

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5748091号
(P5748091)

(45) 発行日 平成27年7月15日 (2015. 7. 15)

(24) 登録日 平成27年5月22日 (2015. 5. 22)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/08 (2006.01)

H O 1 M 10/08

H O 1 M 10/12 (2006.01)

H O 1 M 10/12

K

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-218628 (P2010-218628)
 (22) 出願日 平成22年9月29日 (2010. 9. 29)
 (65) 公開番号 特開2012-74279 (P2012-74279A)
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012. 4. 12)
 審査請求日 平成25年2月19日 (2013. 2. 19)

(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 松村 朋子
 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 稲垣 賢
 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】 鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

同枚数の正極板と負極板とから構成される極板群を、希硫酸系電解液中に浸した鉛蓄電池において、

前記電解液が0.02～0.2mol/LのAlイオンと、0.02～0.2mol/LのLiイオンとを含有することを特徴とする鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は鉛蓄電池に関し、特に正極板と負極板とが同枚数ずつ配置され、かつPSOC (Partial State of Charge) で使用する、自動車用等の鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー密度を向上させ、あるいは軽量化を目的に、正極板と負極板とを同枚数ずつ配置した鉛蓄電池が知られている。特許文献1は、このような鉛蓄電池では、充電時に負極の分極が著しくなり、回生充電受入性が低下することを指摘している。そして特許文献1 (JP2009-104914A) では、負極活物質中のカーボン量と硫酸バリウム量の最適化、及び正極と負極のサイズの最適化により、充電不足による寿命低下を防止することを提案している。

【0003】

10

20

特許文献 2 (JP3713947B) は、負極板と正極板とを同枚数とすると、電槽の側壁側に正極板を配置するか負極板を配置するかで、特性が変化することを開示している。そして外部温度の影響を受けやすい正極板を、側壁から遠い側に配置することを開示している。

【0004】

特許文献 3 (JP2008-243487A) は、負極板を正極板よりも 1 枚多くした通常の鉛蓄電池において、電解液に Li イオンを 0.005 ~ 0.14mol/L 添加し、Al イオンを 0.01 ~ 0.3mol/L 添加することを開示している。特許文献 3 では、Li イオンにより正極利用率が増し、Al イオンによりサルフェーションを防止できることを開示している。また特許文献 4 (JPS52-136332A) も、特許文献 3 と同様に、Al イオンによりサルフェーションを防止できることを開示している。

10

【0005】

発明者は、正極板と負極板とを同枚数とした鉛蓄電池に対し、電解液への添加物により回生充電受入性を向上させることを検討し、この発明に到った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】JP2009-104914A

【特許文献 2】JP3713947B

【特許文献 3】JP2008-243487A

【特許文献 4】JPS52-136332A

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この発明の課題は、正極板と負極板とを同枚数とした鉛蓄電池に対し、電解液への添加物により、回生充電受入性を向上させると共に、高率放電性能を維持することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、同枚数の正極板と負極板とから構成される極板群を、希硫酸系電解液中に浸した鉛蓄電池において、前記電解液が 0.02 ~ 0.2mol/L の Al イオンと、0.02 ~ 0.2mol/L の Li イオンとを含有することを特徴とする。

30

【0009】

実施例での、負極板と正極板とが同枚数の際の結果を表 1 に、負極板が正極板よりも 1 枚多い際の結果を表 2 に示す。Al イオンは何れの場合も回生充電性能を向上させ、高率放電性能を低下させるが、負極板が正極板よりも多い場合、Al イオンによる回生充電性能の向上は僅かである。これに対して、負極板と正極板が同枚数の場合、Al イオンにより回生充電性能は著しく向上する。このことは、負極板と正極板とを同枚数にすることにより、負極の分極が進み回生充電受入性が低下している際に、電解液中の Al イオンが極めて有効であることを示している。正極板と負極板とが同枚数でも、負極板が 1 枚多い場合でも、電解液の Al イオンは高率放電特性を低下させる。これに対して、Al イオンの他に Li イオンを添加すると、高率放電性能を許容値以上に保つことができる。

40

【0010】

表 1 及び図 2 に示すように、回生充電受入性への Al イオンの効果は 0.02mol/L 以上で顕著となる。この一方で、高率放電性能は Al イオンを 0.2mol/L 超添加すると、著しく低下する。従って Al イオン濃度は 0.02mol/L 以上で 0.2mol/L 以下とする。また表 1 及び図 3 に示すように、高率放電性能への Li イオンの効果も 0.02mol/L 以上で顕著となる。一方、回生充電性能は Li イオンを 0.2mol/L 超添加すると著しく低下する。従って Li イオン濃度も 0.02mol/L 以上で 0.2mol/L 以下とする。以上のようにこの発明では、正極板と負極板とが同枚数の鉛蓄電池において、高い回生充電受入性を達成すると共に、高率放電性能を許容範囲内の値とすることができる。

