

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6202477号
(P6202477)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62 B

HO 1 M 4/14 (2006.01)

HO 1 M 4/14 Q

HO 1 M 10/06 (2006.01)

HO 1 M 10/06 Z

HO 1 M 10/12 (2006.01)

HO 1 M 10/12 K

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-84938 (P2016-84938)

(22) 出願日 平成28年4月21日 (2016.4.21)

審査請求日 平成28年8月30日 (2016.8.30)

早期審査対象出願

前置審査

(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 100086830

弁理士 塩入 明

(74) 代理人 100096046

弁理士 塩入 みか

(72) 発明者 佐藤 克征

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 京 真観

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

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】

負極板と正極板と電解液とを有し、

前記負極板の負極電極材料はグラファイトとカーボンブラックと、0.59mass%以上のバリウム元素を含有し、

前記正極板の正極電極材料はアンチモンを含有することを特徴とする、鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記負極電極材料の密度が4.0g/cm³以下であることを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記負極電極材料はグラファイトを0mass%超で2.4mass%以下含有することを特徴とする、
請求項 1 または 2 の鉛蓄電池

【請求項 4】

前記負極電極材料の密度が3.6g/cm³以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかの鉛蓄電池。

【請求項 5】

前記負極板の負極電極材料は、バリウム元素を硫酸バリウム換算で1.2mass%以上3.0mass%以下含有することを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アイドリングストップ車の登場により、鉛蓄電池は従来よりも深い放電が行われることが増した。例えばアイドリングストップ車の鉛蓄電池は、部分充電状態（PSOC：partial State of Charge）で使用されることを前提としている。またフォークリフト用のように、サイクル用途の鉛蓄電池は、従来から深い放電深さ（DOD：Depth of Discharge）で使用される。部分充電状態で使用されると、鉛蓄電池は、正極への硫酸鉛の蓄積、あるいは負極のサルフェーションにより、寿命が短くなる。そして、部分充電状態では、ガス発生による電解液の攪拌が不足するため電解液が成層化しやすくなり、鉛蓄電池の寿命はさらに短くなる。

10

【0003】

一方、車両が長期放置される等で鉛蓄電池が部分充電状態から過放電に陥ると、セパレータを金属鉛が貫通し正負の両極板が短絡する浸透短絡が生じやすくなる。過放電により電解液中の硫酸イオン濃度が低下し、これに伴って電解液中の鉛イオンの濃度が増す。この鉛イオンが充電時に負極板で還元され、セパレータ内部の孔を通じて金属鉛のデンドライトが成長し、セパレータを貫通して正極板と負極板とが短絡する。

【0004】

また、従来から鉛蓄電池の負極電極材料にグラファイトを含有させることが知られている。例えば特許文献1（特開2013-41848）は、「負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有する鉛蓄電池であって、前記負極活物質は、該負極活物質中に鱗片状黒鉛及び下記[化1]の化学構造式で表わされるビスフェノールAアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物を含有し、前記ビスフェノールAアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド縮合物の分子量が、1.5万～2.0万、化合物中のイオウ含有量が6～10質量%であり、前記鱗片状黒鉛の平均一次粒子径が、100μm以上220μm以下であることを特徴とする鉛蓄電池」を開示している。特許文献2（JP5584216B）は、「鉛蓄電池用の蓄電池負極板用の蓄電池ペースト用の防縮剤であって、硫酸バリウム；蓄電池ペースト中で使用される酸化物の量に対して1%から5%の濃度の、炭素とグラファイトの混合物；ならびにリグノスルホナートを含み、炭素とグラファイトの混合物は、蓄電池ペースト中で使用される酸化物の量に対して1%から3%のグラファイトを含むことを特徴とする、防縮剤」を開示している。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-41848

【特許文献2】JP5584216B

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

グラファイト粒子は硫酸鉛への電子の通り道となることにより、負極の充電を容易にし、鉛蓄電池のPSOC寿命を向上させる。発明者は、PSOC寿命の向上を検討する過程で、負極電極材料中のグラファイトが、浸透短絡の原因となり得ることを見出した。グラファイト粒子が負極板表面に露出しあるいは表面から突き出していると、グラファイト粒子の露出部等が金属鉛の析出の中心となることが考えられる。すると、露出したグラファイト粒子から金属鉛のデンドライト（dendrite）が成長し、セパレータを貫通して短絡を引き起こすことが考えられる。グラファイトが浸透短絡の原因になることはこれまで知られておらず、発明者らが初めて発見したものである。

【0007】

50

本発明の課題は、浸透短絡が生じ難い鉛蓄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様に係る鉛蓄電池は、負極板と正極板と電解液とを有し、前記負極板の負極電極材料は、グラファイトあるいはカーボンファイバを含有し、かつ、前記正極板の正極電極材料は、アンチモンを含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、浸透短絡が生じ難い鉛蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】実施例の鉛蓄電池の要部断面図

【図2】実施例でのPSOC寿命試験の概要を示す図

【図3】グラファイト含有量の影響を示す特性図

【図4】アンチモン含有量の影響を示す特性図

【図5】硫酸バリウム含有量の影響を示す特性図

【図6】負極電極材料の密度の影響を示す特性図

【図7】カーボンブラック含有量の影響を示す特性図

【図8】アルミニウムイオン含有量の影響を示す特性図

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

本発明の一態様に係る鉛蓄電池は、負極板と正極板と電解液とを有し、前記負極板の負極電極材料は、グラファイトあるいはカーボンファイバを含有し、かつ、前記正極板の正極電極材料は、アンチモンを含有することを特徴とする。

【0012】

負極板は、負極集電体（負極格子）と負極電極材料（負極活物質）とから成り、正極板は、正極集電体（正極格子）と正極電極材料（正極活物質）とから成り、集電体以外の固形成分は電極材料（活物質）に属するものとする。以下、含有量は、既化成で満充電状態の正極電極材料中または負極電極材料中のmass%濃度で示す。なお、満充電とは、15分ごとに測定した充電中の端子電圧が3回連続して一定値（ $\pm 0.01V$ ）を示すまで5時間率電流で充電した状態をいう。

30

【0013】

負極電極材料中のグラファイトあるいはカーボンファイバ（以下、グラファイト等という）は負極電極材料中の硫酸鉛への電子の通り道となり、鉛蓄電池の極板下部に蓄積した硫酸鉛の還元を容易にし、PSOC寿命を向上させる。負極電極材料中のグラファイト等の含有量を0.5mass%以上とすると、PSOC寿命が大きく向上するので好ましい。負極電極材料中のグラファイト等の含有量を1.0mass%以上とすると、PSOC寿命が顕著に向上するのでより好ましい。

【0014】

一方で、負極電極材料にグラファイト等を含有させると浸透短絡が発生しやすくなる。鉛蓄電池の負極電極材料にグラファイト等を含有させると浸透短絡が発生しやすくなることはこれまで知られていない。

