

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-174342

(P2012-174342A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 B	5 H 0 2 8
HO 1 M 10/06 (2006.01)	HO 1 M 10/06 L	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-31893 (P2011-31893)	(71) 出願人	507151526
(22) 出願日	平成23年2月17日 (2011. 2. 17)		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
		(74) 代理人	100086830
			弁理士 塩入 明
		(74) 代理人	100096046
			弁理士 塩入 みか
		(72) 発明者	澤 あや
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 株式会社GSユアサ内
		F ターム (参考)	5H028 AA06 BB05 BB06 EE04 EE05 EE08 HH01 HH05 5H050 AA08 AA12 AA19 BA09 CA17 CB15 DA10 DA12 EA08 EA13 FA16 HA01 HA04 HA05

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池及びその負極活物質

(57) 【要約】

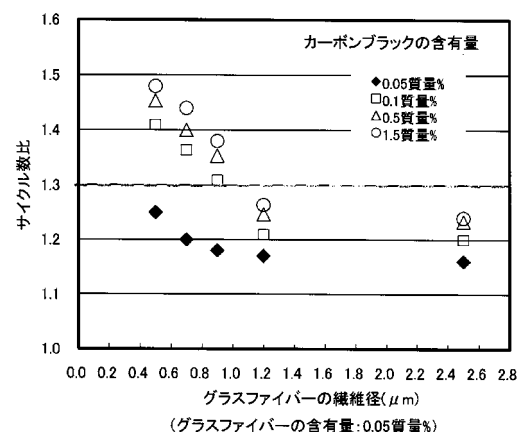
【構成】

0.1質量%以上のカーボンブラックと平均繊維径が0.9 μm 以下の非導電性繊維物質とを含有する鉛蓄電池の負極活物質。

【効果】

カーボンブラックの流出を抑制し、PSOC条件で高い寿命性能が得られ、かつカーボンブラックによる電解液の汚染も少ない。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.1質量%以上のカーボンブラックと平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質とを含有する鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 2】

前記非導電性繊維物質はグラスファイバーであることを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 3】

前記非導電性繊維物質の平均繊維径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 の鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 4】

前記非導電性繊維物質を0.05質量%以上1質量%以下含有することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかの鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 5】

前記非導電性繊維物質の平均繊維長が $5\mu\text{m}$ 以上5mm以下であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかの鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 6】

前記カーボンブラックを0.1質量%以上10質量%以下含有することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかの鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 7】

前記非導電性繊維物質の平均繊維径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下、含有量が0.05質量%以上0.8質量%以下、前記カーボンブラックの含有量が1.0質量%以上3質量%以下であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかの鉛蓄電池の負極活物質。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかの負極活物質を保持する負極板と、正極板と、電解液とを備える、鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は鉛蓄電池の負極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車は燃費改善や排出ガスの削減が強く求められるようになり、鉛蓄電池はアイドリングストップに代表されるような不完全充電状態（PSOC：Partial State of Charge）で頻繁に充放電が繰り返されるといった、従来よりも過酷な条件で使用される機会が増加している。また、太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーを蓄電池に貯蔵する場合も同様に、PSOC条件下での使用が繰り返される。PSOC条件下では、負極のサルフェーションにより鉛蓄電池が早期に寿命を迎えることがある。サルフェーションは還元困難な硫酸鉛が負極活物質に蓄積するため、鉛蓄電池の容量が低下する現象である。サルフェーションを抑制するため、カーボンブラックからなる導電性のネットワークを負極活物質中に設け、硫酸鉛を還元する際の電流経路とすることが知られている。

