

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4296742号  
(P4296742)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/14	(2006.01)	HO 1 M 4/14 Q
CO 8 J	9/06	(2006.01)	CO 8 J 9/06 C E Q
CO 8 K	5/14	(2006.01)	CO 8 K 5/14
CO 8 L	9/06	(2006.01)	CO 8 L 9/06
CO 8 L	23/22	(2006.01)	CO 8 L 23/22

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-21450 (P2002-21450)  
 (22) 出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)  
 (65) 公開番号 特開2003-223891 (P2003-223891A)  
 (43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)  
 審査請求日 平成16年12月7日(2004.12.7)

(73) 特許権者 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100097445  
 弁理士 岩橋 文雄  
 (74) 代理人 100109667  
 弁理士 内藤 浩樹  
 (74) 代理人 100109151  
 弁理士 永野 大介  
 (72) 発明者 前田 明宏  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 星原 直人  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エキスパンド式の格子を集電体として用いる鉛蓄電池であって、正極および負極のうち少なくとも一方の電極端面の活物質層に、有機バインダを備え、前記有機バインダがブチルゴムを含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】

前記ブチルゴムがブチルイソシアネートを含むことを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

【請求項3】

前記有機バインダがブチルゴムおよびスチレンゴムを含むことを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

10

【請求項4】

エキスパンド式の格子を集電体として用いる鉛蓄電池であって、正極および負極のうち少なくとも一方の電極端面の活物質層表面に、連続孔を有する多孔質樹脂層を備え、前記連続孔を有する多孔質樹脂層がブチルゴムを含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項5】

前記ブチルゴムがブチルイソシアネートを含むことを特徴とする請求項4記載の鉛蓄電池。

【請求項6】

前記連続孔を有する多孔質樹脂層がブチルゴムおよびスチレンゴムを含むことを特徴と

20

する請求項4記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エキスパンド式格子を集電体として利用した電極を用いる鉛蓄電池の活物質脱落や異常成長による内部短絡を抑制するものであり、鉛蓄電池の長寿命化に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、鉛蓄電池の高容量化および製造工程の効率化のため、鑄造式に比べて薄い格子を形成することや連続生産が可能であるエキスパンド式の格子を用いることが多くなってきた。

10

【0003】

鉛蓄電池は充放電時の活物質の体積変化が比較的大きいため、充放電を繰り返すことで、活物質間の結合力が弱まり脱落しやすくなる。

【0004】

鑄造式の格子集電体は、極板の周囲に太い強固な枠骨を形成することが容易である。活物質をこの枠骨の内側に充填することによって活物質の体積変化の影響をある程度抑制することが可能であり、活物質の脱落を抑制できた。

【0005】

一方、エキスパンド式格子はその製造方法に起因して、鑄造式では可能であった電極の縦端面を通る枠骨の形成が困難であり、極板の端面は枠骨で囲まれておらず、活物質が最外側に位置する構造を採らざるを得ない。最外側の活物質は枠骨で束縛されておらず、充放電の繰り返しにより起こる体積変化で活物質間もしくは活物質と集電体間の結合力が弱まり、電極からの脱落が起きやすくなる。脱落した活物質は電極の下方に堆積し、正、負極間を短絡させる原因の一つとなる。この内部短絡が原因で、鉛蓄電池本来の寿命ではなく、電池特性が低下してしまうという問題点があった。

20

【0006】

また、充電時に正極から発生する酸素ガスを負極により還元し、水に戻すことで電解液の系外への排出を抑制する制御弁式鉛蓄電池が知られており、充放電サイクルを経て負極端面の活物質が異常成長し、正極に達して内部短絡を起こすことが問題となっている。

30

【0007】

この原因は、酸素ガスを負極の鉛により還元し水に戻す機構が関連している。

【0008】

すなわち、正極で発生した酸素ガスは、負極の表面に達し負極の金属鉛により還元され水となる。一方、酸素ガスを還元した負極の金属鉛は酸化され、酸化鉛となる。その後、酸化鉛は電解液に溶解し、硫酸と反応して硫酸鉛に変化し析出する。このようにして生成された硫酸鉛は集電体より電子を受け取ることで還元され金属鉛となる。

