

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4701636号  
(P4701636)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 2/12 (2006.01)

H O 1 M 2/12 1 O 2

H O 1 M 10/30 (2006.01)

H O 1 M 10/30 Z

H O 1 M 10/34 (2006.01)

H O 1 M 10/34

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-166314 (P2004-166314)  
 (22) 出願日 平成16年6月3日(2004.6.3)  
 (65) 公開番号 特開2005-347130 (P2005-347130A)  
 (43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)  
 審査請求日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(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  
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号  
 株式会社 ユアサ コーポレーション 内  
 (72) 発明者 初代 香織  
 大阪府高槻市古曽部町二丁目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  
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号  
 株式会社 ユアサ コーポレーション 内

審査官 守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉形蓄電池用排気弁とそれを用いた密閉形蓄電池、密閉形ニッケル水素蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中央部分に透孔を設けた封口板と該封口板の外面に固着されたキャップとで囲まれた弁室内に、圧縮されたゴム製弾性体と融点が100～200の熱可塑性樹脂成形体を積層させた弁体を配置し、前記ゴム製弾性体で前記透孔を気密に封止してなる密閉形蓄電池用排気弁を備えた密閉形蓄電池であって、前記排気弁の圧縮されたゴム製弾性体の弁体に対する厚さの比を0.3～0.7とし、前記弁室内に空き空間を設け、該空き空間の弁室に対する容積の比を0.2～0.4としたことを特徴とする密閉形蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、密閉形蓄電池用排気弁およびそれを用いた密閉形蓄電池に関するもので、充電済みの蓄電池を外部短絡させるあるいは密閉形蓄電池を急速充電して蓄電池が異常な高温になったり、誤って蓄電池を落下させてキャップが変形してしまうような蓄電池が回復不能となる状況下においても機能する密閉形蓄電池用排気弁および該排気弁を適用した密閉形蓄電池、とりわけ水素吸蔵合金電極を負極に用いた密閉形ニッケル水素蓄電池に関するものであって、前記状況下においても破裂する虞のない密閉形蓄電池の提供を可能とする密閉形蓄電池用排気弁および密閉形蓄電池、特に密閉形ニッケル水素蓄電池に関するものである。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

従来の密閉形ニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池においては、有底筒状電槽缶の開放端にキャップを固着した封口板を配置し、ガスケットを介して前記電槽缶の開放端部をかしめることによって電槽缶の上部を閉鎖している。前記封口板の中央部に排気用の透孔を設け、常時は前記封口板とキャップで囲まれた弁室に圧縮状態で装備したゴム製弁体によって排気孔を気密に封止し、蓄電池内部のガス圧が上昇したときには排気孔を開口させることによって、内部に蓄積したガスを排出する圧力調整機構を採っている。

## 【 0 0 0 3 】

以前より、充電済みの蓄電池を誤って外部短絡させたり、100 を超えるような高温下に曝した場合にも破裂の虞の無い密閉形蓄電池実現の要望があるが、蓄電池の温度が100 を超えるような異常な高温になった場合には、ゴム製の弁体が膨張したり、弾性率が変化するためか圧力調整弁が動作せずに破裂に至る虞があり、前記要望に応えることは難しかった。

10

特に水素吸蔵合金電極を負極に用いたニッケル水素蓄電池の場合、温度が上昇すると水素を吸蔵させた水素吸蔵電極の平衡圧が増大するためか蓄電池内部の圧力が急激に上昇するために排気弁の機能が追いつかずに破裂に至る虞があった。

## 【 0 0 0 4 】

また、蓄電池を高温下に曝す以外に、蓄電池を落下させるなどしてキャップに衝撃が加わり、キャップが変形した場合（キャップが潰れた状態）にもゴム製弁体の圧縮率が高まり圧縮応力が増大するためか、前記排気弁が動作しない虞があった。

20

## 【 0 0 0 5 】

さらに、近年蓄電池の充電時間を短縮したいとの要望に応えるために、30分間以内、とりわけ約15分間で充電を完了させるという従来のアルカリ蓄電池では行われていなかった急速充電に対応できる密閉形アルカリ蓄電池が提案されている。例えば密閉形のアルカリ蓄電池を前記急速充電しようとする、と多量のガスが発生して蓄電池内部の圧力が増大したり、蓄電池の温度が上昇して蓄電池の特性劣化を招く虞があった。このように急速な充電に対応する出来るようにするため、前記提案に係る密閉形蓄電池は、正極板と正極の外部端子（キャップ）を結ぶ回路に、充電中において蓄電池の内部圧力が所定値を超えたときに前記回路をオンからオフに切り替えて充電を停止し、蓄電池の内部圧力が所定値以下になったとき前記回路をオフからオンに切り替えて充電を再開する圧力スイッチ機構を内蔵させた密閉形蓄電池である。（例えば特許文献1参照）

30

## 【 0 0 0 6 】

【特許文献1】US2002/0119364 A1公報 該密閉形蓄電池を前記従来行われなかった急速充電にて充電しても充電中の蓄電池内部の圧力上昇、蓄電池の温度上昇が抑制できるとされる。しかし、該蓄電池においても万一圧力スイッチ機構に故障が生じ、該スイッチが動作不能に至った場合には充電中に蓄電池内部の圧力が異常に上昇し破裂に至る虞を無くすることができないという課題があった。

## 【 0 0 0 7 】

前記従来の密閉形蓄電池の欠点を改良するため、前記ゴム製弁体とキャップの間に軟化温度が100～150 の熱軟化性樹脂の平板を配置し、蓄電池の温度が異常に上昇したときに熱軟化性樹脂板を変形させることによってゴム製弁体の弾性率の変化による圧縮応力の増大を吸収し、排気弁を動作させる方法が提案されている。（例えば特許文献2参照）

40

また、ゴム製弁体をオレフィン系樹脂等の樹脂成分とエチレンプロピレンゴム等のゴム成分からなる混合体とすることによって、高温になったときの変形能を高める方法が提案されている。（例えば特許文献3参照）

## 【 0 0 0 8 】

【特許文献2】特開平6-325742号公報

【特許文献3】特開平9-237620号公報 しかしながら、引用文献2に記載の排気弁は、熱軟化性樹脂製の平板の厚さが小さい（0.2～0.4mm）ためか昇温時に確実に排気弁を機能させる点においてその効果は十分ではなく、蓄電池を落下させるとキャッ

50

プが変形し、排気弁の機能に支障が生じる虞があった。引用文献2に記載の排気弁は、昇温時における排気弁の機能に優れるものの、蓄電池を落下させたときのキャップの変形（キャップが潰れる）が大きく弁体の圧縮率が増大するためか、蓄電池を落下させた後で蓄電池を高温下に曝したり急速充電を行うと、排気弁が動作しない虞があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、蓄電池が回復不能となる状況下、具体的には蓄電池を外部短絡させて蓄電池の温度が異常に上昇したり、蓄電池を落下させて後100を超えるような高温の雰囲気下に曝したり、あるいは、前記圧力スイッチ内蔵形の密閉形蓄電池に於いて圧力スイッチが機能しない状況において15分間充電を行うといった状況下においても蓄電池内部の圧力を調整する排気弁が確実に動作し、破裂に至る虞のない密閉形蓄電池を実現するための密閉形蓄電池用排気弁および密閉形蓄電池、特に密閉形ニッケル水素蓄電池を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、蓄電池の排気弁の構成を以下の構成とすることによって前記課題を解決するものである。

