

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5505248号
(P5505248)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

| | |
|------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| HO 1 M 4/14 (2006.01) | HO 1 M 4/14 Q |
| HO 1 M 10/08 (2006.01) | HO 1 M 10/08 |
| HO 1 M 4/68 (2006.01) | HO 1 M 4/68 A |
| HO 1 M 4/62 (2006.01) | HO 1 M 4/62 B |
| HO 1 M 2/28 (2006.01) | HO 1 M 2/28 |

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-233700 (P2010-233700)
 (22) 出願日 平成22年10月18日(2010.10.18)
 (65) 公開番号 特開2012-89296 (P2012-89296A)
 (43) 公開日 平成24年5月10日(2012.5.10)
 審査請求日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(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
 (74) 代理人 100127513
 弁理士 松本 悟
 (72) 発明者 稲垣 賢
 京都府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 森井 隆信

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】

正負極格子がPb-Ca-Sn系合金からなり、正負極接続部材がSbが5000質量ppm以下（実質的に0の場合も含む）である鉛合金からなる鉛蓄電池において、電解液中にアルミニウムイオンを0.02～0.2mol/L添加し、かつ正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSbまたはその化合物を、Sb元素の量が負極活物質質量比で100～1000質量ppmとなるように添加したことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】

前記Sbまたはその化合物に替えてNiまたはその化合物を、Ni元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項3】

前記Sbまたはその化合物に替えてAgまたはその化合物を、Ag元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項4】

前記Sbまたはその化合物に替えてCuまたはその化合物を、Cu元素の量が負極活物質質量比で20～200質量ppmとなるように添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項5】

前記Sbまたはその化合物に替えてMoまたはその化合物を、Mo元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項6】

10

20

前記Sbまたはその化合物に替えてTeまたはその化合物を、Te元素の量が負極活物質質量比で5～50質量ppmとなるように添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項7】

前記Sbまたはその化合物に替えて、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる2つ以上の元素またはその化合物を添加したものであって、Ni、Ag、Moである場合はその添加量の10倍を、Cuである場合はその添加量の5倍を、Teである場合はその添加量の20倍を、相当するSbの添加量としてそれぞれ換算し、それらの合計が負極活物質質量比で100～1000質量ppmの範囲となるように任意の組み合わせで添加したことを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池、特に寿命性能の優れた鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池については、近年、メンテナンスフリーおよび無漏液特性が重要視されており、Pb-非Sb系合金がこれらの特性を維持するのに適していることから、正負極格子基材ともにSbを含まない合金がよく利用されるようになってきた。Sbを含まない合金としてはPb-Ca-Sn系合金が最もよく利用されている。

【0003】

20

Pb-Ca-Sn系合金とは、Pb、CaおよびSnで構成されている合金であるが、その他の元素を含む場合も、合金の特性に対するCaおよびSnの影響力が大きいことから、これらを含めてPb-Ca-Sn系合金と称している。その他の元素として、Al、Ag、Bi、Ba等が挙げられる。

【0004】

このようなSbを含まない合金を正・負極格子基材に用いた鉛蓄電池は減液量が大幅に少なくなるが、ストラップとストラップから導出された極柱もしくはセル間接続体が一体化した接続部材には依然として2～5質量%程度のSbを含むPb-Sb系合金が利用されており、主に正極接続部材に含まれるSbが電解液中へ溶出したのち負極に再析出するために減液が進行し、電解液から露出した負極部分の腐食が進行する場合がある。

【0005】

30

このような観点から、格子および接続部材の全てに純鉛、もしくはSbを含まない鉛合金を用いることが提案されている。このような構成の電池においては、減液が抑制され、電解液から露出した負極部分の腐食の進行も抑制されるが、負極の充電受入性が低下し、鉛蓄電池の深放電寿命が低下することがわかっている。そこで、正および負極格子、正および負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金とし、負極活物質中に減液量に影響しない程度の微量のSb、BiといったPbよりも水素過電圧が低い物質を含ませることで、前記した減液量の抑制および深放電寿命の改善といった相反する課題を解決する発明が提案されている（特許文献1及び2参照）。

【0006】

また、負極格子および正極格子をいずれもPb-Ca合金とし、接続部材の電解液に接触する部分を、Sbを含まないPbもしくはPb合金とした鉛蓄電池において、特許文献1及び2の発明のように負極活物質中にSbを含ませる代わりに、負極活物質中のカーボン量を、負極活物質中のPb質量の0.3～1.0%とすることによって、負極の耳における耳細り現象を抑制し、負極充電受入性の低下を抑制した鉛蓄電池を得る発明がある（特許文献3参照）。

40

これら特許文献1～3の発明においては、鉛蓄電池のサイクル寿命が改善されるものの、より寿命性能を改善することが望まれていた。

【0007】

また、上記の課題を解決するために、「正および負極格子基材は実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなり、正および負極接続部材（ストラップ、極柱、およびセル間接続体）は50～5000質量ppmのSbを含んだ鉛合金からなることを特徴とする鉛蓄電池。」の発

50

明が提案されている（特許文献4参照）。

【0008】

この発明の鉛蓄電池によれば、正・負極セル間溶接部の強度が十分に強固で耐振動性に優れ、主に正極接続部材に含まれる微量のSbが電解液中に溶解し、負極表面に再析出することで負極の充電受入性を改善し、同時に減液を従来の2～5質量%程度のSbを含むPb-Sb系合金からなる正・負極接続部材に比べて大幅に抑制するため、鉛蓄電池の寿命性能を改善することができるが示されている。

【0009】

さらに、この発明の鉛蓄電池において、使用初期から十分な充電受入性を得るために、より好ましくは負極活物質中にSb、Sn、Biのうち少なくとも1つを添加することができ、その際のSb、Sn、Biの添加濃度は、負極活物質量に対して0.2～500質量ppmとすることも示されているが、「正および負極格子は実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなり、正および負極接続部材は50～5000質量ppmのSbを含んだ鉛合金からなる鉛蓄電池」において、負極活物質中にSb等を添加しただけでは、後述するように、寿命性能は改善されるが、減液は抑制されないという問題があった。

【0010】

また、サルフェーションを抑制し鉛蓄電池の長寿命化を図ることを課題として、「負極は活物質とカーボンの混合物であって、該負極にカーボンが偏在しており、かつ電解液にAlイオン、Seイオン、Tiイオンの少なくとも一種を含むことを特徴とした鉛蓄電池。」の発明が提案されている（特許文献5参照）。

この発明によれば、カーボン増加ペーストを用い、電解液にAlイオンを添加することにより、サイクル寿命および容量回復性に優れている鉛蓄電池が得られるが、電解液にAlイオンを添加しただけでは、サイクル寿命の向上は十分ではなかった。また、特許文献5には、格子体として鉛-カルシウム合金を用いることが記載されているが、正負極接続部材の材質は示されていない。

【0011】

一方、「負極と正極と電解液を有してなる鉛蓄電池であって、上記負極にHf、Nb、Ta、W、Ag、Zn、Ni、Co、Mo、Cu、V、Mn、Ba、K、Cs、Rb、Sr、Naのうち少なくとも一つの単体、酸化物、硫酸塩、水酸化物又は炭化物をカーボンに担持した担持体を添加することを特徴とする鉛蓄電池。」の発明がある（特許文献6、請求項6参照）が、この発明は、高率充電性能に優れた鉛蓄電池を提供することと、充電受入性に優れた新規なカーボン材料を提供することを課題とするものであり、寿命性能の向上を課題とするものではない。また、特許文献6には、格子体として鉛-カルシウム合金を用いることが記載されているだけで、正負極接続部材の一つであるストラップの記載はあるものの、その材質は示されていない。

