

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4201664号  
(P4201664)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	10/24	(2006.01)	HO 1 M	10/24	
HO 1 M	4/24	(2006.01)	HO 1 M	4/24	Z
HO 1 M	4/74	(2006.01)	HO 1 M	4/74	C

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-286328 (P2003-286328)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成15年8月4日(2003.8.4)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2005-56681 (P2005-56681A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成17年3月3日(2005.3.3)	(74) 代理人	100090022
審査請求日	平成17年10月27日(2005.10.27)		弁理士 長門 侃二
		(74) 代理人	100116447
			弁理士 山中 純一
		(74) 復代理人	100153888
			弁理士 坪 正夫
		(72) 発明者	矢野 尊之
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		審査官	本多 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円筒型アルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性の円筒状外装缶と、前記外装缶内にアルカリ電解液とともに收容され、帯状の負極芯体及びこの負極芯体に保持された活物質層を含む負極板並びに正極板をセパレータを介して前記負極板が最外周に位置付けられるように渦巻状に巻回してなり、前記最外周部の負極板が前記外装缶の内周壁に接している電極群とを備えるとともに、

前記外装缶の外径が13.5mm以上14.5mm以下で、340Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、JIS C 8708で規定される0.2C容量で前記外装缶内に含まれるアルカリ電解液の体積を除いた容量液比が0.85ml/Ah以下である円筒型アルカリ蓄電池であって、

0.5Cの電流値で充電を行った時、充電開始から満充電時までの前記蓄電池の温度上昇量が20以下でかつ、2.0Cの電流値で充電を行った時、充電開始から満充電時までの前記蓄電池の温度上昇量が40以下であることを特徴とする円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項2】

前記正極板は、前記電極群の巻始め及び巻終わりのそれぞれに対応する端部と、前記正極板の両端部間に厚み一定の正極本体部とを有し、

前記正極板の両端部のうち少なくとも一方は、前記正極本体部から先端に向かって先細り状に形成されていることを特徴とする請求項1記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項3】

前記負極板は、前記電極群の径方向内側に巻回された厚み一定の負極本体部と、前記電極群の最外周部として巻回され、前記外装缶の内径の2.5倍以上3.8倍以下の長さを有し且つ単位面積当りに保持された活物質量が前記本体部の0.3倍以上0.7倍以下である負極薄肉部とを有し、

前記活物質層は、前記負極芯体の両面に保持され、前記負極薄肉部において、前記電極群の径方向でみて前記負極芯体の外面側に保持された活物質層は、前記負極芯体の内面側に保持された活物質層よりも薄いことを特徴とする請求項1又は2記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項4】

前記負極薄肉部における負極芯体の単位面積当りの質量は、前記負極本体部における負極芯体の単位面積当りの質量の1.1倍以上2.5倍以下であることを特徴とする請求項3記載の円筒型アルカリ蓄電池。

10

【請求項5】

前記負極芯体は、所定の開口面積となるよう形成した複数の貫通孔を有する金属シートからなり、前記負極薄肉部における単位面積当りの開口面積は前記負極本体部における単位面積当りの開口面積の0.9倍以下であることを特徴とする請求項3記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項6】

前記負極芯体は、所定の開口径を有する複数の貫通孔が形成された金属シートからなり、前記負極薄肉部における貫通孔の開口径は、前記負極本体部における貫通孔の開口径の0.9倍以下であることを特徴とする請求項3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】

本発明は高容量化に好適した円筒型アルカリ蓄電池に関する。

【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二次電池、ニッケル水素二次電池等をあげることができ、これらアルカリ蓄電池には、セパレータを間に挟んでそれぞれ帯状の負極板と正極板とを渦巻状に巻回し、最外周に負極板の一部が巻回された電極群を、最外周の負極板が内周壁に接した状態で円筒状の外装缶内にアルカリ電解液とともに収容した円筒型のものがある。

30

【0003】

正極板は、ニッケル極といわれるものであり、3次元網目状の構造を有するニッケル製の金属体に正極合剤を充填して形成される。正極合剤は、正極活物質である水酸化ニッケル粒子と、添加剤粒子と、これら粒子を結着する結着剤とからなる。また、負極板は、負極芯体としての金属シートの両面を例えば水素吸蔵合金（活物質）層で被覆して形成され、水素吸蔵合金層は、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と、水素吸蔵合金粒子を結着する結着剤とからなる。これら正極板及び負極板の容量は、それぞれに含まれる活物質で規定されるが、この種の円筒型アルカリ蓄電池にあつては、過充電時に正極板で発生した酸素ガスを負極板で還元して内圧上昇を防止すべく、正極容量よりも負極容量の方が大きく、電池容量は正極容量により規定される。

40

【0004】

ところで近年、この種の円筒型アルカリ蓄電池、とりわけ乾電池単3サイズ互換型のAAサイズの円筒型アルカリ蓄電池は、これを電源として用いる電子電気機器、例えばデジタルカメラの普及に伴ない需要が拡大し、機器の長時間連続使用を可能とすべく高容量化つまり体積エネルギー密度の向上が強く求められている。電池容量を高めるためには、電池容量を規定している正極容量を高めればよく、具体的には、正極活物質の増量や利用率を向上すればよい。前者の正極活物質増量のためには、正極板の長さ、厚み、面積及び正極合剤の金属体への充填密度を大きくすることが知られており、例えば特許文献1は、

50

厚みを 0.8 mm 以上にして高容量化を達成したニッケル極を開示している。

【特許文献 1】特開平 10 - 199520 号公報（例えば、特許請求の範囲等。）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 の円筒型アルカリ蓄電池を、外装缶の外径が 13.5 mm 以上の AA サイズの円筒型アルカリ蓄電池に適用し、体積エネルギー密度が 340 Wh/l 以上となるよう正極板を厚くして高容量化を行った場合、電池の充放電時、とりわけ充電時に電池温度が上昇してしまうという問題がある。

電池温度は、電池内の蓄熱量に応じて変化し、この蓄熱量は、発熱量から伝熱量及び放熱量を差し引いたものとなる。ここで、発熱量は、ジュール熱 ( $I \cdot V$ ) と反応熱 ( $T \cdot S$ ) との和であり、伝熱量は、負極板の芯体及びアルカリ電解液等の熱伝導性並びに外装缶の外径等に依存する量であり、また、放熱量は電池と空気との間での対流伝熱性に依存する量である。

【0006】

体積エネルギー密度を高めると、容量増加に伴って電池反応自体の発熱量が増加する。そして、電池反応自体の発熱量の増加により充電時の電池温度が上昇すると、正極板における酸素発生電位が低下して酸素ガスが発生しやすくなる。酸素ガスはセパレータを通過して移動し、負極板で還元されて水に戻るが、この酸素ガス還元反応は発熱反応であるため、体積エネルギー密度を高めると電池反応及び酸素ガス還元反応の発熱量が増加する。

【0007】

また、体積エネルギー密度を高めると、容量増加に伴って電池内に占める正極板及び負極板の体積割合が大きくなり、正極板と負極板とをきれいに渦巻状に巻回することが困難となる。電極群において正極板及び負極板の渦巻形状が歪むと、正極板及び負極板の長手方向で見て正極板と負極板との極板間距離にばらつきが生じ、極板間距離の大きな所で正極板と負極板との間の分極抵抗が大きくなり、ジュール熱の発熱量が増加する。一方、正極板及び負極板の体積割合が大きくなると、電池内に収容可能なアルカリ電解液が減少し、正極板と負極板との間での分極抵抗が増加してジュール熱の発熱量が増加するとともに、アルカリ電解液を介して流れる伝熱量も減少する。

【0008】

更に、外装缶の外径が 13.5 mm 未満の場合には、伝熱量は、アルカリ電解液よりも負極板の芯体の熱伝導性に依存して大きい。外装缶の外径が 13.5 mm 以上になった場合、伝熱量は、アルカリ電解液の熱伝導性に依存するようになって小さくなる。

