

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-19083
(P2006-19083A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/28 (2006.01)	HO 1 M 10/28 A	5H028
HO 1 M 4/24 (2006.01)	HO 1 M 4/24 J	5H050
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/24 Z	
	HO 1 M 4/38 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-194301 (P2004-194301)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成16年6月30日 (2004.6.30)	(74) 代理人	100090022 弁理士 長門 侃二
		(74) 代理人	100116447 弁理士 山中 純一
		(72) 発明者	向井 宏一 群馬県高崎市小八木町307番2号 三洋 エナジートワイセル株式会社内
		(72) 発明者	田口 幸治 群馬県高崎市小八木町307番2号 三洋 エナジートワイセル株式会社内
		Fターム(参考)	5H028 AA05 BB07 CC08 CC12 CC13 HH00 HH05

最終頁に続く

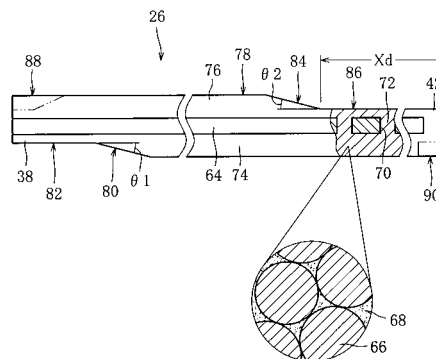
(54) 【発明の名称】 円筒型アルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命やハイレート放電特性の低下が抑制され、高容量化に適した円筒型アルカリ蓄電池の提供。

【解決手段】 円筒型アルカリ蓄電池は、導電性の円筒状外装缶と、外装缶内にアルカリ電解液とともに収容された電極群とを備える。電極群は、セパレータを介在させて渦巻き状に巻回したそれぞれ帯状の負極板26及び正極板を有し、負極板26が外装缶の内周壁に接する最外周を形成する。負極板26は、電極群の径方向でみて、負極基板64の内側及び外側にそれぞれ保持された内側活物質層74及び外側活物質層76と、電極群の径方向でみて正極板の外側から正極板の内端を超えて延出した領域に設けられ、負極板26の内端部38に近付くにつれて内側活物質層74の厚みのみが徐々に薄くなる第1傾斜部80とを含む。

【選択図】 図5



【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収容された電極群であって、セパレータを介在させて渦巻き状に巻回したそれぞれ帯状の負極板及び正極板を有し、前記負極板が前記外装缶の内周壁に接する最外周を形成する電極群と

を備えた円筒型アルカリ蓄電池において、

前記負極板は、

負極基板と、

前記電極群の径方向でみて、前記負極基板の内側及び外側にそれぞれ保持された内側活物質層及び外側活物質層と、

前記電極群の径方向でみて前記正極板の外側から前記正極板の内端を超えて延出した領域に設けられ、前記負極板の内端に近づくに連れて前記内側活物質層の厚みのみが徐々に薄くなる第 1 傾斜部と

を含むことを特徴とする円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項 2】

前記第 1 傾斜部の傾斜角度を θ_1 としたときに、 θ_1 が次式： $0^\circ < \theta_1 < 45^\circ$ で示される範囲にあ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でみて前記正極板の内側から前記正極板の外端を超えて延出した領域に形成され、前記内側活物質層に比べて前記外側活物質層の厚みが薄い薄肉部と、

前記薄肉部に連なり、前記外側活物質層の厚みが前記内端側に向けて徐々に増加する第 2 傾斜部とを有する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】

前記第 2 傾斜部の傾斜角度を θ_2 としたときに、 θ_2 が次式： $0^\circ < \theta_2 < 45^\circ$ で示される範囲に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 5】

前記負極板は、前記薄肉部の長さが、前記外装缶の前記内周壁の円周長に略等しいことを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の円筒型アルカリ蓄電池。

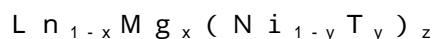
【請求項 6】

前記電極群の巻回方向でみて、前記正極板は内端及び外端のうち少なくとも一方が、傾斜端部として形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【請求項 7】

前記活物質層は、水素吸蔵合金粒子を含み、

前記水素吸蔵合金粒子は、一般式：



(ただし、式中、Ln は、La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr 及び Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、T は、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P 及び B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、x, y, z はそれぞれ $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2 \leq z \leq 4.5$ で示される範囲にある。)

で表される組成を有する

ことを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の円筒型アルカリ蓄電池。

【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し、より詳しくは、サイクル寿

命及びハイレート放電に優れた円筒型アルカリ蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

円筒型アルカリ蓄電池は、例えば特許文献1に開示されており、安全弁を有する蓋体によって閉塞された円筒状の外装缶と、この外装缶内にアルカリ電解液とともに収容された渦巻状電極群とを備えている。この電極群は、セパレータ、負極板及び正極板を巻回してなり、その最外周を形成する負極板が外装缶の内周壁に接している。

この種の円筒型アルカリ蓄電池に対する高容量化の要求は非常に強く、特許文献1の電池では、体積効率を高めて高容量化を達成すべく、負極板の外端部が薄肉に形成されている。また、例えば特許文献2は、高容量化に好適した極板として、その内端部及び外端部を薄肉に形成した極板を開示している。

