

(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2020-202190

(P2020-202190A)

(43) 公開日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16	L 5HO21
HO 1M 2/18 (2006.01)	HO 1M 2/16	M
	HO 1M 2/16	N
	HO 1M 2/16	P
	HO 1M 2/18	R

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2020-146312 (P2020-146312)
 (22) 出願日 令和2年8月31日 (2020.8.31)
 (62) 分割の表示 特願2018-90438 (P2018-90438) の分割
 原出願日 平成25年8月22日 (2013.8.22)
 (31) 優先権主張番号 61/692,058
 (32) 優先日 平成24年8月22日 (2012.8.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(71) 出願人 505458359
 ダラミック エルエルシー
 アメリカ合衆国, 28277 ノース カ
 ロライナ, シャーロット, ノース コミュ
 ニティー ハウス ロード 11430,
 スイート 350
 (74) 代理人 100103850
 弁理士 田中 秀▲てつ▼
 (74) 代理人 100115679
 弁理士 山田 勇毅
 (74) 代理人 100066980
 弁理士 森 哲也

最終頁に続く

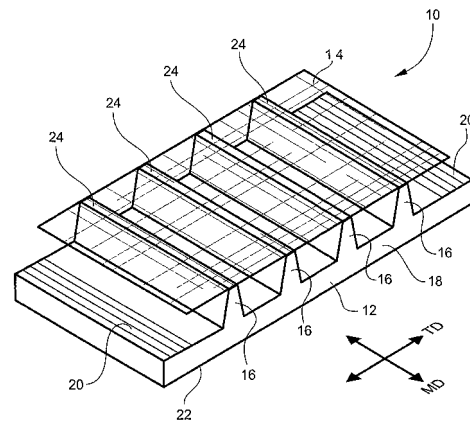
(54) 【発明の名称】 鉛酸電池用のゲル含浸不織布を用いた電池セパレータ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 HEVの電池においても良好な電池特性を得ることができる、鉛酸電池用電池セパレータの提供。

【解決手段】 細孔性膜12と、細孔性膜に隣接する不織布14であって、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維の混合物を含み、前記非酸溶解性繊維に対する前記酸溶解性繊維の重量比は20~80:20~80である不織布と、不織布に含浸されているゲルを含み、不織布は10001/m²を超える多孔性を有する、鉛酸電池用電池セパレータ10。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛酸電池用電池セパレータであって、
細孔性膜と、

前記細孔性膜に隣接する不織布であって、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維の混合物を含み、前記非酸溶解性繊維に対する前記酸溶解性繊維の重量比は 20 ~ 80 : 20 ~ 80 である前記不織布と、

前記不織布に含浸されているゲルと

を含み、前記不織布は 1000 l/m^2 を超える多孔性を有する鉛酸電池用電池セパレータ。

10

【請求項 2】

前記不織布は基本重量を有し、前記ゲルの基本重量は、前記不織布基本重量の 20 ~ 160 % の範囲内である、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 3】

前記ゲルはシリカゲルである、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 4】

前記シリカは、沈殿シリカ、ヒュームシリカ、コロイドシリカ、化学修飾されたシリカ、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 5】

前記酸溶解性繊維はセルロース繊維である、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

20

【請求項 6】

前記非溶解性繊維は、ポリマーおよび/またはガラス繊維である、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 7】

前記不織布は細孔性膜に接着されている、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 8】

前記細孔性膜は前記細孔性膜の第一の表面上に第一組のリブを含む、請求項 1 に記載の電池セパレータ。

【請求項 9】

前記リブは、機械方向および/または機械方向をの横切る方向に延びるリブである、請求項 8 に記載の電池セパレータ。

30

【請求項 10】

前記不織布は、前記不織布の第一の表面上において前記第一組のリブに隣接される、請求項 8 に記載の電池セパレータ。

【請求項 11】

前記不織布は、前記不織布の第一の表面上において前記第一組のリブに接着される、請求項 8 に記載の電池セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

関連出願

本出願は、同時係属中の仮米国出願シリアル番号第 61 / 692 , 058 号（出願日：2012 年 8 月 22 日）への優先権を主張し、同出願の恩恵を主張する。本明細書中、同文献を参考のため援用する。

