

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5159999号

(P5159999)

(45) 発行日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)

(24) 登録日 平成24年12月21日 (2012. 12. 21)

(51) Int. Cl.	F 1
HO 1 M 2/16 (2006. 01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 2/18 (2006. 01)	HO 1 M 2/18 Z
HO 1 M 10/12 (2006. 01)	HO 1 M 10/12 K

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2012-547192 (P2012-547192)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成24年6月6日 (2012. 6. 6)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/003691		大阪府門真市大字門真1006番地
審査請求日	平成24年10月11日 (2012. 10. 11)	(74) 代理人	110001427
(31) 優先権主張番号	201110299975. 5		特許業務法人前田特許事務所
(32) 優先日	平成23年9月30日 (2011. 9. 30)	(72) 発明者	白 松 濤
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		中国遼寧省瀋陽市経済技術開発区昆明湖街
早期審査対象出願			51号 パナソニックストレージバッテリー
			ー瀋陽内
		(72) 発明者	張 静
			中国遼寧省瀋陽市経済技術開発区昆明湖街
			51号 パナソニックストレージバッテリー
			ー瀋陽内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ構造体及び該セパレータ構造体を有する鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとの積層体を備え、

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータには、直径0.5 μm ～2.0 μm のアクリロニトリル系細繊維と、直径2.5 μm 以上のアクリロニトリル系太繊維とが少なくとも用いられていることを特徴とする電池用セパレータ構造体。

【請求項 2】

前記アクリロニトリル系太繊維の直径は2.5 μm ～8.0 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項 3】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、前記アクリロニトリル系細繊維の含有量は前記アクリロニトリル系太繊維の含有量より多いことを特徴とする、請求項 1 に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項 4】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、前記アクリロニトリル系細繊維の含有量は50質量%～100質量%であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか1項に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項 5】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、前記アクリロニトリル系太繊

10

20

維の含有量は50質量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項6】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの目付量は $45\text{ g/m}^2 \sim 80\text{ g/m}^2$ であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項7】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて用いられているアクリロニトリル系細繊維とアクリロニトリル系太繊維とは、湿式紡糸法によって形成されたものであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項8】

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータは袋状であり、前記ガラス繊維マットセパレータは薄板状であり、前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面に前記ガラス繊維マットセパレータがそれぞれ積層されていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の電池用セパレータ構造体。

【請求項9】

アクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとの積層体を備え、

前記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータには、直径 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維と、直径 $2.0 \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン繊維とが少なくとも用いられていることを特徴とする電池用セパレータ構造体。

【請求項10】

複数の正極板と複数の負極板とが請求項1～9のいずれか1項に記載の電池用セパレータ構造体を介して交互に並べられてなることを特徴とする極板群。

【請求項11】

前記セパレータ構造体と前記正極板及び前記負極板との間の配置形態は、下記の(1)～(4)のいずれか1つの形態をなすことを特徴とする、請求項10に記載の極板群。

(1) 正極板及び負極板のうちの一方を事前に作製した袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに入れた後、前記袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面に薄板状のガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する形態

(2) 正極板及び負極板のうちの一方をアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包み、該アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にした後、該袋状セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する形態

(3) 正極板及び負極板のうちの一方を薄板状のガラス繊維マットセパレータ2枚で挟み、さらにアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包んだ後、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にする形態

(4) 正極板及び負極板のうちの一方をガラス繊維マットセパレータ2枚で挟んだ後、事前に作製した袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに入れる形態

【請求項12】

前記正極板及び／又は負極板の集電体はエキスパンド格子であることを特徴とする、請求項10に記載の極板群。

【請求項13】

請求項10～12のいずれか1項に記載の極板群を備えていることを特徴とする鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池用セパレータ構造体及び該セパレータ構造体を有する鉛蓄電池に関するものであり、具体的には、工程が簡単で低コストであり且つ優れた性能を有する電池用セパレータ構造体及び該セパレータ構造体を有する鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池等の二次電池は、正極板と負極板との間に絶縁性の多孔質材料からなるセパレータが挟まれており、該セパレータには電気絶縁性及びイオン伝導性が要求される。電子機器の急速な小型化及び軽量化に伴い、電源としての二次電池には、体積の小ささ及び充放電容量の高さも要求されるようになっている。

【0003】

電池の正負極板間の距離を短くすることは、容量を不変に保ちつつ体積を減らす有効な手段であるが、正負極板が近づきすぎると内部短絡のおそれがある。そこで、正負極板をできるだけ近づけられるようにしつつ、それらが互いに接触して短絡することを避けられるようにするのがセパレータの役割である。

10

【0004】

好ましいセパレータ材料は、良好な電解液吸収（吸着）性能及び高い機械的強度を有している必要がある。極板群の体積を減らすという点から考えると、セパレータをさらに薄型化することが好ましい。正極板と負極板とが短絡すると、電池内部の温度が上昇するが、セパレータにはこの時にも安全性を保つ機能が要求される。また、電池の出力特性及び充放電容量を維持するという点から考えると、セパレータのイオン透過性、並びに電解液を吸収及び保持する性能も確保する必要がある。

【0005】

一方、二次電池には高いサイクル特性即ちサイクル寿命が要求される。二次電池の使用中に充放電を繰り返すと、電池性能は徐々に低下する。電池性能が低下すると、電池の内圧が上昇することがあり、これによって正極板と負極板との間に大きな圧力がかかる。このとき、セパレータは多孔質体であるため、正極板や負極板に比べて圧縮又は変形を起こしやすい。即ち、セパレータには、電池の内圧が上昇すると押しつぶされやすいという傾向がある。セパレータの圧縮又は変形に伴い、セパレータの孔隙率は減少し、その結果、セパレータの孔隙に保持されていた電解液の量も減少し、イオンの移動が妨げられてしまうため、充放電の繰り返しのに伴い、電池のインピーダンスは徐々に増大する。よって、サイクル特性を改善するには、セパレータのインピーダンス及び通気性を改良すればよい。

20

【0006】

セパレータの構造及び性能が二次電池の体積、出力特性、充放電容量及びサイクル寿命に大きく影響することから、従来、セパレータの構造や性能を改善するさまざまな技術が提案されてきた。

30

【0007】

特許文献1には、内部短絡が起こりにくく寿命の長い密閉型鉛蓄電池が開示されている。その中で使用されているセパレータは、親水化処理を施した合成繊維製不織布と、ガラス繊維マットとからなり、上記合成繊維製不織布は、袋状に形成され、ポリプロピレン繊維とポリエチレン繊維とが混抄されてなり、親水化処理としてスルホン化処理が行われている。

【0008】

特許文献2には、短絡が起こりにくく、電解液の保持性に優れ、且つ長時間にわたって起電反応を行うことが可能なアルカリ電池用セパレータが開示されている。該セパレータはポリオレフィン系繊維からなる水流絡合不織布にビニルモノマーをグラフト重合することで親水化処理を行ったものであり、その中で、上記ポリオレフィン系繊維は、ポリオレフィン系分割性複合繊維が分割されてなる極細繊維を主体とし、上記水流絡合不織布は未分割の繊維（直径0.5～9デニール、即ち0.056～10 d t e x、0.06～10 μ m）と、分割した極細繊維（直径0.01～0.4デニール、即ち0.011～0.44 d t e x、0.01～0.45 μ m）とを絡合させることによって不織布にしたものとしている。さらに、上記セパレータの強度を上げるため、低融点のポリオレフィン系接着繊維で水流絡合不織布を接着することが好ましいとしている。

40

【0009】

特許文献3には、充放電サイクル寿命の長い密閉型鉛蓄電池を得るための袋状セパレー

50

タが開示されている。該セパレータは、耐酸性の高い熱可塑性合成樹脂繊維を主体とするフェルト状不織布を溶着することで袋状にしたものである。特許文献3の実施例には、下記の組成を有するフェルト状不織布が挙げられている。即ち、強度を上げるための含有量10質量%のアクリロニトリル系繊維、バインダとして含有量5質量%のアクリル樹脂、主体となる耐酸性の高い熱可塑性合成樹脂繊維として含有量70質量%のポリプロピレン細繊維、及び孔隙率を制御するための含有量15質量%且つ繊維径3 μ mのガラス繊維である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

10

【特許文献1】特開平10-40896号公報

【特許文献2】特開平7-147154号公報

【特許文献3】特開昭61-96659号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記の通り、従来、鉛蓄電池用セパレータに用いられる主な材料としてはガラス繊維、親水化処理を施したポリプロピレン等のポリオレフィン系熱可塑性合成樹脂繊維又は不織布、親水化処理を施したナイロン不織布等が通常用いられてきた。つまり、熱可塑性合成樹脂繊維又は不織布には全て親水化処理が必要であった。これは、充電及び放電を繰り返す際、親水化処理を施したセパレータ材料が高いレベルの自己放電性能を有しているためである。