【0011】

50

この明細書で、Alイオン、Liイオンの濃度は電解液1L当たりのAlイオンとLiイオンの濃度 (mol/L) で表す。なおAlイオンの1モルは、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) の171.05 gに相当する。また活物質の組成は水と硫酸、及び不純物を除いて示す。濃度の範囲は原則として上限と下限を含むものとし、例えば0.02~0.2mol/Lは、0.02mol/L以上で0.2mol/L以下を意味する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例の鉛蓄電池の模式図

【図2】電解液中のLiイオン濃度を0.1mol/Lあるいは0.2mol/Lに固定した際の、回生充電受入性と高率放電性能へのAlイオン濃度の影響を示す特性図 10

【図3】電解液中のAlイオン濃度を0.1mol/Lあるいは0.2mol/Lに固定した際の、回生充電受入性と高率放電性能へのLiイオン濃度の影響を示す特性図

【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。

【最適実施例】

【0014】

鉛蓄電池の製造

20

JIS D5301に準拠した、55B24形で正極板と負極板とが同枚数の鉛蓄電池を製造した。公称電圧12V、5時間定格容量は36Ahである。正極格子は0.07mass%のCaと1.5mass%のSnと不可避不純物とを含み、残余がPbである。また負極格子は0.05mass%のCaと0.5mass%のSnと不可避不純物とを含み、残余がPbである。各格子は高さが115mm、幅が100mm、厚さが1mmで、エキスパンド格子でも鑄造格子でも良い。

【0015】

ボールミル法で作製した鉛粉に、補強剤のアクリル繊維を0.1mass%加えた(鉛粉との合計が100mass%)。この混合物100mass%に、水13mass%と20で比重1.40の希硫酸10mass%とを混合し、正極活物質ペーストとした。補強剤はアクリル繊維に限らず任意で、補強剤を添加しなくても良い。ボールミル法で作製した鉛粉に、リグニン0.15mass%、カーボンブラック0.2mass%、硫酸バリウム0.5mass%、及び0.1mass%のアクリル繊維を加え、鉛粉との合計を100mass%とした。この混合物100mass%に、水11mass%と20で比重1.40の希硫酸7mass%とを混合し、負極活物質ペーストとした。鉛粉はボールミル法に限らず、 Barton法等によって作製したものでも良く、正極活物質ペースト及び負極活物質ペーストの組成自体は任意である。

30

【0016】

正極板と負極板とに1枚当たり各50gの活物質ペーストを充填し、各々50 相対湿度50%で48時間熟成し、次いで50の乾燥雰囲気中で24時間乾燥した。袋状のポリエチレンセパレータ内に負極板を収納し、正極板と負極板を交互に配置し、同極性の極板の耳を互いに溶接して極板群とした。得られた極板群6個をポリプロピレン製の電槽内に収納して、ストラップの部分で直列に接続するように溶接し、20で比重1.23の希硫酸に所定量の硫酸Alと硫酸Liとを添加した電解液を注入し、25の水槽内で電槽化成を行って、55B24形の鉛蓄電池とした。Alイオン源とLiイオン源は任意で、例えばAlイオン源は、金属Alや水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム等、Liイオン源は、水酸化リチウム、硫酸リチウム、炭酸リチウム等、任意の形態で添加できる。

40

【0017】

鉛蓄電池を図1に模式的に示し、2は極板群で、正極板4と負極板6とを同枚数ずつ備え、8はセパレータで負極板6を包み込むが、正極板4を包み込んでも良い。例えば7枚の正極板4はストラップ10で互いに電氣的に接続され、同様に7枚の負極板6もストラップ12で互いに電氣的に接続されている。また端部の正極板4aと電槽の側壁等を隔離す

50

るセパレータを設けても良い。極板群 2 は電槽内で希硫酸系の電解液に浸され、複数の極板群が直列に接続されて、鉛蓄電池を構成する。ここで「希硫酸系」は、希硫酸に Al イオン、Li イオン等が溶解していることを意味する。

