

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967219号
(P4967219)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 2/04 (2006.01)	HO 1 M 2/04 E
HO 1 M 2/12 (2006.01)	HO 1 M 2/12 105
HO 1 M 2/30 (2006.01)	HO 1 M 2/30 B

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-24704 (P2004-24704)
(22) 出願日	平成16年1月30日 (2004.1.30)
(65) 公開番号	特開2005-216775 (P2005-216775A)
(43) 公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)
審査請求日	平成19年1月25日 (2007.1.25)

(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	黒葛原 実 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
(72) 発明者	児玉 充浩 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
(72) 発明者	田中 俊樹 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内

審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】密閉形蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池内圧の上昇時に通電を遮断する蓋体で電槽缶を封止した電池であって、蓋体は封口板とキャップを有し、排気孔を設けたキャップは封口板と接合して一方の極性の電気的端子を構成し、該キャップと該封口板とで囲まれた空間の内部には、上下の少なくとも一方が電気的に絶縁された発条と上面周囲に絶縁性封止部材を備えることにより該キャップに非接触な弁板とを有し、該弁板は上記極性の電極と電気的に接続され、かつ、上記発条により上記封口板に設けた弁口を圧迫閉止することを特徴とする密閉形蓄電池。

【請求項 2】

請求項 1 記載の絶縁性封止部材は、キャップ内周に密接して褶動することを特徴とする請求項 1 の密閉形蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に充電制御機能を内蔵する密閉形のアルカリ蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

密閉型アルカリ蓄電池にはニッケルカドミウム蓄電池とニッケル水素蓄電池が一般的で大量に使用されている。特にニッケル水素電池はニッケルカドミウム蓄電池に比べて高いエネルギー密度を有し、しかも有害なカドミウムを含まず環境汚染のおそれがあることか

ら、携帯電話、小型電動工具、および小型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器類の電源として広く利用されており、需要が飛躍的に増大している。また、これら電子機器は、より小型化、軽量化の進歩により電源の設置スペースが圧縮される一方、多機能化によって消費電力が増大している。このため、これらに用いられる蓄電池には小型高容量化と共に、良好な急速充電性能も要求されている。

特に近年、民生用の小型蓄電池に対して 15 ~ 30 分間という従来になかった短時間で充電を完了させるという要求が高まっている。密閉形蓄電池を該要求のように急速に充電を行うと充電中に発熱して電池の温度が上昇したり、電解液が分解して電池外に排出されたりして電池性能が劣化する虞があり、従来の電池をこのような急速に充電することは困難であった。

10

【0003】

前記のような急速充電を可能とするため、密閉形蓄電池において、蓄電池内部での機械的な制御による充電制御方法が提案されている。該方法は、キャップと電槽缶とを電気的に絶縁しつつ気密、液密に密封するグロメットの内圧による移動を利用して充電電流の断続を行う方法である。（例えば特許文献 1 参照。）。具体的には、図 7 に示すようにガスケット 26 を中央方向に延長させて、肉薄部 26 を形成し、該ガスケット 26 の中央部に設けた透孔にリード板 27 を介して極板群 30 と接続させた接続端子 29 を挿通する。該接続端子は、常時は、ゴム製弾性体 23 によって図の下方に向けて押圧されており、該接続端子 29 に接合された板状端子 28 が外部端子を兼ねるキャップ 21 に当接させた金属製封口板 22 に当接し、極板群 30 とキャップ 21 を結ぶ回路が形成される。充電中に電池内部の圧力が上昇すると前記肉薄部 26 が図の上方向に撓み、ガスケットの透孔に挿通させた接続端子 29 が上方向に移動して板状端子 28 と封口板 22 が解離して回路が切断される。

