(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3744677号
(P3744677)
(45)発行日　平成18年2月15日(2006.2.15)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| H01M 4/26 | (2006.01) | H01M | 4/26 | G |
| H01M 4/62 | (2006.01) | H01M | 4/62 | C |
| H01M 4/80 | (2006.01) | H01M | 4/80 | A |

請求項の数 5　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-74643
(22)出願日　平成10年3月23日(1998.3.23)
(65)公開番号　特開平11-273669
(43)公開日　平成11年10月8日(1999.10.8)
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　紺社　明彦
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】焼結式カドミウム負極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ニッケル焼結基板にカドミウム活物質を充填して形成する焼結式カドミウム負極の製造方法であって、

前記ニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを主体とする活物質を充填する活物質充填工程と、

この活物質充填工程により水酸化カドミウムを主体とする活物質が充填された焼結基板をアルカリ水溶液中に配置して充放電を行うことにより化成する化成処理工程と、

この化成処理工程にて化成処理された焼結基板に重合度１００以下のポリビニルピロリドンを含浸もしくは塗布する工程と、

前記ポリビニルピロリドンが含浸もしくは塗布された焼結基板に充電処理を施した後、完全放電を行う充放電工程を施すことを特徴とする焼結式カドミウム負極の製造方法。

【請求項２】

前記充放電工程における充電処理は理論容量に対して１０％以上としたことを特徴とする請求項１に記載の焼結式カドミウム負極の製造方法。

【請求項３】

ニッケル焼結基板にカドミウム活物質を充填して形成する焼結式カドミウム負極の製造方法であって、

前記ニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを主体とする活物質を充填する活物質充填工程と、

この活物質充填工程により水酸化カドミウムを主体とする活物質が充填された焼結基板を加熱して所定量の酸化カドミウムを形成する熱処理工程と、
この熱処理工程より加熱された前記焼結基板に重合度１００以下のポリビニルピロリドンを含浸もしくは塗布する工程と、
前記ポリビニルピロリドンが含浸もしくは塗布された前記焼結基板をアルカリ水溶液中で水和する水和工程を施すことを特徴とする焼結式カドミウム負極の製造方法。
【請求項４】
ニッケル焼結基板にカドミウム活物質を充填して形成する焼結式カドミウム負極の製造方法であって、
前記ニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを主体とする活物質を充填する活物質充填工程と、
この活物質充填工程により水酸化カドミウムを主体とする活物質が充填された焼結基板に重合度１００以下のポリビニルピロリドンを含浸もしくは塗布する工程と、
前記ポリビニルピロリドンが含浸もしくは塗布された前記焼結基板を加熱して所定量の酸化カドミウムを形成する熱処理工程と、
前記熱処理工程により所定量の酸化カドミウムが形成された前記焼結基板をアルカリ水溶液中で水和する水和工程を施すことを特徴とする焼結式カドミウム負極の製造方法。
【請求項５】
前記所定量の酸化カドミウムは前記水酸化カドミウムを主体とする全活物質の１０モル％以上であることを特徴とする請求項３または請求項４に記載の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焼結式カドミウム負極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焼結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負極活物質を充填した焼結式負極と、酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる負極活物質と合成繊維、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）に塗着した非焼結式負極とがある。
このうち、焼結式負極は、電極内に多孔性焼結基板の導電性マトリックスが存在するとともに、負極活物質が直接多孔性焼結基板に接触するため、導電性に優れており、かつ、高率充放電特性および酸素ガス吸収性能が良好であることから、種々のポータブル機器の電源として広く使用されている。
【０００３】
近年、アルカリ蓄電池の高容量化、大電流充放電特性、長寿命化などの要求が高まり、これらの要求に応えるために種々の改良が行われた。例えば、高容量化については、活物質の充填密度を増加させること、あるいは正・負極を分離するセパレータを薄型化することにより、その目的が達成されるようになった。
【０００４】
しかしながら、高容量化のために高密度に活物質を充填した場合、電極内で電解液を保持するための空間（残空間）が活物質に占有されて、電極内で保持すべき電解液量が減少することとなる。このため、電解液と接触する活物質量が減少して、負極での充放電反応を円滑に進行させることが困難となり、充放電サイクルの進行に伴い、放電できない金属カドミウムが蓄積されるようになる。
【０００５】
この結果、酸素ガス吸収性能が低下したり、あるいは活物質利用率が低下して充放電特性

