

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6509562号
(P6509562)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/14 (2006.01)	HO 1 M 4/14 Q
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 C
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70 Z
HO 1 M 4/73 (2006.01)	HO 1 M 4/73 A

請求項の数 14 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-560886 (P2014-560886)	(73) 特許権者 514227715 アークアクティブ リミテッド ニュージーランド 8024 クライスト チャーチ ミドルトン バーミンガム ド ライブ 3 ユニット 5
(86) (22) 出願日	平成25年3月8日(2013.3.8)	(74) 代理人 100094569 弁理士 田中 伸一郎
(65) 公表番号	特表2015-513197 (P2015-513197A)	(74) 代理人 100088694 弁理士 弟子丸 健
(43) 公表日	平成27年4月30日(2015.4.30)	(74) 代理人 100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦
(86) 國際出願番号	PCT/NZ2013/000031	(74) 代理人 100095898 弁理士 松下 满
(87) 國際公開番号	W02013/133724	(74) 代理人 100098475 弁理士 倉澤 伊知郎
(87) 國際公開日	平成25年9月12日(2013.9.12)	
審査請求日	平成28年3月7日(2016.3.7)	
(31) 優先権主張番号	61/608, 259	
(32) 優先日	平成24年3月8日(2012.3.8)	
(33) 優先権主張国	米国(US)	
(31) 優先権主張番号	61/667, 626	
(32) 優先日	平成24年7月3日(2012.7.3)	
(33) 優先権主張国	米国(US)	

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された鉛蓄電池構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛蓄電池またはセルであって、

非コンポジットの集電体としての導電性纖維を含む導電性纖維材料及び前記導電性纖維材料内のアクティブマスを含み、前記導電性纖維材料は、前記電池またはセルのフル充電時に、空隙率が少なくとも 0.3 であり、前記空隙率は、前記アクティブマス内の鉛及び前記導電性纖維材料の間の孔により占められた容積を、前記孔、鉛及び前記導電性纖維材料の全容積で割ったものであり、前記導電性纖維材料の質量に対する鉛の質量充填比が、体積比に換算して、0.7 : 1 ~ 約 1.5 : 1 の範囲内である少なくとも一つの電極、及び / 又は、

コンポジットの集電体としての金属格子及び導電性纖維を含む導電性纖維材料と、前記金属格子及び導電性纖維材料内のアクティブマスを含み、前記アクティブマスの少なくとも 20 % は前記導電性纖維材料内にあり、前記導電性纖維材料は、前記電池またはセルのフル充電時に、空隙率が少なくとも 0.3 であり、前記空隙率は、前記アクティブマス内の鉛及び前記導電性纖維材料の間の孔により占められた容積を、前記孔、鉛及び前記導電性纖維材料の全容積で割ったものであり、前記導電性纖維材料の質量に対する鉛の質量充填比が、体積比に換算して、0.7 : 1 ~ 約 1.5 : 1 の範囲内である少なくとも一つの電極、

を含む鉛蓄電池またはセル。

【請求項 2】

10

20

前記導電性纖維材料の質量に対する鉛の質量充填比が、体積比換算で、約 1 : 1 ~ 約 1 0 : 1 の範囲内である、請求項 1 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 3】

前記導電性纖維材料は、フル充電時に約 0 . 3 ~ 約 0 . 9 の間の空隙率を有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 4】

前記導電性纖維材料中の前記導電性纖維間の平均纖維間間隔は、前記導電性纖維の平均纖維径の約 0 . 5 ~ 約 1 0 倍である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 5】

前記導電性纖維材料は炭素纖維材料を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 6】

前記炭素纖維材料は、織物炭素纖維材料又は不織炭素纖維材料を含む、請求項 5 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 7】

前記炭素纖維材料は、前記材料の主要面における長さ寸法および幅寸法を有し、前記材料の前記主要面に垂直な平均厚さは 5 mm 未満である、請求項 5 又は 6 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 8】

前記アクティブマスは、前記導電性纖維材料に付着された Pb ベースの粒子の導電性鎖を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 9】

前記 Pb ベースの粒子の平均粒径は 1 0 ミクロン未満である、請求項 8 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 10】

前記アクティブマスは膨張剤も含む、請求項 8 又は 9 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 11】

前記電極は、外部接続のための金属突起を少なくとも 1 つの縁部に沿って含む、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 12】

前記電極は、前記導電性纖維材料の片側または両側上においてマクロスケール金属導体を含み、前記マクロスケール金属導体は、前記導電性纖維材料および前記金属突起へ導電的に取り付けられ、又は、前記電極は、マクロスケール金属導体を導電的に挟む前記導電性纖維材料の 2 つの層を含み、該マクロスケール金属導体は、前記導電性纖維材料および前記金属突起へ導電的に取り付けられている、請求項 1 1 に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 13】

前記金属格子は Pb 格子を含む、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池またはセル。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の電池を含むハイブリッド自動車用車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、鉛蓄電池（鉛酸電池、Pb 酸電池）、特に、限定するものではないが、ハイブリッド車両用の自動車用電池のための改善された電池構造に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

鉛蓄電池（鉛酸電池、Pb 酸電池）は、電池の電極表面での電気化学反応によってエネルギーの保存および放出を行う。フル充電状態における各セルは、元素鉛（Pb）および

10

20

30

40

50

鉛(IV)二酸化物(PbO_2)の電極を、希硫酸(H_2SO_4)の電解質中に含む。放電状態では、2つの電極が鉛(II)硫酸塩($PbSO_4$)に変化し、電解質から溶解硫酸が失われ、主に水となる。ペーストプレート構造において、各プレートは、酸化鉛(Pb および PbO)および希硫酸の混合物を含むペーストが初期に充填された鉛格子からなる。この構造により、セル形成(隣接粒子間の結合が発生する第1の充電および放電サイクル時)時においてペースト中の酸がプレート中の酸化鉛と反応し、その結果、電気伝導度および活性表面積が増加し、よって電池容量も増加する。ペーストは、カーボンブラック、沈降硫酸バリウム(微粒子硫酸バリウム)およびリグノスルホン酸塩も含み得る。

【0003】

自動車排出の低下および/または燃料効速度の向上への世界的な要求に起因する車両のハイブリッド化により、車両電池への要求も高まっている。最も一般的な車両電池として、鉛蓄電池がある。例えば、欧州連合によって設定された長期排出目的は、新車の場合は2020年までに95gの二酸化炭素/km以下に定められている。

10

【0004】

多くの新たな内燃機関(ガソリン、ディーゼルまたはガス)によって動力供給される車両にも、アイドリング排除機能があり、エンジンが、車両の静止時または低速走行時においてオフに切り替わるように構成されている。このような車両は、ストップ/スタート車両またはマイクロハイブリッド車両と呼ばれる。各エンジンの再起動時に電池からエネルギーが引き出されるが、このようなエネルギー引き出しが、再充電によるエネルギー交換よりも高速で発生した場合、通勤時など、エンジンがオンとなる期間が比較的短い時間に、電池の充電(または充電状態)を維持できなくなる。また、空調、ラジオなどの車両内の他の機能(「ホテル充填」と呼ぶ)の維持のために車両エンジンにオフとなっている期間であっても、電流が電池から引き出される。電池の充電が十分に低下すると、車両電池管理システムがアイドリング排除機能よりも優先され、これにより、電池の充電状態が回復するまで、エンジンストップ/スタートが回避される。そのため、例えば通勤の渋滞時にも電池の充電を維持するためには、このようなストップ/スタート車両またはマイクロハイブリッド車両用の電池の動的電荷受容性(DCA)速度を高くする必要が出てくる。動的電荷受容性(DCA)比とは、電池が充電を受容する比を指す。

20

【0005】

ハイブリッド化レベルが高い車両(例えば、内燃機関および電動機双方を含む車両)は典型的には、回生制動を含む。回生制動においては、制動力が発電機から付加されると、発電機からの電気エネルギーが車両電池内へ保存される。車両電池の充電は、(ここでは交流発電機を含む)発電機も駆動する内燃機関が動作していない期間における回生制動からの電流のみによって行われる。回生制動下においては、比較的高い充電電流が車両電池へ短期間にわたって供給されるため、回生制動を用いたハイブリッド車両用電池のDCAも高くする必要が出てくる。完全な電気車両にも、回生制動が含まれる。

30

【0006】

ハイブリッド車両の充電システムは、エンジン駆動発電機を用いて、車両電池の充電状態を、フル充電未満に(例えば、約80%の充電状態に)維持するように構成されている。そのため、回生制動からのさらなる充電エネルギーを受容するために使用可能な容量が一般的に存在する。しかし、放電サイクルおよび(フル充電未満の)充電サイクルが多く繰り返されると、電池のDCAが典型的には経時に低下し、AGM電池の場合、数千サイクル内において約0.1~0.3A/Ah(または0.1~0.3C)で動作することが多い。このような電荷受容性の低下に起因して、車両の燃料節減能力が低下する。自動車メーカーが理想とする電池は、スタート/ストップ機能および回生制動機能の燃料節減の可能性を最大にするため、5~10秒の期間にわたって2A/ahまたはさらには3A/Ahまでを受容することができる電池である。しかし、0.1~0.3A/Ahを超える向上が得られれば、かなりの向上といえる。典型的には、ハイブリッド車両の充電システムは、電池からの放電の後、(エンジン駆動発電機により)電池を充電するように配置されていることが多い。一般的に、車両の電池管理システムは、電池のフル充電(または

40

50

「再調整」)を定期的に行って、電池DCAを、例えば3ヶ月毎に回復させる。理想的な鉛蓄電池(特に、ハイブリッド車両用のもの)は、定期的なフル充電を必要とせずにDCAを維持するか、または、少なくともより高速のDCAを再調整サイクル間に維持する。

【0007】

鉛蓄電池において、DCAは、陰極における充電反応によって主に決定される。

【0008】

電池が、例えば、より高い体積エネルギー密度などの他の要求を満たすべきこともある。体積エネルギー密度(VED)とは、電極の単位体積あたりに供給されるエネルギーを指す。閉鎖型の鉛蓄電池系の場合、水消費の低減も必要となる。詳細には、自動車用電池は、低温におけるエンジン起動のために高電流を送達できる必要がある。コールドクランキンギングアンペア(CCA)試験において、電池のそのような能力が試験される。

10

【0009】

米国特許第7569514号に、活性炭を吸収ガラスマット電池中の電極として用いて硫酸化を解消し、これにより、電池の動的電荷受容性能力を増加させる例が記載されている。

【0010】

米国特許第4429442号に、アクティブマスの機械的完全性を向上させるための、金属格子およびアクティブマスと、アクティブマス側の炭纖維材料とを含む鉛蓄電池プレートが記載されている。

20

【0011】

米国特許第4342343号に、ペーストプレート面上に相互接続された炭素纖維を備えた負鉛酸保存電池プレートが記載されている。製造時に、纖維をペーパーキャリアへ固定した後にプレートへ押圧することにより、成形性が向上される。

【0012】

米国特許第6617071号に、格子プレート表面上に形成された導電性ポリマーマトリクスを有する電極が記載されている。この電極に、導電性ポリマーマトリクスは、超微細粒子またはナノ粒子の活性材料を含む。

【0013】

本出願人らの国際公開第2011/078707号に、纖維間間隔のフィラメントの導電性纖維材料と、纖維へ取り付けられたP粒子の導電性鎖とを電流収集器としての含む鉛蓄電池が開示されている。このような構成により、改善された電池性能(特にDCA)が得られる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の少なくとも一部の実施形態の目的は、改善されたまたは少なくとも代替的な電極および/またはセルおよび/または電池(特に用途実施限定するものではないが、ハイブリッド車両内における用途に適したもの)ならびに/あるいはその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0015】

広範にいえば、一態様において、本発明は、鉛蓄電池(鉛酸電池、Pb酸電池)またはセルを含む。鉛蓄電池またはセルは、少なくとも1つの(非コンポジットまたはコンポジット)電極を含む。少なくとも1つの(非コンポジットまたはコンポジット)電極は、電流収集器としての導電性纖維材料と、鉛の質量充填比とを含む。フル充電時における導電性纖維材料の(鉛および導電性纖維間の孔部が占める部分体積である)空隙率は、少なくとも約0.3である。導電性纖維の質量に対する(任意の形態の)鉛の質量充填比は、体積比に変換した場合、約0.7:1または約1:1~約1.5:1または約1.0:1の範囲であり(それぞれ、電極の少なくとも大部分にわたり、より好適には電極のほぼ全体にわたる)。

50

【0016】

広範にいえば、別の態様において、本発明は、鉛蓄電池またはセルの製造方法を含む。この製造方法は、少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット）電極を形成することを含む。少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット）電極は、電流収集器として導電性纖維材料を含む。フル充電時における導電性纖維材料の（鉛および導電性纖維間の孔部が占める部分体積である）空隙率は少なくとも約0.3である。導電性纖維の質量に対する鉛の質量充填比は、体積比に変換した場合、約0.7:1または約1:1～約1.5:1または約1.0:1の範囲である。

【0017】

一部の実施形態において、空隙率は、約0.3～約0.9、約0.3～約0.85であり、より好適には約0.3～約0.8であり、より好適には約0.5～約0.98であり、さらに好適には約0.8～約0.95である。

10

【0018】

一部の実施形態において、活性材料の金型体積充填比を導電性纖維に対するPbに変換した場合、約0.7:1または約1:1～約7:1であり、または約1.5:1～約5:1であり、または約2:1～約4:1である。