【0003】

しかしながらカーボンブラックの粒子は負極活物質細孔径よりも細かいので、充電時に水素ガスが発生する際等に負極活物質から流出し失効する。カーボンブラックを負極活物質に固定するため、特許文献 1（特開2007-328979）は、繊維径が $10\mu\text{m}$ 、繊維長が2mmのポリプロピレン繊維をカーボンブラックと共に、負極活物質に添加することを開示している。そして繊維径は1～ $50\mu\text{m}$ が好ましく、繊維長は4mm以下が好ましいとしている。しかしながら発明者は、径が $1\mu\text{m}$ 以上の繊維ではサルフェーションの抑制効果が限られていることを確認した（図 1，図 3，図 5）。

【0004】

10

20

30

40

50

特許文献 2（特開平6-140043）はカーボンウィスカーあるいはグラファイトウィスカーを、カーボンブラックと共に負極活物質に添加することを開示している。カーボンウィスカー及びグラファイトウィスカーは導電性で、カーボンブラックと共に導電性のネットワークを構成する。しかしながらカーボンウィスカー及びグラファイトウィスカーは極めて高価な材料である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開2007-328979

【特許文献 2】特開平6-140043

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この発明の課題は、高価なカーボンウィスカーあるいはグラファイトウィスカーを用いず、かつ効果的に負極活物質からのカーボンブラックの流出を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この発明は、0.1質量%以上のカーボンブラックと平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質とを含有する鉛蓄電池の負極活物質にある。

またこの発明は、上記の負極活物質を保持する負極板と、正極板と、電解液とを備える、鉛蓄電池にある。

20

【0008】

この発明では、負極活物質の細孔に非導電性繊維物質を分散させて、カーボンブラックの流出を抑制する。非導電性繊維物質はカーボンブラックの流出を抑制する安価な材料で良く、細孔中にネットを構成することにより、カーボンブラックの流出を抑制する。以上のように、この発明での非導電性繊維物質は、カーボンウィスカー、グラファイトウィスカーのように、それ自体が導電性の経路となるものではない。また非導電性繊維物質は繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の小径の繊維なので、少量でも細孔からのカーボンブラックの流出を抑制できる。この結果、硫酸鉛の還元を容易にして、PSOC下での鉛蓄電池の寿命性能を向上させ、またカーボンブラックの流出による電解液の汚染を抑制する。

30

【0009】

非導電性繊維物質は負極活物質の細孔に存在してカーボンブラックの流出を防ぐ、一種のネットとして作用する。従ってその種類は任意であるが、好ましくは非導電性繊維物質をグラスファイバーとする。グラスファイバーでは、繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下のものを工業的に入手できるので、実用的である。また好ましくは、非導電性繊維物質の平均繊維径を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下とする。前記のように非導電性繊維物質はカーボンブラックの流出を防ぐネットとして作用するので、繊維径が小さいほど有効で、平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下で大きな効果が得られ、 $1.2\mu\text{m}$ 以上では効果が小さい（図1，図3，図5）。この一方で、繊維径が $0.1\mu\text{m}$ 未満のものは紡糸が難しい。そこで平均繊維径を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。特に好ましくは、負極活物質は非導電性繊維物質を0.05質量%以上1.0質量%以下含有する。図1に示すように、0.05質量%の非導電性繊維物質で既に十分な効果があり、過剰量の含有は好ましくないで1.0質量%以下が好ましい。非導電性繊維物質は負極活物質の細孔からカーボンブラックが流出することを抑制するネットとして作用するので、非導電性物質自体の流出を防ぐために負極活物質の平均細孔径（ $1\sim 2\mu\text{m}$ ）よりも長さのある $5\mu\text{m}$ 以上の平均繊維長が好ましく、活物質ペーストの作りやすさ等の理由から、5mm以下の平均繊維長が好ましい。

40

【0010】

好ましくは、負極活物質はカーボンブラックを0.1質量%以上10質量%以下含有する。なおカーボンブラックの種類は、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等任意である。図2，図4，図6に示すように、カーボンブラックが0.1質量%より

