

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5034159号
(P5034159)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

B

H O 1 M 4/14 (2006.01)

H O 1 M 4/14

Q

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-329958 (P2004-329958)
 (22) 出願日 平成16年11月15日(2004.11.15)
 (65) 公開番号 特開2006-140074 (P2006-140074A)
 (43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)
 審査請求日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(73) 特許権者 507151526
 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

(72) 発明者 元井 郁美
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション内

審査官 油科 壮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池用負極活物質及びそれを用いた鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キノン構造を有したキノン物質、または前記キノン物質を重合させたキノンポリマーを添加してなり、前記キノン物質またはキノンポリマーの添加量が、鉛粉に対して、0.01質量%以上、0.03質量%以下であることを特徴とする鉛蓄電池用負極活物質。

【請求項2】

キノン物質が、ベンゾキノン、アントラキノン、ナフトキノンあるいはそれらの誘導体である、請求項1に記載の鉛蓄電池用負極活物質。

【請求項3】

請求項1または2に記載の負極活物質を用いたことを特徴とする鉛蓄電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池の改良に関するもので、特に負極活物質の添加剤の改良に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、高容量の鉛蓄電池は、携帯用電子機器、非常用電源装置あるいは電気自動車などの電源として、その需要が増大してきており、種々の試みがなされている。鉛蓄電池の高

20

容量化は、特許文献 2 に開示されたような、正、負極板を薄くして極板の枚数を増加させること、格子体に充填する活物質の密度を小さくして多孔性にすること、といった手段、あるいは特許文献 1 に開示されたような、負極活物質にカーボン等を添加して負極活物質の利用率を向上させて負極板の充電受入性能を向上させること、といった手段によって行われてきた。

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 3 2 2 6 4 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 0 4 0 9 0 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

10

上記した、正、負極板を薄くして極板の枚数を増加させることは、それによって格子体も薄くしなければならず、腐食によって格子体の強度が早期に低下するという問題があり、格子体に充填する活物質の密度を小さくして多孔性にすることは、充放電の反復や振動によって活物質の軟化や脱落が生じやすいという問題があつて、いずれも鉛蓄電池の寿命性能が低下する原因を有していた。また、負極活物質に炭素粉末を添加して負極活物質の利用率を向上させて負極板の充電受入性能を向上させることは、活物質量の減少につながるという問題や、1 C A 以上の大電流での充電に対しては十分な効果が得られないという問題があつて、高容量化には限界があつた。

【0 0 0 4】

本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、寿命性能を損なうことがなく、活物質量の減少につながるものがない、高容量の鉛蓄電池を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

上記課題を解決するため、本発明は、キノン構造を有したキノン物質、または前記キノン物質を重合させたキノンポリマーを添加してなり、キノン物質またはキノンポリマーの添加量が、鉛粉に対して、0.01 質量% 以上、0.03 質量% 以下であることを特徴とする鉛蓄電池用負極活物質。(請求項 1)であり、前記キノン物質が、ベンゾキノン、アントラキノン、ナフトキノンあるいはそれらの誘導体(請求項 2)であることを特徴とする。また、本発明は、前記のいずれか一項に記載の負極活物質を用いた鉛蓄電池(請求項 3)である。

30

【発明の効果】

【0 0 0 6】

本発明は、上記した鉛蓄電池用負極活物質、あるいは前記負極活物質を用いた鉛蓄電池であるから、寿命性能を損なうことがなく、活物質量の減少につながるものがない、高容量の鉛蓄電池を提供するのに寄与することができる。

【0 0 0 7】

上記した鉛蓄電池用負極活物質、すなわちキノン構造を有したキノン物質、または前記キノン物質を重合させたキノンポリマーを鉛粉に添加すると、キノン構造の C = O 部が活物質表面に吸着し、充放電を反復させることによって進行する負極活物質の収縮、すなわち比表面積の低下を抑制することができる、と考えられる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 0 8】

以下、本発明を、その実施の形態によって説明する。

【0 0 0 9】

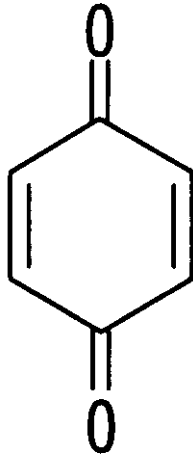
本実施形態に係る鉛蓄電池を以下のように作製した。すなわち、キノン物質 A として、化 1 に示したベンゾキノン、キノン物質 B として化 2 に示したナフトキノン、キノン物質 C として化 3 に示したアントラキノン、および前記キノン物質 C にアミノ基を導入した誘導体を重合させたキノンポリマー D を準備し、これらに化 4 に示した基本構造のリグニンを鉛粉に対して 0.25 質量%、硫酸バリウムを鉛粉に対して 1.0 質量%、活物質補強材としてのポリプロピレン樹脂の短繊維(平均長さ 2 ~ 5 m)を鉛粉に対して 0.03 質

