

公告本

申請日期	90.7.4
案 號	90116343
類 別	H01M 2/14

A4
C4

511309

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	電池用分隔物之製造方法、電池用分隔物及使用該分隔物之鹼性蓄電池
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	松本 功
	國 籍	日 本
	住、居所	日本大阪府大阪市天王寺區上汐3丁目8番10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	松本 功
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本大阪府大阪市天王寺區上汐3丁目8番10號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 2001.4.6. 案號： 2001-109082 ， ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

〔發明之背景〕

本發明係關於鹼性蓄電池用分隔物之改良、與採用該分隔物之蓄電池之高輸出化。

在 20 世紀初期瑞典發明的楊格納電池、即鎳鎘蓄電池 (Ni/Cd 電池)，在 1940 年代成為可密閉化，伴隨 1970 年左右起家電、通訊、事務機器、雜貨等之小型二次電源用途的擴大，係作為以鹼性蓄電池為代表的二次電池而達到驚人的成長。但是在 1990 左右有取代鎘極而使用吸氫合金之鎳/氫蓄電池 (Ni/MH 電池) 的開發，其和隨後開發出之鋰二次電池係作為可攜式電子機器之新電源，而最近在生產數量及生產金額上已凌駕 Ni/Cd 電池。

今後，除上述用途外，1997 年量產化之混合燃料電動車 (HEV)、電動車。電動機車及電動輔助自行車等之市場的大幅擴大是可預測的，故期待能開發出其等的電源 (以下稱移動用電源) 之高性能的二次電池。

針對該用途，在高性能中特別是要求高輸出 (高功率)，同時要求高可靠性及高能量密度 (小型、輕量)。

在這些特性上表現較佳之鹼性蓄電池，係作為移動用電源的後補而受到注目。特別是在鹼性蓄電池中，基於使用環保材料之形象及具有高能量密度之理由，最受到注目的是具有搭載在已量產化的 HEV 上的實績之 Ni/MH 電池。

於是，為具體說明起見，作為本發明的目的之高功率用電池系列，係舉 Ni/MH、特別是圓筒密閉形 Ni/MH 電池

五、發明說明(✓)

爲例來作說明。

Ni/MH 電池和 Ni/Cd 電池同樣是屬於 1.2V 系列的鹼性蓄電池，其特徵爲在高功率密度下具有較高可靠性。然而，在高功率方面稍遜於 Ni/Cd 電池，若爲配合高功率而例如在電池構成上採用薄型之帶狀正負電極等，將帶來使電極活性物質之支持體、分隔物的電池內體積比例增加之結果，而造成電池本來的特長之高密度能量受損等之問題。亦即，對 Ni/MH 電池，係強烈地要求尙不足之高功率特性的提昇。

以往針對鹼性蓄電池的高功率化，過去大多採用的方法，係在正負電極的材料、電解液的材料及濃度上下功夫，進一步利用兩電極的構成上及電池的構成上等的改良來降低電池內部阻抗。然而，和正/負極間的離子通過速度、即電池的高輸出化有極大關係之分隔物的改良，視情形有時其效果比上述改良項目更佳，且其附帶效果之使自我放電低位安定化等對可靠性的提昇有很大的幫助，故從以前起就持續受到重視。因此，針對 Ni/MH 電池的高功率化，也期望能對分隔物作更進一步的改良。

又，和一般之密閉式鹼性蓄電池共通的，密閉式 Ni/MH 電池用分隔物應具備之基本條件歸納如下：

- (1)對電解液等爲化學上安定的材料。
- (2)將正極及正極脫落物、與負極及負極脫落物間之電氣導電予以遮蔽。
- (3)在內部空間含有適量之電解液。

五、發明說明 (3)

(4)具有正極產生的氧氣能通過之適當空間。

在此之強功率用途，係在滿足這些基本條件下，開發出能造成低阻抗且可靠性高的分隔物。又只要能開發出高可靠性的分隔物，就算為提昇高功率而將正、負電極加工成較薄、較長，藉由薄化分隔物，即可抑制住令人擔心之能量密度的極端降低。

過去已量產之 Ni/Cd 電池、主要為圓筒密閉形 Ni/Cd 電池，作為分隔物材料係使用聚醯胺系的樹脂纖維所構成之不織布，現在的主流正是這種分隔物。

關於圓筒密閉形 Ni/MH 電池，使用以往的聚醯胺系分隔物的情形因自我放電極大，而產生實用上的問題。但是針對此問題，如第 171 回 ECS(USA) Fall Mtg,Ext. Abst.,Vol.88-2,127(1988)、J. Electrochemm.Soc.,Vol.143, No.6,1904(1996)等所報告，藉由採用在化學上對鹼性電解液更安定的聚烯烴系分隔物，實用上致命的缺點將消失。此原因係起因於，聚醯胺系樹脂之微量分解生成物之氨、亞硝酸離子或硝酸離子，在不同於 Ni/Cd 電池之經常有氫的存在之 Ni/MH 電池，會讓正極活性物質更快分解。

然而一般聚烯烴系分隔物與水溶液之親和性差(疏水性)，故必須對聚烯烴系樹脂纖維施以親水性賦予處理。因此，已在工業上採用的親水處理如下：

- 1)表面活性劑處理
- 2)讓具有丙烯酸等親水性基之基接枝聚合之方法
- 3)讓有親水性之磺基或與其相當的基在前述纖維表面

五、發明說明(4)

進行化學反應之方法。

但必須有高功率的用途、換言之在高溫環境氣氛下能高速充放電之用途下，上述 3)的方法因具有安定的親水基，故在重要的親水性長期維持及自我放電特性上的表現最優異。

現在，一般的方法，係將該聚烯烴系樹脂纖維(特別是纖維芯部由聚丙烯系樹脂構成、表層部由聚乙烯系樹脂構成之芯鞘型聚烯烴系樹脂纖維)施以絡合而製作出之不織布浸漬在高溫濃硫酸中來實施磺化。關於此，已在日本專利特開平 01 - 132044、美國專利(USP)NO.5,100,723 中提案出。

這些提案已採用於民生用電池等，但在高功率電池用方面，如前述般由於分隔物的親水性所對應之保液性越增高、電池的內部阻抗越低，故必須提高磺化度。

然而磺化度、即聚烯烴樹脂中硫(S)量對碳(C)數的比，將通常使用之纖維徑約 $10\mu\text{m}$ 的聚烯烴系樹脂纖維所構成之不織布浸漬在高溫濃硫酸或發煙硫酸之方法中，頂多為 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ 。此乃基於，該方法之磺化度超過 3×10^{-3} 左右後，樹脂的一部分會連內部都被磺化，視情形甚至會碳化，而使纖維本身的物理強度變得極低，結果將無法獲得構成電池極板群時所需之強度。因此，以往的方法要將保液性進一步提高會有困難。

這個傾向，纖維直徑越小則越顯著，極細纖維(由於用於隔離板時的可靠性高，故在薄型化方面賦以期待)所構成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

之不織布的導入，將會變得更困難。因此，爲了高功率化而將電極作成更薄且長，由於習知厚度的分隔物也必須拉長，將造成電池能量密度之降低。然而已發現出，與 SO_3 氣體反應之磺化方法，相較於迄今爲止的方法，更能抑制纖維內部的碳化，而使纖維的物理強度變得不易降低。又，先前所記載的專利中，除使用高溫濃硫酸和發煙硫酸外，雖沒有特別詳細的說明但同時有提到與 SO_3 氣體反應之方法。