また更に、体積エネルギー密度を高めると、電池の充電時間圧縮のために充電電流が増大し、ジュール熱の発熱量が増大してしまう。すなわち、この種の円筒型アルカリ蓄電池には、使用者の簡便性のために、短時間で充電可能であることが求められ、従来からも充電電流の増大が要求されている。このような使用者のニーズを考えれば、たとえ体積エネルギー密度を高めたとしても、充電時間の増加は抑制せねばならず、体積エネルギー密度を高めた分だけ充電電流を増大させることが必要になる。このため、ジュール熱の発熱量が増大してしまう。

【0009】

そして、上述したように電池温度が上昇し、酸素発生電位が低下して酸素ガスが発生すると、充電時に電池へと供給された電力が酸素ガスの発生に費やされて充電効率が低下し、充電時間の増加を招いたり、或いは充電電流の大小によって所期の容量を取り出すことができなくなってしまうという問題も生じる。

本発明は上記の問題を解決し、高容量化に好適し且つ充放電時における温度上昇の抑制された円筒型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】

【0010】

上記した目的を達成するため、請求項 1 の発明では、導電性の円筒状外装缶と、前記外

10

20

30

40

50

装缶内にアルカリ電解液とともに収容され、帯状の負極芯体及びこの負極芯体に保持された活物質層を含む負極板並びに正極板をセパレータを介して前記負極板が最外周に位置付けられるように渦巻状に巻回してなり、前記最外周部の負極板が前記外装缶の内周壁に接している電極群とを備えた円筒型アルカリ蓄電池において、前記外装缶の外径が13.5mm以上14.5mm以下で、340Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、JISC 8708で規定される0.2C容量で前記外装缶内に含まれるアルカリ電解液の体積を除いた容量液比が0.85ml/Ah以下である円筒型アルカリ蓄電池であって、0.5Cの電流値で充電を行った時、充電開始から満充電時までの前記蓄電池の温度上昇量が20以下であつ、2.0Cの電流値で充電を行った時、充電開始から満充電時までの前記蓄電池の温度上昇量が40以下であることを特徴としている。

10

## 【0011】

上記した構成の円筒型アルカリ蓄電池は、340Wh/l以上の高い体積エネルギー密度を有し高容量である。

その上、この円筒型アルカリ蓄電池は、0.5C満充電時の温度上昇量が20以下であるとともに2.0C満充電時の温度上昇量が40以下なので、充放電時の温度上昇が抑制されている。このため、この円筒型アルカリ蓄電池では、充電電流を増大して充電時間を短縮可能つまり急速充電可能であるとともに、充電時に酸素ガスが発生しづらいため、充電電流を増大させたときに取り出し可能な容量の低下が小さい。

## 【0012】

請求項2の発明では、前記正極板は、前記電極群の巻始め及び巻終わりのそれぞれに対応する端部と、前記正極板の両端部間に厚み一定の正極本体部とを有し、前記正極板の両端部のうち少なくとも一方は、前記正極本体部から先端に向かって先細り状に形成されていることを特徴としている。

20

上記した構成では、正極板の両端部のうち少なくとも一方を、先端に向かって先細り状に形成したので、充放電時の温度上昇が抑制される。

## 【0013】

正極板の両端部のうち少なくとも一方を先端に向かって先細り状に形成した場合、電極群の横断面でみたときに正極板及び負極板がきれいな渦巻状に巻回される。このように渦巻形状が良くなると、正極板及び負極板の長手方向でみて正極板と負極板との極板間隔が一定になるので、局所的な極板間隔の増大による正極板と負極板との間の分極抵抗の増加が防止され、この結果、ジュール熱の発熱量の増加が抑制され、充放電時の電池温度上昇が抑制される。

30

## 【0014】

請求項3の発明では、前記負極板は、前記電極群の径方向内側に巻回された厚み一定の負極本体部と、前記電極群の最外周部として巻回され、前記外装缶の内径の2.5倍以上3.8倍以下の長さを有し且つ単位面積当りに保持された活物質量が前記本体部の0.3倍以上0.7倍以下である負極薄肉部とを有し、前記活物質層は、前記負極芯体の両面に保持され、前記負極薄肉部において前記電極群の径方向でみて前記負極芯体の外面側に保持された活物質層は、前記負極芯体の内面側に保持された活物質層よりも薄いことを特徴としている。

40

## 【0015】

電極群の最外周に巻回された負極板の部分は、外装缶の内周壁と接触して熱を外装缶へと伝えるが、内周壁と直接接触する活物質層は活物質粒子及び結着剤からなるので、負極芯体に比べて電気伝導性及び熱伝導性が低く、充放電時、負極芯体と外装缶の内周壁との間にてジュール熱の発熱量を生じさせるとともに、伝熱量を低下させている。一方、電極群の径方向内側に巻回され、セパレータを介して径方向両側に正極板が位置付けられた負極板の部分に比べ、外装缶の内周壁と片側が接する負極板の部分は、電池反応への寄与が低い。

## 【0016】

そこで、上記した構成では、負極薄肉部の単位面積当りに保持される活物質量を負極本

50

体部の0.3倍以上0.7倍以下に設定して、負極芯体外面側の活物質層を薄くし、負極芯体と外装缶内周壁との間の電気伝導性及び熱伝導性を高めている。この結果、ジュール熱が抑制されるとともに、外装缶の外径が13.5mm以上であっても、外径増加による伝熱量の低下が補償され、もって充放電時の電池温度上昇が抑制されている。

【0017】

なお、負極薄肉部の単位面積当りに保持される活物質量を負極本体部の単位面積当りに保持される活物質量の0.3倍以上としたのは、負極薄肉部の酸素ガス還元能力を確保するためである。つまり、0.3倍未満の場合、充電時、負極薄肉部で満充電に至るまでに負極板から水素が発生し、正極板からの酸素ガスも十分に消化されず、電池内圧が上昇し、安全弁の設定圧を越え、電池系外への電解液リークの発生により、充放電不可となるからである。また、0.7倍以下としたのは、0.7倍を超えると、負極薄肉部の電気伝導性及び熱伝導性を十分に高めることができないからである。

10

【0018】

請求項4の発明では、前記負極薄肉部における負極芯体の単位面積当りの質量は、前記負極本体部における負極芯体の単位面積当りの質量の1.1倍以上2.5倍以下であることを特徴としている。

上記した構成では、負極芯体において、負極薄肉部を形成している領域の単位面積当りの質量を、負極本体部を形成している領域の単位面積当りの質量の1.1倍以上2.5倍以下に設定し、負極薄肉部を形成して外装缶に最も隣接する負極芯体の領域で電気抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇を抑制している。

20

【0019】

請求項5の発明では、前記負極芯体は、所定の開口面積となるよう形成した複数の貫通孔を有する金属シートからなり、前記負極薄肉部における単位面積当りの開口面積は前記負極本体部における単位面積当りの開口面積の0.9倍以下であることを特徴としている。

具体的な態様として、負極芯体は、複数の貫通孔を有する金属シートからなり、この態様では、負極芯体において、負極薄肉部を形成している領域の単位面積当りの開口面積を、負極本体部を形成している領域の単位面積当りの開口面積の0.9倍以下に設定し、負極薄肉部を形成して外装缶に最も隣接する負極芯体の領域で電気抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇を抑制している。

30

【0020】

請求項6の発明では、前記負極芯体は、所定の開口径を有する複数の貫通孔が形成された金属シートからなり、前記負極薄肉部における貫通孔の開口径は、前記負極本体部における貫通孔の開口径の0.9倍以下であることを特徴としている。