40

【0015】

負極電極材料中のグラファイト等の含有量を2.4mass%以下とすると浸透短絡を抑制できるので好ましい。負極電極材料中のグラファイト等の含有量を2.0mass%以下とすると浸透短絡をさらに抑制できるのでより好ましい。

【0016】

発明者は負極電極材料にグラファイト等を含有させてPSOC寿命を向上させつつ、浸透短絡の発生を抑制することを検討した。その結果、負極電極材料にグラファイト等を含有していても、正極電極材料にアンチモンを含有させると浸透短絡を抑制できることを見出し

50

た。正極電極材料にアンチモンを含有させることで浸透短絡を抑制できるということはこれまで知られていない。

【0017】

また、正極電極材料にアンチモンを含有させることによる浸透短絡抑制効果は、負極電極材料にグラファイトを含有する場合に大きい(表4)。負極電極材料中のグラファイトが浸透短絡に関係していることはこれまで知られておらず、正極電極材料中のアンチモンが浸透短絡に関係していることもこれまで知られていない。したがって、負極電極材料にグラファイトを含有している場合に、正極電極材料にアンチモンを含有させることによる浸透短絡抑制効果が大きくなることは予想できるものではない。

【0018】

正極電極材料中のアンチモンの含有量を0.01mass%以上とすると浸透短絡を大きく抑制できるので好ましい。正極電極材料中のアンチモンの含有量を0.05mass%以上とすると浸透短絡を顕著に抑制できるのでより好ましい。なお、アンチモンの含有量は金属アンチモン換算の含有量であり、アンチモンの存在形態は金属、酸化物等が考えられる。

【0019】

正極電極材料中のアンチモンの含有量を0.02mass%以上とするとPSOC寿命が大きく向上するので好ましい。

【0020】

正極電極材料中のアンチモンの含有量を0.10mass%以下とすると初期5時間率容量の低下を抑制できる。したがって、正極電極材料中のアンチモンの含有量は0.10mass%以下とすることが好ましい。

【0021】

負極電極材料に硫酸バリウムを含有させると浸透短絡を抑制できるので好ましい。負極電極材料に1.0mass%以上の硫酸バリウムを含有させると浸透短絡を大きく抑制できるのでより好ましい。負極電極材料に1.2mass%以上の硫酸バリウムを含有させると浸透短絡を顕著に抑制できるので特に好ましい。

【0022】

なお、硫酸バリウムに替えて単体のバリウムや、炭酸バリウム等のバリウム化合物を用いてもよい。単体のバリウムやバリウム化合物を負極電極材料に添加しても、添加後に硫酸バリウムに変化するからである。単体のバリウムやバリウム化合物は、満充電状態の負極電極材料の質量に対して硫酸バリウム換算の含有量で1.0mass%以上、より好ましくは1.2mass%以上となるように添加するのが好ましい。バリウム元素換算の含有量では、負極電極材料中のバリウム含有量は0.59mass%以上、より好ましくは0.70mass%以上となるように添加するのが好ましい。

【0023】

負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量を3.0mass%以下とすると、回生充電受入性の低下を抑制できる。したがって、負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は3.0mass%以下が好ましい。バリウム元素換算の含有量では、負極電極材料中のバリウム含有量は1.75mass%以下となるように添加するのが好ましい。

【0024】

負極電極材料の密度を4.0g/cm³以下とすると浸透短絡を抑制できるので、負極電極材料の密度を4.0g/cm³以下とするのが好ましい。負極電極材料の密度を3.8g/cm³以下とすると浸透短絡を大きく抑制できるので、負極電極材料の密度を3.8g/cm³以下とするのがより好ましい。

【0025】

負極電極材料の密度を3.6g/cm³以上とすると回生充電受入性が向上するので、負極電極材料の密度を3.6g/cm³以上とするのが好ましい。負極電極材料の密度を3.7g/cm³以上とすると回生充電受入性が大きく向上するので、負極電極材料の密度を3.7g/cm³以上とするのがより好ましい。

【0026】

好ましくは、負極電極材料はカーボンブラックを含有する。負極電極材料にカーボンブラックを含有させると浸透短絡を抑制できる。負極電極材料中のカーボンブラックの含有量を0.10mass%以上とすると浸透短絡を顕著に抑制できるので、負極電極材料中のカーボンブラックの含有量は0.10mass%以上とするのが好ましい。

【0027】

負極電極材料中のカーボンブラックの含有量を0.05mass%以上とすると、PSOC寿命の向上効果が大きくなる。したがって、負極電極材料中のカーボンブラックの含有量は0.05mass%以上とすることが好ましい。負極電極材料中のカーボンブラックの含有量を0.50mass%以上とするとPSOC寿命の向上効果が特に大きくなるので、負極電極材料中のカーボンブラックの含有量を0.50mass%以上とすることがより好ましい。また、負極電極材料中のカーボンブラックの含有量が1.00mass%を超えると負極活物質ペーストが硬くなり過ぎて、集電体への充填が困難になるため、負極電極材料中のカーボンブラック含有量は1.00mass%以下とすることが好ましい。

10

【0028】

電解液にアルミニウムイオンを含有させると浸透短絡をさらに抑制することができる。この効果は、電解液にアルミニウムイオンを0.02mol/L以上含有させたときに顕著となる。したがって、電解液のアルミニウムイオン濃度は0.02mol/L以上とすることが好ましい。

【0029】

電解液に0.01mol/L以上のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が大きく向上するので、電解液のアルミニウムイオン濃度は0.01mol/L以上とすることが好ましい。電解液に0.10mol/L以上のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が顕著に向上するので、電解液のアルミニウムイオン濃度は0.10mol/L以上とすることが好ましい。

20

【0030】

電解液に0.25mol/L以下のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が大きく向上するので、電解液のアルミニウムイオン濃度は0.25mol/L以下とすることが好ましい。電解液に0.20mol/L以下のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が顕著に向上するので、電解液のアルミニウムイオン濃度は0.20mol/L以下とすることが好ましい。

30

【0031】

< 負極板 >

負極電極材料ペーストは、ボールミル法によって作製した鉛粉に、所定量の鱗片状グラファイト（平均粒子径は150 μ m）と、所定量の硫酸バリウム（平均1次粒子径は0.79 μ m、平均2次粒子径は2.5 μ m）及び、カーボンブラック、防縮剤のリグニン、補強材の合成樹脂繊維を混合したものをを用いる。

【0032】

グラファイトは、鱗片状グラファイトの他に、鱗状グラファイト、土状グラファイト等の天然グラファイト、あるいは人造グラファイトでも良く、また膨張グラファイト、あるいは膨張化グラファイト等でも良い。グラファイトは、鱗片状グラファイト又は膨張化グラファイトが好ましく、特に鱗片状グラファイトが好ましい。なお膨張化グラファイトは膨張済みのグラファイトである。グラファイトは例えば平均粒子径が10 μ m以上300 μ m以下のものが好ましい。カーボンファイバもグラファイトと同様の効果を有する。カーボンファイバは例えば長さが5 μ m以上500 μ m以下のものをを用いる。