【0019】

典型的には、空隙率は、鉛と炭素との間の通路として存在することができ、これにより、鉛粒子を炭素纖維それぞれの間に形成することができる。一部の実施形態において、導電性纖維間の平均間隔は約0.5～約1.0であり、より好適には約1～約5の纖維径である。一部の実施形態において、纖維間の平均纖維間間隔は50ミクロン未満または20ミクロン未満である。好適には、平均纖維間間隔は少なくとも材料の大部分上にあり、より好適には実質的に金型材料全体上にある。好適な実施形態において、平均纖維径は、約20ミクロン未満または約10ミクロン未満である。

20

【0020】

広範にいえば、別の態様において、本発明は、鉛蓄電池またはセルを含む。鉛蓄電池またはセルは、少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット）電極を含む。少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット）電極は、電流収集器として導電性纖維材料を含む。フル充電時における導電性纖維材料の（鉛および導電性纖維間の孔部が占める部分体積である）空隙率は少なくとも約0.3である。導電性纖維材料は、鉛の量の（任意の形態の）（それぞれが電極の少なくとも大部分にわたる）導電性纖維の量に対する充填比を含む。導電性纖維は、空隙率のプロット（x軸）上の点を規定する。充填比に対して、鉛の量の導電性纖維の量に対する充填比（y軸）が設けられる。充填比に対する充填比（y軸）は、プロット上の1つの線によって規定される領域内において約98%のx軸空隙率値から約-1/0.02の傾きを以て延び、プロット上の別の線によって規定される領域内において約70%のx軸空隙率値から約-1/0.3の傾きを以て延びる。

30

【0021】

一部の実施形態において、導電性纖維の質量に対する鉛の空隙率および質量充填比は、体積比に変換した場合、プロット上の点を共に規定する。このプロット上の点は、1つの線によって規定された約97%のx軸空隙率値から約-1/0.03の傾きで約80%のx軸空隙率値から約-1/0.2の傾きで別の線までの領域内に入るか、あるいは、1つの線によって規定された96%のx軸空隙率値から-1/0.04の傾きで85%のx軸空隙率値から約-1/0.15の傾きで別の線までの領域内に入る。

40

【0022】

広範にいえば、別の態様において、本発明は、少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット電極を含む鉛蓄電池またはセルを含む。少なくとも1つの（非コンポジットまたはコンポジット電極は、電流収集器として炭素纖維材料を含む。炭素纖維材料の炭素纖維体積分率は、40%未満である。鉛の量の（任意の形態の）炭素纖維の量に対する充填比は、0.5を超える（それぞれ、電極の少なくとも大部分にわたり、より好適には電極のほぼ全体にわたる）。

50

【0023】

一部の実施形態において、炭素纖維体積分率は30%未満であり、鉛の炭素纖維に対する質量充填比を体積比に変換して得られる値は0.7を超える、または、炭素纖維体積分率は20%未満であり、鉛の炭素纖維に対する質量充填比を体積比に変換して得られる値は1:1を超える。

【0024】

広範にいえば、別の態様において、本発明は、少なくとも1つの（コンポジット）電極および金属格子を含む鉛蓄電池またはセルを含む。少なくとも1つの（コンポジット）電極は、電流収集器として導電性纖維材料を含む。電極はまた、電流を生成する電解質アクティブマスを含む。電流を生成する電解質アクティブマスのうち少なくとも20%は、導電性纖維材料中に存在する。

10

【0025】

一部の実施形態において、アクティブマスのうち少なくとも40%、50%、80%または80%以下量が、導電性纖維材料中に存在する。よって、アクティブマスの80%、60%、50%または20%未満を金属格子中に分散させることができる。

【0026】

一部の実施形態において、導電性纖維材料は炭素纖維材料を含み、金属格子は鉛格子を含む。

【0027】

一部の実施形態において、導電性纖維材料は、金属格子のうち少なくとも1つのいずれかの側部上の複数の層として存在する。あるいは、導電性纖維材料は、金属格子の片側上の単一の層として存在する。

20

【0028】

金属格子は、類似の表面積を持ち得、または特に主要面において導電性纖維材料成分に対して類似の高さおよび幅寸法を持ち得る。しかし、別の実施形態において、金属格子は、より小さな寸法を持ち得（例えば、より小さな高さおよび幅寸法）、また、そのいずれかの側上において上において2つのより大きな炭素纖維層間ににおいて例えばより幅狭鉛ストリップを含み得る。

【0029】

炭素纖維層は、格子が炭素纖維層からの電流を受容できるように金属格子へ導電的に接続され、電極へ外部接続される。

30

【0030】

導電性纖維材料は、（交差する縦横纖維を含む）織物材料、ニット材料、または不織材料（例えば、フェルト材料）であり得る。陽極または電極、陰極または電極あるいはこれら両方を、導電性纖維材料の1つ以上の層によって形成することができる。好適には、導電性纖維の材料密度も、鉛の材料密度よりも小さい。電流収集器材料は、炭素纖維材料を含み得る（例えば、織物またはニットまたはフェルトまたは不織炭素纖維織物）。炭素纖維電流収集器の材料を十分な温度まで熱処理することにより、電気伝導度を高めることができる。熱処理は、電気アーク放電によって行われ得る。典型的には、導電性纖維材料は、材料の主要面において長さおよび幅寸法を有し、材料の主要面に対して垂直に深さを有する。電流収集器纖維材料の平均深さは、少なくとも0.2mmまたは少なくとも1mmおよび/または5mmまたは3mmまたは2mm未満であり得る。電流収集器は、導電性纖維材料の複数の層を含み得る。電流収集器材料のバルク抵抗率は10mm未満であり、好適には1mmまたは0.1mm未満である。

40

【0031】

広範にいえば、別の態様において、本発明は、少なくとも1つの電極および金属格子を含む鉛蓄電池またはセルを含む。少なくとも1つの電極は、電流収集器として導電性纖維材料として含む。電極はまた、電流を生成する電解質アクティブマスを含む。導電性纖維材料のバルク抵抗率は10mm未満である。

【0032】

50

少なくとも一部の実施形態において、本発明の電極構造を含むセルおよび／または電池は、改善されたまたは比較的高いDCAおよびCCA双方を持ち得、かつ／または、より多数の充電／放電サイクルでDCAまたはより高速のDCAを維持し得るため、ハイブリッド車両内における用途に特に適している。上記に代えてあるいは上記に加えて、本発明の上記または他の実施形態のセルおよび／または電池は、より低い水消費および／または改善されたまたは比較的高いVEDおよび／または改善された電池寿命を持ち得る。

【0033】

本明細書中において用いられる「含む」という用語は、「少なくとも部分的に～からなる」ことを意味する。本明細書中において「含む」という用語を含む記述を解釈する場合、当該用語によって指定される特徴以外の特徴または当該用語によって指定される特徴も存在し得る。関連する用語（例えば、「comprise」および「comprises」）も同様に解釈されるべきである。 10

【0034】

添付図面を参照して、例示として本発明をさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】鉛酸セルにおいて用いられる多様な陰極における炭素に対する活性材料の比（体積比）と空隙率との間のプロットである。これらの鉛酸セルは全て、炭素マトリックス内ヘロードされる活性材料から構成される。

【図2】炭素に対する活性材料の比（体積比）の領域と空隙率との間のプロットである。このプロットは、図1中の多様な電極も含む。 20

【図3a】炭素纖維材料上に形成された電極の圧力ダイカストによる外部接続のための金属突起を備えた炭素纖維電極の模式図である。

【図3b】タブが付加された別の形状の突起を示す。

【図3c】炭素纖維材料突起を含む複数の層の断面図である。

【図4】本発明の実施形態の電極の片側からの模式図であり、金属ワイヤまたはテープが、マクロスケール電流収集器として片側に取り付けられる。

【図5】本発明の実施形態の電極の模式断面図である。金属ワイヤまたはテープが、マクロスケール電流収集器として片側に取り付けられる。 30

【図6】本発明の実施形態の電極材料の2つの部分から構成される電極の模式断面図である。金属ワイヤまたはテープが、マクロスケール電流収集器として埋設または挿設される。

【図7】本発明の一部の実施形態の炭素纖維電極材料を形成するためのフェルト分断を示す模式断面図である。

【図8】本発明に係る電流収集器材料として用いられる炭素纖維材料の連続的または半連続的活性化のための1つの形態のリアクターの模式図である。

【図9】図8のリアクターの電極間の電極および材料経路の拡大模式図である。

【図10】後述する実験試験で述べるアクションDCA試験アルゴリズムを示す。

【図11】後述する実験試験で述べる2つのコンポジット電極N359および371の高速DCA性能を示す。 40

【図12】別の電極に対向する高速の310mA／平方cmの電極表面積においてSAE J537を用いて試験された、後述する実験試験で述べる電極N439のCCA性能を示す。

【図13】後述する実験試験で述べる電極411の（従来の電極と比較した場合の）電流対充電過電圧（ターフェル線）を示し、類似の水消費特性を示す。

【図14】後述する実験試験で述べる電極305の（従来の電極と比較した場合の）電流対充電過電圧（ターフェル線）を示すが、従来の電極の場合よりも水消費特性が望ましくない。

【図15】後述する実験試験で述べる、配線電流収集器を備えた60mm長さの電極である電極409の高速DCA性能を示す。この電極の場合、従来の電極と比較して良好なD 50

C A 性能が示された。

【図 1 6】後述する実験試験で述べる、60 mm 長さでありかつ配線電流収集器を含まない電極 356 の高速 D C A 性能を示す。この電極の場合、配線電流収集器を備えた電極よりも D C A 性能は低かったが、従来の電極よりも良好な結果が得られた。

【図 1 7】後述する実験試験で述べる、初期の 35,000 回のサイクル（図 1 6 に示す）の後でありかつ長さを 30 mm に低減した後に前回と同じ充電電流密度で試験した場合の電極 356 の高速 D C A 性能を示す。この電極の場合、非常に優れた D C A 性能が示された。

【図 1 8】アクション D C A 試験を用いた場合の（従来の鉛蓄電池の典型的な D C A 性能と比較した場合の）電極 410 の D C A 性能を示す。

【発明を実施するための形態】

【0036】

図 1 を参照すると、図 1 は、炭素に対する活性材料の比（体積比）対空隙率のチャートを示す。一実施形態において、本発明に係る鉛蓄電池（鉛酸電池、Pb 酸電池）またはセルは、電流収集器として導電性纖維材料を含む少なくとも 1 つの電極と、導電性纖維の質量に対する（任意の形態の）鉛の質量充填比とを含む。この導電性纖維材料は、（鉛および導電性纖維間の孔部が占める部分体積である）空隙率を含む。この空隙率は、フル充電時に少なくとも約 0.3 である。導電性纖維の質量に対する鉛の質量充填比を体積比に変換した場合、約 0.7 : 1 または約 1 : 1 ~ 約 1.5 : 1 または約 1.0 : 1 の範囲内にある（ただし、フル充電時に全活性材料から Pb への完全変換を想定した場合）。一部の実施形態において、空隙率は、約 0.3 ~ 0.9 であるか、約 0.3 ~ 約 0.85 であるか、約 0.3 ~ 約 0.80 であるか、約 0.5 ~ 約 0.98 であるか、約 0.7 ~ 0.95 であるか、約 0.5 ~ 0.98 であるか、または約 0.8 ~ 約 0.95 であり、活性材料の体積充填比を導電性纖維に対する Pb に変換した場合、約 0.7 : 1 または約 1 : 1 ~ 約 7 : 1 であるか、約 1.5 : 1 ~ 約 5 : 1 であるか、または約 2 : 1 ~ 約 3 : 1 である。

【0037】

炭素体積に対する活性材料体積の比とは、導電性纖維マトリックス中の Pb 含有活性材料の体積を指す。空隙率とは、活性材料の粒子および導電性纖維マトリックス間の空隙容量を全体的体積で除算した値を示す。図 1 中、後続の実験例に記載される複数の異なる電極の場合の固体体積比対空隙率を示す。図 1 により、異なるマトリックス空隙率、このマトリックス空隙率を固体活性材料（例えばペースト）で充填する範囲の変動、および充電状態の変動が可能となる。各線は、所与の炭素マトリックスに含まれる 2 つの極端な形態の活性材料の体積比と空隙率との間ににおいて描かれている。ほとんどの電気化学サイクルの場合、これらの 2 つの形態は、Pb および PbSO₄ である。特定の炭素マトリックスによって構成された電極は、チャート上の単一の線を占有し、活性材料を含まないマトリックス空隙率の点を通過する。活性材料の充填の範囲（および例えば PbSO₄ または Pb 中の形態）は、異なる形態の異なる密度およびそれぞれの存在する量を考慮することによって（直線状の）線上において電極が（現在）表される点を決定する。例えば、マトリックスに初期に PbSO₄ をロードした後に Pb へフル充電が行われた場合、この形成は、「フル放電」から「フル充電」の線の一部に沿った移動によって表される。マトリックスに初期に PbO をロードした後にフル充電を行ってこれを Pb に変換した場合、PbO から Pb への経路を表す異なる線が描かれる。しかし、この Pb への第 1 の変換後、任意の後続のサイクルにおいて追随される経路は、Pb と PbSO₄ との間の線を追随する。

そのため、このフル充電点がオンになってからの放電 / 充電は、初期に PbSO₄ でロードされたときの同じ線に沿った経路によって表される。フル充電されている場合（すなわち、100% Pb の場合）のみにおいて、PbO を前駆体として用いた電極がより有用な PbSO₄ / Pb 線上において表され、その後（すなわち、さらなるサイクルにおいて）電極経路がその線上に設けられる。図 1 中に 349、363 および 441 として示す線は、後続の実験例中に記載する構造を有する電極用のものである。各線の最下点は、全てのロードされた活性材料が Pb に変換される条件を示す。