20

【0004】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2002/0119364 A1 号明細書

【0005】

よく知られているように、密閉形アルカリ蓄電池では充電末の発生ガスの処理と過充電、過放電の対策のため、いわゆる充電リザーブと放電リザーブ容量を負極に持たせてある。充電リザーブは蓄電池正極の充電終期、もしくは、過充電時にも負極から水素が発生しないように、負極に持たせてある未充電の余分な容量である。放電リザーブは、負極の容量減退に備えて、または、蓄電池が過放電されたときの対応などで設けられる。

30

【0006】

ニッケル水素蓄電池の場合、正極活物質となる水酸化ニッケルは、通常、導電性を高め利用率を改善するために、その表面を水酸化コバルトなどのコバルト化合物で被覆してある。このコバルト化合物は初期充電時に酸化されてオキシ水酸化コバルトに酸化（充電）されるが、通常この反応は不可逆であり、この反応に要した充電電気量は負極には潜在的な放電電気量として放電リザーブの一部となる。また充放電のサイクルが経過すると、負極の水素吸蔵合金の腐食が進行し、その反応により生成する水素が水素吸蔵合金に吸蔵される。これは負極活物質の減失となり、充電リザーブの減少、放電リザーブの増加をもたらす。

40

【0007】

蓄電池の質量、または体積当たりの出力を向上さすためには、活物質のうち、出力に貢献できる部分を可能な限り増加する必要がある。上記のニッケル水素蓄電池の場合、これを達成するには、充電リザーブ、放電リザーブを共に可能な限り圧縮して放電に寄与できる活物質の割合を確保する必要がある。しかし、そのような構成にすると、充分なサイクル寿命特性を得ることが困難であった。また、用途や使用条件によっては、急速充電を行うことにより機器を有效地に使用することもできるが、蓄電池の単位体積当たりの容量が増加すれば必要な充電電流も大となり、電池内での発熱もこれに伴って増大する。ニッケル水素電池では水素吸蔵合金の水素吸蔵に起因する発熱も加わり、電池温度が上昇して充電効率が低下し、ガス発生により電池内圧が急上昇し、安全性に問題が起こるおそれがある

50

。特許文献 1 の構成では、蓄電池の上部を覆い、キャップと電槽缶とを電気的に絶縁しつつ気密、液密に密封するグロメットの電池内容積に占める割合が大きいので電極群の高さを減する必要があり、体積当たりの容量の向上に不適で、また、使用部品点数が多いためコストが高く、構造も複雑で、組み立て時の生産効率が悪いなどの問題もある。また、蓄電池自体の安全性、環境に対する配慮から、高温に曝されたときや、強い機械的衝撃を受けたときの安全性にたいする要求も厳しくなっている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

解決しようとする問題点は、密閉形アルカリ蓄電池、特に密閉形ニッケル水素蓄電池において、急速充電による急激な内圧上昇があった場合、電池の安全性が保たれ、速やかに密閉性を回復する構造が、電池の容量を損ない、構造も複雑で安価に得ることが困難であったこと、構造が耐熱性、対衝撃性に必ずしも万全でなかったこと、などの諸点である。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、電池内圧の上昇時に通電を遮断する蓋体で電槽缶を封止した電池であって、蓋体は封口板とキャップを有し、排気孔を設けたキャップは封口板と接合して一方の極性の電気的端子を構成し、該キャップと該封口板とで囲まれた空間の内部には、上下の少なくとも一方が電気的に絶縁された発条と上面周囲に絶縁性封止部材を備えることにより該キャップに非接触な弁板とを有し、該弁板は上記極性の電極と電気的に接続され、かつ、上記発条により上記封口板に設けた弁口を圧迫閉止することを特徴とする、密閉形蓄電池である。

20

【0010】

請求項 2 は、絶縁性封止部材がキャップ内周に密接して褶動することを特徴とする請求項 1 の密閉形蓄電池である。

【0011】

本発明に係る密閉形蓄電池は、柔軟性のある絶縁板が常時は排気孔を覆って封止するこれが好ましい。

【0012】

本発明に係る密閉形蓄電池は、柔軟性のある絶縁板の周縁はキャップ内周に密接して下方に延びるスカートを形成することが好ましい。

30

【0013】

本発明に係る密閉形蓄電池は、電池がニッケル水素蓄電池であることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