40

【0033】

硫酸バリウムの平均1次粒子径は例えば0.3 μ m以上2.0 μ m以下、平均2次粒子径は例えば1 μ m以上10 μ m以下とする。リグニンの含有量は任意で、リグニンに代えてスルホン化したビスフェノール類の縮合物等の合成防縮剤を用いても良い。補強材の含有量及び合成樹脂繊維の種類は任意である。また鉛粉の製造方法、酸素含有量等は任意で、他の添加物、水溶性の合成高分子電解質等を含有させても良い。

50

【0034】

前記の混合物を水と硫酸とでペースト化し、負極集電体に充填した後に、熟成、乾燥を施し、未化成の負極板を作製する。既化成の負極板1枚当たりの負極電極材料の充填量は例えば30g以上70g以下であればよい。なお、既化成の負極電極材料の密度はペースト作製時の水の添加量を変えて調整する。負極集電体は例えばエキスパンド格子、鑄造格子、打ち抜き格子などである。

【0035】

<正極板>

正極電極材料ペーストは、ボールミル法によって作製した鉛粉に、三酸化アンチモン粉と、補強材の合成樹脂繊維とを混合し、水と硫酸とでペースト化したものを用いる。このペーストを正極集電体に充填した後に、熟成、乾燥を施して、未化成の正極板を作製する。鉛粉の種類と製造条件は任意で、三酸化アンチモン粉の平均粒子径は、例えば0.1 μ m以上5 μ m以下が好ましい。また三酸化アンチモン粉に代えて、金属アンチモン等の粉体を用いても良く、正極電極材料中でアンチモンは金属、酸化物、硫酸化合物等として存在する。なお、既化成の正極電極材料の密度は例えば3.5g/cm³以上4.8g/cm³以下であればよい。また正極集電体は例えばエキスパンド格子、鑄造格子、打ち抜き格子などである。

【0036】

未化成の正極板又は未化成の負極板のいずれか一方をセパレータで包み、未化成の負極板と未化成の正極板とを交互に積層し、未化成の負極板、未化成の正極板それぞれをストラップで接続して極板群とする。極板群を直列に接続した状態で電槽のセル室に収容し、硫酸を加えて電槽化成し、液式鉛蓄電池を作製する。セパレータは例えば合成樹脂製で、好ましくはポリオレフィン製であり、さらに好ましくはポリエチレン製である。セパレータはベースから突出するリブを有するのが好ましい。セパレータのベース厚さ、合計厚さ等は任意であるが、セパレータのベース厚さは0.15mm以上0.25mm以下が好ましい。なお、セパレータのベース厚さは、特許請求の範囲の発明とは関係がない。正極板と負極板との間隔は例えば0.5mm以上0.9mm以下であればよい。また、鉛蓄電池当たりの正極電極材料の質量Pと負極電極材料の質量Nの比N/Pは例えば0.62以上0.95以下であればよい。

【0037】

図1は、鉛蓄電池2の要部を示し、4は負極板、6は正極板、8はセパレータで、10は硫酸を主成分とする電解液である。負極板4は負極集電体12と負極電極材料14とから成り、正極板6は正極集電体16と正極電極材料18とから成る。セパレータ8はベース20とリブ22とを備える袋状で、袋の内部に負極板4が収納され、リブ22が正極板6側を向いている。ただし、リブ22を正極板6に向けてセパレータ8に正極板6を収納しても良い。また、セパレータは正極板と負極板を隔離していれば、袋状である必要はなく、例えばリーフレット状のガラスマットやリテーナマット等を用いても良い。

【0038】

既化成の負極電極材料に含まれるバリウム含有量は以下のようにして定量する。満充電状態の鉛蓄電池2を解体し、負極板4を水洗及び乾燥して硫酸分を除去し、負極電極材料14を採取する。負極電極材料を粉碎し、300g/Lの過酸化水素水を、負極電極材料100g当たり20mL加え、さらに60mass%の濃硝酸をその3倍容のイオン交換水で希釈した(1+3)硝酸を加え、攪拌下で5時間加熱し、鉛を硝酸鉛として溶解させる。さらに硫酸バリウムを溶解させ、その溶液中のバリウム濃度を原子吸光測定により定量し、負極電極材料中のバリウム含有量に換算する。さらに、負極電極材料中のバリウム含有量から負極電極材料中の硫酸バリウム含有量を求めることができる。

【0039】

既化成の負極電極材料に含まれるグラファイトおよびカーボンブラックの含有量は以下のようにして定量する。満充電状態の鉛蓄電池2を解体し、負極板4を水洗及び乾燥して硫酸分を除去し、負極電極材料14を採取する。負極電極材料を粉碎し、300g/L濃度の過酸化水素水を、負極電極材料100g当たり20mL加え、さらに60mass%の濃硝酸をその3倍容のイオン交換水で希釈した(1+3)硝酸を加え、攪拌下で5時間加熱し、鉛を硝酸鉛として溶解さ

10

20

30

40

50

せる。さらに硫酸バリウムを溶解させ、次いで濾過により、グラファイト、カーボンブラック、補強材を分離する。

【0040】

次に、濾過によって得られた固形分（グラファイト、カーボンブラック、補強材）を水中に分散させる。補強材が通らない篩を用い、分散液を2回篩にかけ、水洗をおこない補強材を除去することで、カーボンブラックおよびグラファイトを分離する。

【0041】

負極電極材料ペーストには、カーボンブラックおよびグラファイトはリグニンなどの有機防縮剤とともに添加され、化成後の負極電極材料中においても、有機防縮剤の界面活性効果によって、カーボンブラックおよびグラファイトはその凝集体が崩れた状態で存在する。上記一連の分離操作において有機防縮剤は水中に溶出して失われるため、分離したカーボンブラックおよびグラファイトを再度水中に分散させた後、有機防縮剤を水100mLに対して15g加えて攪拌し、カーボンブラックおよびグラファイトの凝集体を再び崩した状態で以下の分離操作を行う。

【0042】

上記操作の後、カーボンブラックとグラファイトを含む懸濁液を、グラファイトが実質的に通過せずカーボンブラックが通過する篩を通過させ、両者を分離する。この操作でグラファイトは篩い上に残り、篩いを通過した液にカーボンブラックが含まれる。上記一連の操作により分離したグラファイト、カーボンブラックを水洗乾燥した後にそれぞれの重量を秤量する。なお、カーボンファイバはグラファイトと同様にして分離できる。

【0043】

電解液中のアルミニウムイオン濃度は、電解液を抽出し、ICP発光分光分析法により定量する。

【0044】

正極電極材料中のアンチモン含有量の定量方法を以下に示す。満充電状態の鉛蓄電池2を解体し、正極板6を水洗及び乾燥して硫酸分を除去し、正極電極材料18を採取する。負極電極材料14と同様の処理により、鉛とアンチモンを濃硝酸中に溶解させ、ICP発光分光分析法によりアンチモン含有量を定量する。

