

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7147776号

(P7147776)

(45)発行日 令和4年10月5日(2022.10.5)

(24)登録日 令和4年9月27日(2022.9.27)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/06 (2006.01)

H 0 1 M 10/06

L

H 0 1 M 10/12 (2006.01)

H 0 1 M 10/12

K

H 0 1 M 50/463 (2021.01)

H 0 1 M 50/463

B

H 0 1 M 50/466 (2021.01)

H 0 1 M 50/466

H 0 1 M 4/14 (2006.01)

H 0 1 M 4/14

Q

請求項の数 8 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-550929(P2019-550929)

(86)(22)出願日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(86)国際出願番号 PCT/JP2018/037298

(87)国際公開番号 WO2019/087679

(87)国際公開日 令和1年5月9日(2019.5.9)

審査請求日 令和3年7月6日(2021.7.6)

(31)優先権主張番号 特願2017-211358(P2017-211358)

(32)優先日 平成29年10月31日(2017.10.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(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 110002745弁理士法人河崎特許事務所

(72)発明者 京 真観

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 G S ユアサ内

(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 G S ユアサ内

(72)発明者 和田 秀俊

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 G S ユアサ内

審査官 富士 美香

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】

正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備え、

前記セパレータは、少なくとも前記負極板側にリブを備え、

前記電解液は、アルミニウムイオンを含み、

前記電解液中の前記アルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下である、鉛蓄電池。

【請求項2】

前記電解液中の前記アルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下である、請求項1に記載の鉛蓄電池。

10

【請求項3】

前記セパレータは、さらに前記正極板側にもリブを備える、請求項1または2に記載の鉛蓄電池。

【請求項4】

前記セパレータは、袋状である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項5】

前記セパレータは、前記負極板を収容している、請求項4に記載の鉛蓄電池。

【請求項6】

前記セパレータは、前記正極板を収容している、請求項4に記載の鉛蓄電池。

20

【請求項 7】

前記リブは、前記負極板の高さ方向に沿って形成されている、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 8】

さらに、前記正極板と前記負極板との間に介在する繊維マットを備える、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、車載用、産業用の他、様々な用途で使用されている。鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、負極板および正極板の間に介在するセパレータと、電解液とを含む。

【0003】

電解液には、一般に、硫酸水溶液が利用される（特許文献 1）。特許文献 1 では、電解液にアルミニウムイオンを含有させることも提案されている。

【0004】

一方、セパレータとしては、リブを有するものが使用されることがある。特許文献 2 では、主リブと、主リブの反対側の面に形成されたミニリブとを備える液式鉛蓄電池用セパレータが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2016 - 152130 号公報

特開 2015 - 216125 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

鉛蓄電池は、部分充電状態（P S O C）と呼ばれる充電不足状態で使用されることがある。例えば、充電制御車やアイドリングストップ（I S）車では、鉛蓄電池が P S O C で使用されることになる。そのため、鉛蓄電池には、P S O C 条件下でのサイクル試験において寿命性能（以下、P S O C 寿命性能と言う）に優れることが求められる。アルミニウムイオンを含む電解液を用いると、P S O C 寿命性能がある程度改善されるものの、過放電後の充電受入性が低下する。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面は、正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備え、

前記セパレータは、少なくとも前記負極板側にリブを備え、

40

前記電解液は、アルミニウムイオンを含み、

前記電解液中の前記アルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下である、鉛蓄電池に関する。

【発明の効果】

【0008】

鉛蓄電池において、優れた P S O C 寿命性能を確保できるとともに、過放電後の充電受入性の低下を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の一側面に係る鉛蓄電池の外観と内部構造を示す、一部を切り欠いた分解

50

斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備える。セパレータは、少なくとも負極板側にリブ（第1リブ）を備える。電解液は、アルミニウムイオンを含み、電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下である。

【0011】

鉛蓄電池では、従来、ナトリウムイオンやアルミニウムイオンなどの金属イオンが電解液に添加されている。例えば、ナトリウムイオンを添加すると、浸透短絡が抑制され、アルミニウムイオンを添加すると、P S O C寿命性能が向上する。

10

【0012】

また、鉛蓄電池では、放電時には、正極および負極の双方で硫酸鉛が生成するとともに正極では水が生成する。一方、充電時には、硫酸鉛と水から、金属鉛、二酸化鉛、および硫酸が生成する。アルミニウムイオンを電解液に添加すると、放電時に析出する硫酸鉛が微細化され、充電時における硫酸鉛から金属鉛への還元性が向上する。その結果、還元されずに蓄積される硫酸鉛の量が低減され、P S O C寿命性能がある程度向上する。しかし、P S O C寿命が長くなると、硫酸鉛の蓄積量が必然的に多くなるため、電解液の比重が小さくなる。この電解液の比重の低下は特に過放電時に顕著である。電解液の比重が小さくなると、電解液に含まれるアルミニウムイオンが、水酸化アルミニウムとして析出し、電解液の抵抗が大きくなる。よって、過放電時の充電受入性が低下する。しかし、このような過放電時の充電受入性の低下は、電解液にナトリウムイオンを添加しても起こらず、アルミニウムイオンを電解液に添加した場合に特有の課題であり、従来知られていない。