【0009】

酸素ガスを還元する時、金属鉛は酸素ガスと固・気反応を起こすため、固・気界面を有する必要がある。また、生成した酸化鉛は硫酸鉛を経て金属鉛となることで、この反応を連続することができる。このため、固・液界面も有することが重要である。

40

【0010】

このことから、酸素ガスを効率良く水に還元できるのは、固・液・気の三相界面を多く有する負極の端面部分であると考えられる。このため、負極の端面部分は、負極の他の部分よりも多く見かけの充放電反応が行われることになり、活物質の体積変化の回数も必然的に多くなるため、活物質の脱落が起こりやすくなる。

【0011】

さらに、酸素ガス還元反応は溶解析出を伴う反応であるため、活物質の形状変化が大きくなる。このため、他の部分よりも金属鉛の異常成長が起きやすくなっていると考えられる

50

。

【0012】

これらの問題解決のために、ガラス繊維を主成分とするマット型セパレータを袋状またはU字状にして陽極板を被覆するとともに、高分子樹脂製セパレータを袋状にして陰極板を被覆する手法が特許第2742804号公報などで提案されている。

【0013】

また、正極板と負極板との間隙および極板の周囲にシリカ微粉体を充填し、活物質の脱落、短絡を抑制する特許第3146438号公報なども提案されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許第2742804号公報の手法では脱落した活物質をある一定位置にとどめることが可能であり、活物質脱落による内部短絡は十分に防ぐことができるが、高分子樹脂製セパレータを袋状に加工する工程での機械強度を確保するために、ある程度の厚さが必要であり、高分子樹脂製セパレータを厚くすることにより、正、負極の間隔が大きくなり、液抵抗を増大させ、電池の出力特性等の低下を招くことが懸念される。さらに、この手法では活物質の脱落そのものは抑制できないため、充放電に關与できない活物質の量がサイクルを経るごとに増加し、電池容量低下の原因の一つとなる。

【0015】

また、特許第3146438号の手法では、シリカ微粉末を効果的に充填することが困難であり、十分な効果が期待できないばかりか、充電時に発生する気体の透過などが阻害されるため、酸素ガスの還元反応が抑制され、電解液の枯渇を早める結果となる。

【0016】

さらに、上記2つの手法では、充放電に關与しない高分子樹脂やシリカ微粉末を大量に使用するため、それらの占有体積分の空間が無駄となり、有効な活物質量が少なくなる。

【0017】

本発明はこのような課題を解決するものであり、活物質脱落や負極端面の異常成長による内部短絡を抑制した、長寿命の鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、エキスパンド式の格子を集電体として用いる鉛蓄電池であって、正極および負極のうち少なくとも一方の電極端面の活物質層に、有機バインダを備えたことを特徴とするものであり、電極端面からの活物質の脱落や制御弁式鉛蓄電池の負極端面の活物質異常成長を抑制し、内部短絡が抑制された、長寿命の鉛蓄電池を提供できるものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の鉛蓄電池の詳細な構成内容を示す。

【0020】

本発明の請求項1に記載の発明は、エキスパンド式の格子を集電体として用いる鉛蓄電池であって、正極および負極のうち少なくとも一方の電極端面の活物質層に、有機バインダを備えたことを特徴とするものである。

【0021】

なお本発明における有機バインダとは、少なくとも1種類の有機化合物で構成された結着性を有する物質、あるいは少なくとも1種類の有機化合物で構成された結着剤である。

【0022】

電極端面に備えられた有機バインダの結着力により、充放電に伴って体積変化が起こる活物質間の結着力を補助し、活物質の脱落を抑制することが可能となる。さらに、電極の下端面にも付与することで脱落活物質から電極を絶縁することが可能となり、より良好な効果が得られる。

【0023】

10

20

30

40

50

なお、有機バインダは活物質層表面に備えられていれば上記効果を得ることができるが、有機バインダが活物質層全体に備えられていると、さらに活物質の結着力を増加させることができ、より良好な効果が得られる。

【0024】

また、耐酸性の有機バインダを用いることにより、鉛蓄電池で用いる場合において長期にわたり安定な結着力を維持でき、さらに成膜性を有する有機バインダを用いることにより、反応性の極めて低い膜で覆われた部分の活物質は充放電反応が抑制され、充放電反応に伴う体積変化が少なくなり、活物質間の結合力が維持されやすくなる。

