(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4140993号
(P4140993)

(45)発行日　平成20年8月27日(2008.8.27)　(24)登録日　平成20年6月20日(2008.6.20)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| H01M 4/24 | (2006.01) | H01M | 4/24 | G |
| H01M 4/26 | (2006.01) | H01M | 4/26 | G |
| H01M 4/62 | (2006.01) | H01M | 4/62 | C |

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-252477
(22)出願日　平成9年9月17日(1997.9.17)
(65)公開番号　特開平11-97022
(43)公開日　平成11年4月9日(1999.4.9)
審査請求日　平成15年2月14日(2003.2.14)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100064724
弁理士　長谷　照一
(74)代理人　100088971
弁理士　大庭　咲夫
(74)代理人　100103735
弁理士　鈴木　隆盛
(72)発明者　吉村　一浩
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
(72)発明者　平川　彰
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非焼結式カドミウム負極およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムを主体とする負極活物質と炭素繊維を含む非焼結式カドミウム負極であって、
　前記炭素繊維をその表面に同炭素繊維の重量に対して１０重量％以上の水を付着させた状態で集束させて前記負極活物質中に含ませるようにしたことを特徴とする非焼結式カドミウム負極。
【請求項２】
炭素繊維を水中に浸漬して同炭素繊維の表面に付着した水分量が同炭素繊維の重量に対して１０重量％以上になるように調整し、この水分量の調整により集束された状態の炭素繊維を酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムを主体とする負極活物質に添加して混合した活物質ペーストを導電性芯体に塗着するようにしたことを特徴とする非焼結式カドミウム負極の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はニッケル－カドミウム蓄電池に用いる非焼結式カドミウム負極およびその製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】

従来、ニッケル－カドミウム蓄電池に用いるカドミウム負極には、ニッケル粉末を焼結して形成した多孔性基板に酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる活物質を充填した焼結式極板と、酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる活物質と合成繊維、糊料等とを混練してペースト状としてパンチングメタル等の導電性芯体（基板）に塗着した後、乾燥して形成した非焼結式極板とがある。このうち、非焼結式極板は比較的低コストで製造できること、製造工程が簡単であることおよびエネルギー密度の高い蓄電池が得られること等から広く使用されるようになった。

【０００３】

この種の非焼結式極板においては、焼結式極板に比べて、導電性芯体に対して活物質の接触が少ないため、極板内での電子伝導性が劣るとともに、負極活物質の利用率低下やサイクル特性が劣化しやすいという欠点がある。このため、例えば、特開昭６４－８４５７５号公報においては活物質中にニッケル繊維を添加することが提案され、あるいは特公平２－３４４３３号公報においては活物質中に炭素繊維を添加することが提案されるようになった。

【０００４】

しかしながら、特開昭６４－８４５７５号公報において提案されたものは、ニッケル繊維は原料となる金属ニッケルの水素過電圧が小さいために、過充電時に負極より著しい水素ガスの発生を引き起こし、密閉化された電池内部の系を破壊に至らしめる事態を生じるという問題があった。

【０００５】

一方、特公平２－３４４３３号公報において提案されたものは、このような問題を生じることはないが、炭素繊維を分散状態にして活物質中に添加すると、繊維同士の絡みによって活物質と均一に混合されず、繊維が毛羽立って突起状に固まる。繊維が突起状に固まると、極端な場合には、電極の活物質表面より突起状に突出し、これがセパレータを貫通して対極の正極と短絡する事態を生じるという問題も生じる。また、繊維の分散性が低下すると、電極内に均一な導電ネットワークを形成することが困難となるため、却って、電池性能の低下を引き起こすという問題も生じた。