【0045】

負極電極材料密度の定量方法を以下に示す。既化成で満充電状態の負極電極材料を水洗及び乾燥し、未粉碎の状態の水銀圧入法により、1g当たり見かけの体積 v (cm^3)と1g当たりの全細孔容積 u (cm^3)を測定する。なお見かけの体積 v は、負極電極材料の固体容積と閉気孔の容積との和である。

負極電極材料を容積 $V1$ (cm^3)が既知の容器に充填し、水銀圧入法により細孔径が $100\mu\text{m}$ 以上に相当する容積 $V2$ (cm^3)を測定する。水銀の圧入を続け、全細孔容積 u を測定し、 $(V1-V2) - u$ を見かけの容積 v (cm^3)とし、負極電極材料の密度 d (g/cm^3)を $d = 1 / (v+u) = 1 / (V1-V2)$ により求める。水銀圧入法による測定においては、最大圧力 4.45psia (30.7Kpa)まで加圧し、接触角を 130° 、水銀の表面張力を $484\text{dynes}/\text{cm}$ として測定を行う。

【0046】

<その他の実施形態>

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、上記態様の他、種々の変更、改良を施した態様で実施することができる。

【0047】

この発明の鉛蓄電池はPSOC寿命性能と耐浸透短絡性能に優れるので、アイドリングストップ車用などの鉛蓄電池に好適である。また、この発明の鉛蓄電池は、アイドリングストップ車用などの他に、フォークリフト用などのサイクル用途にも使用できる。実施例では鉛蓄電池は液式であるが、制御弁式でも良い。この発明の鉛蓄電池は、好ましくは液式の鉛蓄電池である。また、この発明の鉛蓄電池は部分充電状態で使用されても浸透短絡を生じにくいいため、部分充電状態で使用される鉛蓄電池に好適である。

【0048】

以下に、本願発明の実施例を示す。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。なお実施例では、負極電極材料を負極活物質と呼び、正極電極材料を正極活物質と呼ぶことがある。

【実施例】

【0049】

負極活物質ペーストは、ボールミル法による鉛粉に、所定量の鱗片状グラファイト（平均粒子径は $150\mu\text{m}$ ）と、所定量の硫酸バリウム（平均1次粒子径は $0.79\mu\text{m}$ 、平均2次粒子径は $2.5\mu\text{m}$ ）及び、カーボンブラック、防縮剤のリグニン（含有量 $0.2\text{mass}\%$ ）、補強材の合成樹脂繊維（含有量 $0.1\text{mass}\%$ ）を混合したものをを用いた。鱗片状グラファイトの含有量は、 $0\text{mass}\%$ から $2.5\text{mass}\%$ の範囲で変化させた。また、硫酸バリウム含有量は、 $0.6\text{mass}\%$ ～ $4.0\text{mass}\%$ の範囲で変化させた。

10

【0050】

前記の混合物を水と硫酸とでペースト化し、アンチモンフリーのPb-Ca-Sn系合金から成るエキスパンドタイプの負極格子に充填し、熟成、乾燥を施した。なお、水量を変えて負極活物質の密度を $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に調整した。

【0051】

正極活物質ペーストは、ボールミル法による鉛粉に、既化成で満充電後の含有量で、金属換算で $0\sim 0.12\text{mass}\%$ の三酸化アンチモン粉（平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ ）と、 $0.1\text{mass}\%$ の補強材の合成樹脂繊維とを混合し、水と硫酸とでペースト化したものをを用いた。このペーストをアンチモンフリーのPb-Ca-Sn系合金から成るエキスパンドタイプの正極格子に充填し、熟成、乾燥を施した。なお、化成後の正極活物質の密度が $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ となるように調整した。

20

【0052】

未化成の負極板をベースからリブが突出したポリエチレンセパレータ（平均細孔径 $0.1\mu\text{m}$ ）で包み、ベースとリブの合計厚さを 0.7mm に固定した。実施例ではベース厚さが 0.20mm と 0.25mm のセパレータを使用し、正極板と負極板との間隔は 0.7mm とした。未化成の負極板7枚と未化成の正極板6枚とを交互に積層し、負極板、正極板それぞれをストラップで接続して極板群とした。6個の極板群を直列に接続した状態で電槽のセル室に収容し、 20°C で比重 1.285 の硫酸を加えて電槽化成し、B20サイズで5時間率容量が 30Ah の液式鉛蓄電池とした。

30

【0053】

負極活物質に含まれるバリウム、グラファイト、カーボンブラックの含有量の測定は前述の通りに行った。負極活物質中のカーボンブラックとグラファイトと補強材の分離には径が 1.4mm の篩いをを用いた。分離したカーボンブラックとグラファイトを水中に分散させた後に、有機防縮剤としてリグニンスルホン酸塩であるパニレックスN（日本製紙株式会社製）を添加し、径が $20\mu\text{m}$ の篩いをを用いてカーボンブラックとグラファイトを分離した。なお、粒子径が $20\mu\text{m}$ より小さいグラファイトを用いた場合でも、 $3\mu\text{m}$ 以上の粒子径のグラファイトであれば篩いの目詰まりによりグラファイトは実質的に篩いを通過しなかった。また、電解液中のアルミニウムイオン濃度、正極活物質中のアンチモン含有量、負極活物質密度の測定は前述の通りに行った。

40

【0054】

満充電状態の鉛蓄電池2に対し、初期の5時間率容量と回生充電受入性を測定し、さらにPSOC寿命試験と浸透短絡促進試験とを行った。満充電状態の鉛蓄電池を、電解液温度が 25°C

の状態、5時間率電流で放電し、端子電圧が 1.75V /セルに低下するまでの時間から初期5時間率容量算出した。また、満充電状態の鉛蓄電池を、電解液温度が 25°C の状態、5時間率電流により5時間率容量の 10% だけ放電させ、 12 時間室温で放置し、 2.42V /セルで充電した時の、最初の10秒間の充電電気を回生充電受入性とした。なお、回生充電受入性は、放電後に放置を経て充電した際の充電受入性であり、放電後に放置を経ずに充電した際の充電受入性とは異なる。

【0055】

50

PSOC寿命試験の内容を図2と、表1とに示す。1CAは例えば5時間率容量が30Ahの電池の場合は30Aで、40気は40の気槽中で試験したことを示す。表1の試験パターンで、端子電圧が1.2V/セルに到達するまでのサイクル数を、PSOC寿命とする。また、浸透短絡促進試験の内容を表2に示す。この試験は浸透短絡の発生を促進するような条件下で行う試験であり、実際の鉛蓄電池の使用条件下よりも浸透短絡の発生率が顕著に高くなる。表2に示す浸透短絡促進試験パターンの工程1～工程4を5サイクル行い、5サイクル後に鉛蓄電池を解体して、短絡が発生した鉛蓄電池の割合を調べた。なお、25水は25の水槽中で試験したことを示す。表1及び表2において、CC放電は定電流放電、CV充電は定電圧充電、CC充電は定電流充電を意味する。