【0012】

さらに、「負極活物質中にタングステンを含み、負極活物質としてのPb100質量部につき、タングステンを0.00005～0.008質量部含む鉛蓄電池。」及び「電解液中にタングステンを含み、電解液1L中に含まれるタングステンを0.00002mol～0.02molとした鉛蓄電池。」の発明があり（特許文献7、請求項1及び3参照）、この発明の鉛蓄電池は、「優れた充電受け入れ性を有し、低SOC-深放電における寿命特性を顕著に改善する。またSb添加で見られたような自己放電特性の低下や負極格子部の腐食を抑制するという顕著な効果を奏する。」（段落[0015]）のものであるが、上記の効果を期待して、タングステン以外の元素を用いることを示唆するものではない。また、特許文献7には、正負極格子は実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなるものが記載されている（段落[0038]及び[0039]参照）が、正負極接続部材の材質については記載がなく、減液の抑制についても示されていない。

【0013】

同様の発明として、「負極活物質中にパラジウムを含み、負極活物質としてのPb100質量部につき、パラジウムを0.00003～0.005質量部含む鉛蓄電池。」及び「電解液中にパラ

10

20

30

40

50

ジウムを含み、電解液1L中に含まれるパラジウムを0.02mmol～1.0mmolとした鉛蓄電池。』があり（特許文献8、請求項1及び3参照）、この発明の鉛蓄電池は、「優れた充電受け入れ性を有し、低SOC-深放電における寿命特性を顕著に改善する。またSb添加で見られたような自己放電特性の低下や負極格子部の腐食を抑制するという顕著な効果を奏する。」（段落[0015]）のものであるが、上記の効果を期待して、パラジウム以外の元素を用いることを示唆するものではない。また、特許文献8には、正および負極格子は実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなるものが記載されている（段落[0038]及び[0039]参照）が、正負極接続部材の材質については記載がなく、減液の抑制についても示されていない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2006-114416号公報

【特許文献2】特開2006-114417号公報

【特許文献3】特開2008-140645号公報

【特許文献4】特開2008-218258号公報

【特許文献5】特開2008-243493号公報

【特許文献6】特開2002-367613号公報

【特許文献7】特開2007-213896号公報

【特許文献8】特開2007-305369号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記先行技術の課題を解決しようとするものであり、寿命性能が顕著に向上し、減液が抑制された鉛蓄電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、上記課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) 正負極格子がPb-Ca-Sn系合金からなり、正負極接続部材がSbが5000質量ppm以下（実質的に0の場合も含む）である鉛合金からなる鉛蓄電池において、電解液中にアルミニウムイオンを0.02～0.2mol/L添加し、かつ正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSbまたはその化合物を、Sb元素の量が負極活物質質量比で100～1000質量ppmとなるように添加したことを特徴とする鉛蓄電池。

30

(2) 前記Sbまたはその化合物に替えてNiまたはその化合物を、Ni元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

(3) 前記Sbまたはその化合物に替えてAgまたはその化合物を、Ag元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

(4) 前記Sbまたはその化合物に替えてCuまたはその化合物を、Cu元素の量が負極活物質質量比で20～200質量ppmとなるように添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

(5) 前記Sbまたはその化合物に替えてMoまたはその化合物を、Mo元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるように添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

40

(6) 前記Sbまたはその化合物に替えてTeまたはその化合物を、Te元素の量が負極活物質質量比で5～50質量ppmとなるように添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

(7) 前記Sbまたはその化合物に替えて、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる2つ以上の元素またはその化合物を添加したものであって、Ni、Ag、Moである場合はその添加量の10倍を、Cuである場合はその添加量の5倍を、Teである場合はその添加量の20倍を、相当するSbの添加量としてそれぞれ換算し、それらの合計が負極活物質質量比で100～1000質量ppmの範囲となるように任意の組み合わせで添加したことを特徴とする前記(1)の鉛蓄電池。

ここで、正負極接続部材は、セル間接続部、ストラップ、極柱を意味する。

50

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、正負極格子が実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなり、正負極接続部材がSbが5000質量ppm以下である鉛合金からなる鉛蓄電池において、電解液中にアルミニウムイオンを添加し、かつ正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる1つ以上の元素またはその化合物を添加したことにより、少量の添加で、寿命性能が顕著に向上し、減液が抑制された鉛蓄電池が得られるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明において、正および負極格子、正および負極接続部材は、特許文献4に記載された発明と同様の方法で作製する。

【0019】

本発明においては、正極格子および負極格子の基材として実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金を使用する。ただし、不可避不純物として微量のSbが含まれている場合があるが、Sb量が5質量ppm未満であれば本発明の効果が損なわれることはない。Caの含有量は、0.05~0.1質量%、Snの含有量は、0.3~3.0質量%とすることが好ましい。さらに、従来から活物質との密着性を改善するなどの目的で、正極格子表面にSb等を含んだ鉛合金からなる表面層を設けられることがあり、この技術を本発明に適用した場合においても、Sb量が正極格子重量に対して1000質量ppm未満であれば、本発明の効果が損なわれることはない。

【0020】

負極板は、網目状に展開された、上記のような実質的にSbを含まないPb-Ca-Sn系合金からなる負極格子に負極活物質を充填した構成である。正極板も、同様の正極格子に正極活物質を充填した構成である。

負極活物質ペーストは鉛粉に硫酸バリウム、リグニンおよびカーボンを必要に応じて適量加え、これらを水および希硫酸で混練することで作製し、負極格子に充填した後、熟成・乾燥を行うことで負極板を得る。正極活物質ペーストは鉛粉を水および希硫酸で混練することで作製し、前記正極格子に充填した後、熟成・乾燥を行うことで正極板を得る。

【0021】

上記のようにして作製した負極板と正極板を、従来と同様に、セパレータを介して交互に積層し、同極性の極板同士を、ストラップで連結させて極板群とする。この極板群を電槽内に配置して未化成電池を作製する。上記未化成電池に希硫酸を入れ、化成した後、希硫酸を一度抜き、その後、硫酸（電解液）を入れて、本発明の鉛蓄電池とする。

【0022】

本発明において、正極板および負極板から導出された正極ストラップおよび負極ストラップは、Sb濃度を5000質量ppm以下の鉛または鉛合金とすることにより、後述するように、電解液中にアルミニウムイオンを添加し、かつ正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる1つ以上の元素またはその化合物を添加した場合に、これら特定の元素を添加しない場合と比較して、寿命性能が顕著に向上する。Sb濃度が5000質量ppmを超えるとサイクル寿命が短くなり、減液量が増加するので、寿命性能を向上させ、減液を抑制するためには、正極および負極ストラップを構成する鉛合金中のSb濃度を5000質量ppm以下とする。

また、前記鉛合金の強度を高めるために、1.0~3.0質量%のSn、0.1質量%程度のCaを添加してもよいが、Caを添加する場合は、腐食の原因となるCa₃Sb₂を生成するため、この場合のSbの濃度は100質量ppm以下にしておくことが好ましい。

