

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6153072号
(P6153072)

(45) 発行日 平成29年6月28日 (2017. 6. 28)

(24) 登録日 平成29年6月9日 (2017. 6. 9)

(51) Int. Cl.

F 1

H O 1 M 4/14 (2006. 01)

H O 1 M 4/14 Q

H O 1 M 10/12 (2006. 01)

H O 1 M 10/12 K

H O 1 M 4/73 (2006. 01)

H O 1 M 4/73 A

H O 1 M 4/74 (2006. 01)

H O 1 M 4/74 D

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 B

請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-161724 (P2013-161724)
 (22) 出願日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)
 (65) 公開番号 特開2015-32480 (P2015-32480A)
 (43) 公開日 平成27年2月16日 (2015. 2. 16)
 審査請求日 平成27年9月14日 (2015. 9. 14)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (74) 代理人 100086830
 弁理士 塩入 明
 (74) 代理人 100096046
 弁理士 塩入 みか
 (72) 発明者 岡本 直久
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 株式会社 G S ユアサ内
 (72) 発明者 堤 普雄
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 株式会社 G S ユアサ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液式鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極板と、正極板と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えている液式鉛蓄電池において、

前記負極板中の負極材料は、海綿状鉛と、カーボンと、ビスフェノール系縮合物と、アルギン酸またはそのアルカリ金属塩の少なくとも一方を含有し、

前記正極板の正極集電体及び負極板の負極集電体の少なくとも一方が、全周に枠骨を有し、

前記負極材料は、海綿状鉛100mass%当たり、カーボンを0.5mass%以上2.5mass%以下、ビスフェノール系縮合物を0.1mass%以上0.9mass%以下、アルギン酸またはそのアルカリ金属塩の少なくとも一方を合計で0.05mass%以上0.3mass%以下含有し、かつポリグルタミン酸及びその塩を含まず、オレフィン系ポリカルボン酸及びその塩を含まないか、もしくは海綿状鉛100mass%当たり0.3mass%以下含有することを特徴とする、液式鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記正極集電体及び負極集電体の少なくとも一方が、パンチング格子もしくは鋳造格子であることを特徴とする、請求項 1 の液式鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記正極集電体及び負極集電体が共に、パンチング格子もしくは鋳造格子であることを特徴とする、請求項 2 の液式鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記負極材料がさらに、オレフィン系ポリカルボン酸またはその塩を、海綿状鉛100mass%当たり、0.01mass%以上0.3mass%以下含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかの液式鉛蓄電池。

【請求項5】

前記オレフィン系ポリカルボン酸またはその塩は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、またはそれらの塩であることを特徴とする、請求項4の液式鉛蓄電池。

【請求項6】

前記電解液は、化成済みの段階において、カーボンブラック濃度が4massppm以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかの液式鉛蓄電池。

【請求項7】

アイドリングストップ車用であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかの液式鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は液式鉛蓄電池に関し、特に負極材料にカーボンブラックを多量に含有し、しかも電解液の濁りが少なく、さらに過充電や振動への耐久性にも優れる液式鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

液式鉛蓄電池を充電が不完全な状態で使用することにより、自動車のエネルギー効率を向上させることが行われている。例えばアイドリングストップ車では、停車の都度エンジンを停止することにより燃料消費量を小さくし、発進時に蓄電池からの電力でエンジンを起動する。このため蓄電池は充電不足の状態で使用される。アイドリングストップ車に限らず、エネルギー効率を向上させるため蓄電池への充電を避け、しかも蓄電池から取り出す電力が増しているため、蓄電池は充電不足な状態に置かれることが多い。

【0003】

鉛蓄電池を充電不足の状態で使用する場合、還元が困難な硫酸鉛が負極材料中に蓄積し、耐久性が低下する。硫酸鉛の蓄積は、カーボンブラックを負極材料に多量に含有させることにより、抑制できることが知られている。しかしながらカーボンブラックを負極材料の海綿状鉛100mass%に対して、例えば0.5mass%を超えて含有させると、使用中にカーボンブラックが電解液中に流出し、電槽内壁に付着することで液面の視認性が低下する。液式鉛蓄電池では、水を加えて電解液の減少分を補う必要があるため、液面の視認性が低下すると問題である。液面センサーを設けることも行われているが、カーボンブラックでセンサーが汚染されると、液面の検出が難しくなる。このため、液式鉛蓄電池に対して、電解液の濁りを僅かにしながら、多量のカーボンブラックを添加する必要がある。