【0025】

ブチルゴムを含む樹脂は、強靱でありながら可撓性を有する。このため、活物質が体積変化をしても保持力を維持することが容易となる。ブチルゴムの成分としては、イソブチレンおよびブチルイソシアネートなどが挙げられ、これらを単体もしくは混合して用いることができる。

10

【0026】

ブチルイソシアネートは尿素結合およびビウレット結合により3次元架橋構造を形成し、可撓性を有する強靱な樹脂を形成する。

【0027】

ブチルゴムとスチレンゴムを混合することで、さらに可撓性および強靱性を向上することができる。

【0028】

20

なお、ブチルゴムおよびスチレンゴムの混合物を溶解する溶媒としては、トルエンが一般的であるが、前記有機バインダ成分を溶解できるキシレンやその他の溶剤であれば同様の結果が得られ、これらの混合物でも同様の結果が得られる。

【0029】

本発明の請求項7に記載の発明は、エキスパンド式の格子を集電体として用いる鉛蓄電池であって、正極および負極のうち少なくとも一方の電極端面の活物質層表面に、連続孔を有する多孔質樹脂層を備えたことを特徴としたものであり、電極端面に付与された多孔質樹脂層の結着成分が電極端面の活物質間の結合力を補助し、脱落を抑制し、脱落活物質による正、負極間の短絡を抑制することができる。また、電極端面に備えられた樹脂層は、連続孔を有する多孔質体であり、電解液の拡散を阻害することはなく、充電時に発生する酸素ガスの透過が可能であり、酸素ガスの拡散も阻害しない。

30

【0030】

なお、連続孔を有する多孔質樹脂層が活物質層表面のみならず、表面近傍の活物質層に浸透していても、同様の効果を得ることができる。

【0031】

また、ブチルゴムは耐酸性に優れるため、長期にわたり初期の性能を維持することが可能である。

【0032】

また、ブチルイソシアネートは硬化時に3次元架橋構造を形成し、活物質を強固に保持することができるが、さらに、耐酸性に優れるため、この効果が長期にわたり継続する。

40

【0033】

ブチルゴムとスチレンゴムを混合することにより、ブチルゴムのみで使用するよりも可撓性を向上することができ、活物質の体積変化に対してより柔軟に対応することができる。

【0034】

なお、発泡剤を用いることで、成膜性のあるブチルゴム樹脂を多孔質とすることが可能となり、電極反応を阻害しない多孔質層を形成できる。

【0035】

さらに、熱分解型発泡剤は加熱により分解し、分解成分の一部がブチルゴムの3次元架橋構造を補助できる。また、残りの分解成分は、気体とポリマー性残渣に分かれる。気体成分は樹脂層内に気孔を形成し、溶剤とともに除去される際、気泡を連結するため、連続孔

50

を形成することができる。連続孔を形成した後、発生気体は溶剤とともに排出されるので、不純物として多孔質樹脂層内に残存することが少ない。ポリマー性残渣は樹脂層内に残存する。

#### 【0036】

ここで、熱分解型発泡剤としては、アジジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミンおよび4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジドなどが好適である。なお、発泡剤はこの他にも多数存在するが、構造、分子量、置換基などの違いにより、発泡温度、分解生成成分などが異なるので、多孔質樹脂層の多孔度、孔径、厚さおよび樹脂骨格の太さなどを調節することが可能であり、用途に合わせて適宜使用でき、2種以上の発泡剤を混合して用いることも可能である。さらに、発泡剤が熱分解した後のポリマー性残渣を有効に使う方法として、例えば、スルホン基が残渣の置換基として残るように発泡剤を選択すれば、多孔質樹脂層に親水性を付与することが可能となる。

10

#### 【0037】

また、樹脂層の多孔度は、発泡剤の種類、添加量などの調整により自由に設定できる。90%を越えると、充放電反応時の電解液の拡散や気体の透過を阻害することはないが、連続孔を通じて活物質が対極に達し、対極と短絡するなどの不都合が懸念される。また、30%未満であれば、連続孔が少なく、電解液や酸素等のガス成分の拡散を阻害するため、概ねこの範囲内で設定することが望ましい。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。なお本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また本発明の実施例では制御弁式の鉛蓄電池を用いたが、液式の鉛蓄電池でも良好な結果が得られることを確認している。