20

【0012】

しかし、多くの種類の熱可塑性合成樹脂繊維は親水性が良好でなく、しかも従来はこれらの熱可塑性合成樹脂繊維に親水化処理を行うのに好適な親水化処理方法もなかったため、電池のセパレータ材料にこれらの熱可塑性合成樹脂繊維を用いることができなかった。しかも、上記のポリオレフィン系熱可塑性合成樹脂繊維には親水化処理を行うことができるものの、親水化処理そのものは煩雑な工程であり、且つ、親水化処理後の繊維又は不織布の価格は大幅に上がってしまうため、電池全体のコスト上昇を招いていた。

【0013】

30

よって、二次電池のセパレータ材料として用いることのできる低コストな合成樹脂繊維又は不織布が強く求められていた。

【0014】

本発明は、工程が簡単で低コストであり且つ優れた性能を有する電池用セパレータ構造体及び該セパレータ構造体を有する鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、電池用セパレータ構造体を提供し、該電池用セパレータ構造体はアクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとの積層体を備え、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータには、直径0.5 μ m～2.0 μ mのアクリロニトリル系細繊維と、直径2.5 μ m以上のアクリロニトリル系太繊維とが少なくとも用いられている。

40

【0017】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系太繊維の直径は2.5 μ m～8.0 μ mであることが好ましい。

【0018】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、アクリロニトリル系細繊維の含有量はアクリロニトリル系太繊維の含有量より多いことが好ましい。

【0019】

50

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、アクリロニトリル系細繊維の含有量は50質量%～100質量%であることが好ましい。

【0020】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、アクリロニトリル系太繊維の含有量は50質量%以下であることが好ましい。

【0021】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの目付量は45 g/m²～80 g/m²であることが好ましい。

【0022】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて用いられているアクリロニトリル系細繊維とアクリロニトリル系太繊維とは、湿式紡糸法によって形成されたものであることが好ましい。

【0023】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータは袋状であり、ガラス繊維マットセパレータは薄板状であり、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータがそれぞれ積層されていることが好ましい。

【0024】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、正極板及び／又は負極板の集電体はエキスパンド格子であることが好ましい。

【0025】

本発明の電池用セパレータ構造体によれば、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータには、直径0.5 μm～2.0 μmのアクリロニトリル系細繊維と、直径2.0～5.0 μmのポリプロピレン繊維とが少なくとも用いられていることが好ましい。

【0026】

本発明は、極板群を提供し、該極板群は、複数の正極板と複数の負極板とが電池用セパレータ構造体を介して交互に並べられてなる。

【0027】

本発明は、さらに鉛蓄電池を提供し、該鉛蓄電池は極板群を備えている。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、提供するセパレータ構造体は、従来のポリオレフィン系熱可塑性合成樹脂繊維に代わりアクリロニトリル系繊維を用いることにより、親水化処理が不要であるため、工程が簡単で低コストであり且つ優れた性能を有し、しかも薄くても耐久性に優れているので、電池の安全性及びサイクル寿命特性を確保することができる。本発明によれば、提供する鉛蓄電池は上記のセパレータ構造体を用いているため、安全性及びサイクル寿命特性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明のセパレータ構造体を有する極板群の模式図である。

【図2】(a)は本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて用いられるアクリロニトリル系繊維の顕微鏡写真である。(b)は(a)のアクリロニトリル系繊維の表面に存在するしわの拡大写真である。

【図3】(a)は従来の親水化処理としてスルホン化処理を施したポリプロピレン繊維からなる不織布セパレータにおける、ポリプロピレン細繊維及び太繊維の分布状態を示す顕微鏡写真である。(b)は(a)において大きいほうの円で示したポリプロピレン太繊維の拡大写真である。

【図4】本発明のセパレータ構造体を有する極板群の実施形態を示す模式図である。(a)は本実施形態の第1の例を示す側面視の断面図、(b)は本実施形態の第2の例を示す

10

20

30

40

50

側面視の断面図、(c)は本実施形態の第1の例を示す平面図、(d)は本実施形態の第2の例を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、図面を参照しながら本発明について説明する。図面において、説明の簡略化のため、実質的に同じ機能を有する構成要素には同一の符号を付して表す。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0031】

本発明の電池用セパレータ構造体は、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータと、ガラス繊維マットセパレータとの積層体を備え、その中で、アクリロニトリル系繊維及びその不織布の組成及び構造、並びにガラス繊維及びそのマットの組成及び構造を設計するとともに、両セパレータ間の配置関係を最適化することによって、親水性が低く且つ親水化処理を施していないアクリロニトリル系繊維不織布を用いても、工程が簡単で低コストであり且つ優れた性能を有する電池用セパレータを実現することができる。

10

【0032】

図1は本発明のセパレータ構造体を有する極板群の模式図である。その中で、セパレータ構造体は、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータ4aとガラス繊維マットセパレータ4bとの積層体からなるとともに、正極板2と負極板3との間に挟持されている。

【0033】

本発明の極板群は、複数の正極板と複数の負極板とが上記電池用セパレータ構造体を介して交互に並べられてなる。

20

【0034】

本発明の鉛蓄電池の特徴は、上記の極板群を備えている点にある。本発明の鉛蓄電池は、開放型の液体型鉛蓄電池でも密閉型の弁制御型鉛蓄電池でもよいが、密閉型の弁制御型鉛蓄電池であることが好ましい。

【0035】

アクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとの積層体からなるセパレータ構造体として、下記のセパレータ構造体が好ましい。即ち、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータは袋状であり、ガラス繊維マットセパレータは薄板状であり、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータがそれぞれ積層されていることが好ましい。

30

【0036】

このようなセパレータ構造体と正極板及び負極板との間の配置形態は、下記の(1)～(4)の配置形態、即ち、(1)正極板及び負極板のうちの一方を事前に作製した袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに入れた後、袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面に薄板状のガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する形態、(2)正極板及び負極板のうちの一方をアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包み、該アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にした後、該袋状セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する形態、(3)正極板及び負極板のうちの一方を薄板状のガラス繊維マットセパレータ2枚で挟み、さらにアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包んだ後、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にする形態、及び(4)正極板及び負極板のうちの一方をガラス繊維マットセパレータ2枚で挟んだ後、事前に作製した袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに入れる形態、のうちいずれか1つであってよい。

40

【0037】

図4は上記セパレータ構造体を有する極板群の実施形態を示す模式図である。

【0038】

図4(a)は本実施形態の第1の例を示す側面視の断面図であり、図4(c)は本実施形態の第1の例を示す平面図である。

【0039】

50

第1の例は、下記の2種類の場合、即ち、(A)正極板及び負極板のうちの一方をアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包み、該アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にした後、該袋状セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する場合、及び(B)適切な大きさに裁断したアクリロニトリル系繊維不織布を、極板を入れるのに十分なサイズになるよう二つ折りにした後、対向する左右両端部を溶着させることで、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータを事前に袋状セパレータに形成しておき、正極板及び負極板のうちの一方を袋状セパレータに入れた後、該袋状セパレータの両面にガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層する場合、であってよい。

【0040】

10

その結果、図4(a)に示す通り、該極板群の構造は順に負極板、ガラス繊維マットセパレータ4b、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータ4a、正極板、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータ4a及びガラス繊維マットセパレータ4bを備えることになる。このとき、負極板の位置と正極板の位置とは互いに入れ替えてもよい。

【0041】

図4(b)は本実施形態の第2の例を示す側面視の断面図であり、図4(d)は本実施形態の第2の例を示す平面図である。

【0042】

第2の例は、下記の2種類の場合、即ち、(A)正極板及び負極板のうちの一方をガラス繊維マットセパレータ2枚で挟み、さらにアクリロニトリル系繊維不織布セパレータで包んだ後、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両端底部を綴じ合わせて袋状にする場合、及び(B)適切な大きさに裁断したアクリロニトリル系繊維不織布を、極板を入れるのに十分なサイズになるよう二つ折りにした後、対向する左右両端部を溶着させることで、袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータを事前に形成しておき、正極板及び負極板のうちの一方をガラス繊維マットセパレータ2枚で挟んだ後、上記袋状のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに入れる場合、であってよい。

20

【0043】

その結果、図4(b)に示す通り、該極板群の構造は順に負極板、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータ4a、ガラス繊維マットセパレータ4b、正極板、ガラス繊維マットセパレータ4b及びアクリロニトリル系繊維不織布セパレータ4aを備えることになる。このとき、負極板の位置と正極板の位置とは互いに入れ替えてもよい。