本発明に係る密閉形蓄電池は、中央部分に透孔を設けた封口板と該封口板の一方の面に固着されたキャップとで囲まれた弁室内に、圧縮されたゴム製弾性体と融点が100～200の熱可塑性樹脂成形体を積層させた弁体を配置し、前記ゴム製弾性体で前記透孔を気密に封止してなる密閉形蓄電池用排気弁を備えた密閉形蓄電池であって、前記排気弁の圧縮されたゴム製弾性体の弁体に対する厚さの比を0.3～0.7とし、前記弁室内に空き空間を設け、該空き空間の弁室に対する容積の比を0.2～0.4とした密閉形蓄電池である。

なお、ここでいう融点とは示差熱（DTA）法で求めた値であって、融解ピーク温度をいう。

また、ここでいうゴム弾性体の弁体の厚さに対する比率とは、ゴム製弾性体を含む弁体の厚さを1としたときにゴム製弾性体の厚さが弁体の厚さに占める比をいい、空き空間の弁室に対する容積の比率とは、弁室の容積を1としたときの弁室内の空き空間の大きさをいう。

本発明に係る密閉形蓄電池は、前記排気弁の熱可塑性樹脂成形体の厚さを0.6～1.4mmとし、該熱可塑性樹脂成形体をキャップの上壁とゴム製弾性体の間に配置したものであることが好ましい。

本発明に係る密閉形蓄電池は、周囲温度25における排気弁の弁作動圧の大きさを100%としたときに、周囲温度100における排気弁の弁作動圧の大きさが70%以下であることが好ましい。

本発明に係る密閉形蓄電池は、周囲温度25における排気弁の弁作動圧の大きさを100%としたときに、周囲温度150における排気弁の弁作動圧の大きさが40%以下であることが好ましい。

なお、上記で定める周囲温度が25、100、150における排気弁の弁作動圧とは、密閉形蓄電池をそれぞれ前記所定の温度に設定した恒温槽内に配置し、蓄電池表面の温度が前記恒温層内の雰囲気温度と等しい状態で1ItAの電流で充電したときに、排気弁が開弁したときの蓄電池内部の圧力をいう。

【発明の効果】

【0011】

本発明の密閉形蓄電池によれば、蓄電池の温度が上昇したり、キャップが変形した場合においても排気弁の動作の信頼性が高く、蓄電池の温度が上昇したり、蓄電池を落下させ、キャップに押圧が加わった後でも破裂する虞のない密閉形蓄電池を提供することができる。

本発明の密閉形蓄電池では、熱可塑性樹脂成形体の厚さを0.6～1.4mmとし、該熱可塑性樹脂成形体をキャップの上壁とゴム製弾性体の間に配置する構成とすることによって、蓄電池を落下させるなど、蓄電池に衝撃が加わったときにキャップの変形を抑制することができる。

本発明の密閉形蓄電池では、周囲温度25℃における排気弁の弁作動圧の大きさを100%としたときに、周囲温度100℃における排気弁の弁作動圧の大きさを70%以下とすることによって、圧力スイッチ内蔵形の密閉形蓄電池を約15分間で充電を完了させるという急速充電（以下15分間充電という）を行ったときに、前記圧力スイッチが機能しない場合においても排気弁を機能させ、蓄電池内部の圧力上昇を抑制することにより蓄電池が破裂（ここではクリンプシールなど蓄電池のシールが破壊される状況を破裂という）に至るのを防ぐことができる。

10

本発明の密閉形蓄電池では、周囲温度25℃における排気弁の弁作動圧の大きさを100%としたときに、周囲温度150℃における排気弁の弁作動圧の大きさを40%以下とすることによって、蓄電池を外部短絡させるなどして蓄電池の温度が異常に上昇した場合において、排気弁の動作の機能を維持することができる。

本発明の密閉形蓄電池によれば、蓄電池の温度が異常に昇温したときやキャップに押圧力が加わった後も排気弁の機能が失われない密閉形蓄電池を提供することができ、誤って蓄電池を短絡させたとき、圧力スイッチが故障して機能しない状況で蓄電池を15分間充電しても破裂する虞のない密閉形蓄電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0012】

以下に、実施形態に基づいて本発明を説明する。図1は、本発明に係る円筒形の密閉形蓄電池の断面構造を示す図である。図1において、5は、捲回式電極群（図示せず）を収納した金属製電槽缶であって、その上部開放端にはポリアミド樹脂やポリオレフィン樹脂の成型体からなるガスカート6を介して金属製封口板1が配置されている。封口板1の外面には正極端子を兼ねるキャップ2のフランジ部が接合されている。前記封口板1とキャップ2で囲まれた弁室内には、圧縮状態にあるゴム製弾性体4と融点100～200℃の熱可塑性樹脂成形体8を積層させた弁体が配置され、常時は前記封口板1の中央部に設けた透孔10が、前記ゴム製弾性体4によって気密に封止されている。蓄電池内部にガスが蓄積し、蓄電池内部の圧力が高まると透孔10が開口し、蓄積したガスは透孔10およびキャップ2に設けた排気孔3を通過して外部に排出される。

30

【0013】

図2は、従来の密閉形蓄電池の1例を示す断面図である。該密閉形蓄電池においては弁体がゴム弾性体4のみで構成されている。該従来の密閉形蓄電池において、蓄電池の温度が通常では起きない100℃を超える温度に上昇した場合、前記ゴム弾性体4が膨張して圧縮応力が増大するためか、排気弁が作動しない虞がある。特に水素吸蔵合金電極を負極に適用した密閉形ニッケル水素蓄電池においては、蓄電池の温度上昇と共に蓄電池内部でのガス発生量が急激に増大して排気弁の機能が追いつかないためか、蓄電池内部の圧力が増大して破裂に至る虞が高い。また、キャップに押圧力が加わってキャップが変形（潰れる）した場合にもゴム製弾性体の圧縮応力が増大して排気弁が作動しない虞がある。

40

【0014】

本発明に係る密閉形蓄電池においては、図1に示すように、弁体を熱可塑性樹脂成形体8とゴム製弾性体4の積層体で構成している。前記熱可塑性樹脂成形体8は、常温においてゴム製弾性体4に比べて高い硬度を有するが、温度が上昇すると軟化し、蓄電池の温度が例えば100℃を超えて上昇したときに、軟化した前記熱可塑性樹脂成形体8がゴム製弾性体4の押圧力によって塑性変形し、その一部が前記弁室内に設けた空き空間9へ移動する。該空き空間9は、塑性変形した熱可塑性樹脂成形体を収容するのに十分な容積を有し、移動する熱可塑性樹脂成形体8の収容空間となる。該空き空間9を弁体側面の周辺に設けることにより、ゴム製弾性体4と積層していた熱可塑性樹脂成形体8が空き空間9に移動すると、ゴム製弾性体4の圧縮率が低減し、圧縮応力が低下するので、蓄電池の温度