【0023】

ストラップは、バーナー溶接法またはキャスト・オン・ストラップ（Cast on Strap、略してCOS）法により溶接する。バーナー溶接法は、極板群の極板耳部を櫛状治具に挿

10

20

30

40

50

入し、ガスバーナーやプラズマなどの炎で、極板耳部や足鉛を溶融、凝固させることで一体化し、ストラップを形成するものである。C O S法は、鋳型内に置かれた溶融鉛に、極板耳部を浸漬し、その後凝固させることで一体化して、ストラップとするものである。

【 0 0 2 4 】

ストラップから導出される極柱もしくはセル間接続体は、バーナー法では足鉛を用いてストラップを作製する際に、極柱もしくはセル間接続体を溶接することでストラップと一体化される。C O S法ではあらかじめ設けられた鋳型に溶融鉛を注ぐことでこれらが一体化した接続部材が形成される。本発明において、極柱もしくはセル間接続体は、Sbが5000質量ppm以下の鉛または鉛合金とし、前記ストラップと同様の鉛合金で構成することが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

本発明においては、寿命性能を顕著に向上させ、減液を抑制するために正負極接続部材としてSbが5000質量ppm以下（実質的に0の場合も含む）である鉛合金を使用すると共に、電解液中にアルミニウムイオンを添加し、かつ正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる1つ以上の元素またはその化合物を添加することが重要である。

電解液中にアルミニウムイオンを添加するだけでは、減液は抑制されるが、寿命性能は改善されない。正極活物質、負極活物質ないしは電解液中にSb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる1つ以上の元素またはその化合物を添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液は抑制されない。両者を共に添加することによって、寿命性能が顕著に向上し、減液が顕著に抑制される。

20

【 0 0 2 6 】

電解液中へのアルミニウムイオンの添加量は0.02～0.2mol/Lとする。アルミニウムイオンの添加量が0.02mol/L未満では、減液の抑制が十分ではなく、0.2mol/Lを超えると、寿命性能が低下するので、上記の範囲とする。

【 0 0 2 7 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのSbまたはその化合物の添加量は、Sb元素の量が負極活物質質量比で100～1000質量ppmとなるようにする。Sbまたはその化合物の添加量が100質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、1000質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

30

【 0 0 2 8 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのNiまたはその化合物の添加量は、Ni元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるようにする。Niまたはその化合物の添加量が10質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、100質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

【 0 0 2 9 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのAgまたはその化合物の添加量は、Ag元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるようにする。Agまたはその化合物の添加量が10質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、100質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

40

【 0 0 3 0 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのCuまたはその化合物の添加量は、Cu元素の量が負極活物質質量比で20～200質量ppmとなるようにする。Cuまたはその化合物の添加量が20質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、200質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

【 0 0 3 1 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのMoまたはその化合物の添加量は、Mo元素の量が負極活物質質量比で10～100質量ppmとなるようにする。Moまたはその化合物の添加量が10質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、100質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

50

【 0 0 3 2 】

正極活物質、負極活物質ないしは電解液中へのTeまたはその化合物の添加量は、Te元素の量が負極活物質質量比で5～50質量ppmとなるようにする。Teまたはその化合物の添加量が5質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、50質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

【 0 0 3 3 】

上記のように、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teは単独で正極活物質、負極活物質ないしは電解液中に添加することにより、寿命性能向上、減液抑制の効果を奏するが、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる2つ以上の元素またはその化合物を同様に添加しても効果を奏する。2つ以上の元素またはその化合物が、Ni、Ag、Moである場合はその添加量の10倍を、Cuである場合はその添加量の5倍を、Teである場合はその添加量の20倍を、相当するSbの添加量としてそれぞれ換算し、それらの合計が負極活物質質量比で100～1000質量ppmの範囲となるように任意の組み合わせで添加する。合計の添加量が100質量ppm未満では、寿命性能の改善が十分ではなく、1000質量ppmを超えると、減液速度が大きくなるので、上記の範囲とする。

【実施例】

【 0 0 3 4 】

〔実施例1(A)〕

(正負極格子の作製)

本実施例の鉛蓄電池の正負極格子基材にはPb-Ca-Sn系合金を用いた。合金組成は正極格子基材がPb-0.06質量%Ca-1.5質量%Sn、負極格子基材がPb-0.05質量%Ca-0.5質量%Snである。上記の合金からなる正極格子基材を圧延した後にエキスパンド加工を行うことで、長さ115mm×幅137mm×厚さ1.6mmの正極格子を作製した。また、上記の合金からなる負極格子基材を圧延した後にエキスパンド加工を行うことで、長さ115mm×幅137mm×厚さ1.4mmの負極格子を作製した。

【 0 0 3 5 】

(正極板の作製)

正極板の作製においては、まず、鉛粉に対して13質量%の水と10質量%の希硫酸(比重1.40, 20)を加え、これを混練して正極活物質ペーストを作製した。この正極活物質ペースト94gを、上記のようにして作製した正極格子に充填して、温度40°C、湿度50RH%の雰囲気下で24時間放置して熟成した後に、温度50°Cで24時間放置して乾燥させ、未化成の正極板を作製した。

【 0 0 3 6 】

(負極板の作製)

負極板の作製においては、まず、鉛粉に対して、0.2質量%のリグニンと0.6質量%の硫酸バリウムを添加し、さらに、化成後の負極活物質の質量に対してSbが0、100質量ppm、500質量ppm、1000質量ppm、2000質量ppmの量となるように、Sbを添加(それぞれ、0、98.5質量ppm、493質量ppm、985質量ppm、1970質量ppm添加に相当)し、混練機で混練して混合物を準備した。次に、この混合物に、鉛粉に対して13質量%の水を加えて混合し、さらに鉛粉に対して7質量%の希硫酸(比重1.40, 20)を加えて負極活物質ペーストを作製した。この負極活物質ペースト90gを、上記のようにして作製した負極格子に充填して、自然環境下で24時間放置して熟成した後に、温度50°Cで24時間放置して乾燥させ、未化成の負極板を作製した。

【 0 0 3 7 】

(電池の作製および化成)

上記のようにして作製した負極板を、厚さ0.65mmの微孔性ポリエチレン製の袋状セパレータによって包み、その負極板6枚と上記正極板5枚を、両端に負極板がくるように交互に配置し、同極性の格子耳をC O S法により集合溶接し、極板群とすることにより、未化成電池を作製した。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

集合溶接の際に一体化して作製された正負極接続部材（セル間接続部、ストラップ、極柱）は、Pb-Sn-Sb合金からなり、本実施例においてはPb-1.5質量%Sn合金にSbが0（検出限界である0.1質量ppm未満）、500質量ppm、5000質量ppm、10000質量ppm、25000質量ppm含まれる組成とした。

【0039】

上記未化成電池に比重1.23（20℃）の希硫酸を入れ、18Aで20時間化成した後に、希硫酸を一度抜き、その後、比重1.28（20℃）の硫酸（電解液）を入れて、No.A1～A41の鉛蓄電池を完成させた。その際、電解液中に、アルミニウムイオンを0、0.02mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L添加した。このようにして得られた鉛蓄電池は、JIS D 5301に規定される55D23形（公称電圧12V、定格5時間率容量48Ah）である。