具体的な態様として、負極芯体は、複数の貫通孔を有する金属シートからなり、この態様では、負極芯体において、負極薄肉部を形成している領域の開口径を、負極本体部を形成している領域の開口径の0.9倍以下に設定し、負極薄肉部を形成して外装缶に最も隣接する負極芯体の領域で電気抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇を抑制している。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明の円筒型アルカリ蓄電池は、340Wh/l以上450Wh/l以下の高い体積エネルギー密度を有し高容量である一方、0.5C満充電時の温度上昇量が20以下であるとともに2.0C満充電時の温度上昇量が40以下であり、充放電時の温度上昇が防止され、急速充電に好適する。このため、本発明の円筒型アルカリ蓄電池は、各種電子電気機器、とりわけデジタルカメラの電源として市場価値が極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に添付の図面を参照して、本発明の一実施形態のAAサイズの円筒型ニッケル水素

50

二次電池（以下、電池 A）を詳細に説明する。

図 1 に示したように、電池 A は一端が開口した有底円筒形状をなす外装缶 10 を備え、外装缶 10 は 13.5 mm 以上 14.5 mm 以下の外径 D を有する。外装缶 10 は導電性を有して負極端子として機能し、外装缶 10 の開口内には、リング状の絶縁パッキン 12 を介して導電性の蓋板 14 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 12 及び蓋板 14 は開口内に固定されている。

【 0023 】

蓋板 14 は中央にガス抜き孔 16 を有し、蓋板 14 の外面上にはガス抜き孔 16 を塞いでゴム製の弁体 18 が配置されている。更に蓋板 14 の外面上には、弁体 18 を覆う帽子状の正極端子 20 が同軸上に固定され、正極端子 20 は開口端側にて外装缶 10 から軸線方向に突出している。正極端子 20 は弁体 18 を蓋板 14 に押圧しており、通常時、外装缶 10 は絶縁パッキン 12 及び弁体 18 とともに蓋板 14 により気密に閉塞されている。一方、外装缶 10 内でガスが発生してその内圧が高まった場合には弁体 18 が圧縮され、ガス抜き孔 16 を通して外装缶 10 からガスが放出される。つまり、蓋板 14、弁体 18 及び正極端子 20 は、所定の内圧で作動する安全弁を形成している。

【 0024 】

ここで、正極端子 20 の先端から外装缶 10 の底面までの長さ、すなわち電池 A の高さ H は 49.2 mm 以上 50.5 mm 以下の範囲内にあり、電池 A の体積 V b は、外径 D 及び高さ H の円柱体の体積に等しいものとして、次式：

$$V b = (D / 2)^2 \times H$$

により規定される。

【 0025 】

外装缶 10 内には、略円柱状の電極群 22 が収容され、電極群 22 はその最外周部が外装缶 10 の周壁に直接接触している。電極群 22 は、正極板 24、負極板 26 及びセパレータ 28 からなり、セパレータ 28 を介して正極板 24 及び負極板 26 を渦巻状に巻回して形成される。電極群 22 の最外周には負極板 26 が巻回され、電極群 22 の最外周部において、負極板 26 と外装缶 10 とは互いに電氣的に接続されている。

【 0026 】

更に外装缶 10 内には、電極群 22 の一端と蓋板 14 との間に、正極リード 30 が配置され、正極リード 30 の両端は正極板 24 及び蓋板 14 に接続されている。従って、正極端子 20 と正極板 24 との間は、正極リード 30 及び蓋板 14 を介して電氣的に接続されている。なお、蓋板 14 と電極群 22 との間には円形の絶縁部材 32 が配置され、正極リード 30 は絶縁部材 32 に設けられたスリットを通して延びている。また、電極群 22 と外装缶 10 の底部との間にも円形の絶縁部材 34 が配置されている。

【 0027 】

より詳しくは、電極群 22 は、それぞれ帯状の正極板 24、負極板 26 及びセパレータ 28 を用意し、これら正極板 24 及び負極板 26 を、セパレータ 28 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、図 2 に示したように、正極板 24 及び負極板 26 の一端部（巻始め端部）36、38 が電極群 22 の中心軸側に位置付けられる一方、正極板 24 及び負極板 26 の他端部（巻終わり端部）40、42 が電極群 22 の外周側に位置付けられている。また、負極板 26 は、正極板 24 に比べて長く、負極板 26 の負極巻始め端部 38 側は、電極群 22 の径方向でみて正極板 24 の正極巻始め端部 36 側よりも内側に巻かれるとともに、負極板 26 の負極巻終わり端部 42 側は、正極板 24 の正極巻終わり端部 40 側よりも外側に巻かれている。そして、負極巻始め端部 38 は、電極群 22 の中心軸側を向いた正極板 24 の径方向内面側で電極群 22 の周方向に正極巻始め端部 36 を超えて延出し、一方、負極巻終わり端部 42 は、電極群 22 の外周側を向いた正極板 24 の径方向外面側で、電極群 22 の周方向に正極巻終わり端部 40 を超えて延出している。従って、負極板 26 は、セパレータ 28 を介して正極板 24 を長手方向全域に亘って両側から挟んでいる。電極群 22 の最外周にはセパレータ 28 は巻回されておらず、負極板 26 が電極群 22 の最外周に巻回され、電極群 22 の最外周部

10

20

30

40

50

において、負極板 26 と外装缶 10 とは互いに電氣的に接続されている。

【0028】

セパレータ 28 の材料としては、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。

負極板 26 は、例えば、図 3 及び図 4 に展開して示したように、帯状をなす導電性の負極芯体 46 を有し、この負極芯体 46 には負極合剤が保持されている。

【0029】

負極合剤は、電池 A がニッケル水素二次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及び結着剤からなるが、水素吸蔵合金に代えて、  
10 例例えばカドミウム化合物を用いて電池 A をニッケルカドミウム二次電池としてもよく、特に限定されない。ただし、電池の高容量化には、ニッケル水素二次電池が好適する。

水素吸蔵合金粒子は、電池 A の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  $AB_5$  型系のものをあげることができる。また、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。

【0030】

負極芯体 46 は、一定厚みの金属シートからなり、図 5 に示したように、自身を厚み方向に貫通する貫通孔 47 が、全面に亘って所定の配置にて複数形成されている。なお、負極芯体 46 の材料としては、例えば、パンチングメタル、金属粉末焼結体基板、エキスパ  
20 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 46 に好適する。

【0031】

再び図 3 及び 4 を参照すると、上記した負極合剤は、負極芯体 46 の貫通孔 47 内に充填されるとともに、負極芯体 46 がシート状であることから、負極芯体 46 の両面上に層状にして保持されている。以下では、電極群 22 として巻回されたときに負極芯体 46 の径方向内面を被覆し、電極群 22 の中心軸側を向いた負極合剤の層を内側水素吸蔵合金層 48 又は内側合金層 48 といい、負極芯体 46 の径方向外面を被覆し、電極群 22 の外側を向いた負極合剤の層を外側水素吸蔵合金層 50 又は外側合金層 50 という。  
30

【0032】

負極板 26 において、内側合金層 48 の厚み  $T_2$  は、負極巻始め端部 38 から負極巻終わり端部 42 に亘ってほぼ一定である。一方、外側合金層 50 は、負極巻始め端部 38 と負極巻終わり端部 42 との間で厚みが増減し、負極板 26 は、外側合金層 50 の厚みに関して、負極芯体 46 の長手方向でみて 3 つの領域、すなわち、負極巻始め端部 38 から負極巻終わり端部 42 に向かって順に、負極本体部 52、負極境界部 54 および負極薄肉部 56 に区分けされる。

【0033】

負極巻始め端部 38 側の負極本体部 52 は電極群 22 の径方向内側に巻回され、セパレータ 28 を介して両側に正極板 24 が配置されている。負極本体部 52 における外側合金層 50 の厚みは、内側合金層 48 の厚み  $T_2$  にほぼ等しくほぼ一定である。  
40

負極巻終わり端部 42 側の負極薄肉部 56 は、電極群 22 の径方向外側に巻回されて電極群 22 の最外周部を形成し、正極巻終わり端部 40 の外側をセパレータ 28 を介して覆う一方、外装缶 10 の周壁と密接する。負極薄肉部 56 における外側合金層 50 の厚み  $T_1$  はほぼ一定であり、且つ、負極本体部 52 における外側合金層 50 の厚み、すなわち内側合金層 48 の厚み  $T_2$  よりも薄い。従って、負極薄肉部 56 においては、内側合金層 48の方が外側合金層 50 よりも厚い。

