

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4538864号
(P4538864)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010.7.2)

(51) Int. Cl.	F 1
HO 1 M 4/14 (2006.01)	HO 1 M 4/14 Q
HO 1 M 4/20 (2006.01)	HO 1 M 4/20 Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 B
HO 1 M 10/06 (2006.01)	HO 1 M 10/06 L

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-150829	(73) 特許権者	000001203
(22) 出願日	平成11年5月31日 (1999.5.31)		新神戸電機株式会社
(65) 公開番号	特開2000-340252 (P2000-340252A)		東京都中央区明石町8番1号
(43) 公開日	平成12年12月8日 (2000.12.8)	(74) 代理人	100104721
審査請求日	平成18年2月24日 (2006.2.24)		弁理士 五十嵐 俊明
		(72) 発明者	前田 謙一
			東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
			新神戸電機株式会社内
		(72) 発明者	平沢 今吉
			東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
			新神戸電機株式会社内
		(72) 発明者	石井 裕治
			東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
			新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池及び該製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛 (Pb) を主成分とする正極格子体に二酸化鉛 (PbO_2) を主成分とする正極活物質が充填された正極板を備えた鉛蓄電池において、前記正極板は、前記正極格子体近傍に配置され硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) が無添加の第1の活物質層と、前記正極板の表面に配置され正極既化活物質の0.5重量%~10重量%の硫酸ナトリウムが添加された第2の活物質層とを有することを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

鉛を主成分とする正極格子体に二酸化鉛を主成分とする正極活物質が充填された正極板を備えた鉛蓄電池の製造方法であって、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを前記正極格子体近傍に配置して第1の活物質層を形成し、正極既化活物質の0.5重量%~10重量%の硫酸ナトリウムが添加された正極活物質ペーストを前記正極板の表面に配置して第2の活物質層を形成するステップを含むことを特徴とする鉛蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は鉛蓄電池及び該鉛蓄電池の製造方法に係り、特に鉛を主成分とする正極格子体に二酸化鉛を主成分とする正極活物質が充填された正極板を備えた鉛蓄電池及び該鉛蓄電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

鉛蓄電池では、鉛の一部が酸化された鉛粉と水と希硫酸とを主成分とし、これらに必要なに応じて添加物を添加して、練合によって得られたペーストを鉛（Pb）を主成分とする鋳造格子や連続多孔体に塗着（充填）し、乾燥させたペースト式極板が広く用いられている。ペースト式極板に更にセパレータ（隔離板）を組み合わせて極板群を構成し、極板群を電槽に組み込んだ後、希硫酸を加えて化成充電するか、化成充電後、電槽内に組み込むことによって、鉛蓄電池は電池本来の機能が付与される。このとき、正極活物質の主成分は、二酸化鉛（ PbO_2 ）になっている。

【0003】

このようなペースト式極板を用いた鉛蓄電池には、正極添加剤として硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）が添加されている。 Na_2SO_4 は練合時に正極ペーストに添加するもので、過放電時のイオン伝導度保持、活物質の利用効率向上を主たる目的としている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 Na_2SO_4 がペースト式極板の正極格子体近傍に存在していると、酸化生成物である硫酸イオン SO_4^{2-} が鉛を主成分とする正極格子体を腐食させるので、鉛蓄電池の寿命性能が低下する、という問題がある。

【0005】

本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、 Na_2SO_4 による過放電時のイオン伝導度保持、活物質の利用効率向上を図りつつ、正極格子体の腐食を抑制し長寿命化を実現することができる鉛蓄電池及び該鉛蓄電池の製造方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明の第1の態様は、鉛（Pb）を主成分とする正極格子体に二酸化鉛（ PbO_2 ）を主成分とする正極活物質が充填された正極板を備えた鉛蓄電池において、前記正極板は、前記正極格子体近傍に配置され硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）が無添加の第1の活物質層と、前記正極板の表面に配置され正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された第2の活物質層とを有することを特徴とする。本発明では、正極格子体近傍に硫酸ナトリウムが無添加の第1の活物質層が配置されているので、硫酸イオンによる正極格子体の腐食が抑制され、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができると共に、正極板の表面に正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された第2の活物質層が配置されているので、過放電時の伝導度を保持し正極活物質の利用効率を向上させたまま、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができる。

