

(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2013-134957

(P2013-134957A)

(43) 公開日 平成25年7月8日(2013.7.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/12 (2006.01)	H 0 1 M 10/12 M	5 H 0 2 8
H 0 1 M 10/08 (2006.01)	H 0 1 M 10/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-286242 (P2011-286242)	(71) 出願人	507151526
(22) 出願日	平成23年12月27日 (2011.12.27)		株式会社GS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	野口 勝哉
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
			株式会社GSユアサ内
		(72) 発明者	齋藤 和馬
			京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
			株式会社GSユアサ内
		F ターム (参考)	5H028 AA02 BB10 EE02 FF02 HH03

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池の製造方法と鉛蓄電池

(57) 【要約】

【構成】 正極板と負極板と電解液とを電槽に保持させて、電槽化成により正極板と負極板とを化成する鉛蓄電池を製造する。電解液のナトリウムイオン，リチウムイオン，アルミニウムイオン，及びマグネシウムイオンの濃度がそれぞれ0.02mol/L未満の状態電槽化成を行い、電槽化成後に、電解液に、ナトリウムイオン，リチウムイオン，アルミニウムイオン，マグネシウムイオンのいずれかのイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加する。

【効果】 鉛蓄電池の充電受入性を改善できる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極板と負極板と電解液とを電槽に保持させて、電槽化成により正極板と負極板とを化成する鉛蓄電池の製造方法であって、

前記電解液のナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、及びマグネシウムイオンの濃度がそれぞれ0.02mol/L未満の状態電槽化成を行い、

電槽化成後に、前記電解液にナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加することを特徴とする鉛蓄電池の製造方法。

【請求項 2】

電槽化成後に、前記電解液にアルミニウムイオンを添加することを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池の製造方法。

【請求項 3】

電槽化成後に、前記電解液にリチウムイオン及びアルミニウムイオンを添加することを特徴とする、請求項 2 の鉛蓄電池の製造方法。

【請求項 4】

アイドリングストップ車または充電制御車用の鉛蓄電池であることを特徴とする、請求項 2 または 3 の鉛蓄電池の製造方法。

【請求項 5】

電槽化成後に、前記電解液にナトリウムイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加することを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池の製造方法。

【請求項 6】

電槽化成された正極板と、電槽化成された負極板と、電解液とが電槽内に保持されている鉛蓄電池であって、

前記電解液にはナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンが、0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で電槽化成後に添加されており、かつ前記電解液の電槽化成前のナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、及びマグネシウムイオンの濃度は、それぞれ0.02mol/L未満であることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 7】

電解液にはリチウムイオン及びアルミニウムイオンが電槽化成後に添加されており、かつアイドリングストップ車または充電制御車用の鉛蓄電池であることを特徴とする、請求項 6 の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は鉛蓄電池の製造方法と製造された鉛蓄電池とに関し、特に電解液への金属イオンの添加に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池の電解液にナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオン等を含ませることが行われている。例えばこれらのイオンは正極板と負極板間の短絡の防止に有効であり、またアルミニウムイオンはサルフェーションの防止に有効であることが知られている（特許文献 1：特開2008-243606）。そして正極板と負極板とを電槽化成する場合、これらのイオンを電槽化成前の電解液に添加することが常識として行われている。例えば特許文献 1 では、アルミニウムイオンを添加済みの電解液を注入し、次いで電槽化成するとしている。

【0003】

これとは別に発明者の属する研究グループは、電解液に各0.02mol/L以上で0.2mol/L以下のリチウムイオンとアルミニウムイオンとを含ませると、活物質のサルフェーション

10

20

30

40

50

が少なく、かつ低温高率放電性能に優れた鉛蓄電池が得られることを見出した（特許文献2：特願2010-220913）。発明者らの研究グループでは、電槽化成前に限らず、電槽化成後にリチウムイオン、アルミニウムイオンを添加することも可能であることを認識していた（特許文献2）。そして発明者はその後にリチウムイオン、アルミニウムイオン等の添加時期の影響を調査し、この発明に到った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-243606

