

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7106448号

(P7106448)

(45)発行日 令和4年7月26日(2022.7.26)

(24)登録日 令和4年7月15日(2022.7.15)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/14 (2006.01)

H 0 1 M 4/14

Q

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 4/66

A

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/62

B

請求項の数 25 (全17頁)

(21)出願番号 特願2018-517880(P2018-517880)

(86)(22)出願日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(65)公表番号 特表2018-530131(P2018-530131 A)

(43)公表日 平成30年10月11日(2018.10.11)

(86)国際出願番号 PCT/IB2016/055973

(87)国際公開番号 WO2017/060837

(87)国際公開日 平成29年4月13日(2017.4.13)

審査請求日 令和1年10月7日(2019.10.7)

(31)優先権主張番号 713002

(32)優先日 平成27年10月6日(2015.10.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
ニュージーランド(NZ)

(31)優先権主張番号 715044

(32)優先日 平成27年12月10日(2015.12.10)

最終頁に続く

(73)特許権者 315011773

アークアクティブ リミテッド

ニュージーランド 8 0 4 2 クライスト

チャーチ ホーンビー ウォーターラー

ロード 1 2 8

(74)代理人 100094569

弁理士 田中 伸一郎

(74)代理人 100088694

弁理士 弟子丸 健

(74)代理人 100103610

弁理士 吉 田 和彦

(74)代理人 100095898

弁理士 松下 満

(74)代理人 100098475

弁理士 倉澤 伊知郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された鉛酸バッテリー電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維織物材料を含む少なくとも1つの電極を含み、前記炭素繊維織物材料の中にPb(鉛)系粒子と希硫酸とを含むペーストを含む活性材料が含まれている、鉛酸バッテリーまたはセルであって、前記炭素繊維織物材料が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有し、前記炭素繊維織物材料の面密度は $500\text{ g}/\text{m}^2$ 未満であり、前記炭素繊維織物材料上の非炭素官能基は、バルク繊維の質量で20%未満を構成し、かつ前記炭素繊維織物材料は、前記バルク繊維中の質量で少なくとも80%の炭素を含む、鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 2】

前記炭素繊維織物材料は、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有する、請求項1に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 3】

前記炭素繊維織物材料は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有する、請求項1に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 4】

前記炭素繊維織物材料上の非炭素官能基は、前記バルク繊維中の質量で15%未満を構成する、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 5】

前記炭素繊維織物材料上の非炭素官能基は、前記バルク繊維中の質量で10%未満を構成する、請求項1～4のいずれか1項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 6】

前記炭素繊維織物材料上の非炭素官能基は、前記バルク繊維中の質量で 5 % 未満を構成する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 7】

前記炭素繊維織物材料上の非炭素官能基は、前記バルク繊維中の質量で 3 % 未満を構成する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 8】

炭素繊維織物材料は、前記バルク繊維中の質量で少なくとも 85 % の炭素を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 9】

炭素繊維織物材料は、前記バルク繊維中の質量で少なくとも 90 % の炭素を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 10】

炭素繊維織物材料は、前記バルク繊維中の質量で少なくとも 95 % の炭素を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 11】

前記炭素繊維織物材料は、800 ppm 未満の金属不純物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 12】

前記炭素繊維織物材料は、500 ppm 未満の金属不純物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 13】

前記炭素繊維織物材料は、100 ppm 未満の金属不純物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 14】

前記炭素繊維織物材料は、50 ppm 未満の金属不純物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 15】

前記炭素繊維織物材料の面密度は 400 g / m² 未満である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 16】

前記炭素繊維織物材料の面密度は 300 g / m² 未満である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 17】

前記炭素繊維織物材料の面密度は 250 g / m² 未満である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 18】

前記炭素繊維織物材料の面密度は 200 g / m² 未満である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 19】

前記炭素繊維織物材料の面密度は 150 g / m² 未満である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 20】

前記ペーストは炭素粒子を含み、又は

前記ペーストは 50 ~ 1500 m² / g の範囲の表面積を有する炭素粒子を含み、及び / 又は

前記ペーストを含浸させた電極中の総炭素比表面積は 5 m² / g 未満であり、及び / 又は前記ペーストを含む活性材料が含浸された前記炭素繊維織物材料は、1 ~ 5 g / cm³ の間のペースト密度を有する、

請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

前記炭素繊維織物材料上の表面不純物（非炭素化学的表面部分）は、前記バルク繊維の質量で 20 %未満を構成する、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 2 2】

前記炭素繊維織物材料は、ポリアクリロニトリル材料を含む、またはポリアクリロニトリル材料に由来する、またはレーヨン、フェノール樹脂、またはピッチ材料に由来する、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

【請求項 2 3】

前記活性材料は、増量剤も含む、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の鉛酸バッテリーまたはセル。

10

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載のバッテリーを含むハイブリッドまたは完全電気自動車。

【請求項 2 5】

停止 - スタート機能、回生制動機能を有し、かつ / または、エンジンがオフのとき、前記バッテリーがアクセサリ負荷を運ぶ、請求項 2 4 に記載のハイブリッド自動車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、鉛酸バッテリーの製造または構築に使用される、典型的には炭素繊維の改良された電極に関し、特に、しかし排他的にはなく、ハイブリッド自動車のための自動車用バッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車排出ガスの低減及び / または燃費向上のための世界的な需要の増加によって駆り立てられた車両ハイブリダイゼーションは、最も一般的には Pb（鉛）酸バッテリーである車両用バッテリーの需要を増加させた。バッテリーが許容できるよりも大きな充電速度で Pb 酸バッテリーを充電することを含めて、Pb 酸バッテリーの過充電は、電解質中の水の水素及び酸素ガスへの分解につながり、密閉されたバッテリーでは交換できない電解質中の水を消費し、永久的にバッテリー容量を減少させる。過充電はまた、水素と酸素ガス（ガス発生）を進展させ、危険であり、バッテリーからの通気を設けなければならない。

30

【0003】

ハイブリッド及び完全電気自動車は、典型的には、発電機（ここではオルタネータを含む）によって制動力が加えられるときに車両バッテリーを再充電する電気エネルギーを有する回生制動を採用する。回生制動下では、比較的高い充電電流が生成されることがあり、したがって回生制動を有するハイブリッド車両用のバッテリーは、バッテリーが充電を受け入れる速度を指す高い動的充電受容（DCA）速度も有するべきである。企業が高い DCA 性能を有するバッテリーを開発し始めたので、容認できないほどの水消費を犠牲にして DCA が改善されたことが明らかになった。2015 年の初めごろには、「高 DCA」バッテリーの要件は、「高 DCA、低水消費」バッテリーの要件に変身した。加えて、これらのバッテリーは、良好なコールドクランキングアンペア（CCA）、高いサイクル寿命及び良好な体積エネルギー密度（VED）の他の自動車用バッテリーパラメータも満たさなければならない。Pb 酸バッテリーでは、DCA は主として負電極での充電反応によって決定される。要求の厳しい試験条件下で水消費がますます少なくなるようなバッテリーに対する自動車産業によって駆り立てられた需要の増加が起きている。