10

【特許文献1】特開平4-206474号公報

【特許文献2】実開昭51-66727号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特許文献2が開示する極板は、活物質が含浸されるニッケル焼結基板を負極基板として有し、ニッケル焼結基板の内端部は厚み方向両側から圧縮されている。

しかしながら、パンチドメタル等からなる負極基板を用いた場合、このように厚み方向両側から負極板を薄肉にするのは、電池反応の観点から好ましくない。より詳しくは、パンチドメタル等からなる負極基板の両面に活物質層がそれぞれ保持されている極板にあっては、渦巻状電極群の径方向でみて、正極板とオーバラップしない負極板の端領域では、片側の活性物質層のみが正極板と主に電池反応するに過ぎない。それ故、負極板の内端部を薄肉にする場合、この内端部の内側の活物質層は正極板とオーバラップしないので、内側活物質層の厚みのみを薄くするのが好ましい。

20

【0004】

一方、負極板の内端部を薄肉にした場合、薄肉にした領域と元の厚みを有する領域との境界において活物質層の厚みの変化が大きいと、負極板を巻回したとき、前記境界にて応力の集中を招き、負極板が前記境界で折れ曲がったり破断したりするという問題がある。

30

そして、負極板が折れ曲がったり破断したりすると、得られる電極群の横断面形状が歪んで真円形状にならなくなり、電池のサイクル寿命が低下するという問題も発生する。より詳しくは、電極群の横断面形状が歪むと、正極板と負極板との間の距離は巻回方向でみて均一にならず、このため、電池反応が局所的に進行し易くなり、電池反応に寄与する水素吸蔵合金粒子の劣化を早めてしまう。また、局所的な電池反応は、充電の際、過充電による酸素ガス発生を招くので、電池内圧が上昇し易くなる。電池内圧が上昇すると、これを抑制すべく電池の安全弁が作動し、このとき電池反応に必要なとされるアルカリ電解液も電池外部に放出されてしまう。かくして水素吸蔵合金粒子の劣化及びアルカリ電解液の減少によりサイクル寿命が低下する。

【0005】

また、電極群の横断面形状が歪んで真円形状にならなくなると、ハイレート放電特性が低下するという問題も発生する。これは、電極群が歪んでいる場合、電極群の最外周を形成する負極板と、外装缶の内周壁との間における密着性が低下し、内部抵抗が増大するためである。

40

本発明は上述の事情に基づいてなされたもので、その目的とするところは、サイクル寿命やハイレート放電特性の低下が抑制され、高容量化に好適した円筒型アルカリ蓄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記した目的を達成するために、請求項1の本発明によれば、導電性の円筒状外装缶と

50

、前記外装缶内にアルカリ電解液とともに収容された電極群であって、セパレータを介在させて渦巻き状に巻回したそれぞれ帯状の負極板及び正極板を有し、前記負極板が前記外装缶の内周壁に接する最外周を形成する電極群とを備えた円筒型アルカリ蓄電池において、前記負極板は、負極基板と、前記電極群の径方向でみて、前記負極基板の内側及び外側にそれぞれ保持された内側活物質層及び外側活物質層と、前記電極群の径方向でみて前記正極板の外側から前記正極板の内端を超えて延出した領域に設けられ、前記負極板の内端に近づくに連れて前記内側活物質層の厚みのみが徐々に薄くなる第1傾斜部とを含むことを特徴とする円筒型アルカリ蓄電池が提供される。この構成においては、前記第1傾斜部の傾斜角度を θ_1 としたときに、 θ_1 が次式： $0^\circ < \theta_1 < 45^\circ$ で示される範囲にあるのが好ましい（請求項2）。

10

【0007】

上記した構成の円筒型アルカリ蓄電池では、第1傾斜部を形成して負極板の体積を低減したことにより、正極板の体積を増大して高容量化を図ることができる。

そして、この円筒型アルカリ蓄電池の第1傾斜部では、電極群の径方向でみて内側に正極板が配置されておらず、電池反応への寄与が低い内側活物質層のみが徐々に薄くなっている。それ故、電池反応の低下を招くことなく高容量化を達成することができる。

【0008】

また、この円筒型アルカリ蓄電池によれば、第1傾斜部で内側活物質層の厚みが徐々に薄くなっているため、電極群の巻回の際、第1傾斜部への応力集中が防止される。それ故、負極板が第1傾斜部で折れ曲がったり破断したりするのが防止される。

20

そして、この円筒型アルカリ蓄電池では、負極板の折曲や破断が防止されたことにより、電極群の横断面形状が略真円形状になる。この場合、負極板と正極板との距離が巻回方向全域に亘って略均一になるので、電極群の全体に亘って電池反応が均一に進行する。このため、負極活物質の局所的な早期劣化が防止され、電池のサイクル寿命が向上する。また、電池反応が均一に進行することにより、局所的に過充電となって酸素ガスが発生するのも防止される。このため、安全弁作動に伴うアルカリ電解液の減少が防止され、この点からも電池のサイクル寿命が向上する。