50

も多くなると、非導電性物質によりカーボンの流出を抑える効果が高くなり、過剰に含有すると非導電性物質では抑えきれない電解液の汚染、負極活物質中の鉛粉含有量の減少等の弊害が生じるので、好ましくは10質量%以下含有させる。

【0011】

最も好ましくは、非導電性繊維物質の平均繊維径を $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下、含有量を0.05質量%以上0.8質量%以下、カーボンブラックの含有量を1.0質量%以上3質量%以下とする。平均繊維径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質は工業的に入手が容易である。また図3と図5の比較から明らかなように、含有量を0.3質量%から0.8質量%へと増しても効果は余り増さないで、非導電性繊維物質の含有量は0.05質量%以上0.8質量%以下が好ましい。またカーボンブラックの効果は1.5質量%付近から飽和するので、含有量は1.0質量%以上3質量%以下が好ましい。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、グラスファイバー（0.05質量%含有）の繊維径との関係を示す特性図

【図2】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、カーボンブラックの含有量との関係を示す特性図で、グラスファイバーを0.05質量%含有

【図3】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、グラスファイバー（0.3質量%含有）の繊維径との関係を示す特性図

【図4】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、カーボンブラックの含有量との関係を示す特性図で、グラスファイバーを0.3質量%含有

20

【図5】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、グラスファイバー（0.8質量%含有）の繊維径との関係を示す特性図

【図6】鉛蓄電池の寿命までのサイクル数と、カーボンブラックの含有量との関係を示す特性図で、グラスファイバーを0.8質量%含有

【図7】平均繊維径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $5\mu\text{m}$ のグラスファイバーを0.3質量%含有する際の、カーボンブラックの含有量と鉛蓄電池の寿命までのサイクル数との関係を示す特性図

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明の実施の態様を示す。本発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施の態様を適宜に変更できる。

30

【実施例】

【0014】

鉛蓄電池の試作

平均一次粒子径が35nmのアセチレンブラックをカーボンブラックとし、平均繊維径が $0.5\sim 2.5\mu\text{m}$ で平均繊維長が $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ のグラスファイバーを非導電性繊維物質として、鉛粉、リグニン、硫酸バリウムを加えて負極活物質を製造した。カーボンブラックの種類と粒子径は任意で、ファーネスブラック、オイルブラック、ケッチェンブラック等でも良く、平均一次粒子径は10nm以上100nm以下が好ましい。非導電性繊維物質の種類は任意で、グラスファイバー以外に合成樹脂繊維等でも良い。非導電性繊維物質は平均繊維径が小さいほど、カーボンブラックの流出を防止する効果が高いため、平均繊維径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下とし、 $0.5\mu\text{m}$ 未満のものは製造が困難なので、好ましくは平均繊維径を $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下とする。非導電性繊維物質が負極活物質から流出することを抑制するため、その平均繊維長は負極活物質の平均細孔径よりも長さのある $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、例えば $5\mu\text{m}$ 以上5mm以下とする。

40

【0015】

上記のアセチレンブラック（以下単にカーボンブラックということがある）の含有量を0～10質量%の範囲で変え、また非導電性繊維物質の含有量を0～5質量%の範囲で変え、非導電性繊維物質の平均繊維長と平均繊維径とを変えて、負極活物質原料を製造した。負極活物質原料は、アセチレンブラックと非導電性繊維物質の他に、リグニンを0.2質量%、硫

50

酸バリウムを0.5質量%含有し、残部が鉛粉で、合計を100質量%とする。ここではボールミル法による鉛粉を用いたが、鉛粉の製造方法は任意である。またリグニン及び硫酸バリウムの有無は任意で、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上の他の非導電性繊維物質、例えばアクリル樹脂繊維を添加しても良い。負極活物質原料にイオン交換水と希硫酸とを滴下しつつ混練し、鉛合金からなる負極格子に塗布して負極板とし、定法に従って熟成と乾燥とを施した。