40

【0004】

我々の国際特許出願公開 WO 2011 / 078707 は、集電体として繊維間間隔が小さく、繊維に付着した Pb 系粒子の導電性鎖を有するフィラメントの導電性繊維材料を含む鉛酸バッテリーを開示し、それは改良されたバッテリー性能、特に改良された DCA を提

50

供する。

【発明の概要】

【0005】

本発明の少なくともいくつかの実施形態の目的は、ハイブリッド車両での使用、及び／またはそれを製造する方法に特に適しているが、必ずしも排他的ではなく改良されたまたは少なくとも代替の電極及び／またはセル及び／またはバッテリーを提供することである。

【0006】

広義に1つの態様では、本発明は、炭化炭素繊維材料上の非炭素官能基の改質を防止するために少なくとも1000の温度に加熱され、実質的に不活性雰囲気中で冷却された炭素繊維材料を含む少なくとも1つの電極を含む鉛酸バッテリーまたはセルを含む。

10

【0007】

少なくともいくつかの実施形態では、活性質量中の炭素繊維材料及び／または炭素材料は、少なくとも1050、または少なくとも1100あるいは少なくとも1200、または少なくとも1400あるいは少なくとも1500あるいは少なくとも1600の温度に熱処理されている。

【0008】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、ポリアクリロニトリル(PAN)炭素繊維材料、レーヨン、フェノール樹脂またはピッチ材料を含む。

【0009】

少なくともいくつかの実施形態では、集電体炭素繊維材料は、バルク繊維の質量で少なくとも85%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも97%、または少なくとも98%の炭素を含む。

20

【0010】

広義に別の態様では、本発明は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有する炭素繊維材料を含む少なくとも1つの電極を含む鉛酸バッテリーまたはセルを含む。

【0011】

広義に別の態様では、本発明は、炭素繊維材料を含む少なくとも1つの電極を含む鉛酸バッテリーまたはセルを含み、

炭素繊維材料は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有し、

炭素繊維材料中の非炭素官能基は、バルク繊維中の質量で22%未満を構成し、炭素繊維材料は、バルク繊維中に質量で少なくとも78%の炭素を含む。

30

【0012】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $3\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有する(例えば、BET法によって決定される)。

【0013】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料中の非炭素官能基は、バルク繊維中の質量で20%未満または、バルク繊維中の15%未満、またはバルク繊維中の10%未満、またはバルク繊維中の5%未満あるいはバルク繊維中の3%未満あるいはバルク繊維中の2%未満を構成する。

40

【0014】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、バルク繊維中に質量で少なくとも80%、または少なくとも85%あるいは少なくとも90%の炭素を含む。

【0015】

少なくともいくつかの実施形態では、金属不純物は、800ppm未満、または500ppm未満、または100ppm未満、または80ppm未満、または50ppm未満、または30ppm未満、または20ppm未満を含む。望ましくない金属不純物は、例えば、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Ag(銀)、Cu(銅)を含む。

【0016】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料の面密度は、 $500\text{ g}/\text{m}^2$ 未満、ま

50

または400 g / m²未満、または300 g / m²未満、または250 g / m²未満、または200 g / m²未満、または150 g / m²未満である。

【0017】

広義に別の態様では、本発明は、集電体として活性質量中に炭素繊維材料及び／または炭素材料を含む少なくとも1つの電極を含む鉛酸バッテリーまたはセルを含み、60 ± 2 で21日にわたって試験したときに、バッテリーまたはセル重量損失によって示される水消費が16 g / A h以下であることを提示する。広義に別の態様では、本発明は、集電体として0.6 A / A hの最小DCA受容及び16 g / A h以下の水消費（欧州標準EN 50432-1:2015試験6.9に従って試験した場合）を有する炭素繊維材料を含む少なくとも1つの電極を含む鉛酸バッテリーまたはセルを含む。少なくともいくつかの実施形態では、本発明の鉛酸バッテリーまたはセルの水消費は、60 ± 2 で42日にわたって試験した場合に8 g / A h以下であり、60 ± 2 Cで42日にわたって試験した場合に4 g / A h以下であり、60 ± 2 で42日にわたって試験した場合に3 g / A h以下であり、または60 ± 2 で84日にわたって試験した場合に4 g / A h以下である。代替において、少なくともいくつかの実施形態では、水消費は300 mA以下、または250 mA以下、または200 mA以下、または150 mA以下、または100 mA以下、または90 mA以下であり、これらの値は12 V 60 A h バッテリーについての平均電流を表わす。

10

【0018】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、Pb系粒子及び水などの流体、例えば硫酸と水などの希酸、及び／またはアルコールを含むペーストを含む活性材料がその中に含浸されている。いくつかの実施形態では、アルコールはエタノールである。少なくともいくつかの実施形態では、ペースト処理された炭素繊維材料は、1 ~ 5 g / cm³の間、または2 ~ 5 g / cm³の間、または2.5 ~ 4.5 g / cm³の間、または3.5 ~ 4.5 g / cm³の間、または3.8 ~ 4.2 g / cm³の間のペースト密度を有する。

20

【0019】

少なくともいくつかの実施形態では、本発明の電極構造を含むセル及び／またはバッテリーは、比較的高いDCA（及び／または、充放電サイクル数が増加するにつれて、DCAまたはより高いDCAレートを維持することができる）と比較的低い水消費との組み合わせを有してもよい。

30

【0020】

広義に別の態様では、本発明は、炭素繊維材料を処理して非炭素官能基を減らす方法を含み、炭素繊維材料を、非反応性ガスの存在下で、少なくとも1000、または1100、または1200、または1400の温度に加熱し、同じガス中で、大気温度で冷却する期間が続くことを含む。

【0021】

本明細書で使用される「炭化」という用語は、処理された炭素繊維材料のバルク質量中の炭素の割合を増加させることを意味する。

【0022】

本明細書中で使用される用語「含む (comprising)」は、「少なくとも部分的に～からなる」を意味する。本明細書において、「含む」という用語を含む各文を解釈する場合、それ以外の特徴またはその用語の前に記載された特徴も存在し得る。「含む (comprise)」及び「含む (comprises)」などの関連した用語も同様に解釈されるべきである。

40

【0023】

本発明は、例として添付の図を参照してさらに説明される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】炭素繊維材料電極の一実施形態を示す。