【０００６】

そこで、炭素繊維が毛羽立ち状にならないようにして活物質に添加、混合する方法が特開平９－１１５５２０号公報において提案された。この特開平９－１１５５２０号公報において提案された方法は、集束されている炭素繊維を負極活物質に添加してペーストとし、攪拌した後、芯材に塗着して製造するものである。この特開平９－１１５５２０号公報において提案されたものは、集束剤として低分子ナイロンを用い、この低分子ナイロンを炭素繊維の表面に付着させて、炭素繊維を集束するようにしている。このように、集束されている炭素繊維を負極活物質に添加して攪拌すると、この状態では炭素繊維は毛羽立っていないため、大部分の炭素繊維を集束された状態でペースト中に均一に分散させることができる。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平９－１１５５２０号公報において提案されたものは、集束剤として低分子ナイロンからなるコーティング剤を使用しているので、炭素繊維の表面に絶縁性のナイロンが付着することとなり、炭素繊維と活物質間の導電性が悪化するため、電極内に均一な導電ネットワークを形成することが困難となって、電池性能の低下を引き起こすという問題を生じる。

【０００８】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

本発明の目的は、上記の問題に対処するため、炭素繊維表面の導電性を維持するとともに、炭素繊維をペースト中に均一に分散できるようにすることにある。　この目的を達成するため、本発明は、酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムを主体とする負極活物質と炭素繊維を含む非焼結式カドミウム負極であって、前記炭素繊維をその表面に同炭素繊

維の重量に対して１０重量％以上の水を付着させた状態で集束させて前記負極活物質中に含ませるようにしたことを特徴とする非焼結式カドミウム負極を提供するものである。

【０００９】

上記のように構成した非焼結式カドミウム負極において、表面に水を付着させた炭素繊維は、表面に低分子ナイロンなどのコーティング剤を付着させた炭素繊維に比べて炭素の導電性を損なうことはない。このため、炭素繊維と活物質間の導電性が良好になって電極内の導電性が向上する。また、炭素繊維の表面に水が存在すると、水の表面張力を利用した毛細管現象により、この水が集束剤として作用するため、特別なコーティング剤を用いなくても炭素繊維同士が容易に集束して、活物質中に炭素繊維が均一に分散し、電極内に均一な導電ネットワークが形成されるようになる。この結果、高率放電特性が向上したカドミウム負極が得られるようになる。なお、上記のように構成した非焼結式カドミウム負極においては、炭素繊維の表面に付着させる水の量が少ないと、炭素繊維同士が良好に集束しないため、電極内に均一な導電ネットワークが形成され難い。このため、炭素繊維の表面に付着させる水の量は炭素繊維の重量に対して１０重量％以上とすることが好ましい。

【００１０】

また、本発明は、上記の目的を達成するため、炭素繊維を水中に浸漬して同炭素繊維の表面に付着した水分量が同炭素繊維の重量に対して１０重量％以上になるように調整し、この水分量の調整により集束された状態の炭素繊維を酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムを主体とする負極活物質に添加して混合した活物質ペーストを導電性芯体に塗着するようにした非焼結式カドミウム負極の製造方法を提供するものである。

【００１１】

上述した本発明による非焼結式カドミウム負極の製造方法においては、炭素繊維を水中に浸漬して炭素繊維の表面に水を付着させることにより、水系の溶媒中での分散が容易になるとともに、炭素繊維の表面に存在する水が集束剤としての作用をするため、コーティング剤を用いなくても炭素繊維同士が容易に集束するようになる。この集束した炭素繊維は水系の溶媒に均一に分散するため、活物質中に均一に分散するようになる。この結果、このような炭素繊維を活物質中に添加すると、電極内に均一な導電ネットワークが形成されるようになるため、高率放電特性が向上するようになる。また、表面に水を付着させた炭素繊維が集束すると、集束された炭素繊維は大気中に飛散し難くなる。このため、炭素繊維が大気中に飛散することが防止できるようになって、炭素繊維が大気中に飛散したことによる弊害を防止できるようになるとともに、作業環境も良好になる。 なお、炭素繊維を集束させる工程にて、炭素繊維の表面に付着させる水の量が少ないと、炭素繊維同士が良好に集束しないため、電極内に均一な導電ネットワークが形成され難い。したがって、炭素繊維の表面に付着させる水の量は炭素繊維の重量に対して１０重量％以上とすることが好ましい。