【0004】

特許文献1（特開2003-338285）は、制御弁式鉛蓄電池の負極材料に、ビスフェノール系縮合物と、カーボンブラックとを含有させることを開示している。そしてビスフェノール系縮合物は負極材料を微細化し、カーボンブラックとの相乗作用により充電受入性を向上させるとしている。しかしながら発明者の実験では、液式鉛蓄電池の負極材料にビスフェノール系縮合物と多量のカーボンブラックとを含有させると、カーボンブラックによる電解液の濁りが著しくなり、液面が視認できなくなった。また多量のカーボンブラックを含有させると、負極材料ペーストが硬化するため、負極集電体へのペーストの充填が難しくなった。そこで電解液中へのカーボンの流出が僅かで、負極集電体へのペーストの充填が容易で、しかも充電不足な状態での耐久性等に優れた液式鉛蓄電池を開発する必要がある。

【0005】

負極材料での硫酸鉛の蓄積を防止し、充電不足な状態での耐久性を向上させることができると、次の課題は過充電や振動への耐久性を向上させることである。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-338285

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この発明の基本的課題は、電解液の濁りが僅かで、集電体へのペーストの充填が容易で、かつ低温ハイレート放電性能と、回生充電受入性能に優れ、さらに過充電や振動への耐久性能にも優れる液式鉛蓄電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、負極板と、正極板と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えている液式鉛蓄電池において、

前記負極板中の負極材料は、海綿状鉛と、カーボンと、ビスフェノール系縮合物と、アルギン酸またはそのアルカリ金属塩の少なくとも一方を含有し、

前記負極材料は、海綿状鉛100mass%当たり、カーボンを0.5mass%以上2.5mass%以下、ビスフェノール系縮合物を0.1mass%以上0.9mass%以下、アルギン酸またはそのアルカリ金属塩の少なくとも一方を合計で0.05mass%以上0.3mass%以下含有し、かつポリグルタミン酸及びその塩を含まず、オレフィン系ポリカルボン酸及びその塩を含まないか、もしくは海綿状鉛100mass%当たり0.3mass%以下含有し、

20

前記正極板の正極集電体及び負極板の負極集電体の少なくとも一方が、全周に、即ち4角形で有ればその4周に、楕円形等の形状で有ればその全周に、枠骨を有することを特徴とする。集電体は例えば格子であるが、パンチング等により格子以外の形状の集電体とすることもできる。

好ましくは、前記正極集電体及び負極集電体の少なくとも一方が、パンチング格子もしくは鑄造格子であり、特に好ましくは前記正極集電体及び負極集電体が共にパンチング格子もしくは鑄造格子である。

【0009】

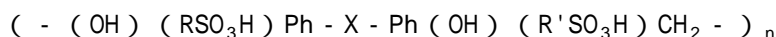
この明細書において、負極板は負極集電体と負極材料とから成るものとし、正極板は正極集電体と正極材料とから成るものとする。また活物質とその添加物など、集電体以外のものを正極材料あるいは負極材料などの電極材料という。負極材料中のカーボン等の含有量は、海綿状鉛を100mass%として示す。負極材料が硫酸鉛等を含有している場合、硫酸鉛等を海綿状鉛に換算して海綿状鉛の量を定める。負極材料中の含有物の量は、例えば化成済みの段階での含有量である。化成は、塩基性硫酸鉛及び酸化鉛を、硫酸水溶液中で酸化することにより正極材料の二酸化鉛とし、同じく硫酸水溶液中で還元することにより負極材料の金属鉛とする工程である。