10

20

30

40

50

【0038】

鉛酸セルまたは電池の電極内の空隙率は、活性材料（すなわち、酸）のうち1つを含むことと、電子の供給または受容を行う表面へのイオンの接近を可能にすることとの双方において重要である。この体積を、電解質を含む電極の部分の全体的体積の一部（「空隙率」）として表す。導電性繊維（例えば、炭素繊維）の体積に対する鉛の量の比は、電荷の生成または電荷の受容が可能な物質（Pb）と、電子のための導管を提供しつつ任意選択的に電気化学反応のための触媒表面でもある導電性繊維（例えば、炭素繊維）の物質との間のバランスを指す。この比は、体積比と呼ばれ得る。（Pbのみが存在する）フル充電状態およびフル放電状態（PbSO₄のみ）について、体積および質量比双方を計算することができる。通常のサイクル充電および放電において、100%のPbSO₄との反応前に放電が完了する。任意の所与の電極は、2つのパラメータによって特徴付けることができる（すなわち、1. 活性材料の充填前のマトリックス空隙率（またはより簡便には、この空隙率から1を減算したマトリックス体積分率）、および2. 活性材料を鉛へ完全に変換した場合の活性材料および炭素マトリックスの体積比）。さらなるパラメータがチャート上に表され得る。充電提供のための鉛の利用は、PbからPbSO₄へ放電時において電極がPbからPbSO₄へ移動することが可能な経路全体のうちの一部である。

10

【0039】

反応速度に重要な体積比は、電極材料および鉛含有粒子の空隙率である。この空隙率は、酸のイオンおよびPb⁺⁺の反応表面への分散および反応表面からの分散に必要である。

20

【0040】

図2は図1に類似するが、炭素に対する活性材料の比（体積比）対空隙率の領域を規定する特定の炭素マトリックス体積分率によって特徴付けられる線も示す。C = 2%で示す線a1は、x軸空隙率値98%から傾き-1/0.02で延び、C = 30%で示す線a2は、x軸空隙率値70%から傾き-1/0.3で延びる。フル充電時に体積比に変換された場合に空隙率および導電性繊維の質量に対する鉛の質量充填比を有する本発明の実施形態の電極は、線a1およびa2間の領域中の点を規定する。

【0041】

C = 3%で示す線b1は、x軸空隙率値97%から傾き-1/0.03で延び、C = 20%で示す線b2は、x軸空隙率値80%から傾き-1/0.2で延びる。フル充電時に体積比に変換された場合に空隙率および導電性繊維の質量に対する鉛の質量充填比を有する本発明の実施形態の電極は、線a1およびa2間の領域中の点を規定する。

30

【0042】

C = 4%で示す線c1は、x軸空隙率値96%から傾き-1/0.04で延び、C = 15%で示す線c2は、x軸空隙率値85%から傾き-1/0.15で示す。フル充電時に体積比に変換された場合に空隙率および導電性繊維の質量に対する鉛の質量充填比を有する本発明のより好適な実施形態の電極は、線a1およびa2間の領域中の点を規定する。詳細には、このような電極を用いて、改善されたまたは比較的高いDCAおよびCCA双方を備えたセルおよび/または電池を形成することができ、また、ハイブリッド車両における用途に特に適した低水消費を持ち得る。

40

【0043】

線a1およびa2、b1およびb2、ならびにc1およびc2の傾きは、空隙率ならびに鉛体積の導電性繊維体積に対する比に関連する式によって記述される。

【数1】

$$R = \frac{1 - \phi_c}{\phi_c} - \frac{\varepsilon}{\phi_c}$$

50

式中、 ϕ は空隙率であり、 R は鉛体積の導電性纖維体積に対する比であり、 ϕ_c は炭素マトリックスの体積分率である。この線上の最下点は、フル鉛状態を記述し、 R_{Pb} 、 ϕ_{Pb} と記述することができる。

【0044】

サイクル性能は、多数のサイクルの後の Pb 粒子および $PbSO_4$ 粒子の適切な小型粒径の維持に依存し得る。このような小型粒径にすることにより、粒子が電流生成反応を媒介する炭素纖維表面の近隣に存在する場合に $PbSO_4$ または Pb が Pb^{++} に分解して必要な速度および電流を得るために十分な表面積が得られる。多数のサイクル後の粒径は、導電性纖維間の纖維間間隔サイズに近密に近隣し得るため、両者間に粒子が近密に配置される。よって、より小さな直径の導電性纖維を同じ全体的体積纖維部分に設けることにより、纖維間の隙間も相応に小さくなり、活性粒子も相応に小さくなる。よって、より小さな纖維でより大きな表面積およびより高い速度を達成することが可能になる。

【0045】

導電性纖維の直径に対する粒径の比に関連して、電極サイクル時における粒径変化は大きいため、最終粒径は、開始サイズから若干独立する。しかし、開始サイズは、纖維間に容易にはまることができるよう十分に小さく選択する必要がある（例えば、7 または 8 ミクロンの直径の纖維の場合に約 10 ミクロン未満）。充電時における周囲の $PbSO_4$ 粒子上の各炭素纖維による浸食作用により、多数のサイクルにわたる炭素纖維の成長が抑制されることが予測される。よって、「硫酸化」の低減および回避が可能になり、長期サイクル寿命が得られる。

【0046】

上記の導電性纖維材料は、（交差する縦横纖維を含む）織物材料、ニット材料、または不織材料（例えば、フェルト材料）であり得る。電流収集器材料のバルク抵抗率の好適には 10 mm 未満であり、好適には 1 mm または 0.1 mm 未満である。この材料は、炭素纖維材料を含み得る（例えば、織物またはニットまたは不織またはフェルト炭素纖維織物）。纖維の絡み合いおよび交差がランダムである不織材料を用いた場合、縦横纖維が直角で規則的に交差する織物材料よりも有利であり得る。

【0047】

適切な炭素纖維材料は、レーヨン、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂またはピッチ材料を含み得るかまたはこのような材料から導出され得る。

【0048】

典型的には、導電性纖維材料は、材料の主要面における長さおよび幅寸法を有し、材料の主要面に垂直な平均厚さは、例えば約 0.2 mm または約 1 mm であり得かつ / または 5 mm 未満または 3 mm 未満または 2 mm 未満であり得る。

【0049】

少なくとも一部の実施形態において、導電性纖維材料の導電性纖維間の平均間隔は、平均纖維径の約 0.5 ~ 約 10 倍または約 1 ~ 約 5 倍であり、あるいは約 20 ミクロン未満、または約 10 ミクロン未満であり、平均導電性纖維径は約 10 ミクロン未満である。

【0050】

フェルトまたは他の不織平面電極材料は、より厚い材料を面分断することにより、極めて薄く（例えば、例えば 2.5 mm 以下）作製することができる。すなわち、材料を 1 回以上面切断して、より厚い不織材料を分断して、類似の長さおよび幅の複数のシートを得つつ、開始シートの厚さを低減する。これを図 7 中に模式的に示す。図 7 に示す微細切断刃 60 は、駆動ローラー 61, 62 の周囲を連続的に平面内において通過しつつ駆動ローラー 61, 62 によって駆動され、その結果、ベッド 64 上の炭素フェルトシート 63 がスライスされて、同一の長さおよび幅でありかつ厚さが半分の 2 枚の炭素フェルトシートが形成される。各得られた炭素シートをさらに面分断することができる。

【0051】

織物炭素纖維材料は、「牽切加工された」炭素纖維トウから織られ得る（すなわち、製造後により多数の連続的炭素纖維フィラメントのトウ（束））を牽引して、個々の連続す

10

20

30

40

50

るフィラメントを切断してより短いフィラメントとし、フィラメントの端部を各切断部において長さ方向に分離することにより、炭素纖維トウのフィラメント本数を低減する効果が得られる。その結果得られた低下したフィラメント本数トウを（ロープのように）捻って、トウの完全性を維持する。例えば、50,000本の連続するフィラメントのトウに牽切加工を行うことにより、例えば600本のより短い個々のフィラメントによって構成されたより長尺のトウを生成することができる。その後、これら600本のより短い個々のフィラメントが捻られる。

【0052】

少なくとも一部の実施形態において、導電性纖維材料は、平均長さが3～50mmの範囲であるフィラメントを含む。

10

【0053】

セルまたは電池の1以上の陰極、1以上の陽極あるいはこの両方を上記のように形成することができる。

【0054】

好適な実施形態において、導電性の電流収集材料纖維は、本質的に導電性である。好適な実施形態において、電極纖維は炭素纖維である。しかし、一部の実施形態では、炭素纖維材料を導電性を増加させるように処理することも可能である。他の実施形態において、電極纖維は、導電性の低い微小材料であり得、その纖維を導電性コーティングまたはより高い導電性のコーティングでコーティングする。一部の実施形態において、電流収集器材料の纖維が、Pb材料またはPb材料でコーティングされ得る。例えば、陰極または電極をPbでコーティングすることができ、陽極をPbでコーティングした後、その上にPbO₂をコーティングすることができる。

20

【0055】

好適には、電流収集器材料およびその纖維は可撓性であり、これにより、電流収集器材料へ取り付けられた活性材料の電池サイクル時における体積変化への対応が支援され、微小纖維による活性材料の補強も得られ、双方特性により、使用されている電極からの活性材料の離脱（「脱落」）の低減が支援される。

【0056】

一部の実施形態において、導電性纖維材料は、電極または各電極の単一の電流収集器を含む。

30

【0057】

あるいは、電極または各電極は、炭素纖維の導電性纖維材料に加えて、同様に電流収集器としての金属格子を含み得る。好適な実施形態において、導電性纖維材料は炭素纖維材料を含み、金属格子は鉛格子を含む。炭素纖維層を金属格子へ導電的に接続することにより、格子が炭素纖維層からの電流を受容し、電極を外的に接続する。

【0058】

各セルの陰極または陽極または両極は、金属格子を含み得る。

【0059】

電極が金属格子を含む場合、好適には電流を生成するアクティブマスの少なくとも20%を導電性纖維材料を通じて分散させる。好適な実施形態において、少なくとも40%、50%、80%、または80%を超えるアクティブマスを導電性纖維材料中に分散させる。よって、80%、60%、50%または20%未満のアクティブマスを金属格子中に（詳細には、アパチャ内に）分散させることができる。

40

【0060】

一部の実施形態において、20%以上40%以下のアクティブマスを導電性纖維材料を通じて分散させる。

【0061】

好適な実施形態において、導電性纖維材料は、金属格子のいずれかの側上に1つ以上が設けられた複数の層として存在する。あるいは、導電性纖維材料は、金属格子の片側上の単一の層として存在する。

50

【0062】

金属格子は、特に主要面において導電性纖維材料成分と類似する表面積または類似の高さおよび幅寸法を持ち得るが、別の実施形態において、金属格子は、より小さな寸法（例えば、より小さな高さおよび幅寸法）を持ち得、いずれかの側上の2つより大きな炭素纖維層間ににおいて例えばより幅狭鉛ストリップを含み得る。

【0063】

典型的には、電池またはセルの構築時において、微小電流収集器材料に圧力下においてペーストを含浸させる。このペーストは、好適な形態において、PbおよびPbOおよび希硫酸のPbおよびPbO粒子の混合物を含む。あるいは、ペーストは、硫酸鉛(PbSO₄)粒子および希硫酸を含み得る。一部の実施形態において、ペーストは、電極中への含浸時において、0%～約5重量%を超えるか、または0.25重量%～約3重量%または0重量%～約2重量%または0.5～2.5重量%の硫酸ペーストを含む希硫酸を含む。Pb粒子は、纖維間の空間に容易に入り込むことが可能な小型の10ミクロン以下のサイズの粉碎された粒子または化学的に形成された粒子を含み得る。

10

【0064】

このペーストは、任意選択的に他の添加剤も含み得る（例えば、カーボンブラック、硫酸バリウムおよび/または膨張剤（例えば、リグノスルホネート）。硫酸バリウムは、硫酸鉛結晶化のための種晶として機能するため、鉛間の硫酸反応が促進される。膨張剤により、負プレートにおける硫酸粒子の凝集（例えば、放電時における鉛硫酸の固体質量の形成）の回避が支援される。

20

【0065】

例えば、膨張剤は、約0.05重量%～約0.25重量%または約0.09～0.2重量%または約0.09～0.17重量%のペーストを含浸時において含み得る。ペースト中に膨張剤化合物を含めた場合、CCA性能には良い影響が得られるものの、DCA性能に悪影響が出ることが判明している。従来では、濃度が約0.2%以上である膨張剤をペーストへ附加していた。約0.09重量%～約0.15重量%の膨張剤濃度でペーストを含浸時において含めると、良好なDCAおよびCCA性能双方を達成できることが判明している。

【0066】

ペーストはまた、Ag、Bi、Znまたはそのうち任意のものの化合物を抗ガス化剤として含み得る。

30

【0067】

ペーストは、電極材料中への含浸時において比較的低い粘度を持ち得る（例えば、重力下において水平表面上において（流れるのではなく）自身を支持し得る）。好適には、ペーストは、クリームのような堅さを有する。これは、電極中への含浸時においてペーストに（0を超えるが）5重量%未満の重量の硫酸のペーストを含む希釈硫酸が含まれる場合に達成されることが判明している。

【0068】

ペーストによる電極材料の含浸を支援するために、低周波数振動（例えば、2kHz未満または1kHz未満または50～500Hzの振動）をペーストまたは電極材料または双方へ附加することができる。混合時におけるペーストの振動による混合を支援するためにPb粒子、硫酸および水を混合してペーストを形成した場合、有用であることも判明している。