【００１３】

【発明の実施の形態】

ａ．カドミウム負極板の作製

実施例１

炭素繊維（例えば、繊維径が７～８μｍで繊維長が１．３ｍｍのＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維）を水中に１昼夜浸漬し、炭素繊維の表面を水で置換させて炭素繊維の表面に水を付着させる。表面に水を付着させた炭素繊維を集束した後、水中より取り出して、水切りを行い、炭素繊維の表面に付着した水分量を炭素繊維の重量に対して１５重量％となるように調整して、実施例１の炭素繊維（炭素繊維Ａ）とする。このようにして、炭素繊維表面に付着する水を調整した炭素繊維Ａは、水が集束剤として作用するため、炭素繊維同士を容易に集束させることができるようになる。

【００１４】

ついで、酸化カドミウム粉末を１００重量部と、ポリアミド繊維を１．５重量部と、上記した炭素繊維Ａを０．３５重量部と、ヒドロキシプロピルセルロースおよび水を加えて混

練して、活物質ペーストを調製する。このように調製した活物質ペーストを厚さ０．０８ｍｍのパンチングメタルよりなる導電性芯体の両面に塗着した後、乾燥する。この後、アルカリ水溶液中で理論容量の３０％の充電を施し、水洗、乾燥を行って、実施例１のカドミウム負極板（負極板Ａ）を作製する。

【００１５】

実施例２

炭素繊維（例えば、繊維径が７～８μｍで繊維長が１．３ｍｍのＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維）を水中に１昼夜浸漬し、炭素繊維の表面を水で置換させて炭素繊維の表面に水を付着させる。表面に水を付着させた炭素繊維を集束した後、水中より取り出し、水切りを行う。この集束させた炭素繊維を数分間乾燥させ、炭素繊維の表面に付着した水分量を炭素繊維の重量に対して１０重量％となるように調整して、実施例２の炭素繊維（炭素繊維Ｂ）とする。このようにして、炭素繊維表面に付着する水を調整した炭素繊維Ｂも水が集束剤として作用するため、炭素繊維同士を容易に集束させることができるようになる。

【００１６】

ついで、酸化カドミウム粉末を１００重量部と、ポリアミド繊維を１．５重量部と、上記した炭素繊維Ｂを０．３５重量部と、ヒドロキシプロピルセルロースおよび水を加えて混練して、活物質ペーストを調製する。このように調製した活物質ペーストを厚さ０．０８ｍｍのパンチングメタルよりなる導電性芯体の両面に塗着した後、乾燥する。この後、アルカリ水溶液中で理論容量の３０％の充電を施し、水洗、乾燥を行って実施例２のカドミウム負極板（負極板Ｂ）を作製する。

【００１７】

比較例１

炭素繊維（例えば、繊維径が７～８μｍで繊維長が１．３ｍｍのＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維）を水中に１昼夜浸漬し、炭素繊維の表面を水で置換させて炭素繊維の表面に水を付着させる。表面に水を付着させた炭素繊維を集束した後、水中より取り出し、水切りを行う。この集束させた炭素繊維を数充分間乾燥させ、炭素繊維の表面に付着した水分量を炭素繊維の重量に対して５重量％となるように調整して、比較例１の炭素繊維（炭素繊維Ｃ）とする。

【００１８】

ついで、酸化カドミウム粉末を１００重量部と、ポリアミド繊維を１．５重量部と、上記した炭素繊維Ｃを０．３５重量部と、ヒドロキシプロピルセルロースおよび水を加えて混練して、活物質ペーストを調製する。このように調製した活物質ペーストを厚さ０．０８ｍｍのパンチングメタルよりなる導電性芯体の両面に塗着した後、乾燥する。この後、アルカリ水溶液中で理論容量の３０％の充電を施し、水洗、乾燥を行って比較例１のカドミウム負極板（負極板Ｃ）を作製する。

【００１９】

比較例２

炭素繊維（例えば、繊維径が７～８μｍで繊維長が１．３ｍｍのＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維）を水中に１昼夜浸漬し、炭素繊維の表面を水で置換させて炭素繊維の表面に水を付着させる。表面に水を付着させた炭素繊維を集束した後、水中より取り出し、水切りを行う。この集束させた炭素繊維を充分に乾燥させて、炭素繊維の表面に付着した水分を取り除いて比較例２の炭素繊維（炭素繊維Ｄ）とする。