30

【0010】

ビスフェノール系縮合物は、例えばスルホン酸基を有する水溶性高分子であるが、置換基の種類等は任意である。ビスフェノール系縮合物は例えば、

40



の化学式で表され、R,R'はメチレン基等の適宜のアルキル基、XはSO₂基、アルキル基等で、Xを含まずに2個のフェニル基が直接結合していても良い。またSO₃H基の水素は、負極材料中でNa⁺イオン等の適宜の陽イオン、特にアルカリ金属イオンにより置換されていることがある。さらにRSO₃H基、R'SO₃H基、CH₂基はフェニル基(Ph)のOH基に対してオルソの位置にあり、縮合物のモノマーはCH₂基を介して互いに接続されている。市販のビスフェノール系縮合物はモノマー当たり2個のスルホン酸基を有するものが多いが、モノマー当たりのスルホン酸基の数は1個～4個等のように任意である。XがSO₂基の場合がビスフェノールS、Xが-C(CH₃)₂-の場合がビスフェノールAで、実施例ではビスフェノールSを用いる例を示すが、ビスフェノールAを用いても結果は同等である。ビスフェノール

50

系縮合物の分子量は任意で、例えば4,000～250,000程度とし、分子量の影響は小さい。ビスフェノール系縮合物は、芳香族環を含む高分子である点で、リグニンスルホン酸と類似しているが、カルボキシ基とエーテル基及びアルコール性水酸基を持たない点と、網状ではなく直鎖状の高分子である点が異なる。ビスフェノール系縮合物の含有量は、海綿状鉛100mass%当たりで、0.1mass%以上が好ましく、特に0.1mass%以上で0.9mass%以下が好ましい。

【0011】

アルギン酸またはその塩の含有量は、海綿状鉛100mass%当たりで、0.05mass%以上が好ましく、特に0.05mass%以上で0.3mass%以下が好ましい。アルギン酸の塩はアルカリ金属塩が好ましく、不溶性のカルシウム塩では効果が小さい。このことは後述のポリカルボン酸塩にも当てはまり、水溶性のアルカリ金属塩が好ましい。

10

【0012】

カーボンは、黒鉛、カーボンファイバー、煤等の非晶質カーボン、等でも良いが、微細で比表面積が大きなカーボンブラックが好ましい。カーボンブラック等のカーボンの含有量は、海綿状鉛100mass%当たりで、0.5mass%以上が好ましく、特に0.5mass%以上2.5mass%以下が好ましい。電解液中に流出したカーボン濃度は、極板を化成済みの段階で、4massppm以下が好ましい。

【0013】

好ましくは、負極材料はさらに、オレフィン系ポリカルボン酸またはその塩を含有する。オレフィン系ポリカルボン酸には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸等があり、これらはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン骨格の水素をカルボキシル基で置換した化合物である。実施例では、オレフィン系ポリカルボン酸として、ポリアクリル酸とその塩を用いた。ポリアクリル酸とポリメタクリル酸は化学的性質が酷似した物質で、ポリアクリル酸とその塩をポリメタクリル酸とその塩に代えても、結果は同等である。ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のオレフィン系ポリカルボン酸は、ポリエチレン、ポリプロピレン等とのポリオレフィンとブロック共重合させることができる。ポリアクリル酸等のポリカルボン酸を含む共重合体中で実際に有効なのは、ポリカルボン酸のブロックなので、共重合体の質量をM、その内のポリカルボン酸のブロックの質量をmとすると、共重合体の含有量にm/Mを掛けたものを、ポリカルボン酸の含有量とする。またオレフィン系ポリカルボン酸の塩は、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩で、強酸性のビスフェノール系縮合物のため、負極材料中では主として酸型で存在すると考えられる。

20

30

【0014】

好ましくは、負極材料は、海綿状鉛100mass%当たりで、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそれらの塩を0.01mass%以上含有し、より好ましくは0.01mass%以上0.3mass%以下含有し、特に好ましくは0.01mass%以上0.3mass%以下、最も好ましくは0.1mass%以上0.3mass%以下含有する。

【発明の効果】

【0015】

負極材料に、カーボンと、ビスフェノール系縮合物とアルギン酸又はその塩とを含有させることにより、電解液の濁りを僅かにでき、かつ低温ハイレート放電性能と、回生充電受入性能と、充電不足な状態での耐久性能、とを向上させることができる。そしてアルギン酸またはその塩を負極材料に含有させることにより、カーボンを多量に含有させても、負極材料ペーストの硬化を抑制し、負極集電体への充填を容易にすることができる。負極材料にさらにオレフィン系ポリカルボン酸またはその塩を含有させると、電解液中に流出するカーボン濃度をさらに低下させることができる。