【0016】

正極活物質原料は、ボールミル法による鉛粉にイオン交換水と希硫酸とを滴下しつつ混練し、鉛合金からなる正極格子に塗布して正極板とし、熟成と乾燥とを施した。乾燥後の負極板を微孔性で袋状のポリエチレンセパレータに収容し、1枚の負極板を2枚の正極板で両側から挟んで電槽に挿入し、希硫酸を加えて電槽化成を行った。以上のようにして、

10

【0017】

試験法

同じ組成の鉛蓄電池を3個ずつ用い、 25°C の水槽にセットして、1時間率電流(1CA)での移行放電を6分行った後に、1CAで18分間の放電と1CAで18分間の充電とから成るサイクル充放電を繰り返し、18分の放電中に鉛蓄電池の端子電圧が1.0V未満に低下すると寿命として、寿命に到るまでのサイクル数を求めた。そして試験後に、電解液中に流出したカーボンブラック量を測定した。結果は3個の鉛蓄電池の平均値で示し、非導電性繊維物質を含有しない鉛蓄電池が寿命に至るまでのサイクル数を100とする相対値により、寿命性能を示す。ここでの寿命性能はPSOC下での鉛蓄電池の耐久性を表す。なお試作の鉛蓄電池は液式であるが、制御弁式鉛蓄電池でも良い。カーボンブラックの流出量を、10%以上流出したものを×、流出量が10%未満のものを○と評価した。カーボンブラックの流出量が少ないことは、サルフェーションの抑制効果が持続していることの他に、電解液の汚染が少なく、液面レベルの視認性が高いことを意味する。

20

【0018】

結果

平均一次粒子径が35nmのアセチレンブラック(含有量:0.05~1.5質量%)と、平均繊維長が $5\mu\text{m}$ のグラスファイバー(含有量:0.05質量%)とを用いた際の結果を、表1に示す。グラスファイバーの含有量を0.3質量%とし他は同様とした際の結果を表2に、グラスファイバーの含有量を0.8質量%とし他は同様とした際の結果を表3に示す。またグラスファイバーの含有量を0.05質量%とした際のグラスファイバーの平均繊維径の影響を図1に、アセチレンブラックの含有量の影響を図2に示す。同様に、グラスファイバーの含有量を0.3質量%とした際のグラスファイバーの平均繊維径の影響を図3に、アセチレンブラックの含有量の影響を図4に示し、グラスファイバーの含有量を0.8質量%とした際のグラスファイバーの平均繊維径の影響を図5に、アセチレンブラックの含有量の影響を図6に示す。アセチレンブラックを多量(15質量%)まで増加したときのアセチレンブラックの含有量の影響を図7に示し、グラスファイバーは平均繊維径が $0.7\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $5\mu\text{m}$ で、含有量は0.3質量%である。図1~図7では、アセチレンブラックの含有量が同じで、グラスファイバー無添加の試料でのサイクル数を100とする相対値により、寿命性能を示す。

30

【0019】

40

【表 1】

表1

No.	カーボンブラックの含有量 (質量%)	グラスファイバーの平均 繊維径	グラスファイバーの含有 量(質量%)	サイクル 数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無し の場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以 上流出…× カーボン含有量の10%未 満流出…○	備考
1	0.05%	-	0%	100	-	○	従来例
2		0.5 μm	0.05%	125	△	○	比較例
3		0.7 μm		120	△	○	比較例
4		0.9 μm		118	△	○	比較例
5		1.2 μm		116	△	○	比較例
6		2.5 μm		117	△	○	比較例
7	0.10%	-	0%	110	-	○	従来例
8		0.5 μm	0.05%	155	○	○	実施例
9		0.7 μm		150	○	○	実施例
10		0.9 μm		144	○	○	実施例
11		1.2 μm		133	△	○	比較例
12		2.5 μm		132	△	○	比較例
13	0.50%	-	0%	150	-	×	従来例
14		0.5 μm	0.05%	218	○	○	実施例
15		0.7 μm		210	○	○	実施例
16		0.9 μm		203	○	○	実施例
17		1.2 μm		187	△	×	比較例
18		2.5 μm		185	△	×	比較例
19	1.50%	-	0%	250	-	×	従来例
20		0.5 μm	0.05%	370	○	○	実施例
21		0.7 μm		360	○	○	実施例
22		0.9 μm		345	○	○	実施例
23		1.2 μm		316	△	×	比較例
24		2.5 μm		310	△	×	比較例