請求項 1 によれば、大電流で急速充電が可能な、電池が過度に高温にさらされても体積当たりのエネルギー密度の高い、安価で安全な密閉形蓄電池を得ることができる。

【0015】

本発明に係る密閉形蓄電池によれば、上記の効果に加え、特に密閉性に優れ、漏液の恐れの少ない、信頼性の高い密閉形蓄電池を得ることができる。

40

【0016】

本発明に係る密閉形蓄電池によれば、上記のいずれかの効果に加え、大電流による急速充電が可能で、サイクル寿命の長い、信頼性の高い密閉形ニッケル水素蓄電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の実施の形態の一例を図に基づいて説明する。各図は本発明の要部の縦断面により、その構成と作動を示したもので、図 1 は本発明の一実施の休止、および、通常の充放電状態を示す。図 2 は他の実施の休止、および、通常の充放電状態を、図 3 は同、充電時に電池内圧が所定の値を越え、充電が遮断された状態を、また、図 4 は同、急激な内圧の

50

上昇により、電池内で発生したガスが電池外に排出される状態を示す。図5は本発明のさらに他の実施例の、図6はさらに別の実施例の、いずれも要部を示す

【0018】

(第1の実施形態)

図1は、本発明の第1の実施形態を示す図である。図1(イ)において、1は、金属製の電槽缶で、正、負極をセパレータを介して渦巻き状に捲回した電極群2を収容する。3は封口板4とキャップ5とからなり、気密、かつ導電的に接合された金属製の蓋体で、該電槽缶1の上部解放端側(図示の部分)を覆い、合成樹脂等の絶縁体で形成されたガスケット6を介して電槽缶1の上縁部に気密、液密にカシメ固定される。該封口板4の一部、好ましくはその中央部に弁口7が設けられる。キャップ5の側面には小径の排気孔15が穿たれ、該キャップ5と封口板4とで形成された空間には圧縮状態の発条、好ましくはコイルバネや皿バネ等の金属製発条8により、ニッケル製等の金属製の弁板9が弁口7を塞ぐように封口板4に圧接され、両者を電気的に接続するとともに、電池を密封している。弁板9の上面周囲にはキャップ5の内周に密に接する環状絶縁体11が固着される。該絶縁体11は、弁板9が上下に移動したときにキャップ5と弁板9が接触するのを防ぎ、両者の間の電気的絶縁性を保つ。また、環状絶縁体11の周縁部11aをキャップ5の内壁に当接させることによって電池の気密性を高めることができるので好ましい形態である。環状絶縁体11にはポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステルなどの合成樹脂の成形体や天然ゴムあるいは合成ゴム等のゴムの成形体を適用できる。弁板9は電極群2を構成する正極とリード板10で電気的に接続されており、上記キャップ5が一方の極(正極)の端子となっている。他方の端子(負極)は電槽缶1である。12は絶縁シートで、発条8の上部とキャップ5の上部内面とに間挿される。

10

【0019】

なお、金属製の弁板9と封口板4との間の気密性を確保するには、両者の接触表面を充分に平滑にする必要がある。図1(ロ)に示すように、金属製の弁板9の側面および封口板4に設けた弁口7(図1(ロ)においては弁口7が弁板9で埋められている。)の壁面にテープをとて弁板9および弁口7形状を裁頭円錐状とし、弁板9と封口板4を、テープをとった壁面同士で当接させれば、両者が密接に嵌合し、気密性の確保において好ましい結果が得られる。

20

【0020】

(第2の実施形態)