【0002】

本発明は、新規のまたは向上した電池セパレータ、コンポーネント、電池および/または関連する製造方法および/または使用方法と、鉛酸電池中において用いられるゲル含浸不織布を用いた電池セパレータと、ゲル含浸不織布と、このようなセパレータまたは不織布を含む電池とに関する。

【背景技術】

50

【0003】

モバイル電力源への要求の高まりと共に、鉛酸電池も進化してきている。この技術は、ハイブリッド車（HEV）または「マイクロHEV」の人気の高まりと共に、さらに進化してきている。HEV用電池への要求は、従来のガソリン動力の車両への要求とは異なる。例えば、HEVの電池は、部分充電状態（PSOC）（およそ50～80%の充電）で動作する。そのため、電池において短い充電/再充電サイクルが行われるため、水解離から水素および酸素が発生し、セル内に成層化された酸が混合される過充電は行われぬ。さらに、活性物質の保持についても、対処する必要がある。

【0004】

そのため、HEVの登場に起因する新たな問題を解消するための新規なセパレータ技術が必要とされている。

10

【0005】

本発明の例示目的のため、図中、現在好適である形態が図示される。しかし、本発明は図示の配置構成および手段のみに限定されないことが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】本発明のセパレータの実施形態の模式図である。

【発明の概要】

【0007】

一実施形態において、鉛酸電池用電池セパレータは、ゲル含浸不織布を含む。不織布は好適には、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維を含む。ゲルの基本重量は、不織布の基本重量の約20～160%の範囲であり得る。別の実施形態において、鉛酸電池用電池セパレータは、ゲル含浸不織布が接着された細孔性膜を含む。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

図1を参照して、類似の参照符号は類似の要素を指し、鉛酸電池用セパレータ10が図示されている。セパレータ10は、一実施形態において、ゲル含浸不織布14であり得る。別の実施形態において、セパレータ10は、ゲル含浸不織布14が接着された細孔性膜12を含み得る。

【0009】

細孔性膜12は、任意の従来の細孔性膜であり得る。一実施形態において、膜12は、鉛酸電池において従来から用いられている膜（例えば、Owensboro（KY）のDaramic LLCから提供されるもの）であり得る。このような従来の膜は、充填ポリマーで構成され得、上記ポリマーは、ポリオレフィン（例えば、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE））であり得、フィラーはシリカである（例えば、米国特許US3,351,495号、US3,917,772号、US4,927,722号、US5,230,843号、US5,679,479号、US5,776,630号、US5,789,103号、US6,410,183号、W001/13,442（Besenhard、J.O.、Editor、Handbook of Battery Materials、Wiley-VCH Verlag GmbH、Weinheim、Germany（1999）、Chapter 9、pp. 245～292を参照）。本明細書中、同文献を参考のため援用する。これらの膜は、バックウェブ18上に起立する複数のリップ16を含み得る。これらのリップ16は、機械方向（MD）に主に延びる。膜14もまた、複数の横方向縁リップ20を含み得る。横方向縁リップ20も、バックウェブ18上に起立するが、高さはリップ16の高さよりも低い場合が多い。横方向縁リップ20は、機械方向（MD）に主に延びる。膜12も、複数の負方向クロスリップ22（図示せず）を含み得る。負方向クロスリップ22は、膜の後側（すなわち、リップ16を含む側と反対側）から起立し、クロス機械方向（TD）に主に延びる。

30

40

【0010】

ゲル含浸不織布14は、膜12へ接着され得る。一実施形態において、接着とは、相互

50

結合または接合を指す。不織布 14 は、リブ 16 の上へ接合され得る。接合部 24 は、接着および/または溶接によって形成され得る。溶接とは、加圧溶接、熱溶接および/または超音波溶接を含み得る。