* グラスファイバーの平均繊維長は5 μm

【0020】

【表 2】

表2

No.	カーボンブラックの含有量 (質量%)	グラスファイバーの平均 繊維径	グラスファイバーの含有 量(質量%)	サイクル 数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無し の場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以 上流出…× カーボン含有量の10%未 満流出…○	備考
1	0.05%	-	0%	100	-	○	従来例
25		0.5 μm	0.30%	128	△	○	比較例
26		0.7 μm		125	△	○	比較例
27		0.9 μm		120	△	○	比較例
28		1.2 μm		119	△	○	比較例
29		2.5 μm		118	△	○	比較例
7	0.10%	-	0%	110	-	○	従来例
30		0.5 μm	0.30%	155	○	○	実施例
31		0.7 μm		150	○	○	実施例
32		0.9 μm		145	○	○	実施例
33		1.2 μm		134	△	○	比較例
34		2.5 μm		132	△	○	比較例
13	0.50%	-	0%	150	-	×	従来例
35		0.5 μm	0.30%	230	○	○	実施例
36		0.7 μm		218	○	○	実施例
37		0.9 μm		205	○	○	実施例
38		1.2 μm		188	△	×	比較例
39		2.5 μm		187	△	×	比較例
19	1.50%	-	0%	250	-	×	従来例
40		0.5 μm	0.30%	390	○	○	実施例
41		0.7 μm		375	○	○	実施例
42		0.9 μm		345	○	○	実施例
43		1.2 μm		318	△	×	比較例
44		2.5 μm		313	△	×	比較例

* グラスファイバーの平均繊維長は5 μm

【0021】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

No.	カーボンブラックの含有量 (質量%)	グラスファイバーの平均 繊維径	グラスファイバーの含有 量(質量%)	サイクル 数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無し の場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以 上流出…× カーボン含有量の10%未 満流出…○	備考
1	0.05%	-	0%	100	-	○	従来例
45		0.5 μm	0.80%	128	△	○	比較例
46		0.7 μm		126	△	○	比較例
47		0.9 μm		122	△	○	比較例
48		1.2 μm		121	△	○	比較例
49		2.5 μm		120	△	○	比較例
7	0.10%	-	0%	110	-	○	従来例
50		0.5 μm	0.80%	158	○	○	実施例
51		0.7 μm		153	○	○	実施例
52		0.9 μm		147	○	○	実施例
53		1.2 μm		136	△	○	比較例
54		2.5 μm		134	△	○	比較例
13	0.50%	-	0%	150	-	×	従来例
55		0.5 μm	0.80%	230	○	○	実施例
56		0.7 μm		220	○	○	実施例
57		0.9 μm		207	○	○	実施例
58		1.2 μm		190	△	×	比較例
59		2.5 μm		187	△	×	比較例
19	1.50%	-	0%	250	-	×	従来例
60		0.5 μm	0.80%	395	○	○	実施例
61		0.7 μm		380	○	○	実施例
62		0.9 μm		355	○	○	実施例
63		1.2 μm		321	△	×	比較例
64		2.5 μm		315	△	×	比較例

