

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4876302号  
(P4876302)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.

F 1

H 0 1 M 2/12 (2006.01)

H 0 1 M 2/12 1 0 2

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-257374 (P2000-257374)  
(22) 出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)  
(65) 公開番号 特開2002-75316 (P2002-75316A)  
(43) 公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
審査請求日 平成19年7月23日(2007.7.23)

(73) 特許権者 507151526  
株式会社GS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 植村 敦司  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72) 発明者 鈴木 基行  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

審査官 渡部 朋也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排気口をゴム弁で封口した構造の安全弁を有する密閉型鉛蓄電池であって、ゴム弁の材質がEPDMゴムであり、前記ゴム弁には分子構造中に塩素を含まないフッ素オイルが塗布されており、前記フッ素オイルが炭素、フッ素、酸素のみからなるパーフルオロポリエーテル系オイルであることを特徴とする密閉型鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、密閉型鉛蓄電池に関し、特にその安全弁の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の密閉型鉛蓄電池用安全弁構造の例を図1に示す。本構造は、電槽蓋1に設けたパイプ状排気口2の先端をキャップ型ゴム弁3で覆うことで気密性を保つ構造である。そしてこのような構造の安全弁は、鉛蓄電池内部で発生したガスにより電池内の圧力が上昇した場合、合成樹脂製である電槽が割れるのを防ぐためにキャップ型ゴム弁が開き、排気口からガスを排出し、また、放置時等に電池内の圧力が減少した場合、キャップ型ゴム弁がパイプ状排気口に密着して外部の空気を鉛蓄電池内に入り込むのを防ぐように動作する。

【0003】

このような排気口をゴム弁で封口した構造の安全弁を有する密閉型鉛蓄電池においては、

ゴム弁の材質として、クロロブレンゴム，EPDMゴム等がこれまで使用されてきたが、耐酸性等の点から最近ではEPDMゴムの使用が増えている。

【0004】

また、安全弁での気密性を向上させたり、ゴム弁の劣化を防止したりするために、シール用オイルとしてシリコンオイルやフッ素オイルがゴム弁に塗布されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ゴム弁に従来塗布されていたシリコンオイルには、比較的蒸気圧が高く、長期間の使用でオイルが蒸発してしまうという特性があり、このためにシリコンオイルをゴム弁に塗布した構造を有する電池では、ゴム弁が早期に劣化し、所定圧力で安全弁が作動しなくなってしまう、内圧が上昇して電槽がふくれたり、割れたりするという問題があった。

10

【0006】

一方、フッ素オイルを用いた場合には、これをクロロブレンゴム製のゴム弁に塗布すると、ゴム中の成分がオイル中に溶出してしまい、ゴム弁の劣化を促進させるという問題があり、フッ素オイルが電池内に混入した場合に、フッ素オイルの種類にもよるが、電池の自己放電速度を増大させてしまうという問題があった。

【0007】

本発明は、上記問題を解決し、耐久性に優れた電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

20

本願発明は、排気口をゴム弁で封口した構造の安全弁を有する密閉型鉛蓄電池であって、ゴム弁の材質がEPDMゴムであり、前記ゴム弁には分子構造中に塩素を含まないフッ素オイルが塗布されており、前記フッ素オイルが炭素，フッ素，酸素のみからなるパーフルオロポリエーテル系オイルであることを特徴とするものである。

【0009】

本発明は、ゴム弁に塗布するオイルについて種々検討した結果、フッ素オイルは比較的蒸気圧が低く、さらに、フッ素オイルを用いた場合に生じる上記問題は、フッ素オイルの分子中に含まれることのある塩素がその原因となっていることを突き止めることによって成されたものである。そして、ゴム弁に分子構造中に塩素を含まないフッ素オイルを塗布することで、上記のような問題が解消され、耐久性に優れた電池が実現できる。

30

【0010】

尚、上記分子中に塩素を含まないフッ素オイルとしては、炭素，フッ素，酸素のみからなるパーフルオロポリエーテル系オイルが特に好ましい。これは、このようなフッ素オイルは、例えば、炭素，フッ素のみからなるフッ素オイルに比べて安価であり、耐薬品性、ゴム弁や電槽樹脂との適合性等の性能にも優れているからである。