【0007】

また、本発明の第2の態様は、鉛を主成分とする正極格子体に二酸化鉛を主成分とする正極活物質が充填された正極板を備えた鉛蓄電池の製造方法であって、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを前記正極格子体近傍に配置して第1の活物質層を形成し、正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された正極活物質ペーストを前記正極板の表面に配置して第2の活物質層を形成するステップを含む。本発明では、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを正極格子体近傍に配置して第1の活物質層を形成し、正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された正極活物質ペーストを正極板の表面に配置して第2の活物質層を形成するので、過放電時の伝導度を保持し活物質の利用効率向上を図ることができると共に、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを正極格子体に配置するので、正極格子体は硫酸イオンによる腐食が抑制され、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明を自動車等の車両に搭載される車載用鉛蓄電池に適用した実施の形態について説明する。

【0009】

図1に示すように、本実施形態の鉛蓄電池10は鉛蓄電池10の容器となる角形の電槽1を備えている。電槽1は成形性、電氣的絶縁性、耐腐食性及び耐久性等の点で優れる、例えば、アクリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等の高分子樹脂が材質とされている。

【0010】

図2に示すように、電槽1は一体成形により形成されており、外周壁（図2の符号1の箇所）の内部を仕切る隔壁6によって合計18個のセル室が1列に画定された、いわゆる18セルモノブロック電槽である。電槽1の上部は、ABS、PP、PE等の高分子樹脂を材質とした蓋2と溶着又は接着され封口されている。

10

【0011】

蓋2には、鉛蓄電池10の外部から電解液を各セル室に注入可能とするためにセル室相当個数（18個）の注液口が形成されており、これらの注液口は液口栓5により封口されている。また、両端セル室の上部に対応する蓋2の液口栓5より長側面寄りの隅部には、ロッド状の正極外部出力端子3及び負極外部出力端子4を蓋2から突出させるために2個の外部端子穴が長側面と平行に形成されている。正極外部出力端子3及び負極外部出力端子4は、電槽1の内部側から立設され、蓋2を貫通して突出すると共に蓋2に固定されている。

【0012】

電槽1内に画定された18個の各セル室には、図示しない極板群がそれぞれ1組ずつ収納されており、電槽1には合計18組の極板群が収納されている。各極板群は、未化成負極板6枚及び未化成正極板5枚がガラス繊維からなるセパレータを介して積層されており、化成（初充電）後の各極板群の群電圧は2Vとされる。

20

【0013】

未化成負極板は、鉛粉と、鉛粉に対して13重量%の希硫酸（比重1.26：20℃）と、鉛粉に対して12重量%の水と、を混練して負極活物質ペーストを作り、ペースト40.0gを格子体からなる集電体に充填してから、温度50℃、湿度95%の雰囲気中に18時間放置して熟成させた後に、温度25℃、湿度40%の雰囲気中に2時間放置し、乾燥させて作製される。

【0014】

一方、未化成正極板の活物質ペーストは、鉛粉に対して0.01重量%のカットファイバーを添加し、鉛粉に対して13重量%の希硫酸（比重：1.26：20℃）と、鉛粉に対して12重量%の水と、を混練して作製される。この混練中、冷却可能な混練釜により温度は一定に保たれる。正極活物質ペースト40.0gを格子体からなる集電体に充填してから、温度50℃、湿度95%の雰囲気中に18時間放置して熟成させた後に、温度25℃、湿度40%の雰囲気中に2時間放置し、乾燥させて未化成正極板が作製される。

30

【0015】

各極板群の未化成正極板5枚及び未化成負極板6枚は、それぞれ同一極性の極板同士を接続する正極ストラップ及び負極ストラップに各セル室内で固定されている。図2紙面左端に収容される極板群の正極ストラップ及び図2紙面右端に収容される極板群の負極ストラップを除く各ストラップは、導電性を有しセル室間のストラップを接続するセル間接続体により、隣接する極性の異なるストラップに、電槽1内の隔壁6と交差して（隔壁6を貫通して）それぞれ接続されており、18組の極板群は直列に接続されている。図2紙面左端に収容される極板群の正極ストラップ及び図2紙面右端に収容される極板群の負極ストラップは、上述した正極外部出力端子3及び負極外部出力端子4にそれぞれ接続されている。