【0009】

また、この円筒型アルカリ蓄電池では、電極群の横断面形状が略真円形状なので、電極群の最外周を形成する負極板と外装缶の内周壁との間の密着性が向上する。このため、電池の内部抵抗が低下し、ハイレート放電特性が向上する。

30

前記負極板は、前記電極群の径方向でみて前記正極板の内側から前記正極板の外端を超えて延出した領域に形成され、前記内側活物質層に比べて前記外側活物質層の厚みが薄い薄肉部と、前記薄肉部に連なり、前記外側活物質層の厚みが前記内端側に向けて徐々に増加する第2傾斜部とを有する（請求項3）。この構成においては、前記第2傾斜部の傾斜角度を θ_2 としたときに、 θ_2 が次式： $0^\circ < \theta_2 < 45^\circ$ で示される範囲にあるのが好ましく（請求項4）、また前記負極板は、前記薄肉部の長さが、前記外装缶の前記内周壁の円周長に略等しいのが好ましい（請求項5）。

【0010】

上記した構成では、負極板に薄肉部を形成したことにより、より一層の高容量化を図ることができる。そして、薄肉部では外側活物質層が薄いので、負極基板と外装缶との間における電気抵抗が低減され、ハイレート放電特性をより一層向上することができる。また、この構成においても、電極群の巻回の際、第2傾斜部での折曲や破断が防止されるので、電極群の横断面形状は略真円形状になり、ハイレート放電特性を向上することができる。

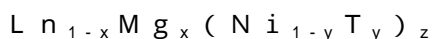
40

【0011】

上記した構成において、前記電極群の巻回方向でみて、前記正極板は内端及び外端のうち少なくとも一方が、傾斜端部として形成されているのが好ましい（請求項6）。この場合、端縁が単に面取りしたものでよく、電極群の横断面形状が、より一層真円形状に近づくので、サイクル寿命及びハイレート放電特性をより一層向上することができる。

50

上記した構成において、前記活物質層は、水素吸蔵合金粒子を含み、前記水素吸蔵合金粒子は、一般式：



(ただし、式中、Lnは、La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Tは、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P及びBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、x, y, zはそれぞれ $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 4.5$ で示される範囲にある。)

で表される組成を有するのが好ましい(請求項7)。

10

【0012】

上記した一般式で示される組成を有する水素吸蔵合金粒子は当初から活性が高く、この水素吸蔵合金粒子を含む負極板を用いた電池では、活性化処理に伴う放電リザーブの発生を低減することができる。このため、この水素吸蔵合金粒子を用いれば、負極板の体積を一層低減して、電池の更なる高容量化を達成することができる。

【発明の効果】

【0013】

以上説明したように、請求項1~7の円筒型アルカリ蓄電池は、高容量化に好適するうえ、優れたサイクル寿命及びハイレート放電特性を有し、簡単な構成ながらもその市場価値は大である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の一実施形態のニッケル水素蓄電池を詳細に説明する。

この電池は、例えばAAサイズの円筒型電池であり、図1に示したように、上端が開いた有底円筒形状をなす外装缶10を備え、外装缶10の底壁は導電性を有した負極端子として機能する。外装缶10の開口内には、リング状の絶縁パッキン12を介して導電性を有する円板形状の蓋板14が配置され、これら蓋板14及び絶縁パッキン12は外装缶10の開口縁をかしめ加工することにより外装缶10の開口縁に固定されている。

【0015】

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を覆うフランジ付き円筒形状の正極端子20が固定され、正極端子20は弁体18を蓋板14に押圧している。従って、通常時、外装缶10は絶縁パッキン12及び弁体18を介して蓋板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、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、安全弁を形成している。

30

【0016】

外装缶10には、電極群22が収容されている。電極群22は、それぞれ帯状の正極板24、負極板(水素吸蔵合金電極)26及びセパレータ28からなり、渦巻状に巻回された正極板24と負極板26との間にセパレータ28が挟まれている。即ち、セパレータ28を介して正極板24及び負極板26が互い重ね合わされている。電極群22の最外周は負極板26の一部により形成され、電極群22の最外周が外装缶10の内周壁と接触することで、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。

40

【0017】

そして、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にそれぞれ接続されている。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。

50

【0018】

更に、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との間で電池反応即ち充放電反応が進行する。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8Nのものを用いることができる。

【0019】

再び電極群22について説明すると、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（内端部）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（外端部）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、負極内端部38側は、電極群22の径方向でみて正極内端部36側よりも内側に巻かれるとともに、負極外端部42側は、正極外端部40側よりも外側に巻かれている。そして、負極内端部38は、電極群22の中心軸側を向いた正極板24の内面側で電極群22の巻回方向に正極内端部36を超えて延出し、一方、負極外端部42は、電極群22の外周側を向いた正極板24の外面側で巻回方向に正極外端部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（巻回方向全域）に亘って径方向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。なお、巻回後に巻芯は電極群22から引き抜かれるので、電極群22の中央部には略円筒形状の空洞が形成される。