【0011】

ゲル含浸不織布 14 の不織布は、任意の不織布であり得る。一実施形態において、不織布は、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維の混合物であり得る。酸溶解性繊維は、電池の電解質の酸（鉛酸電池中においては、この酸は典型的には、硫酸である）中においては溶解性である任意の繊維であり得、ゲル（またはその前駆物質）を繊維へ接着させることを可能にする。一実施形態において、溶解性繊維は、セルロース繊維、ポリアミド（例えば、ナイロン）繊維、その共重合体またはその混合物であり得る。非溶解性繊維は、電池の電解質の酸中に非溶解性である任意の繊維であり得、ゲルの繊維への接着を可能にする場合もあれば、可能にしない場合もある。一実施形態において、非溶解性繊維は、合成繊維、ガラス繊維またはその混合物であり得る。合成繊維は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン）、ポリエステル（すなわち、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT））、アクリル、その共重合体および/またはその混合物を含む。溶解性繊維の非溶解性繊維に対する重量比は、一実施形態において約 20 ~ 80 : 20 ~ 80 であり得、別の実施形態において約 30 ~ 70 : 30 ~ 70 であり得、さらに別の実施形態において約 40 ~ 60 : 40 ~ 60 であり得、上記した範囲中の小集団全てを含む。不織布の基本重量は、約 10 ~ 50 グラム/平方メートル (gsm) の範囲内であり得、別の実施形態において約 20 ~ 40 gsm の範囲内であり得、または別の実施形態において約 25 ~ 35 gsm の範囲内であり得、上記した範囲中の小集団全てを含む。不織布の多孔性は、約 1000 l/m²・s または約 1200 l/m²・s または約 1500 l/m²・s を超え得る。一実施形態において、不織布は、鉛酸電池のプレートまたは電極の形成に用いられる「ペーストペーパー」であり得る。このような 1 つのペーストペーパーは、Glatfelter GmbH から DYNAGRIDDNG 28 として市販されている。

10

20

【0012】

ゲル含浸不織布 14 のゲル（またはゲル化剤）は、電池の電解質と接触した歳にゲルを形成することが可能な任意の材料であり得る。ゲルは、この材料が電解質と接触した際に形成される。これらのゲルは、電池の電解質を生き延びることができ、例えば、溶解性および物理吸着特性を有することにより、半溶解によるゲル形成および酸取り入れを電池電解質の pH 制約の範囲内で可能にすることができる。例えば、ゲル化剤は、スラリー（ゲル化剤）、流体（任意選択）および結合剤（任意選択）中において不織布へ付加され得る。その後、スラリーを乾燥させることにより、ゲル化剤を不織布へ接着（または含浸）させる。ゲル含浸セパレータを電解質中に浸漬させると、ゲル化剤は電解質の酸を吸収し、膨張し、これによりゲルを形成する。一実施形態において、ゲルは、シリカ (SiO₂) ベースのゲルである。シリカは、沈殿、ヒューム、コロイドおよび/または化学修飾されたものを含む任意のシリカであり得る。別の実施形態において、ゲル化剤は、ケイ酸塩および/または非ケイ酸塩鉱物または化合物または高吸収ポリマーであり得る。

30

40

【0013】

ゲルを不織布中に含浸させる。含浸とは、不織布の多孔性のうち少なくとも一部を維持しつつ、ゲルを不織布の繊維の全てまたは大部分へ接着させることを意味する。ゲルの不織布中への含浸は、任意の様態で行うことができる。ゲル（またはその前駆物質）は典型的には、非ゲル状態の不織布（すなわち、前駆物質）へ付加され得る。ゲルは、カーテンコーティング、ディッピング、噴霧、ローリング、ブラッシングなどにより不織布へ付加され得る。一実施形態において、ゲルは、不織布の基本重量の約 20 ~ 160 重量% を含み得、別の実施形態において約 25 ~ 150 重量% を含み得、さらに別の実施形態において約 40 ~ 100 % を含み得、さらに別の実施形態において約 50 ~ 80 % を含み得、上記した範囲中の小集団全てを含む。結合剤をゲル化剤（またはその前駆物質）を付加した後、不織布へ付加することにより、この材料の不織布への接着を支援する。結合剤は、任

50

意の結合剤であり得る。一実施形態において、結合剤は、ラテックス、ポリビニルアルコール（PVA）およびこれらの組み合わせであり得る。

【0014】

使用時において、ゲル含浸不織布を正電極に隣接して（押圧し）（電池放電に言及する）、細孔性膜（ただし、用いる場合）を負方向電極に隣接して配置する（放電に言及する）。いかなる特定の理論に縛られることなく、本発明のセパレータが電池の電解質中へ配置されると、酸が溶解性繊維を絶え間なく溶解し、その結果、ゲルがそのままの形で残り、残留材料の中空管を形成すると考えられる。この中空管は多孔性が極めて高いため、溶解性繊維がそのままであるゲル含浸不織布と比較して、セパレータの抵抗が低下する。