50

が上昇した場合にも排気弁が機能する。

【0015】

本発明においては、前記熱可塑性樹脂成形体に融点が200以下、好ましくは180以下の樹脂の成形体を適用する。該成形体の融点が200を超えると蓄電池温度が100以上に上昇したときに熱可塑性樹脂成形体が塑性変形しないために排気弁が有効に動作しない虞がある。該成形体の融点が100未満では、蓄電池が正しく取り扱われ、蓄電池の温度が正常な温度であってもゴム製弾性体の押圧力によって熱可塑性樹脂成形体に変形してしまい排気弁の弁作動圧が低下するために、蓄電池内部の圧力が異常に上昇していないにも拘わらず排気弁が開き漏液する虞がある。

【0016】

本発明においては、前記融点が100～200の熱可塑性樹脂成形体8の材質は特に限定されるものではなく、例えば高密度、低密度等の各種ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアセタール樹脂等が適用でき、中でも熱分解しても有害なガスが発生しないポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂を適用することが好ましい。ポリエチレンとポリプロピレンの中でも脆化し難く温度が上昇したときに変形し易いポリプロピレンや低密度ポリエチレンが特に好ましい。

【0017】

前記ゴム性弾性体の材質は、特に限定されるものではなく、ブチルゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレンゴム、ニトリルゴムやエチレンプロピレンゴムなどの合成ゴムの他天然ゴムを適用できる。なかでも、常温での圧縮弾性率が高く高温になると圧縮弾性率が顕著に低下し、高温において排気弁の動作圧力を低下させることができることからエチレンプロピレンゴム約90重量部にポリプロピレンを約10重量部混合し架橋させたものが好ましい。

【0018】

例えば、円筒形のニッケル水素蓄電池やニッケルカドミウム電池などの密閉形アルカリ蓄電池においては、通常排気弁の弁作動圧を1～3.5MPaに設定する。1ItA以下の通常のレートで充電する蓄電池に対しては弁作動圧を1～2MPaに設定することが多く、1ItAを超える急速充電を行う密閉形蓄電池においては弁作動圧を2.5～3.5MPaに設定する。該作動圧を達成するために前記ゴム弾性体の圧縮率を20～60%に設定する。本発明においては、前記のように蓄電池の温度が上昇したときに、弁体を構成する熱可塑性樹脂成形体を塑性変形させて前記明き空間内に移動させることによってゴム製弾性体の圧縮率を低減し圧縮応力を低下させる。このような熱可塑性樹脂成形体を塑性変形させてゴム製弾性体の圧縮応力を低下させる方式の場合、前記ゴム製弾性体と熱可塑性樹脂成形体を積層させた弁体においてゴム弾性体の厚さの、弁体の厚さに対する比率を0.3～0.7に設定すると、ゴム製弾性体に熱膨張が生じても該熱膨張を吸収してゴム弾性体の圧縮応力を低下させることができる。ゴム製弾性体の熱膨張を吸収してゴム製弾性体の圧縮応力を確実に低下させるためには該比率を0.3～0.5に設定することがさらに好ましい。

【0019】

本発明においては、前記熱可塑性樹脂成形体8をキャップ2の上面とゴム製弁体4の間に配置する。熱可塑性樹脂成形体8は、ゴム製弾性体4に比べて常温における硬度が高いため、キャップを内側から支え、キャップに押圧力が加わったときにキャップが変形（潰れる）のを抑制する効果がある。該効果を発揮するには、前記熱可塑性樹脂成形体8の厚さを0.6～1.4mmにすることが好ましく、該効果を維持しながら弁体の占有体積を小さく出来るところから前記熱可塑性樹脂成形体8の厚さを0.6～1.0mmにすることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂成形体の厚さが0.4mm以下では熱可塑性樹脂成形体の腰の強さが弱く耐曲げ強度が不足するためかキャップの変形を抑制する効果が得られ難い。熱可塑性樹脂成形体の厚さが1.4mmを超えると弁体の厚さが大きくなって極板群を収納する空間容積が小さくなり、容量の低下を招く虞がある。また、熱可塑性樹脂のクリープ変形が大きいためにゴム製弾性体の圧縮率が低下し、蓄電池の気密性が損なわ

10

20

30

40

50

れる虞がある。

【実施例】

【0020】

以下に、1実施例により本発明の詳細を説明するが、本発明は、ゴム製弾性体の圧縮応力に基づく押圧力によって封止部材に設けた排気孔を気密に封止してなる排気弁を備えた密閉形電池であれば如何なる構成の密閉形蓄電池にも適用できるものであって、以下に記載の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

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、これを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1.1～1.2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、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からなる水溶液中に投入し、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、且つpH8～13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、これを水洗し、乾燥して水酸化物コバルトで被覆された水酸化ニッケル粉末を得た。こうして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、この水酸化ニッケル粉末を14モル/立方デシメートル(M/dm<sup>3</sup>)に調整した温度50℃のNaOH中に、この水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル粒子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K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>量を変化させて投入した。K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>投入から2時間後、これを水洗し、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、さらに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た後、所定の厚みにプレスして正極板とした。

【0021】

MmNi<sub>3.8</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.2</sub>(Mmはミッシュメタルであり、La30%、Ce50%、Pr5%、Nd15%からなる混合物である。)の組成となるように各金属を秤量し、不活性雰囲気下、高周波誘導溶解炉で合金インゴットを作製し、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。次いで、この水素吸蔵合金粉末99.5重量部に酸化イッテルビウム0.5重量部を混合し、さらに増粘剤を溶解した水溶液を加え、ポロ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。

【0022】

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、それぞれが繊維断面において交互に隣接されるように複合紡糸された繊維3デニールの分割性複合繊維60重量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繊維2デニールの芯鞘複合繊維40重量部とを用いて目付45g/m<sup>2</sup>になるように湿式抄紙した後、これに高圧水流を噴射して繊維を交絡させると同時に分割性複合繊維を分割し、分割後の繊維が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。

【0023】

正極板と正極容量に対して1.2倍の容量を有する前記負極板とを準備し、この間に前記セパレータを介し、渦巻き状に捲回して電極群を作製した。この電極群を、円筒状金属缶に収納し、7NのKOHと1NのLiOHからなる電解液を、正極容量1Ah当たり1.16ml注液した後、図1に示す蓋体を備えた蓋体でクrimpシールにより封口してAAサイズで2000mAhの円筒形ニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0024】

(排気弁用弁体)

エチレンプロピレングム(EPM)90重量部とポリプロピレン10重量部を混合・架橋したゴムからなり直径が2mm、非圧縮状態における厚さが1.0mmのゴム製弾性体と融点が170℃のポリプロピレン樹脂からなり、直径が2.8mm、厚さが1.4mm

10

20

30

40

50

mのポリプロピレン樹脂成形体を積層させた。

【0025】

(排気弁)