【0020】

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を用いることができる。

ここで、本実施形態では、セパレータ28として、第1及び第2セパレータ50, 52が用いられている。より詳しくは、第1セパレータは、正極板24の径方向外面と負極板26の径方向内面との間に介挿される一方、第2セパレータ52は、正極板24の径方向内面と負極板26の径方向外面との間に介挿されている。なお、セパレータとしては1枚からなるものも用いることもでき、この場合、電極群22の中心部で折り曲げられたセパレータの一方の側が正極板24の径方向外面と負極板26の径方向内面との間に介挿され、他方の側が正極板24の径方向内面と負極板26の径方向外面との間に介挿される。

【0021】

正極板24は、3次元網目状の多孔質構造を有する導電性の正極基板と、正極基板の空隙内に保持された正極合剤とからなり、正極合剤は、水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子と、必要に応じて正極板24の特性を改善するための種々の添加剤粒子（例えば導電助剤粒子）と、これら正極活物質粒子及び添加剤粒子を正極基板に結着するための結着剤とからなる。この正極板24は、非焼結式ニッケル電極又は非焼結式ニッケル酸化物電極と称される。

【0022】

正極活物質粒子は、この電池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

のポリマー等それぞれ用いることができる。

【0023】

そして、正極板24は、図3に水平に展開して示したように、その中央に長手方向に亘って一定の厚みを有する正極本体部54を有する。そして、正極内端部36及び外端部40は、正極本体部54の両端に連なっているが、好適な態様として、それぞれ正極本体部54から先端(端面56)に向かって先細り状に形成されている。より詳しくは、正極内端部36及び外端部40は、正極本体部54との境界である稜58から先端までの径方向外面が傾斜面60として形成され、正極板24の厚みは稜58から先端に向かって一定の変化率で漸減している。すなわち、正極内端部36及び外端部40は傾斜端部として形成されている。

10

【0024】

ここで、本実施形態では、正極板24の径方向外面側にのみ傾斜面60を形成したが、この傾斜面60と共に又はこれに代えて、径方向内面に傾斜面を形成してもよい。なお、上記先細り形状も、上述の実施形態とは異なり、端面56の端縁を単に面取りした程度のものでよい。また、正極内端部36及び外端部40のうちいずれか一方にのみ傾斜面を形成してもよい。更に、傾斜面は、正極板24の幅方向全域に亘って形成されていなくてもよく、負極板26と重なり合う領域に形成されていけばよい。

【0025】

なお、傾斜面60は、削り落としやプレスによって形成することができるが、この場合、稜58及び稜58の周辺部分には「ばり」が発生する。このため、図2に示したように、正極板24と、正極板24の径方向外面に隣接する第1セパレータ50との間に保護部材62が介挿され、各稜58は保護部材62でカバーされている。保護部材62は、シート状の絶縁材からなり、例えば、耐アルカリ性及び親水性の両方を有するPP(ポリプロピレン)等のポリオレフィン系のポリマー製の不織布、シート又はテープを用いることができる。

20

【0026】

負極板26は、図4及び図5に水平に展開して示したけれども、導電性の負極基板64を有し、この負極基板64に負極合剤が保持されている。

負極合剤は、この電池がニッケル水素二次電池であることから、図5の円内に拡大して示したように、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66及び結着剤68からなり、必要に応じて導電助剤を更に含む。導電助剤としては、例えばカーボンブラックを用いることができ、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用いることができる。

30

【0027】

ここで、活物質が水素の場合、負極容量は水素吸蔵合金量により規定されるので、本明細書では説明の便宜上、水素吸蔵合金のことを負極活物質ともいう。なお、水素吸蔵合金に代えて、例えばカドミウム化合物を用いてニッケルカドミウム二次電池を作製することも可能だが、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66は、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。従って、 $LaNi_5$ や $MmNi_5$ (Mmはミッシュメタル)等の AB_5 型系の水素吸蔵合金粒子を用いることができるが、この電池では好適な態様として、 $La-Ni-Mg$ 系(希土類-マグネシウム系)の水素吸蔵合金からなる水素吸蔵合金粒子が用いられる。より詳しくは、 $La-Ni-Mg$ 系の水素吸蔵合金は、 AB_5 型構造と AB_2 型構造とからなる超格子構造を有し、その組成が次の一般式(1)で示される。

40



(ただし、式中、Lnは、La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Tは、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P及びBよりなる群から選ばれ

50

る少なくとも1種の元素を表し、 x, y, z はそれぞれ $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.5, 2.5 \leq z \leq 4.5$ で示される範囲にある。))

なお、超格子構造のAサイトにおけるMgの原子数比を表す x が $0 < x < 1$ で示される範囲に設定されるのは、 x がゼロ(Mgを含まない場合)であったり、1以上の値である場合には、La-Ni-Mg系水素吸蔵合金が本来備えている特性、すなわち、常温下における水素吸蔵量が多いという特性が消失するからである。なお、 x の好適な範囲は、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ である。

【0028】

そして、超格子構造のBサイトにおけるNiの原子数比を表す y が $0 \leq y \leq 0.5$ で示される範囲に設定されるのは、 y の値が0.5を超えると、水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下するためである。 10

また、超格子構造におけるBサイトの原子数比を表す z が $2.5 \leq z \leq 4.5$ で示される範囲に設定されるのは、 z が小さくなりすぎると、水素吸蔵合金内における水素の吸蔵安定性が高くなるため、水素放出能が劣化し、また z が大きくなりすぎると、今度は、水素吸蔵合金における水素の吸蔵サイトが減少して、水素吸蔵能の劣化が起こり始めるためである。