20

#### 【0039】

##### (実施例1)

まず、負極板を作製した。カルシウム0.08質量%、錫0.8質量%、残部が鉛である鉛-錫-カルシウム合金シートに切れ目を入れ、展開してマス目を形成し、エキスパンド格子体を作製した。負極ペーストを鉛粉、水、硫酸(比重1.41の水溶液)、カーボン粉末(デンカブラック)、硫酸バリウム、リグニン誘導体、ポリエステル短繊維をそれぞれ1000:115:70:4.1:21:4.1:1の比(質量比)で練合することにより作製し、先に作製したエキスパンド格子体に充填し、クラフトパルプと耐水強化剤からなる活物質脱落防止用ペースト紙を表面に貼付し、熟成乾燥を行い、これを負極板とした。

30

#### 【0040】

次に正極板を作製した。カルシウム0.08質量%、錫1.2質量%、残部が鉛である鉛-錫-カルシウム合金シートに切れ目を入れ、展開してマス目を形成し、エキスパンド式格子体を作製した。正極ペーストを鉛粉、水、硫酸(比重1.41の水溶液)、硫酸錫( $\text{SnSO}_4$ )、ポリエステル短繊維(長さ2mm、太さ約10 $\mu\text{m}$ )をそれぞれ1000:115:70:10:1の比(質量比)で練合することにより作製し、先に作製したエキスパンド式格子体に充填し、クラフトパルプと耐水強化剤からなる活物質脱落防止用ペースト紙を表面に貼付し、熟成乾燥を行って正極板とした。

40

#### 【0041】

ブチルゴム9.7質量%とスチレンゴム3質量%を混合し、この混合樹脂30質量部に対してトルエン70質量部を加え溶解した樹脂溶液に、前記負極板の端面部分を浸漬し、負極端面の活物質層部分に溶液を含浸させ、120の温度で溶剤であるトルエンを乾燥除去した。このとき負極板端面の活物質層は有機バインダの成分が含浸され、表面部分は有機バインダの膜で覆われていた。これを図2に示す。

#### 【0042】

この正極板12枚と、有機バインダを備えた負極板13枚と、繊維径3~5 $\mu\text{m}$ と0.5~1.0 $\mu\text{m}$ のガラス繊維をシート状に形成したガラスマットセパレータを用意し、前記

50

ガラスマットを2つ折りにし、前記正極板を挟み込み、これと前記負極板を積層し、集電用のストラップを鋳造した後、該電極群を電槽内に挿入し、ストラップを抵抗溶接することでセル間を接続し、電槽蓋を接着した。これに硫酸ナトリウムを10g/l含む比重1.30の希硫酸電解液を注液し、安全弁を装着して定格電圧12V、公称容量65Ahの密閉型鉛蓄電池を得た。これを本発明の電池Aとした。

【0043】

負極端面に有機バインダを備えておらず、電池Aと同様の手法を用いて正極の端面の活物質層に有機バインダを備えた以外は電池Aと同様の定格電圧12V、公称容量65Ahの密閉型鉛蓄電池を得た。これを本発明の電池Bとした。

【0044】

次に、電極に有機バインダを備えていないこと以外は電池Aと同様の定格電圧12V、公称容量65Ahの密閉型鉛蓄電池を作製し、これを比較例の電池Cとした。

【0045】

さらに、正極板11枚をそれぞれ上記ガラスマットセパレータで挟み込み、親水化した厚さ0.2mmの合成樹脂繊維の不織布で袋状に加工して負極板を包み込んだものを12個作製し、これらを交互に積層して電極群を構成し、この電極群を上記電池Aと同様の手法で電池構成し、定格電圧12V、公称容量60Ahの密閉型鉛蓄電池を得た。これを比較例の電池Dとした。

【0046】

これらの鉛蓄電池について、25において1/3CA放電サイクル寿命試験により評価を行った。このサイクル寿命試験で、放電は1/3CAの定電流で放電深度80%まで行った。充電は、2段定電流充電で行った。ここでいう2段定電流充電は1段目充電電流(0.2CA)で14.4Vまで充電し、その後、2段目充電電流(0.05CA)で4時間充電する方法である。また、20サイクルごとに完全放電を行い、容量を確認した。その結果を図3に示す。