40

【0069】

セルまたは電池構造後の初期のセル形成（活性粒子結合が形成される第1の充電および放電サイクル）時において、先ず導電性骨格を構築することにより、セル形成が発生する。この導電性骨格は、負活性材料中のPbの大部分を占有し、通常は数ミリメートルの長さにわたって構築されて（恐らくは千個および/千個以上の微小粒子のストリングを端部で接続する）。この段階において、小型のPbSO₄粒子も生成される。第2に、これらのより小さな粒子がこの導電性骨格へ付着することにより、電流の提供および受容が行わ

50

れる。本発明によれば、Pb格子は、微小纖維電流収集器によって交換または補完され、ペーストは、PbSO₄またはPbOまたはPb粒子（または他の粒子 o f Pb化合物）を含むため、形成時において実質的にこれらのPb含有粒子のうちPbを微小導電性電流収集器材料中の最も近隣の纖維へ付着させるだけでよい。このような構成は、形成時において充電電流が定期的にパルスされる点において有用であり得る。

【0070】

纖維電流収集器材料は、機械的に支持され得、支持用の機械的フレームにより、各電極からセルまたは電池端子への電気的接続も可能になる（外部電極接続）。例えば、全側部上のまたは2つの対向する側部上の対向する金属フレーム要素間の周辺の金属フレームにより、電流収集器材料の1つ以上の四角形または矩形の隣接層を支持することができる。あるいは、例えば、各セルの同心の円筒型の正プレートおよび負プレートは、いずれかの円筒型端部において円形金属フレームによって支持された、微小電流収集器の円筒型部分を含み得る。一般的に、全ての形態の外部コネクタは、本明細書中において「突起」と呼ばれる。

10

【0071】

図3aは、織物炭素纖維電極50の模式図であり、炭素纖維材料上に形成された電極の圧力ダイカストによる外部接続のための金属突起51が設けられている。図3bは、タブが付加された53を備えた別の形状の突起を示す。図3cは、突起を含む炭素纖維材料の複数の層の断面を示す。この突起は、金属によって形成される（例えば、PbまたはPb合金（本明細書中において双方を包含的にPbと呼ぶ）が、（好適には纖維材料中への挿入および/または纖維材料間への挿入によって電気的に接続する）別の材料によって形成してもよい。好適には、突起は、電極の縁部に沿って実質的に全体的に延びる。例えば、電極が四角形または矩形形状である場合、突起は、電極の一縁の長さ全体にわたって実質的に延びる。好適には、突起は、電極材料そのものよりも実質的により肉厚ではない。

20

【0072】

一部の実施形態において、電極材料のフィラメント/纖維のうち実質的に全てまたは少なくとも大部分は、纖維の双方の端部または少なくとも一端が電気的に接続された金属フレームまたはフレーム要素間または金属フレームまたはフレーム要素への電極にわたって連続的に延びる。連続纖維の織物織物が最適であり得る。

30

【0073】

炭素纖維と突起または導電性フレームとの間の電気接続は、最小抵抗結合である必要があり、好適な形態において、各纖維端部は、（電池またはセル構築時において纖維端部を金属フレームを物理的に固定しつつ電気的に接続する）溶融金属によって包囲される。金属フレームまたはフレーム要素そのものは、溶融金属ストリップを電極材料の1つ以上の縁部に沿って冷却して纖維端部を包囲および埋設することにより、形成することができる。任意選択的に、纖維または織物は、1つ以上の縁部において1つ以上のフレーム要素を超えて延び得、これにより、別の隣接する電極または電極部分が形成される。好適には、電極纖維のうち実質的に全てまたは少なくとも大部分は、1方向または材料の軸と同一面において、活性材料中において纖維が開始する地点から100mm~10以下距離においてまたは材料の対向する縁部双方において、金属フレーム要素へ電気的に接続される。この距離または各電流収集器材料部分のサイズまたは面積は、ほとんどの導電方向における電流収集器材料のバルク抵抗率によって主に決定される。織物の1つの縁部のみが金属フレーム要素へ電気的に接続される場合、好適には織物中のこのほとんどの導電方向を接続された縁部に対して垂直にアライメントさせることにより、全体的抵抗を最小化させる。顕著な容量損失無く電極中の電流密度を最大にするために、接続縁部からの織物の長さを約50~100mmまでにすることができる。あるいは、金属フレームにおいてアパチャを含む金属シートを材料の片側または両側上に設けてもよく、その場合、電流搬送および搬送する活性材料からの電流収集を行う炭素纖維のみと共にアパチャまたは窓部が残る。例えば、高さ200mmの電極フレームは、高さがそれぞれ100mmである2つの窓部を含み得、導電性ウェブが縁部の周囲に設けられることにより、任意のクロスバーから最

40

50

も遠い距離は 50 mm となる。これらの窓領域それぞれについて、炭素繊維を金属クロスバー内および縁部内において分散させ、取り付けることができる。

【0074】

図 4 は、片側からの電極 55 の模式図であり、図 3 と同様に金属突起 56 が一縁部に沿って設けられる。この実施形態において、炭素繊維材料の片側または両側上の電極は、金属ワイヤまたはテープ 57 を含む。金属ワイヤまたはテープ 57 は、電極材料 55 および突起 56 へ電気的に導電的に取り付けられて、電極の炭素繊維材料そのものを通じた微小経路に加えて、さらなるマクロスケール電流収集経路を炭素繊維から金属突起 56 へと提供する。金属ワイヤまたはテープの電極材料への取り付けは、例えば電解質中において溶解しない糸または電流収集器を所定位置に保持する他の不活性の鉛蓄電池結合材料（例えば、樹脂、セメントまたは埋め込み用ミックス）を縫合することにより、行われる。金属ワイヤまたはテープは、製造時において電極材料中へ押圧され得る。あるいは、ワイヤまたはテープなどを、炭素繊維電極材料上に半田付けまたは印刷してもよい。金属ワイヤまたはテープは、図示のように炭素繊維材料片側または両側上に波状に配置することができ、電極の一縁部において突起 56 間を連続的に延びる。電極の一縁部において、ワイヤまたはテープが、図示のように別の間隔を空けて配置された縁部の電極においてまたは上記電極に向かって突起中に埋設されることにより、突起 56 へ導電的に接続される。あるいは、ワイヤまたはテープは、電極の対向する縁部または電極周囲のフレームに沿った金属突起間に延びてもよい。あるいは、ここでも、別個の長さのワイヤまたはテープが一縁部における突起から電極の別の縁部へ向けて延びてもよいし、あるいは、ここでも、記載のようなワイヤまたはテープマクロ導体は、炭素繊維材料の片側または両側上に取り付けられた金属メッシューを含んでもよい。

【0075】

図 5 は電極 55 の断面図であり、金属ワイヤまたはテープ 56 が電極材料の片側に取り付けられている。図 6 は、炭素繊維材料の 2 つの層 55a および 55b によって構成された電極の断面図であり、金属ワイヤまたはテープ 56 が両者間に埋設または挿設されている。金属ワイヤまたはテープを挿設した炭素繊維は、製造時において共に圧縮することができる。

【0076】

銅によって形成されている場合、鉛またはチタンまたは Pb 酸環境内において不活性である他の金属によるコーティングを例えば溶融めっき、押し出しままたは電気めっきによって施すことにより、ワイヤまたはテープまたはメッシューまたは任意の露出端部を含む類似のものをセル内の酸化から保護する必要がある。ワイヤまたはテープまたはメッシューの端部は終端し得、突起または周辺のフレーム中へ埋設され得る。電流収集器が陰極として機能する電極の外面上にある場合、電流収集器を陽極からの陽極酸化から保護することが重要である。

【0077】

好適には、ワイヤまたはテープは、電極の長さの上方および下方において電極幅にわたる均等間隔で延び、図 3 中に示すように交差点は全く無く、これにより、局所的ホットスポットの発生または特定領域内の熱蓄積が回避され、均等な電流収集が電極上において行われる。

【0078】

好適には、ワイヤまたはテープまたはメッシューまたは類似のマクロスケール電流収集システムの体積は、電極の体積の約 15 % 未満である（突起または周囲の金属フレームなどは除く）。

【0079】

一部の実施形態において、本発明の電極は、コンポジット型（金属格子も含むもの）であれ非コンポジット型（金属格子を含まないもの）であれ、（長さおよび幅にわたるかまたは電極と同一平面内の寸法の）厚さは、電極の任意の面内寸法の多数倍よりも小さい（例えば、10、20、50、または 100 倍）。電極厚さは、例えば 5 mm 未満または 3

10

20

30

40

50

mm未満であり得る。電極の面内長さおよび幅寸法はそれぞれ、例えば50または100mmを超える。このような電極は、肉薄の平面形態を持ち得る。本発明の1つの形態のコンポジット電極は、厚さ約3.5mm以下（例えば、厚さ約0.5mm）の金属格子を含み得、厚さ約2mm以下（例えば、厚さ約0.3mm）の炭素纖維層をいずれかの側上に含む。

【0080】

好適な形態において、電極は、略平坦状であり、電極の少なくとも1つの縁部に沿った外部接続のための金属突起からの寸法は、例えば100mm未満または70mm未満または50mm未満または約30mm以下である（マクロスケール電流収集器を含むかまたは含まない）。あるいは、このような平面形態を例えば円筒型の電極として形成してもよい。
10

【0081】

電極電流収集器材料として用いられる炭素纖維材料は、熱処理され得る。熱処理を行うことにより、材料の熱伝導率も増加するため、使用時における電極上の局所的ホットスポットを回避するのに十分である。炭素纖維は一般的には炭化水素であり、製造時において約1100以上まで加熱される（「炭化」）。炭素纖維材料を本発明の電池またはセル中の電流収集器材料として用いるために、炭素纖維材料を2200～2800においてさらに加熱することにより、既に芳香族または黒鉛となっている炭素中の領域を拡大することができ、電気伝導度の向上につながる。電気および/または熱伝導率を向上させるための熱処理は、例えば抵抗加熱された炉内において行わってもよいし、あるいは電気アーク放電によって行ってもよい。電気アーク放電の場合、加えて、炭素纖維からの非黒鉛炭素の大部分または一部と、黒鉛炭素の極一部のみとを蒸散させることができる。
20

【0082】

炭素纖維電流収集器の材料に対して十分な温度まで熱処理を行うことにより、電気伝導度を増加させることができる。熱処理は、電気アーク放電によって行われ得る。特定の実施形態において、2つの電極間の隙間内の電気アークを通じてまたは電極を通過させて反応室内において炭素纖維材料を移動させることによ、炭素纖維材料をアーク放電によって処理することができ、これにより、材料の活性化に有効な温度において電極と材料との間に電気アークが存在する。図8において、参考符号1によって示すリアクター室において、放電アークが生成される。電極2および3は、リアクター室1内に突出し、典型的には当該分野において公知のような電極供給機構4によって取り付けられる。これにより、陽極であり得る電極3の位置と、陰極であり得る電極2（陽極および陰極の位置は逆転可能である）とを調節してアークを生成することができ、動作時においてアークを維持または（必要ならば）調節することができる。電極の冷却のために、銅管コイルからなる冷却システム5によって各電極を包囲して、この冷却システム5を通じて水を循環させてもよい。リアクターの動作時において、炭素纖維材料8は、電極2および3間およびアーク中を図示のように通過する。この様子を図9中により詳細に示す。電流は、非黒鉛炭素を蒸発させかつ破壊的な局所的アーク発生モードを誘発しないような十分な電流とすべきである。
30
10A～20Aの動作が推奨される。材料は、リアクター室中のスリット12を通じてリアクター室に進入し得、リアクター室中の電極の他方側上の類似の出口スリット13を通じて退出し得る。リアクター室を通じて材料を供給するための機構が提供される。例えば、リアクターの動作時において、ギアボックスによって駆動されるスプール9から基板をほどくことができる。このギアボックスは、適切な制御システムにより、電動機へと接続される。動作時において、リアクターの内部は好適には、大気圧であるかまたは大気圧を若干上回り、スリット13を通じてリアクターから退出したガス流れがドラフトまたはフィルタなどを介して抽出される。例えば（リアクターのベースにおける開口部11のうちの1つを通じて）制御されたガス流れを反応室1内に導入することにより、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンまたはヘリウム）を例えば反応室を通じてフラッシュすることができる。陽極と、テープを駆動するスプールとを接地すると好適である。基板がリアクター室を通過した後に基板を収集するための任意の取り込み機構も設置すると好適であり
40
50

、リアクターシェルも同様である。図9を参照して、1つの電極（図中では陽極3）を基板8上に衝突するように配置すると好適であり、これにより、模式的に示すように、基板の移動時において電極に対して基板に張力が付加される。電気アーク放電により、非黒鉛炭素の大部分と、炭素繊維材料の黒鉛炭素のうち極一部のみとを蒸発させることができる。この方法は、導入された金属添加剤（例えば、Pb添加剤）の存在下において実行することができる。

【0083】

内部の細孔表面積を含む本発明に係る微小電極により、電気化学的貢献を超える電荷受容性を付加するための十分なキャパシタンスが得られる。酸電解質によって十分に湿潤されかつ酸電解質から接近することが可能な電極により、鉛蓄電池の陰極中の従来の活性材料の全体的表面積によって得られるキャパシタンスよりもより大きなキャパシタンスを超える貢献が得られる。これは、数秒間の高電流の吸収または送達を行うための十分な電解二重層容量を持ち得る。あるいは、本発明の電池は、別個の大表面積の電極を含み得る。この大表面積の電極は、上記または各負または正セル電極と平行して、キャパシタンスの増減のために本明細書中に記載のようなアーク処理された炭素繊維材料を含み得る。