【0029】

負極基板64は、一定厚みの金属シートからなり、図5に一部断面を示したように、貫通孔70が全面に亘って分布するように形成されている。従って、負極基板64として、例えば、パンチドメタル、金属粉末焼結体基板及びエキスパンデッドメタル等を用いることができる。とりわけ、パンチドメタルや、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基板64に好適する。 20

【0030】

上記した負極合剤は、負極基板64の貫通孔70内に充填されるとともに、負極基板64がシート状であることから、負極基板64の両面上に層状にして保持されている。以下では、貫通孔70内に充填された負極合剤を充填層72といい、電極群22の径方向でみて、負極基板64の内面を被覆する負極合剤の層を内側活物質層74といい、そして、負極基板64の外表面を被覆する負極合剤の層を外側活物質層76という。

【0031】

負極板26は、その中央に内側活物質層74の厚みと外側活物質層76の厚みが互いに略等しい負極本体部78を有し、負極本体部78の内端部38側には第1傾斜部80及び第1薄肉部82がこの順で連なっている。第1薄肉部82では、内側及び外側活物質層74, 76の各々が一定の厚みを有するが、内側活物質層74は外側活物質層76よりも薄い。そして、第1傾斜部80では、負極本体部78から第1薄肉部82に向けて内側活物質層74の厚みのみが略一定の変化率にて徐々に薄くなっている。水平に展開してみたときの内側活物質層74の傾斜角度を θ_1 とすると、本実施形態では好適な態様として、 θ_1 は $0^\circ < \theta_1 < 45^\circ$ の範囲に入っている。これら第1傾斜部及び薄肉部80, 82は、図6に模式的に示したように、径方向外側から正極内端部36を超えて巻回方向に延出している負極板26の領域(以下、最内周領域という)に位置付けられる。なお、図6中、セパレータ28及び負極基板64を作図の都合上省略した。 30 40

【0032】

また、負極本体部78の外端部42側には第2傾斜部84及び第2薄肉部86がこの順で連なっている。第2薄肉部86では、内側及び外側活物質層74, 76の双方が一定の厚みを有するが、外側活物質層76は内側活物質層74よりも薄い。そして、第2傾斜部84では、負極本体部78から第2薄肉部86に向けて外側活物質層76の厚みのみが略一定の変化率にて徐々に薄くなっている。負極板26を水平に展開してみたときに、第2傾斜部84における外側活物質層76の傾斜角度を θ_2 とすると、本実施形態では好適な態様として、 θ_2 は $0^\circ < \theta_2 < 45^\circ$ の範囲に入っている。これら第2傾斜部及び薄肉部84, 86は、図7に模式的に示したように、径方向外側から正極外端部40を超えて巻回方向に延出している負極板26の領域(以下、最外周領域という)に位置付けられる。 50

なお、図7中、セパレータ28及び負極基板64を作図の都合上省略した。

【0033】

上述した電池は、通常の方法を適用して製造することができるけれども、以下では、負極板26の作製方法について一例を説明する。

まず、負極基板64となる例えばパンチドメタル及び負極合剤のスラリーを用意し、第1薄肉部82の内側活物質層74及び第2薄肉部86の外側活物質層76となる部分で薄くなるように、パンチドメタルの両面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ドメタルを、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、ロールの押圧力を調整してギャップの大きさを可変させて、第1及び第2薄肉部82, 86の厚み並びに第1及び第2傾斜部80, 84の傾斜角度1, 2を調整する。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。

10

【0034】

なお、水素吸蔵合金粒子66は、以下のようにして得ることができる。

まず、上述の一般式(1)で示される組成となるよう金属原料を秤量して混合し、この混合物を例えば高周波溶解炉で溶解してインゴットにする。得られたインゴットに、900~1200の温度の不活性ガス雰囲気下にて5~24時間加熱する熱処理を施し、インゴットの金属組織を AB_5 型構造と AB_2 型構造とからなる超格子構造にする。この後、インゴットを粉碎し、篩分けにより所望粒径に分級して、水素吸蔵合金粒子66を得ることができる。

20

【0035】

上記した構成の円筒型アルカリ蓄電池では、第1傾斜部及び薄肉部80, 82を形成して負極板26の体積を低減したことにより、正極板24の体積を増大して高容量化を図ることができる。

そして、第1薄肉部では、外側活物質層76に比べて内側活物質層74が薄く、第1傾斜部82では内側活物質層74のみが徐々に薄くなっている。これら第1傾斜部及び薄肉部80, 82は、径方向内側に正極板24が配置されておらず、電池反応への寄与が低いので、電池反応の低下を招くことなく高容量化を達成することができる。

【0036】

また、この円筒型アルカリ蓄電池によれば、第1傾斜部80で内側活物質層74の厚みが徐々に薄くなっているため、電極群22の巻回の際、第1傾斜部80への応力集中が防止される。それ故、負極板26が第1傾斜部80で折れ曲がったり破断したりするのを防止される。