【0056】

10

【表1】

工程	内容	試験条件		温度
		電流、電圧	打切条件	
1	CC放電	1CA	59秒	40℃ 気
2	CC放電	300A	1秒	40℃ 気
3	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	10秒	40℃ 気
4	CC放電	1CA	5秒	40℃ 気
5	工程3、4繰返し	5回		40℃ 気
6	工程1～5繰返し	50回		40℃ 気
7	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	900秒	40℃ 気
8	工程1～7繰返し	72回		40℃ 気
9	休止	15h		40℃ 気
10	工程1に戻る	-		40℃ 気

20

【0057】

【表2】

工程	内容	試験条件		温度
		電流、電圧	打切条件	
1	CC放電	0.05CA	1.0V/セル	25℃ 水
2	抵抗放置	10Ω	28日	25℃ 水
3	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	10分	25℃ 水
4	CC充電	0.05CA	27時間	25℃ 水
5	工程1～4繰返し	5回		25℃ 水

30

【0058】

主な結果を表3に示す。セパレータのベース厚さを0.25mm、負極活物質の密度は3.8g/cm³とした。浸透短絡の発生率以外のデータは、試料A1を100%とする相対値で示す。

40

【0059】

【表 3】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	アンチモン (mass%)	セパレータ ベース厚さ (mm)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	回生充電 受入性 (A1比)	PSOC寿命 (A1比)	浸透短絡 発生率 (%)	初期 5hR容量 (A1比)
A1	0	0.6	0.04	0.25	3.8	100	100	20	100
A2	0.5	0.6	0.04	0.25	3.8	99	109	40	100
A3	0.5	1.0	0.04	0.25	3.8	96	114	20	100
A4	0.5	1.2	0.04	0.25	3.8	96	118	0	100
A5	0.5	1.5	0.04	0.25	3.8	94	121	0	100
A6	0.5	2.0	0.04	0.25	3.8	93	118	0	100
A7	0.5	3.0	0.04	0.25	3.8	91	120	0	100
A8	0.5	4.0	0.04	0.25	3.8	89	116	0	100
A9	1.0	0.6	0.04	0.25	3.8	98	112	40	100
A10	1.0	1.0	0.04	0.25	3.8	95	118	40	100
A11	1.0	1.2	0.04	0.25	3.8	95	121	20	100
A12	1.0	1.5	0.04	0.25	3.8	93	124	0	100
A13	1.0	2.0	0.04	0.25	3.8	92	121	0	100
A14	1.0	3.0	0.04	0.25	3.8	90	123	0	100
A15	1.0	4.0	0.04	0.25	3.8	88	119	0	100
A16	1.5	0.6	0.04	0.25	3.8	98	119	60	100
A17	1.5	1.0	0.04	0.25	3.8	95	125	40	100
A18	1.5	1.2	0.04	0.25	3.8	95	129	20	100
A19	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	93	132	20	100
A20	1.5	2.0	0.04	0.25	3.8	91	129	0	100
A21	1.5	3.0	0.04	0.25	3.8	90	131	0	100
A22※	1.5	4.0	0.04	0.25	3.8	-	-	-	-
A23	2.0	0.6	0.04	0.25	3.8	98	115	60	100
A24	2.0	1.0	0.04	0.25	3.8	95	121	40	100
A25	2.0	1.2	0.04	0.25	3.8	95	124	20	100
A26	2.0	1.5	0.04	0.25	3.8	93	128	20	100
A27	2.0	2.0	0.04	0.25	3.8	92	124	20	100
A28	2.0	3.0	0.04	0.25	3.8	91	127	0	100
A29※	2.0	4.0	0.04	0.25	3.8	-	-	-	-
A30	2.5	0.6	0.04	0.25	3.8	97	103	80	100
A31	2.5	1.0	0.04	0.25	3.8	94	108	60	100
A32	2.5	1.2	0.04	0.25	3.8	94	111	60	100
A33	2.5	1.5	0.04	0.25	3.8	92	114	40	100
A34	2.5	2.0	0.04	0.25	3.8	91	111	40	100
A35	2.5	3.0	0.04	0.25	3.8	89	113	20	100
A36※	2.5	4.0	0.04	0.25	3.8	-	-	-	-
B1	1.5	0.6	0	0.25	3.8	97	99	80	100
B2	1.5	1.2	0	0.25	3.8	94	107	40	100
B3	1.5	1.5	0	0.25	3.8	92	110	40	100
B4	1.5	3.0	0	0.25	3.8	91	112	20	100
B5	1.5	1.5	0.01	0.25	3.8	92	112	20	101
B6	1.5	1.5	0.02	0.25	3.8	92	130	20	101
B7	1.5	1.5	0.10	0.25	3.8	94	140	0	95
B8	1.5	1.5	0.12	0.25	3.8	93	146	0	93
B9	2.0	3.0	0.01	0.25	3.8	91	108	0	100
B10	2.0	3.0	0.02	0.25	3.8	91	123	0	100
B11	2.0	3.0	0.10	0.25	3.8	92	130	0	97

※ 活物質ペーストが硬くなりすぎて、作製不可。

【 0 0 6 0 】

表 3 及び図 3 から、負極活物質にグラファイトを含有させるとPSOC寿命が向上することがわかる。負極活物質にグラファイトを0.5mass%以上含有させるとPSOC寿命が大きく向上

10

20

30

40

50

し、負極活物質にグラファイトを1.0mass%以上含有させるとPSOC寿命が顕著に向上する。

【0061】

一方で、負極活物質にグラファイトを含有させると浸透短絡が発生しやすくなることがわかる。このように負極活物質にグラファイトを含有させると浸透短絡が発生しやすくなることはこれまで知られていなかった。負極活物質中のグラファイト含有量を2.4mass%以下とすると浸透短絡が抑制され、負極活物質中のグラファイト含有量を2.0mass%以下とすると浸透短絡が大きく抑制される（図3）。負極活物質中のグラファイトが浸透短絡に関係していることはこれまで知られていないため、このような効果は予想できるものではない。

【0062】

発明者は負極活物質にグラファイトを含有させてPSOC寿命を向上させつつ、浸透短絡の発生を抑制することを検討した。その結果、正極活物質にアンチモンを含有させることで浸透短絡を抑制できることを見出した（図4）。正極活物質にアンチモンを含有させることで浸透短絡を抑制できることはこれまで知られておらず、正極活物質にアンチモンを含有させることで浸透短絡を抑制できることは予想外の結果であった。

【0063】

【表4】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	アンチモン (mass%)	セパレータ ベース厚さ (mm)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	PSOC寿命 (A1比)	浸透短絡 発生率 (%)
X1	0	0.6	0	0.2	3.6	86	30
X2	0	0.6	0.01	0.2	3.6	88	25
X3	0	0.6	0.02	0.2	3.6	100	25
Y1	0.5	0.6	0	0.2	3.6	90	60
Y2	0.5	0.6	0.01	0.2	3.6	96	45
Y3	0.5	0.6	0.02	0.2	3.6	110	45