【0018】

Al イオン濃度と Li イオン濃度を変え、他は同様にして、実施例 1-16 の鉛蓄電池を作成した。また Al イオン濃度もしくは Li イオン濃度を実施例の範囲から外し、他は実施例と同様にして、比較例 1-9 の鉛蓄電池を作成した。さらに正極板を 7 枚、負極板を 8 枚とし、Al イオン濃度と Li イオン濃度を変え、他は実施例と同様にして、比較例 10-17 の鉛蓄電池を作成した。

【0019】

10

性能試験と結果

各鉛蓄電池に対し、回生充電試験と高率放電性能試験 (JIS D5301:2006 の 9.5.3b)) とを行った。回生充電試験では、25 気槽で満充電状態から 5 時間率電流により 30 分放電し、充電状態 (SOC) を 90% とし、12 時間放置した。次いで 25 気槽で 14.4V (最大電流 100A) で 10 秒間定電圧充電し、10 秒間の充電電気を測定した。また高率放電性能を評価するため、JIS D5301 の高率放電特性試験を行い、端子電圧が 6V に低下するまでの放電持続時間を求めた。正極板と負極板とを共に 7 枚とした際の結果を表 1 に示し、Li イオン濃度を 0.1mol/L あるいは 0.2mol/L に固定し、Al イオン濃度を变化させた際の結果を図 2 に示す。また Al イオン濃度を 0.1mol/L あるいは 0.2mol/L に固定し、Li イオン濃度を变化させた際の結果を図 3 に示す。

20

【0020】

表 1 等では、Al イオンも Li イオンも無添加の比較例 1 を 100 とする相対値で結果を示し、回生充電性能の目標値は 115 以上、高率放電性能の許容値は 95 以上とし、試料数は各 3 で、結果は平均値で示す。更に負極板を 8 枚、正極板を 7 枚とした際の結果を表 2 に示す。同様に試料数は各 3 で、結果は平均値で示す。

【0021】

【表 1】

表1

正極板/負極板 = 7枚/7枚のとき

(目標115以上) (許容95以上)

	Alイオン濃度 (mol/L)	Liイオン濃度 (mol/L)	回生充電性能	高率放電性能
比較例1	0	0	100※	100※
比較例2	0	0.1	98	101
実施例1	0.02	0.1	119	99
実施例2	0.05	0.1	122	99
実施例3	0.1	0.1	124	98
実施例4	0.15	0.1	129	97
実施例5	0.2	0.1	131	96
比較例3	0.25	0.1	132	92
比較例4	0.1	0	127	91
実施例6	0.1	0.02	126	96
実施例7	0.1	0.05	125	97
実施例3	0.1	0.1	124	98
実施例8	0.1	0.15	122	99
実施例9	0.1	0.2	120	99
比較例5	0.1	0.25	113	100
比較例6	0	0.2	95	102
実施例10	0.02	0.2	115	101
実施例11	0.05	0.2	119	100
実施例9	0.1	0.2	120	99
実施例12	0.15	0.2	123	98
実施例13	0.2	0.2	124	97
比較例7	0.25	0.2	124	93
比較例8	0.2	0	133	88
実施例14	0.2	0.02	132	95
実施例15	0.2	0.05	132	96
実施例5	0.2	0.1	131	97
実施例16	0.2	0.15	127	97
実施例13	0.2	0.2	124	97
比較例9	0.2	0.25	114	97

※比較例1の性能を100として比較

回生充電: 25°C気槽でSOC90%まで放電後に、14.4V(最大電流100A)のCV充電を10秒間行った。

高率放電: JIS D 5301記載の高率放電特性試験

【 0 0 2 2 】

【表 2】

表2

正極板/負極板 = 7枚/8枚のとき

	Alイオン濃度 (mol/L)	Liイオン濃度 (mol/L)	回生充電性能	高率放電性能
比較例10	0	0	120	103
比較例11	0	0.1	119	103
比較例12	0.02	0.1	120	103
比較例13	0.1	0.1	122	102
比較例14	0.2	0.1	128	101
比較例15	0.1	0	126	97
比較例16	0.1	0.02	126	100
比較例17	0.1	0.2	119	102

※比較例1の性能を100として比較

【 0 0 2 3 】

表 1 及び図 2 から明らかなように、電解液へのAlイオンの添加は回生充電性能を著しく向上させ、添加量 0 と添加量 0.02mol/L では大差がある。回生充電性能はAlイオン濃度と

10

20

30

40

50

共になおも増加するが、0.2mol/L超では高率放電性能が許容下限未満に低下する。またLiイオンはAlイオンの添加で低下した高率放電性能を回復させ、0.02mol/Lの添加で既に顕著な効果があり、0.2mol/L超では回生充電性能が急激に低下する。回生充電性能と高率放電性能の双方で良好な結果が得られる範囲は、Alイオンが0.02～0.2mol/L、Liイオンも0.02～0.2mol/Lである。