10

【0084】

例えば電気アーク放電による熱処理を行うことにより、細孔表面積の増加およびキャパシタンスの増加を達成することができる。また、Pb(NO_3)₂溶液を炭素繊維材料上に塗布して乾燥させた後にアーク処理を行うことによっても、（明らかに酸化を通じて）表面積発生を増加させることができる。あるいは、物理的活性化によって材料を活性化してもよい（例えば、約1000の温度における蒸気または二酸化炭素）し、あるいは、化学的活性化を例えばアルカリ溶液によって行って行ってもよい。活性化を行うと、典型的にはナノスケールの孔部が生成され、最も典型的には直径50nmまでの孔部が材料中または材料表面上に生成される。約1nmよりも小さな孔部を多く含む材料の場合、導電体としては良くない場合がある。1nm～約10nmの孔部の場合、大きな容量に必要な表面積は得られるものの、適切な電解質伝導性のための分散イオンの接近を容易にするために、10nmを超えた孔部を分散させる必要も出てくる。また、固体内において十分な電気伝導度も必要となる。

20

【0085】

一部の実施形態において、炭素繊維材料には、炭素ナノチューブ（CNT）が取り付けられる。炭素繊維材料の電気アーク放電処理または触媒の存在下における低温における化学蒸着により、CNT支持材料を生成することができる。

30

【0086】

上記したように、ハイブリッド車両における用途に適した好適な形態において、本発明の電極構造を含むセルおよび/または電池は、改善されたまたは比較的高いDCAおよびCCA（例えばSAE J 357 CCA試験に従って測定されたような、アクション試験によって測定されたDCAおよびCCA）双方を持ち得、かつ/または、より多数の充電/放電サイクルと共にDCAまたはより高速のDCAを維持することができ、低い水消費を持つことができ、改善されたまたは比較的高いVEDおよび/または改善された電池寿命を持つことができる。本発明のセルまたは電池の実施形態は、例えば5000または10000サイクル後において、（第1のフル充電時に）開始DCAの少なくとも70%または80%または90%のDCAを維持することができる。本発明のセルまたは電池の実施形態は、アクションDCA試験を用いた10,000サイクルにおける充電フェーズごとに、少なくとも0.6または0.7または0.8A/Ahの平均DCAを保持することができる。電池容量は、Amp/時間で測定し、理論最大容量によって除算された実際の電池容量を利用し、本発明のセルまたは電池の実施形態は、利用率を少なくとも55%、60%、70%、または80%以上まで増加することができる。

40

【0087】

実施例

例示目的のために付与される実験試験の以下の記載において、本発明について説明する

50

。実施例の一部では、DCA試験について言及する。図10に示すDCA試験アルゴリズムに従って、電池システム上におけるストップ/スタートマイクロハイブリッド車両の需要をシミュレートするように設計された高速動的電荷受容性試験(DCAT)を各セルに対して行った。DCAT試験プロファイルは、電池上における加速された破壊寿命試験であり、一定の充電状態において保持され、その結果、DCAT試験を試験システムおよびシステムに関連する較正問題から独立させることができ、これにより、他の寿命試験プロトコルに通常関連する較正問題が回避される。DCAT試験においては、Cadexc8000試験システム上におけるアクションDCAT試験プロファイルに追従した。試験プロファイルは、以下のステップからなる。

- ・ 0.51C放電を60s
- ・ 3.15Cパルス放電を1s
- ・ - 10s休止(休止終了時において、PDRV(放電後静止電圧)を測定する)
- ・ - PDRVを所与の設定点において保持するように調節された、1.05Cの動的充電期間

・ 10s休止。

【0088】

この記載のサイクルプロファイルを、典型的な6週間に相当するサイクルカウント30,000まで繰り返す。しかし、この期間は、電池性能によって異なる。5000サイクル毎に、フル充電の後の重放電をによって電極容量を測定した。この試験に合格するためには、セルは、容量を少なくとも2Ahで保持しつつ、DCAT試験を少なくとも30,000回サイクルすることができなければならない。30,000サイクルは、マイクロハイブリッドにおける約3年の電池寿命を示す。

【0089】

実施例1 - Pb格子 - N371を用いた炭素纖維紙のコンポジット電極
方法：電極を、厚さ3mmであり、体積のうち～6%までが炭素であり、特定の重量が～312g/m²でありかつ纖維長さが25mmである炭纖維紙炭素マット(Z-Mat(Zolttek製))から構築した。2つのピースを44mm×70mmの寸法で切断した後、より肉薄の層に分断して、平均厚さが0.26mmの個々の層を生成した。これらの炭纖維層のうち1つを鉛格子の2枚の表面それぞれの上に配置することにより、電極を構築した。

【0090】

23.2gの酸化鉛(酸化鉛バッテ(2009年にExideから購入))、4.0gの希釈硫酸、調製されたペーストおよび0.187gの硫酸バリウム中において0.10wt%を達成するのに十分なVanisperseAを含む2.7gのVanisperseA(膨張剤)水溶液により、ペーストを調製した。ペーストを超音波槽中において2分間(53kHz周波数、23のタンク温度)にわたって混合した。纖維層のうちの1つを平坦プレート上に配置した後、鉛格子を纖維層上に配置した。Pb格子の厚さは2.02mmであり、長さ66.3mmであり、幅44.2mmであり、開口体積分率は～81.6%であった。表面上にペーストが均等に分配され、全格子ポケットがペーストで充填されるまで、鉛格子表面上にペーストを塗布した。次に、纖維層を部分的に充填するための十分な余分なペーストをペースト塗布された格子表面上に塗布し、その上に第2の炭纖維層を配置した。さらなるペーストを表面上に塗布して、平滑かつ均等な表面を得た。余分なペーストを両面および電極の側部縁部から除去した。ペースト電極の総厚さは、約2.60mmであった。

【0091】

コンポジット電極中へロードされた湿塊の全体量は24.41gであった。ここで、達成された容量(低電流放電)は、2.695Ahであった(すなわち、理論容量の60%)。格子および纖維層中にペーストが均等に浸透/分散したと仮定すると、19.8%のNAMが電極の纖維層中に分散し、残りは鉛格子中に残留する。電極がフル充電状態時である場合、炭素体積比に対する平均アクティブマスPbは10.03である。炭素纖維間

10

20

30

40

50

の平均間隔は、約 23 ミクロンであった。その後、電極の空気乾燥を 24 時間にわたって大気温度 (18 ~ 24) において行った後、1つの (40% SOC) 陽極が各側上にある 1.15 sg H₂SO₄ の電解質を含むセル内においてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で 24 時間大気温度 (18 ~ 24) において放置し、セル基準形成を行った。

【0092】

試験方法および結果：電解質を 1.28 sg H₂SO₄ で置換し、4 サイクルの低電流放電 (0.06 C) 下において安定させた後、高速 DCA へ送った。上記したような 図 11 に示すような試験に従って、高速動的電荷受容性試験 (HR-DCAT) をセルに行った。結果を以下の表 1 に示す。

10

【0093】

実施例 2 - Pb 格子 - N359 を備えたアーク処理炭素纖維織物織物のコンポジット電極

方法：織物炭素纖維織物 PAN [ポリアクリロニトリル] ベースの織物炭素纖維テープ (製造元: Tai Carbon, Taiwan) により、電極を構築した。電気アーク中における織物の処理を、主に 図 8 および 図 9 を参照して既述したように行った。このアーク処理織物の比重 13.6 g / m² であり、厚さは 0.38 mm であり、炭素体積分率は ~ 20 % であった。2 ピースのアーク処理織物を 44 mm × 70 mm のサイズに切断した。1 ピースのアーク処理織物を超音波プレート上に配置し、鉛格子を織物上に配置した。Pb 格子の寸法は、厚さ 1.94 mm、長さ 66.7 mm、幅 44.4 mm、および開口体積分率 ~ 81.1 % であった。ペーストを調製し、全て実施例 1 中に記載のような炭素纖維織物の第 2 の層を用いて電極をペーストおよび構築した。ペースト電極の全体厚さは、約 3.6 mm であった。

20

【0094】

コンポジット電極中へロードされた湿塊の全体量は 28 g であり、達成された容量 (低電流放電) は 2.99 Ah (すなわち、理論容量の 60 %) であった。ペーストを格子のおよび纖維層の利用可能な空隙容量中に均等に浸透 / 分散させ、28.1 % の NAM をコンポジット電極の炭纖維層中へ分散させ、残りを鉛格子中に分散させたと仮定した。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対する平均アクティブマス Pb は 3.20 である。炭素纖維間の平均間隔は約 15 ミクロンであった。

30

【0095】

その後、全て実施例 1 に記載するように、電極を空気乾燥し、セル内に組み立て、セルを浸漬放置した後、構造充電および安定化をセル中において行った。

【0096】

試験方法および結果：電解質を 1.28 sg H₂SO₄ で置換し、4 サイクルの低電流放電 (0.06 C) 下において安定させた後、高速 DCA へ送った。上記したような 図 11 に示すような試験に従って、高速動的電荷受容性試験 (HR-DCAT) をセルに行った。結果を以下の表 1 に示す。

【0097】

【表1】

表1－上記の実施例1および実施例2において実行された電極のD C A T試験の結果の比較

電極	電極材料	電極厚さ	電極内のペースト厚さ	C F中のN A Mの%	D C A T結果
N371	炭素繊維紙（炭素体積分率：約6%） Pb格子－産業	全体で2.62mm、C F (0.52mm (2層を含む))	24.41 gm	19.8 %	試験の想起段階からの繊維性能の急激な低下
N359	アーク処理された織物P A N織物炭素繊維 (テープ (炭素体積分率：約20%))	合計2.7mm (1.94mm Pb格子、C F) 0.76mm (2層を含む)	27.1 g	28.1%	35,000サイクルにおいてもセルは2Ahを超えて動作

【0098】

実施例3 - アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極（アクティブマス / 炭素体積比 ~ 2.698 - N363）（図1および2を参照）

方法：アーク処理炭素フェルトの炭繊維層（Sigracel 1 K F D 2.5 E A（製造元：S G L C a r b o n C o m p a n y, G e r m a n y））により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトの比重は248 g / m²、厚さ2.5 mm、および炭素体積分率は~7%であった。この材料の場合、アーク処理後の比重は217 g / m²であり、厚さは2.4 mmであり、炭素体積分率は~6%であった。

【0099】

単一のフェルト層のペースト方法は、織物層について上述した方法と異なる。先ず、上記の実施例1および実施例2において述べた組成と同じ組成で19.5 gの酸化鉛（酸化鉛バッヂ（2009年にExideから購入））のペーストを調製し、同一条件下において超音波槽中における同一混合手順に従った。ペーストに用いられるプレート上に、炭素フェルトピースを配置した。その後、表面上に均等にペーストが分散するまで、上記の調製されたペーストをフェルト層上に塗布した。その後、フェルトピースを超音波振動プレート上に配置して、無ペースト表面が上方を向き、可撓性のプラスチックスパチュラを用いてペーストをこの表面上に塗り伸ばした。ペースト時、超音波振動を~50秒間オンした。（超音波振動プレート製造元：S k y m e n C l e a n i n g E q u i p m e n t S h e n z h e n C o . L t d）を用い、U Sプレート上の定格電流は1.75 Aであり、プレート上の1つの変換器ポイントを電極で被覆した）。表面上にペーストが満遍なく分布しつつペーストの大部分がフェルト中に浸透するまで、超音波が動作している状態でペースト電極を複数回回転させた。

【0100】

コンポジット電極中へロードされた湿塊の合計量は19.5 gであった。達成された容量（低電流放電）は、2.4 Ah（すなわち、理論容量の66%）であった。

【0101】

ペースト電極活性領域（ペースト）寸法は、長さ67.4 mm、幅45.6 mm、および厚さ2.44 mmであった。体積毎の達成された鉛充填（電極へロードされた質量に基づいた電極のペースト密度）は、1.91 g / cm³であった。電極がフル充電状態にある場合、炭素体積比に対するアクティブマスPbは2.698であった。炭素繊維間の平均間隔は約36ミクロンであった。

【0102】

10

20

30

40

50

その後、全て実施例 1 に記載のように、電極を空気乾燥し、セル内において組み立て、セルを浸漬放置した後、構造充電をセル中において行った。

【0103】

試験方法および結果：電極に対して実施例 1 および実施例 2 に記載のように試験を行った結果を表 2 中に示す。

【0104】

実施例 4 - アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス / 炭素体積比 ~ 4.52 - N439 - 図 12 を参照

方法：アーク処理炭素フェルト (Sigracel 11KFD2.5EA) (製造元: SGL Carbon Company, Germany) の炭纖維層により、電極を構築した。主に図 8 および図 9 を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトの比重は 248 g / m² であり、厚さは 2.6 mm、および炭素体積分率は ~ 6 % であった。アーク処理後の材料は、比重が 197 g / m² であり、厚さが 2.33 mm であり、炭素体積分率が ~ 6 % であった。

【0105】

鉛コーティングされた Cu ワイヤ - 上記の電極のためのさらなる電流収集器として、直径 0.38 mm のものを用いた。これらをフェルト表面上に手動でフェルト長さに沿ってジグザグ状に配置し、垂直ストリップを幅に沿って均等間隔を空けて配置し、その後突起を注入した。突起をフェルト上へ注入して、Cu ワイヤの各ザグの上部を突起中に浸漬し、突起へ取り付けた。