40

【0016】

本実施形態の鉛蓄電池10を作製するには、極板群18組を電槽1内の各セル室に収容し、セル間接続体により直列に接続した後、電槽1上部に蓋2を溶着又は接着して取り付け

50

る。続いて、電槽 1 に化成液としての電解液を各注液口から注液し、未化成電池を作製する。この未化成電池を 5.0 A で 23 時間化成した後、各注液口を液口栓 5 で封口することにより、鉛蓄電池 10 を得ることができる。

【0017】

<参考例>

次に、表 1 を参照して、本実施形態に従って作製した鉛蓄電池 10 の参考例の詳細について説明する。

【0018】

【表 1】

	添加 Na_2SO_4 (重量%)	添加方法
参考例 1	3.0	希硫酸に添加
参考例 2	0.5	希硫酸に添加
参考例 3	10.0	希硫酸に添加
参考例 4	—	混練時に正極既化活物質量の 3.0 重量%の Na_2SO_4 添加
参考例 5	0.2	希硫酸に添加
参考例 6	15.0	希硫酸に添加

10

20

【0019】

参考例 1 の電池では、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸に正極既化活物質量の 3.0 重量%の Na_2SO_4 を添加して電解液 (化成液) とした。参考例 2 の電池では、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸に正極既化活物質量の 0.5 重量%の Na_2SO_4 を添加して電解液とした。参考例 3 の電池では、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸に正極既化活物質量の 10.0 重量%の Na_2SO_4 を添加して電解液とした。

【0020】

参考例 4 の電池では、上述した未化成正極板の活物質ペースト混練時に、正極既化活物質量の 3.0 重量%の Na_2SO_4 を添加し、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸を電解液とした。すなわち、参考例 4 では、上述した各実施例及び後述する比較例と異なり、電解液に Na_2SO_4 は添加されていない。参考例 5 の電池では、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸に正極既化活物質量の 0.2 重量%の Na_2SO_4 を添加して電解液とした。参考例 6 の電池では、比重 1.225 (20 °C) の希硫酸に正極既化活物質量の 15.0 重量%の Na_2SO_4 を添加して電解液とした。

30

【0021】

<試験・評価>

[試験] 次に、このようにして作成した参考例 1 ~ 6 の各電池について、40 °C と 75 °C での軽負荷寿命試験及び過放電放置特性試験を行った。なお、過放電放置特性試験では、過放電状態の各電池を 30 日間放置した後、1.5 A で 20 h 充電し、JIS に基づく低温ハイレート試験を行い、6 V までの放電時間が放置前に対し何%であったかを算出した。

40

【0022】

[試験結果] 軽負荷寿命試験の試験結果を表 2 に、過放電放置特性試験の試験結果を表 3 に示す。

【0023】

【表 2】

	40℃軽負荷寿命	75℃軽負荷寿命
参考例1	6582回	3425回
参考例2	6710回	3691回
参考例3	5982回	2846回
参考例4	3227回	2114回
参考例5	6010回	3223回
参考例6	3714回	2055回

【0024】

10

【表3】

	6Vまでの放電時間 (放置前、sec)	6Vまでの放電時間 (放置前、sec)	放置後／放置前 (%)
参考例1	235	173	73.6
参考例2	246	176	71.5
参考例3	238	180	75.6
参考例4	241	171	70.9
参考例5	240	112	46.7
参考例6	238	172	72.2

20

【0025】

【評価】 表2に示したように、40℃軽負荷寿命試験の結果、参考例1～3の電池はいずれも約6000回程度の寿命を有するのに対し、参考例4及び参考例6の電池では3000回乃至4000回程度と、寿命性能が劣っている。また、75℃軽負荷寿命試験の結果でも、参考例1～3の電池は、2800回以上の寿命を有するのに対し、参考例4及び参考例6の電池では2100回程度と、寿命性能が劣っている。一方、表3に示したように、過放電放置特性試験の結果、各電池は6Vまでの放電時間が放置前に対し70%以上の性能を示したのに対し、参考例5の電池は50%未満で過放電放置特性に劣っている。従って、参考例1～参考例3の電池は、高い過放電放置特性を維持したまま、寿命特性が向上していることが分かる。