30

そして、この円筒型アルカリ蓄電池では、負極板26の折曲や破断が防止されたことにより、電極群22の横断面形状が略真円形状になる。この場合、負極板26と正極板24との間の距離が巻回方向全域に亘り略均一になるので、電極群22の全体に亘って電池反応が均一に進行する。このため、負極活物質の局所的な早期劣化が防止され、電池のサイクル寿命が向上する。また、電池反応が均一に進行することにより、局所的に過充電となつて酸素ガスが発生するのも防止される。このため、安全弁作動に伴うアルカリ電解液の減少が防止され、この点からも電池のサイクル寿命が向上する。

40

【0037】

また、この円筒型アルカリ蓄電池では、電極群22の横断面形状が略真円形状になっているので、電極群22の最外周を形成する負極板26と外装缶10の内周壁との間の密着性が向上する。このため、電池の内部抵抗が低下し、ハイレート放電特性が向上する。

そして、上記した構成では、負極板26に第2傾斜部及び薄肉部84, 86を形成したことによって、より一層の高容量化を図ることができる。そして、第2薄肉部86では外側活物質層76が薄いので、負極基板64と外装缶10との間における電気抵抗が低減され、ハイレート放電特性をより一層向上することができる。また、この構成においても、電極群22の巻回の際、第2傾斜部84での折曲や破断が防止されるので、電極群22の横断面形状はより真円形状になり、ハイレート放電特性を向上することができる。

50

【0038】

更に、この円筒型アルカリ蓄電池では、正極内端部及び外端部36, 40が傾斜端部として形成されていることから、電極群22の横断面形状が、より一層真円形状に近付くので、サイクル寿命及びハイレート放電特性をより一層向上することができる。

そして、この円筒型アルカリ蓄電池にあっては、上述した一般式(1)で示される組成を有する水素吸蔵合金粒子66は当初から活性が高いことから、貯蔵や低レートでの充放電等の活性化処理に伴う放電リザーブの発生を低減することができる。このため、この水素吸蔵合金粒子66を用いれば、負極板26の体積を一層低減して、電池の更なる高容量化を達成することができる。

【0039】

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って、例えば、安全弁には弾性体として圧縮コイルばねを用いてもよい。

そして、上記した一実施形態では、負極板26の最内周領域に第1薄肉部82を形成したが、第1傾斜部80の傾斜角度 θ_1 が小さい場合には、第1薄肉部82を形成しなくてもよい。また、第1傾斜部は、負極板26の最内周領域に位置付けられていたが、正極内端部36を超えていない領域に位置付けられていてもよい。更に、図5に2点鎖線で示したように、正極板24の径方向内側から正極内端部36を超えて巻回方向に延出する負極板26の外側活物質層76の部位を薄肉にし、第3傾斜部88を形成してもよい。第3傾斜部88を形成することにより、更に高容量化を図ることができる。なお、第1傾斜部80の傾斜角度 θ_1 は、 $1^\circ < \theta_1 < 20^\circ$ の範囲にあるのがより好ましく、また第1薄肉部82の内側活物質層74の厚みは、外側活物質層76の厚みの半分以下であるのが好ましい。

【0040】

そして、上記した一実施形態では、負極板26の第2傾斜部84は、負極板26の最外周領域に位置付けられていたが、正極外端部40を超えていない領域に位置付けられていてもよい。そして、第2薄肉部の長さをXdとしたときに(図4, 5, 7参照)、Xdは外装缶10の内周壁の円周長に略等しいのが好ましい。更に、図5に2点鎖線で示したように、正極板24の径方向外側から正極外端部40を超えて巻回方向に延出する負極板26の内側活物質層74の部位を薄肉にし、第4傾斜部90を形成してもよい。第4傾斜部90を形成することにより、更に高容量化を図ることができる。なお、第2傾斜部84の傾斜角度 θ_2 は、 $1^\circ < \theta_2 < 20^\circ$ の範囲にあるのがより好ましく、また第2薄肉部86の外側活物質層76の厚みは、内側活物質層74の厚みの半分以下であるのが好ましい。

【実施例】

【0041】

実施例1

1. 正極板の作製

水酸化ニッケル粒子、酸化コバルト粒子及び結着剤を含むペーストを調製した。ニッケルめっき式繊維基板に対してこのペーストを充填した後、乾燥を経てから圧延・裁断処理を施し、正極板を作製した。

2. 負極板の作製

組成が $Mm_{1.0}Ni_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ (ただし、Mmはミッシュメタルを表す)で示される AB_5 型系の水素吸蔵合金のインゴットを機械的に粉碎して篩い分け、水素吸蔵合金粒子を得た。この水素吸蔵合金粒子と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸ソーダ及びカルボキシメチルセルロースと、導電剤としてのカーボンブラックと、水とを混合してスラリーを調製した。負極基板64としてのパンチドメタルに対してこのスラリーを塗着した後、乾燥を経てから圧延・裁断処理を施し、負極板26を作製した。なお、スラリーを塗着する際、第1薄肉部82の内側活物質層74及び第2薄肉部86の外側活物質層76となる部分には薄くなるように塗着した。そしてその上で、第1傾斜部80の傾斜角度 θ_1 が表1に示した値となるように、圧延時のロール圧を