50

量%添加し、鉛粉とともに混合した後、希硫酸と水を加えて練り合わせて負極活物質ペーストを調製した。前記鉛粉としては公知の方法で作製したものを用了。このように調製した負極活物質ペーストは、キノン物質A、B、CおよびキノンポリマーDを、鉛粉に対して、それぞれ0.01質量%、0.02質量%、0.03質量%、0.04質量%および0.05質量%の5種類として、20種類準備した。同様に、前記鉛粉、リグニン、硫酸バリウムおよび活物質補強材のみで従来の負極活物質ペーストを調製して準備した。

【0010】

【化1】

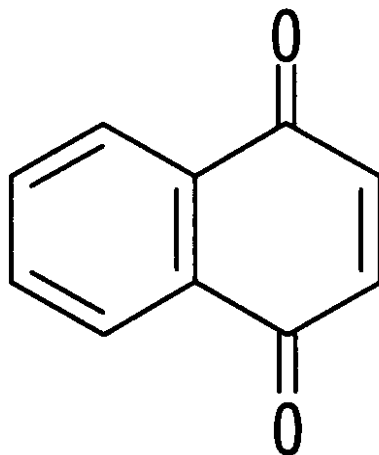


10

20

【0011】

【化2】

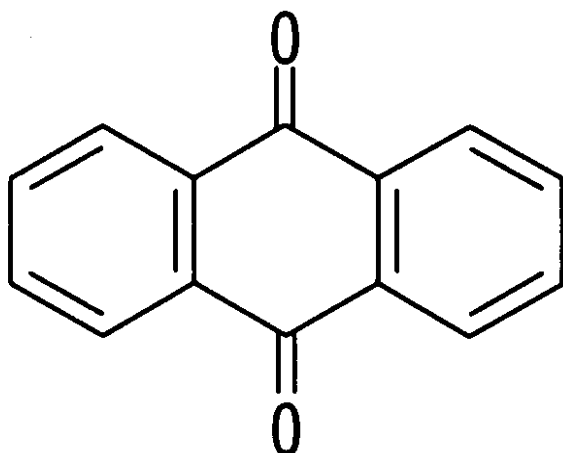


30

40

【0012】

【化 3】

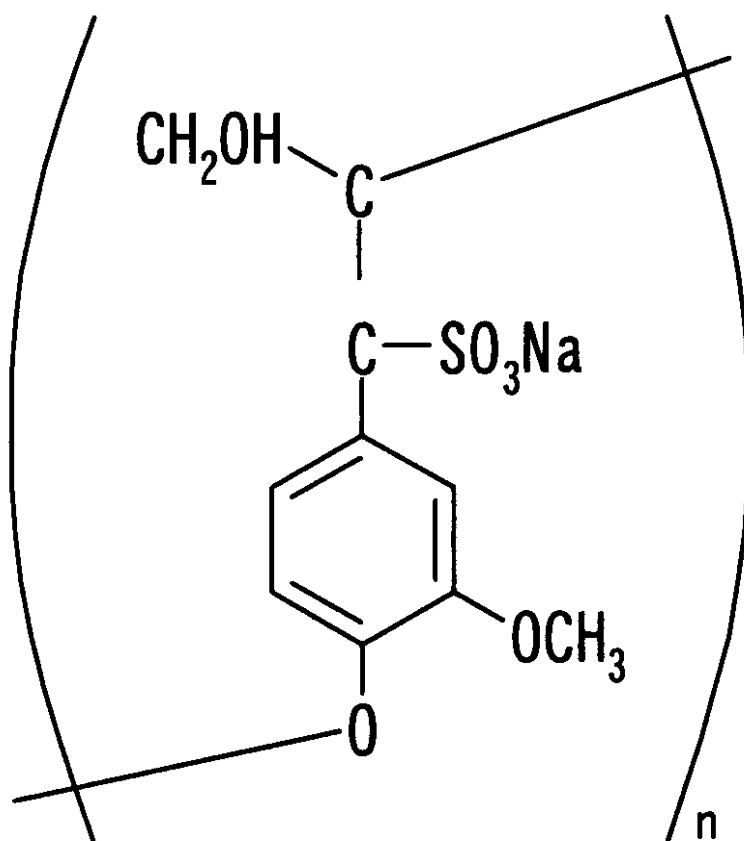


10

【 0 0 1 3 】

【化 4】

20



30

40

【 0 0 1 4 】

次に、上記した各負極活物質ペーストを、Pb - 0.07重量%Ca - 1.5重量%Sn合金から製造したエキスパンド格子体に充填し、熟成、乾燥して未化成の負極板を作成した。そして、この未化成の負極板を4枚、公知の方法で作製した未化成のペースト式正極板を3枚準備し、正、負極板間にポリエチレンからなるセパレータを介在させて積層し

50

て極板群とした。そして、各極板群をポリプロピレン製の電槽内に配置し、電槽内に 20 の比重が 1.28 の希硫酸からなる電解液を注液し、公知の条件で電槽化成を行って本発明に係る鉛蓄電池 a、b、c および d と従来例の鉛蓄電池を 5 個ずつ完成させた。このようにして得られた鉛蓄電池は、公称容量が 27 Ah、正極板の寸法が縦 115 mm、横 103 mm、厚さ 1.5 mm であった。なお、本発明に係る鉛蓄電池 a、b、c および d は、各々前述したキノン物質 A、B、C およびキノンポリマー D を負極活物質ペースト中に含むものに対応している。