10

【0040】

（鉛蓄電池の評価）

上記のようにして作製したNo.A1～A41の鉛蓄電池について、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果（試験結果）を表1に示す。

鉛蓄電池の寿命試験の条件は以下のとおりである。

放電：50A×1min

充電：14.0V（max50A）×1min

上記充放電サイクル中の放電電圧が7.2Vを下回ったときを寿命とした。

また、減液速度は、寿命時の減液量を寿命サイクル数で除したものである。

なお、表1には、No.A1の鉛蓄電池（接続部材中のSb：25000質量ppm、Sb添加量：0、アルミニウムイオンの添加量：0）の寿命サイクル数、減液速度を100とし、No.A2～A41の鉛蓄電池についての測定結果は、すべてNo.A1に対する%で表示した。以下の実施例（表2～10）においても同様である。

20

【0041】

【表1】

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 負極活物質中の Sb量 (質量ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 | |
|------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 | |
| A2 | 0 | 100 | 0.02 | 107 | 85 | 発明例 | |
| A3 | | | 0.1 | 111 | 75 | | |
| A4 | | | 0.2 | 109 | 69 | | |
| A5 | | 500 | 0.02 | 118 | 90 | | |
| A6 | | | 0.2 | 119 | 72 | | |
| A7 | | | 0.02 | 149 | 95 | | |
| A8 | | 1000 | 0.1 | 157 | 80 | | |
| A9 | | | 0.2 | 153 | 73 | | |
| A10 | | | 0.02 | 121 | 83 | | |
| A11 | 500 | 100 | 0.2 | 124 | 69 | | |
| A12 | | | 0.02 | 161 | 96 | | |
| A13 | | | 0.2 | 163 | 73 | | |
| A14 | 5000 | 100 | 0.02 | 121 | 89 | | |
| A15 | | | 0.1 | 125 | 76 | | |
| A16 | | | 0.2 | 118 | 71 | | |
| A17 | | 500 | 0.02 | 141 | 93 | | |
| A18 | | | 0.2 | 142 | 75 | | |
| A19 | | | 0.02 | 123 | 97 | | |
| A20 | 1000 | 0.1 | 130 | 81 | | | |
| A21 | | 0.2 | 122 | 74 | | | |
| A22 | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | | 比較例 |
| A23 | 0 | 100 | 0 | 100 | 108 | | |
| A24 | | 1000 | | 135 | 149 | | |
| A25 | 0 | 73 | | 70 | | | |
| A26 | 5000 | 100 | | 107 | 112 | | |
| A27 | | 1000 | | 106 | 150 | | |
| A28 | 0 | 0 | | 0.02 | 67 | 67 | |
| A29 | | | | 0.2 | 68 | 67 | |
| A30 | 5000 | | 0.02 | 73 | 70 | | |
| A31 | | | 0.2 | 73 | 68 | | |
| A32 | | | 0 | 100 | 0.3 | 88 | |
| A33 | 5000 | | 1000 | 0.3 | 94 | 71 | |
| A34 | 0 | 2000 | 0.02 | 107 | 129 | | |
| A35 | | | 0.2 | 113 | 112 | | |
| A36 | 5000 | 2000 | 0.02 | 101 | 131 | | |
| A37 | | | 0.2 | 104 | 114 | | |
| A38 | 10000 | 100 | 0.02 | 87 | 87 | | |
| A39 | | | 0.2 | 89 | 70 | | |
| A40 | | 1000 | 0.02 | 81 | 103 | | |
| A41 | | | 0.2 | 84 | 75 | | |

10

20

30

40

【0042】

表1より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02~0.2mol/L添加し、かつ負極活物質中にSbを負極活物質質量比で100~1000質量ppmとなるように添加したNo.A2~A21の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にSbを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる(No.A22~A27)。

Sbを添加しないで、電解液中にアルミニウムイオンを添加するだけでは、減液速度は小さくなるが、寿命性能は低下する(No.A28~A31)。

電解液中のアルミニウムイオンが0.2mol/Lを超えると、減液速度は小さくなるが、寿命

50

性能は改善されない (No. A32, A33)。

負極活物質中のSbが1000質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる (No. A34 ~ A37)。

ストラップ (正負極接続部材) のSbが5000質量ppmを超えると、負極耳がやせ細り、破断するため、寿命性能が低下する (No. A38 ~ A41)。

【 0 0 4 3 】

〔実施例1(B)〕

Sbを、負極活物質中に添加する代わりに、正極板を作製する際に、正極活物質ペースト中に、化成後の負極活物質の質量に対してSbが0、100質量ppm、500質量ppm、1000質量ppm、2000質量ppmの量となるように、Sbを添加したこと以外は、実施例 1 (A)と同様にして、

10

No. B1 ~ B34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 正極活物質中の Sb量 (質量ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 | | |
|------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 | | |
| B1 | 0 | 100 | 0.02 | 102 | 84 | 発明例 | | |
| B2 | | | 0.1 | 110 | 74 | | | |
| B3 | | | 0.2 | 111 | 67 | | | |
| B4 | | | 0.02 | 114 | 87 | | | |
| B5 | | 500 | 0.2 | 115 | 71 | | | |
| B6 | | | 0.02 | 145 | 95 | | | |
| B7 | | | 1000 | 0.1 | 155 | | 77 | |
| B8 | | | | 0.2 | 148 | | 70 | |
| B9 | 100 | 0.02 | | 119 | 82 | | | |
| B10 | | 0.2 | | 120 | 68 | | | |
| B11 | | 1000 | 0.02 | 157 | 93 | | | |
| B12 | | | 0.2 | 161 | 74 | | | |
| B13 | 100 | | 0.02 | 119 | 87 | | | |
| B14 | | | 0.1 | 123 | 76 | | | |
| B15 | | 0.2 | 116 | 70 | | | | |
| B16 | | 500 | 0.02 | 136 | 91 | | | |
| B17 | 500 | | 0.2 | 135 | 73 | | | |
| B18 | | | 1000 | 0.02 | 118 | | 94 | |
| B19 | | | | 0.1 | 128 | | 81 | |
| B20 | | 0.2 | | 118 | 74 | | | |
| A22 | 0 | 0 | | 0 | 67 | 67 | 比較例 | |
| B21 | 0 | 100 | 0 | 101 | 106 | | | |
| B22 | | 1000 | | 134 | 146 | | | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | | | |
| B23 | | 100 | | 107 | 110 | | | |
| B24 | | 1000 | | 105 | 149 | | | |
| A28 | | 0 | | 0 | 0.02 | 67 | | 67 |
| A29 | 0.2 | | | | 68 | 67 | | |
| A30 | 5000 | | | | 0.02 | 73 | | 70 |
| A31 | | | | | 0.2 | 73 | | 68 |
| B25 | 0 | 100 | | 0.3 | 85 | 67 | | |
| B26 | 5000 | 1000 | | | 90 | 70 | | |
| B27 | 0 | 2000 | | 0.02 | 102 | 127 | | |
| B28 | | | | 0.2 | 112 | 109 | | |
| B29 | 5000 | 2000 | | 0.02 | 99 | 128 | | |
| B30 | | | 0.2 | 101 | 111 | | | |
| B31 | 10000 | 100 | 0.02 | 85 | 86 | | | |
| B32 | | | 0.2 | 86 | 66 | | | |
| B33 | | 1000 | 0.02 | 77 | 102 | | | |
| B34 | | | 0.2 | 82 | 74 | | | |