40

【0016】

正極集電体あるいは負極集電体の全周に枠骨を設けることにより、過充電や振動への耐久性を向上させることができる。このことは、電極材料の軟化脱落が生じやすい正極集電体に対して特に意味があり、好ましくは正極集電体の全周に枠骨を設け、特に好ましくは

50

正極集電体と負極集電体の双方の全周に枠骨を設ける。

【0017】

この発明の液式鉛蓄電池は、充電不足な状態への耐久性と、過充電への耐久性及び耐振性に優れているので、例えばアイドリングストップ車用の蓄電池に適している。

【0018】

負極材料の濃度について説明し、含有量は海綿状鉛を100mass%とするmass%単位で示す。カーボンをカーボンブラックとすると、カーボンブラック含有量を0.5mass%以上とすることにより充電不足な状態での耐久性が向上し、この発明のビスフェノール系縮合物及びアルギン酸等の組成では、電解液の濁りをカーボンブラック濃度で4massppm以下とするため、2.5mass%以下が好ましい。ビスフェノール系縮合物を0.1mass%以上含有させると、電解液へのカーボンブラックの流出量を小さくして化成済みの段階において、電解液中のカーボンブラック濃度を4massppm以下にできる。ビスフェノール系縮合物の含有量は0.1mass%以上0.9mass%以下が好ましい。

10

【0019】

アルギン酸またはその塩を0.05mass%以上含有させると、ペーストの充填性を向上させることができ、特に0.05mass%以上0.3mass%以下が好ましい。

【0020】

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそれらの塩を例えば0.01mass%以上含有させると、電解液の濁りを僅かにでき、特に0.1mass%以上0.3mass%以下が好ましい。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 鑄造格子の平面図

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本願発明の最適実施例を示す。本願発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施例を適宜に変更できる。

【実施例】

【0023】

アルギン酸ナトリウム（分子量約250,000）とポリアクリル酸ナトリウム（分子量約2,500,000）とを水に溶かし、カーボンブラックを加えて混練した。これに、ビスフェノールSの縮合物（分子量約100,000）と、海綿状鉛100mass%に対して0.6mass%の硫酸バリウムと、0.1mass%の合成繊維の補強材とを加えて再度混練し、カーボンペーストとした。カーボンペーストに、ボールミル法による鉛粉と、海綿状鉛100mass%に対して0.2mass%のリグニンと水と硫酸とを加えて混練し、負極材料ペーストとした。カーボンブラックの種類は、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック等、任意で、カーボンブラックの種類を変えても結果はほぼ同等であった。またビスフェノールS縮合物に代えて、ビスフェノールA縮合物を用いてもほぼ同等の結果が得られた。ビスフェノールS縮合物の分子量を10,000に変えても、あるいはポリアクリル酸ナトリウムの分子量を5,000,000に変えても、結果は同等であった。また補強材と硫酸バリウム及びリグニンは加えなくても良い。なお鉛粉の種類と製造方法は任意である。アルギン酸とポリアクリル酸はリチウム塩、カリウム塩等として添加しても、あるいは酸型で添加しても良い。さらに各成分を加える順序は任意である。

30

40

【0024】

アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、カーボンブラック、及びビスフェノールS縮合物の含有量が範囲で変化するように、負極材料ペーストを作製した。アルギン酸とポリアクリル酸の含有量は、ナトリウム塩として表す。Pb-Ca-Sn系合金で、エキスパンド格子、パンチング格子（打ち抜き）、重力鑄造格子の3種類の負極格子に、負極材料ペーストを充填し、未化成の負極板とした。各負極材料ペーストに対し、JIS K 2207に従って、針入度計により針入度を測定した。針入度は負極材料ペーストの負極格子への充填の容易さを表す。