図2～図4は本発明の第2の実施形態を示す図である。図2において、弁板9は絶縁板14を介して発条8により弁口7を塞ぐように封口板4に圧接され、該絶縁板14の周縁部14aはキャップ5の内周に密に接している。発条8、弁板9には前記第1の実施形態と同じ材質のものを適用でき、絶縁板14には、前記第1の実施形態の環状絶縁体と同じ材質のものを適用できる。なお、図2～図4に示したようにキャップ5の内面と発条8の間に絶縁シート12を配置してもよいが、発条8と弁板9が絶縁板14により電気的に絶縁されているので、本実施形態においては、絶縁シート12を省くこともできる。

30

【0021】

図3は、図2の電池の充電時に所定の内圧を越えて、通電が遮断された状態を示す。電池の内圧が上昇すると、弁板9は発条8の圧迫に抗して図2に示す位置になり、封口板から離れるので通電の回路が開き、充電が中断する。この時には絶縁板14の周縁部14aとキャップ5の内面との密着により気密が保たれる。ガス吸収が進んで内圧が低下すると発条8により弁板9が押し下げられて回路が閉じ、図2の状態となり充電が再開される。

40

【0022】

図4は充電終期に何らかの原因で大電流が印加された場合などで、急激な内圧上昇が発生した場合を示し、弁板9が一時的に更に上方に押し上げられると、絶縁板14の周縁部14aの下辺はキャップ5の排気孔15の位置を越え、電池系外に電池内のガスが排出される。内圧が下がれば排気口51は直ちに塞がれ、ガスの逸出は最小限に抑えられる。

50

【0023】

(第3の実施形態)

図5においては、絶縁板14の周縁部14aが弁板9を覆うように下方に湾曲しており、その弾性により該周縁部外面はキャップ5の内面に密着している。弁板9は発条8の圧迫により弁口7を気密、液密に閉塞しているが、電池内圧が上昇して弁板9が押し上げられ、電気回路が開いたときには、弁板空間13は電池内部と等圧となり、上記周縁部14aを半径方向に外方に圧しキャップ5との密着を高め、気密、液密を保持する。内圧上昇による回路断の後などで、微細な異物が介在して電気的接続は取れているが気密が僅かに損なわれた場合にも、電池内部から漏洩したガスは弁板側面に残る弁板空間13に蓄積して同様に気密性の確保に寄与する。また、この周縁部14aは、弁板9の位置固定にも役立つ。10

【0024】

(第4の実施形態)

図6の実施例では、絶縁板14の周縁部14aは、キャップ5の内面に密接して褶動しうるフランジ様の形状をもつ。この周縁部14aは全体として電池の気密保持に重要な役割を果たし、下方、すなわち電池内部側に伸びる部分は、図5の周縁部と同様に、電池の内圧を受けてキャップ5の内面に密着し、気密性の確保に寄与する。周縁部14aの他の作用は、弁板9の姿勢制御であり、弁板9が封口板4と平行に上下動するよう働くので、内圧上昇時に弁板9が傾斜し、ガス逸出に至るにもかかわらず電流が遮断できない危険も避けられる。また、常時は排気孔15の周囲を大きく覆い、気密の更なる保持にも役立つ。弁板9が絶縁板14に固定されてあれば、電池内圧が規定以下の場合の密封性に優れ、かつ、ガスが逸出したときに弁板9が移動する虞がない。20

【0025】

図6の蓋3においては、キャップ5の周縁と電槽缶1とがカシメ止めされて電池が密封されている。この場合、キャップ5と封口板4との溶接が気密性を保持していないときには、気密はフランジ様周縁部14aとキャップ5の内面の密着による。なお、弁口7の開口面積は、格別の設計を行わない限り、キャップ5の内面が形成する底面積より大きくなないので、内圧の上昇により発条8の力に抗して弁口7が開いた瞬間に、発条8はより大なる力で圧縮されることになる。排気孔の位置はこの点を考慮して設定すべきである。なお、16は、弁板の上昇時にキャップ内に残留するガス(空気)を外部に排出するための通気孔を示すが、該通気口16を設けない場合には、キャップ内のガスの圧縮率が高まる程キャップ内のガスの圧力が上昇することを利用して、キャップ内のガスに発条と同様の作用を持たせることができる。30