【 0 0 4 5 】

表 2 より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02~0.2mol/L添加し、かつ正極活物質中にSbを負極活物質質量比で100~1000質量ppmとなるように添加したNo.B1~B20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

正極活物質中にSbを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質中のSbが負極に析出するため、負極活物質中にSbを添加した場合と同様の効果を奏することが確認された。

【 0 0 4 6 】

〔実施例1(C)〕

Sbを、負極活物質中に添加する代わりに、電解液中に、化成後の負極活物質の質量に対

10

20

30

40

50

してSbが0、100質量ppm、500質量ppm、1000質量ppm、2000質量ppmの量となるように、Sbを添加したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.C1～C34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表3に示す。

【0047】

【表3】

| 電池番号 | 正負極接続部材中のSb量(質量ppm) | 電解液中のSb量(質量ppm) | 電解液中のAl濃度(mol/L) | 寿命性能(A1に対する%) | 減液速度(A1に対する%) | 備考 | |
|------|---------------------|-----------------|------------------|---------------|---------------|-----|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 | |
| C1 | 0 | 100 | 0.02 | 108 | 87 | 発明例 | |
| C2 | | | 0.1 | 113 | 75 | | |
| C3 | | | 0.2 | 114 | 67 | | |
| C4 | | | 0.02 | 117 | 90 | | |
| C5 | | 500 | 0.2 | 120 | 73 | | |
| C6 | | | 0.02 | 149 | 95 | | |
| C7 | | | 1000 | 0.1 | 159 | | 82 |
| C8 | | | | 0.2 | 154 | | 75 |
| C9 | 100 | 0.02 | | 122 | 81 | | |
| C10 | | 0.2 | | 123 | 70 | | |
| C11 | | 1000 | 0.02 | 163 | 97 | | |
| C12 | | | 0.2 | 162 | 75 | | |
| C13 | 100 | | 0.02 | 121 | 90 | | |
| C14 | | | 0.1 | 127 | 77 | | |
| C15 | | 0.2 | 117 | 71 | | | |
| C16 | | 5000 | 500 | 0.02 | 139 | | 93 |
| C17 | 0.2 | | | 142 | 75 | | |
| C18 | 1000 | | | 0.02 | 121 | | 96 |
| C19 | | | | 0.1 | 130 | | 83 |
| C20 | | 0.2 | 123 | 73 | | | |
| A22 | | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | 比較例 |
| C21 | 0 | 100 | 0 | 101 | 108 | | |
| C22 | | 1000 | | 134 | 150 | | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | | |
| C23 | | 100 | | 108 | 113 | | |
| C24 | | 1000 | | 107 | 149 | | |
| A28 | | 0 | | 0 | 0.02 | 67 | |
| A29 | 0.2 | | | | 68 | 67 | |
| A30 | 5000 | 0.02 | | | 73 | 70 | |
| A31 | | 0.2 | | | 73 | 68 | |
| C25 | 0 | 100 | | | 0.3 | 87 | 66 |
| C26 | 5000 | 1000 | 92 | | | 71 | |
| C27 | 0 | 2000 | 0.02 | | 107 | 127 | |
| C28 | | | 0.2 | | 113 | 110 | |
| C29 | 5000 | 2000 | 0.02 | 101 | 132 | | |
| C30 | | | 0.2 | 105 | 116 | | |
| C31 | 10000 | 100 | 0.02 | 87 | 88 | | |
| C32 | | | 0.2 | 91 | 71 | | |
| C33 | | 1000 | 0.02 | 80 | 102 | | |
| C34 | | | 0.2 | 83 | 74 | | |

【0048】

表3より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02～0.2mol/L添加し、かつ電解液中にSbを負極活性物質質量比で100～1000質量ppmとなるように添加したNo.C1～C20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

電解液中にSbを添加した場合でも、サイクル中に、電解液中のSbが負極に析出するため

10

20

30

40

50

、負極活物質中にSbを添加した場合と同様の効果を奏することが確認された。

【0049】

〔実施例2〕

負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、化成後の負極活物質の質量に対してNiが0、10質量ppm、50質量ppm、100質量ppm、200質量ppmの量となるように、Niを添加（それぞれ、0、9.85質量ppm、49.3質量ppm、98.5質量ppm、197質量ppm添加に相当）したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.D1～D34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

10

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 負極活物質中の Ni量 (質量ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 | |
|------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 | |
| D1 | 0 | 10 | 0.02 | 122 | 82 | 発明例 | |
| D2 | | | 0.1 | 126 | 72 | | |
| D3 | | | 0.2 | 124 | 66 | | |
| D4 | | 50 | 0.02 | 133 | 87 | | |
| D5 | | | 0.2 | 134 | 69 | | |
| D6 | | | 0.02 | 164 | 92 | | |
| D7 | | 100 | 0.1 | 172 | 77 | | |
| D8 | | | 0.2 | 168 | 70 | | |
| D9 | 500 | 10 | 0.02 | 136 | 80 | | |
| D10 | | | 0.2 | 139 | 66 | | |
| D11 | | 100 | 0.02 | 176 | 93 | | |
| D12 | | | 0.2 | 178 | 70 | | |
| D13 | 5000 | 10 | 0.02 | 136 | 86 | | |
| D14 | | | 0.1 | 140 | 73 | | |
| D15 | | | 0.2 | 133 | 68 | | |
| D16 | | 50 | 0.02 | 156 | 90 | | |
| D17 | | | 0.2 | 157 | 72 | | |
| D18 | | | 0.02 | 138 | 94 | | |
| D19 | | 100 | 0.1 | 145 | 78 | | |
| D20 | | | 0.2 | 137 | 71 | | |
| A22 | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | 比較例 | |
| D21 | 0 | 10 | 0 | 110 | 105 | | |
| D22 | | 100 | | 145 | 146 | | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | | |
| D23 | | 10 | | 117 | 109 | | |
| D24 | | 100 | | 116 | 147 | | |
| A28 | | 0 | | 0 | 0.02 | | 67 |
| A29 | 0.2 | | | | 68 | | 67 |
| A30 | 5000 | 0.02 | | | 73 | | 70 |
| A31 | | 0.2 | 73 | | 68 | | |
| D25 | | 0 | 0.3 | | 98 | | 64 |
| D26 | | 5000 | 100 | | 100 | | 68 |
| D27 | 0 | 200 | 0.02 | | 117 | | 126 |
| D28 | | | 0.2 | | 123 | | 109 |
| D29 | 5000 | 200 | 0.02 | 111 | 128 | | |
| D30 | | | 0.2 | 114 | 111 | | |
| D31 | 10000 | 10 | 0.02 | 97 | 84 | | |
| D32 | | | 0.2 | 99 | 67 | | |
| D33 | | 100 | 0.02 | 91 | 100 | | |
| D34 | | | 0.2 | 94 | 72 | | |

20

30

40

【0051】

50

表4より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02~0.2mol/L添加し、かつ負極活物質中にNiを負極活物質質量比で10~100質量ppmとなるように添加したNo.D1~D20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にNiを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる(No.D21~D24)。

負極活物質中のNiが100質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる(No.D27~D30)。

なお、正極活物質または電解液中にNiを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質または電解液中のNiが負極に析出するため、負極活物質中にNiを添加した場合と同様の効果を奏する。