【0015】

次に、前述した本発明に係る鉛蓄電池および従来例の鉛蓄電池をサイクル寿命試験に供し、各キノン物質 A、B、C およびキノンポリマー D の添加量とサイクル寿命数との関係を図 1 に示す。なお、試験条件は、25 の周囲温度下で、25 A の定電流で 4 分間の放電を行った後、14.4 V の定電圧で最大充電電流を 25 A として 10 分間の充電を行い、その後、27.2 A の定電流で判定放電を行い、30 秒目の電圧が 7.2 V を下回ったところを寿命とした。図 1 は、このようにして寿命に至るまでに反復できたサイクル数の最高値を、従来例の鉛蓄電池で反復できたサイクル数の最高値を 100 として示している。

【0016】

図 1 の結果より、本発明の鉛蓄電池は、各キノン物質 A、B、C およびキノンポリマー D の添加量が 0.01 質量%以上、0.03 質量%以下にするのが好ましい、と言える。なお、キノン物質を添加した場合とキノンポリマーを添加した場合との作用効果上の差異としてはキノン構造の C=O 部の多少によることが考えられる。

【0017】

次に、上記したサイクル寿命試験の終了後、すべての電池を解体し、それぞれの負極板で、BET 法によって負極活物質の比表面積を分析し、結果を表 1 に示す。なお、表 1 は従来例の鉛蓄電池における比表面積の最高値を 100 として示している。

【0018】

【表 1】

各キノン類を添加した負極活物質の比表面積

		キノン類の種類			
		A	B	C	D
	0.001	102.3	101.1	103.1	105.2
添加量 (%)	0.01	105.9	109.1	106.9	108.0
	0.02	120.0	122.6	120.1	121.1
	0.03	122.3	126.0	123.4	124.7
	0.04	124.1	125.0	122.5	123.7
	0.05	125.0	128.8	126.2	125.6

【0019】

表 1 の結果より、従来例の鉛蓄電池における負極板の比表面積に対し、本発明に係る鉛蓄電池における負極板の比表面積は大きくなっていることがわかる。このことから、キノン物質やキノンポリマーの添加によって、負極活物質の収縮が抑制され、比表面積の低下

が抑制されている、と言える。

【 0 0 2 0 】

上記したキノン物質 A、B、C は官能基や側鎖をもたない基本的なキノン類であったが、アミノ基、クロロ基あるいはアルキル基が導入された誘導体であってもよい。たとえば、ナフトキノンの誘導体としてはフィロキノン、メナキノン、メナジオンなどのビタミン K 類があり、ベンゾキノンの誘導体としてはプラストキノンがあり、アントラキノンの誘導体としてはアミノジヒドロキシアントラキノンがあり、いずれも上記したキノン物質 A、B および C と同様に使用できる。これらのことは、キノンポリマー D についても同様である。

【 0 0 2 1 】

また、上記した実施形態では、キノン物質 C のキノンポリマー D についてのみ説明したが、キノン物質 A、B のキノンポリマーであっても、キノンポリマー D と同様の構造であることから、実質的に同様の効果が得られるものと考えられる。

【 0 0 2 2 】

上記した実施形態は、自動車用電池等に用いられる液式鉛蓄電池についてのものであるが、コンシューマー用や据置用に用いられる制御弁式鉛蓄電池についても同様の結果が得られた。すなわち、制御弁式鉛蓄電池として、2 V、7 A h の電池について、65 の周囲温度下でフロート充電寿命試験に供した後、解体して負極活物質の比表面積を分析したところ、従来例と比較して比表面積の低下が抑えられていることがわかった。このことから、制御弁式鉛蓄電池においても、キノン物質やキノンポリマーの添加によって、負極活物質の収縮が抑制されていることが考えられる。このように、本発明は、鉛蓄電池の種類や形式に関わらずに、その効果が発揮できるものであり、その試験方法も、実施形態以外の方法によってもよい。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 3 】

上述した如く、本発明は、負極活物質の収縮が抑制できる長寿命の鉛蓄電池を提供するのに寄与できるから、産業上の利用可能性が大である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

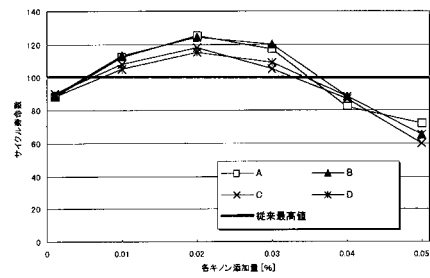
【図 1】キノン物質 A、B、C およびキノンポリマー D を添加した場合の添加量とサイクル寿命数との関係を、これらが無添加の場合と比較した図。

10

20

30

【図 1】



(注) サイクル寿命数の数値は従来例の最高値を100として換算した値である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 1 6 1 6 9 (J P , A)
特公昭 4 5 - 0 1 0 1 7 0 (J P , B 1)
特開 2 0 0 0 - 3 4 0 2 3 3 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 5 5 4 7 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 1 4