* グラスファイバーの平均繊維径は5 μm

【0022】

図1、図3、図5に示すように、グラスファイバーの平均繊維径が小さい程、寿命性能（サイクル数比）が向上し、平均繊維径が0.9 μmでも寿命性能は充分に向上する。これに対して平均繊維径が1.2 μm以上では、寿命性能は不十分である。平均繊維径が0.9 μm以下で寿命性能が向上することは、グラスファイバーの含有量を0.05質量%から0.3質量%、0.8質量%へと変えても変わらない。以上のように、グラスファイバーの平均繊維径を0.9 μm以下とすることにより高い寿命性能が得られ、平均繊維径が0.1 μm未満のグラスファイバーは製造が困難なので、平均繊維径を0.1 μm以上で0.9 μm以下とし、好ましくは0.5 μm以上で0.9 μm以下とする。

【0023】

グラスファイバーの含有量の効果を表1～表3に示し、カーボンブラックの含有量が0.1質量%以上であれば、0.05質量%の含有で大きな効果が得られ、0.8質量%付近で効果が飽和する。従ってグラスファイバーの含有量は0.05質量%以上で1質量%以下とし、好ましくは0.05質量%以上で0.8質量%以下とする。

【0024】

図2、図4、図6、図7はカーボンブラックの含有量の影響を示し、カーボンブラックの含有量を0.1質量%以上に増すと、サイクル中のカーボン流出をグラスファイバーが抑えることで、寿命性能は向上する。詳細は省略するが、カーボンブラックの効果は含有量が1.5質量%程度で飽和し、3質量%を越えると流出量が徐々に増加する。これらのことから、カーボンブラックの含有量は0.1質量%以上とし、好ましくは1.0質量%以上10質量%以下とし、特に好ましくは1.0質量%以上3質量%以下とする。

【0025】

カーボンブラック流出量の評価結果（表1～表3）を検討する。なお表1～表3では、グラスファイバーを無添加で、アセチレンブラックの含有量が0.05質量%の試料でのサイクル数を100として寿命性能を示し、寿命性能のデータは図1～図7に示したものである。カーボンブラックの流出は含有量が0.1質量%よりも多くなると問題となり、平均繊維径が0.9 μm以下の非導電性繊維物質を0.05質量%以上含有することにより抑制でき、平均繊維

10

20

30

40

50

繊維径が $1.2\mu\text{m}$ 以上の非導電性繊維物質では、 $0.8\text{質量}\%$ 含有してもカーボンブラックの流出を抑制できない。

【0026】

カーボンブラックの含有量を $0.3\text{質量}\%$ に固定し、グラスファイバーの平均繊維径を $0.7\mu\text{m}$ 、含有量を $0.3\text{質量}\%$ に固定しながら、グラスファイバーの平均繊維長を $50\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 5mm に変えた際の結果を表4に示す。結果は平均繊維長によらずほぼ同等である。

【0027】

【表4】

表4

No.	カーボンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの平均繊維長さ	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
65	1.50%	$0.7\mu\text{m}$	$50\mu\text{m}$	0.30%	380	○	○	実施例
66			$500\mu\text{m}$		385	○	○	実施例
67			5mm		388	○	○	実施例

【0028】

カーボンブラックの種類を、平均一次粒子径が 39.5nm のケッチェンブラックに変えた際の結果を表5に示す。ケッチェンブラックでは、同量のアセチレンブラック（表2の試料45）よりも僅かに寿命性能が高いが、カーボン流出量の評価結果は同じである。以上のよう

【0029】

【表5】

表5

No.	ケッチェンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの平均繊維長さ	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
68	1.50%	—	—	—	260	—	×	従来例
69	1.50%	$0.7\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0.30%	380	○	○	実施例

【0030】

これ以外のデータを表6～表9に示し、試料番号は表1～表5と統一してある。またカーボンブラックの種類は特に記載が無い場合は、アセチレンブラックである。表6から、グラスファイバー含有無の場合、グラスファイバー含有の場合と比べ、同量のカーボンブラックを含有しても、カーボンブラックの流出を抑制できず、かつサイクル数の向上も小さいことが分かる。