【0024】

Alイオンは、充電時の負極の分極を抑制することにより、回生充電受入性を向上させるものと考えられる。Alイオンは負極のサルフェーションを抑制することが知られており（特許文献3，4）、充電時に負極での硫酸鉛の分解を容易にし、負極の分極を抑制するものと考えられる。しかしながら正極板と負極板とが同枚数の場合、Alイオンの添加は、負極板が正極板よりも1枚多い場合に比べ、特に著しい効果を有する。一方、Alイオンのみを希硫酸に添加すると、高率放電により硫酸イオンとプロトンが活物質付近で消費された際に、電解液/活物質の界面付近で導電性が不足するものと考えられる。これに対してLiイオンはイオン半径が小さくかつ導電率が高いイオンで、活物質内を移動できるため、高率放電時の電解液の導電性の低下を抑制し、高率放電性能を維持しているものと考えられる。

10

【0025】

電解液は負極のリグニンに由来するNaイオン、Kイオン等を含んでいても良く、許容範囲はNaイオンが0.015mol/L以下、Kイオンが0.01mol/L以下である。更に電解液は、正極板、負極板に由来するSnイオン、Sbイオン等、あるいはリン酸イオン、シリカ等を含んでいても良い。

20

【0026】

実施例には以下の特徴がある。

- 1) 0.02～0.2mol/LのAlイオンを含有させることにより、正極板と負極板とが同枚数の鉛蓄電池での、回生充電受入性を著しく向上させることができる（表1）。これによってPSOC状態での鉛蓄電池の性能が向上し、特にアイドリングストップ車に適した鉛蓄電池が得られる。
- 2) これに対して、負極板が正極板よりも1枚多い場合（表2）、Alイオンによる回生充電受入性の向上は僅かであり、正極板と負極板とが同枚数の場合とは異なっている。
- 3) Alイオンを添加すると高率放電性能が低下するが、0.02～0.2mol/LのLiイオンを含有させることにより、高率放電性能を許容範囲内に保つことができる。
- 4) 正極板と負極板とを同枚数にすることにより、エネルギー密度の向上、あるいは蓄電池の軽量化を達成できる。

30

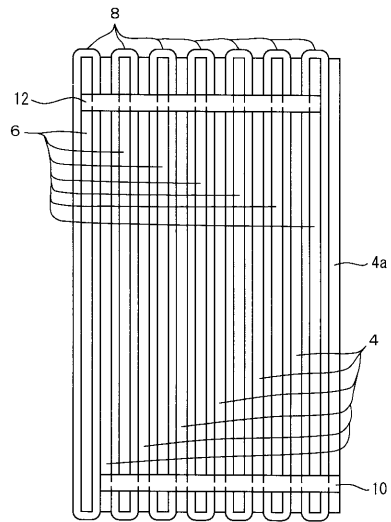
【符号の説明】

【0027】

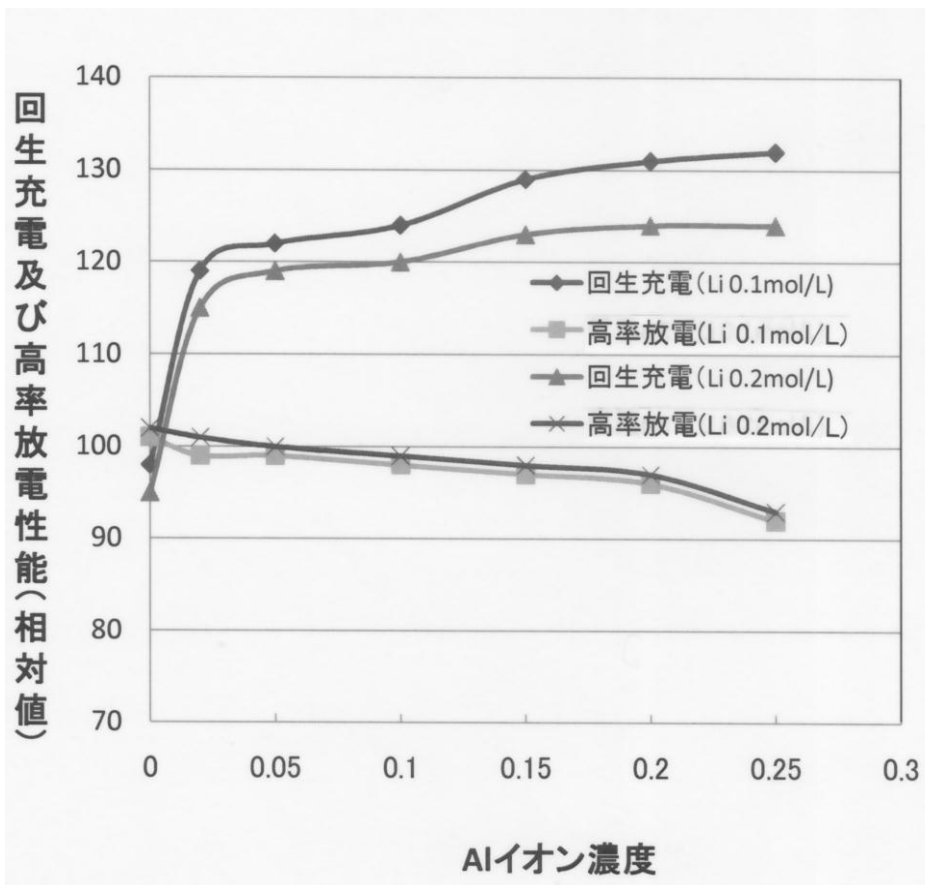
- | | |
|----|---------|
| 2 | 極板群 |
| 4 | 正極板 |
| 6 | 負極板 |
| 8 | セパレータ |
| 10 | 正極ストラップ |
| 12 | 負極ストラップ |