【0106】

ペースト方法：ペーストを 23 g の酸化鉛 (酸化鉛バッチ (2009 年に Expede から購入))、1.5 g の希釈硫酸、0.023 g の Vanisperse A (膨張剤) によって調製して、0.1% 膨張剤のペースト中にそして 0.184 g の硫酸バリウムを達成した。上記の N363 および N364 の実施例において説明したように、同一の混合手順をペースト調製およびペーストにおいて用いた。ペースト時において、超音波振動を ~ 1.30 分間オンにした。(超音波振動プレートの製造元: Skymen Cleaning Equipment Shenzhen Co. Ltd を用い、US プレート上の定格電流は 1.75 A を用い、プレート上の 1 つの変換器ポイントを電極で被覆した)。表面上にペーストが満遍なく分布しかつペーストの大部分がフェルト中に浸透するまで、超音波が動作している状態でペースト電極を複数回回転させた。

【0107】

電極中へロードされた湿塊の合計量は 24.62 g であった。達成された容量 (低電流放電) は、3.077 Ah (すなわち、理論容量の 62 %)。ペースト電極活性領域 (ペースト) 寸法は、長さ 59 mm、幅 45 mm、および厚さ 2.7 mm であった。体積毎の達成された鉛充填 (電極へロードされた質量に基づいた電極のペースト密度) は 2.63 g / cm であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマス Pb は 4.52 である。炭素纖維間の平均間隔は約 40 ミクロンであった。

【0108】

その後、電極の空気乾燥を 24 時間大気温度において (18 ~ 24) 行った後、ペースト電極を 1.15 sg H₂SO₄ の電解質を含むセル中において組み立て、1 つの (40 % SOC) 陽極を各側上に設けた。このセルを浸漬状態で 24 時間大気温度 (18 ~ 24) において放置した。その後、実施例 1 と同様に構造充電および安定化を行った。

【0109】

試験および結果：その後、セルを移動させて、当該分野において公知のような SAE J 537 試験を用いて標準クランキング試験 (CCA) を室温および -18 双方において行った。

【0110】

実施例 5 - 鉛コーティングされた銅ワイヤのさらなる電流収集器がフェルト表面 (合計長さ 1 m) アクティブマス / 炭素体積比 ~ 3.63 - N411 上に設けられたアーク処理

10

20

30

40

50

炭素フェルトの非コンポジット電極 - 図1および図13を参照

方法：アーク処理炭素フェルト (Sigracel 11 KFD 2.5 EA) 製造元：SGL Carbon Company, Germany の炭纖維層により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトの比重は 248 g/m^2 、厚さ 2.5 mm 、および炭素体積分率 $\sim 7\%$ であった。アーク処理後の材料の比重は 190 g/m^2 、厚さ 2.24 mm 、および炭素体積分率は $\sim 6\%$ であった。

【0111】

上記の電極のためのさらなる電流収集器として、直径 0.38 mm の鉛コーティングされたCuワイヤを用いた。これらをフェルト表面上に手動でフェルト長さに沿ってジグザグ状に配置し、垂直ストリップを幅に沿って均等間隔を空けて配置た。

10

【0112】

N363について述べたようなペーストの調製およびペースティング（米国時間の1分17秒を除く）を用いた。

【0113】

電極中へロードされた湿塊の全重量は 17.08 g であり、達成された容量（低電流放電）は 2.15 Ah （すなわち、理論容量の 67.7% ）であった。ペースト電極活性領域（ペースト）寸法は、長さ 60.5 mm 、幅 44.1 mm 、および厚さ 3.6 mm であった。体積毎の達成された鉛充填（電極上へロードされた質量に基づいた電極のペースト密度）は 1.28 g/cm^3 であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマス Pb は 3.63 である。炭素纖維間の平均間隔は約 40 ミクロン であった。

20

【0114】

その後、電極の空気乾燥を24時間大気温度（ $18 \sim 24$ ）において行った後、1つの（40% SOC）陽極が各側上にある $1.15 \text{ sg H}_2\text{SO}_4$ の電解質を含むセル内においてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で24時間大気温度（ $18 \sim 24$ ）において放置した。その後、実施例1と同様に構造充電および安定化を行った。

【0115】

試験および結果：その後、セルを移動させてクランキングアンペア試験を室温で行った後、水消費試験（ターフェル）へ送った。標準ターフェル試験については、以下に記載がある：Fernandez, M., Atanassova, P., ALABC Project ref 1012M report no. 1, Mar - Aug 2011。

30

【0116】

実施例6 - アーク処理織物炭素纖維の非コンポジット電極、アクティブマス / 炭素体積比 ~ 0.88 - N305 - 図14を参照

方法：織物炭素纖維織物 PAN [ポリアクリロニトリル] ベースの織物炭素纖維テープ（製造元：Tai Carbon, Taiwan）により、電極を構築した。この織物を主に図8および図9を参照して既述したように電気アーク中において処理した。このアーク処理織物は、比重が 181 g/m^{20} であり、厚さが 0.58 mm であり、炭素体積分率が $\sim 8.4\%$ であった。アーク処理織物の4つのピースを、 $44 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ のサイズに切断した。

40

【0117】

アーク処理を行う前に、材料を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で十分に湿潤し、一晩乾燥させて、2質量% Pb を堆積させた。

【0118】

その後、このような4枚の層を相互に1枚ずつ下側に来るよう組み立てて、これらの層全てを鉛シムへ接合させて、端部の1つにおいて接続突起を形成する。 $15 \text{ mm} \times 44 \text{ mm}$ の平坦な半田ピース（50% Sn, 50% Pb）を4つの層間の3つの隙間間に配置し、2つを2つの外面上に設けた。その後、金属鉛（厚さ 0.6 mm ）の幅 25 mm のリボンによって4つの層の端部の外部の周囲を包囲して、各層の上部の 10 mm 部分を被覆

50

する。不活性空気条件（窒素充填された箱）下においてこの構造を金属箱内に配置し、オープンに入れて、200下において~1時間放置した。オープンから取り出した鉛被膜を搾って、炭素繊維および溶融半田と鉛との間の良好な接触を得た。このようにして、突起を電極の上端部上に形成して炭素織物層を接続および保持した。この炭素織物層を柔軟に移動させて、さらなる処理を施すことができる。

【0119】

活性材料を作製するために、 $PbSO_4$ 粉末（ミリング後の平均サイズは4~5 μm ）を低濃度硫酸（例えば、<1.05）と混合して、77.3質量%の $PbSO_4$ のペーストを作製した。上記の突起を平坦プレート上に配置した。突起をペーストプレート上に配置して、上の3つの層をプレートを上にして保持した。4番目はプレート上に平坦に配置した。平坦プレート上の第4の層へペーストを付加した。その後、次の層を第1の層上に放出した。平滑な表面を達成するまで、ペーストを第2の層の表面上に分配した。次の2つの層に対して、上記の手順を繰り返した。その後、全体の構造をプレート上において回転させた後、このプレートを超音波振動させた結果、繊維空間が全て充填されるまで、ペーストを均等に浸透および分配した。これは、約30秒の超音波期間において達成された。

10

【0120】

電極中ヘロードされた湿塊の全体量は15.6gであり、達成された容量（低電流放電）は2.33Ah（すなわち、理論容量の62%）であった。

【0121】

ペースト電極活性領域（ペースト）寸法は、長さ61mm、幅44.7mm、および厚さ2.22mmであった。体積毎の達成された鉛充填（電極上ヘロードされた質量に基づいた電極のペースト密度）は、1.402g/cm³であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマスPbは0.88である。炭素繊維間の平均間隔は約7ミクロンであった。

20

【0122】

その後、電極の空気乾燥を24時間大気温度（18~24）において行った後、1つの（40%SOC）陽極が各側上にある1.15sg H_2SO_4 の電解質を含むセルにおいてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で24時間大気温度（18~24）において放置した。その後、実施例1と同様に構造充電および安定化を行った。

30

【0123】

試験および結果：その後、セルを移動させてクランキングアンペア試験を室温で行った後、電極411のために水消費試験（ターフェル）へ送った。標準ターフェル試験については、以下に記載がある：Fernandez, M., Atanassova, P., ABC Project ref 1012M report no. 1, Mar - Aug 2011。

【0124】

実施例7 - アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス/炭素体積比~2.63-N356 - 図16を参照

方法：アーカー処理炭素フェルトの炭繊維層（SigraCell KFD2.5EA（製造元：SGL Carbon Company, Germany））により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーカー中にいて処理した。アーカー処理前のフェルトは、比重248g/m²、厚さ2.5mm、および炭素体積分率~7%であった。アーカー処理後の材料は、比重217g/m²、厚さ2.47mm、および炭素体積分率~6.3%であった。

40

【0125】

N363について述べたようなペーストの調製およびペースティング（米国時間の1分26秒を除く）を用いた。

【0126】

電極中ヘロードされた湿塊の全体量は15.60gであり、達成された容量（低電流放

50

電)は1.93A h(すなわち、理論容量の67%)であった。電極活性領域(ペースト)寸法は、長さ61.02mm、幅44.77mm、および厚さ2.34mmである。体積毎の達成された鉛充填(電極上ヘロードされた質量に基づいた電極のペースト密度)は1.75g/cm³であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマスPbは2.63である。炭素纖維間の平均間隔は約37ミクロンであった。

【0127】

その後、電極の空気乾燥を24時間大気温度(18~24)において行った後、1つの(40%SOC)陽極が各側上にある1.15sgH₂SO₄の電解質を含むセルにおいてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で24時間大気温度(18~24)において放置した。その後、実施例1と同様に構造充電および安定化を行った。

10

【0128】

試験および結果:その後、セルを移動させてクランキングアンペア試験を室温および18で行った後、HR-DCAT試験へ送った。結果を表2および図16中に示す。

【0129】

実施例8-アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス/炭素体積比~3.68-N409

方法:アーク処理炭素フェルトの炭纖維層(Sigracel 1 KFD 2.5 EA(製造元:SGL Carbon Company, Germany))により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトは、比重248g/m²、厚さ2.5mm、および炭素体積分率~7%であった。アーク処理後の材料は、比重183g/m²、厚さ1.98mmおよび炭素体積分率が~6.6%であった。

20

【0130】

直径0.38mmの鉛コーティングされた銅ワイヤを、上記の電極のためのさらなる電流収集器として用いた。これらをフェルト表面上に手動でフェルト長さに沿ってジグザグ状に配置し、垂直ストリップを幅に沿って均等間隔を空けて配置し、その後突起を注入した。突起をフェルト上へ注入して、ワイヤの各ザグの上部を突起へ取り付けた。

【0131】

N363について述べたようなペーストの調製およびペースティング(米国時間の1分10秒を除く)を用いた。

30

【0132】

電極中ヘロードされた湿塊の全体量は17.79gであり、達成された容量(低電流放電)は2.03A h(すなわち、理論容量の61%)であった。電極活性領域(ペースト)寸法は、長さ63.5mm、幅44.85mm、および厚さ2.71mmであった。体積毎の達成された鉛充填(電極上ヘロードされた質量に基づいた)電極のペースト密度は1.66g/cm³であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマスPbは3.68である。炭素纖維間の平均間隔は約45ミクロンであった。

【0133】

その後、電極の空気乾燥を24時間大気温度(18~24)において行った後、1つの(40%SOC)陽極が各側上にある1.15sgH₂SO₄の電解質を含むセルにおいてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で24時間大気温度(18~24)において放置した。その後、実施例1と同様に構造充電および安定化を行った。

40

【0134】

試験および結果: - その後、セルを移動させてクランキングアンペア試験を室温で行った後、HR-DCAT試験へ送った。結果を表2および図15中に示す。

【0135】

実施例9-鉛コーティングされた銅ワイヤのさらなる電流収集器がフェルト表面(合計長さが約1m)上に設けられた、アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス/炭素体積比~3.797-N410-図18を参照

方法:アーク処理炭素フェルトの炭纖維層(Sigracel 1 KFD 2.5 EA(製

50

造元：S G L C a r b o n C o m p a n y 、 G e r m a n y)) により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトは、比重 248 g/m^2 、厚さ 2.5 mm 、および炭素体積分率 $\sim 7.1\%$ であった。アーク処理後の材料は、比重 183 g/m^2 、厚さ 1.98 mm 、および炭素体積分率が $\sim 6.6\%$ であった。

【0136】

直径 0.38 mm の鉛コーティングされた銅ワイヤを、上記の電極のためのさらなる電流収集器として用いた。これらをフェルト表面上に手動でフェルト長さに沿ってジグザグ状に配置し、垂直ストリップを幅に沿って均等間隔を空けて配置し、その後突起を注入した。突起をフェルト上へ注入して、Cuワイヤの各ザグの上部を突起へ取り付けた。

10

【0137】

N363について述べたようなペーストの調製およびペースティング（米国時間の1分11秒を除く）を用いた。

【0138】

電極中へロードされた湿塊の全体量は 17.66 g であり、達成された容量（低電流放電）は 2.11 Ah であった（すなわち、理論容量 m の 64.4% ）。ペースト電極活性領域（ペースト）寸法は、長さ 61.71 mm 、幅 44.34 mm 、および厚さ 2.78 mm であった。体積毎の達成された鉛充填（電極上へロードされた質量に基づいた電極のペースト密度）は 1.67 g/cm^3 であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマス Pb は 3.797 である。炭素纖維間の平均間隔は約 45 ミクロン であった。

20

【0139】

その後、電極の空気乾燥を24時間大気温度（18～24）において行った後、1つの（40%SOC）陽極が各側上にある $1.15 \text{ sg H}_2\text{SO}_4$ の電解質を含むセル内においてペースト電極を組み立てた。このセルを浸漬状態で24時間大気温度（18～24）において放置した。その後、実施例1と同様に構造充電および安定化を行った。

【0140】

試験および結果：その後、セルを移動させて標準クランキング試験を室温で行った後、アクションDCA試験へ送った。

30

【0141】

実施例10 - 鉛コーティングされた銅ワイヤのさらなる電流収集器がフェルト表面（合計長さが約 1 m ）上に設けられた。アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極（厚さ $\sim 1.3 \text{ mm}$ ）、アクティブマス/炭素体積比 $\sim 4.893 - N441$ - 図1を参照