が悪化する等の問題を生じるため、高容量化と大電流充放電特性の両方の要求を満足させることは非常に困難なことである。また、充放電のサイクルが繰り返されるに伴い、充電状態の金属カドミウムの表面が放電状態の水酸化カドミウムで緻密に被覆される、いわゆる負極活物質の閉塞化が生じて、負極の内部に放電不能な金属カドミウムが蓄積されることによって、電池寿命に達するという現象も生じた。

【０００６】

これを防止するために、カドミウム活物質表面にメチルセルロースなどの高分子皮膜を形成することが特開昭６１－１５８６６６号公報において提案された。しかしながら、この特開昭６１－１５８６６６号公報において提案されたカドミウム負極を減圧下でメチルセルロースなどの高分子水溶液に含浸する方法では、カドミウム負極の細孔中まで高分子を十分に浸透させることができず、負極容量の低下を防止することは十分ではない。これに加えて、減圧状態を作り出すための設備などが別途必要になるとともに、減圧状態にするための真空引きに長時間を要するため、カドミウム負極の製造コストが高価になるという問題を生じた。

【０００７】

そこで、カドミウム負極の細孔中まで十分にメチルセルロースなどの高分子を浸透させることが特公平６－１０５６１３号公報において提案された。この特公平６－１０５６１３号公報において提案された方法にあっては、カドミウム負極を水やメタノールなどの溶媒に浸漬した後、メチルセルロースなどの高分子溶液を塗布することにより、カドミウム負極の細孔中まで十分にメチルセルロースなどの高分子を浸透させるようにしている。これにより、金属カドミウムの表面に水酸化カドミウムが凝集することが防止できるようになって、カドミウム負極の容量劣化を抑制することができるようになる。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、カドミウム負極の容量劣化を抑制するためには、単に、カドミウム負極の細孔中まで十分にメチルセルロースなどの高分子を浸透させるだけでは十分な効果を得ることができない。この点について実験検討してみたところ、この高分子によるカドミウム負極の容量劣化抑制の効果は、高分子の重合度に大きく影響を受けることが分かった。即ち、高分子の重合度を大きくしていくと、容量劣化の抑制効果が小さくなっていき、高分子が無添加のものと比べて僅かな効果しか発揮でなくなってしまう。

【０００９】

一方、重合度が小さい高分子を用いると、カドミウム負極の容量劣化抑制効果が大きくなる反面、カドミウム負極の充電時に早期に水素ガスが発生する現象が出現することとなる。このような傾向は、特に、容量劣化抑制効果に優れているポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）において顕著である。水素ガスは密閉型ニッケル－カドミウム蓄電池では酸素ガスのように電池内部で吸収することができないため、電池内部に蓄積されて、電池内部のガス圧力が上昇し、やがてはガス排出弁から電解液とともに放出されるようになって、電池の寿命を短くするという問題点があった。

【００１０】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

そこで、本発明は、容量劣化抑制効果に優れているポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を用いても、充電時の水素発生時期を遅らせることができるようにすることをその目的としてなされたものである。このため、本発明の焼結式カドミウム負極の製造方法は、ニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを主体とする活物質を充填する活物質充填工程と、この活物質充填工程により水酸化カドミウムを主体とする活物質が充填された焼結基板をアルカリ水溶液中に配置して充放電を行うことにより化成する化成処理工程と、この化成処理工程にて化成処理された焼結基板に重合度１００以下のポリビニルピロリドンを含浸もしくは塗布する工程と、前記ポリビニルピロリドンが含浸もしくは塗布された焼結基板に充電処理を施した後、完全放電を行う充放電工程を施すようにした。

【００１１】

一般的に、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）は、重合度が小さい場合は重合度が大きい場合に比べて結晶性の高い部分（多数の分子が規則的に配列している部分）が多く、重合度が大きい場合は結晶性が低いとされている。結晶性が低いと、その結晶性が崩れた部分から電解液が入り込むため、活物質と反応することができる。しかしながら、結晶性が高いと、電解液が活物質の内部まで入り込みにくいために活物質が反応できず、水素ガスの発生時期を早めることとなる。