【0026】

本発明における発条8を金属製とすれば耐熱性、耐久性においてゴム状の弾性体に大きく勝り、充分な復原力を期待できる。絶縁板もゴム弾性は必要ないので、強靭で耐熱性に優れた、例えば含フッ素系合成樹脂が使用できる。したがって電池が、一時、高温にさらされた場合にも変形や劣化を受けず、また、強い衝撃を受けても弁板の移動などの損傷をこうむるおそれがない。従って、信頼性の高い密閉型蓄電池がえられる。ただし、耐熱性と剛性に優れた無機または有機の単独または複合材料製の発条を使用すること排除しない。40

【0027】

(実施例)

硝酸ニッケル94重量部に硝酸コバルト1重量部と硝酸亜鉛5重量部とを加えて溶解させた水溶液に、硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11~12の範囲に保ちながら攪拌し、CoとZnが固溶した水酸化ニッケル粒子を析出させた。これを水洗し、乾燥して水酸化ニッケル粉末とした。次いで、この水酸化ニッケル粉末を硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウムの水溶液中に投入し、これに硫酸コバルトおよび水酸化ナトリウム水溶液を、攪拌しながら、かつpH11~12に制御しながら滴下した。所定のpHにて1時間保持した後、これを水洗、乾燥して、水酸化コバルトで被覆された水50

酸化ニッケル粉末を得た。得られた水酸化ニッケル粉末中の水酸化コバルトの含有量は6%であった。さらに、14モル/dm³に調整した温度50の水酸化ナトリウム水溶液中に、この水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル粉末を投入して攪拌した後、水酸化ニッケルの酸化値が2.10となるようにK₂S₂O₈の量を算出して投入した。2時間後、この混合物を濾過、水洗、乾燥して得た粉末98重量部に酸化イッテルビウム2重量部を混合し、増粘剤を溶解した水溶液を加えてペースト状にしたものをニッケル多孔体基板に充填し、所定の厚さにプレスして正極板とした。

【0028】

MmNi_{3.8}Al_{0.3}Co_{0.7}Mn_{0.2} (Mmはミッショメタルで、La 30%、Ce 50%、Pr 5%、Nd 15%からなる混合物)の組成となるように各金属を秤量し、高周波誘導溶解炉を使用し、不活性雰囲気で合金インゴットを作成し、これを1000で熱処理した。これを75μm以下の大きさに粉碎して水素吸蔵合金粉末とした。この99.5重量部に酸化イッテルビウム0.5重量部を混合し、増粘剤を溶解した水溶液を加えポリテトラフルオロエチレンを結着剤としてペースト状にしたものをパンチングメタルの両面に塗布して乾燥した後、所定の厚さにプレスして負極板とした。

【0029】

ポリプロピレンとエチレン-ビニルアルコール共重合体との重量比が50:50で、それぞれが纖維断面において交互に隣接するように複合紡糸された、纖度3デニールの分割性複合纖維60重量部と、ポリプロピレンを芯成分、ポリエチレンを鞘成分とする纖度2デニールの芯鞘複合纖維40重量部とを用いて、目付45g/m²となるように湿式抄紙した。これに高圧水流を噴射して、纖維を交絡させると同時に分割性複合纖維を分割し、分割後の纖度が0.2デニールの不織布を得た。これを0.12mmに厚さ調整してセパレータとした。

【0030】

前記の正極板と、正極容量に対して1.2倍の容量を有する前記の負極板とを準備し、前記のセパレータを介在させて渦巻き状に捲回して電極群を作製した。この電極群を円筒状の金属製電槽缶に収納し、7モル/dm³のKOHと1モル/dm³のLiOHを溶解させた水溶液からなる電解液を、正極容量1Ah当たり1.16cm³注液した後、図1に示す蓋体を使用して封口して、AAサイズ、2000mAhの本発明品のニッケル水素蓄電池を作製した。また、特許文献1に基づく封口方法を用いたこと以外は全て前記実施例と同じ構成とした比較例のニッケル水素蓄電池を作製した。