【0034】

かくして、負極板 26 においては、負極本体部 52 よりも負極薄肉部 56 の方が薄いけれども、本実施形態では好ましい態様として、負極薄肉部 56 の長さ  $X_d$  は、外装缶 10  
50

の内径  $d$  の 2.5 倍以上 3.8 倍以下の範囲内に入っており、かつ、負極薄肉部 56 の単位面積当りに含まれる水素吸蔵合金量は、負極本体部 52 の単位面積当りに含まれる水素吸蔵合金量の 0.3 倍以上 0.7 倍以下の範囲内に入るように、内側及び外側合金層 48、50 の厚みが設定されている。また、負極芯体 46 においては、好適な態様として、単位面積当りの貫通孔 47 の数が、負極薄肉部 56 を形成する領域と負極本体部 52 を形成する領域とで異なっているけれども、本実施形態では好適な態様として、負極薄肉部 56 を形成する領域の単位面積当りに形成された貫通孔 47 の開口面積の和が、負極本体部 52 を形成する領域の単位面積当りに形成された貫通孔 47 の開口面積の和の 0.1 倍以上 0.9 倍以下に設定されている。

#### 【0035】

負極境界部 54 は、負極本体部 52 と負極薄肉部 56 との間に形成されている。負極境界部 54 は、長さ  $L$  を有し、負極芯体 46 の長手方向でみて厚みが増える。より詳しくは、負極境界部 54 における外側合金層 50 の厚みは、負極本体部 52 から負極薄肉部 56 に向かって略一定の変化率にて徐々に減少し、厚み  $T_2$  から厚み  $T_1$  まで変化する。負極境界部 54 は、電極群 22 として巻回されたとき、電極群 22 の周方向でみて正極巻終わり端部 40 とは異なる位置に位置付けられていることが好ましく、図 6 にセパレータ 28 を省略して模式的に示したように、本実施形態では正極巻終わり端部 40 の径方向内側にはセパレータ 28 を介して負極本体部 52 が配置されている。ただし、負極境界部 54 と正極巻終わり端部 40 との周方向位置は特に限定されず、図 7 に模式的に示したように、正極巻終わり端部 40 の径方向内側にセパレータ 28 を介して負極薄肉部 56 が配置

#### 【0036】

なお、上記したように負極板 26 が、負極本体部 52、負極境界部 54 及び負極薄肉部 56 を有し、負極薄肉部 56 の厚みが負極本体部 52 の厚みよりも薄いことが好ましいが、負極板 26 の厚みは特に限定されず、長手方向全域に亘り一定であってもよい。

正極板 24 は、図 8 及び図 9 に展開して示したように、正極巻始め端部 36 及び巻終わり端部 40 間に、一定の厚み  $T_3$  を有する正極本体部 57 を有する。正極巻始め端部 36 及び巻終わり端部 40 は、正極本体部 57 の両端に一体に形成され、好ましい態様として、それぞれ正極本体部 57 から先端（端面 58）に向かって先細り状に形成されている。より詳しくは、正極巻始め端部 36 及び巻終わり端部 40 は、正極本体部 57 との境界である稜 59 から先端側の外面が傾斜面 60 として形成され、正極板 24 の厚みは稜 59 から先端に向かって一定の変化率で漸減している。

#### 【0037】

正極板 24 は、図示しないけれども導電性の正極芯体と、正極芯体に保持された正極合剤とからなり、正極合剤は、正極活物質粒子と、正極板 24 の特性を改善するための種々の添加剤粒子と、これら正極活物質粒子及び添加剤粒子を正極芯体に結着するための結着剤とからなる。正極芯体は、3次元網目状の骨格を有するニッケル製金属体であって、正極合剤は正極芯体の骨格により形成された空洞に充填され、正極板 24 の全体に亘ってニッケル製金属体の骨格が広がっている。

正極活物質量は、電池 A がニッケル水素二次電池なので水酸化ニッケル粒子であるけれども、水酸化ニッケル粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよく、あるいは表面がコバルト化合物で表面が被覆されていてもよい。また、いずれも特に限定されることはないが、添加剤としては、酸化イットリウム他に、酸化コバルト、金属コバルト、水酸化コバルト等のコバルト化合物、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物、酸化エルビウム等の希土類化合物等を、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。

#### 【0038】

ここで、正極板 24 の正極合剤に含まれる正極活物質量は、電池 A の体積エネルギー密度が  $340 \text{ Wh/l}$  以上となるように設定されている。尚、体積エネルギー密度が  $450 \text{ Wh/l}$  を超えると、電池寿命の低下を抑制することをが難しくなるので体積エネルギー

10

20

30

40

50

密度は450Wh/l以下に設定することが好ましい。

ここで、電池Aの体積エネルギー密度は、電池Aの0.2C容量に作動電圧として1.2Vを乗じた値を、上述した電池Aの体積V<sub>b</sub>で除して求められる値である。0.2C容量は、JIS C 8708-1997に規定され、周囲温度20±5にて、まず、電池Aを0.1C相当の電流量で16時間充電してから、1~4時間休止した後、0.2C相当の電流量で1.0Vの放電終止電圧まで放電させたときの容量のことをいう。

#### 【0039】

なお、上記したように正極板24は、正極巻始め端部36及び巻終わり端部40の両方にて先細り状に形成されていることが好ましいが、正極巻始め端部36及び巻終わり端部40を含む長手方向全域に亘り厚みが一定であってもよい。

上記した電極群22を収容した外装缶10内には、所定量のアルカリ電解液(図示せず)が注液され、セパレータ28に含まれたアルカリ電解液を介して正極板24と負極板26との間での充放電反応が進行する。アルカリ電解液の外装缶10への注液量、つまり電池Aに含まれるアルカリ電解液の体積V<sub>e</sub>は、電池Aの上述した0.2C容量に対するアルカリ電解液の体積V<sub>e</sub>の比(以下、容量液比Rという)は、体積エネルギー密度と外装缶10の容積との関係から、0.85ml/Ah以下となるよう設定されている。なお、アルカリ電解液の種類としては、特に限定されないけれども、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、またアルカリ電解液の濃度についても特に限定されず、例えば7Nのものが用いられる。

#### 【0040】

上述した電池Aは、通常の方法を適用して製造することができるが、以下では負極板26及び正極板24の製造方法の一例をそれぞれ説明する。

負極板26の製造にあたっては、まず、負極芯体46となる例えばパンチングメタル及び負極合剤のスラリーを用意し、負極薄肉部56となる部分には薄く且つ負極本体部52となる部分には厚くなるように、パンチングメタルにスラリーを塗着して乾燥する。次いで、乾燥した負極合剤を保持したパンチングメタルを、一对の圧延ロール間のギャップに通してその厚み方向両側から圧縮する。この圧延時、ロールの押圧力を一定に保ちながらギャップの大きさを可変させて、負極本体部52となる部分に比べて負極薄肉部56となる部分を薄くする。それから、この圧延したものを所定の寸法に裁断して、帯状の負極板26が製造される。なお、負極境界部54の長さLは、塗着するスラリーの厚みやロール押圧力の制御等により調整可能である。

#### 【0041】

正極板24の製造にあたっては、まず、正極芯体となる例えばニッケル製金属体のシート及び正極合剤スラリーを用意し、金属体シートに正極合剤スラリーを充填して乾燥させる。次いで、乾燥状態の正極合剤が充填されている金属体を、一对の圧延ロール間のギャップに通してその厚み方向両側から圧縮して厚みを調整してから、正極巻始め端部36及び正極巻終わり端部40となる箇所を削るか又はプレスして傾斜面60を形成した後、所定の寸法に裁断して正極板24が得られる。