然而，若僅讓聚烯烴系纖維構成的不織布和 SO_3 氣體反應，纖維表面之磺化將極不均一，反而會使不織布全體的親水性降低而有電池阻抗增加等的問題。又能獲得以下結果，使用汎用的磺化分隔物之 AA 規格電池構造中之內部阻抗爲 $8 \sim 10\text{m}\Omega$ ，但僅將汎用的磺化分隔物以前述不織布與 SO_3 氣體反應而成之分隔物來取代，其他構成均相同之電池構造的內部阻抗則增高到 $10 \sim 13\text{m}\Omega$ 。

被磺化之聚烯烴系樹脂纖維所構成之不織布，係作爲高功率用途、即高溫下進行高速充放電的用途之 Ni/MH 電池用分隔物之極重要的材料，但高功率用途所需之更高親水性的賦予、即磺化度的增加方面，以往的方法已到極限。亦即，以往工業上之用濃硫酸或發煙硫酸來處理的方法，因會造成纖維本身強度降低，而在構成電極群時會有分隔物斷裂等的課題。

因此，能抑制強度降低之用 SO_3 氣體磺化之方法雖受到注目，但因僅和 SO_3 氣體反應，磺化只在纖維表面局部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

進行，要將全體均一地磺化會有困難，反而有電池內部阻抗變高的問題。

〔發明之概要〕

本發明係提供一分隔物之製造方法及該分隔物，其在不織布的處理中係具備通過接近飽和的水蒸氣氣流中之前處理步驟、及前處理步驟後馬上通過主要含有 SO_3 氣體氣流中之步驟，藉以解決上述局部反應的課題，而能在不織布表面導入均一磺化等的親水基，能使不織布全體的磺化度比以往高很多，而製造出高親水性的聚烯烴系樹脂纖維之分隔物，且其強度能承受構成電池的極板群時所需的張力。

又另一目的係關於前述分隔物的應用，其不僅用於習知用途的電池，同時能提供出對移動用電源用途的 Ni/MH 電池為極重要特性之高功率特性優異之電池。同時，根據此改良，纖維徑 $5\mu\text{m}$ 以下之極細聚烯烴樹脂纖維(以往用於隔離板時可靠性高而更薄型化是可能的)所構成之不織布的磺化基於相同的理由也是可能的。這時，由於採極細纖維，其表面積會更大且磺化率更高。亦即，藉由使用該薄型分隔物，將可提供出除高功率特性的改良外同時具備高可靠性及高能量密度之 Ni/MH 電池，這也是本發明的目的。

本發明，為了改良鹼性蓄電池、特別是 Ni/MH 電池之高功率特性，係將作為分隔物來使用之聚烯烴系樹脂纖維的不織布之磺化率提高，以將親水性、即保液性提昇到比

五、發明說明 (7)

以往爲高。

以往之使用濃硫酸的方法，磺化率的增加會有困難，本發明之分隔物的製造方法，爲了對不織布的纖維表面施以均一、且不致大幅降低纖維強度之磺化，係進行

- (1) 將不織布通過接近飽和濕度的水蒸氣氣流後，
- (2)馬上暴露在 SO_3 氣體氣流中磺化，
- (3)視必要，將不織布中所殘留之硫化合物洗淨後乾燥

藉此，本發明之聚烯烴系樹脂纖維構成的不織布經磺化而成之分隔物，將不致造成纖維本身的強度降低而能提高磺化率，又磺化率的提昇可藉由改變暴露在 SO_3 氣體氣流中的時間來達成。又，所謂磺化率，係以構成分隔物之基布中的硫元素量對碳元素量的比(S/C)來代表，可以是硫原子個數對碳原子個數的比，也可以是硫原子莫耳數對碳原子莫耳數的比。

又，極細聚烯烴系樹脂纖維所構成之不織布，由於纖維表面積比以往大很多，就算實施相同的操作仍能在確保纖維本身的強度下將磺化度大幅提昇。

使用上述將汎用磺化分隔物的磺化度提昇之分隔物所構成之圓筒密閉形(及方型密閉形)Ni/MH 電池，其特點爲高功率特性，亦即能抑制高速放電時之電壓降低。又，使用進一步提昇磺化度之上述極細纖維構成的不織布時，將更進一步適用於高功率用途，且因極細纖維構成的不織布內之孔徑小且均一，故就算比以往更薄型化仍不致產生可

五、發明說明 (8)

靠性的問題，結果不致降低能量密度，而能獲得適用於高功率用途之圓筒密閉形及方形密閉形 Ni/MH 電池。又，極細纖維是指纖維徑的平均值在 $5\mu\text{m}$ 以下者。

〔圖式之簡單說明〕

圖 1 係本發明之一實施形態之磺化聚烯烴分隔物之概略圖。

圖 2 係本發明之一實施形態磺化聚烯烴分隔物之概略圖。

圖 3 係圖 1 中 B-B 截面之概略圖。

圖 4 係圖 1 中 C-C 截面之概略圖。

圖 5 係本發明之一實施形態之聚烯烴樹脂纖維構成的不織布之磺化處理裝置之圖示。

圖 6 係本發明之一實施形態之圓筒密閉形 Ni/MH 電池 (AA 規格)之圖示。

圖 7 係顯示本發明之一實施形態之分隔物中磺化率與拉伸強度試驗之關係。

圖 8 係顯示本發明之一實施形態之圓筒密閉形 Ni/MH 電池之高速放電特性。

〔元件符號說明〕

- | | |
|---|--------|
| 1 | 鎳正極 |
| 2 | 吸氫合金負極 |
| 3 | 分隔物 |
| 4 | 正極導線端子 |
| 5 | 正極端子 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

- 6 安全閥
- 7 墊片
- 8 電槽
- 9 聚烯烴系樹脂纖維
- 10 分隔物內之空間
- 11 低熔點聚乙烯
- 12 水蒸氣處理槽
- 13 磺化處理槽
- 14 護罩
- 15 磺化處理槽內部
- x 被磺化聚烯烴系樹脂纖維
- y 聚丙烯
- z 聚乙烯

[發明之實施形態]

以下，邊參照圖面邊說明實施形態。在此如前述般，係舉圓筒密閉形 Ni/MH 蓄電池作為鹼性蓄電池的一例，並在以下作具體的說明。

本發明之分隔物之製造方法，為在纖維表面以均一且不致降低纖維強度的方式實施磺化，如圖 5 所示，係將不織布暴露於接近飽和濕度之水蒸氣氣流後，馬上暴露於主要含有 SO₃ 氧體的 SO₃ 氣體氣流為其特徵。本發明中，不織布暴露於 SO₃ 氣體步驟之前係實施將不織布暴露於接近飽和濕度之水蒸氣氣流的步驟，故能對纖維表面施以均一的磺化。

五、發明說明 (10)