50

【 0 0 2 5 】

ボールミル法で製造した鉛粉100mass%と、0.1mass%の合成繊維補強材とを、水と硫酸とで混練して、Pb-Ca-Sn系合金で、エキスパンド格子、パンチング格子（打ち抜き）、重力鑄造格子の3種類の正極格子に充填し、未化成の正極板とした。鉛粉の一部を鉛丹としても良い。

【 0 0 2 6 】

正極格子も負極格子も、重力鑄造格子に変えて連続鑄造格子等を用いても良い。格子合金の組成は任意で、例えばPb-Ca系、あるいはPb-Sb系等に変えても良い。また格子の表面にPb-Sn系合金箔、Pb-Sb系合金箔等を貼り付ける等により、格子の表面の組成を内部と異ならせても良く、また格子の耳部等に局部的に上記の箔を貼り付けても良い。鑄造格子2を図1に示し、4は耳部、6, 6は例えば一对の脚、8は格子2の4周の枠骨で、その内部に例えば縦横に棧10が配置されている。なおパンチング格子は、格子合金の圧延板を打ち抜いた格子で、エキスパンド格子は左右2本の枠骨がない。左右2本の枠骨があることにより、極板の耐振性が増し、また正極板の過充電への耐久性が増す。パンチング等により、格子とは言いにくい形状の集電体を作ることができるので、格子以外の集電体を用いても良い。

10

【 0 0 2 7 】

セパレータとして微多孔質のポリエチレンセパレータを用いたが、ポリエチレンセパレータに、ガラスマットを重ねて用い、極板を圧迫すると、正極材料の脱落を防止できるので好ましい。ガラスマットは、例えば厚さが0.1mm以上1.0mm以下、密度が例えば0.10g/cm³以上0.25g/cm³以下のものが好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

未化成の正極板、未化成の負極板、セパレータ、及び硫酸電解液を電槽にセットし、電槽化成を施して液式鉛蓄電池（化成後の電解液比重1.285）とした。電解液中のカーボン濃度を測定すると共に、低温ハイレート放電性能と回生充電受入性能とを初期性能として測定した。また充電不足な状態（以下PSOCという）での耐久性能とを測定した。蓄電池は、初期性能の測定用は、正極板が2枚、負極板が1枚で、5時間率容量が8Ahであり、耐久性能の測定用は正極板が7枚、負極板が8枚で、5hR容量が48Ahであった。

【 0 0 2 9 】

蓄電池に対して以下の条件で試験を行った。電解液の濁りは、化成後30分以内に電解液を採取し、電解液のカーボン濃度を比色法で測定した。カーボン濃度は4massppm以下が好ましい。低温ハイレート放電性能は、-15℃の37.5Aで蓄電池を放電させ、端子電圧が1.0Vとなるまでの放電時間を測定し、放電時間が220秒以上が好ましい。回生充電受入性能は、25℃で蓄電池の充電率90%から、最大12.5Aの電流で2.4Vの定電圧充電を10秒間行い、その間の充電受入電氣量を測定した。回生充電受入性能は104A・s以上が好ましい。

30

【 0 0 3 0 】

充電不足な状態での耐久性能として、50Aで60秒間の放電と、最大50Aで60秒間の2.33Vの定電圧充電とから成るサイクルを繰り返し、放電時の端子電圧が1.0V未満となるまでのサイクル数を測定した。アイドリングストップ車用の蓄電池は、充電不足な状態での耐久性能が20,000サイクル以上であることが好ましい。過充電試験として、以下の試験を行った。75℃で、25A×1分間の放電と、2.47Vで10分間の定電圧充電（最大電流25A）、及び50時間の放置から成るサイクルを繰り返し、500サイクル毎に350A×30秒間の判定放電を行う。短絡が生じ、もしくは判定放電30秒目の端子電圧が1.2Vを下回ると寿命とし、判定放電30秒目の電圧を内挿して、100サイクル単位で寿命を算出する。過充電への耐久性は5000サイクル以上が好ましい。耐振性試験として、上記の耐久性試験での1000サイクル毎に、無放電で、上下方向の単振動試験（複振幅2.3～2.5mm、振動加速度29.4m/s²、振動時間2時間）を行った。異常が発生するまでのサイクル数が8000サイクル以上であることが好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