10

20

30

40

50

制御した。

3. 電池の組立て

得られた負極板（水素吸蔵合金電極）と正極板（非焼結式ニッケル酸化物電極）とを、厚みが0.20mmのポリアミド製のセパレータ28を介して巻回し、電極群22を作製した。AAサイズの外装缶10にこの電極群22を装填した後、7規定のKOH及び1規定のLiOHからなるアルカリ電解液を外装缶内に注液し、そして、安全弁付きの蓋体を取り付けて、円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

【0042】

実施例2

表1に示したように、第1傾斜部80の傾斜角度1が異なる点及びAB₅型の水素吸蔵合金に代えて組成がLa_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}で示されるLa-Ni-Mg系の水素吸蔵合金粒子66を用いた点以外は実施例1の場合と同様にして、実施例2の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

【0043】

実施例3

表1に示したように、正極板24の内端部及び外端部36, 40を傾斜端部として形成した点以外は実施例2の場合と同様にして、実施例3の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

実施例4

表1に示したように、負極板26に第2傾斜部及び薄肉部84, 86を形成した点以外は実施例2の場合と同様にして、実施例4の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

【0044】

実施例5

表1に示したように、水素吸蔵合金粒子の組成及び正極板24の内端部及び外端部36, 40を傾斜端部として形成した点以外は実施例4の場合と同様にして、実施例5の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

実施例6

表1に示したように、水素吸蔵合金粒子の組成が異なる点以外は実施例5の場合と同様にして、実施例6の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

【0045】

実施例7、8及び比較例3

表1に示したように、第1傾斜部80の傾斜角度1が異なる点以外は実施例5の場合と同様にして、実施例7、8及び比較例3の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

比較例1及び2

表1に示したように、負極板に第1傾斜部及び薄肉部を形成しなかった点以外は実施例1又は実施例7の場合と同様にして、比較例1及び2の円筒型ニッケル水素二次電池を作製した。

4. 電池評価試験

(1) サイクル寿命の評価

実施例及び比較例の各電池について、1ItAの電流値で1.5時間充電した後、放電容量を測定しながら1ItAの電流値で終止電圧1.0Vまで放電させる充放電サイクルを、放電容量が初期の放電容量の80%以下になるまで繰り返し、そのサイクル数を数えた。この結果を、比較例1の結果を100として規格化して表1に示した。なお、各電池の結果は100個の平均値である。

(2) ハイレート放電特性の評価

実施例及び比較例の各電池について、1ItAの電流値で1.5時間充電した後、3ItAの電流値で終止電圧1.0Vまで放電させたときの放電容量を測定した。この結果を、比較例1の結果を100として規格化して表1に示した。なお、各電池の結果は100個の平均値である。

(3) 水素吸蔵合金電極の破断強度の評価

10

20

30

40

50

実施例及び比較例の負極板をその両端で拘束した上で、軸線方向に一定速度（5 mm / 秒）で引っ張り、負極板が破断した時に両端にかかる荷重を測定した。この結果を、比較例 1 の結果を 100 として規格化して表 1 に示した。なお、各電池の結果は 100 個の平均値である。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	負極板				正極板	評価		
	第1薄肉部	第1傾斜部の傾斜角度(°)	第2薄肉部	水素吸蔵合金種		傾斜端部	サイクル寿命	ハイレート放電
比較例 1	なし	-	なし	AB ₅ 型	なし	100	100	100
比較例 2	なし	-	あり	La-Ni-Mg系	あり	98	134	100
実施例 1	あり	15	なし	AB ₅ 型	なし	138	125	95
実施例 2	あり	17	なし	La-Ni-Mg系	なし	129	130	94
実施例 3	あり	17	なし	La-Ni-Mg系	あり	130	133	94
実施例 4	あり	17	あり	La-Ni-Mg系	なし	137	137	94
実施例 5	あり	17	あり	AB ₅ 型	あり	147	130	94
実施例 6	あり	17	あり	La-Ni-Mg系	あり	143	140	94
実施例 7	あり	7	あり	La-Ni-Mg系	あり	143	141	98
実施例 8	あり	20	あり	La-Ni-Mg系	あり	145	136	93
比較例 3	あり	70	あり	La-Ni-Mg系	あり	115	128	72

表 1 から は、以下のことが明らかである。

10

20

30

40

50

1) 負極板に第1薄肉部及び第1傾斜部を形成した実施例1は、第1薄肉部及び第1傾斜部を形成しなかった比較例1と比較して、負極板の破断強度が若干低下しているものの、電池のサイクル寿命及びハイレート放電特性が優れている。

2) 第1傾斜部の傾斜角度が20°の実施例9は、傾斜角度が70°の比較例1と比較して、負極板の破断強度はもとより、電池のサイクル寿命及びハイレート放電特性も優れている。

3) 正極板の両端部に傾斜端部を形成した実施例2は、実施例1と比較して電池のサイクル寿命及びハイレート放電特性が向上している。

4) 負極板に第2薄肉部を形成した実施例3は、実施例1と比較して電池のサイクル寿命及びハイレート放電特性が向上している。

10

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の一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の電池の横断面を示した概略図である。