本發明之分隔物之製造方法中接近飽和濕度之水蒸氣氣流，較佳為濕度約 80%以上。若濕度約 80%以上，則暴露於接近飽和濕度之水蒸氣氣流步驟與將不織布暴露於 SO_3 氣體氣流步驟之間，在時間上將更為充裕，故在製程上較有利。又前述接近飽和濕度之水蒸氣氣流，為了不致降低前述不織布之纖維強度，其溫度較佳為構成不織布之最低熔點的聚烯烴系樹脂的熔點以下之溫度，由於不致損及不織布的物理強度，故製程上較有利。又將不織布暴露於 SO_3 氣體步驟之後，藉由將不織布所殘留之游離硫化化合物洗淨後乾燥，由於能防止剩餘雜質混入電池內故較佳。又視必要較佳為，乾燥後使厚度一致，為了抑制纖維之起毛而於 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 用壓延輥等施以輥壓，藉以使分隔物的表面平滑後，再調整成所望厚度。

本發明之分隔物之多孔度雖可設成較大，但多孔度超過約 70vol%時，一般聚烯烴系纖維之不織布從磺化前起其拉伸強度就會大幅降低，因此較佳為 70vol%以下。相反的在約 50vol%以下，雖作為隔離板之能力會更加提高，但相反的充電時在電池內之正極產生的氧氣不易移至負極，而將變成無法承受急速充電所產生之氣壓上昇，故多孔度較佳為約 50vol%以上。

前述 SO_3 氣流中之 SO_3 氣體較佳為，濃度 5~10%之範圍，且邊將反應後之殘留 SO_3 氣體依序再循環邊調整至該濃度範圍。前述濃度未滿 0.5%時，因磺化時間過久而不佳，高於 10%則磺化速度過快，要控制不織布全體之均一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

磺化率變得困難故不佳。

又本發明之鹼性蓄電池，如圖 3 所示，係將泛用之主材料為氫氧化鎳粉末之鎳正極板、泛用之主材料為 AB_5 系吸氫合金粉末之合金負極板，透過分隔物(將聚烯烴樹脂纖維構成不織布磺化而成)進行捲繞而得電極群，在電極群之一端開口插入圓筒金屬盒，接著注入鹼性電解液後，以蓋體實施封口而構成圓筒密閉形鎳·氫蓄電池。

通常之高功率用途方面所採取的方法，係將正極及負極設成比以往之電池更為薄型化而加寬兩電極的對向面積。正極的例子，係將以往厚度為 $0.6 \sim 0.8\text{mm}$ 的電極薄化成 $0.5 \sim 0.6\text{mm}$ ，對應於此並謀求電極的長形化及分隔物的長形化。然而，在使用同樣厚度的分隔物時，伴隨著長形化會使分隔物在電池內所占的體積變大，結果造成極端的電池容量降低。然而本發明中，就算將正極厚度設為 $0.3 \sim 0.5\text{mm}$ ，仍能獲得和以往相同的高可靠性電池，而能使目的之高功率特性進一步提昇。此乃基於，以往使用濃硫酸之磺化方法或僅用 SO_3 氣體處理的方法下極為困難之薄型極細聚烯烴樹脂纖維之均一且高磺化率化，在本發明中不致大幅降低物理強度即可達成。當然本發明，也能將以往的聚烯烴樹脂纖維施以均一且高磺化率化，又在汎用電池的分隔物中運用本發明的話，即可將汎用電池高功率化。

以下係就本發明之分隔物製造方法及使用該分隔物而成的電池作說明。

圖 1 係圖示出極細纖維束所絡合成的不織布來作為磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

化後之聚烯烴系樹脂纖維構成的不織布的例子，圖 2 係圖示出芯鞘型纖維所絡合成的不織布來作為磺化後之聚烯烴系樹脂纖維構成的不織布的例子。磺化係集中於各纖維的表面附近且均一地形成，相較於汎用分隔物的磺化率之約 3×10^{-3} ，其磺化率是高達 $(5 \sim 30) \times 10^{-3}$ 。由於磺化是集中於各纖維的表面附近，纖維內部的樹脂則保持原狀而未受到磺化，亦即在內部，由於未遭受磺化或進一步的碳化，故大致能維持初期的物理強度。圖 1 及圖 2 所示之分隔物，由於磺化率高故能均一且多量地保持電解液，而能減少電池的內部阻抗。又，汎用的 AA 規格的電池構造中，若使用圖 1 及圖 2 所示之分隔物，相較於使用汎用分隔物之 AA 規格的電池構造之電池內部阻抗為 $8 \sim 10 \text{ m}\Omega$ ，其 AA 規格的電池構造之電池內部阻抗降到 $3 \sim 6 \text{ m}\Omega$ 。

在此的磺化，只要藉由含 SO_3 氣體(作為硫成份)之 SO_3 氣體氣流處理來進行即可，在空氣中或非活性氣體中，藉由至少含 SO_3 氣體之 SO_3 氣體氣流的處理以在纖維表面附近附加磺基亦可。用構成磺基的元素中之氧原子經氟原子取代的官能基、或將碳酸離子附加於磺基而成之官能基，取代磺基而導入纖維表面附近而成之分隔物，係賦予有親水基者，且由於和纖維表面附近導入有磺基顯示同樣的特性，故在 SO_3 氣體中添加微量的氟氣體或碳酸氣體來進行處理亦可。亦即，前述 SO_3 氣體氣流中，係至少含 SO_3 氣體者，視需要可混入濃度 1% 以下的 HF 氣體及/或濃度 1% 以下的 CO_2 氣體。HF 氣體濃度比 1% 多時，纖維本

五、發明說明 (13)

身的氟化過度進行而會使親水性降低， CO_2 氣體濃度比 1% 多時將開始對磺化反應造成阻礙。

特別是針對圖 1 的分隔物在以下作具體的說明。該分隔物，由於是將至少 2 種不同的聚烯烴系樹脂的極細纖維束藉絡合部捆在一起，相較於圖 2 的分隔物，其空間較均一細密且具有 3~4 倍的面積。因此，圖 1 之分隔物，其作為隔離板的能力優異，同時其磺化率也比圖 2 的分隔物高很多，而適用於要求更高功率的電池。

同時(a)由於其作為隔離板的能力優異且可靠性夠高，就算採比以往約 $150\mu\text{m}$ 厚的分隔物更薄之約 $80\mu\text{m}$ 厚也沒有問題，結果由於正極和負極的間隔變窄故能進一步減少電池的內部阻抗。當然，分隔物的薄型化會使分隔物占用電池內的體積變小，而連帶造成分隔物的高容量化。應用於汎用之 AA 規格的 Ni/MH 電池時，計算上係增加約 5% 的容量。

如前述般，就算將正極厚薄化成 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ 、負極厚薄化成 $0.15\sim 0.3\text{mm}$ ，藉由使用該薄型且高可靠性的分隔物將不致造成大幅的容量降低，而能抑制高功率用電池的容量降低。

又，與其抑制電池容量的降低不如使其增加，故更佳為和側壁比以往更薄的電槽罐加以組合。亦即，以往 AA 規格的電槽罐，一般所用的側壁厚為約 0.25mm ，藉由將其薄化成 0.15mm 即可期待約 4% 的容量增加。又，就算側壁變薄，其抗電池內壓強度仍符合實用。

五、發明說明 (14)

又，若將電極薄型化，將可取代厚型電極所不可缺之高價三維網狀的電極支持體、即電極基體，而使用將金屬箔作簡單地機械式凹凸加工而得之廉價電極基體、或藉電解法來電解析出成同樣形狀所得之簡單且廉價的電極基體，而有將電池低成本化的副效果。