30

【0044】

本発明の袋状セパレータ構造体には、正極板を入れることが好ましい。これは、鉛蓄電池を代表とする二次電池において、電池容量とは正極の電気容量を指すからである。電池の放電反応はセパレータを介して対向する正極と負極との間で行うものであるため、正極が両面とも負極と対向していることが望ましい。よって、充放電効率及びコスト制御の点から考えると、好ましくは、極板群の最も外側に位置するのがともに負極板であり、即ち負極板は正極板より1枚多い。

【0045】

正極板の集電体はエキスパンド格子であることが好ましい。ここで、正極板の集電体としてのエキスパンド格子には横骨がなく、正極の導電性が過大になることはない。よって、正極の集電性が相対的に低下し、それによってハイレート放電時の正極活物質の過放電を回避することができるため、電池の長寿命化の効果が得られる。負極板の集電体は、エキスパンド格子であってもよく、鋳造格子であってもよい。正極板及び負極板の集電体が共にエキスパンド格子であっても、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータを袋状にし、該袋状セパレータに正極板又は負極板を入れることで、内部短絡の発生を良好に防止して電池の寿命特性を向上させることができる。

40

【0046】

以下、アクリロニトリル系繊維及びその不織布の組成及び構造について説明する。

【0047】

50

まず、アクリロニトリル系繊維は、高分子及び化学繊維の分野において広く用いられている繊維である。該アクリロニトリル系繊維は、アクリロニトリルの含有量が85質量%以上の共重合体、通常は三元共重合体から得られる合成繊維であってもよく、アクリロニトリルの同種重合体から得られる合成繊維であってもよいが、前者が好ましい。

【0048】

アクリロニトリル系繊維の親水性は低く、且つ、従来はそれを親水化処理するのに好適な方法も開示されていなかったため、アクリロニトリル系繊維はコストが安く、化学繊維分野において広く用いられているにもかかわらず、電池のセパレータ材料に用いることができなかった。

【0049】

しかし、本願発明者らは、詳細な検討により、特定の直径範囲にあるアクリロニトリル系繊維はその表面に該繊維の長さ方向に沿って多数の溝状のしわを有しており、該しわは電解液を保持して蓄えることができるため、親水性に相当する役割を発揮できるということを思いがけず発見した。但し、当該アクリロニトリル系繊維の一部を分割すると、表面のしわは少なくなってしまう、親水性の役割を良好に発揮させることができなくなってしまう。

【0050】

図2(a)は本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて用いられるアクリロニトリル系繊維の顕微鏡写真であり、その拡大倍率は1000倍である。図2(b)は図2(a)のアクリロニトリル系繊維の表面に存在するしわの拡大写真であり、その拡大倍率は3000倍である。この図のうち、矢印で示す部位が溝状のしわである。

【0051】

図3(a)は従来の親水化処理としてスルホン化処理を施したポリプロピレン繊維からなる不織布セパレータにおける、ポリプロピレン細繊維及び太繊維の分布状態を示す顕微鏡写真であり、その拡大倍率は1000倍である。この図のうち、矢印Aで示す円は不織布の水流絡合時に引き裂かれてできた細繊維を表し、矢印Bで示す円は太繊維を表す。図3(b)は図3(a)において大きいほうの円で示したポリプロピレン太繊維の拡大写真であり、その拡大倍率は3000倍である。図3(b)と図2(b)との比較から、ポリプロピレン繊維はアクリロニトリル系繊維と違って、その表面に溝状のしわが存在しないということが分かる。

【0052】

本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータに直径0.5 μ m～2.0 μ mのアクリロニトリル系細繊維を用いることで、該繊維の表面は該繊維の長さ方向に沿って多数のしわを有するようになるため、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータがたとえ極板群からの圧力により押しつぶされても、アクリロニトリル系細繊維の表面に依然としてしわが豊富に存在しており、これらの豊富なしわが依然として電解液を保持し蓄えることができる。

【0053】

しかも、本願発明者らは、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、直径0.5 μ m～2.0 μ mのアクリロニトリル系細繊維のほか、同時に直径2.5 μ m以上、好ましくは2.5 μ m～8.0 μ mのアクリロニトリル系太繊維をさらに用いることで、セパレータの構造強度を高め、該セパレータをより押しつぶされにくくすることができるということをさらに発見した。

【0054】

上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータによれば、電解液はアクリロニトリル系繊維間の隙間に保持され蓄えられるだけでなく、アクリロニトリル系繊維の表面のしわにも保持され蓄えられる。よって、電池のセパレータ材料に用いられる他の合成樹脂繊維と同等以上の親水性を有することができるため、親水性が高い。但し、上記アクリロニトリル系繊維を従来の分割型繊維に形成した場合、しわに沿って分割されてしまうため、結果としてしわが消え、親水性が低下してしまう。

10

20

30

40

50

【0055】

具体的に、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、直径 $0.5\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維を採用する。該アクリロニトリル系細繊維は、適度な細さを有するとともにその表面に多数のしわを有しており、且つ、一定の構造強度も有しているため、親水性が向上し、電解液がしっかりと保持される。よって、電池の寿命特性を、従来の親水化処理を施したポリオレフィン系繊維不織布セパレータを用いた電池と同等又はそれより高いレベルにすることができる。

【0056】

このような効果をより良好に実現するという点から、上記アクリロニトリル系細繊維の直径は $0.8\mu\text{m}\sim 1.6\mu\text{m}$ であることが好ましい。直径 $0.5\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ のア
10
クリロニトリル系細繊維のほか、同時に直径 $2.5\mu\text{m}$ 以上のアクリロニトリル系太繊維をさらに用いてもよい。そのようにすれば、セパレータの構造強度がより向上し、該セパレータがより押しつぶされにくくなるため、電池の寿命特性をさらに向上させることができる。

【0057】

しかし、アクリロニトリル系太繊維の比表面積はアクリロニトリル系細繊維の比表面積より小さいため、表面のしわも相対的に少ない。よって、上記アクリロニトリル系太繊維が太すぎる場合、比表面積が小さくなり、該太繊維表面のしわも少なくなり、電解液を保持して蓄えることが困難になるため、セパレータの性能に悪影響が出てしまい、その結果、電池の寿命特性に影響してしまう。よって、この点から、上記アクリロニトリル系太
20
繊維の直径は $2.5\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0058】

アクリロニトリル系繊維の親水性、セパレータの構造強度及び電池の寿命特性という三つの点から総合的に考えると、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、アクリロニトリル系細繊維の含有量はアクリロニトリル系太繊維の含有量より多いことが好ましい。

【0059】

上記アクリロニトリル系繊維の親水性及び電池の寿命特性という点から考えると、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおける上記アクリロニトリル系細繊維の含有量は $50\text{質量}\%\sim 100\text{質量}\%$ であることが好ましい。セパレータの構造強度及び電池の
30
寿命特性という点から考えると、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、上記アクリロニトリル系太繊維の含有量は $50\text{質量}\%$ 以下であることが好ましい。

【0060】

また、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、上記アクリロニトリル系太繊維の代わりに、直径 $2.0\sim 5.0\mu\text{m}$ であるポリプロピレン繊維等のポリオレフィン系繊維を用いてもよい。この場合でも、得られるセパレータの性能は良好であるが、上記ポリオレフィン系繊維が親水化処理を施していないポリプロピレン繊維のような親水性の低い繊維である場合、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおける該ポリ
40
プロピレン繊維は $25\text{質量}\%$ を超えるべきでなく、もし超えればセパレータの性能が低下してしまう。

【0061】

本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータの緻密度は、目付量（単位面積当たり質量）を調整することで調整することができ、且つ、目付量は、セパレータの孔隙率、孔径及び比表面積にも影響を与える。同等の材質及び面積のセパレータでは、目付量が多いほどセパレータの厚さが厚いことを意味している。上記の各方面から総合的に考えると、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータの目付量は $45\text{g}/\text{m}^2\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【0062】

本発明において用いられるアクリロニトリル系繊維は、直径が上記の範囲を満たしさえすれば従来のアクリロニトリル系繊維を用いてよく、特に制限はない。

50

【0063】

上記の通り、本発明において用いられるアクリロニトリル系繊維の原料は、アクリロニトリル同種重合体又はアクリロニトリルの含有量が85質量%以上のアクリロニトリル共重合体、通常はアクリロニトリル三元共重合体である。これらアクリロニトリル同種重合体、アクリロニトリル共重合体又はアクリロニトリル三元共重合体には、従来のアクリロニトリル系繊維において用いられているものを全て用いることができ、特に制限はない。