【特許文献2】特願2010-220913

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この発明の課題は、鉛蓄電池の充電受入性を改善することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明は、正極板と負極板と電解液とを電槽に保持させて、電槽化成により正極板と負極板とを化成する鉛蓄電池の製造方法であって、

前記電解液のナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、及びマグネシウムイオンの濃度がそれぞれ0.02mol/L未満の状態では電槽化成を行い、

20

電槽化成後に、前記電解液にナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加することを特徴とする。

【0007】

発明者は、電槽化成後にナトリウムイオン等を電解液に添加すると、最初からナトリウムイオン等を含む状態で電槽化成する場合よりも、鉛蓄電池の充電受入性が向上することを見出した。なお電槽化成時のナトリウムイオン等の濃度は0.02mol/L未満、好ましくは0.01mol/L以下であればよい。この効果はナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンに対して生じ、カリウムイオンでは効果が小さかった。充電受入性の改善は、電槽化成後に添加するイオンの濃度が0.02mol/L以上で生じ、0.2mol/Lを越えると効果が小さくなる（表1）。電槽化成前に電解液がナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンを含んでいても、それらの濃度がそれぞれ0.02mol/L未満、特に0.01mol/L以下では充電受入性への悪影響は小さい（表2）。

30

【0008】

充電受入性では、ナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンの合計濃度ではなく、それぞれのイオン単独の濃度が問題となる。例えばリチウムイオンとアルミニウムイオンとを各0.2mol/L添加すると、リチウムイオンのみを0.2mol/L添加した場合、及びアルミニウムイオンのみを0.2mol/L添加した場合とほぼ同等の効果が得られる（表1）。さらに充電受入性の改善は一時的な現象ではなく、鉛蓄電池の寿命近くまで続く現象である。なおナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンを、電槽化成後に電解液に添加しても、電槽化成前に添加しても、鉛蓄電池の容量、低温高率放電性能等の他の性能は変わらない。この発明はナトリウムイオン等の添加時期を変えるだけで実施でき、しかも弊害即ち背反事象がない。

40

【0009】

好ましくは、電槽化成後に電解液にアルミニウムイオンを添加する。特に好ましくは、電槽化成後に電解液にリチウムイオン及びアルミニウムイオンを添加する。好ましくは、鉛蓄電池はアイドリングストップ車または充電制御車用の鉛蓄電池である。アルミニウムイオンは鉛蓄電池の充電受入性を改善し、サルフェーションを抑制する効果があることが知られている。そして電槽化成後に電解液にアルミニウムイオンを添加すると、充電受入

50

性を向上し、かつサルフェーションを抑制して寿命性能を向上できる。また発明者の属する研究グループは、電解液中のリチウムイオンは鉛蓄電池の低温高率放電性能を改善することを見出した。そこで電槽化成後に電解液にリチウムイオン及びアルミニウムイオンを添加すると、サルフェーションが少なく、充電受入性と低温高率放電性能とに優れた鉛蓄電池が得られる。このような鉛蓄電池はアイドリングストップ車及び充電制御車に最適で、充電の機会を制限しても高い性能が得られる。なおアイドリングストップ車は停車時にエンジンを停止し鉛蓄電池の電力で電装負荷を動作させる車両を、充電制御車は鉛蓄電池の電圧値に応じてオルタネータを停止または作動させ、鉛蓄電池への充電の機会を制限する車両を意味する。

【0010】

また好ましくは、電槽化成後に電解液にナトリウムイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加する。ナトリウムイオンは電解液に添加される代表的な金属イオンであり、電槽化成後にナトリウムイオンを添加することにより、充電受入性を改善できる。

【0011】

この発明はまた、電槽化成された正極板と、電槽化成された負極板と、電解液とが電槽内に保持されている鉛蓄電池であって、

前記電解液にはナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンが、0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で電槽化成後に添加されており、かつ前記電解液の電槽化成前のナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、及びマグネシウムイオンの濃度は、それぞれ0.02mol/L未満であることを特徴とする。好ましくは、電解液にはリチウムイオン及びアルミニウムイオンが電槽化成後に添加されており、鉛蓄電池はかつアイドリングストップ車または充電制御車用の鉛蓄電池である。