【0052】

〔実施例3〕

負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、化成後の負極活物質の質量に対してAgが0、10質量ppm、50質量ppm、100質量ppm、200質量ppmの量となるように、Agを添加(それぞれ、0、9.85質量ppm、49.3質量ppm、98.5質量ppm、197質量ppm添加に相当)したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.E1~E34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 負極活物質中の Ag量 (質量ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 |
|------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 |
| E1 | 0 | 10 | 0.02 | 122 | 82 | 発明例 |
| E2 | | | 0.1 | 127 | 69 | |
| E3 | | | 0.2 | 126 | 63 | |
| E4 | | 50 | 0.02 | 132 | 85 | |
| E5 | | | 0.2 | 134 | 69 | |
| E6 | | 100 | 0.02 | 163 | 89 | |
| E7 | | | 0.1 | 173 | 80 | |
| E8 | | | 0.2 | 171 | 69 | |
| E9 | 0.02 | | 136 | 77 | | |
| E10 | 500 | 10 | 0.2 | 141 | 64 | |
| E11 | | 100 | 0.02 | 177 | 96 | |
| E12 | | | 0.2 | 180 | 70 | |
| E13 | 5000 | 10 | 0.02 | 134 | 87 | |
| E14 | | | 0.1 | 140 | 70 | |
| E15 | | | 0.2 | 135 | 67 | |
| E16 | | 50 | 0.02 | 156 | 89 | |
| E17 | | | 0.2 | 158 | 71 | |
| E18 | | 100 | 0.02 | 136 | 93 | |
| E19 | | | 0.1 | 144 | 79 | |
| E20 | | | 0.2 | 135 | 72 | |
| A22 | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | 比較例 |
| E21 | 0 | 10 | 0 | 109 | 106 | |
| E22 | | 100 | | 143 | 145 | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | |
| E23 | | 10 | | 116 | 111 | |
| E24 | | 100 | 117 | 149 | | |
| A28 | | 0 | 0 | 0.02 | 67 | |
| A29 | 0.2 | | | 68 | 67 | |
| A30 | 5000 | 0.02 | | 73 | 70 | |
| A31 | | 0.2 | | 73 | 68 | |
| E25 | 0 | 10 | 0.3 | 96 | 61 | |
| E26 | 5000 | 100 | | 100 | 67 | |
| E27 | 0 | 200 | 0.02 | 117 | 129 | |
| E28 | | | 0.2 | 123 | 108 | |
| E29 | 5000 | 200 | 0.02 | 112 | 125 | |
| E30 | | | 0.2 | 113 | 110 | |
| E31 | | | 10000 | 10 | 0.02 | 97 |
| E32 | 0.2 | 97 | | | 69 | |
| E33 | 100 | 0.02 | | 91 | 99 | |
| E34 | | 0.2 | | 95 | 75 | |

10

20

30

40

【0054】

表5より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02~0.2mol/L添加し、かつ負極活物質中にAgを負極活物質質量比で10~100質量ppmとなるように添加したNo.E1~E20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にAgを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる(No.E21~E24)。

負極活物質中のAgが100質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる(No.E27~E30)。

なお、正極活物質または電解液中にAgを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質

50

または電解液中のAgが負極に析出するため、負極活物質中にAgを添加した場合と同様の効果を奏する。

【0055】

〔実施例4〕

負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、化成後の負極活物質の質量に対してCuが0、20質量ppm、100質量ppm、200質量ppm、400質量ppmの量となるように、Cuを添加（それぞれ、0、19.7質量ppm、98.5質量ppm、197質量ppm、394質量ppm添加に相当）したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.F1～F34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表6に示す。

【0056】

【表6】

| 電池番号 | 正負極接続部材中のSb量 (質量ppm) | 負極活物質中のCu量 (質量ppm) | 電解液中のAl濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 | |
|------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-----|----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 | |
| F1 | 0 | 20 | 0.02 | 117 | 83 | 発明例 | |
| F2 | | | 0.1 | 124 | 74 | | |
| F3 | | | 0.2 | 120 | 66 | | |
| F4 | | 100 | 0.02 | 127 | 87 | | |
| F5 | | | 0.2 | 128 | 71 | | |
| F6 | | 200 | 0.02 | 161 | 90 | | |
| F7 | | | 0.1 | 170 | 81 | | |
| F8 | | | 0.2 | 166 | 73 | | |
| F9 | 500 | 20 | 0.02 | 134 | 83 | | |
| F10 | | | 0.2 | 137 | 67 | | |
| F11 | | 200 | 0.02 | 175 | 99 | | |
| F12 | | | 0.2 | 174 | 76 | | |
| F13 | 5000 | 20 | 0.02 | 130 | 90 | | |
| F14 | | | 0.1 | 137 | 75 | | |
| F15 | | | 0.2 | 127 | 69 | | |
| F16 | | 100 | 0.02 | 152 | 91 | | |
| F17 | | | 0.2 | 148 | 75 | | |
| F18 | | 200 | 0.02 | 131 | 95 | | |
| F19 | | | 0.1 | 139 | 82 | | |
| F20 | | | 0.2 | 128 | 73 | | |
| A22 | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | 比較例 | |
| F21 | 0 | 20 | 0 | 104 | 108 | | |
| F22 | | 200 | | 138 | 148 | | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | | |
| F23 | | 20 | | 110 | 113 | | |
| F24 | | 200 | | 112 | 155 | | |
| A28 | | 0 | | 0 | 0.02 | | 67 |
| A29 | 0.2 | | | | 68 | | 67 |
| A30 | 5000 | 0.02 | | | 73 | | 70 |
| A31 | | 0.2 | 73 | | 68 | | |
| F25 | 0 | 20 | 0.3 | 92 | 63 | | |
| F26 | 5000 | 200 | | 93 | 67 | | |
| F27 | 0 | 400 | 0.02 | 115 | 130 | | |
| F28 | | | 0.2 | 118 | 110 | | |
| F29 | 5000 | 400 | 0.02 | 108 | 130 | | |
| F30 | | | 0.2 | 109 | 116 | | |
| F31 | 10000 | 20 | 0.02 | 94 | 83 | | |
| F32 | | | 0.2 | 90 | 74 | | |
| F33 | | 200 | 0.02 | 86 | 100 | | |
| F34 | | | 0.2 | 90 | 75 | | |

【0057】

10

20

30

40

50

表 6 より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02～0.2mol/L添加し、かつ負極活物質中にCuを負極活物質質量比で20～200質量ppmとなるように添加したNo.F1～F20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にCuを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる（No.F21～F24）。

負極活物質中のCuが200質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる（No.F27～F30）。

なお、正極活物質または電解液中にCuを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質または電解液中のCuが負極に析出するため、負極活物質中にCuを添加した場合と同様の効果を奏する。

【 0 0 5 8 】

〔 実施例 5 〕

負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、化成後の負極活物質の質量に対してMoが0、10質量ppm、50質量ppm、100質量ppm、200質量ppmの量となるように、Moを添加（それぞれ、0、9.85質量ppm、49.3質量ppm、98.5質量ppm、197質量ppm添加に相当）したこと以外は、実施例 1 (A)と同様にして、No.G1～G34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表 7 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 7】