【0015】

上記のセパレータは、任意の電池において用いられ得る。一実施形態において、電池は、鉛酸電池であり得る。セパレータは、例えば、以下の例示的用途において用いられる電池において用いられ得る：ISS（アイドルストップスタート電池）、HEV（ハイブリッド車電池）およびEFB（電気燃料電池）。

【0016】

実施例

以下の表は、ゲル化剤を用いた不織布とゲル化剤を用いない不織布との間の比較を示す。用いた不織布は、40wt%の溶解性繊維（セルロース）および60wt%の非溶解性繊維（ポリエステル）を有するGlatfelterのDYNAGRID328NGペーパー（基本重量28gsm）とした。

【0017】

各不織布を以下のように処理した：A - ゲル化剤を含まない不織布を硫酸中に24時間浸漬；B - 11gsmのシリカを含む不織布を2週間後にセル中に配置；C - 16gsmのシリカを含む不織布を2週間後にセル中に配置；およびD - 21gsmのシリカを含む不織布を2週間後にセル中に配置。5枚のシートを試験し、平均抵抗を報告した。

【0018】

【表1】

サンプル	抵抗 ($m\Omega \cdot in^2$)
A (ゲル化剤無し)	2.1
B (11gsmシリカ)	1.3
C (16gsmシリカ)	1.5
D (21gsmシリカ)	2.1

【0019】

少なくとも選択された実施形態、局面または目的によれば、本発明は、新規のまたは向上した電池セパレータ、コンポーネント、電池、および/または関連する製造方法および/または使用方法と、鉛酸電池中において用いられるゲル含浸不織布を用いた電池セパレータと、ゲル含浸不織布と、および/またはこのようなセパレータまたは不織布を含む電池の必要性に対処するか、これらを提供するか、またはこれらに向けられる。

【0020】

少なくとも選択された実施形態、局面または目的によれば、本発明は、鉛酸電池用電池セパレータの必要性に対処するか、鉛酸電池用電池セパレータを提供するか、または鉛酸電池用電池セパレータに向けられる。この鉛酸電池用電池セパレータはゲル含浸不織布を含み、不織布は、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維を含む。上記の電池セパレータにおいて、不織布は基本重量を有し、ゲルの基本重量は、不織布基本重量の約20~160%の範囲内である。上記の電池セパレータにおいて、ゲルはシリカゲルである。上記の電池セパレータにおいて、酸溶解性繊維はセルロース繊維である。上記の電池セパレータにおいて、非溶解性繊維は、ポリマーおよび/またはガラス繊維である。上記の電池セパレータにおいて、溶解性繊維の非溶解性繊維に対する重量比は、約20~80:20~80の

10

20

30

40

50

範囲内である。上記の電池セパレータは、ゲル含浸不織布へ接着された細孔性膜をさらにも含む。上記の電池セパレータにおいて、膜は、ポリマー充填膜である。上記の電池セパレータにおいて、ポリマーはポリオレフィンである。上記の電池セパレータにおいて、フィラーは、シリカベースの材料である。上記の電池セパレータにおいて、膜はリブを有する。上記の電池セパレータにおいて、リブは、機械方向および/またはクロス機械方向に走るリブであり、正方向面または負方向面上に設けられる。上記の電池セパレータにおいて、不織布は、接合によって膜へ接着される。上記の電池セパレータにおいて、接合は、接着および/または溶接である。上記の電池セパレータにおいて、溶接は、圧力、熱および/または超音波を含む。電池において、向上は、上記の電池セパレータを含む。

【0021】

鉛酸電池用電池セパレータは、非溶解性繊維を有する不織布、およびゲル製の管を含む。電池において、向上は、上記の電池セパレータを含む。

【0022】

ISS、HEVまたはEFB電池などの鉛酸電池用の複合電池セパレータにおいて用いられるゲル含浸不織布は、非溶解性繊維を有するゲル含浸不織布、およびゲル製の管を含む。電池において、向上は、上記の不織布を含む。