30

【0026】

本実施形態による参考例1～3の各電池は、正極格子体の腐蝕が抑制されるので、振動や急加減速等の応力が正極格子体に直接加わる車載用鉛蓄電池に適合するばかりか、作製時においても Na_2SO_4 無添加の正極活物質を正極格子体に充填し、電解液中に Na_2SO_4 を添加すればよいので、従来技術の正極既化活物質に対して微量の Na_2SO_4 が均一均等に混練されるまでの混練時間が短縮され、生産性の向上を図ることができる。

【0027】

上記参考例1～3では、一形態として電解液中に正極既化活物質の0.5～10重量%の Na_2SO_4 を添加した例について説明したが、次に示す方法によっても参考例1～3の鉛蓄電池と同様の効果を得ることができる。

40

(1) 正極活物質中に正極既化活物質の0.1～0.5重量%、化成液中に正極既化活物質の0.5～10重量%の Na_2SO_4 を添加する。

(2) 正極活物質層が少なくとも2層の活物質層からなり、正極格子体近傍では Na_2SO_4 無添加の活物質層、正極板表面では正極既化活物質の0.5～10重量%の Na_2SO_4 を添加した活物質層とする。

(3) 正極活物質層が少なくとも2層の活物質層からなり、正極格子体近傍では Na_2SO_4 が無添加の活物質層、正極板表面では正極既化活物質の0.1～3重量%の Na_2SO_4 を添加した活物質層とし、化成液中に正極既化活物質の0.5～10重量%の Na_2SO_4 を添加する。

50

【0028】

また、本実施形態では18セルを1列とした18セルモノブロック電槽1について例示したが、本発明は、例えば、6セルのモノブロック電槽や仕切り板等により電槽内のセル室を画定する他の構造の鉛蓄電池にも適用することができ、更に、本実施形態では開放型の車載用鉛蓄電池10について例示したが、密閉型の鉛蓄電池や据置用鉛蓄電池にも適用することができることはいうまでもない。

【0029】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の第1の態様によれば、正極格子体近傍に硫酸ナトリウムが無添加の第1の活物質層が配置されているので、硫酸イオンによる正極格子体の腐食が抑制され、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができると共に、正極板の表面に正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された第2の活物質層が配置されているので、過放電時の伝導度を保持し正極活物質の利用率を向上させたまま、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができる、という効果を得ることができる。また、本発明の第2の態様によれば、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを正極格子体近傍に配置して第1の活物質層を形成し、正極既化活物質の0.5重量%～10重量%の硫酸ナトリウムが添加された正極活物質ペーストを正極板の表面に配置して第2の活物質層を形成するので、過放電時の伝導度を保持し活物質の利用率向上を図ることができると共に、硫酸ナトリウムが無添加の正極活物質ペーストを正極格子体に配置するので、正極格子体は硫酸イオンによる腐食が抑制され、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができる、という効果を得

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される実施形態の鉛蓄電池の外観斜視図である。

【図2】実施形態の鉛蓄電池の電槽の平面図である。

【符号の説明】

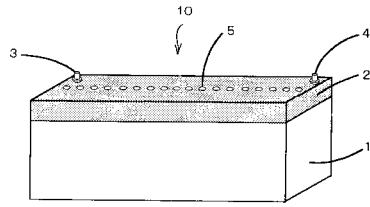
- 1 電槽
- 2 蓋
- 3 正極外部出力端子
- 4 負極外部出力端子
- 5 液口栓
- 6 隔壁
- 10 鉛蓄電池

10

20

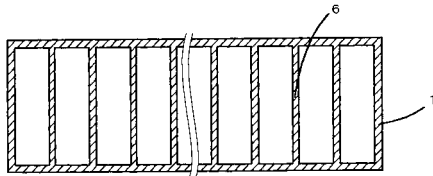
30

【図 1】



- 1 電槽 4 負極外部出力端子
 2 蓋 5 液口栓
 3 正極外部出力端子 10 鉛蓄電池

【図 2】



6 隔壁

フロントページの続き

(72)発明者 大越 哲郎

東京都中央区日本橋本町二丁目８番７号 新神戸電機株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開平０８－０３７００２（ＪＰ，Ａ）

特開平０１－３０２６６１（ＪＰ，Ａ）

特開平０４－１５５７６１（ＪＰ，Ａ）

特開平０４－２１８２６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62、10/00-10/04、10/06-10/34