20

【0013】

本発明の上記側面では、 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下の濃度のアルミニウムイオンを含む電解液を用いる際に、少なくとも負極板側に第1リブを備えるセパレータを用いる。セパレータの第1リブにより、負極板近傍における電解液の拡散性が向上するため、負極板近傍における電解液の比重の低下が抑制される。これにより、過放電時において、水酸化アルミニウムの析出が抑制されるため、電解液の抵抗が低下し、その結果、充電受入性の低下を抑制できる。また、電解液の比重の低下が抑制されることで、硫酸鉛の粗大化が抑制されるため、アルミニウムイオンによる効果と合わせて、P S O C寿命性能を向上できる。

30

【0014】

なお、第1リブを設けることによるP S O C寿命性能の向上効果は、電解液中のアルミニウムイオンの濃度が 0.01 mol/L の場合にはほとんど得られない。ところが、電解液中のアルミニウムイオンの濃度が 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下になると、 0.01 mol/L の場合に比較して、第1リブによるP S O C寿命性能の向上効果が顕著に大きくなる。このように、アルミニウムイオンの濃度が 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下の場合には、第1リブを設けることによる効果が顕在化し、十分に発揮される。

40

【0015】

アルミニウムイオンを電解液に添加すると、P S O C寿命が長くなる。その結果、硫酸鉛の蓄積および電解液の成層化に伴い、電解液の上部の比重が低下する。そのため、寿命末期には、負極側で電解液中の鉛イオンが還元されて金属鉛がデンドライド状に析出し、浸透短絡が起こり易くなる。それに対し、本発明の上記側面では、アルミニウムイオンの作用により、硫酸鉛の粒子径が小さくなるとともに、セパレータの負極板側の第1リブの作用により、負極板近傍における電解液の拡散性が向上することで、電解液の比重の低下が抑制される。よって、P S O C寿命が長くなり、寿命末期の浸透短絡が起こり易い条件下であっても、電解液中の鉛イオン濃度の増加を抑制し、浸透短絡を抑制することができる。

50

【0016】

過放電後の充電受入性をさらに高める観点からは、電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下であることが好ましい。

【0017】

電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、既化成の満充電状態の鉛蓄電池から取り出した電解液の誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により求められる。より具体的には、ICP発光分析装置（（株）島津製作所製、ICPS-8000）により原子吸光測定を行い、検量線によりアルミニウムイオンの濃度を求める。

【0018】

本明細書中、鉛蓄電池の満充電状態とは、液式の電池の場合、25℃の水槽中で、 0.2 C A の電流で 2.5 V /セルに達するまで定電流充電を行った後、さらに 0.2 C A で2時間、定電流充電を行った状態である。また、制御弁式の電池の場合、満充電状態とは、25℃の気槽中で、 0.2 C A で、 2.23 V /セルの定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流が 1 mA 以下になった時点で充電を終了した状態である。

なお、本明細書中、 1 C A とは電池の公称容量（Ah）と同じ数値の電流値（A）である。例えば、公称容量が 30 Ah の電池であれば、 1 C A は 30 A であり、 1 mA は 30 mA である。

【0019】

セパレータは、さらに正極板側にもリブ（第2リブ）を備えることが好ましい。この場合、セパレータの酸化劣化を抑制することができる。

【0020】

セパレータは、袋状であってもよい。袋状のセパレータを用いる場合、電解液が滞留し易くなるが、第1リブや第2リブを設けることで、電解液の拡散性が高まり、PSC寿命性能をさらに向上できるとともに、過放電後の充電受入性の低下をさらに抑制することができる。また、浸透短絡を抑制する効果もさらに高まる。袋状のセパレータが、正極板を収容している場合には、電解液の成層化を抑制し易くなる。袋状のセパレータが、負極板を収容している場合には、袋内に第1リブが形成されることで、袋内における電解液の拡散性を高め易くなる。また、正極集電体とは異なり、充放電時の負極集電体の伸びは小さいため、負極板を袋状セパレータに収容する場合には、集電体の伸びに伴うセパレータ破れが抑制されることで短絡を抑制できる。

【0021】

鉛蓄電池は、正極板と負極板との間に介在する繊維マットを備えていてもよい。繊維マットを設ける場合、電極板が繊維マットで圧迫されて、電極板の周囲の電解液が少なくなるとともに拡散性も低下する。本発明の上記側面では、少なくともセパレータの負極板側に第1リブを設けることで、繊維マットを設ける場合でも、負極板近傍に電解液を保持することができるとともに、電解液の拡散性を向上できる。

【0022】

以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池について、主要な構成要件ごとに説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0023】