【0011】

また、上記分子中に塩素を含まないフッ素オイルの塗布されるゴム弁の材質としては、EPDMゴムが特に好ましく、EPDMゴムに上記炭素，フッ素，酸素のみからなるパーフルオロポリエーテル系オイルを塗布したものがさらに好ましい。これは、ゴムとフッ素オイルとの反応性をより抑えることができ、耐久性を更に高めることができるからである。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本願発明の実施の形態について、実施例と共に説明する。

【0013】

本願発明の密閉型鉛蓄電池は、排気口をゴム弁で封口した構造の安全弁を有する密閉型鉛蓄電池であるが、安全弁構造としては、例えば上記図1に示した構造をそのまま用いることができ、当然のことではあるが、ゴム弁の寸法はパイプ状排気口の寸法によって変わる。

【0014】

以下に示すのは、2V，200Ahの密閉型鉛蓄電池に対して本願発明を適用した場合の

50

例である。

【 0 0 1 5 】

安全弁の構造は、図 1 に示したものと同一である。キャップ型ゴム弁 3 の材質は、EPDM ゴムであり、その内径はパイプ状排気口 2 の外径よりも若干小さくした。用いた EPDM ゴムのシェアー硬度は 45、キャップ型ゴム弁 3 の寸法は、直径 11.5 mm、側面肉厚 1.0 mm、天面肉厚 1.8 mm、高さ 6.0 mm、パイプ状排気口 2 の寸法は、直径 12 mm、高さ 10 mm である。シール用オイル（ゴム弁に塗布するオイル）としては、下記表 1（塗布したオイルの分子式を示す表である。）に示すパーフルオロポリエーテル系オイルを用いた。なお、比較の為に、このパーフルオロポリエーテル系オイルに替えて、シリコンオイル、フッ素オイル（含塩素）を使用した電池をそれぞれ作製した。

10

【 0 0 1 6 】

【表 1】

塗布オイル	分子式
シリコンオイル	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
フッ素オイル（含塩素）	$(\text{CF}_2\text{CFCl})_n$
パーフルオロポリエーテル系オイル	$\text{CF}_3[(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n(\text{OCF}_2)_m]\text{OCF}_3$

これら3種の電池について、60℃、2.23V/セルで1年間フロート試験を行い、2カ月ごとに容量試験を行った。また、フロート試験後に安全弁の開閉弁圧を測定し、正常に作動するか否かを調査した。フロート試験中の容量推移を図 2 に示す。

20

【 0 0 1 7 】

シリコンオイルを塗布した電池では、安全弁が正常に作動しておらず、フロート試験においても放電容量が低下していた。これはオイルが試験期間の経過とともに蒸発してしまい、ゴム弁が正常に作動しなくなり、気密性が失われ、電池内に外部の空気が入ってしまったためである。

【 0 0 1 8 】

フッ素オイル（含塩素）を塗布した電池では、早期に放電容量が低下したが、ゴム弁は正常に作動していた。これはゴム弁に塗布したフッ素オイル（含塩素）が電池内に入ってしまったため、電池性能に悪影響を与えたためであった。

30

【 0 0 1 9 】

これらに対し、パーフルオロポリエーテル系オイルを塗布した電池では1年間のフロート試験後でも、正常に作動し、放電容量も約 80% であり、他のオイルを塗布した電池よりも放電容量の低下が少なく、優れたオイルであることがわかった。

【 0 0 2 0 】

上記使用した各種オイルの蒸気圧を図 3 に示す。パーフルオロポリエーテル系オイルは他のオイルに比べ蒸気圧が低く、蒸発しにくいオイルであることがわかる。

【 0 0 2 1 】

上記使用した各種オイルが電解液に混入した場合の電池性能に及ぼす影響を図 4 に示す。この図は、2V、50Ah の密閉型鉛電池中に、表 1 に示した各種オイルを 2wt% 添加し、60℃ で放置試験を行った場合の端子電圧の推移を示す図であり、端子電圧の低下速度を自己放電速度とみなした。