【0064】

表4は、負極活物質中のグラファイトが、正極活物質中のアンチモンによる浸透短絡抑制効果に及ぼす影響を示す。正極活物質に0.01mass%のアンチモンを含有させることによる浸透短絡抑制効果は、負極活物質にグラファイトを含有しない場合には5%であるのに対して、負極活物質にグラファイトを含有する場合には15%であった（表4）。この結果から、正極活物質にアンチモンを含有させることによる浸透短絡抑制効果は、負極活物質にグラファイトを含有する場合に大きいことがわかる。負極活物質中のグラファイトが浸透短絡に関係していることはこれまで知られておらず、正極活物質中のアンチモンが浸透短絡に関係していることもこれまで知られていない。したがって、負極活物質にグラファイトを含有している場合に、正極活物質にアンチモンを含有させることによる浸透短絡抑制効果が大きくなることは予想できるものではない。

【0065】

アンチモンによる浸透短絡抑制の効果は、その含有量が0.01mass%以上のときに顕著に認められる（図4）。また、正極活物質中のアンチモンの含有量を0.10mass%以下とすると、初期5時間率容量の低下を抑制できる（表3）。

【0066】

表3及び図5から、負極活物質中に硫酸バリウムを含有させると、浸透短絡を抑制できることがわかる。負極活物質中の硫酸バリウムが浸透短絡に関係していることはこれまで知られていないため、負極活物質に硫酸バリウムを含有させると浸透短絡を抑制できることは予想外の結果であった。負極活物質中の硫酸バリウム含有量を1.0mass%以上とすると浸透短絡抑制効果が大きくなり、負極活物質中の硫酸バリウム含有量を1.2mass%以上とすると浸透短絡抑制効果が顕著に大きくなる（図5）。

【0067】

表3から、負極活物質中の硫酸バリウム含有量を3.0mass%以下とすると回生充電受入性

の低下を抑制できることがわかる。また負極活物質にグラファイトを1.5mass%以上含有する場合に、負極活物質に硫酸バリウムを4.0mass%含有させると、活物質ペーストが硬くなり過ぎて格子への充填が困難になった。

【 0 0 6 8 】

【表 5】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	セパレータ ベース厚さ (mm)	アンチモン (mass%)	回生充電 受入性 (A1比)	PSOC寿命 (A1比)	浸透短絡 発生率 (%)
C1	1.5	1.5	3.4	0.25	0.04	88	125	0
C2	1.5	1.5	3.6	0.25	0.04	92	139	0
A19	1.5	1.5	3.8	0.25	0.04	93	132	20
C3	1.5	1.5	4.0	0.25	0.04	96	136	20
C4	1.5	1.5	4.1	0.25	0.04	97	129	40
C5	1.5	0.6	3.6	0.25	0.04	96	124	40
A16	1.5	0.6	3.8	0.25	0.04	98	119	60
C6	2.0	3.0	3.4	0.25	0.04	85	123	0
A28	2.0	3.0	3.8	0.25	0.04	91	127	0
C7	2.0	3.0	4.0	0.25	0.04	93	125	20

10

【 0 0 6 9 】

表 5 及び図 6 は負極活物質の密度を変化させた場合の結果を示す。表 5 及び図 6 から、負極活物質の密度を4.0g/cm³以下とすると浸透短絡を抑制できることがわかる。負極活物質の密度が浸透短絡に関係していることはこれまで知られていない。したがって、負極活物質の密度を4.0g/cm³以下とすることで浸透短絡を抑制できるということは予想外の結果であった。負極活物質の密度を3.8g/cm³以下とすると、浸透短絡抑制効果がさらに大きくなる。

20

【 0 0 7 0 】

表 5 及び図 6 から、負極活物質の密度を増加させると、回生充電受入性が向上することがわかる。負極活物質の密度を3.6g/cm³以上とすると回生充電受入性が大きく向上し、負極活物質の密度を3.7g/cm³以上とすると回生充電受入性が顕著に向上する。

【 0 0 7 1 】

【表 6】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	アンチモン (mass%)	セパレータ ベース厚さ (mm)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	カーボン ブラック (mass%)	回生充電 受入性 (A1比)	PSOC寿命 (A1比)	浸透短絡 発生率 (%)
A1	0	0.6	0.04	0.25	3.8	0	100	100	20
D1	0	0.6	0.04	0.25	3.8	0.10	100	102	20
A19	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0	93	132	20
D2	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.05	95	134	20
D3	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.10	95	137	0
D4	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.50	96	139	0
D5	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	1.00	98	143	0
D6※	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	1.20	-	-	-
A27	2.0	2.0	0.04	0.25	3.8	0	92	124	20
D7	2.0	2.0	0.04	0.25	3.8	0.05	94	128	20
D8	2.0	2.0	0.04	0.25	3.8	0.10	95	131	0

※ ペーストが硬くなりすぎて、作製不可。

30

40

【 0 0 7 2 】

表 6 及び図 7 は、負極活物質にカーボンブラックを含有させた場合の結果を示す。表 6 及び図 7 から、負極活物質にカーボンブラックを含有させると、浸透短絡を抑制できることがわかる。負極活物質にカーボンブラックを含有させることで浸透短絡を抑制できることこれまで知られておらず、予想外の結果であった。カーボンブラックによる浸透短絡抑制効果は、負極活物質のカーボンブラック含有量が0.1mass%以上のときに顕著に認められ

50

る。一方で、負極活物質に1.2mass%のカーボンブラックを含有させると、活物質ペーストが硬すぎて充填が困難になるので、負極活物質のカーボンブラック含有量は、1.0mass%以下とすることが好ましい。

【0073】

負極活物質にグラファイトを含有しない場合、負極活物質にカーボンブラックを含有させても浸透短絡抑制効果はみられない(表6の試料A1とD1)。このことから、負極活物質にグラファイトが含まれている場合に、カーボンブラックによる浸透短絡抑制効果が大きいことがわかる。負極活物質中のグラファイトやカーボンブラックが浸透短絡に関係していることはこれまで知られていない。したがって、負極活物質にグラファイトを含有している場合に、負極活物質中のカーボンブラックによる浸透短絡抑制効果が大きくなることは予想できるものではない。

【0074】

【表7】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	アンチモン (mass%)	セパレータ ベース厚さ (mm)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	電解液 Al (mol/L)	回生充電 受入性 (A1比)	PSOC寿命 (A1比)	浸透短絡 発生率 (%)
A19	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0	93	132	20
D9	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.01	94	135	20
D10	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.02	95	139	0
D11	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.10	94	143	0
D12	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.20	91	140	0
D13	1.5	1.5	0.04	0.25	3.8	0.30	90	135	0

【0075】

表7及び図8は、負極活物質にアルミニウムイオンを含有させた場合の結果を示す。表7及び図8から、電解液にアルミニウムイオンを含有させることにより、浸透短絡を抑制できることがわかる。アルミニウムイオンによる浸透短絡抑制効果は、電解液のアルミニウムイオン濃度が0.02mol/L以上のときに顕著に認められる。