【００１２】

ところが、本発明のように、重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）が含浸もしくは塗布されたカドミウム負極を、充放電工程により充電処理を施した後、完全放電を行うようにすると、重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）の膜の一部が破壊されるようになる。このため、この膜の一部が破壊された部分から電解液が入り込み、活物質と電解液が接触して水素ガスの発生時期を遅らすことが可能となる。

【００１３】

また、容量劣化抑制効果は、カドミウム負極の表面および内部の低重合度のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）の膜が活物質の凝集を抑制するために生じる効果であるが、充放電工程によるこの膜の一部の破壊は容量劣化抑制効果を低下させるほどの破壊には至らない。この結果、本発明の充放電工程を備えることにより、容量劣化抑制効果を低下させることなく、水素ガスの発生時期を遅らすことができるようになる。

【００１４】

そして、充放電工程における充電量が少なすぎると、必要とする膜の破壊が少なくなるため、充電量は理論容量に対して１０％以上とすることが好ましい。

【００１５】

また、本発明による焼結式カドミウム負極の他の製造方法においては、ニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを主体とする活物質を充填する活物質充填工程と、この活物質充填工程により水酸化カドミウムを主体とする活物質が充填された焼結基板を加熱して所定量の酸化カドミウムを形成する熱処理工程と、この熱処理工程より加熱された焼結基板に重合度１００以下のポリビニルピロリドンを含浸もしくは塗布する工程と、重合度１００以下のポリビニルピロリドンが含浸もしくは塗布された焼結基板をアルカリ水溶液中で水和する水和工程を施すようにした。

【００１６】

水酸化カドミウムを主体とする活物質の一部を酸化カドミウムに変化させた後、重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を共存させた状態でアルカリ水溶液中で水和させると、充放電処理したのと同様な効果が得られる。これは酸化カドミウムはカドミウム負極の充放電反応の中間生成物であって、酸化カドミウムをアルカリ水溶液中で水和することは擬似的に充放電反応を行っていることと同じことであるためと考えられる。

【００１７】

そして、この水酸化カドミウムを主体とする活物質の一部を酸化カドミウムに変化させ、重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を含浸もしくは塗布した後にアルカリ水溶液中で水和させても、重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を含浸もしくは塗布した後、水酸化カドミウムを主体とする活物質の一部を酸化カドミウムに変化させ、この後にアルカリ水溶液中で水和させても擬似的に充放電反応を行っていることとなるので、熱処理工程が含浸、塗布工程の前であっても後であってもどちらでもよい。

【００１８】

この活物質の一部を酸化カドミウムに変化させることは、充放電工程における充電量とほぼ等価であるため、酸化カドミウムに変化させる量は全活物質の１０モル％以上とすることが好ましい。

【００１９】

【発明の実施の形態】

ついで、本発明の実施の形態を以下の順序で説明する。

【００２０】
１．カドミウム負極の作製
まず、パンチングメタルからなる極板芯体の表面にニッケル焼結多孔体（多孔度８０％）を形成した後、化学含浸法により所定量のカドミウム活物質をニッケル焼結多孔体内に充填する。即ち、ニッケル焼結多孔体を硝酸カドミウムに含浸した後、アルカリ処理を行って、水酸化カドミウムを生成させるという工程を数回繰り返すことによって、所定量のカドミウム活物質（水酸化カドミウムを主体とする負極活物質）をニッケル焼結多孔体内に充填する。ついで、この活物質を充填した電極をアルカリ水溶液（例えば、水酸化カリウム水溶液（ＫＯＨ））中に配置して、充放電を行うことにより化成した後、水洗、乾燥してベース負極を作成する。
【００２１】
実施例１
このベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ：以下、ＰＶＰという）（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に浸漬し、理論容量の値を１Ｃ（以下、１Ｃをこのように定義する）とした場合、１／１０Ｃ（０．１Ｃ）の電流で１時間の充電（即ち、理論容量に対して１０％の充電量）を行い、１／３Ｃの電流で完全放電を行った後、水洗し、乾燥させ、実施例１のカドミウム負極（負極ａ）を作製する。
【００２２】
実施例２
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に浸漬し、１／１０Ｃ（０．１Ｃ）の電流で１６時間の充電（即ち、理論容量に対して１６０％の充電量）を行い、１／３Ｃの電流で完全放電を行った後、水洗し、乾燥させ、実施例２のカドミウム負極（負極ｂ）を作製する。
【００２３】
実施例３
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に浸漬し、１／１０Ｃ（０．１Ｃ）の電流で３時間の充電（即ち、理論容量に対して３０％の充電量）を行い、１／３Ｃの電流で完全放電を行った後、水洗し、乾燥させ、実施例３のカドミウム負極（負極ｃ）を作製する。
【００２４】
実施例４
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を１６０℃で１０分間だけ加熱処理する。なお、この加熱処理により、水酸化カドミウムを主体とする全負極活物質の１０モル％が酸化カドミウムとなる。この後、水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に３０分間だけ浸漬して水和させた後、水洗し、乾燥させて、実施例４のカドミウム負極（負極ｄ）を作製する。
【００２５】