【００２０】

ついで、酸化カドミウム粉末を１００重量部と、ポリアミド繊維を１．５重量部と、上記した炭素繊維Ｄを０．３５重量部と、ヒドロキシプロピルセルロースおよび水を加えて混練して、活物質ペーストを調製する。このように調製した活物質ペーストを厚さ０．０８ｍｍのパンチングメタルよりなる導電性芯体の両面に塗着した後、乾燥する。この後、アルカリ水溶液中で理論容量の３０％の充電を施し、水洗、乾燥を行って比較例２のカドミウム負極板（負極板Ｄ）を作製する。

【００２１】
比較例３
炭素繊維（例えば、繊維径が７～８μｍで繊維長が１．３ｍｍのＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維）に１．０重量％の低分子ナイロンを付着させて炭素繊維を集束して比較例３の炭素繊維（炭素繊維Ｅ）とする。
【００２２】
ついで、酸化カドミウム粉末を１００重量部と、ポリアミド繊維を１．５重量部と、上記した炭素繊維Ｅを０．３５重量部と、ヒドロキシプロピルセルロースおよび水を加えて混練して、活物質ペーストを調製する。このように調製した活物質ペーストを厚さ０．０８ｍｍのパンチングメタルよりなる導電性芯体の両面に塗着した後、乾燥する。この後、アルカリ水溶液中で理論容量の３０％の充電を施し、水洗、乾燥を行って比較例３のカドミウム負極板（負極板Ｅ）を作製する。
【００２３】
ｂ．密閉型ニッケル－カドミウム蓄電池の作製
以上のようにして作製したＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅの５種類の非焼結式カドミウム負極板と既存の焼結式ニッケル正極板とをポリオレフィン製のセパレータを介して対向するように巻回して５種類の電極体とし、これらの５種類の電極体をそれぞれ外装缶内に挿入した後、３０重量％の水酸化カリウム水溶液（ＫＯＨ）を注液し、密閉して、公称容量が１１００ｍＡｈのＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅの５種類のニッケル－カドミウム蓄電池を作製した。
【００２４】
ｃ．高率放電特性試験
ついで、以上のようにして作製したＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅの５種類のニッケル－カドミウム蓄電池を用いて、１１０ｍＡ（０．１Ｃ）の充電電流で１６時間充電し、その後、１Ｃ（１１００ｍＡ），２Ｃ（２２００ｍＡ），３Ｃ（３３００ｍＡ），４Ｃ（４４００ｍＡ），５Ｃ（５５００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させるという高率放電試験を行って、各放電率毎のＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅの各電池の放電時間から各電池の放電容量を求め、０．２Ｃ（２２０ｍＡ）で放電させた場合の放電容量を１００として、その比率を放電容量比率として求めると、図１に示すような結果となった。
【００２５】
図１から明らかなように、表面に水を付着させた炭素繊維を備えたカドミウム負極板を用いた電池Ａ（実施例１）、電池Ｂ（実施例２）および電池Ｃ（比較例１）は、表面に水が存在しない炭素繊維を備えたカドミウム負極板を用いた電池Ｄ（比較例２）および表面を低分子ナイロンでコーティングした炭素繊維を備えたカドミウム負極板を用いた電池Ｅ（比較例３）より高率放電になればなるほど、その放電容量比率が大きくなることが分かる。また、炭素繊維の表面に水を付着させても、その量が少ない電池Ｃ（比較例１）は、その量が多い電池Ａ（実施例１）および電池Ｂ（実施例２）より高率放電特性が劣っている。
【００２６】
この理由は次のように考えることができる。即ち、表面に水を付着させた炭素繊維は炭素の導電性を損なうことがないとともに、炭素繊維の表面に水が存在すると、この水が集束剤として作用し、この集束した炭素繊維を活物質に添加してペーストを作製すると、活物質中に均一に分散するようになり、電極内に均一な導電ネットワークが形成されるようになるためと考えられる。
【００２７】
しかしながら、炭素繊維の表面に付着させた水の量が少ない（電池Ｃ）と、炭素繊維同士が充分に集束しないため、このような炭素繊維を活物質に添加してペーストを作製しても、活物質中に充分均一に分散しないので、電極内に均一な導電ネットワークが充分に形成され難くなる。したがって、炭素繊維の表面に付着した水分量は炭素繊維の重量に対して１０重量％以上とすることが好ましい。
【００２８】