ビスフェノール系縮合物も、アルギン酸またはその塩も、ポリカルボン酸またはその塩

50

も含まず、負極材料中のカーボンブラック濃度を0.3mass%～2.0mass%の範囲で変化させた際の、電解液へのカーボン流出量を表1に示す。なお格子はパンチング格子である。カーボンブラック濃度が0.5mass%以上で、電解液中のカーボンブラックの濃度は5massppm以上となり、カーボンの増量にはビスフェノール系縮合物等が不可欠であることが分かった。

【0032】

【表1】

表1. アクリル酸、ビスフェノール、アルギン酸なしでのカーボン流出量の結果

No	処方					性能
	カーボンブラック量 (mass%)	ビスフェノール系縮合物		アルギン酸		液濁りカーボン量 (massppm)
1	0.3	—	—	—	—	2
2	0.5	—	—	—	—	5
3	1.0	—	—	—	—	12
4	1.5	—	—	—	—	60
5	2.0	—	—	—	—	300

10

【0033】

表2は、ビスフェノール系縮合物とアルギン酸（バインダA）との効果、及び格子の種類の効果を示し、ポリカルボン酸等は含有させていない。正極格子と負極格子を共にパンチング格子とすると、ビスフェノール系縮合物とアルギン酸とを含有させることにより、必要な針入度を得、電解液の濁りを抑制し、初期性能を従来例以上に保ち、かつ充電不足な状態での耐久性と、過充電への耐久性及び耐振性を得ることができた。ビスフェノール系縮合物の濃度は0.1mass%以上が好ましく、特に0.9mass%以下が好ましい。ビスフェノール系縮合物の最適濃度は0.1mass%以上0.9mass%以下である。

20

【0034】

【表 2】

表2. アルギン酸有りでのペースト性状、カーボン流出量と初期性能、耐久性の結果

No	処方				格子			ペースト針入度	性能					
	カーボン ^{ラック} 量 (mass%)	カーボン分散剤		バインダA		正極	負極		液濁りカー ボン量 (massppm)	初期性能		耐久性 性能	過充電 試験	耐振性
		種	量 (mass%)	種	量 (mass%)					低温HR (s)	回生受入 (A・s)			
1	0.3	—	—	—	エキスバント [®]	エキスバント [®]	80	2	220	104	10,000	5,000	7,000	
6	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	60	4	246	120	28,000	7,500	12,000	
7	0.3	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	100	1	270	105	15,000	—	—	
8	0.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	90	2	252	110	22,000	8,500	9,000	
9	2.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	60	4	240	121	26,000	7,300	11,000	
10	3.0	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	45	6	—	—	—	—	—	
11	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.05	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	40	7	—	—	—	—	—	
12	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.1	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	52	4	246	120	22,000	8,200	9,000	
13	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.9	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	72	3	258	110	24,000	8,000	10,000	
14	1.5	ビスフェノール系縮合物	1.0	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	75	3	260	100	—	—	—	
15	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.03	ハンチング	45	6	—	—	—	—	—	
16	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.05	ハンチング	55	4	242	122	27,000	7,500	11,000	
17	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.3	ハンチング	65	3	251	107	26,000	9,000	11,000	
18	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.35	ハンチング	65	3	255	102	—	—	—	
19	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸カルシウム	0.1	ハンチング	45	6	—	—	—	—	—	
20	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	エキスバント [®]	60	4	246	121	25,000	4,500	6,000	
21	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ハンチング	60	4	247	120	26,500	7,000	9,000	
22	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	エキスバント [®]	60	4	245	122	25,000	5,200	8,000	
23	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	鑄造	60	4	246	123	28,500	7,600	12,000	
24	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	鑄造	60	4	246	121	27,000	7,400	10,000	
25	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	エキスバント [®]	60	4	245	122	26,000	5,500	9,000	

【 0 0 3 5 】

アルギン酸濃度は0.05mass%以上が好ましく、0.35mass%以下、特に0.3mass%が好ましく

10

20

30

40

50

、最適濃度は0.05mass%以上0.3mass%以下である。アルギン酸ナトリウムをアルギン酸に変えても結果は同等であったが、アルギン酸カルシウムでは針入度が不足し、液濁りも著しかった。アルギン酸は、アルギン酸自体かそのアルカリ金属塩が好ましい。