【0031】

本発明品および比較例の化成済みの電池各10個を200に加熱されたホットプレート上に30分間放置した。また、別の各10個を、キャップを下に向けて100cmの高さからコンクリートの床の上に3回落下させ、その後、電池を10Aの電流で60分間の過充電試験に供した。これらの結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	本発明品	比較例
ホットプレート試験後の電池不具合数	0個/10個	5個/10個
落下試験後過充電による電池不具合数	0個/10個	6個/10個

【0033】

10

20

30

40

50

表1に示すごとく、本発明の密閉式蓄電池は、高温環境下や、電池落下の衝撃や変形によっても通電遮断やガス排出の機能に支障がないことがわかる。

【0034】

本発明はニッケルカドミウム蓄電池にも勿論適用することができる。しかし、ニッケルカドミウム蓄電池と比較して急速充電を実施しし難いとされているニッケル水素蓄電池に適用すれば効果が大きい。

【0035】

本発明の密閉型蓄電池の充電方式は、初期に大電流を付加できる方式、例えば定電圧方式等が使用できる。内圧により通電回路が遮断した後は内圧の低下により通電が再開されるが、遮断の信号を利用して電流の低減、または一定回数の作動後、回路を開放する等の方式を簡単に採用することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【0036】

密閉型蓄電池、特にアルカリ蓄電池を本発明の各請求項に記載のとおりとすることにより、体積当たりのエネルギー密度の更なる向上がはかられ、更に大電流による急速充電で充電時間の短縮が可能となり、また、耐熱性、対衝撃性が改善されるので、重負荷用の、信頼性の高いモバイル電子機器類の発展を支えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る密閉形蓄電池の要部の縦断面図

20

【図2】本発明の第2の実施形態に係る密閉形蓄電池の要部の縦断面図

【図3】同、図2の実施の、内圧上昇時の密閉形蓄電池の要部の縦断面図

【図4】同、図2の実施の、内圧が更に上昇した時の密閉形蓄電池の要部の縦断面図

【図5】本発明の第3の実施形態に係る密閉形蓄電池の要部の縦断面図

【図6】本発明の第4の実施形態に係る密閉形蓄電池の要部の縦断面図

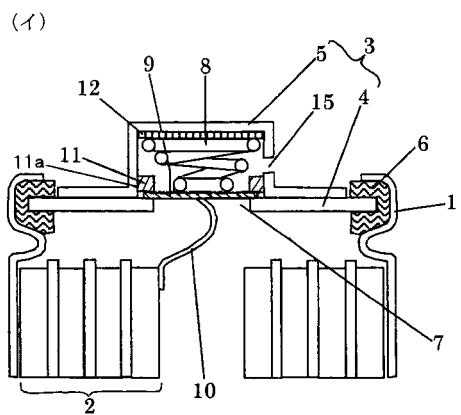
【図7】従来の密閉形蓄電池の要部の縦断面図

【符号の説明】

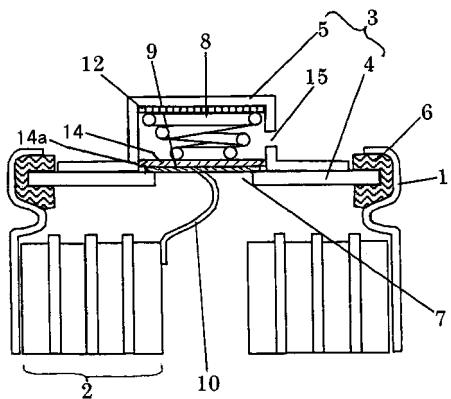
【0038】

3、3	蓋体	
4、4	封口板	
5、5	キャップ	
6	ガスケット	
7	弁口	
8	発条	
9	弁板	
10	リード板	
11	環状絶縁体	
14、14、14	絶縁板	
11a、14a、14a、14a	周縁部	
12	絶縁シート	40
13	弁板空間	
15	排気孔	