【0012】

この明細書で、鉛蓄電池の製造方法に関する記載はそのまま鉛蓄電池にも当てはまる。前記のように電槽化成後にナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンが0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加された鉛蓄電池は、充電受入性が高いので、充電不足な状態で使用される用途に適している。特に電解液にリチウムイオン及びアルミニウムイオンが電槽化成後に添加された鉛蓄電池は、充電受入性が高く、かつ低温高率放電性能に優れ、さらにサルフェーションが少ないので、アイドリングストップ車及び充電制御車に適している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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】

【0014】

ボールミル法で製造した鉛粉にカーボンブラックと合成樹脂繊維とBaSO₄とリグニンとを水と硫酸とで混練し、負極活物質ペーストとした。同様にボールミル法で製造した鉛粉に合成樹脂繊維を水と硫酸とで混練し、正極活物質ペーストとした。添加物の含有量は、負極活物質ペーストの場合、ボールミル法で製造した鉛粉100mass%に対して、カーボンブラックが0.3mass%、合成樹脂繊維が0.1mass%、BaSO₄ 0.6mass%、リグニンは0.2mass%であった。また正極活物質ペーストの場合、ボールミル法で製造した鉛粉100mass%に対して合成樹脂繊維が0.1mass%であった。鉛粉はバートン法等で製造しても良く、鉛粉中の鉛丹含有率等は任意で、ペーストへの添加物は任意である。また電槽化成時にリグニンからナトリウムイオンは電解液へ溶け出すが、リグニン由来のナトリウムイオンの濃度は一般に0.01mol/L未満である。

【0015】

負極活物質ペーストをPb-Ca-Sn系合金から成る負極格子へ充填し、正極活物質ペーストを同様にPb-Ca-Sn系合金から成る正極格子へ充填し、各々50℃相対湿度50%で48時間の熟

10

20

30

40

50

成と、次いで50℃の乾燥雰囲気中で24時間の乾燥とを施し、未化成の負極板と未化成の正極板とした。未化成の負極板を微細な気孔を有する袋状のポリエチレンセパレータに収納し、負極板8枚と正極板7枚とを交互に積層して、未化成の極板群とした。未化成の極板群を6個直列に電槽に収納し、20℃で比重が1.230の硫酸を電槽内に注いで、正極活物質理論容量の220%の電気量を通電することにより電槽化成を行い、液式鉛蓄電池とした。なお液式ではなく、制御弁式鉛蓄電池としても良く、セパレータの種類、電槽化成時の通電量等は任意である。

【0016】

電解液に添加する金属イオンとして、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンを選び、化成後の電解液での濃度が0～0.3mol/Lとなる範囲で変更した。電槽化成後にこれらの金属イオンを添加することを「後添加」と呼び、電槽化成に用いた硫酸中に含有させておくことを「前添加」と呼ぶ。そしてこれらのイオン全量を後添加もしくは前添加したものと、一部を前添加し残りを後添加したものとを製造した。

【0017】

後添加では、電槽化成後の電解液の液面が一定の高さとなるように、電解液を抽出もしくは追加することにより液面の高さを調整した。次いで所定濃度の金属イオンを含む硫酸を所定容積ずつ追加することにより、一定量の電解液を有する鉛蓄電池とした。金属イオンが電解液中で均一に分布するように、金属イオンは硫酸に溶解した状態で添加することが好ましい。実施例では、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンは硫酸塩を硫酸と混合し、リチウムイオンは炭酸塩を硫酸と混合した。なお硫酸と Na_2SO_4 等の固体の金属塩を別々に電解液に加え、補充電により電極から酸素、水素等のガスを発生させることにより、ナトリウムイオン等のイオンを電解液中に拡散させても良い。

【0018】

電槽化成時の硫酸濃度を完成した鉛蓄電池での濃度よりも低くし、電槽化成後に電解液の一部を取り出して、金属イオンを予め溶解した高濃度の硫酸を注いでも良い。この場合、高濃度の硫酸を注入することにより、金属イオンの添加と硫酸濃度の調整とを行う。なお高濃度の硫酸を追加する前に電解液の液面を一定高さに調整しても、高濃度の硫酸を追加した後に電解液の液面を調整しても良い。また金属イオンの効果の差は、後添加か前添加かにより生じ、化成時の硫酸濃度の差により生じるのではない。