【0076】

電解液に0.01mol/L以上のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が大きく向上し、電解液に0.1mol/L以上のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が顕著に向上する。また、電解液に0.25mol/L以下のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が大きく向上し、電解液に0.2mol/L以下のアルミニウムイオンを含有させることによりPSOC寿命が顕著に向上する。

【0077】

【表8】

試料	鱗片状 グラファイト (mass%)	硫酸Ba (mass%)	アンチモン (mass%)	セパレータ ベース厚さ (mm)	負極活物質 密度 (g/cm ³)	回生充電 受入性 (E1比)	PSOC寿命 (E1比)	浸透短絡 発生率 (%)
E1	0.0	0.6	0.04	0.2	3.6	100	100	20
E2	1.5	0.6	0.04	0.2	3.6	97	118	40
E3	1.5	1.2	0.04	0.2	3.6	95	129	20
E4	1.5	3.0	0.04	0.2	3.6	90	135	0
E5	2.0	0.6	0.04	0.2	3.6	97	113	60
E6	2.0	1.2	0.04	0.2	3.6	94	125	20
E7	2.0	3.0	0.04	0.2	3.6	91	133	0

【0078】

表8はセパレータのベース厚さを0.2mm、負極活物質の密度を3.6g/cm³とした場合の結果を示し、負極活物質にカーボンブラックを含有せず、電解液にアルミニウムイオンは添加していない。浸透短絡の発生率以外のデータは、試料E1を100%とする相対値で示す。セパレータのベースの厚さを変化させても、表3と同様に、浸透短絡が少ない鉛蓄電池が得られることがわかる。

【 0 0 7 9 】

実施例では浸透短絡が少ない液式の鉛蓄電池が得られるので、セパレータをガラスマット等として、制御弁式の鉛蓄電池としても良い。

【 0 0 8 0 】

本発明は、以下の形で実施することができる。

【 0 0 8 1 】

(1) 負極板と正極板と電解液とを有し、
前記負極板の負極電極材料はグラファイトあるいはカーボンファイバを含有し、
前記正極板の正極電極材料はアンチモンを含有することを特徴とする、鉛蓄電池。

【 0 0 8 2 】

(2) 前記負極電極材料はバリウム元素を含有することを特徴とする、(1) の鉛蓄電池。

【 0 0 8 3 】

(3) 前記負極電極材料はカーボンブラックを含有することを特徴とする、(1) または
(2) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 8 4 】

(4) 前記負極電極材料の密度が $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする、(1) ~ (3)
のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 8 5 】

(5) 前記負極電極材料はグラファイトあるいはカーボンファイバを $2.4\text{mass}\%$ 以下含有す
ることを特徴とする、(1) ~ (4) のいずれかの鉛蓄電池

【 0 0 8 6 】

(6) 前記負極電極材料の密度が $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする、(1) ~ (5)
のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 8 7 】

(7) 前記負極電極材料はバリウム元素を $0.59\text{mass}\%$ 以上含有することを特徴とする、
(1) ~ (6) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 8 8 】

(8) 前記電解液はアルミニウムイオンを含有することを特徴とする、(1) ~ (7) の
いずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 8 9 】

(9) 前記正極電極材料はアンチモンを金属換算で $0.01\text{mass}\%$ 以上含有することを特徴と
する、(1) ~ (8) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 0 】

(1 0) 前記正極電極材料はアンチモンを金属換算で $0.10\text{mass}\%$ 以下含有することを特徴
とする、(1) ~ (9) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 1 】

(1 1) 前記負極電極材料はバリウム元素を $0.70\text{mass}\%$ 以上含有することを特徴とする、
(1) ~ (1 0) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 2 】

(1 2) 前記負極電極材料はバリウム元素を $1.75\text{mass}\%$ 以下含有することを特徴とする、
(1) ~ (1 1) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 3 】

(1 3) 前記負極電極材料はカーボンブラックを $0.10\text{mass}\%$ 以上含有することを特徴とす
る、(1) ~ (1 2) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 4 】

(1 4) 前記負極電極材料は前記バリウム元素を硫酸バリウムとして含有することを特徴
とする、(2) ~ (1 3) のいずれかの鉛蓄電池。

【 0 0 9 5 】

(1 5) 前記負極電極材料はグラファイトあるいはカーボンファイバを $2.0\text{mass}\%$ 以下含有

10

20

30

40

50

することを特徴とする、(1)～(14)のいずれかの鉛蓄電池。

【0096】

(16)前記負極電極材料はグラファイトあるいはカーボンファイバを0.5mass%以上含有することを特徴とする、(1)～(15)のいずれかの鉛蓄電池。

【0097】

(17)前記負極電極材料はグラファイトあるいはカーボンファイバを1.0mass%以上含有することを特徴とする、(1)～(16)のいずれかの鉛蓄電池。

【0098】

(18)前記正極電極材料はアンチモンを金属換算で0.02mass%以上含有することを特徴とする、(1)～(17)のいずれかの鉛蓄電池。

10

【0099】

(19)前記正極電極材料はアンチモンを金属換算で0.05mass%以上含有することを特徴とする、(1)～(18)のいずれかの鉛蓄電池。

【0100】

(20)前記負極電極材料はカーボンブラックを0.50mass%以上含有することを特徴とする、(1)～(19)のいずれかの鉛蓄電池。

【0101】

(21)前記負極電極材料はカーボンブラックを1.00mass%以下含有することを特徴とする、(1)～(20)のいずれかの鉛蓄電池。

【0102】

(22)前記負極電極材料の密度が $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする、(1)～(21)のいずれかの鉛蓄電池。

20

【0103】

(23)前記負極電極材料の密度が $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする、(1)～(22)のいずれかの鉛蓄電池。

【0104】

(24)前記電解液はアルミニウムイオンを $0.01\text{mol}/\text{L}$ 以上含有することを特徴とする、(1)～(23)のいずれかの鉛蓄電池。

【0105】

(25)前記電解液はアルミニウムイオンを $0.02\text{mol}/\text{L}$ 以上含有することを特徴とする、(1)～(24)のいずれかの鉛蓄電池。

30

【0106】

(26)前記電解液はアルミニウムイオンを $0.25\text{mol}/\text{L}$ 以下含有することを特徴とする、(1)～(25)のいずれかの鉛蓄電池。