【図2】炭素繊維材料の複数の層を含む電極の概略断面図である。

50

【図 3】低表面積炭素繊維電極対高表面積炭素繊維電極のターフェルプロットを示す。

【図 4】低表面積炭素繊維電極対高表面積炭素繊維電極の D C A 性能を示す。

【図 5】フルサイズの低表面積炭素繊維電極の D C A 性能対現在市販されている従来の鉛酸バッテリーの D C A 性能を示す。

【図 6】実験作業の後続の説明において例 1 で言及される電極 C F 0 2 及び C F 0 5 の水消費プロットであり、提供された参照標準 W 3 及び W 4 を用いて水消費を $g / A h$ で決定するために使用することができる実際のデータ及び予測されるデータを有する。

【図 7】実験作業の後続の説明において例 2 で言及されるように、970 と約 2300 の間の温度で処理された炭素繊維材料を使用して作られた様々なペースト処理された炭素繊維電極についての水消費プロットである。

【図 8】例において述べられるように、電極を形成するために続いて使用される炭素繊維材料についての炭化対温度のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

図 1 は、P b 酸セルまたはバッテリー用の、繊維材料上に形成された電極の外部接続のための 1 つの形態のラグ 2 を有する炭素繊維材料 1 のような導電性繊維電極の断片を示す。図 2 は、繊維材料の複数の層 1 とラグ 2 とを含む同様の電極の概略断面図である。典型的には、ラグは、P b または P b 合金（本明細書では両方とも P b として包括的に参照される）のような金属から形成されるが、好ましくは繊維材料への及び / または繊維材料間への挿入によって電気的に接続される別の材料から形成されてもよい。好ましくは、電極材料の繊維の実質的にすべてまたは少なくとも大部分が、電極にわたってラグ 2 に連続して延びる。

図 1 及び図 2 の電極は、例としてのみ示されている。

【0026】

図 2 に示される電極は、炭素繊維材料の単一層を含んでもよく、上述したところに従ってラグが設けられてもよいことが理解されよう。そのような単一層の材料は、織物または不織物（例えば、フェルト、水流交絡、またはニードルパンチなど）であってもよく、または編まれたものでもよい。

【0027】

本発明の一態様によれば、炭素繊維材料 1 の集電体は、活性質量中の炭素繊維材料及び / または炭素材料であり、少なくとも 1000 、 1100 、 1200 、 1400 、 1500 または 1600 の温度に熱処理したものである（本明細書では炭化と呼ぶ）。これは、炭素繊維材料がバルク繊維中に少なくとも 78% 炭素を含むように、炭素繊維材料上の非炭素官能基を炭素繊維材料の質量で 22% 未満に減らすのに有効である。

【0028】

炭素繊維材料は、グラファイトシートのナノサイズの領域からなり、その領域は非グラファイト炭素によって互いに連結されている。グラファイト領域の頂部面及び底面は、一般に芳香族 C - C 結合を含む（これらはガス発生に寄与しない）。これらのシートのエッジには、ガス発生に寄与する（と我々は考える）つまり窒素及び酸素基があり、これらの結合は特異的であって炭素が他の非炭素化学官能基または部分と対になることを可能にする。

【0029】

非炭素官能基の除去は、不活性雰囲気中での温度制御プロセスによって行うことができる。不活性雰囲気は、炭素が他の何かと反応しないことを保証する。図 7 及び下記の表 1 を参照すると、高温処理により大きな黒鉛シートが生成され、同じ質量の炭素が残るが、炭素がより大きな体積に今や広がる（と考えられる）ので、熱処理によってエッジグループ化が最小限に抑えられる。したがって、炭素エッジ / 単位体積または単位面積の数は自然に最小化される。このエッジ面積の減少は、BET を用いて測定することができる。

【0030】

別の態様によれば、本発明は、低表面積の炭素繊維電極であり、すなわち、 $50 m^2 / g$ 未満の表面積を有し、それだけで水消費を低減することができる。図 3 は、低表面積炭素

10

20

30

40

50

繊維電極対高表面積炭素繊維電極のターフェルプロットである。図4は、低表面積炭素繊維電極対高表面積炭素繊維電極のDCA性能を示す。図5は、フルサイズの低表面積炭素繊維電極のDCA性能対現在市販されている従来の鉛酸バッテリーのDCA性能を示す。

【0031】

要約すると、バッテリー電極または少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有する炭素繊維材料の負電極を単独で形成することによって水消費を減少させることができ、さらに、炭素繊維材料が、集電体上にバルク繊維によって測定されて22%未満の非炭素官能基を有する場合、炭素繊維材料は、バルク繊維中に少なくとも78%の炭素を含み、それによって水消費及びガス発生は、DCAの大幅な減少なしに低減され得る。例えば、重量損失 $<16\text{ g}/\text{Ah}$ に対して $60^\circ\text{V} \pm 2$ で21日間にわたって試験した場合、または重量損失 $<8\text{ g}/\text{Ah}$ または重量損失 $<4\text{ g}/\text{Ah}$ に対して42日にわたって同じ条件下で試験した場合、バッテリーまたはセルの重量損失によって指し示される水消費が、 $16\text{ g}/\text{Ah}$ または $8\text{ g}/\text{Ah}$ または $4\text{ g}/\text{Ah}$ 以下で、最小DCA受容 $0.6\text{ A}/\text{Ah}$ を提示する鉛酸バッテリーを製造することができる。

10

【0032】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、Pb系粒子及び水、酸及び/またはアルコールなどの流体を含むペーストを含む活性材料がその中に含浸されている。いくつかの実施形態では、酸は、水及び硫酸である希硫酸である。いくつかの実施形態では、アルコールはエタノールである。少なくともいくつかの実施形態では、ペースト処理された炭素繊維材料は、 $1 \sim 5\text{ g}/\text{cm}^3$ の間、または $2 \sim 5\text{ g}/\text{cm}^3$ の間、または $2.5 \sim 4.5\text{ g}/\text{cm}^3$ の間、または $3.5 \sim 4.5\text{ g}/\text{cm}^3$ の間、または $3.8 \sim 4.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の間のペースト密度を有する。

20

【0033】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料は、レーヨン、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂またはピッチ材料を含む、またはそれに由来する炭素繊維材料を含む。

【0034】

少なくともいくつかの実施形態では、炭素繊維材料はまた、平均繊維直径、または約20ミクロン未満、または約10ミクロン未満の約 $0.5 \sim 10$ 倍または約 $5 \sim 10$ 倍の範囲の導電性繊維と約10ミクロン未満の平均導電性繊維直径との間の平均間隔を有する。

【0035】

典型的には、炭素繊維材料は、約5mm未満または3mm未満または2mm未満の平均厚さを有し、約 0.5 mm 未満または約 0.2 mm 未満の厚さの変動、あるいは代わりに約20%未満の厚さの変動を有する。

30

【0036】

好ましい実施形態では、導電性集電材料繊維は本質的に導電性である。好ましい実施形態では、電極繊維は炭素繊維である。

【0037】

好ましくは、集電体材料及びその繊維は可撓性であり、バッテリーサイクル中に集電体材料に付着した活性材料の体積変化に対応するのに役立ち、マイクロスケール繊維は活性材料を補強することもでき、両方の特性は、使用中の電極からの活性材料の剥離（「脱落」）を低減するのを助ける。