ニッケルメッキを施した厚さ0.25mmの鋼板製であって図1にキャップ2として示した断面構造を有するキャップであって、筒状部分の高さ(内法)が2.0mm、直径(内法)が3.2mmのキャップを用意し、該筒状部分内に前記弁体を熱可塑性樹脂成形体が上側に来るように挿入した。また、ニッケルメッキを施した鋼板製であって、直径13.5mm、厚さ0.4mm、中央に直径0.7mmの透孔を有する封口板を用意し、該封口板外面の中央に前記キャップを載置し、キャップのフランジ部を前記封口板の抵抗溶接によって接合した。ゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.3であった。

10

【0026】

(初期化成および化成後の充電)

作製した蓄電池を周囲温度25℃において初期化成を行った後、充電した。作製した電池を0.02ItAにて50時間充電後0.1ItAにて10時間充電した。該充電後0.1ItAにてカット電圧を1.0Vとして放電した。次いで、0.2ItAにて8時間充電し、0.2ItAにてカット電圧を1.0Vとして放電した。該充放電操作をさらに8回繰り返し行い、所定の放電容量が得られることを確認し初期化成を終了した。化成を終えた蓄電池を0.2ItAにて8時間充電した。

20

【0027】

(実施例2)

前記実施例1において、非圧縮状態におけるゴム弾性体の厚さを1.7mm、直径を2mmとし、プロピレン樹脂成形体の厚さを1mm、直径を3mmとした以外は実施例1と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.3であった。該例を実施例2とする。

20

(実施例3)

前記実施例1において、非圧縮状態におけるゴム弾性体の厚さを2.3mm、直径を2mmとし、プロピレン樹脂成形体の厚さを0.6mm、直径を3mmとした以外は実施例1と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.4であった。該例を実施例3とする。

30

【0028】

(比較例1)

前記実施例1において、非圧縮状態におけるゴム弾性体の厚さを0.5mm、特恵を2mmとし、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを1.7mm、直径を2.6mmとした以外は実施例1と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.4であった。該例を比較例1とする。

(比較例2)

前記実施例1において、非圧縮状態におけるゴム弾性体の厚さを2.7mm、直径を2mmとし、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを0.4mm、直径を3mmとした以外は実施例1と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.5であった。該例を比較例2とする。

40

(比較例3)

前記実施例1において、弁体をゴム弾性体のみで構成し、非圧縮状態におけるゴム弾性体の厚さを3.3mm、直径を2.4mmとした以外は実施例1と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.4であった。該例を比較例3とする。

【0029】

(各温度における排気弁の弁作動圧の調査)

実施例1～3、比較例2、比較例3に係る蓄電池を各々3ケづつに蓄電池の内部圧力を測定するための圧力センサーを取り付け、周囲温度25℃、50℃、75℃、100℃、

50

125、150、175、200 に於いて、充電電流 1 It A にて排気弁が作動するまで充電を行った。25 における排気弁の弁作動圧の大きさを 100 (%) として、各温度における弁作動圧の大きさを評価した。なお、蓄電池の表面に温度センサーを取り付け、充電中の電池表面温度が周囲温度とほぼ等しい温度であることを確認した。

#### 【0030】

##### (落下試験)

コンクリート製の床面上に、長さ 102 cm、内径 16 mm の半透明塩化ビニル製のパイプを直立させ、該パイプの上側開放端内に、前記化成後の充電を終えた実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 に係る密閉形蓄電池をキャップを下側に、キャップの下端とコンクリートの床面の距離が 100 cm となるように配置し、該高さから蓄電池をパイプ内を通過させてコンクリート上に落下させた。該操作を 1 ~ 5 回行った。

10

#### 【0031】

##### (落下試験後の排気弁の弁作動圧の調査)

実施例 1、3、比較例 1 ~ 3 に係る蓄電池各々 3 ケづつを落下回数 1 ~ 5 回の落下試験に供した後、蓄電池に蓄電池の内部圧力を測定するための圧力センサーを取り付け、周囲温度 25 において、充電電流 1 It A にて排気弁が動作するまで充電を行った。なお充電に際してはクリンプシール部分を金型で押さえ込みクリンプシールが破壊されないようにした。落下試験を行っていない蓄電池の、排気弁の弁作動圧の大きさを 100 (%) として、各落下回数毎に排気弁の動作圧力の大きさを評価した。

#### 【0032】

20

##### (充電試験 1 : 15 分間充電)

前記実施例 1 ~ 3、比較例 2、比較例 3 に係り、化成後 5 回の落下試験を行った蓄電池をそれぞれ 20 ケづつ用意し、周囲温度 25 において 1.62 V の定電圧を印加して 15 分間充電し、破裂発生の有無を調べた。なお、該充電試験に先だって蓄電池それぞれ 3 ケづつ蓄電池外側面の正極端子(キャップ)側の端部に温度センサーを取り付け、該部分の温度をモニターした。詳細は省くが、該充電は、充電中の充電電流の大きさを平均すると約 4 It A (15 分間で充電を完了できるレートに相当)での定電流での充電に相当する急速充電である。該試験は、本来圧力スイッチ内蔵形の蓄電池を対象とした試験であるが、圧力スイッチが機能しなくなった状況を想定し、該状況下で破裂を防ぐことが出来るか否かを評価するために、圧力スイッチを配置していない蓄電池を用いて試験を行った。

30

#### 【0033】

##### (短絡試験)

化成後の充電を終えた蓄電池であって、落下試験に供していない蓄電池および落下回数 5 回の落下試験を行った蓄電池をそれぞれ 20 ケづつ用意し、周囲温度 25 において正極と負極をリード線で結び短絡させ、60 分間短絡状態を保ち、蓄電池に破裂が発生するか否かを調べた。なお、短絡試験に先だって、落下試験に供していない蓄電池および落下試験に供した蓄電池それぞれ 3 ケづつ蓄電池外側面の正極端子(キャップ)側の端部に温度センサーを取り付け、該部分の温度をモニターした。

#### 【0034】

##### (充電試験 2)

40

化成及び初期充電を終えた後、直後および 3 ヶ月放置後の蓄電池をそれぞれ 20 ケづつ用意し、周囲温度 25 において 1 It A の電流で 1.5 時間充電し、キャップに設けた排気孔からの漏液発生の有無を調べた。

#### 【0035】

図 3 は、実施例 1 ~ 3、比較例 2 ~ 3 の各周囲温度における排気弁の弁作動圧(3 ケの平均値)を示した図である。図 3 に示したように排気弁の開弁圧は何れも周囲温度が上昇するに連れて低下する傾向にあるが、実施例においては弁作動圧低下の度合いが大きく、実施例 1 ~ 3 の温度 100 における弁作動圧は、25 弁作動圧の 70 % であり、温度 150 においてはそれぞれ 25 の 26 %、32 %、40 % である。これに対して比較例の場合温度 100 においては 25 に比べて比較例 2 が 78 %、比較例 3 が 85 % で

50



あり、温度 150 においては比較例 2 が 55%、比較例 3 が 69% である。実施例 1～3 においては図 1 においてポリプロピレン樹脂成形体が塑性変形し、ゴム弾性体 4 の圧縮率が低下したために弁作動圧が大きく低下したものと考えられる。比較例 3 の場合は、弁体がゴム製弾性体のみで構成したので、温度が上昇しても弁作動圧の低下が小さく、比較例 2 の場合は、実施例同様ゴム製弾性体とポリプロピレン樹脂成形体の積層体からなる弁体を使用しているがゴム製弾性体の厚さの比を大きく、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さの比を小さくしたために実施例に比べて 100 と 150 における弁作動圧が大きくなったものと考えられる。