【0064】

上記アクリロニトリル三元共重合体に関して、通常、その第一共重合モノマー成分は主成分即ち85質量%以上のアクリロニトリルであり、第二共重合モノマー成分は、例えばメチルアクリレート又はメチルメタクリレート等であって繊維の脆弱性を改善し、第三共重合モノマー成分は例えばアシルスルホン酸ナトリウム等の金属塩であってその染色性能を改善している。上記アクリロニトリル系繊維は、各種の紡糸法によって形成することができるが、異なる紡糸法を利用して製造すると、性質がわずかに異なってしまう。

10

【0065】

本発明においては、アクリロニトリル系繊維の表面にしわを形成するのが望ましいため、アクリロニトリル系繊維を湿式紡糸法によって形成することが好ましい。これは、湿式紡糸法だと繊維の横断面形状を容易に変更できるため、異なる横断面形状の繊維を容易に形成することができるので、表面にしわを有するアクリロニトリル系繊維の形成に有利になるからである。上記湿式紡糸法の例については、特開平7-34321号公報を参照されたい。

20

【0066】

本発明において用いられる上記アクリロニトリル系繊維不織布は、例えば湿式法、ニードルパンチ法、ステッチボンド法及びフェルト法等、従来の合成繊維不織布において通常用いられてきた従来の製造方法や工程によって製造することができる。上記アクリロニトリル系繊維不織布の親水性及び電解液に対する保持・吸収性能を考えると、上記アクリロニトリル系繊維不織布は湿式法によって形成することが好ましい。

【0067】

上記アクリロニトリル系繊維不織布の各種物性は、電池セパレータや電池の性能に明らかに影響する。上記アクリロニトリル系繊維不織布の各種物性に関する通常の範囲は、表1に示す通りである。

30

【0068】

【表 1】

項目	単位	通常の範囲
材質		アクリロニトリルの同種重合体、又はアクリロニトリルと、メチルメタクリレートと、メタリルスルホン酸金属塩との共重合体
親水性		有
耐酸性		有
厚さ	(mm)	0.1～0.3
目付量	(g/m ²)	50～90
通気度	(cm/sec)	10～30
引張強度	(N/50mm)	150～250
純水補液率	(%)	150～400

【0069】

表1において、純水補液率とは、アクリロニトリル系繊維不織布を溶液中に浸漬した時、溶液から純水を吸って増加する質量の百分率である。他の項目における具体的な測定方法は従来の不織布電池セパレータにおいて採用されている方法と同じであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0070】

本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータは、アクリロニトリル系繊維不織布の完成品をセパレータとして必要なサイズに裁断して用いればよい。該セパレータのサイズは、正極板と負極板とを隔てるのに充分で、且つ電池の機能を良好に実現できるサイズでさえあればよく、該セパレータは、一層でもよく、二層以上に折り重ねたものであってもよい。

【0071】

また、本発明の上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータは袋状に形成し、該袋状セパレータに正極板又は負極板を入れることが好ましい。このようにすれば正極板と負極板との短絡を良好に防止することができるので、該袋状セパレータは、短絡しやすいエキスパンド格子を用いた極板（横骨がないため、活物質があふれ出たり膨張したりしやすい）に対してより一層効果がある。上記袋状セパレータは、上記の裁断したアクリロニトリル系繊維不織布を、極板を入れるのに十分なサイズになるよう二つ折りにした後、対向する左右両端部を溶着することによって作製することができる。

【0072】

以下、本発明のガラス繊維マットセパレータの組成及び構造について説明する。

【0073】

ガラス繊維マットセパレータはAGMセパレータとも呼ばれ、従来、鉛蓄電池のセパレータとして広く用いられてきた。ガラス繊維マットセパレータには電解液を吸収及び保持する機能があり、さらに以下の利点となる性能を有している。即ち、耐酸性及び耐腐食性が極めて高い、硫酸への濡れ性が高い、高温安定性が良好である、コストが低い、ガラス繊維は非常に小径の繊維に加工することでセパレータの多孔率を極めて高くすることが可能である、等の利点である。

【0074】

本発明のガラス繊維マットセパレータの組成、構造及び製造方法は、従来の鉛蓄電池において用いられるガラス繊維マットセパレータの組成、構造及び製造方法と同様であり、特に制限はない。

【0075】

具体的に、本発明のガラス繊維マットセパレータは、100質量%のガラス繊維で構成してもよく、90質量%以上のガラス繊維と、バインダとしての少量の熱可塑性合成樹脂及びその繊維（例えばアクリル樹脂又はアクリロニトリル系繊維等）とで構成してもよい。

【0076】

本発明のガラス繊維マットセパレータは、製紙機で生産した湿式不織布紙であることが好ましい。

【0077】

上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータと上記ガラス繊維マットセパレータとの両者を積層すれば、本発明の電池用セパレータ構造体が構成される。上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータと上記ガラス繊維マットセパレータとの両者は、加圧圧着によって積層してもよく、バインダによる接着後に圧着を行って積層してもよい。上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータと上記ガラス繊維マットセパレータとの両者は、積層後に圧着及び／又は接着によってセパレータ構造体を形成し、それから正負極板の間に挟むのでもよく、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータと上記ガラス繊維マットセパレータとを順に正負極板の間に入れ、それから圧着及び／又は接着を行ってセパレータ構造体を形成するのでもよく、極板群形成時に採用する加圧圧着又はバインダ圧着を利用してもよい。

【0078】

本発明の上記セパレータ構造体及び上記極板群は、様々な電池に適用可能であるが、二次電池に用いるのが好ましく、鉛蓄電池に用いるのがより好ましく、弁制御型の鉛蓄電池に用いるのが特に好ましい。

【0079】

本発明の鉛蓄電池の特徴は、上記の極板群を備えている点にあり、他の構造及び製造方法については、従来から知られているものを採用してよく、特に制限はない。

【0080】

例を挙げると、上記鉛蓄電池は下記の方法で組み立てることができる。即ち、N枚の上記正極板とN+1枚の上記負極板とを、それぞれセパレータ構造体を介して交互に積層することにより、極板群を得る。それから、1つの極板群のうち同極性の正極耳部を鉛、アルミ又は銅材等の金属板を用いて融接又は鋳込み溶接することで溶接し、正極バスバーを得る。また、1つの極板群のうち同極性の負極耳部を鉛、アルミ又は銅材等の金属板を用いて融接又は鋳込み溶接することで溶接し、負極バスバーを得る。そして、電池ケース内の隔壁によって区画された複数の単セル室に、各極板群をそれぞれ収容する。

【0081】

1つの極板群の負極バスバーと、隣り合う単セルにおける極板群の正極バスバーとを鉛、アルミ又は銅材等の金属板を用いて溶接した後、上記隣り合う単セルにおける極板群の負極バスバーも、鉛、アルミ又は銅材等の金属板を用いてさらに隣の単セルにおける極板群の正極バスバーと溶接する。このようにして順に直列接続していくことで、各極板群を直列接続し、つまり複数の単セルを直列接続する。最後の両端の正極バスバー及び負極バスバーは、それぞれ正極端及び負極端になる。上記正極端は正極端子と接続し、上記負極端は負極端子と接続する。このとき、正負極を区別しやすいように、通常は正極端を赤色で示し、負極端を緑色で示す。正極バスバーを赤色に塗ったり、負極バスバーを緑色に塗ったりしてもよい。

【0082】

その後、電池キャップを電池ケースの開口部に取り付ける。それから、電池キャップに設けられた液体注入口から各単セルへ電解液を注入し、その後ケース内で化成を行う。通

10

20

30

40

50

常、電解液は濃度 $1.1 \sim 1.4 \text{ g/ml}$ の硫酸であり、二酸化珪素等の添加物を含有していてもよい。化成後、電池内部で発生した気体と圧力とを排出するための弁を液体注入口に固定すると、鉛蓄電池が得られる。

【0083】

以下、実施例に基づき、本発明について具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の例示に過ぎず、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0084】

(実施例1)

(1) アクリロニトリル系繊維の作製 (アクリロニトリル共重合体から得られるアクリロニトリル系繊維の作製)

モノマーを、アクリロニトリル：メチルメタクリレート：メタリルスルホン酸ナトリウムが $87.3 : 11.5 : 0.8$ で平均分子量が約4万のアクリロニトリル共重合体にし、ジメチルホルムアミドと水とを $95.5 : 4.5$ の質量比で混合した混合液に溶かし、上記アクリロニトリル共重合体の濃度が 27.5 質量%になるように該溶液を調整することで、紡糸原液を調合した。孔径が繊維径と基本的に同じ紡糸口金から該紡糸原液を押し出し、紡糸の巻取速度／吐出速度 $= 0.8$ になるように、ジメチルホルムアミドと水との比率が $60 : 40$ (20°C) の溶液中へ紡ぎ出した。