40

【0038】

セルまたはバッテリーの負電極またはその複数の電極、正電極またはその複数の電極、またはその両方は、上記のように形成され得る。

【0039】

いくつかの実施形態では、導電性繊維材料は、電極の唯一の集電体を含む。代わりに、電極は、炭素繊維の導電性繊維材料に加えて集電体として金属格子をもた含んでもよい。好ましい実施形態では、導電性繊維材料は炭素繊維材料を含み、金属格子は鉛格子を含む。炭素繊維層は、格子が炭素繊維層から電流を受け取り、電極をその外部に接続するように、金属格子に導電的に接続される。

50

【 0 0 4 0 】

各セルの負または正あるいは両方の電極は、金属格子を含んでもよい。

【 0 0 4 1 】

電極が金属格子を含む場合、好ましくは電流発生活性質量の少なくとも 2 0 % は導電性繊維材料を通して分散される。好ましい実施形態では、活性質量の少なくとも 4 0 %、5 0 %、8 0 %、または 8 0 % 以上が導電性繊維材料中に分散される。こうして、活性質量の 8 0 %、6 0 %、5 0 %、または 2 0 % 未満が金属格子（特に、その開口部内）に分散され得る。

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態では、活性質量の少なくとも 2 0 % であって 4 0 % 以下が導電性繊維材料を通して分散される。

10

【 0 0 4 3 】

好ましい実施形態では、導電性繊維材料は、金属格子のいずれかの側に 1 つ以上の複数の層として存在する。代わりに、導電性繊維材料は、金属格子の一方の側に単一層として存在する。

【 0 0 4 4 】

金属格子は、導電性繊維材料要素に対して、同様の外面表面積を有していてもよく、または特に主平面内で同様の高さ及び幅寸法であってもよいが、代替の実施形態では、金属格子は、例えばより小さい高さ及び幅寸法のより小さい寸法を有してもよく、例えばその両側の 2 つのより大きい炭素繊維層の間により狭い鉛ストリップを含んでもよい。

20

【 0 0 4 5 】

典型的には、バッテリーまたはセルの構築の間、集電体材料はペーストで加圧下に含浸され、好ましい形態では、P b 及び P b O の P b 及び P b O 粒子と水のような流体との混合物、例えば希硫酸のような酸、及び / またはアルコールを含む。いくつかの実施形態では、アルコールはエタノールである。代わりに、ペーストは、硫酸鉛（P b S O₄）粒子及び水などの流体、例えば希硫酸などの酸、及び / またはアルコールを含んでもよい。いくつかの実施形態では、電極への含浸時のペーストは、硫酸のペーストの重量で 0 % より大きくて約 5 % の間、または 0 . 2 5 % と約 4 % の間、または 0 . 5 % と約 4 % の間、または 0 . 5 と 3 . 5 % の間の希硫酸を含む。P b 系粒子は、1 0 ミクロン以下の平均サイズを有し、繊維間の空間に容易に適合するのに十分小さい、粉碎または化学的に形成された粒子を含んでもよい。

30

【 0 0 4 6 】

ペーストは、任意選択的に、硫酸バリウムなどの他の添加物及び / またはリグノスルホン酸塩などの増量剤をさらに含有してもよい。硫酸バリウムは、硫酸鉛の結晶化のための種結晶として作用し、鉛の硫酸鉛の反応を促進する。増量剤は、負極板での硫酸塩粒子の凝集を防止するのを助け、例えば、炭素繊維材料への放電中に鉛硫酸塩の固体塊を形成する。

【 0 0 4 7 】

例えば、増量剤は、含浸時のペーストの重量で約 0 . 0 1 % ~ 約 0 . 2 5 % または約 0 . 0 7 % ~ 0 . 2 5 %、または約 0 . 0 8 % ~ 0 . 2 %、または約 0 . 0 8 % ~ 0 . 2 % または約 0 . 0 8 ~ 0 . 1 5 % を含んでもよい。ペースト中に増量剤化合物を含めることは、C C A 性能に有益な効果を有し得るが、D C A 性能にはマイナス効果を及ぼすことが分かった。従来、約 0 . 2 % 以上の濃度の増量剤がペーストに添加されている。含浸時のペーストの重量で約 0 . 0 1 % ~ 約 0 . 1 5 % の間の増量剤濃度が、良好な D C A 性能及び C C A 性能の両方を達成できることが分かった。

40

【 0 0 4 8 】

ペーストはまた、抗ガス発生剤として、A g、B i、Z n、またはそれらのいずれかの化合物を含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

ペーストは、重力下で水平面上に円筒形で置かれた場合に、流動するのに十分低いせん断強度（スランプ）を有し得る。電極材料への含浸時に、直径 3 0 m m で高さの 3 0 m m の

50

円筒の著しいスランピングのために十分なスランプが見られる。好ましくは、ペーストはクリーム状の粘ちょう性を有する。電極への含浸時のペーストが、硫酸の重量で（０より大きい）約５％未満を含む場合にこれは達成されることが分かった。酸含量が重量で５％に近づく場合、ペースト粘度が増加することが分かった。

【００５０】

ペースト粘度を比較的強く確保し、炭素材料への連続的なペースト浸透を容易にするために流動化剤をペーストに添加してもよい。適切な流動化剤は、例えばペーストの鉛含有成分の重量で０％より多く５％未満の範囲でペーストに添加されるポリアスパラギン酸であってもよい。他の実施形態では、ポリアスパラギン酸は、約０．０５％～約４％の間、または約０．７５％～約３％の間、あるいは約１％～約２．５％の間であってもよい。流動化剤は、好ましくは、バッテリー性能パラメータ、特にＣＣＡ、ＤＣＡ、水消費、及び容量に悪影響を与えるべきではない。ペーストを形成するのにＰｂ系粒子、硫酸、水及び任意選択の添加剤を混合するとき、混合中のペーストの振動によって混合を助けることが有用であることも分かった。

10

【００５１】

セルまたはバッテリーの構築後の最初のセル形成中（活性粒子結合が形成される第１の充放電サイクル）に、負の活性材料中のＰｂの大部分を取り上げ、通常は数ミリメートルの長さにならって築き上げて（おそらく千以上のマイクロサイズの粒子のストリングを端から端までつないで）、セル形成が導電性枠組みを築くことによって最初に起こる。この段階はまた、小さなＰｂＳＯ₄粒子を作り出す。第２に、これらのより小さい粒子は、この導電性枠組みに付着して、電流を供給し、受け取る。