【0047】

図3から明らかなように、電池Cは約180サイクルから急激に容量が低下し、210サイクルでは初期放電容量の80%の容量を維持できなくなった。これに対し、電池A、電池Bおよび電池Dは800サイクルを経ても初期の90%以上の容量を維持していた(それぞれの初期放電容量が61.0Ah、60.0Ah、56.0Ahであり、800サイクル後の放電容量が55.5Ah、54.0Ah、50.6Ahである)。一般的な寿命試験では、初期容量の80%の容量を維持できなくなると寿命に達したと判断されることが多いことから、これらの電池はさらにサイクル数を伸ばすことができる。

【0048】

電池Cを分解すると、電極群側面に負極から伸びた金属鉛が析出し、ガラスマットセパレータを迂回して正極にまで達しており、これが短絡の原因となっていたことが明らかとなった。

【0049】

800サイクルを経た電池Aを同様に分解し、電極群側面を観察しても、電池Cのような負極端面の活物質の成長は見られなかった。正極端面からの活物質脱落は存在したが、脱落量が少なく、ガラスマットセパレータからはみ出すことはなかった。制御弁式の鉛蓄電池のため、群圧が高く、活物質をガラスマットセパレータでも固定することができるためであると考えられる。

【0050】

電池Bを同様に分解したところ、電池Cと同様に負極端面から金属鉛が伸びていることが確認されたが、正極端面に備えられている有機バインダに導電性がなく、さらに膜を形成しているため、電氣的に接触している部分はなかった。また、正極端面の活物質の脱落は観察されなかった。

【0051】

(実施例2)

10

20

30

40

50

まず、実施例 1 と同様の手法で正極板および負極板を作製した。

【 0 0 5 2 】

ブチルゴム 9 7 質量%とスチレンゴム 3 質量%を混合し、この混合樹脂 3 0 質量部に対してトルエン 7 0 質量部を加え溶解した樹脂溶液に、発泡剤としてアジジカルボンアミドを分散したものを準備し、この溶液に前記負極板の端面部分を浸漬し、負極端面の活物質層部分に溶液を含浸させ、2 1 0 の温度で発泡を行い、同時に溶剤であるトルエンを除去した。このとき負極板端面の活物質層表面近傍部分に樹脂成分が一部含浸されていた。また、表面から 0 . 0 5 mm の厚さで多孔質樹脂層が形成されており、多孔質樹脂層の多孔度は 5 5 % であった。

【 0 0 5 3 】

前記負極板 1 3 枚と、前記正極板 1 2 枚と、繊維径 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  と 0 . 5 ~ 1 . 0  $\mu\text{m}$  のガラス繊維をシート状に形成したガラスマットセパレータを用意し、前記ガラスマットセパレータを 2 つ折りにし、前記正極板を挟み込み、これと前記負極板を交互に積層して電極群を作製し、集電用のストラップを鋳造した後、該電極群を電槽内に挿入し、ストラップを抵抗溶接することでセル間を接続し、電槽蓋を接着した。これに硫酸ナトリウムを 1 0 g / l 含む比重 1 . 3 0 の希硫酸電解液を注液し、安全弁を装着して定格電圧 1 2 V、公称容量 6 5 A h の密閉型鉛蓄電池を得た。これを本発明の電池 E とした。

【 0 0 5 4 】

負極端面に多孔質樹脂層を備えておらず、本発明の電池 E と同様の手法を用いて正極の端面の活物質層表面に連続孔を有する多孔質樹脂層を備えた他は本発明の電池 E と同様の定格電圧 1 2 V、公称容量 6 5 A h の密閉型鉛蓄電池を得た。これを本発明の電池 F とした。

【 0 0 5 5 】

電池 E、電池 F、電池 C および電池 D について、実施例 1 と同様の寿命評価を行った。その結果を図 5 に示す。

【 0 0 5 6 】

図 5 より明らかなように、電池 E、電池 F は 8 0 0 サイクルを経ても初期の 9 0 % 以上の容量を維持していた（それぞれの初期放電容量が 6 1 . 0 A h、6 0 . 0 A h、であり、8 0 0 サイクル後の放電容量が 5 5 . 0 A h、5 4 . 0 A h である）。8 0 0 サイクル経過後の電池 E および電池 F を実施例 1 と同様に分解し、電池 A および電池 B と同様の状態であることを確認した。