#### 【0036】

図 4 に実施例 1、3 および比較例 1～3 の、落下回数毎に排気弁の弁作動圧を調べた結果を示す。落下試験を行っていない蓄電池の弁作動圧と落下回数 5 回後の蓄電池の弁作動圧を比較すると、落下試験を行っていない蓄電池の弁作動圧を 100% とした場合、実施例 1、2 においては、落下試験を行った後では 120%、比較例 1 の場合 130% と増大の程度が小さいのに対して、比較例 2、比較例 3 の場合にはそれぞれ 180%、200% と大幅に増大している。落下試験によって排気弁の弁作動圧が増大するのは、キャップが変形して弁室の高さが小さくなり、ゴム製弾性体の圧縮率が増大するためである。実施例 1、3、比較例 1 においては落下試験におけるキャップの変形の度合いが小さかったのに比べて、比較例 2、比較例 3 においてはキャップが顕著に変形していた。実施例 1、3、比較例 1 においては常温においてゴム製弾性体に比べて硬度の高いポリプロピレン樹脂成形体をゴム製弾性体とキャップの上壁の間に配置することによってキャップの変形を抑制できたので弁作動圧の増大を抑制することができたものと考えられる。なお、比較例 1 は、実施例 1、3 同様落下によるキャップの変形が小さいが、実施例 1、3 に比べてゴム製弾性体の厚さが小さいので、落下後によるゴム製弾性体の圧縮率の増大幅が大きく、実施例 1、3 に比べて若干弁作動圧が大きくなったものと考えられる。

#### 【0037】

表 1 に、実施例 1～3、比較例 2、比較例 3 を充電試験 1 (15 分間充電) に供した試験結果を示す。

#### 【表 1】

区分	ゴム製弾性体 厚さ／弁体厚さ	破裂個数 (ヶ)
実施例 1	0.3	0／20
実施例 2	0.5	0／20
実施例 3	0.7	0／20
比較例 2	0.8	2／20
比較例 3	1.0	5／20

充電試験 1 において、充電の末期には蓄電池の充電温度が約 100 にまで昇温した。表 1 に示したとおり実施例 1～3 においては充電中に破裂する蓄電池が認められなかった

のに対して、比較例 2 および比較例 3 においては破裂する電池の発生が認められた。表 1 に示した結果から、圧力スイッチが動作しない状態において充電試験 1 のような急速充電を行っても電池が破裂に至らないようにするためには、実施例 1 ~ 3 のように、弁体をゴム製弾性体と熱可塑性樹脂成形体の積層体とし、かつ、弁体に占めるゴム弾性体の厚さの比を 0.3 ~ 0.7 にするのが良い。また、表 1 に示した結果では実施例 2 と実施例 3 の間に試験結果に差がないが、弁体に占めるゴム製弾性体の比を小さくすることが良い結果が得られるところから、弁体に占めるゴム弾性体の厚さの比を 0.3 ~ 0.5 にするのが好ましい。

#### 【0038】

充電試験 1 のような急速充電を行うと、蓄電池の温度が上昇することに伴い蓄電池内のガス発生量が急激に増大するが、前記図 3 に示した如く比較例 2 及び比較例 3 においては温度 100 近傍における排気弁の弁作動圧が高いために排気弁が機能し難く、蓄電池内部の圧力が上昇して破裂に至る蓄電池が発生したものと考えられる。中でも比較例 3 は、図 4 に示した如く蓄電池を落下させると、排気弁の弁作動圧が大きくなったために排気弁が機能し難くなったものと考えられる。これに対して実施例 1 ~ 3 は、図 3 に示す如く 100 近傍における排気弁の弁作動圧が低く、且つ、図 4 に示したように実施例 1、実施例 3 の場合、蓄電池を落下させても排気弁の弁作動圧の上昇が抑制されたために排気弁が機能し、破裂に至らなかったものと考えられる。急激なガス発生に伴う蓄電池内部の圧力増大による破裂を防ぐには、弁作動圧を低くするのが有効であって、表 1、図 3 に示した結果から、圧力スイッチが機能しない密閉形蓄電池を 15 分間充電したときに蓄電池が破裂に至らないようにするためには、温度 100 における弁作動圧が 25 の弁作動圧の 70 % 以下であることが好ましい。

#### 【0039】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 の短絡試験結果を表 2 に示す。なお、短絡試験においては蓄電池表面の温度が 150 以上に達した。

#### 【表 2】

区分	ゴム製弾性体 厚さ／弁体厚さ	破裂個数(ヶ)	
		落下なし	落下あり
実施例 1	0.3	0／20	0／20
実施例 2	0.5	0／20	0／20
実施例 3	0.7	0／20	0／20
比較例 1	0.15	0／20	0／20
比較例 2	0.8	4／20	9／20
比較例 3	1.0	9／20	14／20

表 2 に示したように、ゴム製弾性体の厚さと弁体の厚さの比が 0.3 ~ 0.7 である実施例 1 ~ 3 およびゴム製弾性体の厚さと弁体の厚さの比が 0.15 である比較例 1 においては落下試験に供していないもの、落下試験に供したものの何れも短絡試験において排気弁が作動し、破裂に至らないことが確認された。これに対してゴム製弾性体の厚さと弁体の厚さの比が 0.8 である比較例 2 および弁体がゴム製弾性体のみからなる比較例 3 においては、短絡試験において排気弁が機能せずに破裂に至る蓄電池の発生が認められた。

短絡試験において比較例 2、3 に破裂発生が認められたのは、蓄電池の温度が上昇するにつれ、蓄電池内部でのガス発生速度が急激に増大するのに対して、排気弁の弁作動圧が

高く排気弁が機能し難いために排気弁の機能が追いつかずに蓄電池内部の圧力が上昇して破裂に至ったものと考えられる。実施例 1 ~ 3、比較例 1 の場合、弁体に占めるゴム製弾性体の厚さの比率を 0.7 以下にしているので短絡試験において蓄電池温度が上昇したときにポリプロピレン成形体が塑性変形してゴム製弾性体の圧縮率が低下したために排気弁が機能し、蓄電池が破裂に至るのを回避できたものと考えられる。一方比較例 3 の場合は弁体がゴム製弾性体のみからなり、比較例 2 の場合は弁体がポリプロピレン樹脂成形体とゴム製弾性体の積層体からなるもののゴム製弾性体の弁体に占める厚さの比が大きいために蓄電池の温度が上昇したときに排気弁の弁作動圧が高く排気弁が機能し難かったために破裂に至る蓄電池が発生したものと考えられる。また、表 2 に示した評価結果では実施例 2 と実施例 3 の評価結果に差が認められなかったが、誤って外部短絡させたときに起きる蓄電池温度が異常に昇温した状況化に於いて排気板を確実に動作させるためには、実施例 1、実施例 2 のようにゴム製弾性体の弁体に占める比を 0.3 ~ 0.5 にすることが好ましい。