20

【００５２】

少なくともいくつかの実施形態では、電極は、満充電されたとき、少なくとも約０．３の間の空隙率（鉛と導電性繊維との間の細孔によって占められるわずかな体積である）、及び、体積比に変換されるとき、（それぞれ電極の少なくとも過半部分にならって、より好ましくは実質的にすべての電極にならって）約０．７：１または約１：１～約１５：１あるいは約１０：１の範囲の導電性繊維の質量に対する（どんな形であれ）鉛の質量積載比を含む。少なくともいくつかの実施形態では、空隙率は、約０．３と約０．９との間、約０．３と約０．８５との間、より好ましくは約０．３と約０．８との間、より好ましくは約０．５と約０．８５との間、より好ましくは約０．６と約０．９０との間、より好ましくは約０．６５と約０．９５との間、さらに好ましくは約０．７と約０．９８との間である。少なくともいくつかの実施形態では、Ｐｂに導電性繊維に変換されたときの活性材料の体積積載比は、約０．７：１または約１：１と約７：１との間、または約１．５：１と約５：１との間、あるいは約２：１と約４：１との間である。典型的には、空隙率は、鉛と炭素との間に形成される回廊として存在し、鉛粒子が各炭素繊維間に形成されることを可能にする。

30

【００５３】

いくつかの実施形態では、本発明の電極は、複合材（金属格子も組み込んだ）であろうと、非複合材（金属格子なし）であろうと、電極の任意の平面内寸法よりも１０倍、２０倍、５０倍、または１００倍など何倍も小さい厚さ（長さと同幅、または電極の平面内寸法に直角な）を有する。電極の厚さは、例えば５ｍｍ未満または３ｍｍ未満であってもよい。電極の平面内の長さ及び幅寸法のそれぞれは、例えば、５０ｍｍまたは１００ｍｍより大きくてもよい。そのような電極は、薄い厚さの平面形状を有する。本発明の複合電極の一形態は、厚さ約０．５ｍｍのような約３．５ｍｍ以下の厚さの金属格子を含むことができ、厚さ約０．３ｍｍのような約２ｍｍ以下の厚さの炭素繊維層を両面に有する。

40

【００５４】

好ましい形態では、電極は実質的に平面であり、外部接続のための金属ラグから電極の少なくとも１つのエッジに沿って、（マクロスケール集電体の有無にかかわらず）例えば１５０ｍｍ未満、または１２０ｍｍ未満、または１００ｍｍ未満、または７０ｍｍ未満、または５０ｍｍ未満、または約３０ｍｍまたはそれ以下の寸法を有する。代わりに、そのよ

50

うな平面形状は、例えば円筒形電極に形成されてもよい。

【0055】

述べたように、ハイブリッド車に使用するのに適した好ましい形態では、本発明の電極構造を含むセル及び／または**バッテリー**は、改良されたまたは比較的高いDCA（今、それは例えばEN50432-6：2015試験7.3.10となって標準EU試験に変換されているFord EU DCA試験によって測定）及び低水消費（EN50432-1：2015試験6.9に従って測定）の両方、及び／またはCCA（例えばSAE J357 CCA試験に従って測定）を有することができ、及び／または増加した数の充放電サイクルを有するDCAまたはより高いレートのDCAを維持することができ、改善されたまたは比較的高いVED及び／または改善された**バッテリー**寿命を有することもできる。本発明のセルまたは**バッテリー**の実施形態は、例えば5000または10000サイクル後に、開始DCA（最初に完全に充電されたときの）の少なくとも70%または80%あるいは90%にDCAを維持することができる。**バッテリー**の容量はアンペア／時間で測定され、利用率は実際の**バッテリー**容量を理論上の最大容量で割ったものである。本発明の他の実施形態では、本発明のセルまたは**バッテリー**は、少なくとも55%、60%、70%、または80%またはそれ以上の利用率のような増加した利用率を有し得る。

10

【実施例】

【0056】

炭素繊維電極を構築し、水消費及びDCAについて試験した実験的作業の以下の説明は、例として与えられ、本発明をさらに例示する。

20

【0057】

例1

電極構造

この例において引き続いて言及されるペースト処理された電極は以下のように構築された：ペーストは、酸化鉛、希硫酸、及び増量剤として重量で0.1%のリグノスルホン酸塩、及び<1gの硫酸バリウムを用いて調合した。このペーストを超音波浴中で混合して均一な粘ちょう性を達成した。約200g/m²の面密度を有するペースト処理されていない炭素繊維材料を次に超音波プレート上に置き、次にペーストを炭素繊維上に広げ、次に超音波をオンしてペーストを約1.5~2.0分間繊維物に振動させた。ペーストの大部分が繊維物に浸透したところで、ペーストの滑らかな分布が観察されるまで、超音波を作用させながら、ペースト処理された電極を数回回転させた。電極に積載された湿った質量の総量は、約14Ah（すなわち理論上の容量の約62%）の容量（低電流放電）を達成した。ペースト処理された電極の活性面積は、長さ140mm、幅100mm、及び厚さ2~2.5mmの寸法を有する。達成された体積当たりの鉛積載（電極に積載された質量に基づく電極のペースト密度）は、約2.5~3g/cm³であった。電極の完全に充電された状態で、負活性質量（NAM）Pb対炭素の体積比はほぼ4~6であった。炭素繊維間の平均間隔は約30ミクロンであった。次いで、電極を周囲温度（18~24℃）で24時間空気乾燥させた。その後、ペースト処理された電極をセル内に組み立てた場合、これは1.15sgH₂SO₄の電解質を含有し、各側に1つの正電極を有していた。セルを周囲温度（18~24℃）で24時間浸漬したままにし、標準的なセル形成を行った。

30

40

【0058】

電解質を1.28sgH₂SO₄と交換し、DCA及び水消費試験のために送る前に低電流放電（0.1C）の1サイクルにわたって安定させた。

【0059】

電極試験 - 表面積（BET）、水消費、及びDCA - 試験：

ペースト処理前の炭素繊維繊維物上及び上記のペースト処理／形成された電極上に種々の試験を行った。比表面積、炭素対非炭素官能基含有量、水消費、及びDCAの試験方法を以下に与える：

【0060】

比表面積：吸収された窒素の量を決定するために、Brunauer - Emmett - T

50

e l l e r (B E T) 法 (室温で大気圧窒素中の 5 p p m のベンゼン蒸気を用いるベンゼン分析) を用いて炭素繊維試料の比表面積 (S S A) を測定した。

【 0 0 6 1 】

炭素対非炭素官能基含有量：炭素繊維織物の試料を粉末に粉碎し、X線光電子分光法 (X P S) で分析した。これは、バルク測定値としての炭素繊維材料の炭素及び非炭素官能基含有量の百分率による質量を決定する。