実施例５
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を１６０℃で２０分間だけ加熱処理する。なお、この加熱処理により、水酸化カドミウムを主体とする全負極活物質の１４モル％が酸化カドミウムとなる。この後、水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に３０分間だけ浸漬して水和させた後、水洗し、乾燥させて、実施例５のカドミウム負極（負極ｅ）を作製する。

【００２６】

実施例６
上述したベース負極を１６０℃で１０分間だけ加熱処理する。なお、この加熱処理により、水酸化カドミウムを主体とする全負極活物質の１０モル％が酸化カドミウムとなる。この後、水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に３０分間だけ浸漬して水和させた後、水洗し、乾燥させて、実施例６のカドミウム負極（負極ｆ）を作製する。

【００２７】

比較例１
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させ、比較例１のカドミウム負極（負極ｇ）を作製する。

【００２８】

比較例２
上述したベース負極を比較例２のカドミウム負極（負極ｈ）とする。

【００２９】

比較例３
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度４５０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ３０）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させて、比較例３のカドミウム負極（負極ｉ）を作製する。

【００３０】

比較例４
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に浸漬し、１／１０Ｃ（０．１Ｃ）の電流で３０分の充電（即ち、理論容量に対して５％の充電量）を行い、１／３Ｃの電流で完全放電を行った後、水洗し、乾燥させ、比較例４のカドミウム負極（負極ｊ）を作製する。

【００３１】

比較例５
上述したベース負極を水１００重量部に対して重合度８０のＰＶＰ（ＢＡＳＦ社製：Ｌｕｖｉｓｋｏｌ　Ｋ１７）を１０重量部溶解させたＰＶＰ水溶液中に所定の時間浸漬する。この浸漬工程によってベース負極にＰＶＰが含浸される。ベース負極にＰＶＰを含浸した

後、ベース負極をＰＶＰ水溶液より引き上げ、乾燥させる。このベース負極を１６０℃で５分間だけ加熱処理する。なお、この加熱処理により、水酸化カドミウムを主体とする全負極活物質の６モル％が酸化カドミウムとなる。この後、水酸化カリウム水溶液（比重１．２３）中に３０分間だけ浸漬して水和させた後、水洗し、乾燥させて、比較例５のカドミウム負極（負極ｋ）を作製する。

【００３２】

２．カドミウム負極の単極での充放電サイクル試験

上述のようにして作製した負極ａ（実施例１）、負極ｂ（実施例２）、負極ｃ（実施例３）、負極ｇ（比較例１）、負極ｈ（比較例２）、負極ｉ（比較例３）、負極ｊ（比較例４）を用い、この対極としてニッケル金属板を用い、電解液として比重１．２３の水酸化カリウム水溶液を用いて、１／１０Ｃの電流で１６時間充電（１６０％充電）を行い、１時間充電を休止した後、１Ｃの電流で放電させ、１時間放電を休止するという、カドミウム負極の単極での充放電サイクル試験を行った。この充放電サイクル試験後、横軸をサイクル数とし、縦軸に各サイクルにおける１サイクル後の放電容量に対する割合をプロットして、充放電サイクル特性を求めると図１に示すような結果となった。