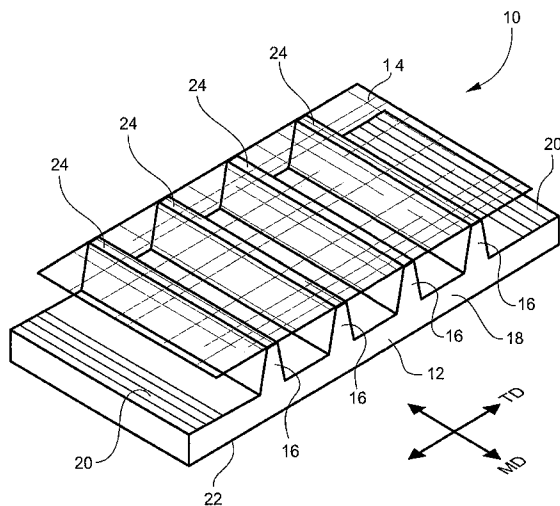
【0023】

少なくとも1つの特定の実施形態において、鉛酸電池用電池セパレータは、ゲル含浸不織布を含む。この不織布は、酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維とを含む。ゲルの基本重量は、不織布の基本重量の約20～160%の範囲内であり得る。別の実施形態において、鉛酸電池用電池セパレータは、ゲル含浸不織布が接着された細孔性膜を含む。

【0024】

本発明は、その意図および本質的属性から逸脱することなく他の形態で具現化され得る。よって、上記の明細書ではなく、本発明の範囲としての添付の特許請求の範囲を参照されたい。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】令和2年9月24日(2020.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉛酸電池用電池セパレータであって、
酸溶解性繊維および非酸溶解性繊維の混合物を含む不織布と、
前記不織布上に含浸されたゲルと、を含み、
前記溶解性繊維の前記非溶解性繊維に対する重量比は、約20～80：20～80の範囲内である、電池セパレータ。

【請求項2】

前記ゲルが含浸された不織布は 1000l/m^2 を超える空隙率を有する、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項3】

前記不織布は基本重量を有し、前記ゲルの基本重量は、前記不織布基本重量の約20～160%の範囲内である、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項4】

前記ゲルはシリカゲルである、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項5】

前記酸溶解性繊維はセルロース繊維である、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項6】

前記非溶解性繊維は、ポリマーおよび/またはガラス繊維である、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項7】

前記ゲル含浸不織布へ接着された細孔性膜をさらに含む、請求項1に記載の電池セパレータ。

【請求項8】

前記細孔性膜はポリマー充填膜である、請求項7に記載の電池セパレータ。

【請求項9】

前記ポリマーはポリオレフィンである、請求項8に記載の電池セパレータ。

【請求項10】

前記細孔性膜はフィラーを含み、前記フィラーはシリカベースの材料である、請求項8に記載の電池セパレータ。

【請求項11】

前記細孔性膜はリブを有する、請求項6に記載の電池セパレータ。

【請求項12】

前記リブは、機械方向および/またはクロス機械方向に延びるリブである、請求項11に記載の電池セパレータ。

【請求項13】

前記不織布は、接合により前記膜へ接着される、請求項7に記載の電池セパレータ。

【請求項14】

前記接合は接着および/または溶接である、請求項13に記載の電池セパレータ。

【請求項15】

前記溶接は、圧力、熱、および/または超音波溶接を含む、請求項14に記載の電池セパレータ。

【請求項16】

請求項 1 に記載の電池セパレータを含む鉛酸電池。

【請求項 17】

鉛酸電池用電池セパレータであって、

非溶解性繊維、およびゲル製の管の混合物を含む不織布
を含み、

前記不織布は $1001/m^2$ を超える空隙率を有する、電池セパレータ。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の電池セパレータを含む電池。

【請求項 19】

鉛酸電池用の複合電池セパレータにおいて用いられるゲル含浸不織布であって、前記ゲ
ル含浸不織布は、非溶解性繊維およびゲル製の管の混合物を含み、前記不織布は 1001
 $/m^2$ を超える空隙率を有する、ゲル含浸不織布。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のゲル含浸不織布を含む電池。

フロントページの続き

(72)発明者 ティモンズ, ジョン アール.

アメリカ合衆国, 4 2 3 0 3 ケンタッキー, オーウェンズボロ, フェアモント コート 6 1 0
7

Fターム(参考) 5H021 BB09 BB11 BB12 CC01 CC02 CC04 CC09 EE02 EE11 EE22
EE23 EE28 HH01 HH04 HH10