【 0 0 6 2 】

電気化学的手段を介する水消費、ターフェル法または欧州自動車 バッテリー 標準：炭素繊維織物の試料を、下記のような電気化学的手段を介して試験した。電気化学試験の結果が出るまで、炭素繊維織物はターフェル法による試験を受けた。ここで、カーボン織物を上述のようにペースト処理電極にし、Fernandez, M., Atanassova, P., ALABC Project ref 1012M report no. 1, Mar - Aug 2011 に記載されている標準ターフェル試験による、ターフェル試験電流密度レジームを用いて水消費関連値を得るために試験した。ターフェル試験の結果を前提として、欧州自動車 バッテリー 標準 EN 50432 - 1 : 2015、試験 6.9 を用いていくつかの電極 (Pb ペーストを有する炭素繊維織物) をさらに試験した。

【 0 0 6 3 】

DCA : 電極は、業界標準 Ford EU DCA 試験レジーム、その主要な要素は今 EU 試験 EN 50432 - 6 : 2015 試験 7.3.10 に具体化されている、に従って DCA 試験された。

【 0 0 6 4 】

試験方法：

電極の形成。形成は、電気化学的に活性材料が充電電流 / 電圧を経験する初めてのものであり、負電極については、酸化鉛ペースト材料の Pb への変換を含む。電極が形成されると、電荷は最初に活性材料を Pb に変換する。形成の終わりに向かって、すべてではないにしても、活性材料のほとんどが Pb であり、水が H₂ と O₂ に変換されているので何らかの電流がまだ流れている。したがって、形成終了時の「漸近的電流」は、バッテリー の起こり得る水消費結果を強く予測するものであり、漸近的電流が高くなればなるほど水消費は高くなる。

【 0 0 6 5 】

電気化学試験による炭素繊維の水消費傾向の評価：これは比較的急速な試験であり、mA / g で測定した電流が高いほどガス発生が多くなりやすいことを指し示している。炭素繊維織物の試料を切り出し、ほぼ 12 mm x 12 mm の外表面を有する電極にした (厚さは約 2 mm であった) 。試料を SG 1.28 の硫酸中に沈めた。各試料を銅シム上に押し付け、電解液が銅と接触しないように接点面積をエポキシ樹脂で完全に覆った。1つの試料電極を、編まれた炭素繊維で作られた対向電極の反対側に置き、同様に銅シムに接続した。銀 / 硫酸銀の参照電極もまた、作用電極と対向電極との間の区域内に置いた。バッテリー 生産に適した高品位の酸 (低金属不純物) を使用した。セルは 25 の温度に保持され、Pb / PbSO₄ 電極 (参照電極に対し - 1.15 V) に対して - 150 mV の過電圧を Gamry Interface 1000 ポテンショスタットを用いてフェルト電極に印加し、この過電圧は、典型的には バッテリー スケールでの水消費試験中に負極が経験するものである。印加された過電圧に起因する定常電流。

【 0 0 6 6 】

水消費のための炭素フェルト / 鉛ベースの活性材料電極 - ターフェル試験：ターフェル試験は、満充電 バッテリー で達成される水消費速度を決定するための比較的迅速な方法として使用される。この試験の利点は、1週間以内に有用なデータを生成することである。バッテリー が評価される実際の標準である完全 EN 50432 - 1 : 2015 水消費試験は、実施するのに最大 7 週間かかり得る。ターフェル試験のために、炭素繊維 / Pb 電極の試料を上記の電極構造の節に記載したように作製し、寸法は 140 mm x 100 mm であった。各電極面の間にグラミックセパレータを有する 2 つの市販の自動車用正電極の間

に挟まれた１つのそのようなＣＦ／Ｐｂ負電極を用いてセルを構築した。銀／硫酸銀参照電極もまたセルに挿入した。バッテリー生産に適した高品位の酸を使用した。セルを試験機（Ａｒｂｉｎ ＢＴ２０００）に接続し、電気化学的に形成した。ターフェル試験は、２５及び６０の両方で行った。－１７０ｍＶ（ＥＮ５０４３２－１：２０１５水消費試験中に負極が経験する典型的な過電圧）の印加に対する定常電流が、この過電圧で発生する電流が経験される水消費を予測するものであるので、記録された。満充電された鉛酸バッテリーに過電圧を印加することによって発生する電流は、（ＰｂＳＯ４を負電極でのＰｂに変換する）ファラデー反応というよりはむしろ、（Ｈ２Ｏを負電極でのＨ２に、及び正電極でのＯ２に変換する）加水分解によるものである。定常電流が大きければ大きいほど加水分解量が大きくなり、水消費は高くなる。

10

【００６７】

欧州自動車バッテリー標準、ＥＮ５０４３２－１：２０１５による水消費：６０Ａｈセル（マイクロハイブリッドバッテリーの典型的な容量である）を、電極表面間に（Ｄａｒａｍｉｃ）セパレータを有する６つの自動車用正電極で挟んで、上記の電極構造の節に記載されたように作成した７つの負電極を使用して構築した。フルサイズのバッテリーに適した負セル及び正セルを含有するセルを上記のように作製した。これらのセルが形成され、他の試験にかけ、その後６０のインキュベータに入れ、セル電圧が２．４Ｖに達するまで１Ａの電流で再充電した。電圧を６０で保ち、電流を４２日の試験期間にわたって経時的に記録した。また、毎週、セルをインキュベータから一時的に取り出し、外部で乾燥させ、重量を量った。

20

【００６８】

欧州標準（ＥＮ５０４２－１：２０１５）に従った水消費の要件を以下のように設定した：

要求レベル	試験温度	期間（日数）	重量損失 g / (A h C _e)
W 1	+ 6 0 °C ± 2 °C	2 1	< 2 4
W 2	+ 6 0 °C ± 2 °C	2 1	< 1 6
W 3	+ 6 0 °C ± 2 °C	4 2	< 8
W 4	+ 6 0 °C ± 2 °C	4 2	< 4
W 5	+ 6 0 °C ± 2 °C	8 4	< 4

30

【００６９】

結果：

結果を以下の表１に提示する：

【表１】

試験	電極 CF01	電極 CF02	電極 CF03	電極 CF04	電極 CF05
電気化学データ （生地のみ）mA / g	1.56	4.2	6.88		0.43
BETによる比表面積（m ² / g）	0.42	0.3	66	91.61	0.42
バルク繊維内の炭素元素の％	87	78	84		97
バルク繊維内の非炭素含有量の％	13	22	16		3
漸近的形成電流（mA）	200	200	400		100
ＥＮ５０４３２－１：２０１５水消費 （g / A h）		7.0			3.4
ターフェル電流（mA / 60 A h 電池）		203			130

40

【００７０】

図６は、供給された参照標準Ｗ３及びＷ４を用いて水消費を g / A h で決定するために使

50

用できる実際のデータ及び予測されるデータを有する電極 C F 0 2 及び C F 0 5 の水消費プロットである。図 6 は、上述したように、試験期間の間、一定電圧の 2 . 4 V を印加することによって発生する電流を示す。試験が開始する前に バッテリー が完全に充電されるので、電流が流れるのは、 H_2O の H_2 及び O_2 への変換による、すなわち加水分解による。したがって、電流が高いほど、水消費は高くなる。上述の W 4 水消費標準を達成するには、4 2 日にわたって流れる平均電流は 1 1 9 m A 以下である必要がある。W 3 標準を達成するためには、4 2 日にわたる平均電流は 2 3 7 m A 以下である。