【0085】

紡ぎ出した繊維を順にジメチルホルムアミド：水 $= 70 : 30$ の溶液、ジメチルホルムアミド：水 $= 80 : 20$ の溶液、及びジメチルホルムアミド：水 $= 85 : 15$ の溶液に浸漬することで溶剤 (ジメチルホルムアミド) を徐々に除去し、且つ、繊維長が 4.0 倍になるように一次延伸を行った。

【0086】

上記延伸後の繊維を 60°C の水で十分に洗浄した後、該繊維に油剤を付与し、 140°C に加熱したローラで上記繊維を乾燥させて緻密化させる。さらに、繊維長が 1.3 倍になるように 115°C の加熱水蒸気中で二次延伸を行い、繊維長が 0.9 倍になるように 120°C の加熱水蒸気中で収縮させた後、該繊維に油剤を付与するとともに、ピンチで挟んで乾燥させた。これにより、繊維径が $0.5 \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維を作製し、該繊維を 100 mm に裁断した。

【0087】

(2) アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの作製

上記のようにして得た繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維を用いて、湿式法で不織布を作製した。即ち、上記繊維がほぐれて単繊維となるように上記繊維を水性媒体中に投入するとともに、異なる繊維を混ぜて繊維のスラリーを作製した。該スラリーをウェブ形成機に送出することで、上記繊維を湿潤状態でウェブ状にし、不織布を作製した。得られた不織布において、上記アクリロニトリル系細繊維の含有量は 100 質量%であった。得られた不織布を不織布セパレータを作製するための所定のサイズに裁断した。

【0088】

(3) セパレータ構造体及び極板群の作製

ガラス繊維マットセパレータには、 100 質量%のガラス繊維からなるガラス繊維マットを用いた。

【0089】

上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータを袋状セパレータにした。該袋状セパレータは、上記裁断したアクリロニトリル系繊維の不織布を、極板を入れるのに十分なサイズになるよう二つ折りにした後、対向する左右両端部を溶着することで作製したものである。該袋状セパレータの目付量は 65 g/m^2 であった。

【0090】

正極板を上記袋状セパレータに入れた後、上記アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの両面に、薄板状に形成された上記ガラス繊維マットセパレータをそれぞれ積層して、セパレータ構造体を得た。

【0091】

上記と同様にして、N枚の上記正極板とN+1枚の上記負極板とをそれぞれ上記セパレータ構造体を介して交互に積層することにより、極板群を得た。この時、上記正極板及び上記負極板の集電体には、ともにエキスパンド格子を用いた。

【0092】

(4) 鉛蓄電池の製造

上記のようにして得た1つの極板群のうち同極性の正極耳部をそれぞれ接続して正極バスバーを得た。また、同極性の負極耳部をそれぞれ接続して負極バスバーを得た。電池ケース内の隔壁によって区画された複数の単セル室に、各極板群をそれぞれ収容した。1つの極板群の負極バスバーと、隣り合う極板群の正極バスバーとを溶接することで、隣り合う2つの極板群を直列接続し、これによって各極板群を順に直列接続した。つまり、各単セルを直列接続した。

10

【0093】

上記複数の直列接続された極板群において、最後の両端に位置する2つの極板群のうちの一方の極板群の正極バスバーを正極端子と接続し、他方の極板群の負極バスバーを負極端子と接続した。その後、電池キャップを電池ケースの開口部に取り付けた。それから、電池キャップに設けられた液体注入口から各単セルへ電解液として濃度1.242 g/mlの硫酸を注入し、且つ、電池ケース内で化成を行った。化成後、電池内部で発生した気体と圧力とを排出するための弁を液体注入口に固定し、鉛蓄電池を得た。

20

【0094】

(5) 鉛蓄電池の性能評価

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った。

【0095】

サイクル寿命特性の測定方法は下記の通りである。

【0096】

電池規格：12V、20Ah

充電条件：14.7Vの定電圧で最大12時間充電する

放電条件：10A(0.4C)の定電流で、電圧が10.5Vに低下するまで放電する

上記の充放電サイクル試験を繰り返し、電池の放電容量が1回目のサイクルにおける放電容量の80%まで低下した時に試験を終了し、実施した充放電サイクルのサイクル数を計算した。該サイクル数によってサイクル寿命特性を評価した。

30

【0097】

(実施例2)

アクリロニトリル系繊維の直径を0.8 μmに変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0098】

(実施例3)

アクリロニトリル系繊維の直径を1.2 μmに変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

40

【0099】

(実施例4)

アクリロニトリル系繊維の直径を1.6 μmに変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0100】

(実施例5)

アクリロニトリル系繊維の直径を2.0 μmに変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0101】

(比較例1)

50

アクリロニトリル系細繊維の直径を0.4 μm に変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0102】

(比較例2)

アクリロニトリル系細繊維の直径を2.5 μm に変更した。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0103】

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った結果を表2に示す。

【0104】

【表 2】

格子			ガラス 繊維 マット セパレータ	袋状セパレータ								評価結果		
正極 板	負極 板	細繊維		種類	μm	質量 %	太繊維	種類	μm	質量 %	目付量 g/m ²	袋状 セパレータ に入れる 極板	サイクル数	内部 短絡 発生 の有無
実施例	1	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	0.5	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	270	無	
実施例	2	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	0.8	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	290	無	
実施例	3	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	450	無	
実施例	4	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.6	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	390	無	
実施例	5	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	2	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	220	無	
比較例	1	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	0.4	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	180	無	
比較例	2	エキスパント 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	2.5	100	アクリロニトリル 系繊維	—	0	65	正極板	170	無	

【0105】

実施例 1～5 について得られた結果から、アクリロニトリル系細繊維の直径が 0.5 μm ～2.0 μm の範囲にあると、良好なサイクル寿命特性及び内部短絡防止性を実現する

10

20

30

40

50

ことができ、特に、アクリロニトリル系細繊維の直径が $0.8\ \mu\text{m}$ ～ $1.6\ \mu\text{m}$ の範囲にあると、サイクル寿命特性がより良好であるということが分かる。その原因は、該アクリロニトリル系細繊維が適度な細さを有していて比表面積が大きく、且つその表面に多数のしわを有するため、親水性が向上しており、電解液がしっかりと保持されるため、電池の寿命特性が優れたものとなるためと考えられる。

【0106】

しかし、比較例1及び2について得られた結果から、アクリロニトリル系細繊維の直径が $0.5\ \mu\text{m}$ を下回る、又は $2.0\ \mu\text{m}$ を上回る場合、サイクル寿命特性が低下してしまうことが分かる。その原因は、アクリロニトリル系細繊維の直径が $0.5\ \mu\text{m}$ を下回ると、該細繊維の構造強度が低下し、不織布セパレータの構造強度も低下するので、該セパレータが極板群に圧しつぶされて電解液を十分に吸収できなくなり、結果として電池のサイクル寿命が低下してしまう一方、アクリロニトリル系細繊維の直径が $2.0\ \mu\text{m}$ を上回ると、該細繊維が太くなりすぎ、比表面積が小さくなり、表面のしわも減少するため、電解液の保持が困難になり、結果として電池のサイクル寿命が低下してしまうためであると考えられる。

【0107】**(実施例6)**

実施例1において述べた方法と同様の方法で、直径 $1.2\ \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維と、直径 $2.5\ \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系太繊維とをそれぞれ作製した後、上記アクリロニトリル系細繊維と上記アクリロニトリル系太繊維とを同時に用いてアクリロニトリル系繊維不織布セパレータを作製した。該アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、上記アクリロニトリル系細繊維の含有量は60質量%であり、上記アクリロニトリル系太繊維の含有量は40質量%であった。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0108】**(実施例7)**

アクリロニトリル系太繊維の直径を $3\ \mu\text{m}$ に変更した。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0109】**(実施例8)**

アクリロニトリル系太繊維の直径を $3.5\ \mu\text{m}$ に変更した。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0110】**(実施例9)**

アクリロニトリル系太繊維の直径を $4\ \mu\text{m}$ に変更した。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0111】**(実施例10)**

アクリロニトリル系太繊維の直径を $4.5\ \mu\text{m}$ に変更した。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0112】**(実施例11)**

アクリロニトリル系太繊維の直径を $8.0\ \mu\text{m}$ に変更した。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0113】

図2(a)は上記直径 $8.0\ \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系太繊維そのものの顕微鏡写真である。図2(b)は図2(a)のアクリロニトリル系太繊維の表面に存在するしわの拡大写真である。