（セパレータ）

セパレータは、微多孔膜で構成されたベース部と、ベース部の少なくとも一方の主面から突出するリブとを備えている。セパレータは、ベース部の一方の主面から突出するリブと、ベース部の他方の主面から突出するリブとを備えていてもよい。セパレータは、一方の主面から突出するリブを少なくとも備えており、このリブが負極板側に位置するように配置される。この負極板側に位置するリブを第1リブと呼ぶ。セパレータがベース部の他方の主面から突出するリブを備える場合には、このリブは、正極板側（つまり、正極板に対向するように）に配置される。この正極板側に位置するリブを第2リブと呼ぶ。第1リブにより負極板近傍における電解液の拡散性を高めることができるため、PSC寿命性能を向上することができるとともに、浸透短絡を抑制できる。また、水酸化アルミニウムの

10

20

30

40

50

析出が抑制されるため、過放電時の充電受入性の低下を抑制することができる。

【0024】

セパレータは、ポリマー材料（ただし、繊維とは異なる）で形成される。少なくともベース部は、多孔性のシートであり、多孔性のフィルムと呼ぶこともできる。セパレータは、ポリマー材料で形成されたマトリックス中に分散した充填剤（例えば、シリカなどの粒子状充填剤、および／または繊維状充填剤）を含んでもよい。セパレータは、耐酸性を有するポリマー材料で構成することが好ましい。このようなポリマー材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。

【0025】

なお、以下に説明するベース部の平均厚み、リブの平均高さ、およびリブの平均ピッチは、上記と同様に、既化成で満充電後の鉛蓄電池から取り出して洗浄、真空乾燥（大気圧より低い圧力下で乾燥）したセパレータについて求めるものとする。

【0026】

ベース部の平均厚みは、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であり、 $150\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ベース部の平均厚みがこのような範囲である場合、高容量を確保しながら、第1リブおよび必要に応じて第2リブの高さを確保し易くなる。

ベース部の平均厚みは、セパレータの断面写真において、任意に選択した5箇所についてベース部の厚みを計測し、平均化することにより求められる。

【0027】

第1リブは、セパレータの、負極板と対向する側の面に形成されている。第1リブの平均高さは、例えば、 0.05mm 以上であり、 0.07mm 以上であることが好ましい。第1リブの平均高さがこのような範囲である場合、電解液をより拡散し易くなる。高容量を確保する観点から、第1リブの平均高さは、例えば、 0.40mm 以下であり、 0.20mm 以下であることが好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。セパレータにおいては、少なくとも負極板と対向する領域（好ましくは負極電極材料が存在する領域）にこのような平均高さで第1リブが形成されていることが好ましい。例えば、セパレータの負極板と対向する領域の面積の70%以上にこのような平均高さの第1リブが形成されていることが好ましい。

【0028】

なお、第1リブの高さとは、第1リブの所定の位置におけるベース部の一方の主面から第1リブの頂部までの距離を言う。ベース部の主面が平面でない場合には、セパレータを、第1リブ側を上にして平置きしたときに、ベース部の一方の主面の最も高い位置から、第1リブの所定の位置における第1リブの頂部までの距離を第1リブの高さとする。第1リブの平均高さは、ベース部の一方の主面において、第1リブの任意に選択される10箇所において計測した第1リブの高さを平均化することにより求められる。

【0029】

ベース部の一方の主面において第1リブのパターンは特に制限されず、第1リブは、ランダムに形成されていてもよく、ストライプ状、曲線状、格子状などに形成されていてもよい。電解液をより拡散し易くする観点からは、ベース部の一方の主面において、複数の第1リブがストライプ状に並ぶように形成することが好ましい。ストライプ状の第1リブの向きは特に制限されず、例えば、複数の第1リブは、負極板の高さ方向や幅方向に沿って形成してもよい。電解液の比重は、電極板の上下で差が生じ易いため、電解液の拡散性をより高める観点からは、複数の第1リブを、負極板の高さ方向に沿ってストライプ状に形成することが好ましい。

【0030】

なお、負極板および正極板の一端部には、通常、極板群から電流を取り出すための耳部が形成されている。この耳部を上にした状態における負極板や正極板の鉛直方向を、負極板や正極板の高さ方向と言うものとする。負極板や正極板の幅方向とは、高さ方向と直交し、負極板や正極板の主面を横切る方向である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

ストライプ状や格子状の第 1 リブの平均ピッチは、例えば、0 . 3 mm 以上 1 0 mm 以下であり、0 . 5 mm 以上 5 mm 以下であることが好ましい。セパレータが、このような範囲の平均ピッチで第 1 リブが形成されている領域を含む場合、負極板近傍の電解液の拡散性を向上する効果が得られ易い。セパレータにおいて、負極板（好ましくは負極電極材料が存在する領域）と対向する領域にこのような平均ピッチで第 1 リブが形成されていることが好ましい。例えば、負極板と対向する領域の面積の 7 0 % 以上にこのような平均ピッチの第 1 リブが形成されていることが好ましい。セパレータの端部など、負極板と対向しない領域や負極板の負極電極材料が存在しない領域に対向する領域には、第 1 リブを形成しても形成しなくてもよく、複数の第 1 リブを密に（例えば、0 . 5 mm 以上 5 mm 以下の平均ピッチで）形成してもよい。