【００３３】

この図１から明らかなように、重合度が１００以下のＰＶＰを添加した負極ａ（実施例１）、負極ｂ（実施例２）、負極ｃ（実施例３）、負極ｇ（比較例１）および負極ｊ（比較例４）は、ＰＶＰが無添加の負極ｈ（比較例２）および重合度が１００を超えるＰＶＰを添加した負極ｉ（比較例３）より充放電サイクルでの劣化が少なく、高い容量を維持していることが分かる。このことから、重合度１００以下のＰＶＰを添加することにより、充放電サイクルでの劣化を防止できることが分かる。

【００３４】

一方、上述のようにして作製した負極ｄ（実施例４）、負極ｅ（実施例５）、負極ｆ（実施例６）、負極ｇ（比較例１）、負極ｈ（比較例２）、負極ｋ（比較例５）を用い、この対極としてニッケル金属板を用い、電解液として比重１．２３の水酸化カリウム水溶液を用いて、１／１０Ｃの電流で１６時間充電（１６０％充電）を行い、１時間充電を休止した後、１Ｃの電流で放電させ、１時間放電を休止するという、カドミウム負極の単極での充放電サイクル試験を行った。このサイクル試験の後、横軸をサイクル数とし、縦軸に各サイクルにおける１サイクル後の放電容量に対する割合をプロットして、充放電サイクル特性を求めると図２に示すような結果となった。

【００３５】

この図２から明らかなように、ＰＶＰを添加した負極ｄ（実施例４）、負極ｅ（実施例５）、負極ｆ（実施例６）、負極ｇ（比較例１）および負極ｋ（比較例５）は、ＰＶＰが無添加の負極ｈ（比較例２）より充放電サイクルでの劣化が少なく、高い容量を維持していることが分かる。このことから、重合度１００以下のＰＶＰを添加することにより、充放電サイクルでの劣化を防止できることが分かる。

【００３６】

３．水素ガス発生試験

ついで、上述のようにして作製した負極ａ（実施例１）、負極ｂ（実施例２）、負極ｃ（実施例３）、負極ｇ（比較例１）、負極ｈ（比較例２）、負極ｉ（比較例３）、負極ｊ（比較例４）を用い、この対極としてニッケル金属板を用い、電解液として比重１．２３の水酸化カリウム水溶液を用いて、０℃の雰囲気中で１／５Ｃの電流で充電を行い、水素ガスが発生するまでの充電量を測定すると、以下の表１に示すような結果となった。なお、表１において、充電量は各負極の理論容量に対する水素発生時の充電量の割合（％）で示している。

【００３７】

【表１】

| 負極種類 | a | b | c | g | h | i | j |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 充電量(%) | 72.8 | 72.4 | 73.1 | 37.8 | 74.6 | 71.4 | 56.5 |

【００３８】
この表１より明らかなように、負極ａ（実施例１）、負極ｂ（実施例２）、負極ｃ（実施例３）、負極ｈ（比較例２）および負極ｉ（比較例３）は、ほぼ同じ充電量で水素を発生したが、負極ｇ（比較例１）および負極ｊ（比較例４）はこれらよりも低い充電量で水素を発生していることが分かる。
【００３９】
一方、上述のようにして作製した負極ｄ（実施例４）、負極ｅ（実施例５）、負極ｆ（実施例６）、負極ｈ（比較例２）、負極ｋ（比較例５）を用い、この対極としてニッケル金属板を用い、電解液として比重１．２３の水酸化カリウム水溶液を用いて、０℃の雰囲気中で１／５Ｃの電流で充電を行い、水素ガスが発生するまでの充電量を測定すると、以下の表２に示すような結果となった。なお、表２において、充電量は各負極の理論容量に対する水素発生時の充電量の割合（％）で示しており、酸化カドミウム量は加熱処理により形成された水酸化カドミウムを主体とする全負極活物質に対する割合（％）で示している。
【００４０】
【表２】