また、Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅの５種類のニッケル－カドミウム蓄電池を１Ｃ（１１００ｍＡ）の放電電流で電池電圧が１．０Ｖになるまで放電させ、そのときの中間作動電圧を測定すると、以下の表１に示すような結果となった。

【００２９】

【表１】

| 電池種類 | Ａ | Ｂ | Ｃ | Ｄ | Ｅ |
|---|---|---|---|---|---|
| 中間作動電圧（Ｖ） | １．２３ | １．２３ | １．２１ | １．２０ | １．２０ |

【００３０】

上記表１からも明らかなように、電池Ａ（実施例１）および電池Ｂ（実施例２）は電池Ｃ（比較例１）、電池Ｄ（比較例２）および電池Ｅ（比較例３）より中間作動電圧が高いことが分かる。このことからも、充分な量（炭素繊維の重量に対して１０重量％以上）の水を炭素繊維の表面に付着させると、電極内に均一な導電ネットワークが形成され、中間作動電圧を向上させることができるようになる。

【００３１】

上述したように、活物質中に表面に水を付着させた炭素繊維を備えるようにすると、電極内に均一な導電ネットワークが形成されるようになって、電極内の導電性が向上して、高率放電特性が向上したカドミウム負極が得られるようになり、ハイレートでの放電性能が向上したアルカリ蓄電池を提供することができるようになる。そして、炭素繊維の表面に付着させる水の量が少ないと炭素繊維同士が良好に集束しないため、電極内に均一な導電ネットワークが形成され難い。このため、炭素繊維の表面に付着させる水の量は炭素繊維の重量に対して１０重量％以上とすることが好ましい。

【００３２】

また、表面に水を付着させた炭素繊維を集束すると、集束された炭素繊維は大気中に飛散し難くなって、炭素繊維が大気中に飛散することにより生じる弊害を防止できるようになるとともに、作業環境も良好になる。

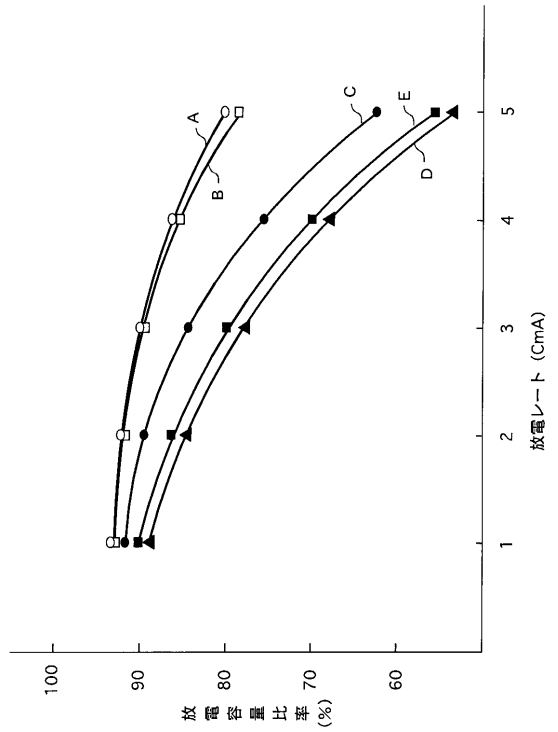
【図面の簡単な説明】

【図１】　放電レートと放電容量比率の関係を示す図である。

【符号の説明】

Ａ…実施例１の電池の特性、Ｂ…実施例２の電池の特性、Ｃ…比較例１の電池の特性、Ｄ…比較例２の電池の特性、Ｅ…比較例２の電池の特性

【図１】



フロントページの続き

審査官　瀧　恭子

(56)参考文献　特開平０２－０３４４３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３１４９８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１１５５２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M　4/24
H01M　4/26