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 負極活物質中の Mo量 (質量ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A1に対する%) | 減液速度 (A1に対する%) | 備考 |
|------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 |
| G1 | 0 | 10 | 0.02 | 113 | 84 | 発明例 |
| G2 | | | 0.1 | 118 | 74 | |
| G3 | | | 0.2 | 118 | 64 | |
| G4 | | 50 | 0.02 | 120 | 85 | |
| G5 | | | 0.2 | 122 | 70 | |
| G6 | | 100 | 0.02 | 158 | 87 | |
| G7 | | | 0.1 | 164 | 77 | |
| G8 | | | 0.2 | 162 | 68 | |
| G9 | 0.02 | | 129 | 82 | | |
| G10 | 500 | 10 | 0.2 | 128 | 63 | |
| G11 | | | 100 | 0.02 | 171 | |
| G12 | | 0.2 | | 167 | 76 | |
| G13 | 5000 | 10 | 0.02 | 122 | 87 | |
| G14 | | | 0.1 | 128 | 74 | |
| G15 | | | 0.2 | 121 | 65 | |
| G16 | | 50 | 0.02 | 146 | 88 | |
| G17 | | | 0.2 | 145 | 73 | |
| G18 | | 100 | 0.02 | 124 | 91 | |
| G19 | | | 0.1 | 134 | 79 | |
| G20 | | | 0.2 | 125 | 71 | |
| A22 | 0 | 0 | 0 | 67 | 67 | 比較例 |
| G21 | 0 | 10 | 0 | 101 | 105 | |
| G22 | | 100 | | 132 | 147 | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | |
| G23 | | 10 | | 104 | 113 | |
| G24 | | 100 | 104 | 150 | | |
| A28 | 0 | 0 | 0.02 | 67 | 67 | |
| A29 | | | 0.2 | 68 | 67 | |
| A30 | 5000 | | 0.02 | 73 | 70 | |
| A31 | | | 0.2 | 73 | 68 | |
| G25 | 0 | 10 | 0.3 | 88 | 62 | |
| G26 | 5000 | 100 | | 88 | 65 | |
| G27 | 0 | 200 | 0.02 | 110 | 128 | |
| G28 | | | 0.2 | 113 | 109 | |
| G29 | 5000 | 200 | 0.02 | 102 | 126 | |
| G30 | | | 0.2 | 101 | 111 | |
| G31 | | | 10000 | 10 | 0.02 | 86 |
| G32 | 0.2 | 81 | | | 71 | |
| G33 | 100 | 0.02 | | 77 | 96 | |
| G34 | | 0.2 | | 82 | 70 | |

【0060】

表7より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02~0.2mol/L添加し、かつ負極活物質中にMoを負極活物質質量比で10~100質量ppmとなるように添加したNo.G1~G20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にMoを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる(No.G21~G24)。

負極活物質中のMoが100質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる(No.G27~G30)。

なお、正極活物質または電解液中にMoを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質

10

20

30

40

50

または電解液中のMoが負極に析出するため、負極活物質中にMoを添加した場合と同様の効果を奏する。

【0061】

〔実施例6〕

負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、化成後の負極活物質の質量に対してTeが0、5質量ppm、25質量ppm、50質量ppm、100質量ppmの量となるように、Teを添加（それぞれ、0、4.93質量ppm、24.6質量ppm、49.3質量ppm、98.5質量ppm添加に相当）したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.H1～H34の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表8に示す。

【0062】

【表8】

10

| 電池番号 | 正負極接続部材中のSb量(質量ppm) | 負極活物質中のTe量(質量ppm) | 電解液中のAl濃度(mol/L) | 寿命性能(A1に対する%) | 減液速度(A1に対する%) | 備考 |
|------|---------------------|-------------------|------------------|---------------|---------------|-----|
| A1 | 25000 | 0 | 0 | 100 | 100 | 比較例 |
| H1 | 0 | 5 | 0.02 | 110 | 89 | 発明例 |
| H2 | | | 0.1 | 120 | 81 | |
| H3 | | | 0.2 | 122 | 69 | |
| H4 | | 25 | 0.02 | 124 | 89 | |
| H5 | | | 0.2 | 121 | 74 | |
| H6 | | | 0.02 | 152 | 93 | |
| H7 | | 50 | 0.1 | 161 | 86 | |
| H8 | | | 0.2 | 163 | 73 | |
| H9 | | | 0.02 | 126 | 86 | |
| H10 | 500 | 5 | 0.2 | 126 | 72 | |
| H11 | | | 0.02 | 168 | 96 | |
| H12 | | | 0.2 | 161 | 84 | |
| H13 | 5000 | 5 | 0.02 | 115 | 94 | |
| H14 | | | 0.1 | 127 | 82 | |
| H15 | | | 0.2 | 120 | 71 | |
| H16 | | 25 | 0.02 | 140 | 94 | |
| H17 | | | 0.2 | 140 | 83 | |
| H18 | | | 0.02 | 122 | 95 | |
| H19 | | 50 | 0.1 | 131 | 87 | |
| H20 | | | 0.2 | 121 | 78 | |
| A22 | | | 0 | 0 | 0 | 67 |
| H21 | 0 | 5 | 0 | 100 | 111 | |
| H22 | | 50 | | 130 | 155 | |
| A25 | 5000 | 0 | | 73 | 70 | |
| H23 | | 5 | | 102 | 122 | |
| H24 | | 50 | | 101 | 155 | |
| A28 | | 0 | | 0 | 0.02 | 67 |
| A29 | 0.2 | | | | 68 | 67 |
| A30 | 5000 | 0.02 | | | 73 | 70 |
| A31 | | 0.2 | | | 73 | 68 |
| H25 | 0 | 5 | | | 0.3 | 83 |
| H26 | 5000 | 50 | 83 | | | 72 |
| H27 | 0 | 100 | 0.02 | | 107 | 137 |
| H28 | | | 0.2 | | 106 | 116 |
| H29 | 5000 | 100 | 0.02 | | 95 | 135 |
| H30 | | | 0.2 | | 95 | 117 |
| H31 | 10000 | 5 | 0.02 | 84 | 87 | |
| H32 | | | 0.2 | 79 | 80 | |
| H33 | | 50 | 0.02 | 72 | 102 | |
| H34 | | | 0.2 | 75 | 75 | |

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

表 8 より、正負極接続部材のSbを5000質量ppm以下とし、電解液中にアルミニウムイオンを0.02～0.2mol/L添加し、かつ負極活物質にTeを負極活物質質量比で5～50質量ppmとなるように添加したNo.H1～H20の鉛蓄電池は、No.A1の鉛蓄電池と比較して、寿命性能が顕著に向上し、減液速度が小さいことが分かる。

これに対して、アルミニウムイオンを添加しないで、負極活物質中にTeを添加するだけでは、寿命性能は改善されるが、減液速度がNo.A1よりも大きくなる（No.H21～H24）。

負極活物質中のTeが50質量ppmを超えると、寿命性能が低下し始め、アルミニウムイオンによっても減液抑制が不十分となる（No.H27～H30）。

なお、正極活物質または電解液中にTeを添加した場合でも、サイクル中に、正極活物質または電解液中のTeが負極に析出するため、負極活物質中にTeを添加した場合と同様の効果を奏する。