【0114】**(実施例12)**

アクリロニトリル系繊維不織布のうち、アクリロニトリル系細繊維の含有量を50質量%に、上記アクリロニトリル系太繊維の含有量を50質量%に変更した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0115】

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った結果を表3に示す。

【0116】

【表 3】

	実施例	格子		ガラス 繊維 マット セパレータ	袋状セパレータ							評価結果		
					細繊維			太繊維			目付量 g／m ²			袋状 セパレータ に入れる 極板
					種類	μm	質量 %	種類	μm	質量 %				
					正極 板	負極 板	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	2.5	40	65
	6	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3	40	65	正極板	490	無	
	7	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	65	正極板	590	無	
	8	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	4	40	65	正極板	490	無	
	9	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	4.5	40	65	正極板	470	無	
	10	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	8.0	40	65	正極板	410	無	
	11	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	50	アクリロニトリル 系繊維	3.5	50	65	正極板	350	無	
	12	エキスパント [®] 格子	有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	50	アクリロニトリル 系繊維	3.5	50	65	正極板	350	無	

【0117】

実施例 6～11 について得られた結果から、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、アクリロニトリル系細繊維のほかに直径 2.5 μm 以上のアクリロニトリル系太繊維をさらに用いることで、セパレータの構造強度を高めることができ、それによって該セパレータが押しつぶされにくくなるため、電池の寿命特性をさらに向上させられるということが分かる。しかし、上記太繊維が太すぎる場合、該太繊維表面のしわが

10

20

30

40

50

少なくなり、電解液を保持して蓄えることが困難になるため、セパレータの性能に悪影響が出てしまい、その結果、電池の寿命特性に影響してしまう。よって、本発明において、アクリロニトリル系太繊維の直径は $2.5\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0118】

実施例12と実施例8とを比べてみると、アクリロニトリル系繊維不織布のうち、アクリロニトリル系細繊維の含有量がアクリロニトリル系太繊維の含有量より多いと、得られるサイクル寿命特性がより良好であるということが分かる。アクリロニトリル系細繊維の含有量がアクリロニトリル系太繊維の含有量以下であると、太繊維が相対的に多くなり、比表面積が相対的に小さくなるため、繊維のしわが少なくなり、電解液の保持がやや困難になって、サイクル寿命がやや短くなってしまふ。

10

【0119】

実施例6～11について得られた結果を合わせて考えると、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、上記アクリロニトリル系細繊維の含有量は50質量%～100質量%であることが好ましく、上記アクリロニトリル系太繊維の含有量は0質量%より大きく50質量%以下であることが好ましい、ということが分かる。

【0120】

(実施例13)

袋状セパレータの目付量を $45\text{g}/\text{m}^2$ に変更した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0121】

20

(実施例14)

袋状セパレータの目付量を $50\text{g}/\text{m}^2$ に変更した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0122】

(実施例15)

袋状セパレータの目付量を $75\text{g}/\text{m}^2$ に変更した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0123】

(実施例16)

袋状セパレータの目付量を $80\text{g}/\text{m}^2$ に変更した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

30

【0124】

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った結果を表4に示す。

【0125】

【表 4】

		格子		ガラス 繊維 マット セパレータ	袋状セパレータ								評価結果	
		正極 板	負極 板		細繊維			太繊維			目付量 g/m ²	袋状 セパレータ に入れる 極板	サイクル数	内部 短絡 発生 の有無
				種類	μm	質量 %	種類	μm	質量 %					
実施例	13	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	45	正極板	270	無
実施例	14	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	50	正極板	450	無
実施例	15	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	75	正極板	450	無
実施例	16	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	80	正極板	220	無

【0126】

実施例13～16及び実施例8について得られた結果から、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータの目付量も、電池のサイクル寿命特性に影響を与えるということ

10

20

30

40

50

が分かる。これは、目付量がセパレータの強度や孔隙率等も反映しているからである。上記セパレータの目付量が少ないと、該セパレータの構造強度も低くなり、極板群に押しつぶされやすくなるため、サイクル寿命特性に影響が出てしまう。一方、上記セパレータの目付量が多いと、セパレータの緻密度が高くなるため、該セパレータ内において電解液を保持し蓄える隙間が不足するので、電池のサイクル寿命特性に影響が出てしまう。よって、本発明において、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータの目付量は $45 \text{ g/m}^2 \sim 80 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0127】

(実施例17)

直径が $2.5 \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系太繊維に代わり、直径が $2 \mu\text{m}$ の親水化処理を施していないポリプロピレン繊維を用い、且つ、アクリロニトリル系細繊維の含有量を80質量%にし、親水化処理を施していないポリプロピレン繊維の含有量を20質量%にした。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

10

【0128】

(実施例18)

袋状セパレータに、正極板を入れずに負極板を入れた。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0129】

(実施例19)

アクリロニトリル系繊維をアクリロニトリル同種重合体で作製した。それ以外は全て実施例8と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

20

【0130】

アクリロニトリル同種重合体からアクリロニトリル系繊維を作製する具体的な方法は、以下の通りである。

【0131】

平均分子量が約4万のアクリロニトリル同種重合体を、ジメチルホルムアミドと水とを95:5:4.5の質量比で混合した混合液に溶かし、上記アクリロニトリル同種重合体の濃度が27.5質量%になるように該溶液を調整することで、紡糸原液を調合した。孔径が以下の表2に示す繊維径と基本的に同じ紡糸口金から該紡糸原液を押し出し、紡糸の巻取速度/吐出速度=0.8になるようにジメチルホルムアミドと水との比率が60:40(20℃)の溶液中へ紡ぎ出した。

30

【0132】

紡ぎ出した繊維を順にジメチルホルムアミド:水=70:30の溶液、ジメチルホルムアミド:水=80:20の溶液、及びジメチルホルムアミド:水=85:15の溶液に浸漬することで溶剤(ジメチルホルムアミド)を徐々に除去し、且つ、繊維長が4.0倍になるように一次延伸を行った。

【0133】

上記延伸後の繊維を60℃の水で十分に洗浄した後、該繊維に油剤を付与し、140℃に加熱したローラで上記繊維を乾燥させて緻密化させた。さらに、繊維長が1.3倍になるように115℃の加熱水蒸気中で二次延伸を行い、繊維長が0.9倍になるように120℃の加熱水蒸気中で収縮させた後、該繊維に油剤を付与するとともに、ピンチで挟んで乾燥させた。これにより、以下の表2に示す繊維径が $1.2 \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系細繊維を作製し、該繊維を100mmに裁断した。

40

【0134】

それとともに、上記と同様の方法及びステップにより、以下の表2に示す繊維径 $3.5 \mu\text{m}$ のアクリロニトリル系太繊維を作製した。

【0135】

その後、実施例8と同様の方法及びステップにより、セパレータ構造体、極板群及び鉛

50

蓄電池を作製した。

【0136】

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った結果を表5に示す。

【0137】

【表 5】

		格子	ガラス 繊維 マット セパレータ	袋状セパレータ								評価結果			
				正極 板	負極 板	細繊維			太繊維			目付量 g／m ²	袋状 セパレータ に入れる 極板	サイクル数	内部 短絡 発生 の有無
実施例	17	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	種類	μm	質量 %	種類	μm	質量 %	65	正極板	450	無
									親水化処理 を施していな いホロプロピレ ン 繊維	2	20				
実施例	18	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	種類	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	65	負極板	610	無
実施例	19	エキスパント 格子		有	アクリロニトリル 系繊維	種類	1.2	60	アクリロニトリル 系繊維	3.5	40	65	正極板	670	無

【0138】

実施例17から、本発明のアクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおいて、上記アクリロニトリル系太繊維に代わり、公知の直径が2.0～5.0μmであるポリプロピレ

10

20

30

40

50

ン繊維等のポリオレフィン系繊維を用いてもよいということが分かる。この場合でも、得られるセパレータの性能は良好であるが、上記ポリオレフィン系繊維が親水化处理を施していないポリプロピレン繊維のような親水性の低い繊維である場合、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータにおける該ポリプロピレン繊維は25質量%を超えるべきでなく、もし超えればセパレータの性能が低下してしまう。

【0139】

実施例18によって得られた結果は、袋状セパレータに正極板及び負極板のうちのどちらを入れても、本発明の良好な効果が得られることを明らかにしている。

【0140】

実施例19及び実施例8について得られた結果を比べてみると、アクリロニトリル系繊維の不織布におけるアクリロニトリル系細繊維及びアクリロニトリル系太繊維は、アクリロニトリル共重合体から作製しても、アクリロニトリル同種重合体から作製しても、本発明の良好な効果が得られるということが分かる。

10

【0141】

(比較例3)

比較例3においては、ガラス繊維マットセパレータのみを使用し、アクリロニトリル系細繊維及び太繊維を使用しなかった。それ以外は全て実施例1と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