結果，藉由使用本發明之分隔物，將可大幅減少起因於分隔物之電池的內部阻抗，而能顯著地改良高速放電特性(高功率特性)。同時，藉由使用本發明之極細聚烯烴系樹脂纖維所構成之高磺化率薄型分隔物，就算是使用前述高功率用途之薄型電極也不致造成電池的容量降低，反而藉由組合側壁厚較薄的金屬製圓筒電槽將可謀求電池容量的增大，且伴隨著電極的薄型化將可採用低成本的電極基體，因此能達成電池的更低成本化。

本發明之圖 1，係顯示將極細纖維束作 8 分割的例子，也可以是能作更多分割的極細纖維束。又，圖 1 中係顯示截面呈大致三角形之 2 種聚烯烴系樹脂的例子，也可以存在更多種的聚烯烴系樹脂或聚合度不同者。這時，較佳為存在有機械強度優異的材料。

目前為止的說明，是舉圓筒密閉形 Ni/MH 蓄電池作具體的說明，基於相同的原理，本發明也適用於方型密閉形 Ni/MH 蓄電池。基於相同的原理，本發明也能容易地適用於圓筒密閉形和方型密閉形 Ni/Cd 電池、大型的方型鎳・鎘蓄電池等等。

其次，用實施例來說明本發明的具體例，但本發明並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

不限於這些具體例。又，絡合是以公知的方法來進行。拉伸強度、硫原子或碳原子的莫耳數、電池電壓、放電率也是依據公知的方法來測定。

(正極製造例 1)

將含有市售的平均粒徑約 $15\mu\text{m}$ 之球狀氫氧化鎳粉末和氟樹脂粉末之糊料，藉公知方法塗佈在具有無數凹凸之厚 $30\mu\text{m}$ 的鎳箔上，藉公知方法乾燥後加壓而得厚 $400\mu\text{m}$ 之正極。切斷成寬 40mm 、長 170mm 的尺寸，製作出理論容量約 1700mAh 之薄型長形正極。

(正極製造例 2)

除使用厚 0.7mm 的汎用發泡金屬式正極、和切斷成寬 40mm 、長 85mm 大小以外，係依據和正極製造例 1 同樣的方法製作出正極。

(負極製造例 1)

將含有市售之平均粒徑約 $10\mu\text{m}$ 之 AB_5 系吸氫合金的水溶液糊料，藉公知方法塗佈在具有無數凹凸之厚 $30\mu\text{m}$ 的鎳箔上，藉公知方法乾燥後加壓而得厚 $240\mu\text{m}$ 之負極用電極。切斷成寬 40mm 、長 230mm 的長形電極，製作出理論容量約 2400mAh 之負極。

(負極製造例 2)

除使用厚 0.35mm 之汎用塗式吸氫合金負極、和切斷成寬 40mm 、長 140mm 大小外，係依據和負極製造例 1 同樣的方法製作出負極。

(實施例 1)

五、發明說明 (16)

如圖 3 所示般將極細纖維之聚烯烴纖維和聚乙烯纖維一體化成可作 8 分割之集束纖維，集束纖維之截面的圓周方向上，將極細纖維之聚烯烴纖維和聚乙烯纖維交錯配置成的纖維(直徑 $10\mu\text{m}$)交叉部分用低熔點聚乙烯絡合，得出平均厚 $100\mu\text{m}$ 、多孔度 60%、拉伸強度 $6.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 之不織布。將前述不織布置於高速水流下，將構成不織布之集束纖維之未絡合部分分割成各個極細纖維後，藉由通過約 80°C 的熱輥間來將不織布厚度調整成 $70\sim 80\mu\text{m}$ 以製得最終形狀為圖 1 所示的環圈狀之不織布。接著，將該不織布於圖 5 之 13 所示的水蒸氣槽內暴露於濕度約 95%、溫度約 70°C 的環境氣氛下約 10 秒後，馬上移至圖 13 所示的磺化處理槽而暴露於 50°C 、約 3wt% 的 SO_3 氣體氣流內 20 秒以實施磺化處理，經由水洗、乾燥而得最終厚度 $70\sim 80\mu\text{m}$ 、磺化率約 20×10^{-3} 之分隔物。使水洗所產生的水分乾燥後，通過約 80°C 的熱輥間來使分隔物厚度在 $70\sim 80\mu\text{m}$ 的範圍均一化，實施將表面平坦化的操作。

(實施例 2~4)

除將 50°C 、約 3wt% 的 SO_3 氣體氣流內之暴露時間作調整外，係藉由和實施例 1 同樣的方法而得出磺化率分別為 5×10^{-3} 、 10×10^{-3} 、 30×10^{-3} 之分隔物。

(實施例 5~7)

除使用纖維徑約 9mm 之汎用芯鞘型聚烯烴纖維所構成的不織布、和將 50°C 、約 3wt% 的 SO_3 氣體氣流內之暴露時間作調整外，係藉由和實施例 1 同樣的方法而得出磺化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

率分別為 15×10^{-3} 、 10×10^{-3} 、 5×10^{-3} 之分隔物。

(實施例 8~10)

除將多孔度維持約 60vol% 下加厚不織布的厚度外，係藉由和實施例 1 相同的方法，而得出磺化率約 20×10^{-3} ，最終厚度分別為 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(實施例 11~14)

除將不織布厚度分別採 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 、並將 50°C 、約 3wt% 的 SO_3 氣體氣流內之暴露時間作調整外，係藉由和實施例 1 同樣的方法而得出磺化率 3×10^{-3} ，厚度分別為 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(實施例 15)

除使用纖維徑約 9mm 之汎用芯鞘型聚烯烴纖維所構成之多孔度約 60%、厚 $120 \mu\text{m}$ 的不織布、且將 50°C 、約 3wt% 的 SO_3 氣體氣流內之暴露時間調整成 12 秒外，係藉由和實施例 1 同樣的方法而得出磺化率約 10×10^{-3} ，厚度為 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(實施例 16~18)

除將多孔度維持約 60vol% 下加厚不織布的厚度外，係藉由和實施例 1 相同的方法，而得出磺化率約 20×10^{-3} ，最終厚度分別為 $80 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(實施例 19~22)

五、發明說明 (18)

除將不織布厚度分別採 100~120 μm 、140~160 μm 、200~220 μm 、並將 50°C、約 3wt%的 SO_3 氣體氣流內之暴露時間作調整外，係藉由和實施例 15 同樣的方法而得出磺化率 3×10^{-3} ，厚度分別為 100~120 μm 、140~160 μm 、200~220 μm 之分隔物。

(比較例 1)

將實施例所用的不織布，使用以往方法之高溫濃硫酸法、亦即浸漬在加溫至約 100°C 之 96wt%濃硫酸中，為避免水合熱所產生之急劇的發熱，係藉由邊將硫酸濃度依序移向低濃度邊除去殘留 SO_4^{2-} 之方法來實施磺化處理，經水洗和乾燥後，得出磺化率 3×10^{-3} 之分隔物。

(比較例 2)

除調整不織布浸在濃硫酸中的時間來得出磺化率 3×10^{-3} 之分隔物外，係依據和比較例 1 同樣的方法來獲得磺化率 4×10^{-3} 、厚 70~80 μm 之分隔物。

(比較例 3~5)