【0107】

(27)前記電解液はアルミニウムイオンを $0.2\text{mol}/\text{L}$ 以下含有することを特徴とする、(1)～(26)のいずれかの鉛蓄電池。

【0108】

(28)前記グラファイトあるいは前記カーボンファイバが、グラファイトであることを特徴とする、(1)～(27)のいずれかの鉛蓄電池。

40

【0109】

(29)前記グラファイトあるいは前記カーボンファイバが、鱗片状グラファイトであることを特徴とする、(1)～(27)のいずれかの鉛蓄電池。

【0110】

(30)前記鉛蓄電池が部分充電状態で使用される鉛蓄電池であることを特徴とする、(1)～(29)のいずれかの鉛蓄電池。

【0111】

(31)前記鉛蓄電池がアイドリングストップ車用の鉛蓄電池であることを特徴とする、(1)～(30)のいずれかの鉛蓄電池。

【0112】

50

(3 2) 前記鉛蓄電池が液式鉛蓄電池であることを特徴とする、(1) ~ (3 2) のいずれかの鉛蓄電池。

【符号の説明】

【 0 1 1 3 】

- 2 鉛蓄電池
- 4 負極板
- 6 正極板
- 8 セパレータ
- 10 電解液
- 12 負極集電体
- 14 負極活物質
- 16 正極集電体
- 18 正極活物質
- 20 ベース
- 22 リブ

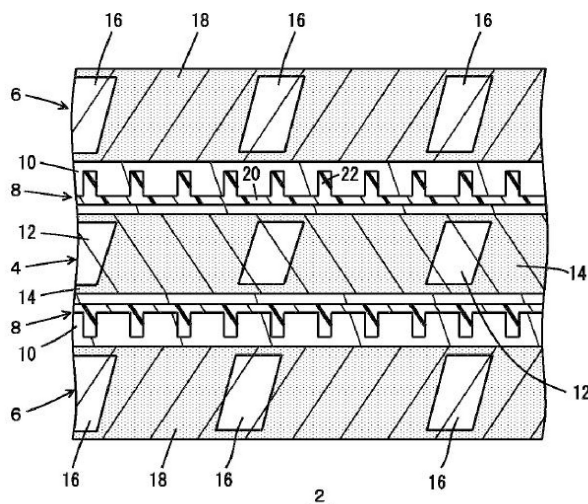
【要約】 (修正有)

【課題】部分充電状態 (P S S C) 寿命の向上に資するグラファイト粒子による浸透短絡が生じ難い鉛蓄電池の提供。

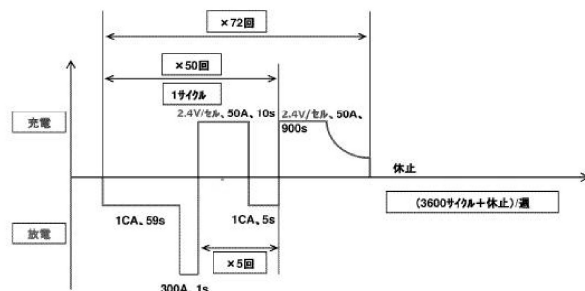
【解決手段】鉛蓄電池での負極板の負極電極材料は、ボールミル法による鉛粉に、所定量の鱗片状グラファイト又はカーボンファイバ (2 . 5 % m a x)、所定量の硫酸バリウム (0 . 6 ~ 4 %)、及びカーボンブラック、防縮剤のリグニン (0 . 2 %)、補強材の合成樹脂繊維 (0 . 1 %) を含有し、かつ正極板の正極電極材料は、鉛粉に三酸化アンチモン (0 . 1 2 % m a x) と補強材の合成樹脂繊維 (0 . 1 %) を含有する鉛蓄電池。

【選択図】図 3

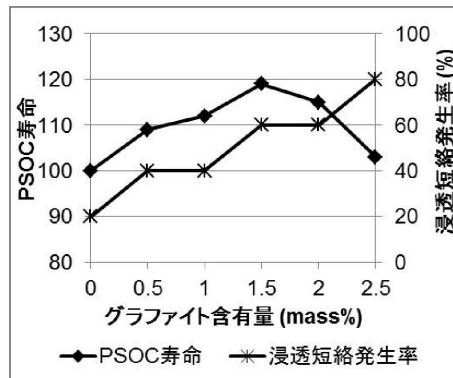
【図 1】



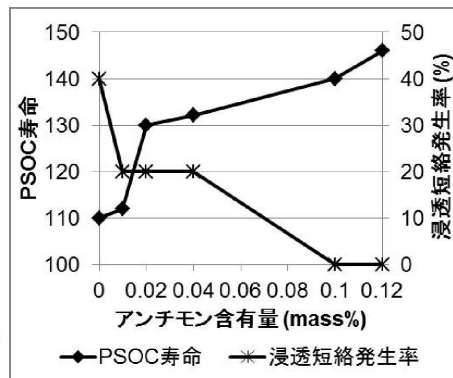
【図 2】



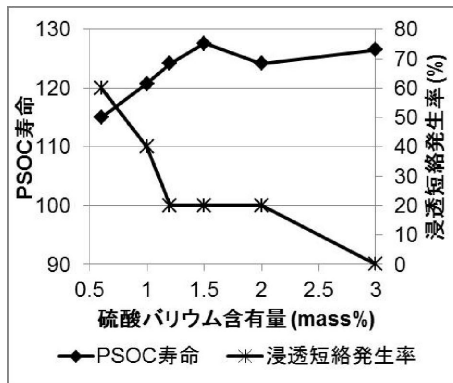
【図 3】



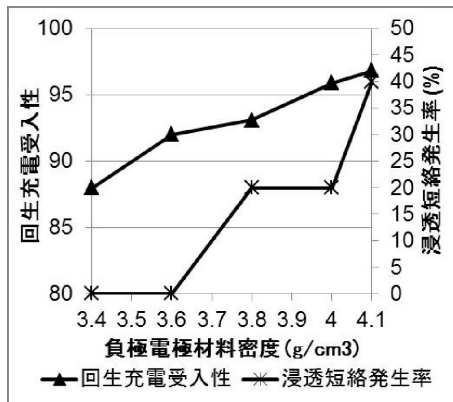
【図 4】



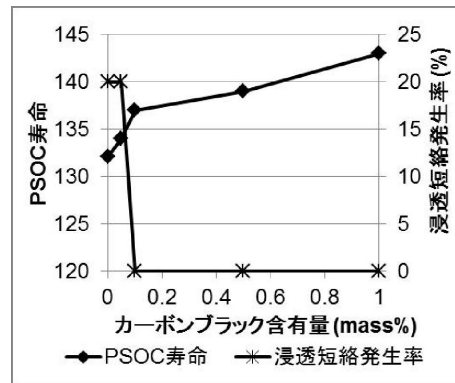
【図 5】



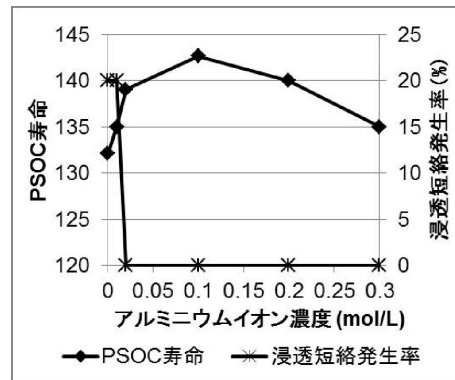
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(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GSユアサ内

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開2015-032482(JP,A)

国際公開第2007/036979(WO,A1)

国際公開第2012/042917(WO,A1)

特開2005-050632(JP,A)

特開昭63-086369(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/06 - 10/22