アーク処理フェルト J X - P C F (製造元：H e i l o n g j i a n g J および X C o . , L t d . C h i n a) を用いた炭纖維層により、この電極を構築した。フェルトの比重は 508 g/m^2 、厚さ 4 mm 、および炭素体積分率は $\sim 7.5\%$ であった。上記実施例において説明したように、材料を分断してより肉薄のストリップとし（鋭利な刃で手で切断）、アーク処理を施した。アーク処理後は、比重 144 g/m^2 、厚さ 1.3 mm 、および炭素体積分率 $\sim 6.4\%$ であった。

40

【0142】

直径 0.38 mm の鉛コーティングされた銅ワイヤを、上記の電極のためのさらなる電流収集器として用いた。これらをフェルト表面上に手動でフェルト長さに沿ってジグザグ状に配置し、垂直ストリップを幅に沿って均等間隔を空けて配置し、その後突起を配置した。この突起は、この電極に合わせて上記の実施例5において述べたような方法で半田（50%Snおよび50%Pb）を用いて作製して、Cuワイヤの各ザグの上部が突起中に浸漬されかつ突起へ取り付けられているのを確認した。

【0143】

N363について述べたようなペーストの調製およびペースティング（米国時間の1分48秒を除く）を用いた。

【0144】

50

電極中ヘロードされた湿塊の全重量は 16.11 g であり、達成された容量（低電流放電）は 2.052 Ah (すなわち、理論容量の 63 % であった)。ペースト電極活性領域（ペースト）寸法は、長さ 59.8 mm、幅 44.9 mm、および厚さ 1.78 mm であった。体積毎の達成された鉛充填（電極のペースト密度に基づいた電極中ヘロードされた質量）は 2.64 g / cm³ であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマス Pb は 4.893 である。炭素纖維間の平均間隔は約 23 ミクロンであった。

【表 2】

電極	電極 材料	ロードさ れた NAM (g m)	体積毎の Pb 充填 (g m / cm ³)	C の 体積 分率	Pb の体 積分 率	電極 空隙 率	Pb : C 体積 分率	ロードされた NAM に基 づいた理論容量上における放 電容量の利用 (%)	
								1 回目放電	2 回目放電
N356	フェルト アーチ 処理	15.60	1.75	0.06	0.16	0.79	2.63	72 (2.09Ah)	67 (1.93Ah)
N363	フェルト アーチ 処理	19.50	1.91	0.06	0.17	0.77	2.70	72 (2.60Ah)	66 (2.39Ah)
N349	織物 アーチ 処理	14.87	1.72	0.18	0.15	0.67	0.83	69 (1.91Ah)	60 (1.65Ah)
N439	フェルト アーチ 処理	24.62	2.63	0.05	0.23	0.72	4.52	67 (3.35Ah)	62 (3.08Ah)
N305	織物 アーチ 処理	15.58	1.36	0.19	0.17	0.64	0.88	67 (1.43Ah)	55 (1.2Ah)
N409	フェルト アーチ 処理	17.79	1.66	0.04	0.15	0.81	3.68	65 (2.1 Ah)	61 (2.03Ah)
N410	フェルト アーチ 処理	17.66	1.67	0.04	0.15	0.81	3.797	72 (2.36Ah)	64 (2.11Ah)
N411	フェルト アーチ 処理	17.68	1.33	0.03	0.11	0.86	3.63	74 (2.44Ah)	65 (2.15Ah)
N441	フェルト アーチ 処理	16.11	2.64	0.05	0.23	0.72	4.893	65 (2.12Ah)	63 (2.05Ah)

【0145】

実施例 11 - アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス / 炭素体積比 ~ 2.53 - N387

方法 : アーク処理炭素フェルトの炭纖維層 (SigraCell KFD 2.5 EA (製造元 : SGL Carbon Company, Germany)) により、電極を構築し

10

20

30

40

50

た。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトは、比重248 g / m²、厚さ2.5 mm、および炭素体積分率~7%であった。アーク処理後の材料は、比重203 g / m²、厚さ2.25 mm、および炭素体積分率~6.4%であった。

【0146】

0.07質量%のVanisperseA(登録商標)を最終ペーストにおいて達成するためにvanisperseA(登録商標)溶液を調製した点および米国時間の1分23秒を用いた点を除いて、N363について述べたようなペーストの調製およびペースティングを用いた。

【0147】

電極中へロードされた湿塊の全体量は14.2 gであり、達成された容量(低電流放電)は1.68 Ah(すなわち、理論容量の64%)であった。

【0148】

ペースト電極活性領域(ペースト)寸法は、長さ67.4 mm、幅44.8 mm、および厚さ2.46 mmであった。体積毎の達成された鉛充填(電極上へロードされた質量に基づいた電極のペースト密度)は、1.38 g / cm³であった。フル充電状態の電極において、炭素体積比に対するアクティブマスPbは2.53であった。炭素纖維間の平均間隔は約39ミクロンであった。

【0149】

その後、全て実施例1において述べるように、電極を空気乾燥し、セル内において組み立てて、セルを浸漬放置した後、構造充電をセル内において行った。その後、セルを移動させて標準クランキングアンペア試験を室温および-18 °Cにおいて行った。

【0150】

実施例12 - アーク処理炭素フェルトの非コンポジット電極、アクティブマス/炭素体積比~2.696 - N392

方法：アーク処理炭素フェルトの炭纖維層(Sigracel 1 KFD 2.5 EA(製造元：SGL Carbon Company, Germany))により、電極を構築した。主に図8および図9を参照して既述したように、フェルトを電気アーク中において処理した。アーク処理前のフェルトは、比重248 g / m²、厚さ2.5 mm、および炭素体積分率~7%であった。アーク処理後の材料は、比重203 g / m²、厚さ2.25 mm、および炭素体積分率が~6.4%であった。

【0151】

0.25質量%のVanisperseA(登録商標)を最終ペーストにおいて達成するためにvanisperseA(登録商標)溶液を調製した点および米国時間の1分23秒を用いた点を除いて、N363について述べたようなペーストの調製およびペースティングを用いた。

【0152】

電極中へロードされた湿塊の全体量は15.33 gであり、達成された容量(低電流放電)は、1.83 Ah(すなわち、理論容量の64%)であった。

【0153】

実施例13 - ペースト中において用いられる硫酸の量

一酸化鉛(97質量%)および鉛(3%)の粒子ならびに水の懸濁液によって構成されたペーストの小型バッチと、より大量の酸とを付加した。3.0 gの固体を3.65 gの水中において懸濁して、質量分率78%および体積分率27%の固体を達成した。これは自由設定のスラリーであり、均一に懸濁するのが困難であり、フェルト層上に均等に分散させることは困難である。振動(超音波)を行ってもこれらの特性は改善せず、容易な浸透も得られなかった。固体と平衡した液体中のpHは1.0であった。少量の酸を付加してこの酸を約0.12質量%としたとき、若干クリーミーな質感がみられ、pHは9~9.5であった。0.5%までさらに付加したところ、クリーミーなペーストが得られ、pHは8.5~9であった。さらに酸を付加したところ、pHは中和されて8.0となった。

10

20

30

40

50

【0154】

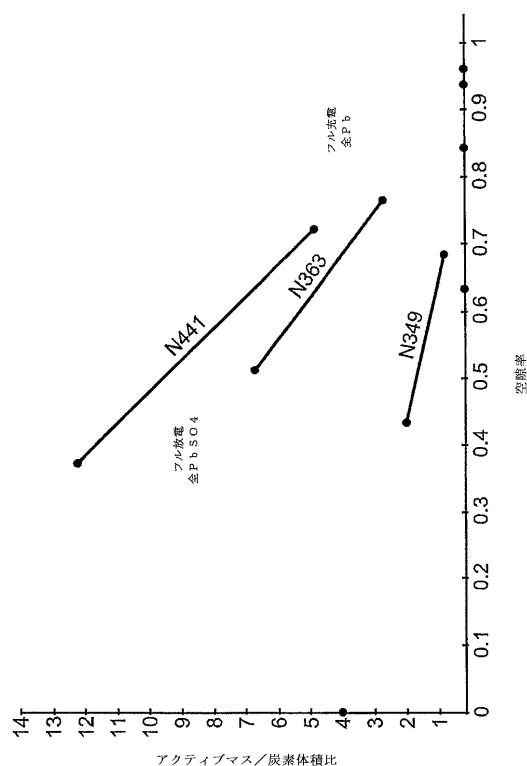
その後、いくつかの別個の混合物を上記と同じ固体分率で作製し、より高い酸濃度の成功のために、フェルトを通じた超音波を介した分散および浸透を試みた。0.24質量%酸において、スパチュラ上におけるペースト質量が若干安定したが、ペーストは良好に浸透した（そのうち一部は、厚さ2.3mmのフェルトの他方側に発生した）。フェルトの浸透および高充填双方が可能となる最適な酸付加は約1.0%であった。酸増加と共に、ペーストも高剛性となり、2.28%においてペーストをスパチュラでペーストすることが可能となつたが、その大部分はフェルト層の外部に残留してており、超音波後の浸透は悪く、すぐに乾燥した。

【0155】

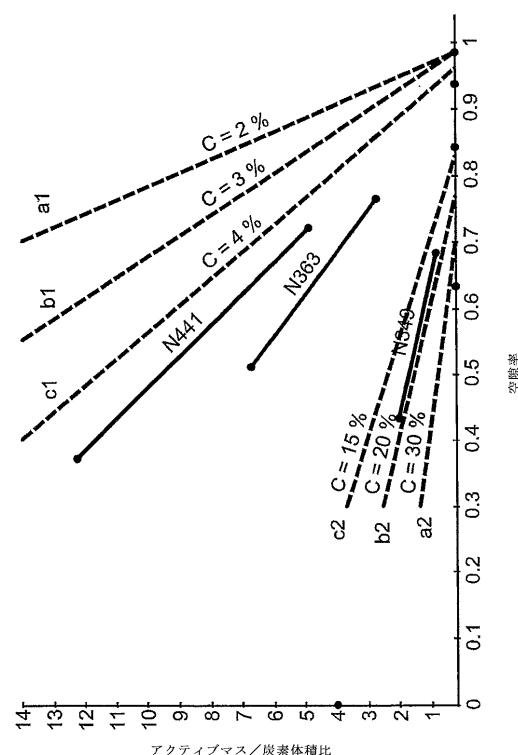
上記に、好適な形態を含む本発明について述べた。当業者であれば、添付の特許請求の範囲中に記載のような本発明の範囲内において用いられるべき変更例および改変例を想起する。

10

【図1】



【図2】



【図3A】

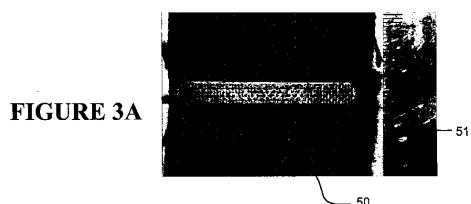


FIGURE 3A

【図3B】

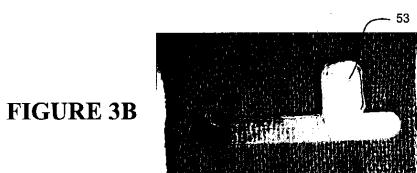


FIGURE 3B

【図3C】

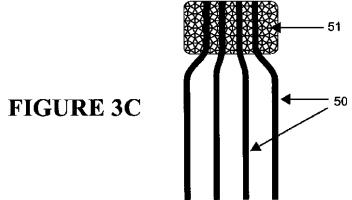


FIGURE 3C

【図4】

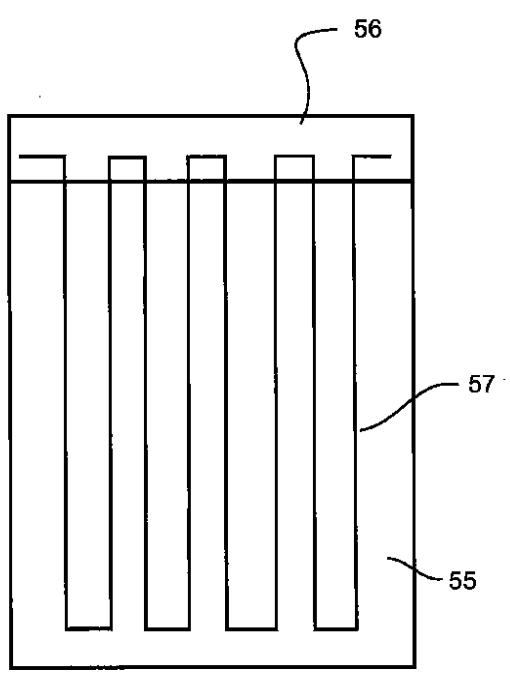


FIGURE 4

【図5】

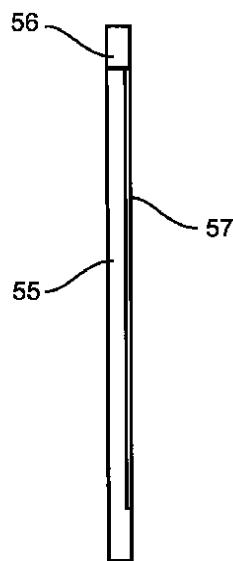


FIGURE 5

【図6】

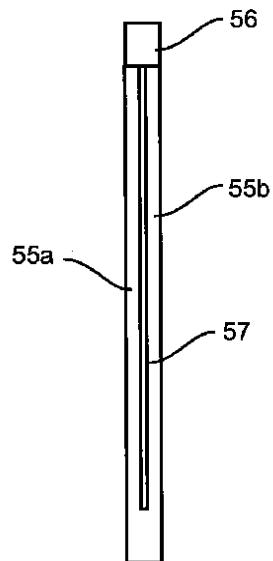


FIGURE 6

【図7】

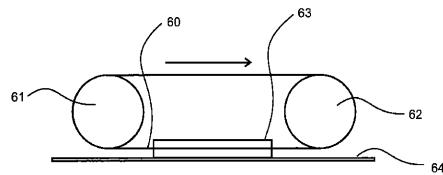
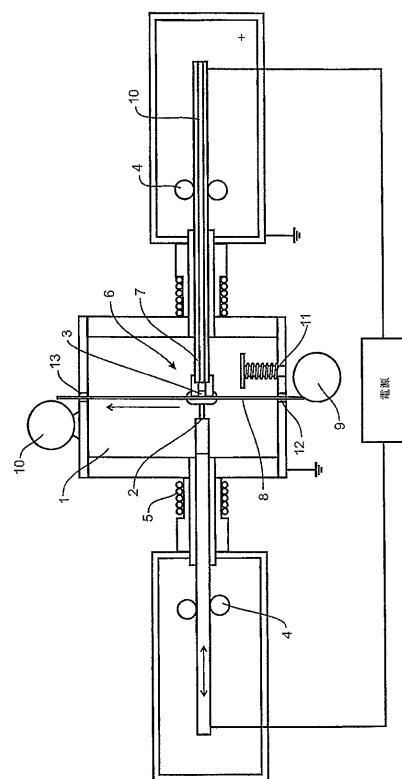