10

【 0 0 3 2 】

なお、第 1 リブのピッチとは、隣接する第 1 リブの頂部間距離（より具体的には、第 1 リブを横切る方向における隣接する第 1 リブの中心間距離）である。

第 1 リブの平均ピッチは、任意に選択される 1 0 箇所において計測した第 1 リブのピッチを平均化することにより求められる。なお、セパレータの負極板と対向しない領域や負極電極材料が存在しない領域と対向する領域に第 1 リブが密に形成されている場合には、この領域を除いて平均ピッチを算出すればよい。このような部分的に密に形成された第 1 リブの平均ピッチは、この領域について上記と同様に算出できる。

【 0 0 3 3 】

第 2 リブは、セパレータの、正極板と対向する側の面に形成されている。第 2 リブの平均高さは、例えば、0 . 3 mm 以上であり、0 . 4 mm 以上であることが好ましい。第 2 リブの平均高さがこのような範囲である場合、セパレータの酸化劣化を抑制し易くなる。高容量を確保する観点から、第 2 リブの平均高さは、例えば、1 . 0 mm 以下であり、0 . 7 mm 以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。セパレータにおいて、少なくとも正極板と対向する領域（好ましくは正極電極材料が存在する領域）にこのような平均高さで第 2 リブが形成されていることが好ましい。例えば、正極板と対向する領域の面積の 7 0 % 以上にこのような平均高さの第 2 リブが形成されていることが好ましい。

20

【 0 0 3 4 】

なお、第 2 リブの平均高さは、第 1 リブの場合に準じて求められる。第 2 リブの高さは、第 1 リブの場合に準じて、第 2 リブの所定の位置におけるベース部の他方の主面から第 2 リブの頂部までの距離を言う。

30

【 0 0 3 5 】

第 2 リブのパターンや向きは、特に制限されず、例えば、第 1 リブについて記載したものをから選択すればよい。ストライプ状や格子状の第 2 リブの平均ピッチは、例えば、1 mm 以上 1 5 mm 以下であり、5 mm 以上 1 0 mm 以下であることが好ましい。セパレータが、このような範囲の平均ピッチで第 2 リブが形成されている領域を含む場合、セパレータの酸化劣化を抑制する効果がさらに高まる。セパレータにおいて、正極板と対向する領域（好ましくは正極電極材料が存在する領域）にこのような平均ピッチで第 2 リブが形成されていることが好ましい。例えば、セパレータの正極板と対向する領域の面積の 7 0 % 以上にこのような平均ピッチの第 2 リブが形成されていることが好ましい。セパレータの端部など、正極板と対向しない領域や正極板の正極電極材料が存在しない領域に対向する領域には、第 2 リブを形成しても形成しなくてもよく、複数の第 2 リブを密に（例えば、0 . 5 mm 以上 5 mm 以下の平均ピッチで）形成してもよい。

40

なお、第 2 リブのピッチとは、隣接する第 2 リブの頂部間距離（より具体的には、第 2 リブを横切る方向における隣接する第 2 リブの中心間距離）である。第 2 リブの平均ピッチは、第 1 リブの平均ピッチに準じて算出できる。

【 0 0 3 6 】

シート状のセパレータを、負極板と正極板との間に挟んでもよく、袋状のセパレータに

50

負極板または正極板を収容することで、負極板と正極板との間にセパレータを介在させてもよい。袋状のセパレータを用いる場合には電解液が拡散しにくくなるが、第1リブや第2リブを設けることで拡散性が向上する。袋状のセパレータで負極板を収容する場合には、第1リブにより、負極板近傍の電解液の拡散性を高め易くなる。袋状のセパレータで正極板を収容する場合には、成層化を抑制することができる。

【0037】

セパレータは、例えば、造孔剤（ポリマー粉末などの固形造孔剤、および/またはオイルなどの液状造孔剤など）とポリマー材料などを含む樹脂組成物を、シート状に押し出し成形した後、造孔剤を除去して、ポリマー材料のマトリックス中に細孔を形成することにより得られる。リブは、例えば、押出成形する際に形成してもよく、シート状に成形した後または造孔剤を除去した後に、リブに対応する溝を有するローラで押圧することにより形成してもよい。充填剤を用いる場合には、樹脂組成物に添加することが好ましい。

10

【0038】

（電解液）

電解液は、硫酸を含む水溶液であり、アルミニウムイオンを含んでいる。電解液は、必要に応じてゲル化させてもよい。電解液は、必要に応じて、鉛蓄電池に利用される添加剤を含むことができる。

