側の升目幅が最大の升目幅よりも小さくすること、もしくは、少なくとも片方は2種以上の縦棧幅を備えるとともに、巻回始端側の縦棧の幅が最大の縦棧幅よりも小さくすること、あるいは、これら両方を兼ね備えた格子とすることにより、巻回中心部での活物質と格子との間の隙間の発生や活物質の脱落を低減させ、もって性能のよい円筒形二次電池を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】従来例を示す図である。

【図2】渦巻状極板群の模式図である。

【図3】渦巻状極板群の製造方法を示す図である。

【図4】実施例を示す図である。

【図5】実施例を示す図である。

40

【図6】実施例を示す図である。

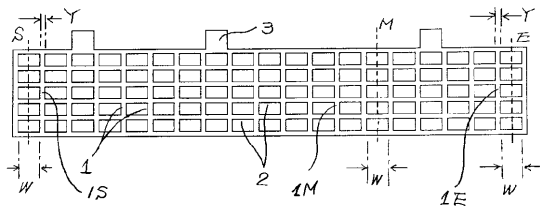
【図7】試験結果を示す図である。

【符号の説明】

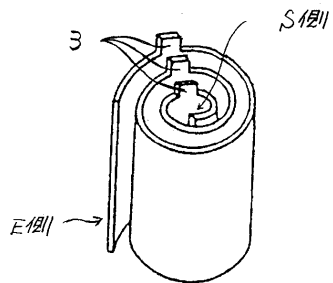
- 1 縦棧
- 2 横棧
- 3 耳
- 4 軸体
- 5 セパレータ
- 6 正極
- 7 負極

50

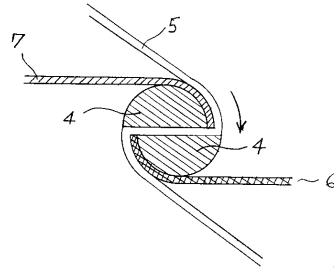
【図 1】



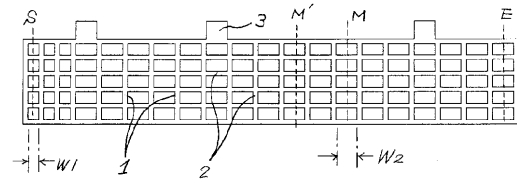
【図 2】



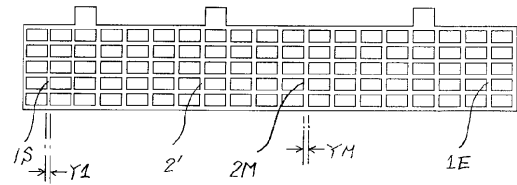
【図 3】



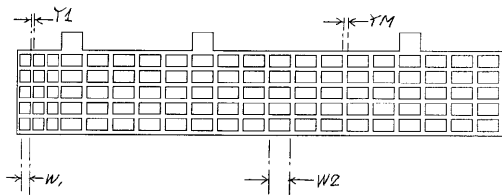
【図 4】



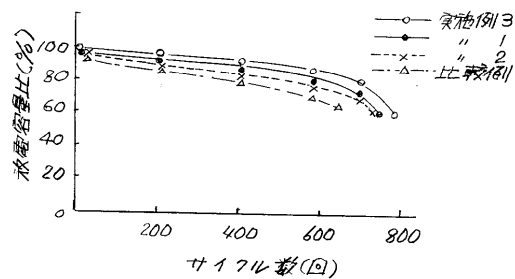
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 実開昭57-023871(JP,U)
特開昭60-167267(JP,A)
実公昭51-016415(JP,Y1)
特公昭38-000978(JP,B1)
実開平06-041055(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/72
H01M 2/26
H01M 4/73
H01M 10/12