使用纖維徑約 9mm 之汎用芯鞘型聚烯烴纖維所構成之厚 70~80 μm 之不織布，採用以往方法之高溫濃硫酸法、亦即浸漬在加溫至約 100°C 之 96wt%濃硫酸中，為避免水合熱所產生之急劇的發熱，係藉由邊將硫酸濃度依序移向低濃度邊除去殘留 SO_4^{2-} 之方法來實施磺化處理，經水洗和乾燥後，得出磺化率分別為 3×10^{-3} 、 4×10^{-3} 、 7×10^{-3} 之分隔物。

(比較例 6~8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

除將不織布厚度分別採 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 外，係藉由和比較例 3 同樣的方法而得出磺化率 3×10^{-3} ，厚度分別為 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(比較例 9~12)

除將不織布厚度分別採 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 、且為使磺化率成為 5×10^{-3} 而調整浸在約 100°C 之 96wt% 濃硫酸的時間外，係藉由和比較例 3 同樣的方法而得出磺化率 5×10^{-3} ，厚度分別為 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 $140 \sim 160 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 220 \mu\text{m}$ 之分隔物。

(實施例 23)

將前述正極製造例 1 及負極製造例 1 所作成之正極及負極，透過分隔物捲成漩渦狀而構成電極群，將該電極群插入電槽(將側壁厚 0.16mm 、底部厚 0.25mm 之鍍鎳鋼板加工成一端開口的圓筒容器而成)，在電槽內注入 1.8cc 之約 30wt% 的 KOH 水溶液後，用具備安全閥之蓋體施以封口，作成圖 6 所示之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池。

本實施例之正極和負極都是使用薄型之長形電極，在沒有特別要求高功率的情形，將以往厚度的電極用在兩電極亦可，這時由於使用本實施例的分隔物而使分隔物佔電池內的體積減少，故能獲得比以往更高的容量。又在本實施例所記載之獲得本發明的分隔物後，視需要再度以 70°C 左右施以輥壓來調整成所望的厚度，有時在電池的構成上

五、發明說明 (20)

會更佳。

(實施例 24~30)

使用實施例 8~14 之各分隔物，藉由和實施例 23 同樣的電池構成方法來分別作出實施例 24~30 之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池。

(實施例 31~38)

除使用實施例 15~22 之分隔物、且使用接近汎用之厚型電極之正極製造例 2 的正極和負極製造例 2 的負極外，係依據和實施例 23 同樣的電池構成方法，而分別作出實施例 31~38 之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池。

(比較例 13~20)

分別使用比較例 3、比較例 6~12 之分隔物，依據和實施例 23 同樣的電池構成方法，而分別作出比較例 13~19 之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池。

(比較例 21)

和實施例 1 同樣地，得出最終厚度 $70\sim 80\mu\text{m}$ 、磺化率約 20×10^{-3} 之分隔物。使水洗所產生的水分乾燥後，通過約 100°C 的熱輥間來使分隔物厚度在 $70\sim 80\mu\text{m}$ 的範圍均一化，實施將表面平坦化的操作。和實施例 23 同樣地作出 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池。

〔評價〕

(拉伸強度)

關於實施例 1~7 及比較例 1~5 之分隔物，使用公知的拉伸強度測定機來測定拉伸強度。結果顯示於圖 7。關

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

於實施例 1~4 之分隔物，就算磺化率昇高到 30×10^{-3} 仍能維持 3kg/cm^2 以上之拉伸強度，而能獲得電極群構成時所需的強度。相對於此，比較例 1 及 2 中，就算是和實施例 1~7 使用同樣的不織布，隨著磺化率的昇高，在低磺化率時就會造成拉伸強度的大幅降低，而在磺化率 3×10^{-3} 時已不符實用。又實施例 5~7 中，對汎用的纖維徑約 $9\mu\text{m}$ 之芯鞘型聚烯烴纖維所構成的不織布施以本發明的製造方法之磺化處理所得之分隔物，如圖 7c 所示般，隨著磺化提昇之拉伸強度的降低可縮小。然而，實施例 5~7 所用之芯鞘型聚烯烴纖維所構成的不織布，由於本來的表面積小，故其磺化率有界限，而僅到達 15×10^{-3} 左右。又，如比較例 3~5 般，該芯鞘型聚烯烴纖維所構成的不織布若依據以往方法來施以磺化，在 5×10^{-3} 之磺化率以上就無法承受極板群構成時所需的強度。亦即可知，本發明的分隔物就算提昇磺化率仍不致大幅降低拉伸強度。

(循環壽命試驗之微小短路)

將實施例 23~38 及比較例 13~20 之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池分別作成 30 個單元，對各 30 個單元，以 20°C 重複 1C 放電及 1C 充電(放電容量的 110%充電)100 循環來進行循環壽命試驗，調查各單元的微小短路。結果顯示於表 1~3。電池的短路數以

(觀察到微小短路之單元數)/(實施循環壽命試驗之單元數)來代表。

五、發明說明 (22)

表 1

	實施例							
	23	24	25	26	27	28	29	30
分隔物(類型)	f	f	f	f	e	e	e	e
纖維徑(μm)	3	3	3	3	3	3	3	3
磺化率	20×10^{-3}	20×10^{-3}	20×10^{-3}	20×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
分隔物厚度(μm)	70~80	100~120	140~160	200~220	70~80	100~120	140~160	200~220
電池之短路數	1/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30	0/30

表 2

	實施例							
	31	32	33	34	35	36	37	38
分隔物(類型)	h	h	h	h	g	g	g	g
纖維徑(μm)	9	9	9	9	9	9	9	9
磺化率	10×10^{-3}	10×10^{-3}	10×10^{-3}	10×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
分隔物厚度(μm)	100~120	70~80	140~160	200~220	70~80	100~120	140~160	200~220
電池之短路數	4/30	2/30	0/30	0/30	5/30	2/30	0/30	0/30

表 3

	比較例							
	13	14	15	16	17	18	19	20
分隔物(類型)	i	i	i	i	j	j	j	j
纖維徑(μm)	9	9	9	9	9	9	9	9
磺化率	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
分隔物厚度(μm)	100~120	70~80	140~160	200~220	70~80	100~120	140~160	200~220
電池之短路數	8/30	3/30	0/30	0/30	19/30	11/30	0/30	0/30

關於採用實施例 23~26 的薄型電極之電池，如表 1 之分隔物類型欄之 f 所示般，就算厚度薄化成 70~80 μm，其微小短路僅止於 1 單元，且其單元厚度極接近 70 μm。因此明顯的，本實施例之分隔物，在 80 μm 左右為止，

五、發明說明 (7)

不致產生微小短路而具有高可靠性。又，使用實施例 27～30 的薄電極之電池，亦即磺化率和汎用分隔物相同程度者，如表 1 之分隔物類型欄之 e 所示般，不管任何厚度均沒有微小短路的產生。相對於此，比較例 13～20 之薄型電極的電池，磺化率和 e 同樣程度之 i，當厚度薄到 $120\mu\text{m}$ 左右就開始有微小短路的產生，在磺化率提昇到 5×10^{-3} 之 j，從厚度 $160\mu\text{m}$ 起就開始有微小短路的產生。特別是磺化率為 5×10^{-3} 的情形，使用厚 $120\mu\text{m}$ 左右的分隔物而成之單元，其 1/3 均有微小短路的產生而判定為不良。

又，實施例 31～38 之使用接近汎用的厚型電極而成之電池，如分隔物類型欄之 g、h 所示般，到 $140\mu\text{m}$ 為止均未產生微小短路，而具有高可靠性。