【0039】

電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下である。アルミニウムイオンの濃度が、 0.02 mol/L 未満（例えば、 0.01 mol/L ）では、第1リブによるP SOC寿命性能の向上効果を十分に発揮することができない。また、アルミニウムイオンの濃度が 0.02 mol/L 未満（例えば、 0.01 mol/L ）の場合には、第1リブを設けることによる過放電後の充電受入性の向上効果は得られない。アルミニウムイオンの濃度が、 0.25 mol/L を超えると、過放電後の充電受入性の低下が顕著になる。過放電後の高い充電受入性を確保する観点からは、電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、 0.02 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下であることが好ましい。第1リブによる過放電後の充電受入性の低下抑制効果が顕在化し易い観点からは、電解液中のアルミニウムイオンの濃度は、 0.05 mol/L 以上（例えば、 0.05 mol/L 以上 0.25 mol/L 以下、または 0.05 mol/L 以上 0.20 mol/L 以下）であることが好ましい。

20

30

【0040】

アルミニウムイオンは、例えば、アルミニウム化合物を、硫酸を含む水溶液に溶解させることにより、電解液に含有させることができる。アルミニウム化合物としては、硫酸を含む水溶液に溶解性のものが使用される。このような化合物としては、例えば、無機酸のアルミニウム塩などが使用され、中でも、硫酸アルミニウムが好ましい。

【0041】

化成後で満充電状態の鉛蓄電池における電解液の20における比重は、例えば、 1.10 g/cm^3 以上 1.35 g/cm^3 以下である。

【0042】

（正極板）

鉛蓄電池の正極板には、ペースト式とクラッド式がある。

40

ペースト式正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを具備する。正極電極材料は、正極集電体に保持されている。ペースト式正極板では、正極電極材料は、正極板から正極集電体を除いたものである。正極集電体は、負極集電体と同様に形成すればよく、鉛または鉛合金の鑄造や、鉛または鉛合金シートの加工により形成することができる。

【0043】

クラッド式正極板は、複数の多孔質のチューブと、各チューブ内に挿入される芯金と、芯金が挿入されたチューブ内に充填される正極電極材料と、複数のチューブを連結する連座とを具備する。クラッド式正極板では、正極電極材料は、正極板から、チューブ、芯金、および連座を除いたものである。

50

【 0 0 4 4 】

正極集電体に用いる鉛合金としては、耐食性および機械的強度の点で、P b - C a 系合金、P b - C a - S n 系合金が好ましい。正極集電体は、組成の異なる鉛合金層を有してもよく、合金層は複数でもよい。芯金には、P b - C a 系合金や P b - S b 系合金を用いることが好ましい。

正極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する正極活物質（二酸化鉛もしくは硫酸鉛）を含む。正極電極材料は、必要に応じて、他の添加剤を含んでもよい。

【 0 0 4 5 】

未化成のペースト式正極板は、負極板の場合に準じて、正極集電体に、正極ペーストを充填し、熟成、乾燥することにより得られる。その後、未化成の正極板を化成する。正極ペーストは、鉛粉、添加剤、水、硫酸を練合することで調製される。

10

クラッド式正極板は、芯金が挿入されたチューブに鉛粉または、スラリー状の鉛粉を充填し、複数のチューブを連座で結合することにより形成される。

【 0 0 4 6 】

（負極板）

鉛蓄電池の負極板は、負極集電体と、負極電極材料とで構成されている。負極電極材料は、負極板から負極集電体を除いたものである。負極集電体は、鉛（P b）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛または鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。負極集電体として負極格子を用いると、負極電極材料を担持させ易いため好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

負極集電体に用いる鉛合金は、P b - S b 系合金、P b - C a 系合金、P b - C a - S n 系合金のいずれであってもよい。これらの鉛もしくは鉛合金は、更に、添加元素として、B a、A g、A l、B i、A s、S e、C u などからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。

【 0 0 4 8 】

負極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（鉛もしくは硫酸鉛）を含んでおり、防縮剤、カーボンブラックのような炭素質材料、硫酸バリウムなどを含んでもよく、必要に応じて、他の添加剤を含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

30

充電状態の負極活物質は、海綿状鉛であるが、未化成の負極板は、通常、鉛粉を用いて作製される。

【 0 0 5 0 】

負極板は、負極集電体に、負極ペーストを充填し、熟成および乾燥することにより未化成の負極板を作製し、その後、未化成の負極板を化成することにより形成できる。負極ペーストは、鉛粉と有機防縮剤および必要に応じて各種添加剤に、水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成工程では、室温より高温かつ高湿度で、未化成の負極板を熟成させることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の負極板を含む極板群を浸漬させた状態で、極板群を充電することにより行うことができる。ただし、化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行ってもよい。化成により、海綿状鉛が生成する。

40

【 0 0 5 2 】

（繊維マット）

鉛蓄電池は、さらに、正極板と負極板との間に介在する繊維マットを備えていてもよい。繊維マットを配置する場合には、電極板が繊維マットで圧迫されて、電極板の周囲に電解液を保持し難くなる。本発明の上記側面では、セパレータに第1リブを設けるため、負極板近傍に電解液を確保し易くなり、電解液の高い拡散性を確保することができる。