【0031】

【表6】

表6

No.	カーボンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
7	0%	—	—	110	—	○	従来例
70	0.10%	$0.7\mu\text{m}$	0.01%	146	△	○	比較例
71		$2.5\mu\text{m}$		130	△	○	比較例
19	1.50%	—	—	250	—	×	従来例
72		$0.7\mu\text{m}$	0.01%	315	△	×	比較例
73		$2.5\mu\text{m}$		270	△	×	比較例

* グラスファイバーの平均繊維長は $5\mu\text{m}$

【0032】

表7から、グラスファイバーの平均繊維径を $0.7\mu\text{m}$ から $2.5\mu\text{m}$ に変更すると、カーボンブラックの流出を抑制できず、かつサイクル数向上の効果も小さいことが分かる。さらにカーボンブラックを15質量%含有すると、10質量%の場合に比べ、サイクル数比が低下し、カーボンブラックの流出が著しくなることが分かる。

【0033】

【表7】

表7

No.	カーボンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
74	5%	—	—	270	—	×	従来例
75		$0.7\mu\text{m}$	0.30%	380	○	○	実施例
76		$2.5\mu\text{m}$		300	△	×	比較例
77	10%	—	—	90	—	×	従来例
78		$0.7\mu\text{m}$	0.30%	120	○	○	実施例
79		$2.5\mu\text{m}$		112	△	×	比較例
80	15%	—	—	90	—	×	従来例
81		$0.7\mu\text{m}$	0.30%	110	△	×	比較例
82		$2.5\mu\text{m}$		105	△	×	比較例

* グラスファイバーの平均繊維長は $5\mu\text{m}$

【0034】

表8から、ケッチェンブラックを用いても、その含有量を15質量%とすると、大きなサイクル数比は得られず、かつカーボンブラックの流出が著しくなることが分かる。

【0035】

【表8】

表8

No.	ケッチェンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの平均繊維長さ	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
83	15%	—	—	—	110	—	×	従来例
84		$0.7\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0.30%	130	△	×	比較例

【0036】

表9から、グラスファイバーの含有量を0.05質量%～1.0質量%とすると、サイクル数比が向上し、カーボンブラックの流出も無いことが分かる。この場合も、カーボンブラックの含有量が適正で、グラスファイバーの平均繊維径と平均繊維長が適正であることが前提となることはいうまでもない。

【0037】

【表9】

表9

No.	カーボンブラックの含有量(質量%)	グラスファイバーの平均繊維径	グラスファイバーの平均繊維長さ	グラスファイバーの含有量(質量%)	サイクル数比	サイクル数向上効果 対グラスファイバー含有量無しの場合のサイクル数比 △…1.3倍未満のサイクル数 ○…1.3倍以上のサイクル数	カーボンの流出 カーボン含有量の10%以上流出…× カーボン含有量の10%未満流出…○	備考
19	1.50%	—	—	—	110	—	×	従来例
21		$0.7\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0.05%	130	○	○	実施例
41				0.30%	375	○	○	実施例
61				0.80%	380	○	○	実施例
85				1.00%	382	○	○	実施例