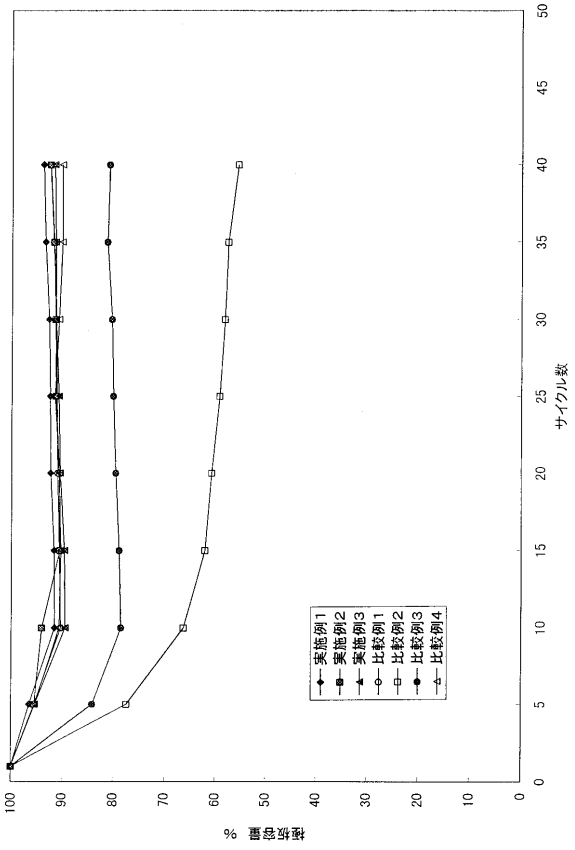
| 負極種類 | d | e | f | h | k |
|---|---|---|---|---|---|
| 充電量(%) | 76.8 | 72.9 | 71.0 | 74.6 | 49.7 |
| 酸化カドミウム量(%) | 10 | 14 | 10 | なし | 6 |

【００４１】
この表２より明らかなように、負極ｄ（実施例４）、負極ｅ（実施例５）、負極ｆ（実施例６）および負極ｈ（比較例２）は、ほぼ同じ充電量で水素を発生したが、負極ｋ（比較例５）はこれらよりも低い充電量で水素を発生していることが分かる。
【００４２】
上記表１および表２から言えることは、充放電処理を行った負極ａ（実施例１）、負極ｂ（実施例２）および負極ｃ（実施例３）と、充放電処理を行わずに加熱処理を行った負極ｄ（実施例４）、負極ｅ（実施例５）および負極ｆ（実施例６）とは同じ効果を奏するということを意味する。ただし、負極ｊ（比較例４）のように１／１０Ｃで３０分だけの充電で充電が充分に行われなかったり、あるいは負極ｋ（比較例５）のように１６０℃で５分間だけの加熱で加熱処理が充分に行われない場合はその効果が小さい。
【００４３】
４．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，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋの１１種類のカドミウム負極に部分充電により所定量の予備充電（プリチャージ）を施し、こうしてプリチャージを施したカドミウム負極と焼結式ニッケル正極板とをナイロン不織布製のセパレータを介して対向するように巻回して７種類の電極体とし、これらの１１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、Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ，Ｈ，Ｉ，Ｊ，Ｋの１１種類のニッケル－カドミウム蓄電池（公称容量が１３００ｍＡｈのもの）を作製した。