#### 【0042】

上記した構成の電池Aでは、0.5C相当の電流量で2時間、つまり充電深度100%まで満充電したとき(以下、0.5C満充電という)、充電を開始してから終了するまでの温度上昇量が20以下となる。また、電池Aに2.0C相当の電流量で30分間、つまり充電深度100%まで満充電したとき(以下、2.0C満充電という)、充電を開始してから終了するまでの温度上昇量が40以下となる。

#### 【0043】

この電池Aは、340Wh/l以上の高い体積エネルギー密度を有し、AAサイズとしては高容量である。

そして、電池Aは、0.5C満充電時の温度上昇量が20以下であるとともに2.0C満充電時の温度上昇量が40以下であり、充電時の温度上昇が抑制されており、急速

10

20

30

40

50

充電に好適する。

【0044】

ここで、電池Aでは、正極板24の正極巻始め端部36及び正極巻終わり端部40のうち少なくとも一方を、先端に向かって先細り状に形成したので、充放電時の温度上昇が抑制されている。

正極巻始め端部36及び正極巻終わり端部40のうち少なくとも一方を先端に向かって先細り状に形成したことにより、電極群22の横断面でみたときに、正極板24及び負極板26はきれいな渦巻状に巻回される。このように渦巻形状が良くなると、正極板24及び負極板26の長手方向でみて正極板24と負極板26との極板間隔が一定になるので、局所的な極板間隔の増大による正極板24と負極板26との間の分極抵抗が低減される。この結果、外装缶10の外径Dが13.5mm以上、且つ容量液比Rが0.85ml/Ah以下であって伝熱量が小さくても、正極板24と負極板26との分極抵抗が低減されたことによりジュール熱が低減され、全体として蓄熱量が減少して充放電時の電池温度上昇が抑制される。ただし、外装缶10の外径Dが14.5mmを超えると、伝熱量が小さくなりすぎるので、外装缶10の外径Dは14.5mm以下に設定されるのが好ましい。

10

【0045】

また、電池Aでは、負極薄肉部56において、外側合金層50を、内側合金層48よりも薄くして、充放電時の電池温度上昇をより一層抑制している。

電極群22の最外周に巻回され、負極巻終わり端部42から外装缶10の内径dの2.5倍以上3.8倍以下の長さの負極板26の部分は、外装缶10の内周壁と接触して熱を外装缶10へと伝えるが、内周壁と直接接触する水素吸蔵合金層は水素吸蔵合金粒子及び結着剤からなるので、負極芯体に比べて電気伝導性及び熱伝導性が低く、充放電時、負極芯体と外装缶の内周壁との間にてジュール熱の発熱量を生じさせるとともに、伝熱量を低下させている。一方、電極群22の径方向内側に巻回され、セパレータ28を介して径方向両側に正極板24が位置付けられた負極板26の部分に比べ、外装缶10の内周壁と片側が接する負極板26の部分は、電池反応への寄与が低い。

20

【0046】

そこで、上記した構成では、外装缶10の内径dの2.5倍以上3.8倍以下の長さを有する負極薄肉部56の単位面積当りに保持される水素吸蔵合金量を負極本体部52の0.3倍以上0.7倍以下に設定して、外側合金層50を薄くし、負極芯体46と外装缶10の内周壁との間の電気伝導性及び熱伝導性を高めている。この結果、ジュール熱が低減されるとともに伝熱量が増加し、外装缶10の外径が13.5mm以上であっても、充放電時の電池温度上昇が抑制されている。

30

【0047】

なお、負極薄肉部56の単位面積当りに保持される水素吸蔵合金量を負極本体部52の単位面積当りに保持される水素吸蔵合金量の0.3倍以上としたのは、負極薄肉部56における酸素ガス還元能力を確保するためである。つまり、0.3倍未満の場合、充電時、満充電に至るまでに負極薄肉部56で水素が発生し、正極板24からの酸素ガスも十分に消化されず、電池内圧が上昇し、安全弁の設定圧を超え、電池系外への電解液リークの発生により、充放電不可となるからである。また、0.7倍以下としたのは、0.7倍を超えると、負極薄肉部56の電気伝導性及び熱伝導性を十分に高めることができないからである。

40

【0048】

また更に、電池Aでは、負極芯体46において、負極薄肉部56を形成する領域での単位面積当りの貫通孔の47の開口面積の和を、負極本体部52を形成する領域での単位面積当りの貫通孔の47の開口面積の和の0.9倍以下に設定し、もって、負極薄肉部56を形成して外装缶10の内周壁に最も隣接する負極芯体46の領域の分極抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇をより一層抑制している。なお、負極薄肉部56における単位面積当りの開口面積は負極本体部52における単位面積当りの開口面積の0.9倍以下に設定したのは、0.9倍を超えた場合、

50

負極芯体 4 6 の電気伝導性及び熱伝導性を十分に高めることができないからである。

【 0 0 4 9 】

本発明は、上記した一実施形態に限定されることはなく、種々変形が可能であり、例えば、正極板 2 4 を正極巻始め端部 3 6 及び正極巻終わり端部 4 0 の一方のみにて先細り状に形成してもよい。ただし、正極板 2 4 を正極巻始め端部 3 6 及び正極巻終わり端部 4 0 の両方にて先細り状に形成した方が、電極群 2 2 の渦巻形状がより良くなってジュール熱による電池温度上昇を一層抑制することができるので好ましい。

【 0 0 5 0 】

また、正極板 2 4 を正極巻始め端部 3 6 及び正極巻終わり端部 4 0 の少なくとも一方にて先細り状に形成したときには、電極群 2 2 の最外周となる負極板 2 6 の部分に負極薄肉部 5 6 を形成しなくてもよく、電極群 2 2 の最外周となる負極板 2 6 の部分に負極薄肉部 5 6 を形成したときには、正極板 2 4 を正極巻始め端部 3 6 及び正極巻終わり端部 4 0 の両方にて先細り状に形成しなくともよい。更には、負極薄肉部 5 6 において、外側合金層 5 0 のみを負極本体部 5 2 に比べて薄くするのではなく、内側及び外側合金層 4 8 , 5 0 の両方を薄くしてもよい。

【 0 0 5 1 】

また、負極芯体 4 6 に代えて、図 1 0 に示した負極芯体 6 2 を用いてもよい。負極芯体 6 2 では、負極薄肉部 5 6 を形成する領域と負極本体部 5 2 を形成する領域とで貫通孔 4 7 の開口径が異なり、負極薄肉部 5 6 の領域の貫通孔 4 7 の開口径が、負極本体部 5 2 の領域の貫通孔 4 7 の開口径の 0 . 9 倍以下に設定されている。このように、負極芯体 6 2 において負極薄肉部 5 6 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径を小さくすることで、負極薄肉部 5 6 を形成し、外装缶 1 0 の内周壁に最も隣接する負極芯体 6 2 の領域の分極抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇を抑制することができる。なお、負極薄肉部 5 6 における貫通孔 4 7 の開口径を負極本体部 5 2 における貫通孔 4 7 の開口径の 0 . 9 倍以下に設定したのは、0 . 9 倍を超えた場合、負極芯体 6 2 の電気伝導性及び熱伝導性を十分に高めることができないからである。

【 0 0 5 2 】

またあるいは、負極芯体 4 6 に代えて、図 1 1 に示した負極芯体 6 4 を用いてもよい。負極芯体 6 4 では、負極薄肉部 5 6 を形成する領域と負極本体部 5 2 を形成する領域とで厚みが異なり、負極薄肉部 5 6 の領域の単位面積当りの質量が、負極本体部 5 2 の領域の単位面積当りの質量の 1 . 1 倍以上 2 . 5 倍以下に設定されている。このように、負極芯体 6 4 において負極薄肉部 5 6 を形成する領域の単位面積当りの質量を大きくすることで、負極薄肉部 5 6 を形成し、外装缶 1 0 の内周壁に最も隣接する負極芯体 6 4 の領域の分極抵抗を低減してジュール熱を抑制するとともに伝熱量を増大し、充放電時の電池温度の上昇を抑制することができる。なお、負極薄肉部 5 6 における負極芯体 6 4 の単位面積当りの質量を 1 . 1 倍以上 2 . 5 倍以下に設定したのは、1 . 1 倍未満の場合、負極芯体 6 4 の電気伝導性及び熱伝導性を十分に高めることができないからである一方、2 . 5 倍を超えた場合、合金量に対して芯体の体積が増加することで、電池内の余剰空間体積が減少して、電池内圧が上昇し、安全弁の設定圧を超え、電池系外への電解液リークの発生により、充放電不可となるからである。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