【 0 0 3 6 】

パンチング格子を鋳造格子に変えても結果は同等であったが、エキスパンド格子に変えると、過充電への耐久性と耐振性とは低下し、さらに充電不足な状態での耐久性も低下した。また格子の種類の影響は、負極板よりも正極板で顕著であった。しかし負極板をパンチング格子、正極板をエキスパンド格子としても、過充電への耐久性と耐振性とは向上した。パンチング格子と鋳造格子とでは、4周の枠骨により格子の強度が増すため、過充電への耐久性と耐振性とは向上すると考えられる。特に電極材料軟化、集電体の伸びが問題となる正極で、格子の種類が重要と考えられる。また枠骨は極板内での電気抵抗を小さくし、極板全体が充放電に寄与しやすくするために、充電不足な状態での耐久性にも寄与していると考えられる。なお格子の一方をパンチング格子、他方を鋳造格子としても良い。

【 0 0 3 7 】

表3にポリカルボン酸等のバインダBの効果を示し、オレフィン系ポリカルボン酸ではないポリグルタミン酸では、液濁りが著しかった。負極材料中のポリアクリル酸の濃度は、例えば0.01mass%以上とし、0.1mass%以上0.3mass%以下で特に有効であった。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

表3

No	処方						格子		ペー ス ト 針 入 度 (mass%)	性能				
	カーボ ン 量 (mass%)	カーボン分散剤		バインダB		正極	負極	液濁りカーボン量(massppm)		初期性能		耐久性能	過充電試験	耐振性
		種	量 (mass%)	種	量 (mass%)					低温HR (s)	回生受入 (A・s)			
26	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ポリアクリル酸(塩)	0.01	ハンテック	ハンテック	230	115	28,500	8,000	12,000
27	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ポリアクリル酸(塩)	0.1	ハンテック	ハンテック	250	120	28,000	7,600	13,000
28	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ポリアクリル酸(塩)	0.3	ハンテック	ハンテック	240	104	26,000	8,200	13,000
29	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ポリアクリル酸(塩)	0.4	ハンテック	ハンテック	250	95	—	—	—
30	1.5	ビスフェノール系縮合物	0.5	アルギン酸ナトリウム	0.1	ポリカルマイン酸(塩)	0.1	ハンテック	ハンテック	—	—	—	—	—

以上のように実施例では、

- ・ 負極材料ペーストの充填性を保ちながら、
- ・ 電解液の濁りを僅かにすることにより液面の視認性を高め、
- ・ 低温ハイレート放電性能と回生充電受入性能とを従来例と同等以上に保ち、
- ・ しかも充電不足な条件での耐久性能を向上させ、
- ・ さらに耐振性と過充電への耐久性能とを向上させる。

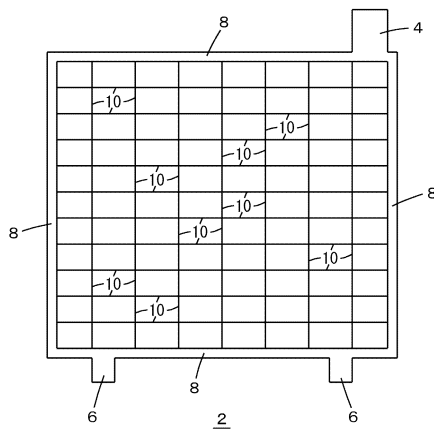
【符号の説明】

【 0 0 4 0 】

- 2 鋳造格子
4 耳部
6 脚
8 枠骨
10 棧

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/06 (2006.01) H 0 1 M 10/06 L

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2012-043594(JP,A)
特開2004-022440(JP,A)
特開平02-201872(JP,A)
特開2001-313064(JP,A)
国際公開第2013/005733(WO,A1)
特開平11-121008(JP,A)
特開2002-134114(JP,A)
特開2012-041848(JP,A)
特開2003-338285(JP,A)
実開昭57-103669(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H 0 1 M 4 / 1 4 - 2 3
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 7 3
H 0 1 M 1 0 / 0 6 - 1 8