【 0 0 5 3 】

繊維マットは、セパレータとは異なり、シート状の繊維集合体で構成される。このよう

50

な繊維集合体としては、電解液に不溶な繊維が絡み合ったシートが使用される。このようなシートには、例えば、不織布、織布、編み物などがある。

【 0 0 5 4 】

繊維としては、ガラス繊維、ポリマー繊維（ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などのポリエステル繊維など）、パルプ繊維などを用いることができる。ポリマー繊維の中では、ポリオレフィン繊維が好ましい。

【 0 0 5 5 】

繊維マットは、繊維以外の成分、例えば、耐酸性の無機粉体、結着剤としてのポリマーなどを含んでもよい。無機粉体としては、シリカ粉末、ガラス粉末、珪藻土などを用いることができる。ただし、繊維マットは、繊維を主体とする。例えば、繊維マットの 6 0 質量 % 以上が繊維で形成されている。

10

【 0 0 5 6 】

繊維マットは、負極板と正極板との間に配置すればよい。負極板と正極板との間には、セパレータも配置されるため、繊維マットは、負極板と正極板との間において、例えば、負極板とセパレータとの間、および / またはセパレータと正極板との間に配置してもよい。電解液の成層化を抑制する観点からは、繊維マットは負極板と接するように配置することが好ましい。また、正極活物質の軟化および脱落を抑制する観点からは、繊維マットは正極板と接するように配置することが好ましい。軟化および脱落の抑制効果が高まる観点からは、繊維マットは、正極板に圧迫した状態で配置することが好ましいが、この場合、負極板近傍の電解液が不足し易くなる。本実施形態では、セパレータの負極板側に第 1 リブを設けるため、繊維マットを正極板側に配置する場合でも、負極板近傍に電解液を確保することができる。

20

【 0 0 5 7 】

図 1 に、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池の一例の外観を示す。

鉛蓄電池 1 は、極板群 1 1 と電解液（図示せず）とを収容する電槽 1 2 を具備する。電槽 1 2 内は、隔壁 1 3 により、複数のセル室 1 4 に仕切られている。各セル室 1 4 には、極板群 1 1 が 1 つずつ収納されている。電槽 1 2 の開口部は、負極端子 1 6 および正極端子 1 7 を具備する蓋 1 5 で閉じられる。蓋 1 5 には、セル室毎に液口栓 1 8 が設けられている。補水の際には、液口栓 1 8 を外して補水液が補給される。液口栓 1 8 は、セル室 1 4 内で発生したガスを電池外に排出する機能を有してもよい。

30

【 0 0 5 8 】

極板群 1 1 は、それぞれ複数枚の負極板 2 および正極板 3 を、セパレータ 4 を介して積層することにより構成されている。ここでは、負極板 2 を収容する袋状のセパレータ 4 を示すが、セパレータの形態は特に限定されない。電槽 1 2 の一方の端部に位置するセル室 1 4 では、複数の負極板 2 を並列接続する負極棚部 6 が貫通接続体 8 に接続され、複数の正極板 3 を並列接続する正極棚部 5 が正極柱 7 に接続されている。正極柱 7 は蓋 1 5 の外部の正極端子 1 7 に接続されている。電槽 1 2 の他方の端部に位置するセル室 1 4 では、負極棚部 6 に負極柱 9 が接続され、正極棚部 5 に貫通接続体 8 が接続される。負極柱 9 は蓋 1 5 の外部の負極端子 1 6 と接続されている。各々の貫通接続体 8 は、隔壁 1 3 に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室 1 4 の極板群 1 1 同士を直列に接続している。

40

【 0 0 5 9 】

[実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

《 鉛蓄電池 A 1 ~ A 5 および B 1 》

(1) 負極板の作製

鉛粉、水、希硫酸、カーボンブラック、および有機防縮剤を混合して、負極ペーストを得た。負極ペーストを、負極集電体としての P b - C a - S n 系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成、乾燥し、未化成の負極板を得た。有機防縮剤には、リグニン

50

スルホン酸ナトリウムを用いた。カーボンブラックおよび有機防縮剤は、それぞれ、負極電極材料 100 質量%に含まれる含有量が 0.3 質量%および 0.2 質量%となるように、添加量を調整して、負極ペーストに配合した。

【0061】

(2) 正極板の作製

鉛粉と、水と、硫酸とを混練させて、正極ペーストを作製した。正極ペーストを、正極集電体としての Pb - Ca - Sn 系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成、乾燥し、未化成の正極板を得た。