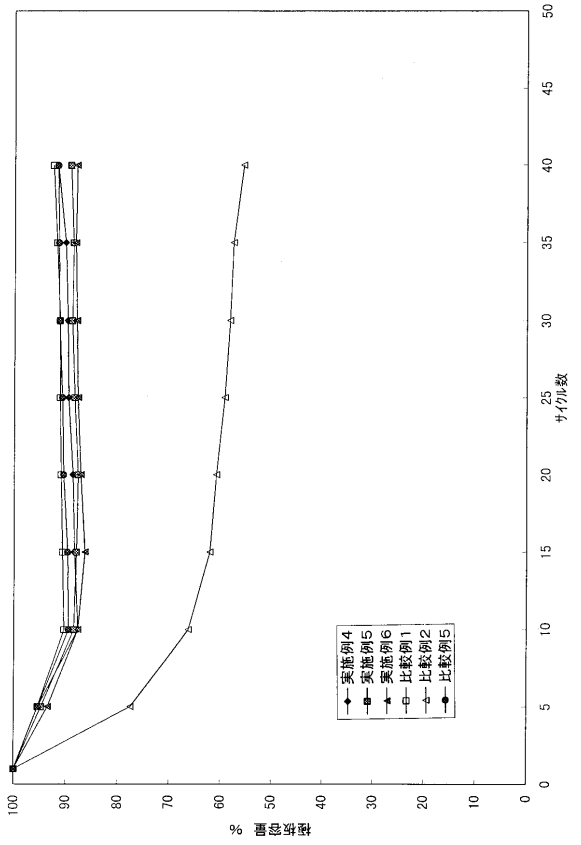
【００４４】
５．密閉型ニッケル－カドミウム蓄電池の充放電サイクル試験
ついで、上述したようにして作製したＡ，Ｂ，Ｃ，Ｇ，Ｈ，Ｉ，Ｊの７種類のニッケル－カドミウム蓄電池を用いて、室温（２３±５℃）で１３０ｍＡの充電々流で１６時間充電（１６０％充電）を行い、１時間充電を休止した後、６．５Ａの放電々流で電池電圧が０．８Ｖになるまで放電させ、１時間放電を休止する。このような充放電サイクルを繰り返すという充放電サイクル試験を行った。このサイクル試験の後、横軸をサイクル数とし、縦軸に各サイクルにおける１サイクル後の放電容量に対する割合をプロットして、充放電サイクル特性を求めると図３に示すような結果となった。
【００４５】
図３より明らかなように、電池Ａ（実施例１）、電池Ｂ（実施例２）および電池Ｃ（実施例３）が容量劣化が少ないことが分かる。また、電池Ｈ（比較例２）および電池Ｉ（比較例２）は単極試験と同様に、電池にした状態でも電池Ａ（実施例１）、電池Ｂ（実施例２）および電池Ｃ（実施例３）より劣り、容量劣化が大きいことが分かる。電池Ｇ（比較例１）および電池Ｊ（比較例４）は極端に寿命が短くなった。これは、サイクルの初期から充電時に早期に水素ガスが発生して電池内部に蓄積され、早期にガス排出弁の作動圧に達して、内部の電解液が放出されて電解液量が減少したためと考えられる。
【００４６】
以上のことから、水酸化カドミウムを主体とする活物質に重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）が共存した状態で充放電を行うことにより、充放電サイクルに伴うカドミウム負極の容量劣化を抑制しつつ水素ガスの早期の発生を抑制できるようになるということができる。この場合、充電電気量はその理論容量の１０％以上とすることが好ましい。
【００４７】
一方、上述したようにして作製したＤ，Ｅ，Ｆ，Ｇ，Ｈ，Ｋの６種類のニッケル－カドミウム蓄電池を用いて、室温（２３±５℃）で１３０ｍＡの充電々流で１６時間充電（１６０％充電）を行い、１時間充電を休止した後、６．５Ａの放電々流で電池電圧が０．８Ｖになるまで放電させ、１時間放電を休止する。このような充放電サイクルを繰り返すという充放電サイクル試験を行った。このサイクル試験の後、横軸をサイクル数とし、縦軸に各サイクルにおける１サイクル後の放電容量に対する割合をプロットして、充放電サイクル特性を求めると図４に示すような結果となった。
【００４８】
図４より明らかなように、電池Ｄ（実施例４）、電池Ｅ（実施例５）および電池Ｆ（実施例６）が容量劣化が少ないことが分かる。また、電池Ｈ（比較例２）は単極試験と同様に、電池にした状態でも電池Ｄ（実施例４）、電池Ｅ（実施例５）および電池Ｆ（実施例６）より劣り、容量劣化が大きいことが分かる。電池Ｇ（比較例１）および電池Ｋ（比較例５）は極端に寿命が短くなった。これは、サイクルの初期から充電時に早期に水素ガスが発生して電池内部に蓄積され、早期にガス排出弁の作動圧に達して、内部の電解液が放出されて電解液量が減少したためと考えられる。
【００４９】
以上のことから、水酸化カドミウムを主体とする活物質の一部を酸化カドミウムに変化させ、これに重合度１００以下のポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を共存させた状態で水和させることにより、充放電サイクルに伴うカドミウム負極の容量劣化を抑制しつつ水素ガスの早期の発生を抑制できるようになるということができる。この場合、酸化カドミウムの生成量は全活物質に対して１０モル％以上とすることが好ましい。
【００５０】
上述したように、本発明の焼結式カドミウム負極の製造方法を採用すれば、充放電サイクルに伴うカドミウム負極の容量劣化を抑制しつつ水素ガスの早期の発生を抑制できるようになるので、サイクル特性が向上し、長寿命の密閉型電池が得られるようになる。
【図面の簡単な説明】