実施例 1 , 2 , 比較例 1

1 . 正極板の作製

まず、以下のようにして正極活物質を作製した。

硫酸コバルト 1 3 . 1 g の水溶液 1 リットルに、亜鉛 : 2 . 5 重量 %、コバルト : 1 重量 % が固溶した水酸化ニッケル粉末を入れ、これを攪拌しながら 1 M の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下し、反応中 pH を 1 1 に保持することによって、水酸化ニッケル粒子を核とし、その表面に水酸化コバルトの被覆層が形成された粒状物を作製した。この粒状物を分取して洗浄、乾燥させ、そして、ビーカー中で攪拌しながら、2 5 重量 % の水酸化ナ

トリウム水溶液を重量比で10倍量加えて含浸させ、8時間、攪拌しながら空气中、85で加熱処理（アルカリ熱処理）した。このアルカリ熱処理により、被覆層の水酸化コバルトはナトリウムを含有するとともに、一部が高次化される。それから、アルカリ熱処理した粒状物を分取、水洗および脱水して65で乾燥することによって、亜鉛及びコバルトが固溶した水酸化ニッケル粒子を核とし、1重量%のナトリウムを含有し且つ一部高次化された水酸化コバルトの被覆層で表面が覆われた複合粒子を活物質として作製した。

【0054】

次に、得られた正極活物質粉末97重量部に、添加剤を3重量部混合し、そこに結着剤としてのセルメチルセルロースを0.2重量%含む水溶液を50重量部添加して混合し、正極合剤スラリーとした。

それから、この正極合剤スラリーを、多孔度95%のニッケル製金属体に充填して乾燥させた後、乾燥状態の正極合剤が充填された金属体を圧延した。実施例1及び2については、この圧延した金属体の正極巻始め端部及び正極巻終わり端部となる個所を削って傾斜面を形成した後、70mm×43.5mmの寸法に切断して、図8及び9に示した正極板24を作製した。一方、比較例1については、圧延した金属体をそのまま70mm×43.5mmの寸法に切断し、厚み一定の正極板を作製した。なお、正極合剤スラリー充填前において異なる厚みを有する金属体を用いるとともに圧延後の正極板の厚みを変化させて、実施例1、2及び比較例1間で正極板の容量を変化させた。

【0055】

## 2. 負極板の作製

まず、市販の金属元素を $Mm_{1.0}Ni_{3.7}Co_{0.8}Al_{0.3}Mn_{0.2}$ となるように秤量して混合したものを高周波溶解炉にて溶解し、この溶湯を鋳型に流し込んで水素吸蔵合金インゴットを作製した。そして、このインゴットを予め粗粉碎してから、不活性ガス雰囲気中で平均粒径が50 $\mu$ m程度になるまで機械的に粉碎を行った。

【0056】

次に、得られた水素吸蔵合金粉末に、結着剤としてのポリエチレンオキサイド等、および、適量の水を加えて混合して負極合剤スラリーを作製し、この負極合剤スラリーをパンチングメタルからなる負極芯体の両面に塗着して乾燥させた。そして、乾燥した負極合剤が両面に保持されたパンチングメタルを、一定の押圧力にて圧延した後、115mm×43.5mmの寸法に切断して負極板を作製した。ここで、実施例1及び2については、負極薄肉部56の外側合金層50となる部分では、負極本体部52の外側合金層50となる部分に比べて厚みが薄くなるように負極合剤スラリーを塗着し、得られた負極板26において、負極薄肉部56の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量が負極本体部52の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量の0.5倍となるようにした。また、実施例1及び2の負極芯体46としては、負極薄肉部56を形成する領域での単位体積当りの貫通孔47の開口面積の和が、負極本体部52を形成する領域での単位体積当りの貫通孔47の開口面積の和の0.5倍となるように、負極薄肉部56を形成する領域にて貫通孔47の数が少なくなっているパンチングメタルを用いた。比較例1については、全面に亘り単位面積当りの貫通孔47の開口面積の和が一定なパンチングメタルに、外側合金層50の厚みが一定となるよう負極合剤スラリーを塗着した。なお、圧延時の押圧力は、内側及び外側合金層の密度が5.5g/cm<sup>3</sup>となるように調整した。

【0057】

## 3. 電池の組立て

得られた正極板及び負極板を、セパレータとして厚み0.2mmのポリプロピレン製不織布を介して渦巻状に巻回して電極群を作製し、表1に示した外径Dを有するAAサイズの外装缶にこの電極群を挿入した。そして、LiOHおよびNaOHを含有した7NのKOH水溶液を表1に示した容量液比Rとなるように外装缶内に注液し、図1に示した構造を有するAAサイズのニッケル水素二次電池を、各実施例及び比較例につき100個ずつ作製した。

【0058】

10

20

30

40

50

#### 4. 電池評価試験

##### (1) 体積エネルギー密度の測定

JIS C 8708に規定されているように、周囲温度 $20 \pm 5$ にて、実施例1, 2及び比較例1の電池を0.1C相当の電流量で16時間充電してから、1~4時間休止した後、0.2C相当の電流量で1.0Vの放電終止電圧まで放電させたときの0.2C容量を測定し、この0.2C容量に作動電圧として1.2Vを乗じてから電池の体積で除して求めた体積エネルギー密度を表1に示した。なお、これらの結果は100個の平均値である。

##### 【0059】

##### (2) 0.5C満充電時の温度上昇量及び放電容量の測定

10

周囲温度 $20 \pm 5$ にて、実施例1, 2及び比較例1の電池を0.5C相当の電流量で充電深度100%まで充電してから、0.2C相当の電流量で1.0Vの放電終止電圧まで放電させたときの容量を測定し、このときの容量に作動電圧として1.2Vを乗じてから電池の体積で除して体積エネルギー密度を求めた。また、電池の高さ方向略中央の位置にて、外装缶に熱電対を取り付けて充電開始から満充電時までの電池の温度上昇量を測定した(以下温度上昇量の測定方法は同じ)。これらの結果を表1に示した。なお、これらの結果は100個の平均値である。

##### 【0060】

##### (3) 2.0C満充電時の温度上昇量及び放電容量の測定

20

周囲温度 $20 \pm 5$ にて、実施例1, 2及び比較例1の電池を2C相当の電流量で充電深度100%まで充電してから、0.2C相当の電流量で1.0Vの放電終止電圧まで放電させたときの容量を測定し、このときの容量に作動電圧として1.2Vを乗じてから電池の体積で除して体積エネルギー密度を求めた。また、温度上昇量を測定した。これらの結果を表1に示した。なお、これらの結果は100個の平均値である。

##### 【0061】

##### (4) 最適充電時間の測定

周囲温度 $20 \pm 5$ にて、実施例1, 2及び比較例1の電池に対して、温度上昇量を測定しながら、電流量をその度ごとに変化させながら満充電を行って、満充電時の電池温度増加量が20となる電流量を求め、この結果を最適充電時間として表1に示した。