40

【 0 0 2 2 】

シリコンオイル、パーフルオロポリエーテル系オイルは 40 日経過しても端子電圧が 2V 以上であったが、フッ素オイル（含塩素）は 10 日目には 1.5V 以下となっていた。これは分子構造中の塩素がオイルから遊離して、自己放電速度を増大させたためであった。

【 0 0 2 3 】

下記表 2 に上記各種オイルを用いた電池についての試験結果をまとめて示す。

【 0 0 2 4 】

【表 2】

50

塗布オイル	フロート試験		放置試験	蒸気圧
	ゴム弁の作動状態	放電容量	自己放電速度	
シリコンオイル	×	×	○	×
フッ素オイル（含塩素）	○	×	×	×
パーフルオロポリエーテル系オイル	○	○	○	○

上記結果から、パーフルオロポリエーテル系オイルを用いた本願発明実施例の電池では、安全弁の作動状態が優れ、さらに、電池内へのオイルの混入による電池特性の低下も生じ

10

【0025】

なお、上記実施例では、パーフルオロポリエーテル系オイルとして側鎖を有する構造のものを用いたが、これに限定されるものではなく、炭素、フッ素、酸素のみから構成されるパーフルオロポリエーテル系オイルを用いれば、上記実施例の電池で得られたのと同様の効果を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】

E P D M ゴムのゴム弁に分子構造中に塩素を含まないフッ素オイルである、炭素、フッ素、酸素のみからなるパーフルオロポリエーテル系オイルを塗布した本願発明の密閉型鉛蓄電池によれば、耐久性に優れた電池が得られ、オイルの電池性能への悪影響が非常に少なくなり、長期間の使用に際しても開閉弁作動圧力を初期状態と殆ど変わらずに安定して維持できるようになる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 密閉型鉛蓄電池用安全弁構造の例を示す図。

【図2】 60 フロート試験中の容量推移を示す図。

【図3】 各種オイルの蒸気圧を示す図。

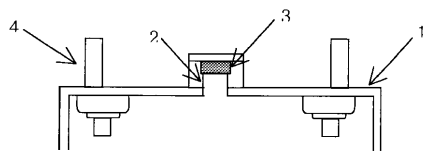
【図4】 60 で放置試験を行った場合の端子電圧の推移を示す図。

【符号の説明】

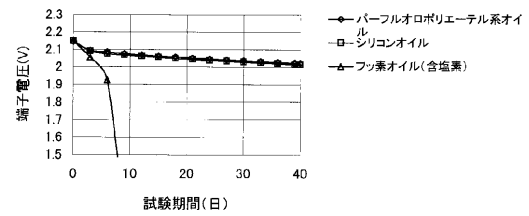
1. 電槽蓋
2. パイプ状排気口
3. キャップ型ゴム弁
4. 端子

30

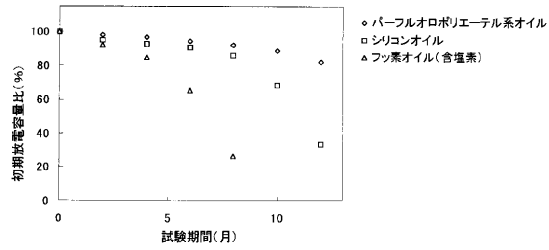
【図 1】



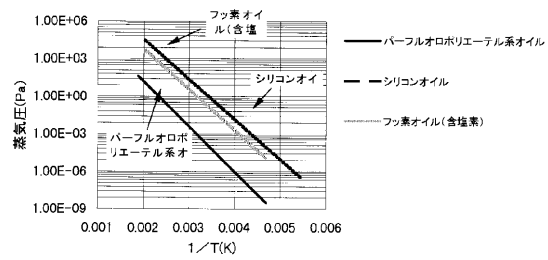
【図 4】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 3 - 2 7 4 6 6 0 ( J P , A )  
実開昭 5 0 - 1 4 5 4 2 9 ( J P , U )  
特開平 0 6 - 1 4 0 0 1 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 2/12