40

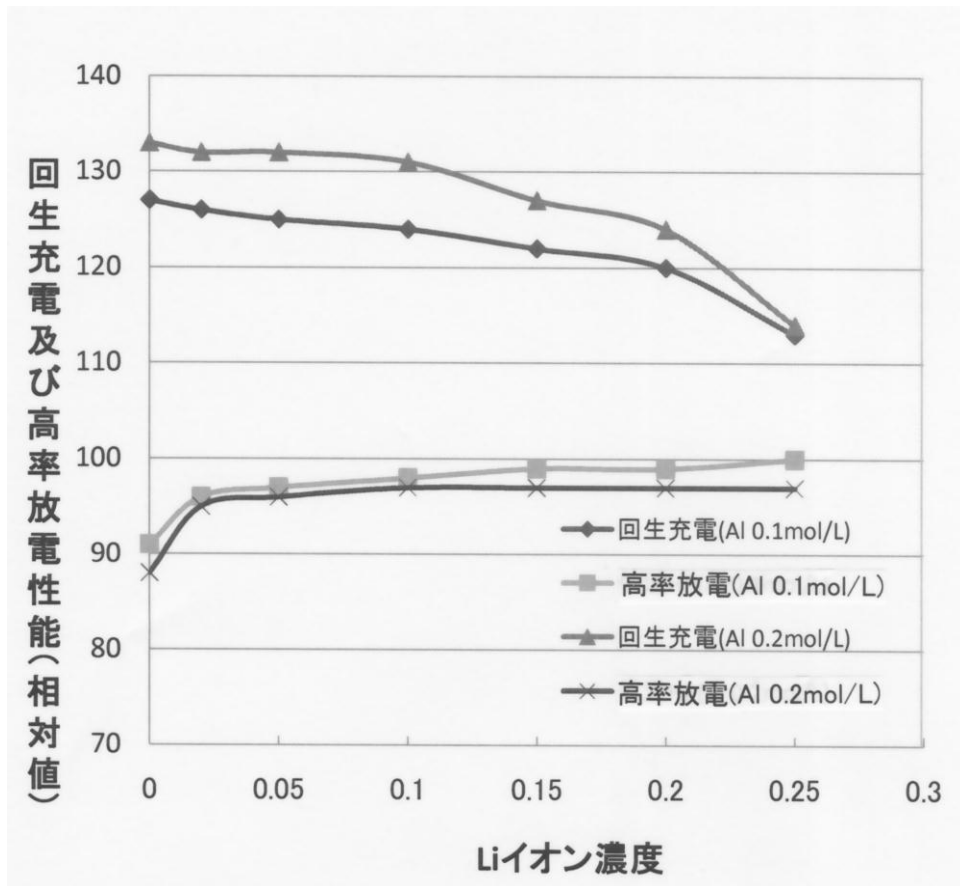
【図 1】

2

【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 坪井 裕一
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

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開2009-104914(JP,A)
特開2008-243493(JP,A)
特開2008-243487(JP,A)
国際公開第2007/036979(WO,A1)
特開2003-346790(JP,A)
特開平07-192751(JP,A)
特開2004-087248(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 10/08 |
| H01M | 10/12 |