(高功率特性)

關於實施例 24、27、31 及 36、比較例 15、20 之電池，從事先作出的多數各電池中任意選各 3 個單元，進行 3 循環的充放電以達到安定的特性後，藉由充電至實用量的 50% 來調查高功率特性。將調查結果之放電率和電池電壓的關係顯示於圖 8，圖中之 f-100 顯示實施例 24 的結果，e-80 顯示實施例 27 的結果，g-120 顯示實施例 36 的結果，h-120 顯示實施例 31 的結果，i-150 顯示比較例 15、j-200 顯示比較例 20 的結果。

f-100 的電池，就算在 10C 的高速放電下其電壓降低仍極少，並不超過 60mV，而顯示極優異的高功率特性。相對於此，e-80、g-120 及 h-120 之任一電池，雖在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

8C 左右的高速放電時會產生極端的電池電壓降低，但到 6C 為止可保持 1V 以上而表現良好。又，g - 120 及 h - 120 之電池中，在 10C 放電下的電池電壓，相較於 g - 120，h - 120 可保持初期電池電壓之一半以上，而知藉由提高磺化率可大幅改善高功率特性。相對於此，關於 i - 150 及 j - 200，均在 8C 左右的高速放電時產生極端的電池電壓降低，且在 6C 時無法確保 1V 以上而判定為不良。

又，關於比較例 21 之 AA 規格的圓筒密閉型 Ni/MH 蓄電池，藉由使分隔物通過約 100℃ 的熱輥間，將產生局部纖維的熱熔接且因磺基之變性而造成親水性降低，由於充放電變得困難，並無法進行循環壽命試驗。

如上所述，本發明之分隔物之製造方法，能在確保強度下實施高親水化，使用本發明的高磺化率磺化聚烯烴分隔物之 Ni/MH 電池，其高功率特性優異。特別是將薄型極細的聚烯烴系樹脂纖維磺化成高磺化率而得分隔物的情形，將可獲得高功率特性極優異、且高容量化等的重要特性有改善之 Ni/MH 電池。

又，本申請的說明書，係包含本案優先權主張的基礎之日本特願 2001 - 109082 所記載的內容之全部內容。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

電池用分隔物之製造方法、電池用分隔物及使用該分隔物之鹼性蓄電池

一種電池用分隔物之製造方法，該分隔物係由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布為基布，其特徵在於：前述不織布之至少纖維的表面附近被磺化，前述磺化係包含以下步驟：(1)將不織布暴露在接近飽和濕度的水蒸氣氣流中之前處理步驟；以及(2)將已實施前處理步驟的不織布，在前處理步驟後馬上暴露在含 SO_3 氣體的氣流中之步驟。暨該製造方法所製造之分隔物及使用該分隔物而成之電池。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

六、申請專利範圍

1.一種電池用分隔物之製造方法，該分隔物係由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布為基布，其特徵在於：

前述不織布之至少纖維的表面附近被磺化，前述磺化係包含以下步驟：

(1)將不織布暴露在接近飽和濕度的水蒸氣氣流中之前處理步驟；以及

(2)將已實施前處理步驟的不織布，在前處理步驟後馬上暴露在含 SO_3 氣體之氣流中之步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中前述由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布，係呈多數纖維朝向長方向而成之環圈狀態，前述前處理步驟及暴露於含有 SO_3 氣體氣流之步驟，係在環圈狀態下進行連續處理。

3.如申請專利範圍第 1 項之電池用分隔物之製造方法，其中前述水蒸氣，在最低熔點之前述聚烯烴系樹脂纖維之熔點以下之溫度，其濕度為 80%以上。

4.如申請專利範圍第 1 項之電池用分隔物之製造方法，其中在前述(2)步驟之將已磺化不織布馬上暴露在含有 SO_3 氣體氣流的步驟後，將不織布中所殘留之硫化化合物洗淨。

5.如申請專利範圍第 1 項之電池用分隔物之製造方法，其中前述 SO_3 氣體氣流中之 SO_3 氣體濃度在 0.5~10%之範圍，邊將反應後之殘留 SO_3 氣體依序再循環邊調整至該濃度範圍。

六、申請專利範圍

6.一種電池用分隔物之製造方法，該分隔物係由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布為基布，其特徵在於：

前述不織布之至少纖維的表面附近被賦予親水基，前述親水基之賦予係包含以下步驟：

(1)將不織布暴露在接近飽和濕度的水蒸氣氣流中之前處理步驟；以及

(2)將已實施前處理步驟的不織布，在前處理步驟後馬上暴露在含 SO_3 氣體的气流中之步驟；

前述 SO_3 氣體氣流中係混有濃度 1%以下之 HF 氣體及/或濃度 1%以下之 CO_2 氣體。

7.一種鹼性蓄電池，係用主材料為鎳氧化物之正極、主材料為吸氫合金或鎘之負極、分隔物及鹼性電解液來構成發電要素，將前述發電要素收納在密閉容器內而成；其特徵在於：

前述分隔物，係將由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布，至少用硫化合物來對纖維表面賦予親水性而成；

且前述分隔物為

(a)硫元素量對碳元素量之比(S/C)在 $5 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$

(b)拉伸強度 3kg/cm^2 以上。

8.如申請專利範圍第 7 之鹼性蓄電池，其中前述正極厚度為 $0.3 \sim 0.5\text{mm}$ ，前述負極厚度為 $0.15 \sim 0.3\text{mm}$ 。

六、申請專利範圍

9.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述正極及負極為糊式電極，至少在正極上配設具有多數凹凸之金屬箔般的基體，以作為活性物質之支持體。

10.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述分隔物係

(c)至少由聚丙烯樹脂與聚乙烯樹脂這 2 種極細纖維所構成，

(d)複數之前述極細纖維經一體化而形成纖維束，

(e)前述纖維束彼此間藉由低熔點之聚烯烴樹脂進行局部絡合或熔接，

(f)不織布是經賦予親水性者。

11.如申請專利範圍第 10 項之鹼性蓄電池，其中前述極細纖維大部分，其纖維徑之平均值(以下簡稱纖維徑)為 5 μm 以下。

12.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述分隔物，係對基布賦予親水性而成之不織布，該基布之單位纖維，係至少將聚丙烯樹脂與聚乙烯樹脂這 2 種材料一體化來構成，且前述纖維彼此間以低熔點之聚烯烴樹脂進行絡合或熔接來構成基布。

13.如申請專利範圍第 12 項之鹼性蓄電池，其中前述單位纖維，係在芯部配置聚丙烯樹脂、在表面配置聚乙烯樹脂而成之芯鞘型者。

14.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述親水性，係將磺基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磺基中的 H(氫元素)的一部分用

六、申請專利範圍

鹼金屬取代的基、或磺基中的 O(氧元素)的一部分用 F(氟元素)取代的基，和聚烯烴系樹脂纖維主要進行化學性結合而成。

15.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述分隔物係至少纖維表面附近被磺化之不織布，前述磺化包含以下步驟：

(1)將不織布暴露在接近飽和濕度的水蒸氣氣流中之前處理步驟；以及

(2)將已實施前處理步驟的不織布，在前處理步驟後馬上暴露在含 SO_3 氣體的氣流中之步驟。

16.如申請專利範圍第 7 項之鹼性蓄電池，其中前述密封容器，係將底厚為側壁厚之 1.5~2.5 倍之一端開口的金屬製圓筒容器、與泛用之蓋體，透過絕緣性樹脂來施以斂縫封口而成者。