【0062】

(3) 鉛蓄電池の作製

未化成の各負極板を、ポリエチレン製の微多孔膜で形成された袋状セパレータに収容し、セル当たり未化成の負極板 5 枚と未化成の正極板 4 枚とで極板群を形成した。セパレータは、袋の内側に第 1 リブを、袋の外側に第 2 リブを有していた。セパレータは、ストライプ状の複数の第 1 リブおよび複数の第 2 リブを備えており、複数の第 1 リブおよび複数の第 2 リブは、それぞれ、負極板および正極板の高さ方向に沿って形成されていた。第 1 リブの平均高さは、0.1 mm であり、負極板に対向する領域において第 1 リブの平均ピッチは、1 mm であった。第 2 リブの平均高さは、0.4 mm であり、正極板に対向する領域において第 2 リブの平均ピッチは、10 mm であった。また、セパレータのベース部の平均厚みは、0.2 mm であった。なお、セパレータのリブの平均高さ、ベース部の平均厚み、リブの平均ピッチは、鉛蓄電池作製前のセパレータについて求めた値であるが、作製後の鉛蓄電池から取り出したセパレータについて既述の手順で測定した値とほぼ同じである。

【0063】

極板群をポリプロピレン製の電槽に挿入し、電解液を注液して、電槽内で化成を施して、公称電圧 12 V および公称容量が 30 A h (5 時間率) の液式の鉛蓄電池 A 1 ~ A 5 および B 1 を組み立てた。電解液としては、20 における比重が 1.28 の硫酸水溶液に、硫酸アルミニウムを溶解させたものを用いた。硫酸アルミニウムの添加量は、各電池につき、電解液中に含まれるアルミニウムイオンの濃度が表 2 に示す値となるように調節した。なお、電解液を調製した際に硫酸アルミニウムが完全に溶解していれば、電解液を調製する際のアルミニウムの濃度 (つまり、硫酸アルミニウムの濃度) が、既化成の満充電後の鉛蓄電池における電解液中のアルミニウムイオン濃度とほぼ同じになる。

【0064】

《鉛蓄電池 B 2》

硫酸アルミニウムを用いずに調製した電解液を用いた。これ以外は、鉛蓄電池 A 1 と同様にして鉛蓄電池 B 2 を組み立てた。

【0065】

《鉛蓄電池 B 3》

第 1 リブを有さない袋状のセパレータを用いた。これ以外は、鉛蓄電池 B 2 と同様にして鉛蓄電池 B 3 を組み立てた。

【0066】

《鉛蓄電池 B 4 ~ B 9》

第 1 リブを有さない袋状のセパレータを用いた。これ以外は、鉛蓄電池 B 1 および A 1 ~ A 5 と同様にして鉛蓄電池 B 4 ~ B 9 をそれぞれ組み立てた。

【0067】

[評価 1 : P S O C 寿命性能]

S B A S 0101 : 2014 に準拠して、アイドリングストップ条件で、鉛蓄電池の充放電を行った。具体的には、25 において、下記の (a) ~ (c) を 1 サイクルとして、放電末電圧が 7.2 V 以下になるまで繰り返し、このときのサイクル数を求めた。鉛蓄電池 B 3 におけるサイクル数を 100 としたときの比率で P S O C 寿命性能を評価した。なお、充放電時には、3600 サイクル毎に 40 時間 ~ 48 時間休止した。

10

20

30

40

50

(a) 放電 1 : 3 2 A の電流値で 5 9 秒放電する。

(b) 放電 2 : 3 0 0 A の電流値で 1 秒間放電する。

(c) 充電 : 制限電流 1 0 0 A および 1 4 . 0 V の電圧で 6 0 秒間充電する。

【 0 0 6 8 】

[評価 2 : 過放電後の充電受入性]

既化成で満充電後の鉛蓄電池を用いて、J I S D 5 3 0 1 : 2 0 0 6 に規定される高率放電特性試験を行い、放電電流 (1 5 0 A) にて、- 1 5 で端子電圧が単セル当たり 1 V に到達するまで放電し、このときの放電時間 (初期放電時間 t_0) を求めた。

【 0 0 6 9 】

次いで、表 1 に示す工程 1 および工程 2 の条件で鉛蓄電池を過放電状態とした後、工程 3 および工程 4 の条件で回復充電を実施した。過放電後に回復充電した鉛蓄電池について、上記と同様に高率放電特性試験を行い、放電時間 (t_1) を求めた。過放電前後の高率放電性能の比 t_1 / t_0 を算出し、過放電後の充電受入性の指標とした。結果は、鉛蓄電池 B 3 の結果を 1 0 0 としたときの比率で表した。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

工程	内容	試験条件		水槽温度 (°C)
		電流、電圧、または抵抗	打切条件	
1	CC放電	0.05CA	1.0V／セル	25
2	抵抗放置	10Ω	28日	
3	CV充電	2.4V／セル、最大20A	10分	
4	CC充電	0.1CA	20時間	

※ CC放電: 定電流放電

CV充電: 定電圧充電

CC充電: 定電流充電

【 0 0 7 1 】

[評価 3 : 浸透短絡]