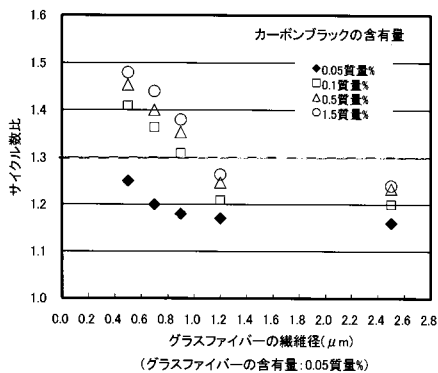
【0038】

実施例から、以下の効果が得られることが判明した。

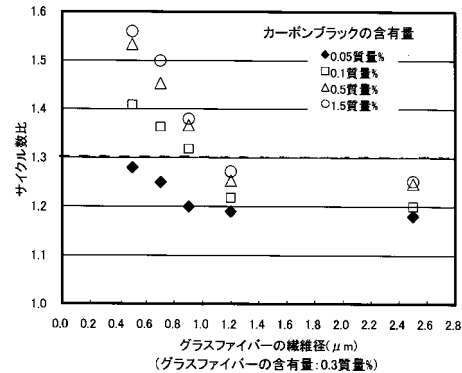
- 1) 平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質を、 $0.1\text{質量}\%$ 以上のカーボンブラックと共に、負極活物質に含有することにより、サルフェーションを抑制すると共に、カーボンブラックの流出を抑制できる。
- 2) 非導電性繊維物質の平均繊維径を $1.2\mu\text{m}$ 以上とすると、効果が小さい。
- 3) 平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質の効果は、含有量が $0.05\text{質量}\%$ 、 $0.3\text{質量}\%$ 、 $0.8\text{質量}\%$ の何れでも得られる。
- 4) カーボンブラックの含有量を $0.05\text{質量}\%$ とすると、カーボンブラックの流出量は多くなく、非導電性繊維物質自体にサルフェーション抑制の効果はないため、平均繊維径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の非導電性繊維物質を含有しても、サルフェーションは充分には抑制できない。

10

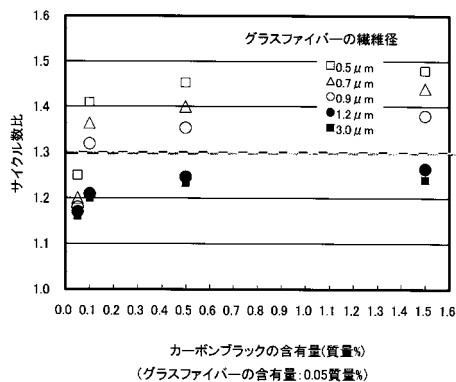
【図 1】



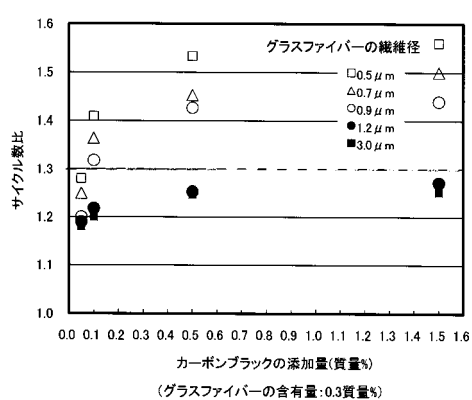
【図 3】



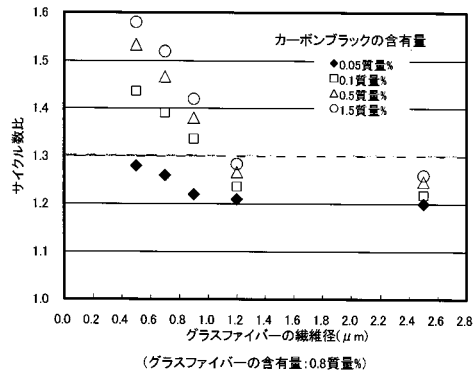
【図 2】



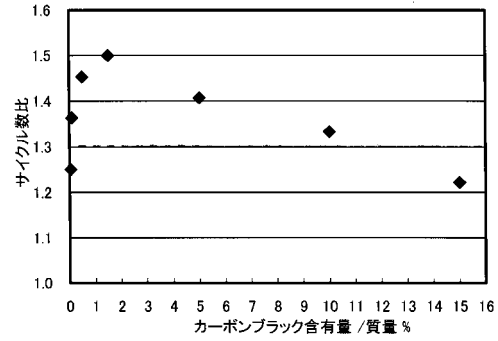
【図 4】



【図 5】



【図 7】



【図 6】