17.一種電池用分隔物，其特徵在於：

係將由主材料為聚烯烴樹脂之纖維所構成之不織布，至少用硫化合物來對纖維表面賦予親水性而成；

且前述分隔物為

(a)硫元素量對碳元素量之比(S/C)在 $5 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$

(b)拉伸強度 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上。

18.一種電池用分隔物之製造方法，其特徵在於：

將不織布水洗後乾燥，其次將前述不織布以 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 實施輥壓，而調整為所望之厚度。

圖 1

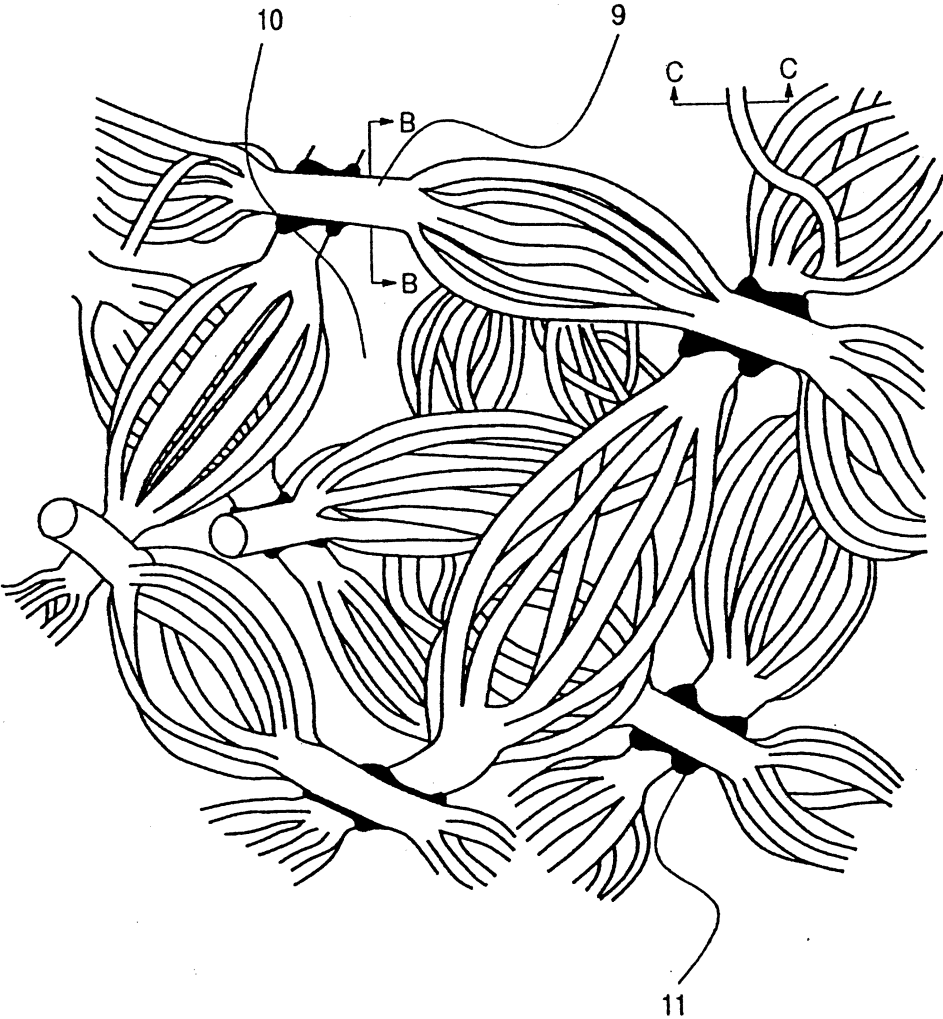


圖 2

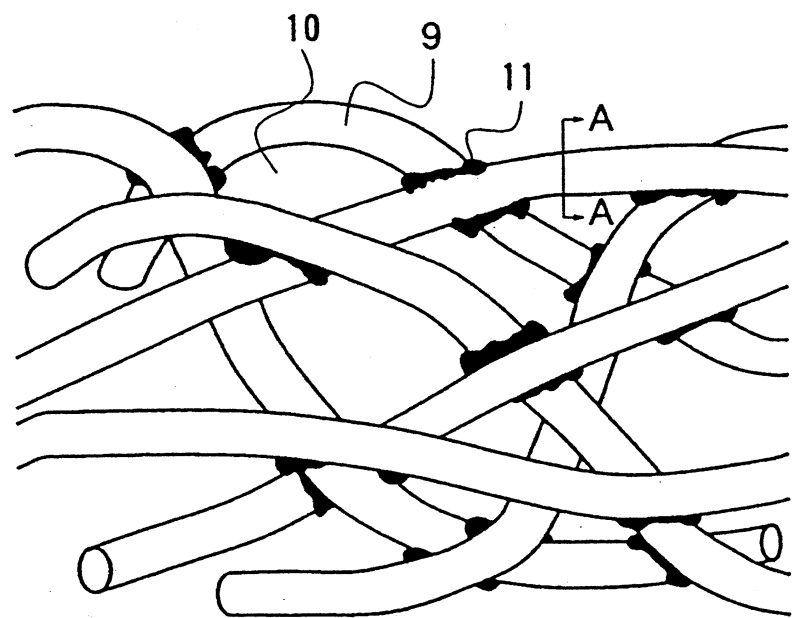


圖 3

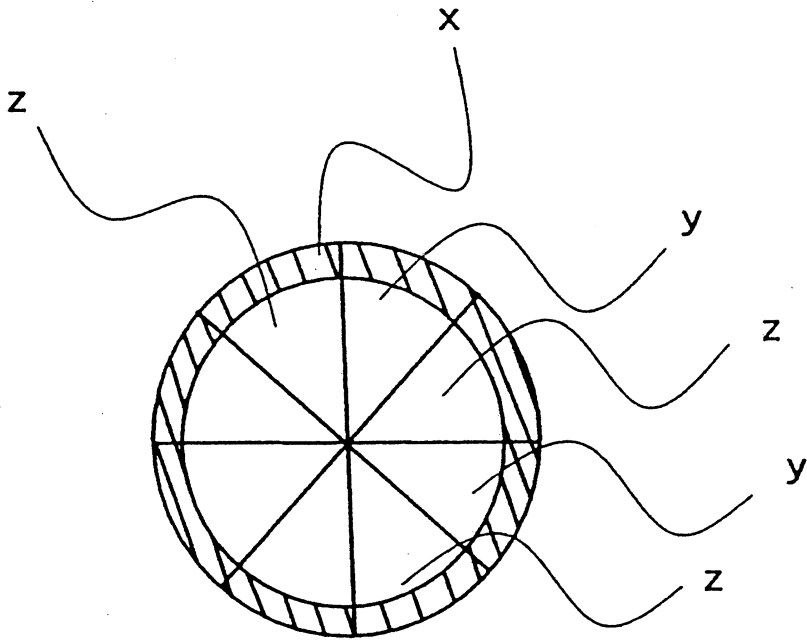


圖 4

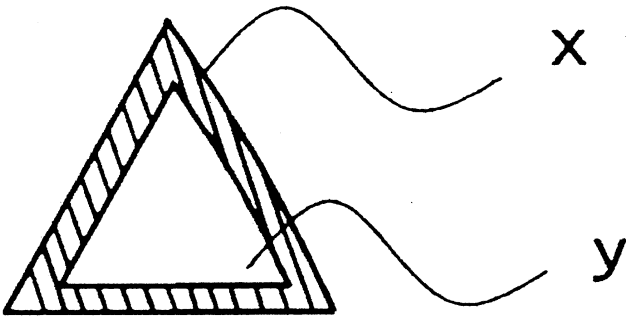


圖5

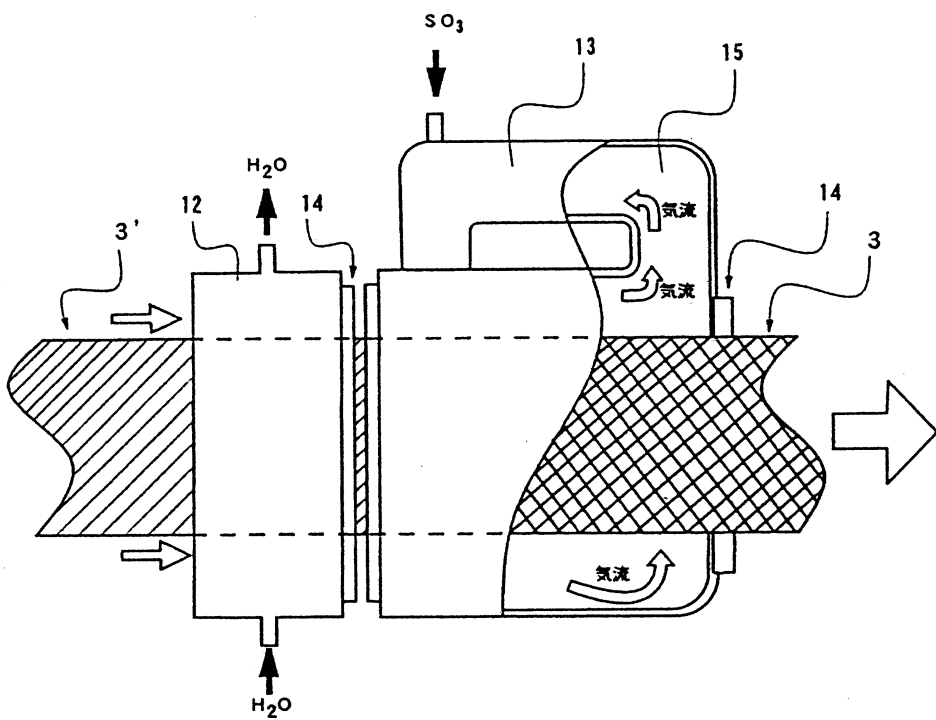


圖 6

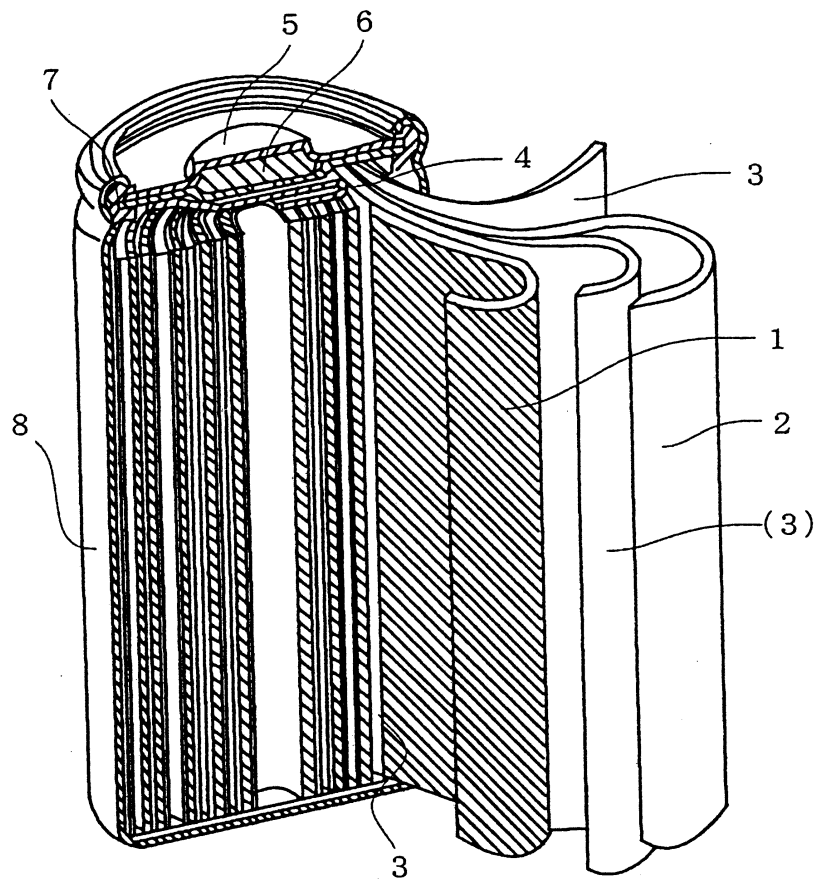


圖 7

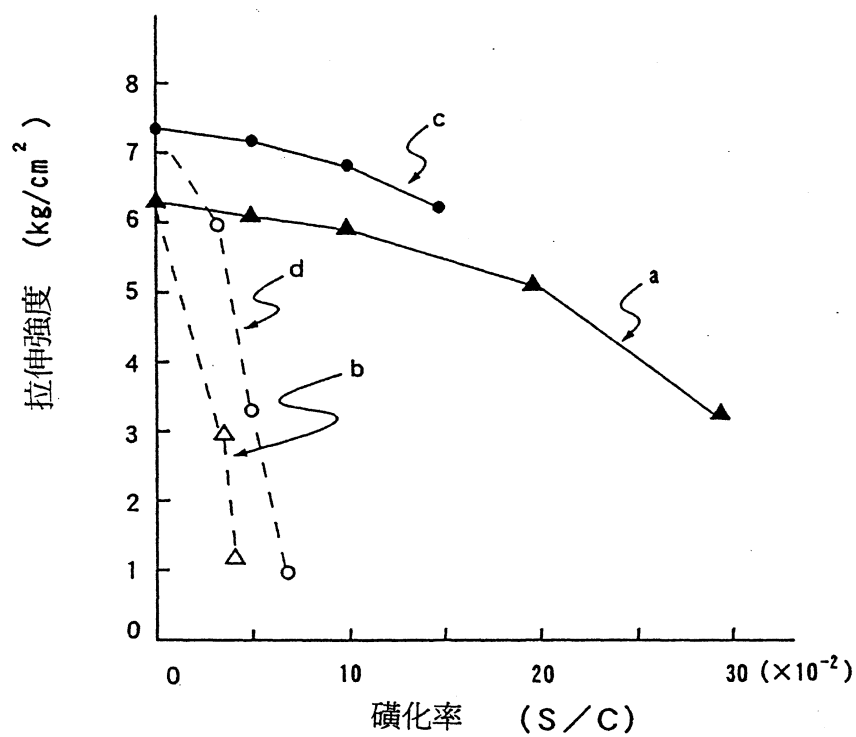


圖 8