【 0 0 5 7 】

また、寿命評価とは別に初期状態での放電特性を評価し、その結果を図 6 に示す。

【 0 0 5 8 】

図 6 から明らかなように、電池 E および電池 F は、電池 C と同等の放電特性を有し、電池 D よりも高い放電特性を有することが明らかとなった。これは、電極間距離がポリプロピレンセパレータの厚さ分だけ縮まっており、放電時の液抵抗が減少したためであると考えられる。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明の鉛蓄電池では、サイクルを経ても電極端面からの活物質の脱落や負極端面の異常成長が原因である内部短絡を抑制することが可能であり、鉛蓄電池が本来の寿命性能を発揮することができ、大幅に長寿命化することが可能である。

【 0 0 6 0 】

また、電極端面に連続孔を有した多孔質樹脂層を形成することにより、放電特性を向上させることができ、出力特性を損なうことなく長寿命の鉛蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 における鉛蓄電池の要部横断面図

【図 2】本発明の実施例 1 における鉛蓄電池の電極の斜視図

【図 3】本発明の実施例 1 における放電容量とサイクル数の関係を示した図

10

20

30

40

50

【図4】本発明の実施例2における鉛蓄電池の要部横断面図

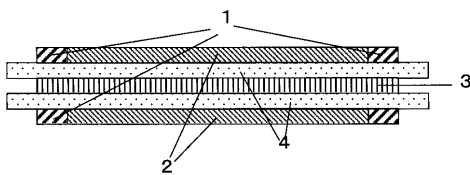
【図5】本発明の実施例2における放電容量とサイクル数の関係を示した図

【図6】本発明の実施例2における放電電流と放電容量の関係を示した図

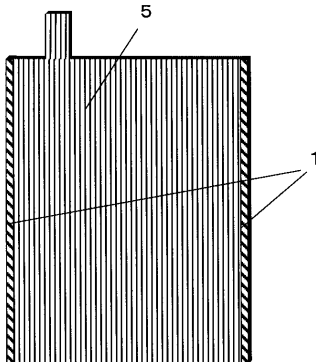
【符号の説明】

- 1 有機バインダを付与した活物質層
- 2 負極板
- 3 正極板
- 4 ガラス繊維セパレータ
- 5 電極
- 6 連続孔を有する多孔質樹脂層

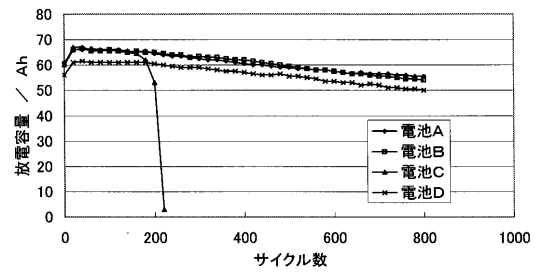
【図1】



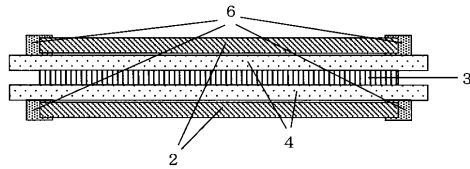
【図2】



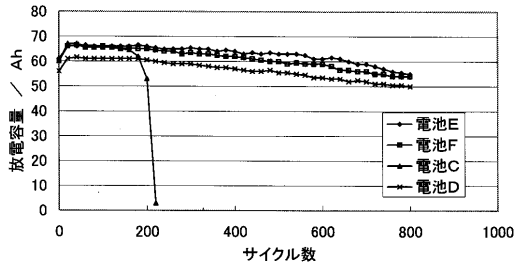
【図3】



【図4】

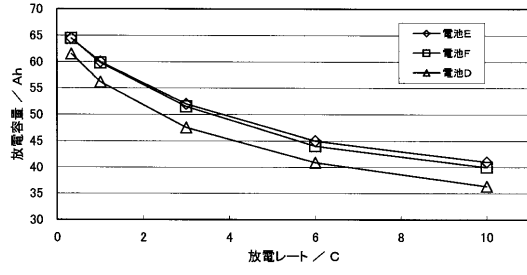


【図5】





【 図 6 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/74 (2006.01) H 0 1 M 4/74 B  
H 0 1 M 10/12 (2006.01) H 0 1 M 10/12 K

(72)発明者 中島 潤二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開昭56-079855(JP,A)  
特開2001-332251(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/14