10

#### 【0040】

因みに、図 3 に示したように、比較例 2、3 においては蓄電池を短絡させたときの蓄電池温度 (150 ) における排気弁の弁作動圧がそれぞれ 25 の 55%、69% であり。これに対して実施例 1 ~ 3 の場合は、図 3 に示したように 150 における排気弁の弁作動圧が 25 の 40% 以下と低いために排気弁が良好に機能し、破裂が回避できたものと考えられる。このことから温度 150 における弁作動圧を 25 における弁作動圧の 40% 以下にすることが好ましい。

20

また、破裂に至った蓄電池においては、蓄電池の温度が 100 を超える付近から電槽缶のシール部分に変形が生じ始めることが分かった。このことから、蓄電池を誤って外部短絡させた場合にもシール破壊の発生を防ぐには、温度 150 における排気弁の弁作動圧が 25 における弁作動圧の 40% 以下であることに加え、100 における排気弁の動作圧力を 25 の弁作動圧の 70% 以下にすることがより好ましい。

#### 【0041】

また、表 2 に示したように、比較例 2、3 において短絡試験に先だって落下試験に供した蓄電池において破裂する電池が多く発生した。図 2 の試験結果に示したように、比較例 2、3 の場合、蓄電池を誤って落下させると排気弁の弁作動圧が大きく増大する。落下試験に供した蓄電池にはキャップが変形して (潰れて) 弁室の高さが低くなったため、ゴム性弁体の圧縮率が増大し、排気弁が作動し難くなったものと考えられる。とりわけ比較例 3 においてはキャップの変形が顕著であったためにゴム製弾性体の圧縮率が大幅に増大し、そのために排気弁の弁作動圧が大きく増大し、破裂に至ったものと考えられる。これに対して実施例 1、3 は蓄電池を落下させても弁作動圧の増大が抑制され、排気弁が機能したために破裂が回避できたものと考えられる。比較例 1 の場合、実施例 1、3 に比べて落下による排気弁の弁作動圧の増大幅が少し大きい、弁体に占めるゴム弾性体の厚さの比が小さいために蓄電池の温度が上昇してポリプロピレン成形体が塑性変形したときにゴム弾性体の圧縮率が大きく低下し、排気弁の弁作動圧が低下したために排気弁が機能し、蓄電池が破裂に至るのを回避できたものと考えられる。

30

#### 【0042】

図 2 の試験結果に示したように、比較例 1、3 の場合、蓄電池を誤って落下させると排気弁の動作圧力が大きく増大し、過充電などによって蓄電池内部の圧力が上昇したときに排気弁が動作せずに破裂する虞があるのに対して、実施例 1、3 の場合はその虞がない。このことから、ゴム製弾性体の弁体に対する厚さの比を 0.3 ~ 0.7 とすることが良い。

40

#### 【0043】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 の充電試験 2 の試験結果を表 3 に示す。

【表 3】

区分	ゴム製弾性体 厚さ／弁体厚さ	漏液発生個数(ヶ)	
		直後	3ヶ月後
実施例1	0.3	0／20	0／20
実施例2	0.5	0／20	0／20
実施例3	0.7	0／20	0／20
比較例1	0.15	1／20	5／20
比較例2	0.8	0／20	0／20
比較例3	1.0	0／20	0／20

表3に示したように、実施例1～3、比較例2、3においては充電試験において電解液が排気弁を通して漏液したものは認められなかった。これに対して比較例1においては電解液が排気弁を通して漏液したものが認められた。実施例1～3、比較例2、3の何れもゴム製弾性体の圧縮率は40%であるが、圧縮されたゴム製弾性体の縮み代が実施例1においては0.4mm、実施例3においては0.9mmであるのに対して比較例1の場合はゴム製弾性体の縮み代が0.2mmと小さいので弁室の高さ、熱可塑性樹脂成形体の厚さの僅かな狂いによってもゴム製弾性体の圧縮率が変動し、中にゴム製弾性体の圧縮率の小さい電池ができ弁体が蓋の透孔を抑える押圧力が小さいために排気弁を通して漏液したものと考えられる。さらに、3ヶ月間放置する間に熱可塑性樹脂がクリープ変形し、厚さが減少したためにゴム製弾性体の圧縮率が低下し、直後から漏液する虞のあった比較例1において、直後に比べてさらに多くの漏液が発生したものと考えられる。このことから、弁体に占めるゴム弾性体の厚さの比を0.3以上にするのが良い。

以上表2と表3に示した結果を総合すると、圧縮された状態のゴム製弾性体の弁体に対する厚さの比を0.3～0.7とすることが良いことが分かる。

## 【0044】

## (実施例4)

前記実施例2において、弁体を構成するゴム製弾性体の非圧縮状態における直径を2.4mmとし、それ以外は実施例2と同じ構成とした。該例を実施例5とする。該実施例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.2であった。該例を実施例4とする。

## (実施例5)

前記実施例2において、弁体を構成するゴム製弾性体の非圧縮状態における直径を1.2mmとし、それ以外は実施例2と同じ構成とした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.4であった。該例を実施例5とする。

## 【0045】

## (比較例4)

前記実施例2において、弁体を構成するゴム製弾性体の非圧縮状態における直径を2.9mmとし、それ以外は実施例3と同じ構成とした。該実施例のゴム製弾性体の圧縮率は40%、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は0.1であった。該例を比較例4とする。

## (比較例5)

前記実施例2において、弁体を構成するゴム製弾性体の非圧縮状態における直径を1.4mmとし、それ以外は実施例2と同じ構成とした。該実施例のゴム製弾性体の圧縮率は40%

10

20

30

40

50

0 %、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は 0 . 5 であった。該例を比較例 5 とする。

【 0 0 4 6 】

( 充電試験 3 )

化成及び初期充電を終えた後、落下試験に供してない蓄電池および落下試験 5 回行った蓄電池をそれぞれ 2 0 ケづつ用意し、周囲温度 2 5 において 0 . 1 I t A の電流で 4 8 時間充電し、キャップの排気孔からの漏液発生の有無を調べた。

また、化成及び初期充電を終えた後、落下試験に供してない蓄電池および落下試験を 5 回行った蓄電池をそれぞれ 2 0 ケづつ用意し、前記短絡試験と同様に短絡試験に供した。

【 0 0 4 7 】

実施例 2、実施例 4、実施例 5、比較例 4、比較例 5 の短絡試験結果を表 4 に示す。

【表 4】

区分	弁室内明き空間 容積／弁室容積	破裂個数(ケ)	
		落下なし	落下あり
実施例 4	0. 2	0／20	0／20
実施例 2	0. 3	0／20	0／20
実施例 5	0. 4	0／20	0／20
比較例 4	0. 1	6／20	11／20
比較例 5	0. 5	0／20	0／20