FIGURE 7

【図8】



【図9】

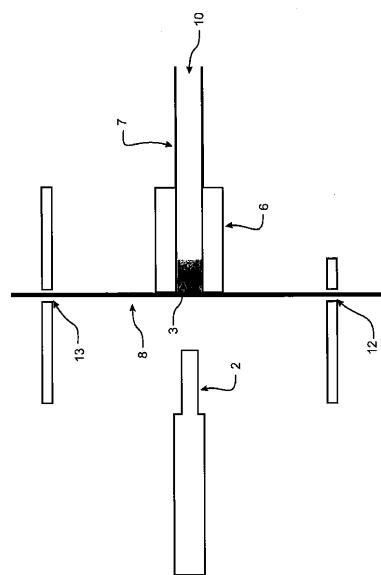
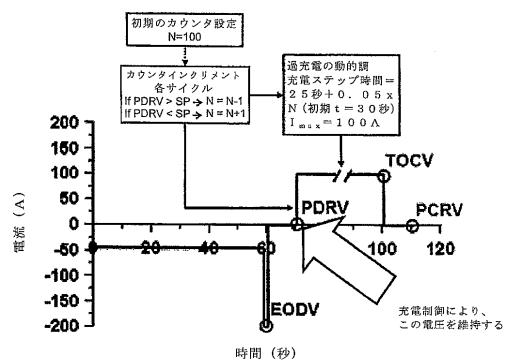
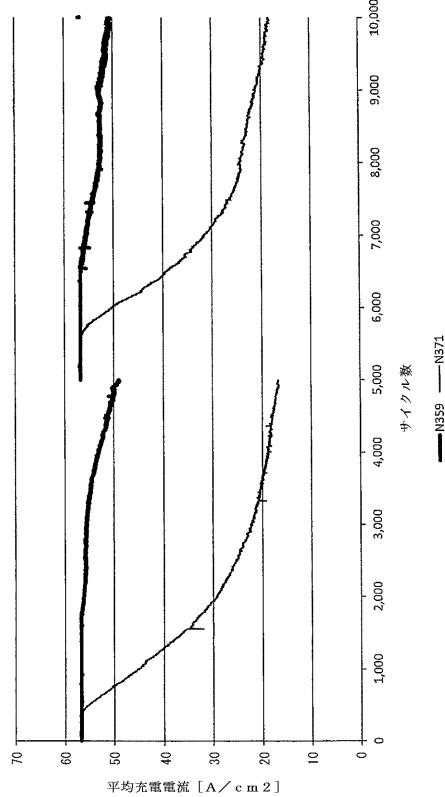


FIGURE 9

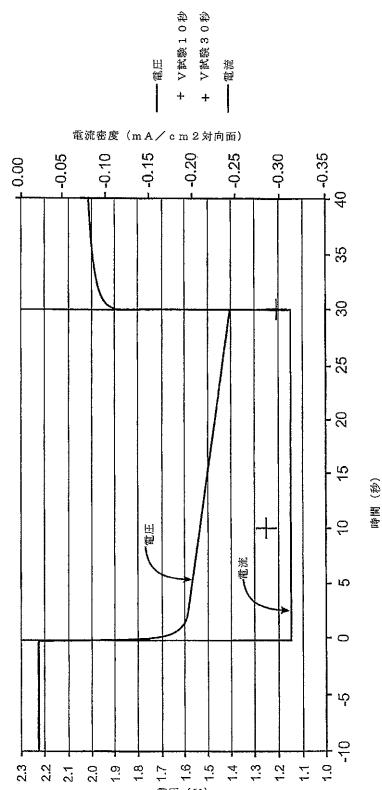
【図10】



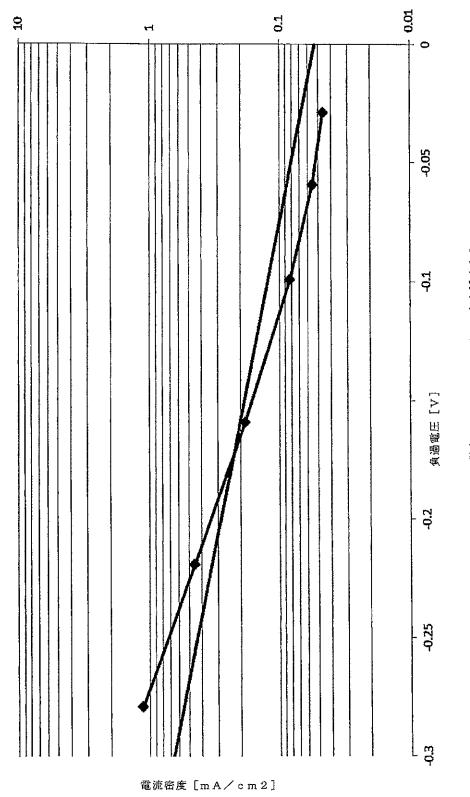
【図 1 1】



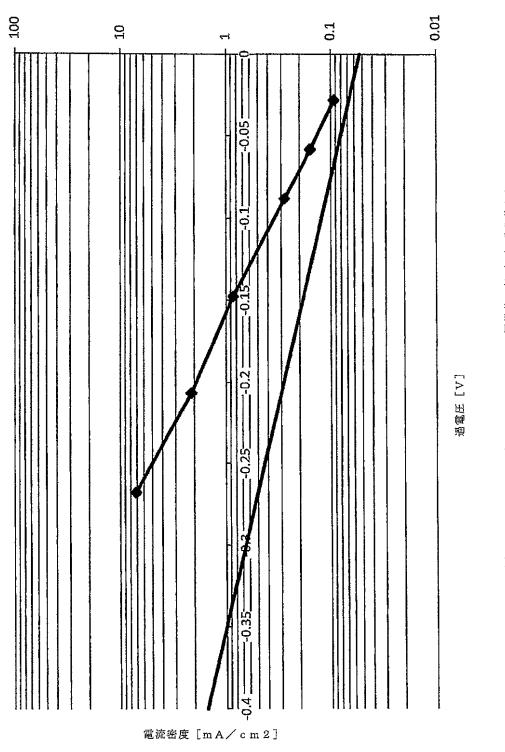
【図 1 2】



【図 1 3】

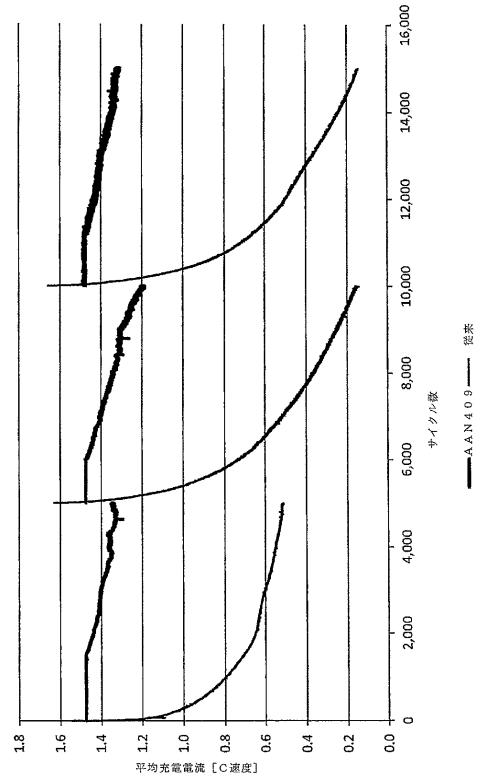


【図 1 4】

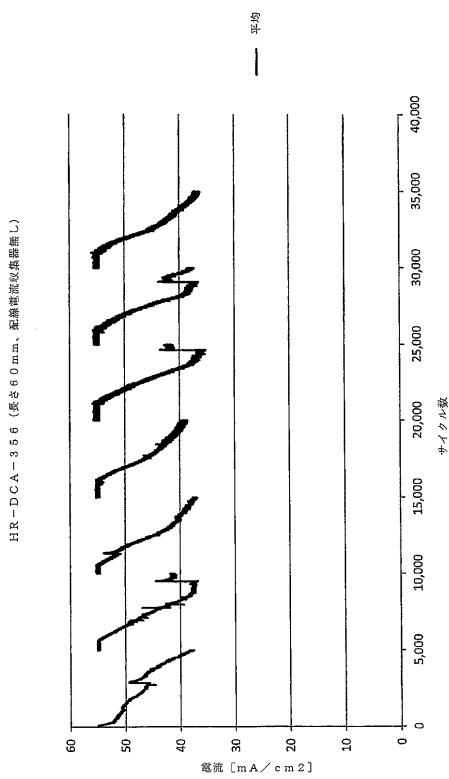


【図15】

HR-DCA-409射流束

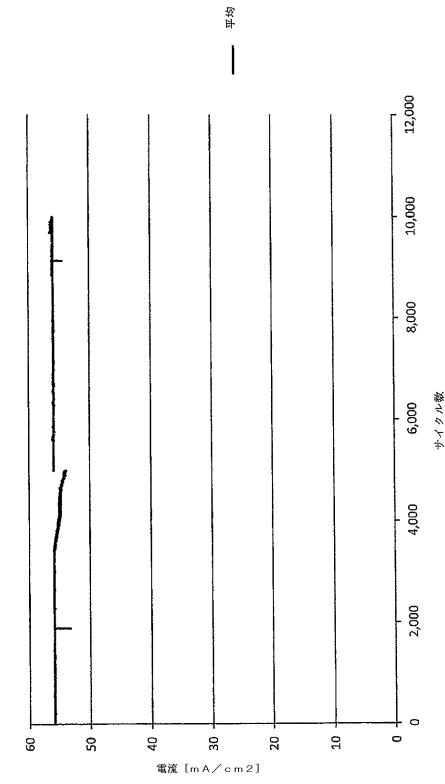


【図16】

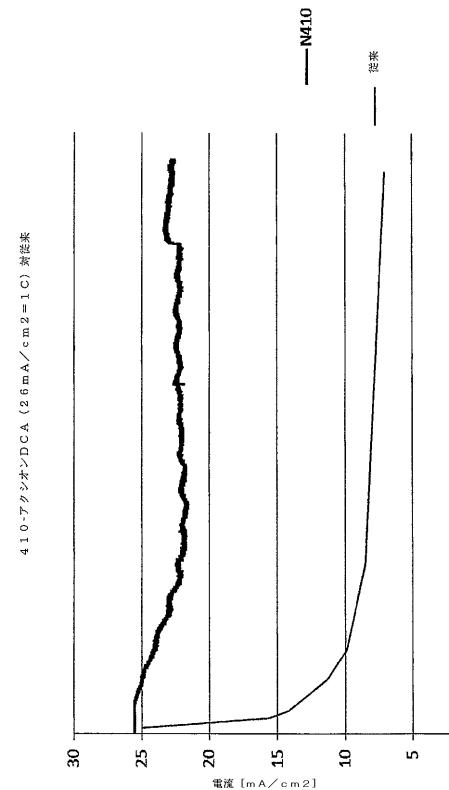


【図17】

HR-DCA-356(長さ30mm、配線電源/集器無し)



【図18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 01M	4/38 (2006.01)	H 01M	4/38
H 01M	2/28 (2006.01)	H 01M	2/28
H 01M	10/12 (2006.01)	H 01M	10/12
H 01M	4/62 (2006.01)	H 01M	4/62

(74)代理人 100130937

弁理士 山本 泰史

(74)代理人 100170634

弁理士 山本 航介

(72)発明者 クリストファー シェイン

ニュージーランド 8024 クリストファー ミドルトン パーミングガム ドライブ 3
ユニット 5

(72)発明者 ウォン ヨーン サン

ニュージーランド 8024 クリストファー ミドルトン パーミングガム ドライブ 3
ユニット 5

(72)発明者 タイトルマン グリゴリー

ニュージーランド 8024 クリストファー ミドルトン パーミングガム ドライブ 3
ユニット 5

(72)発明者 エイブラハムソン ジョン

ニュージーランド 8081 クリストファー デ サー レーン 16エイ

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開昭58-094770 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4/14

H 01M 4/64 - 4/84