【図3】図1の電池に適用された正極板を展開して示した斜視図である。

【図4】図1の電池に適用された負極板を展開して示した斜視図である。

【図5】図1の電池に適用された負極板の部分切欠き側面図であり、円内は負極合剤の一部を拡大して示した断面図である。

【図6】電極群の巻回方向で見たときに、正極内端部と負極内端部との位置関係を説明するための模式図である。

20

【図7】電極群の巻回方向で見たときに、正極外端部と負極外端部との位置関係を説明するための模式図である。

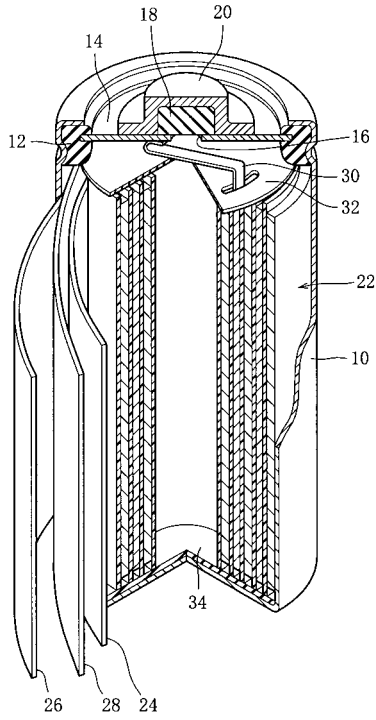
【符号の説明】

【0048】

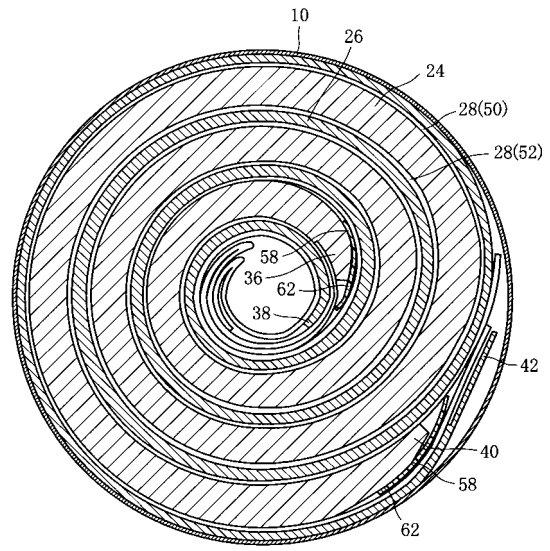
- 10 外装缶
- 22 電極群
- 24 正極板
- 26 負極板
- 28 セパレータ
- 38 負極内端部
- 64 負極基板
- 74 内側活物質層
- 76 外側活物質層
- 80 第1傾斜部

30

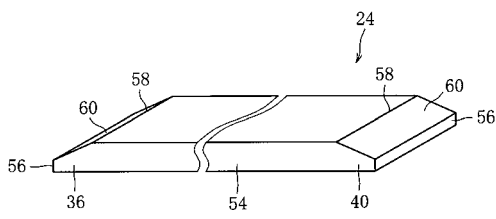
【 図 1 】



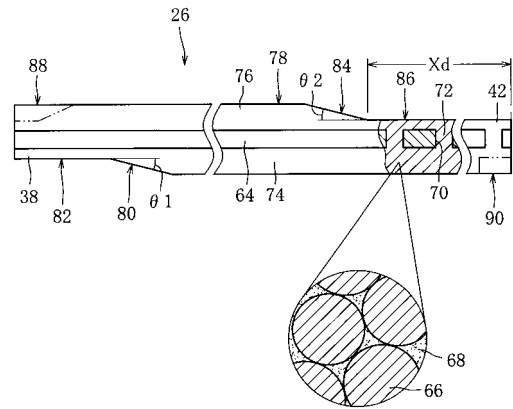
【 図 2 】



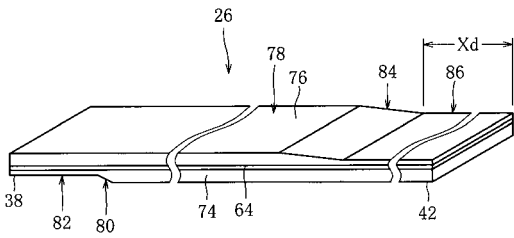
【 図 3 】



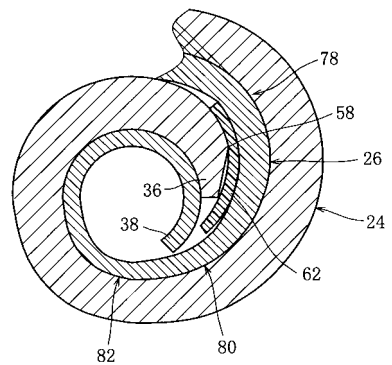
【 図 5 】



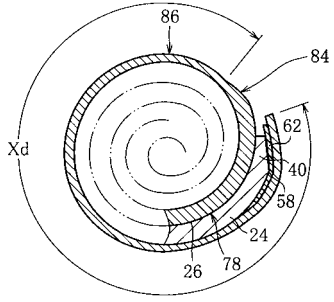
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA04 AA07 BA14 CA03 CB16 FA05 GA09 HA00 HA12