【 0 0 7 1 】

結論

5 0 m 2 / g より下の B E T レベルの組み合わせを有する電極 C F 0 1、C F 0 2 及び C F 0 5 は、バルク繊維中の炭素元素のレベルが 7 8 % で、バルク繊維中の炭素含有量が 2 2 % であり、最も低い水消費データを提示した。これは、図 6 を参照してさらに図示されており、電極 C F 0 2 及び C F 0 5 の予測された、及び実際の水消費データを示す。電極 C F 0 2 については、実際の及び予測された水消費の両方が 7 g / A h (曲線下の平均面積として計算される) であり、2 3 7 m A の電流 (漸近的電流を表す) に相関する 8 g / A h で W 3 ラインは動作する。電極 C F 0 5 については、予測された水消費は 4 2 日で 3 . 4 g / A h であり、1 1 9 m A の電流に相関する 4 g / A h で W 4 ラインは動作する。D C A は、0 . 6 A / A h の従来の鉛格子鉛酸 バッテリー の値を上回って維持される。

【 0 0 7 2 】

例 2

電極試験 - 炭化温度

方法 :

図 7 及び図 8 の x 軸上に指し示された温度で処理された炭素繊維フェルトの試料を得て、長さ 1 4 0 m m、幅 1 0 0 m に切断した。例 1 で説明したように電極がペースト処理され、その後、例 1 に記載した方法に従って水消費試験を行った。再び、水試験を - 1 7 0 m V の過電圧の定常電流を用いて 2 5 で実施した。

【 0 0 7 3 】

図 7 は、含まれる各炭素繊維材料の S S A を用いて、9 7 0 から始まって約 2 3 0 0 までの様々な温度範囲で処理された炭素繊維材料から作られた様々なペースト処理炭素繊維電極の水消費プロットである。図 8 は、炭素繊維材料についての炭化対温度のプロットである。炭化温度は、炭化温度が高いほど、炭素含有量 (バルク測定) は高く、非炭素含有量はより低いため、重要なパラメータである。このゆえに、炭化温度が高いほど、非炭素含有量はより低く、観察されるガス発生率は低い。

【 0 0 7 4 】

結論 :

図 4 が示すように、炭化の温度が上昇するにつれて水消費が減少する傾向が見出された。図 4 は、マイクロハイブリッド車の バッテリー の典型的な過電圧である 1 7 0 m V の充電過電圧を負電極に対してかけたペースト処理電極から観測される安定した電流である水素放出電流 (H E R) を示す。図 7 から、1 4 0 0 以上の温度で炭化された電極が、3 g / A h の水消費を有する バッテリー 製品を作り出す可能性が高い傾向があることが分かる。これは、約 0 . 2 5 m A / g . P b の水消費によって指し示されている。