表 4 に示したように、弁室内空き空間容積と弁室容積の比が 0 . 2 ~ 0 . 4 の実施例 4、2、5 および弁室内空き空間容積と弁室容積の比が 0 . 5 の比較例 5 においては破壊が発生しなかったのに対して弁室内空き空間容積と弁室容積の比が 0 . 1 の比較例 4 においては破壊が発生した。実施例 4、実施例 5、実施例 3 および比較例 5 においては短絡試験において蓄電池の温度が上昇したときに弁体を構成するポリプロピレン樹脂成形体が塑性変形し、ゴム製弾性体のサイドに設けた空き空間内へ移動したためにゴム製弾性体の圧縮率が低下し、排気弁が動作したのに対して、比較例 4 においては弁室内の空き空間容積が小さいためにポリプロピレン成形体が軟化または溶融しても移動せずに元の位置に留まり、ゴム製弾性体の圧縮率が低下せず排気弁が動作しなかったために、シールが破壊されたものと考えられる。

【 0 0 4 8 】

実施例 2、実施例 4、実施例 5、比較例 4、比較例 5 の充電試験 3 の試験結果を表 5 に示す。

【表 5】

区分	弁室内明き空間 容積／弁室容積	漏液発生個数(ケ)	
		落下なし	落下あり
実施例4	0. 2	0／20	0／20
実施例2	0. 3	0／20	0／20
実施例5	0. 4	0／20	0／20
比較例4	0. 1	0／20	0／20
比較例5	0. 5	4／20	7／20

表 5 に示したように、実施例 4、実施例 5、実施例 3 および比較例 4 においては充電試験中漏液した電池は発生しなかったが、比較例 5 においては排気弁を通して、漏液したものが認められた。比較例 5 の場合はゴム製弁体の直径が小さくなったために、実施例 3 ～ 5、比較例 4 とゴム製弾性体の圧縮率が同一にも拘わらず圧縮応力が過度に小さくなったために、ゴム製弁体の押圧力が不足し排気弁を通して漏液が発生したものと考えられる。また、落下試験を経たものは、ゴム製弾性体に変形が生じ、さらにゴム製弾性体の押圧力が低下したために排気弁を通して漏液したものがさらに多く発生したものと考えられる。なお、ゴム製弾性体の直径を小さくすることなく、熱可塑性樹脂成形体の直径を小さくすることによっても弁室内明き空間容積と弁室容積の比を大きくすることができるが、熱可塑性樹脂成形体の直径を小さくすると、後記の如く、キャップの変形を抑制する効果が得られなくなったり、熱可塑性樹脂のクリープ変形が大きくなったりする虞があるので好ましくない。

以上に記述した評価結果から、弁室内空き空間容積と弁室容積の比を 0 . 2 ～ 0 . 4 にするのが良い。

## 【 0 0 4 9 】

## ( 実施例 6 )

前記実施例 2 において、非圧縮状態におけるゴム製弾性体の厚さを 1 mm、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを 0 . 6 mm、弁室の高さ（内法）を 1 . 2 mm とした。その他は、実施例 2 と同じとした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は 4 0 %、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は 0 . 3 であった。該例を実施例 6 とする。

## ( 実施例 7 )

前記実施例 2 において、非圧縮状態におけるゴム製弾性体の厚さを 2 . 3 mm、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを 1 . 4 mm、弁室の高さ（内法）を 2 . 8 mm とした。その他は、実施例 2 と同じとした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は 4 0 %、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は 0 . 3 であった。該例を実施例 7 とする。

## 【 0 0 5 0 】

## ( 比較例 6 )

前記実施例 2 において、非圧縮状態におけるゴム製弾性体の厚さを 0 . 7 mm、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを 0 . 4 mm、弁室の高さ（内法）を 0 . 8 mm とした。その他は、実施例 2 と同じとした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は 4 0 %、弁室内の空き空間の弁室容積に対する比は 0 . 3 であった。該例を比較例 6 とする。

## ( 比較例 7 )

前記実施例 2 において、非圧縮状態におけるゴム製弾性体の厚さを 2 . 8 mm、ポリプロピレン樹脂成形体の厚さを 1 . 7 mm、弁室の高さ（内法）を 3 . 4 mm とした。その他は、実施例 2 と同じとした。該例のゴム製弾性体の圧縮率は 4 0 %、弁室内の空き空間

の弁室容積に対する比は 0.3 であった。該例を比較例 7 とする。

【0051】

実施例 6、実施例 7 および比較例 6、7 に係る蓄電池を前記実施例 1～4、比較例 1～3 と同様に短絡試験、充電試験 2 に供した。

【0052】

実施例 2 に併せて、実施例 6、7 および比較例 6、7 の短絡試験結果を表 6 に示す。

【表 6】

区分	熱可塑性樹脂成形体厚さ(mm)	破裂個数(ヶ)	
		落下なし	落下あり
実施例 6	0.6	0/20	0/20
実施例 2	1.0	0/20	0/20
実施例 7	1.4	0/20	0/20
比較例 6	0.4	1/20	8/20
比較例 7	1.7	0/20	0/20

表 6 に示したように、実施例 6、実施例 2、実施例 7、比較例 7 において破裂の発生が認められなかったのに対して比較例 6 にシール破裂の発生が認められた。ポリプロピレン樹脂成形体は、常温においては剛直でありキャップを中から支える役目をしていると考えられる。該ポリプロピレン製成形体の厚さが小さい比較例 6 の場合、キャップを中から支える力が小さいために、落下試験を実施するとキャップが変形し、ガスケットの圧縮率が上昇し、排気弁の動作圧力が増大したために破裂に至ったものと考えられる。

【0053】

実施例 2 に併せて、実施例 6、7 および比較例 6、7 の充電試験 2 の試験結果を表 7 に示す。

【表 7】

区分	熱可塑性樹脂成形体厚さ(mm)	漏液発生個数(ヶ)	
		直後	3ヶ月後
実施例 6	0.6	0/20	0/20
実施例 2	1.0	0/20	0/20
実施例 7	1.4	0/20	0/20
比較例 6	0.4	0/20	0/20
比較例 7	1.7	0/20	5/20

表 7 に示したように、実施例 2、6、7 及び比較例 6 においては漏液の発生が認められなかったのに対して、比較例 7 においては 3 ヶ月放置後において漏液の発生が認められた。比較例 7 においてはクリープ変形によってポリプロピレン樹脂成形体の厚さの現象が大きく、ゴム製弾性体の圧縮率が低下して排気弁の動作圧力が低下したために、充電中に封口板に設けた透孔を通して漏液が発生してものと考えられる。これに対して実施例 2、6

、7および比較例6はポリプロピレン樹脂成形体のクリープ変形による厚さの減少が小さく、ゴム製弾性体の圧縮率が低下しないために排気弁の弁作動圧が維持され、漏液発生が防止されたものと考えられる。

以上に記述した評価結果から、熱可塑性樹脂成形体の厚さを0.6～1.4mmとすることが好ましく、また、弁室の厚さを低く抑えその占有体積を出来るだけ小さくするためには、熱可塑性樹脂成形体の厚さを0.6～1.0mmとすることがさらに好ましい。