【0142】

(比較例4)

正極板及び負極板の集電体両方に鋳造格子を使用した。それ以外は全て比較例3と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

20

【0143】

(参考例)

本参考例は従来の親水化处理を施したポリオレフィン系繊維不織布セパレータを用いた鉛蓄電池に係る。

【0144】

本参考例において、アクリロニトリル系細繊維に代わり、親水化处理としてスルホン化处理を施した直径0.5 μm のポリプロピレン細繊維を使用し、且つ、該ポリプロピレン細繊維の含有量を45質量%とした。また、アクリロニトリル系太繊維に代わり、親水化处理を施した直径4.0 μm のポリプロピレン太繊維を使用し、且つ、該ポリプロピレン太繊維の含有量を55質量%とした。それ以外は全て実施例6と同様の配設及び製造方法によってセパレータ構造体、極板群及び鉛蓄電池を作製した。

30

【0145】

図3(a)は本参考例のポリプロピレン繊維からなる不織布セパレータにおけるポリプロピレン繊維の分布状態を示す顕微鏡写真である。図3(b)は図3(a)において大きいほうの円で示したポリプロピレン太繊維の拡大写真である。

【0146】

上記のようにして得た鉛蓄電池のサイクル寿命特性及び内部短絡の発生の有無について測定を行った結果を表6に示す。

40

【0147】

【表 6】

		格子	ガラス 繊維 マット セハレータ	袋状セハレータ							評価結果				
		正極板	負極板	細繊維			太繊維			目付量	袋状セハレータ に入れる極板	サイクル数	内部短絡 発生の有無		
				種類	μm	質量%	種類	μm	質量%	g/m ²					
比較例	3	エキスパント格子	有	無										80	有 (初期)
比較例	4	鑄造格子	有	無										175	有 (中期)
参考例	1	エキスパント格子	有	親水化処理を施したポリプロピレン繊維	0.5	45	親水化処理を施したポリプロピレン繊維	4.0	55	65	正極板	460	無		

【0148】

比較例 3 において得られた電池のサイクル寿命特性は低く、且つ、初期の段階で内部短絡が発生した。これは、正極板及び負極板の集電体がエキスパンド格子であり、横骨がな

10

20

30

40

50

いので、余分な活物質があふれ出たため、初期の段階で短絡が発生したものと考えられる。

【0149】

これに対し、実施例1～19を比較例3と比べてみると、明らかに高い効果が得られていることが分かる。

【0150】

比較例4について得られた結果は比較例3よりやや良好であったが、電池のサイクル寿命特性は依然として低く、且つ、中期の段階で内部短絡が発生した。これは、正極板及び負極板の集電体が鋳造格子であり、横骨があるため、余分な活物質があふれ出ることはないが、中期において表面の突起により短絡が発生したものと考えられる。

10

【0151】

これに対し、実施例1～19を比較例4と比べてみると、明らかに高い効果が得られていることが分かる。

【0152】

比較例3～4及び実施例1～19について得られた結果を比べてみると、セパレータ構造体においてアクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとを同時に備えると、ガラス繊維マットセパレータしか備えていない場合に比べて、より良好に電池の性能を向上させられるということが分かる。

【0153】

一方、参考例について得られた電池の性能は、本発明の実施例6～19と基本的に同水準であった。このことから、本発明においてアクリロニトリル系繊維を用いて作製したセパレータ構造体を使用して得られる電池は、従来の親水化処理を施したポリオレフィン系繊維不織布セパレータ構造体を使用した電池と同等又はさらに高い性能を有する一方、工程は大幅に簡略化され、コストも低くなっているということが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明は、工程が簡単で低コストであり且つ優れた性能を有する電池用セパレータ構造体及び鉛蓄電池を提供し、該電池は、電気自動車、電動自転車、電動オートバイク、電動スクーター、原付電動二輪車等の動力用電源に適用可能である。

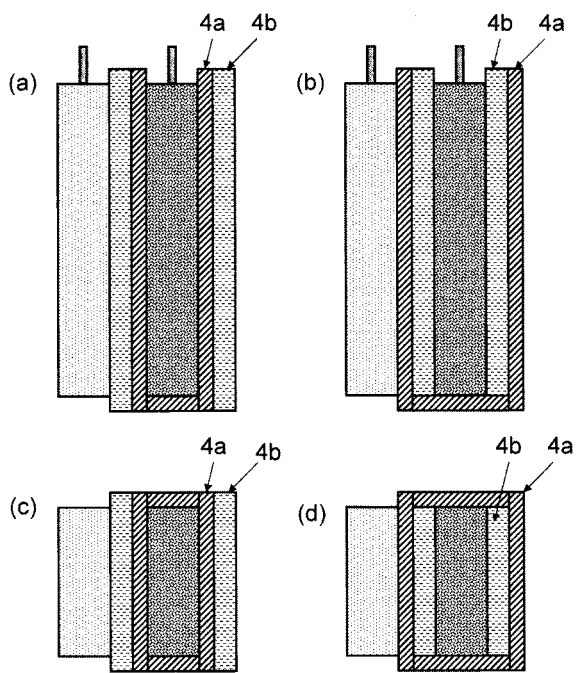
【要約】

30

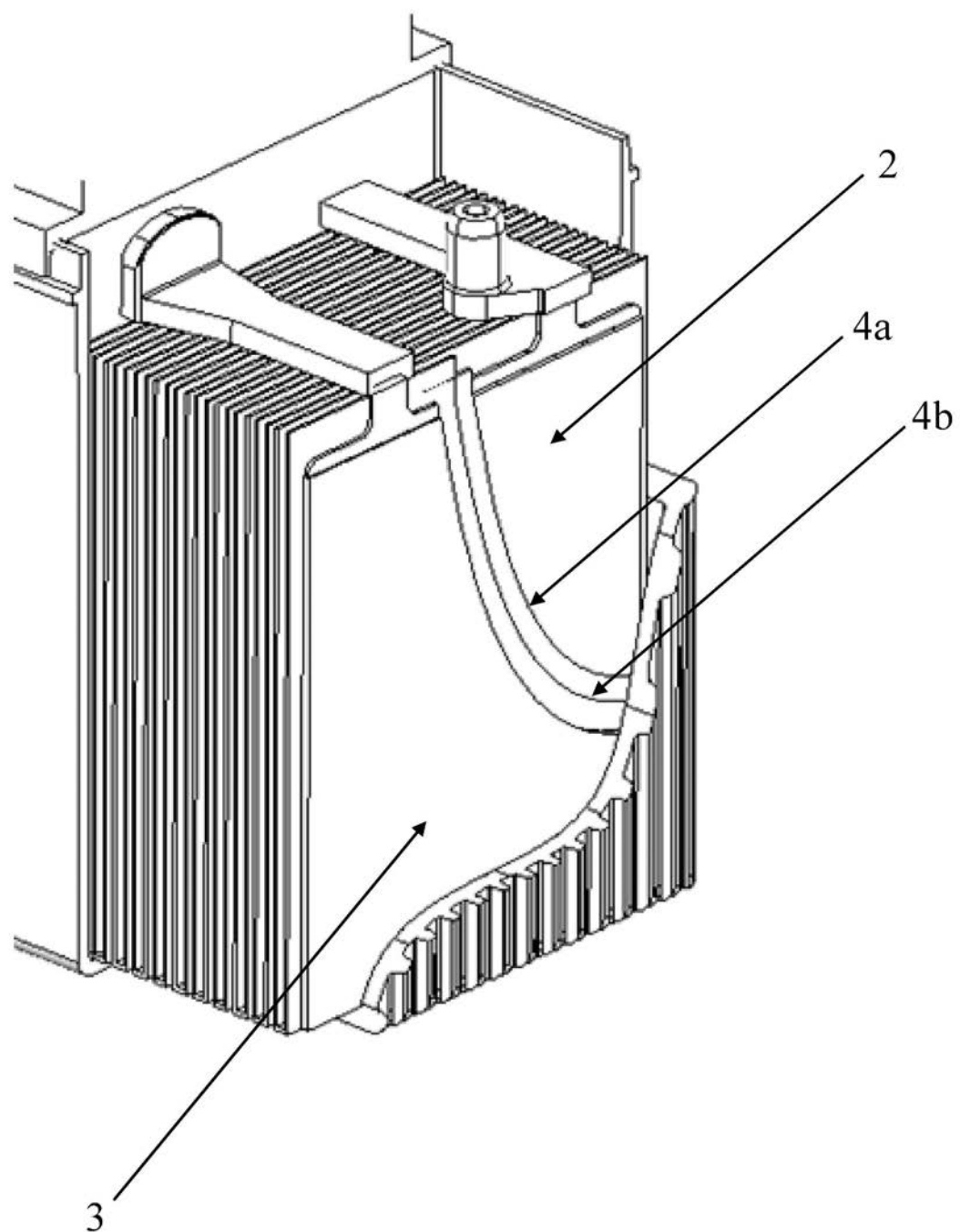
本発明の電池用セパレータ構造体は、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータとガラス繊維マットセパレータとの積層体を備え、アクリロニトリル系繊維不織布セパレータには直径0.5 μm ～2.0 μm のアクリロニトリル系細繊維が少なくとも用いられている。