##### 【0062】

30

【表 1】

	外装缶の 外径D (mm)	0.2C容量での 体積エネルギー密度 (Wh/l)	容量液比R (ml/Ah)	0.5C満充電		2.0C満充電		最適充 電時間 (h)
				体積エネルギー密度 (Wh/l)	温度上昇量 (°C)	体積エネルギー密度 (Wh/l)	温度上昇量 (°C)	
実施例 1	13.5	450	0.75	428	20	396	40	2.0
実施例 2	14.5	340	0.85	337	11	330	21	0.5
比較例 1	13.5	330	0.90	330	26	281	45	5

【0063】

表 1 に示したように、0.5C 満充電したときの温度上昇量が 20 以下であって且つ 2.0C 満充電したときの温度上昇量が 40 以下の実施例 1 及び 2 の電池は、0.5C

10

20

30

40

50

満充電したときの温度上昇量が2.6℃であって且つ2.0℃満充電したときの温度上昇量が4.5℃以下の比較例1の電池に比べて、最適充電時間が短く、充電時間が短縮されている。

【0064】

実施例3，比較例2

実施例3として、比較例1の負極板を用いたことを除き、実施例1と同じ構成の電池を組立てた。また、比較例2として、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にしなかったことを除き、実施例3と同じ構成の電池を組立てた。そして、実施例1と同様に、これら実施例3及び比較例2について、0.5℃満充電時及び2℃満充電時における温度上昇量を測定し、この結果を表2に示した。

【0065】

【表2】

	正極両端部	温度上昇量 (℃)	
		0.5C満充電	2.0C満充電
実施例3	傾斜面有	1.5	2.8
比較例2	傾斜面無	2.9	5.0

【0066】

表2から、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にした実施例3は、0.5℃満充電したときの温度上昇量が2.0℃以下であって且つ2.0℃満充電したときの温度上昇量が4.0℃以下であり、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にしなかった比較例2に比べて、温度上昇が抑制されている。これは、正極巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にしたことで、電極群の渦巻形状が良くなり、充電時のジュール熱が低減されたためである。

【0067】

実施例4～6，比較例3，4

実施例4～6及び比較例3，4として、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にせず、かつ、負極板2.6において負極本体部5.2の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量に対する負極薄肉部5.6の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量の比を表3に示した値にしたことを除き、実施例1と同じ構成の電池を組立てた。そして、実施例1と同様に、これら実施例4～6及び比較例3，4について、0.5℃満充電時及び2℃満充電時における温度上昇量を測定するとともに、2.0℃満充電時、10個中漏液の発生した数を目視にて数え、これらの結果を表3に示した。

【0068】

10

20

30

【表 3】

	負極板における 単位面積当たりの 水素吸蔵合金量の比 (薄肉部/本体部)	温度上昇量 (°C)		漏液発生
		0.5C満充電	2.0C満充電	2.0C満充電
比較例 3	0.2	1.4	3.0	4/10
実施例 4	0.3	1.3	3.1	0/10
実施例 5	0.5	1.4	3.0	0/10
実施例 6	0.7	1.9	3.7	0/10
比較例 4	0.8	2.5	4.6	0/10

10

## 【0069】

表 3 からは以下のことが明らかである。

負極板 26 において、負極本体部 52 の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量に対する、負極薄肉部 56 の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量の比が 0.3 以上 0.7 以下である実施例 4 ~ 6 では、0.5C 満充電したときの温度上昇量が 2.0 以下であって且つ 2.0C 満充電したときの温度上昇量が 4.0 以下であり、この比が 0.3 未満又は 0.7 を超えている比較例 3 及び 4 に比べて、温度上昇が抑制されている。これは、負極本体部 52 の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量に対する、負極薄肉部 56 の単位面積当りに保持された水素吸蔵合金量の比を 0.3 以上 0.7 以下にしたことで、2.0C 充電時の漏液を回避するとともに負極薄肉部 56 における電気伝導性及び熱伝導性が向上したためである。

20

## 【0070】

実施例 7, 8, 比較例 5

実施例 7, 8 及び比較例 5 として、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にせず、かつ、負極本体部 52 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 47 の開口面積の和に対する、負極薄肉部 56 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 47 の開口面積の和の比を表 4 に示した値にした負極芯体 46 を用いたことを除き、実施例 1 と同じ構成の電池を組立てた。そして、実施例 1 と同様に、これら実施例 7, 8 及び比較例 5 について、0.5C 満充電時及び 2.0C 満充電時における温度上昇量を測定し、これらの結果を表 4 に示した。尚、負極薄肉部 56 は、負極板における単位面積あたりの水素吸蔵合金の比(薄肉部/本体部)を 0.8 としている。

30

## 【0071】

【表 4】

	負極芯体における 単位面積当たりの 開口面積の比 (薄肉部/本体部)	温度上昇量 (°C)	
		0.5C満充電	2.0C満充電
実施例 7	0.1	1.4	3.0
実施例 8	0.9	1.9	3.9
比較例 5	1.0	2.5	4.6

40

## 【0072】

50

表 4 からは以下のことが明らかである。

負極芯体 4 6 において、負極本体部 5 2 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 4 7 の開口面積の和に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 4 7 の開口面積の和の比が 0.9 以下である実施例 7, 8 では 0.5 C 満充電したときの温度上昇量が 2.0 以下であって且つ 2.0 C 満充電したときの温度上昇量が 4.0 以下であり、この比が 0.9 を超えている比較例 5 に比べて、温度上昇が抑制されている。これは、負極本体部 5 2 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 4 7 の開口面積の和に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の単位面積当りの貫通孔 4 7 の開口面積の和の比を 0.9 以下にしたことで、負極芯体 4 6 の負極薄肉部 5 6 を形成している領域で電気伝導性及び熱伝導性が向上したためである。

10

【 0 0 7 3 】

実施例 9, 10, 比較例 6

実施例 9, 10 及び比較例 6 として、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にせず、かつ、負極本体部 5 2 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径の比を表 5 に示した値にした負極芯体 6 2 ( 図 10 参照 ) を用いたことを除き、実施例 1 と同じ構成の電池を組立てた。そして、実施例 1 と同様に、これら実施例 9, 10 及び比較例 6 について、0.5 C 満充電時及び 2 C 満充電時における温度上昇量を測定し、これらの結果を表 5 に示した。尚、負極薄肉部 5 6 は、負極板における単位面積あたりの水素吸蔵合金の比 ( 薄肉部 / 本体部 ) を 0.8 としている。

20

【 0 0 7 4 】

【 表 5 】

	負極芯体における 開口径の比 (薄肉部/本体部)	温度上昇量 (℃)	
		0.5C満充電	2.0C満充電
実施例 9	0.1	1.5	3.2
実施例 10	0.9	1.9	4.0
比較例 6	1.0	2.5	4.6

30

【 0 0 7 5 】

表 5 からは以下のことが明らかである。

負極芯体 6 2 において、負極本体部 5 2 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径の比が 0.9 以下である実施例 9, 10 では 0.2 C 満充電したときの温度上昇量が 2.0 以下であって且つ 2.0 C 満充電したときの温度上昇量が 4.0 以下であり、この比が 0.9 を超えている比較例 6 に比べて、温度上昇が抑制されている。これは、負極本体部 5 2 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の貫通孔 4 7 の開口径の比を 0.9 以下にしたことで、負極芯体 6 2 の負極薄肉部 5 6 を形成している領域で電気伝導性及び熱伝導性が向上したためである。

40

【 0 0 7 6 】

実施例 11 ~ 13, 比較例 7, 8

実施例 11 ~ 13 及び比較例 7, 8 として、正極板の巻始め端部及び巻終わり端部を先細り状にせず、かつ、負極本体部 5 2 を形成する領域の質量に対する、負極薄肉部 5 6 を形成する領域の質量の比を表 6 に示した値にした負極芯体 6 4 ( 図 11 参照 ) を用いたことを除き、実施例 1 と同じ構成の電池を組立てた。そして、実施例 1 と同様に、これら実施例 11 ~ 13 及び比較例 7, 8 について、0.5 C 満充電時及び 2 C 満充電時における温度上昇量を測定するとともに、2.0 C 満充電時、10 個中漏液の発生した数を目視に