#### 【0054】

前記実施例1に記述したように、機器へ装着する際に蓄電池に方向性がなく、装着し易いところからキャップ状端子が円筒状であることが好ましく、該キャップで囲まれた弁室内に配置する弁体もキャップの形状に合わせて円筒状であることが好ましい。図1において弁体を構成する熱可塑性樹脂成形体8の直径は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂成形体8の直径が弁室の直径(キャップ2の筒状部の内径)に比べて小さく、熱可塑性樹脂成形体8の側面とキャップ2の内壁の間に大きな隙間があると、電池を落下させた際にキャップの変形を抑制する効果が得られない虞があり、また、弁体を弁室の中央に位置させる位置決めに支障を来す虞がある。このような虞を無くするためには熱可塑性樹脂成形体8の直径を弁室の直径の80%以上にすることが好ましく90%以上にすることがさらに好ましい。また、熱可塑性樹脂成形体8の直径がゴム製弾性体4の直径に比べて小さいと、ゴム製弾性体の押圧力によって熱可塑性樹脂成形体8がクリープ変形する度合いが大きくなり、ゴム製弾性体の圧縮率が時間の経過と共に低下する虞があり、さらにゴム製弾性体を均一に圧縮出来ない虞があるので、熱可塑性樹脂成形体8の直径をゴム製弾性体の直径に比べて大きく設定することが好ましい。

#### 【0055】

また、本発明においては蓄電池温度が高温になり、軟化した熱可塑性樹脂成形体8が弁室内に設けた空き空間9に向かって移動し易くするために、ゴム製弾性体の中央部分における圧縮率を周縁部分の圧縮率に比べて高くし、軟化もしくは融解した熱可塑性樹脂成形体がゴム製弾性体の圧縮応力によって弁室の周縁部分に追いやられるように設定することが好ましい。ゴム製弾性体の中央部分における圧縮率を周縁部分の圧縮率に比べて高くする方法はとくに限定されるものではないが、例えば、弁体の中央部分と周縁部分の厚さを同じくし、図5に示すように封口板1に傾斜を設けて、弁室の中央部分の高さを周縁部分の高さに比べて小さくする方法、弁室の中央部分と周縁部分の高さを同じくし、図6に示すように弁体を構成するゴム製弾性体の中央部分の厚さを周縁部分の厚さに比べて大きくする方法が適用出来る。弁室の中央部分の高さと周縁部分の高さの差、ゴム製弾性体の中央部分の厚さと周縁部分の厚さの差は特に限定されるものではないが、5～20%が好ましい。その差が5%未満では弁室の中央部分の高さを小さくしたり、ゴム製弾性体の中央部分の厚さを大きくして効果が得られ難い。また、その差が20%を超えるとゴム製弾性体の周縁部分の圧縮率が低下して排気弁の弁作動圧が低くなる虞があるので好ましくない。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0056】

本発明は、密閉形蓄電池内部の圧力が異常に上昇したときに蓄電池内部に蓄積した気体を外部に放出するための排気弁を備える密閉形蓄電池において、蓄電池の温度が100℃を超える温度に昇温したり、さらに蓄電池を落下させるなどしてキャップが変形した状況下においても排気弁を確実に動作させて、蓄電池内部の圧力が上昇することによって蓄電池が破裂するのを防止するものであって、特に高温において蓄電池内部の圧力が急激に上昇する密閉形ニッケル水素蓄電池の破裂防止に有効であって、産業上の利用可能性の高いものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0057】

【図1】本発明の密閉形蓄電池の要部断面図である。

【図2】従来の密閉形蓄電池の要部断面図である。

【図3】本発明電池及び比較例電池の周囲温度と排気弁の弁作動圧の関係を示すグラフで



ある。

【図4】実施例電池と比較例電池を落下試験に供したときの排気弁の弁作動圧を示すグラフである。

【図5】本発明の別の実施形態に係る密閉形蓄電池の要部断面図である。

【図6】本発明の別の実施形態に係るゴム製弾性体の非圧縮状態における断面形状を示す図である。

【符号の説明】

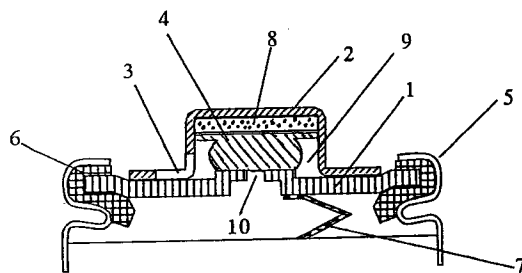
【0058】

- 1 封口板
- 2 キャップ
- 3 排気孔
- 4 ゴム製弾性体
- 8 熱可塑性樹脂成形体
- 9 空き空間
- 10 透孔

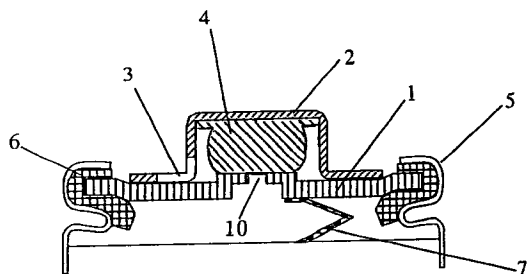
10

20

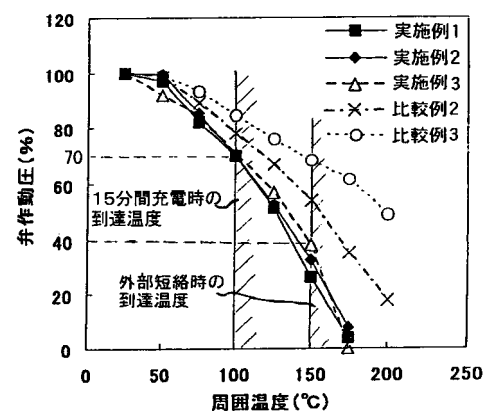
【図1】



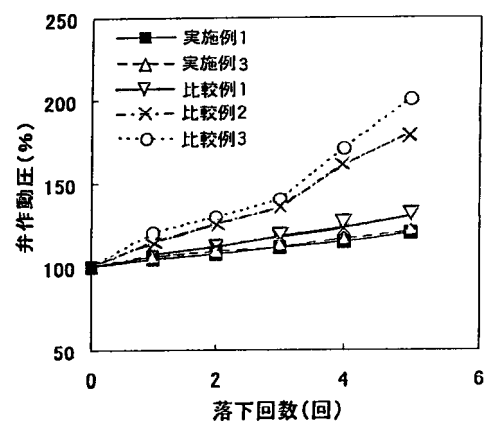
【図2】



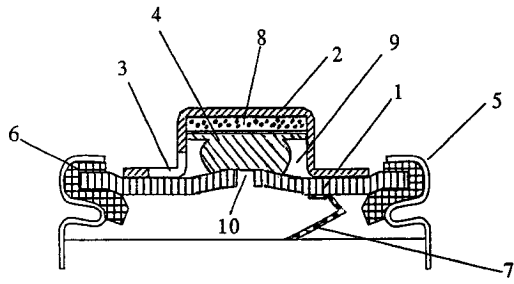
【図3】



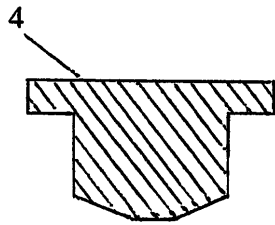
【図4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 6 - 3 2 5 7 4 2 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 4 1 2 0 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 2 / 1 2