【選択図】 図1

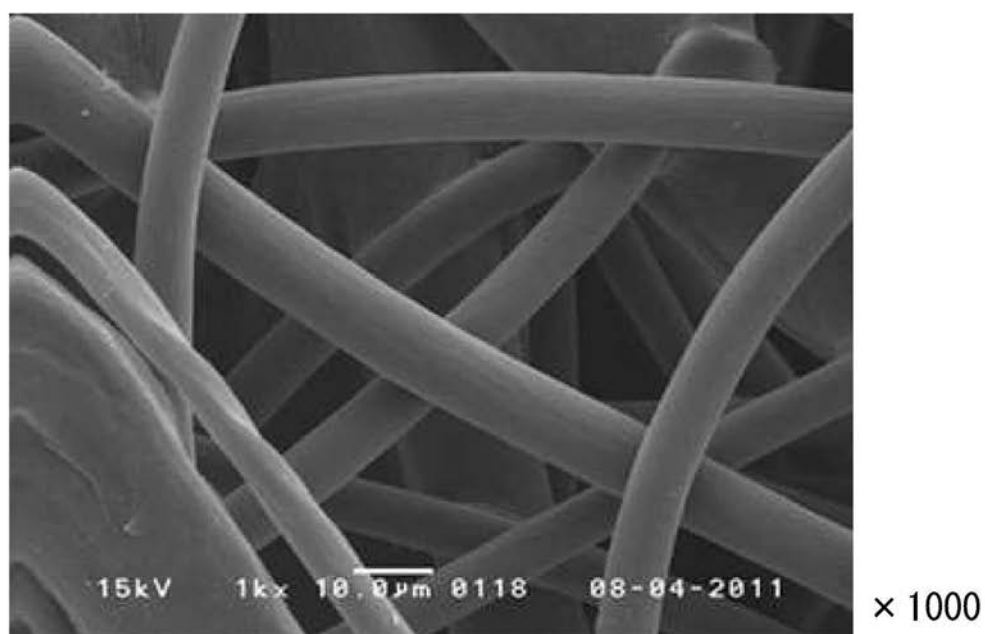
【図 4】



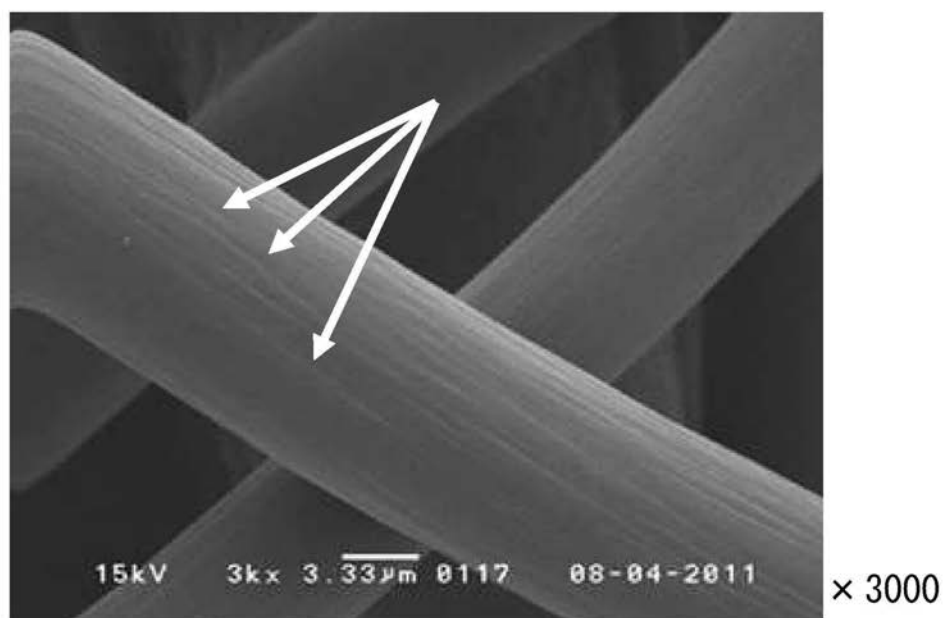
【図 1】



【図 2】

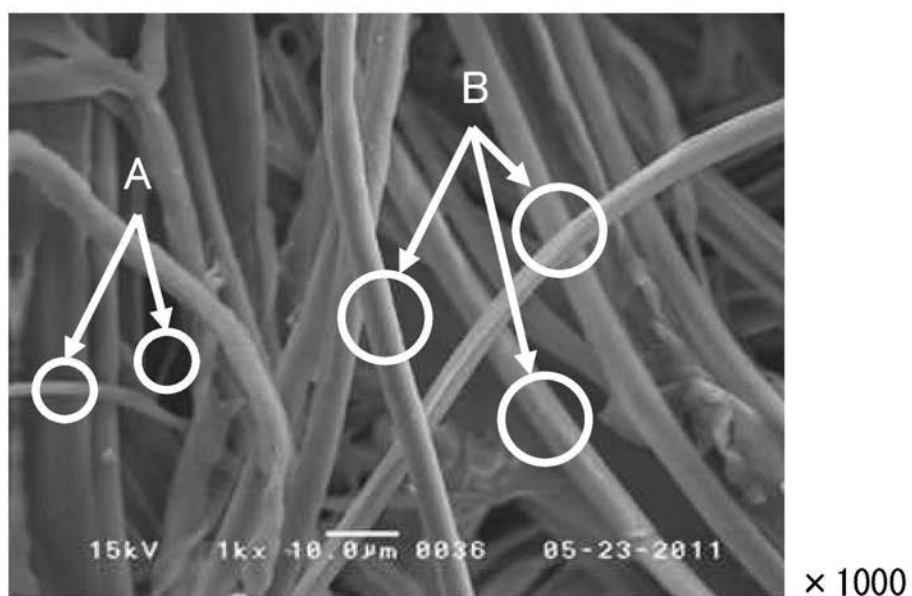


(a)

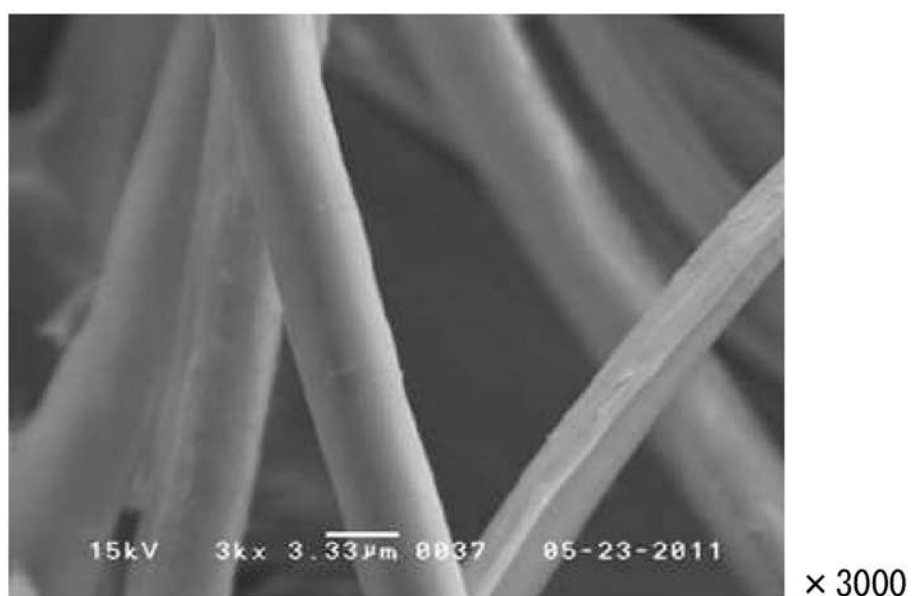


(b)

【図 3】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 和成

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニックストレージバッテリー株式会社内

(72)発明者 阿部 陽隆

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニックストレージバッテリー株式会社内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開2006-092829 (JP, A)

特開2002-008620 (JP, A)

特開2002-327386 (JP, A)

特開平04-174963 (JP, A)

特開平10-040896 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/14~ 2/18

H01M 10/06~10/18