50

て数え、これらの結果を表6に示した。尚、負極薄肉部56は、負極板における単位面積あたりの水素吸蔵合金の比(薄肉部/本体部)を0.8としている。

【0077】

【表6】

	負極芯体における 単位面積当たりの 質量の比 (薄肉部/本体部)	温度上昇量 (°C)		漏液発生
		0.5C満充電	2.0C満充電	2.0C満充電
比較例7	1.0	25	46	0/10
実施例11	1.1	20	40	0/10
実施例12	1.8	15	34	0/10
実施例13	2.5	14	32	0/10
比較例8	2.6	14	33	3/10

10

【0078】

表6からは以下のことが明らかである。

20

負極芯体64において、負極本体部52を形成する領域の質量に対する、負極薄肉部56を形成する領域の質量の比が1.1以上2.5以下である実施例11~13では、0.2C満充電したときの温度上昇量が20以下であって且つ2.0C満充電したときの温度上昇量が40以下であり、この比が1.1未満又は2.5を超えている比較例7及び8に比べて、温度上昇が抑制されている。これは、負極本体部52を形成する領域の貫通孔47の開口径に対する、負極薄肉部56を形成する領域の貫通孔47の開口径の比を1.1以上2.5以下にしたことで、2.0C充電時の漏液を回避するとともに、負極芯体64の負極薄肉部56を形成している領域で電気伝導性及び熱伝導性が向上したためである。

【図面の簡単な説明】

30

【0079】

【図1】本発明の実施形態に係る円筒型ニッケル水素二次電池の部分切欠き斜視図である。

【図2】図1の電池の横断面図である。

【図3】図1の電池に用いられる負極板を展開して示した斜視図である。

【図4】図3の負極板の側面図である。

【図5】図3の負極板の負極芯体を展開して示した平面図である。

【図6】負極薄肉部の長さを説明するための電極群の模式図である。

【図7】負極薄肉部の長さを説明するための他の電極群の模式図である。

【図8】図1の電池に用いられる正極板を展開して示した斜視図である。

40

【図9】図8の正極板の側面図である。

【図10】本発明の他の実施形態に係る円筒型ニッケル水素二次電池に用いられる負極芯体を展開して示した平面図である。

【図11】本発明の更に他の実施形態に係る円筒型ニッケル水素二次電池に用いられる負極芯体を展開して示した断面図である。

【符号の説明】

【0080】

10 外装缶

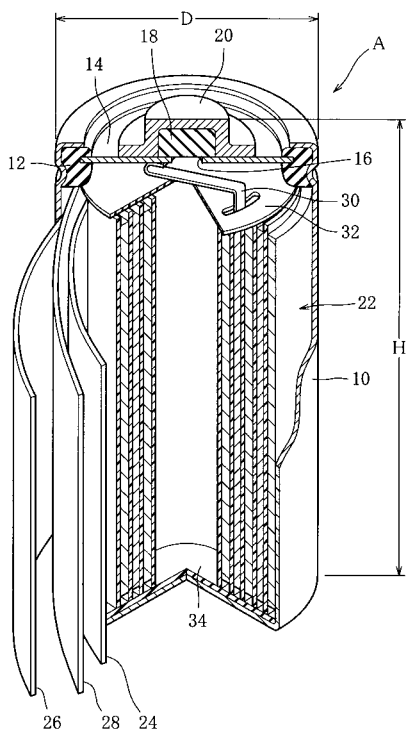
22 電極群

24 正極板

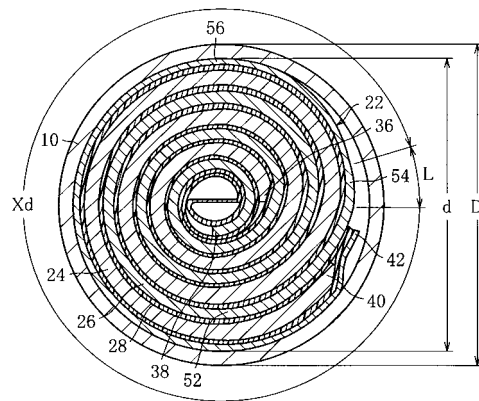
50

- 2 6 負極板
- 2 8 セパレータ
- D 外装缶の外径

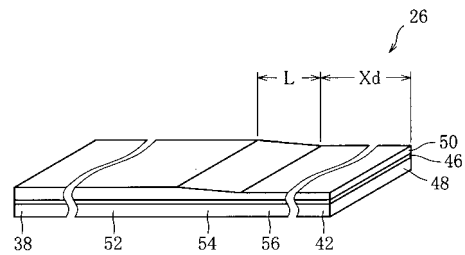
【図 1】



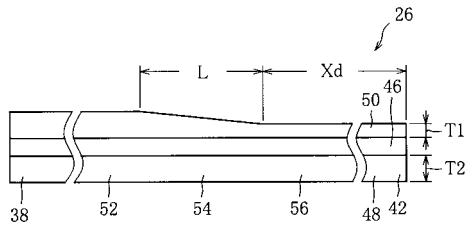
【図 2】



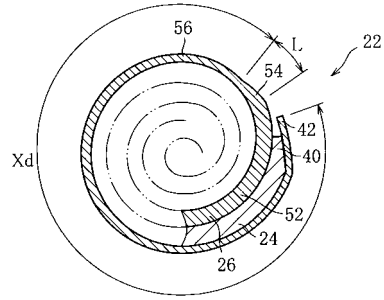
【図 3】



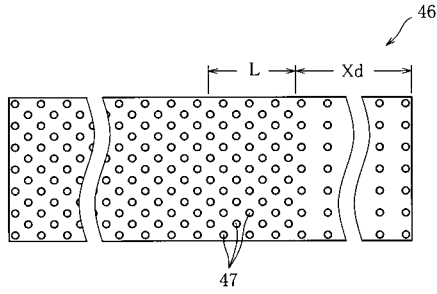
【図4】



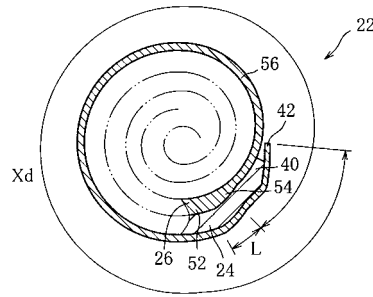
【図6】



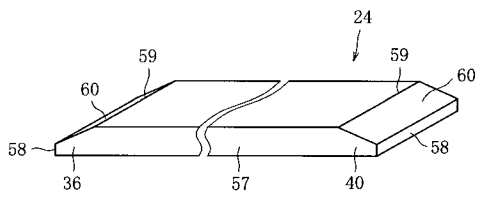
【図5】



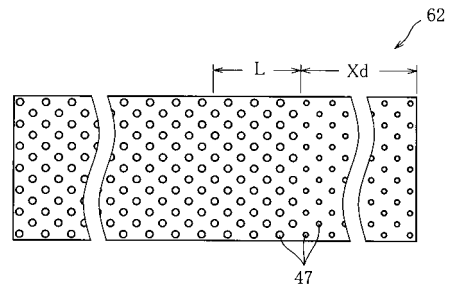
【図7】



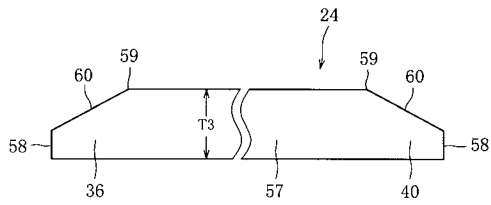
【図8】



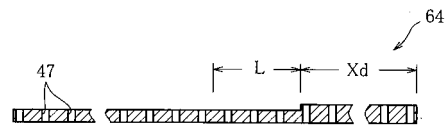
【図10】



【図9】



【図11】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 116654 (JP, A)  
特開平05 - 283069 (JP, A)  
特開2000 - 311704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/24  
H01M 4/24  
H01M 4/74