【0019】

電解液中の金属イオンの濃度と添加時期とが同じ鉛蓄電池を3個ずつ用い、JIS D 5301規定の充電受入性、5時間率容量、低温高率放電特性及び、SBA S 0101規定のアイドリングストップ寿命を測定した。結果を3個の蓄電池の平均値で表1、表2に示す。

【0020】

表1及び後述の表2は5時間率電流で0.5時間放電した後、12時間室温で放置し、14.4Vの定電圧で10秒間充電した際の電気量を示し、充電電流は最大100Aに制限し、周囲温度は25℃であった。電解液中の金属イオンの濃度を0.01mol/Lから0.3mol/Lの範囲で変化させた際の結果を表1に示し、全量を前添加した場合を100%として、全量を後添加した際の結果を示す。ナトリウムイオン、アルミニウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオンを添加する場合では、後添加の方が前添加よりも鉛蓄電池が受け入れた充電電気量が大きい。充電受入性の差は前添加か後添加で定まり、言い換えると金属イオンを電槽化成前に添加するか後で添加するかにより生じる。また、添加時期の影響は各イオンの濃度が0.02mol/L以上0.2mol/L以下で大きく、0.01mol/Lと0.3mol/Lとでは小さい。一方、カリウムイオンの場合では、添加時期による充電受入性の差は僅かになった。

【0021】

【表 1】

表1

添加剤濃度	充電受入性比率 / %							
完成電解液								
mol/L	Li	Na	K	Mg	Al	Li+Al	Na+Al	Mg+Al
0.01	104	104	100	102	103	100	104	101
0.02	111	112	101	109	110	109	111	108
0.1	114	115	103	112	113	112	114	111
0.2	113	114	102	111	112	111	113	110
0.3	106	107	101	104	105	104	106	103

10

【 0 0 2 2 】

金属イオンの全量を後添加した場合と、金属イオン中の0.01mol/L分を前添加し残りを後添加した場合の結果を表 2 に示し、測定条件は表1と同じである。金属イオンを0.01mol/L前添加しても結果は同じである。

【 0 0 2 3 】

【表 2】

表2

20

添加剤	添加剤濃度			充電受入性比率 ／％
	完成電解液	前添加分	後添加分	
	mol/L	mol/L	mol/L	
Li	0.1	0	0.1	114
		0.01	0.09	113
	0.2	0	0.2	113
		0.01	0.19	113
Na	0.1	0	0.1	115
		0.01	0.09	114
	0.2	0	0.2	114
		0.01	0.19	114
Li+Al	0.1	0	0.1	112
		0.01	0.09	111
	0.2	0	0.2	111
		0.01	0.19	110
Na+Al	0.1	0	0.1	114
		0.01	0.09	113
	0.2	0	0.2	113
		0.01	0.19	112

30

40

【 0 0 2 4 】

金属イオンを前添加するか後添加するかは、容量、低温高率放電性能には影響しないことが分かった。金属イオンを後添加すると、充電受入性が増すため、アイドリングストップ寿命が前添加の場合よりも向上した。また0.02mol/L以上0.2mol/L以下のアルミニウムイオンと0.02mol/L以上0.2mol/L以下のリチウムイオンとを共に含む電解液を用いると、低温高率放電性能に優れ、サルフェーションが少ないためアイドリングストップ車に適し

50

た鉛蓄電池が得られることを、発明者の属する研究グループは確認済みである（特許文献2）。

【0025】

以上のように実施例では、

- ・ 充電受入性に優れた鉛蓄電池が得られ、
- ・ この効果は電槽化成後にナトリウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンのいずれかのイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度で添加する場合に著しく、
- ・ ナトリウムイオン等に代えて、カリウムイオンを電槽化成後に添加しても効果は小さい。
- ・ またリチウムイオンとアルミニウムイオンとを電槽化成後に電解液に添加すると、アイドリングストップ車、充電制御車に最適な鉛蓄電池が得られ、
- ・ ナトリウムイオンの場合でも、電槽化成後に添加することにより、充電受入性を改善できる。