【図１】　カドミウム負極の単極でのサイクル数と負極容量（極板容量）の関係を示す図である。
【図２】　図１と同様なカドミウム負極のサイクル数と負極容量（極板容量）の関係を示す図である。
【図３】　ニッケル－カドミウム蓄電池を構成した場合のサイクル数と電池容量の関係を示す図である。
【図４】　図３と同様なニッケル－カドミウム蓄電池を構成した場合のサイクル数と電池容量の関係を示す図である。

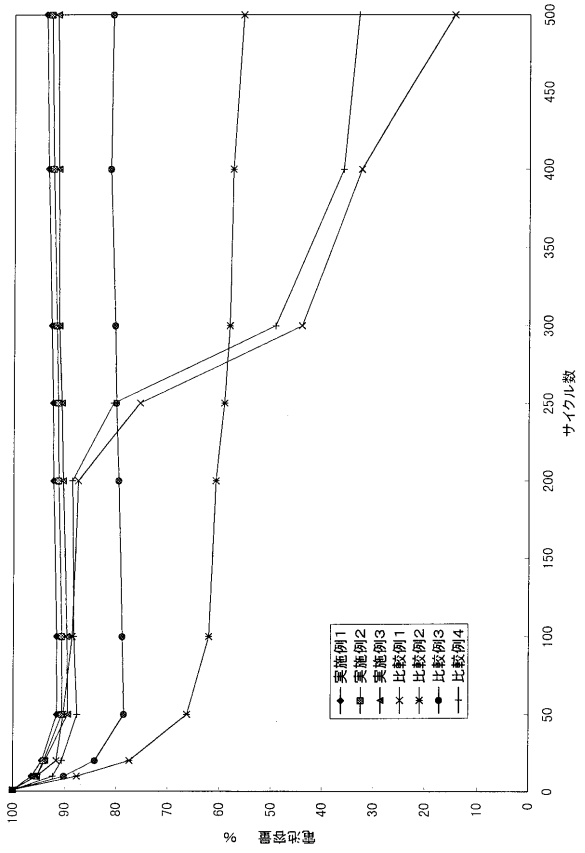
【図１】



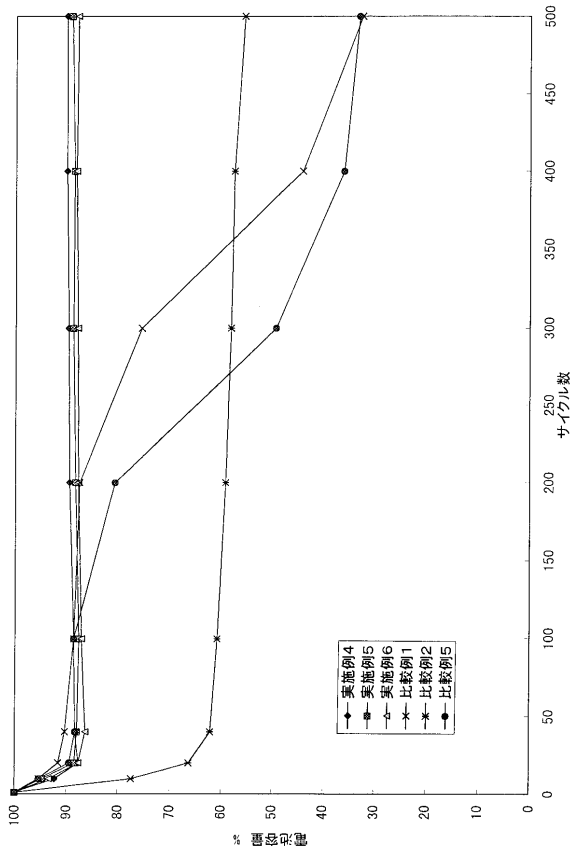

【図２】



【図３】


実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
比較例2
比較例3
比較例4
放電容量 %
サイクル数

【図４】


実施例4
実施例5
実施例6
比較例1
比較例2
比較例5
放電容量 %
サイクル数

フロントページの続き

審査官　齋藤　恭一

(56)参考文献　特開平０２－２１０７５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２５７５６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１１９８６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/24 ～ H01M 4/26
H01M 4/62