10

【 0 0 6 4 】

〔 実施例 7 〕

正負極接続部材（セル間接続部、ストラップ、極柱）を、Pb-1.5質量%Sn合金にSbが0（検出限界である0.1質量ppm未満）、5000質量ppm含まれる組成としたこと、負極活物質中に、Sbを添加する代わりに、表 9 に示すSb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれた2つ以上の元素を、化成後の負極活物質の質量に対してSb換算添加量で100質量ppm、1000質量ppmとなるように添加したこと、電解液中に、アルミニウムイオンを0.02mol/L、0.2mol/L添加したこと以外は、実施例 1 (A)と同様にして、No.J1～J32の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表 9 に示す。

20

【 0 0 6 5 】

【 表 9 】

| 電池番号 | 正負極接続 部材中の Sb量 (質量ppm) | 負極活物質中の各金属元素量 (質量ppm) | | | | | | 合計 Sb換算量※ (ppm) | 電解液中の Al濃度 (mol/L) | 寿命性能 (A11に対する%) | 減液速度 (A11に対する%) | 備考 | |
|------|---------------------------------|--------------------------|----|----|-----|----|----|-----------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|-----|------|
| | | Sb | Ni | Ag | Cu | Mo | Te | | | | | | |
| J1 | 0 | 10 | 3 | 6 | / | | | 100 | 0.02 | 120 | 83 | 発明例 | |
| J2 | | 10 | 3 | 6 | | | | / | | | 100 | | 0.2 |
| J3 | | / | | | 6 | 3 | 2 | | | | 100 | | 0.02 |
| J4 | | | | | / | | | 6 | 3 | 2 | 100 | | 0.2 |
| J5 | | 10 | 5 | 4 | | | | / | | | 100 | | 0.02 |
| J6 | | 10 | 5 | 4 | / | | | | | | 100 | | 0.2 |
| J7 | | / | | | | | | 4 | 3 | 3 | 100 | | 0.02 |
| J8 | | | | | / | | | 4 | 3 | 3 | 100 | | 0.2 |
| J9 | | 10 | 4 | 3 | | | | 4 | / | | | | 100 |
| J10 | | 10 | 4 | 3 | 4 | / | | | | | | | 100 |
| J11 | | / | | | 2 | | | | 2 | 1 | 100 | | 0.02 |
| J12 | | | | | / | | | 2 | 2 | 1 | 100 | | 0.2 |
| J13 | | 5 | 2 | 2 | | | | 3 | 2 | 1 | 100 | | 0.02 |
| J14 | | / | | | 2 | 2 | 3 | 100 | 0.2 | 128 | 67 | | |
| J15 | | | | | / | | | 2 | 2 | 3 | 100 | | 0.02 |
| J16 | | / | | | | | | 2 | 2 | 4 | 100 | | 0.2 |
| J17 | 5000 | | | | 200 | 50 | 30 | / | | | 1000 | | 0.02 |
| J18 | | 200 | 50 | 30 | / | | | | | | 1000 | | 0.2 |
| J19 | | / | | | | | | 40 | 40 | 20 | 1000 | | 0.02 |
| J20 | | | | | / | | | 40 | 40 | 20 | 1000 | | 0.2 |
| J21 | | 400 | 40 | 20 | | | | / | | | 1000 | | 0.02 |
| J22 | | 400 | 40 | 20 | / | | | | | | 1000 | | 0.2 |
| J23 | | / | | | | | | 20 | 20 | 40 | 1000 | | 0.02 |
| J24 | | | | | / | | | 20 | 20 | 40 | 1000 | | 0.2 |
| J25 | | 50 | 10 | 20 | | | | 130 | / | | | | 1000 |
| J26 | | 50 | 10 | 20 | 130 | / | | | | | | | 1000 |
| J27 | | / | | | 30 | | | | 10 | 20 | 1000 | | 0.02 |
| J28 | | | | | / | | | 30 | 10 | 20 | 1000 | | 0.2 |
| J29 | | 100 | 10 | 15 | | | | 30 | 10 | 20 | 1000 | | 0.02 |
| J30 | | / | | | 20 | 10 | 35 | 5 | 1000 | 0.2 | 123 | | 70 |
| J31 | | | | | / | | | 20 | 10 | 35 | 5 | | 1000 |
| J32 | | / | | | | | | 60 | 20 | 20 | 1000 | | 0.2 |

※負極活物質に添加した金属がNi、Ag、Moの場合はその添加量の10倍、Cuの場合は5倍、Teの場合は20倍を、相当するSb量としてそれぞれ換算し、それらを合算した値。

【 0 0 6 6 】

表9より、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる2つ以上の元素を添加した場合も、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teを単独で添加した場合と同様に、寿命性能の向上、減液抑制の効果を奏することが分かる。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

〔実施例 8〕

正負極接続部材（セル間接続部、ストラップ、極柱）を、Pb-0.1質量%Ca合金にSbが100質量ppm、Pb-1.5質量%Sn合金にSbが100質量ppm含まれる組成としたこと、負極活物質中に、Sb、Ni、Ag、Cu、Mo、Teからなる群より選ばれる元素を、化成後の負極活物質の質量に対して表10に示す量となるように添加したこと、電解液中に、アルミニウムイオンを0.1mol/L添加したこと以外は、実施例1(A)と同様にして、No.K1~K12の鉛蓄電池を作製し、寿命サイクル数、減液速度を測定した。測定結果を表10に示す。

【0068】

【表10】

| 電池番号 | 正負極接続部材合金 | 正負極接続部材中のSb量 (質量ppm) | 負極活物質中の金属元素の種類と量 | | 電解液中のAl濃度 (mol/L) | 寿命性能 (電池A1に対する%) | 減液速度 (電池A1に対する%) | 備考 |
|------|--------------|-------------------------|------------------|--------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----|
| | | | 種類 | 量 (質量ppm) | | | | |
| K1 | Pb-0.1%Ca-Sb | 100 | Sb | 500 | 0.1 | 130 | 78 | 発明例 |
| K2 | | | Ni | 50 | 0.1 | 144 | 75 | |
| K3 | | | Ag | 50 | 0.1 | 143 | 77 | |
| K4 | | | Cu | 100 | 0.1 | 136 | 79 | |
| K5 | | | Mo | 50 | 0.1 | 132 | 76 | |
| K6 | | | Te | 25 | 0.1 | 133 | 78 | |
| K7 | Pb-1.5%Sn-Sb | 100 | Sb | 500 | 0.1 | 132 | 78 | |
| K8 | | | Ni | 50 | 0.1 | 145 | 74 | |
| K9 | | | Ag | 50 | 0.1 | 140 | 75 | |
| K10 | | | Cu | 100 | 0.1 | 136 | 78 | |
| K11 | | | Mo | 50 | 0.1 | 134 | 75 | |
| K12 | | | Te | 25 | 0.1 | 134 | 78 | |

【0069】

表10より、正負極接続部材がPb-Sn系合金でも、Pb-Ca系合金でも、同等の効果を奏することが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の鉛蓄電池は、減液が抑制され、ストラップ露出時の負極耳の腐食を抑制しつつ、寿命性能が顕著に向上するから、メンテナンスフリー性が高く、かつ、アイドリングストップ寿命性能に優れた自動車用電池として有用である。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-277941(JP,A)
国際公開第2009/142220(WO,A1)
特開2008-243606(JP,A)
特開2008-235055(JP,A)
特開平08-329948(JP,A)
特開平09-283137(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/14
H01M 2/28
H01M 4/62
H01M 4/68
H01M 10/08
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)