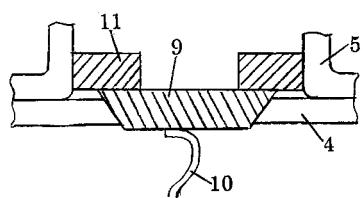
【 図 1 】



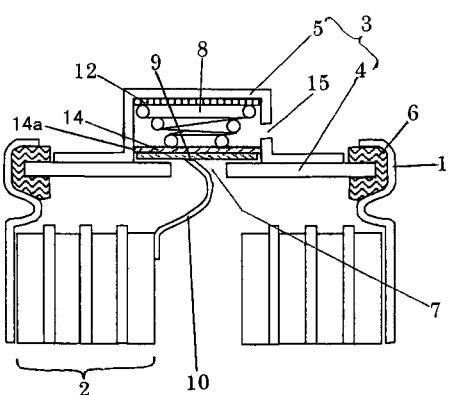
【 四 2 】



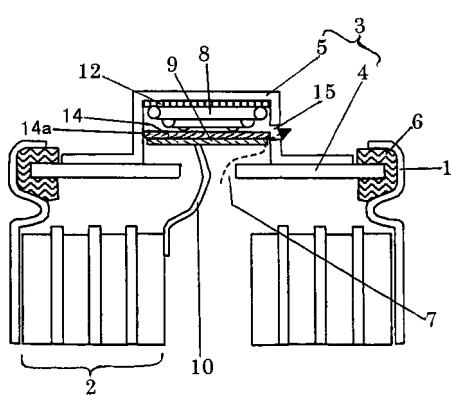
(口)



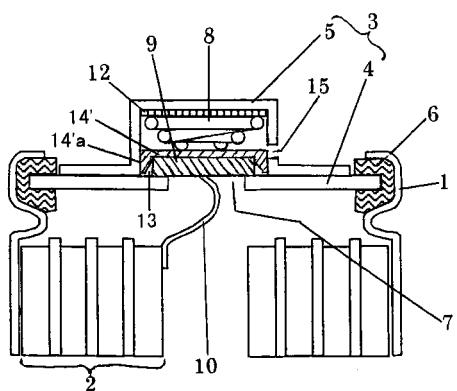
【 図 3 】



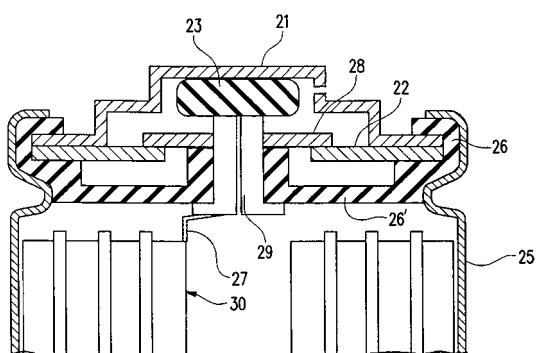
【 图 4 】



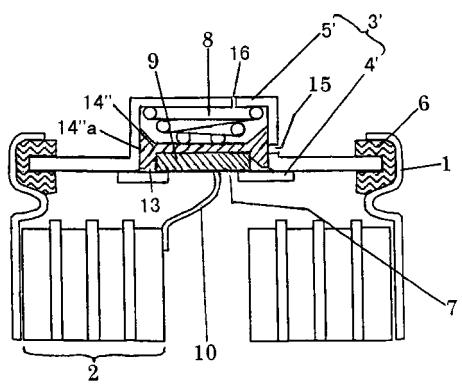
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-050609(JP, A)
特開平08-293294(JP, A)
特開2001-283809(JP, A)
実開昭62-005564(JP, U)
実開昭50-007129(JP, U)
特開平04-132158(JP, A)
特開2002-124236(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/00 - 2/08, 2/12, 2/20 - 2/34, 10/00, 10/02
- 10/34