評価 1 で評価した後の鉛蓄電池を分解し、セパレータを取り出して、鉛の浸透痕の有無を確認した。

鉛蓄電池 A 1 ~ A 5 および B 1 ~ B 9 の結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	第1リブ	Alイオン濃度 (mol/L)	PSOC 寿命性能	過放電後の 充電受入性	浸透痕
B3	無	0	100	100	無
B4		0.01	105	100	無
B5		0.02	117	98	有
B6		0.05	147	96	有
B7		0.1	145	95	有
B8		0.2	140	95	有
B9		0.25	137	92	有
B2	有	0	103	101	無
B1		0.01	106	100	無
A1		0.02	121	99	無
A2		0.05	151	101	無
A3		0.1	149	99	無
A4		0.2	145	98	無
A5		0.25	145	95	無

【0073】

表2に示されるように、電解液中のアルミニウムイオン濃度が0.02mol/L以上0.25mol/L以下であり、第1リブを備えるセパレータを用いた鉛蓄電池A1～A5では、アルミニウムイオン濃度が0.02mol/L未満である鉛蓄電池B1およびB2と比較して、PSOC寿命性能が大きく（具体的には、10～50%も）向上している。鉛蓄電池A1～A5では、過放電後の充電受入性の低下が抑制されており、中でも、鉛蓄電池A1～A4では、アルミニウムイオンを含まない電解液を用いた鉛蓄電池B2に匹敵する結果が示された。

【0074】

また、第1リブを有さないセパレータを用いた鉛蓄電池B3～B9との比較から、鉛蓄電池A1～A5では、第1リブの存在により、PSOC寿命性能が大きく向上している。セパレータが第1リブを有さない場合、アルミニウムイオン濃度が0.02mol/L以上になると、過放電後の充電受入性が低下する傾向が見られるが（鉛蓄電池B3～B9）、第1リブを設けることで、このようなアルミニウムイオン濃度でも、過放電後の充電受入性の低下が抑制されている。

【0075】

なお、第1リブによるPSOC寿命性能の向上効果は、アルミニウムイオン濃度が0.01mol/Lの場合には、ほとんど得られない（電池B4と電池B1との比較）。これに対し、アルミニウムイオン濃度が0.02～0.25mol/Lでは、第1リブによる向上効果（つまり、アルミニウムイオンによる効果を差し引いた効果）が顕在化し、第1リブによるPSOC寿命性能の向上効果は、0.01mol/Lの場合の4倍以上となっている。第1リブによる過放電後の充電受入性の向上効果（つまり、アルミニウムイオンによる効果を差し引いた効果）は、アルミニウムイオン濃度が0.01mol/Lのとき

は得られないのに対し（電池 B 4 と電池 B 1 との比較）、 0.05 mol/L 以上の場合に特に顕著になる。

【0076】

アルミニウムイオン濃度が 0.02 mol/L 以上になると、第 1 リブを有さないセパレータを用いた場合には、浸透痕が確認される（鉛蓄電池 B 5 ~ B 9）。これに対し、鉛蓄電池 A 1 ~ A 5 では、アルミニウムイオン濃度が同じ範囲でも、第 1 リブを設けることで、セパレータへの鉛の浸透および析出が抑制されている。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、制御弁式および液式の鉛蓄電池に適用可能であり、自動車もしくはバイクなどの始動用の電源として好適に利用できる。

10

【符号の説明】

【0078】

- 1 : 鉛蓄電池
- 2 : 負極板
- 3 : 正極板
- 4 : セパレータ
- 5 : 正極棚部
- 6 : 負極棚部
- 7 : 正極柱
- 8 : 貫通接続体
- 9 : 負極柱
- 11 : 極板群
- 12 : 電槽
- 13 : 隔壁
- 14 : セル室
- 15 : 蓋
- 16 : 負極端子
- 17 : 正極端子
- 18 : 液口栓

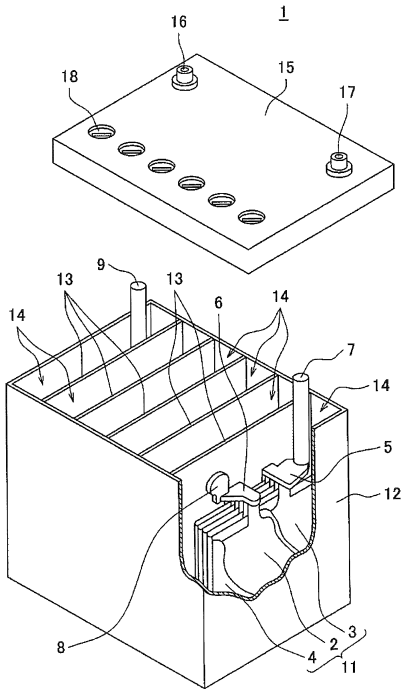
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/46 (2006.01) H 0 1 M 4/46

(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 0 3 3 7 4 0 (J P , A)
実公昭 3 7 - 0 3 0 0 3 1 (J P , Y 1)
特開平 0 7 - 1 0 5 9 2 9 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 1 8 2 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 3 6 9 8 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 6
H 0 1 M 1 0 / 1 2
H 0 1 M 5 0 / 4 0
H 0 1 M 4 / 1 4