10

20

30

40

【図面】
【図 1】

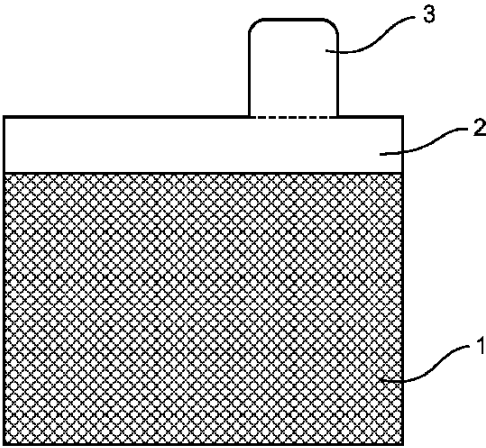


FIGURE 1

【図 2】

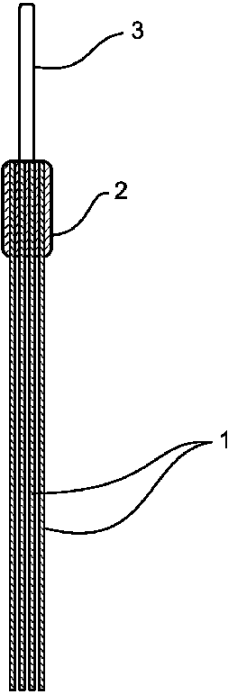


FIGURE 2

10

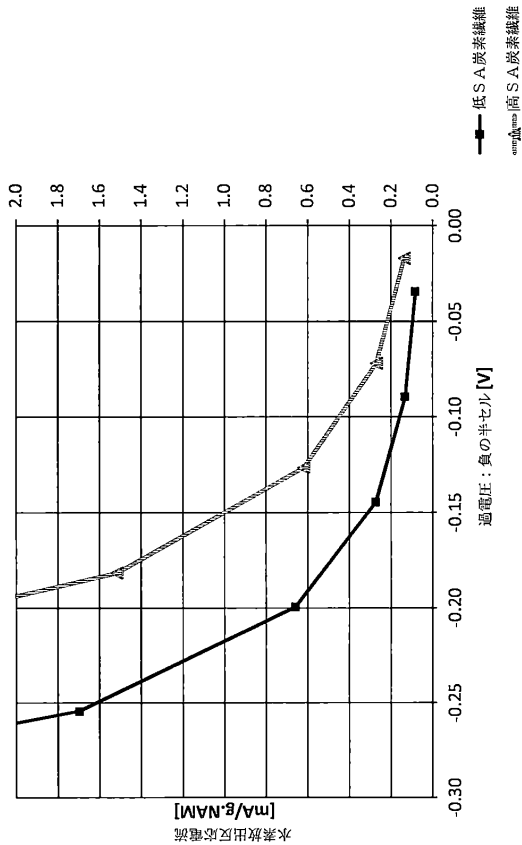
20

30

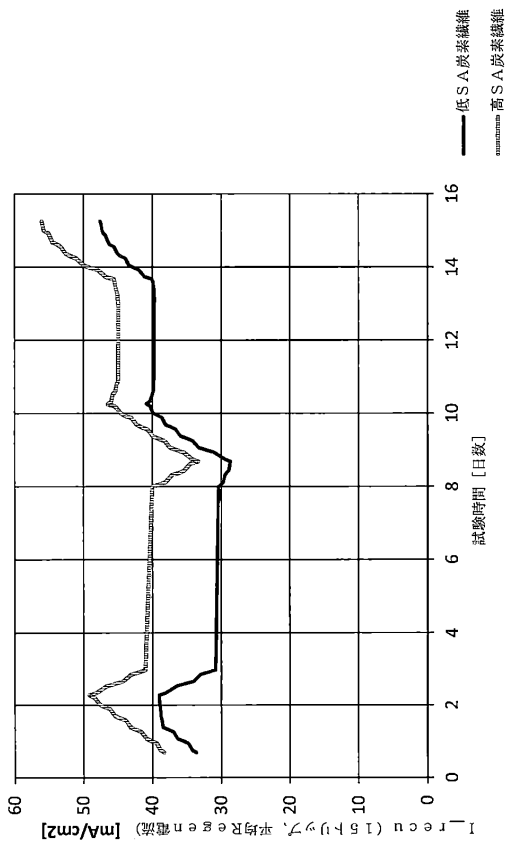
40

50

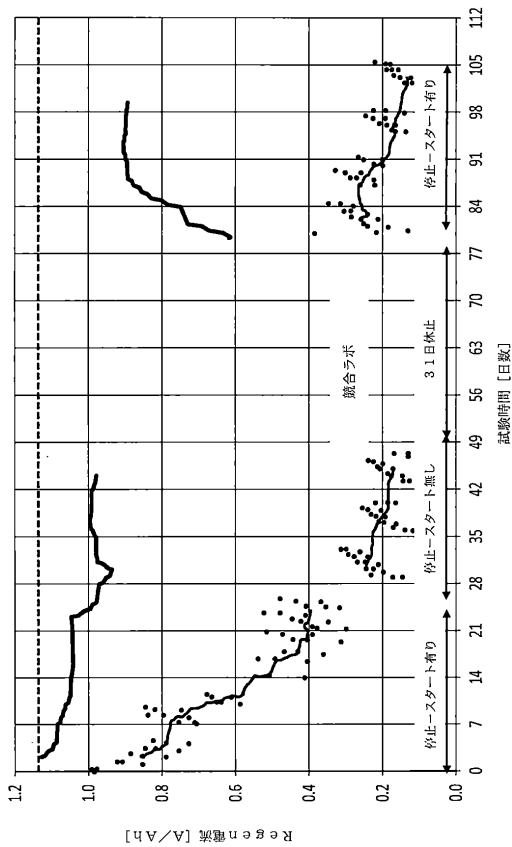
【図 3】



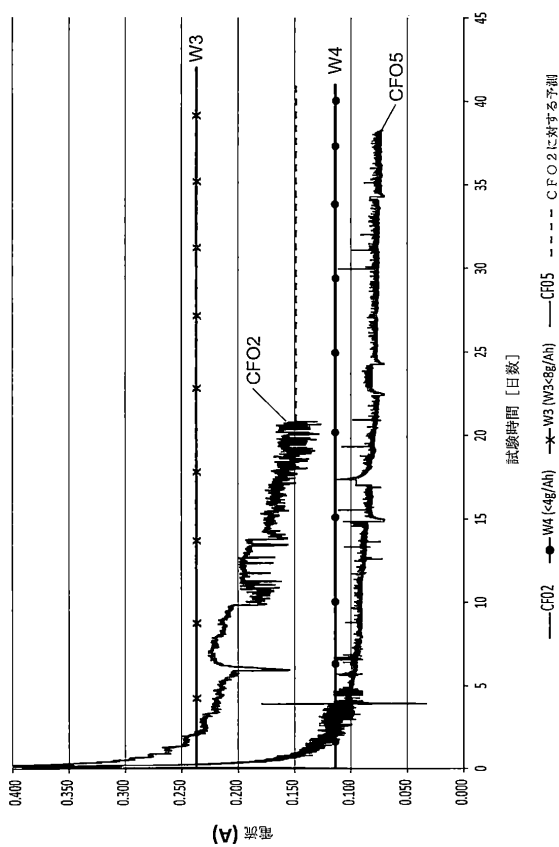
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

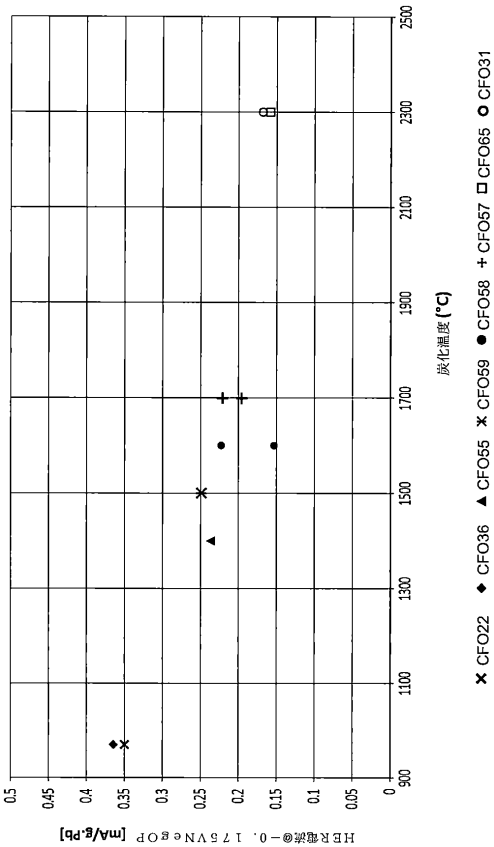
20

30

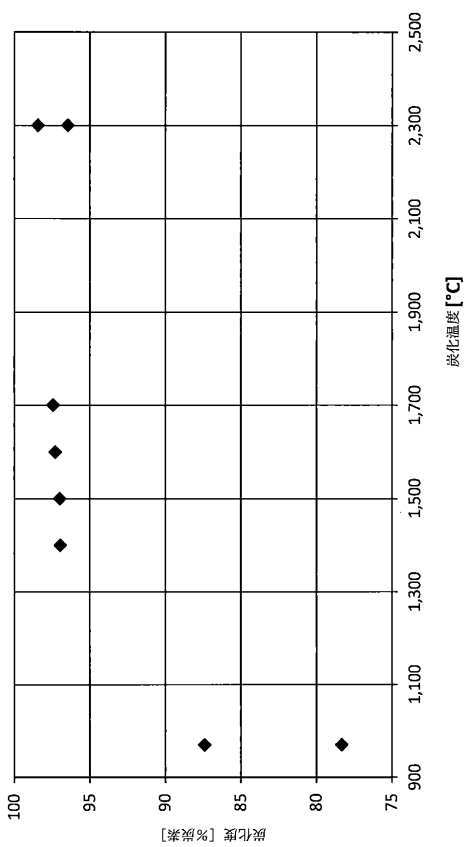
40

50

【 図 7 】



【 図 8 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

ニュージーランド(NZ)

(74)代理人 100130937

弁理士 山本 泰史

(74)代理人 100171675

弁理士 丹澤 一成

(72)発明者 アブラハムソン ジョン

ニュージーランド 8 0 8 1 クライストチャーチ リッチモンド ヒルド ティエール レーン 1 6 エイ

(72)発明者 ティテルマン グリゴリー アイザック

ニュージーランド 8 0 4 2 クライストチャーチ ホーンビー ウォータールー ロード 1 2 8

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 7 1 6 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 6 6