

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-174821

(P2017-174821A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/12 (2006.01)	HO 1 M 10/12	K 5H028
HO 1 M 4/14 (2006.01)	HO 1 M 4/14	Q 5H050

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-85069 (P2017-85069)
 (22) 出願日 平成29年4月24日 (2017. 4. 24)
 (62) 分割の表示 特願2015-28985 (P2015-28985) の分割
 原出願日 平成27年2月17日 (2015. 2. 17)

(71) 出願人 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

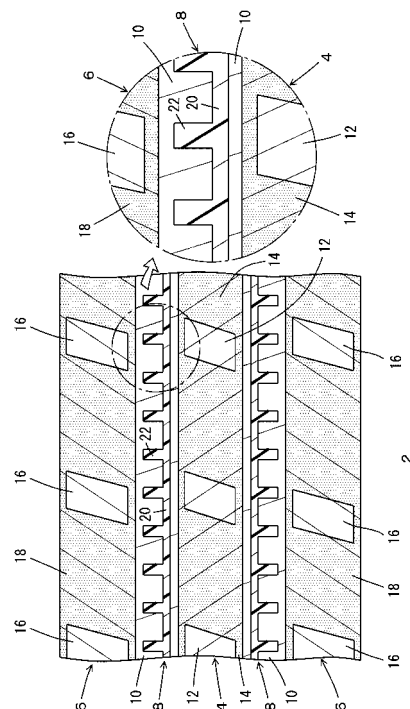
(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 グラファイト等の大きな導電性粒子による浸透短絡が生じ難く、かつ、低温高率放電性能に優れた鉛蓄電池の提供。

【解決手段】 負極板4と正極板6とセパレータ8と電解液10とを有する鉛蓄電池2において、前記負極板4の負極電極材料は、グラファイトと硫酸バリウムとカーボンブラックを含有すると共に、グラファイト含有量は2.0mass%以下、硫酸バリウム含有量は0.6~3.0mass%、カーボンブラック含有量は0.1mass%以上であり、さらに前記セパレータ8は、ベースの厚さが0.15~0.25mmである鉛蓄電池。負極材料物質が硫酸バリウムを1.2mass%以上含有し、カーボンブラックを0.1~1.0mass%含有する、鉛蓄電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極板と正極板とセパレータと電解液とを有する鉛蓄電池において、
前記負極板の負極電極材料はグラファイトと硫酸バリウムとカーボンブラックを含有すると共に、グラファイト含有量は2.0mass%以下、硫酸バリウム含有量は0.6mass%以上3.0mass%以下、カーボンブラック含有量は0.1mass%以上であり、

さらに前記セパレータは、ベースの厚さが0.15mm 以上0.25mm 以下であることを特徴とする、鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記負極電極材料は硫酸バリウムを1.2mass%以上含有することを特徴とする、請求項 1 の鉛蓄電池。

10

【請求項 3】

前記カーボンブラック含有量は0.1mass%以上1.0mass%以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 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し、特に深い放電を伴う環境で使用する鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

20

鉛蓄電池は、アイドリングストップ車の登場により、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すると、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、ガッシングが不足するため、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。

【0003】

一方、部分充電状態から車両が長期放置される等で過放電に陥ると、合成樹脂セパレータを金属鉛が貫通して、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短絡するためである。

30

【0004】

出願人は、負極電極材料にグラファイトを含有させることにより、PSOCでの鉛蓄電池の寿命を向上させることを提案した。例えば特許文献 1（WO2011/90113）は、負極電極材料に0.02-2.20mass%のグラファイトと、0.5mass%の硫酸バリウム、及び0.02-2.20mass%のカーボンブラックを含有させることを開示している。特許文献 2（WO2011/52438）は、負極電極材料に0.5-3.0mass%の膨張化黒鉛と0.6mass%の硫酸バリウムを含有させることを開示している。出願人以外による文献では、例えば特許文献 3（JP5584216B）は、1-3mass%のグラファイトと、0.8mass%の硫酸バリウム及び0.1-2mass%のカーボンブラックを、負極電極材料に含有させることを開示している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】WO2011/90113

【特許文献 2】WO2011/52438

【特許文献 3】JP5584216B

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

グラファイト粒子はサイズが大きな導電体で、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する。発明者らは、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ることを見出した。この原因として、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が成長し、合成樹脂の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。

【0007】

セパレータのベースの厚さを薄くすると低温高率放電性能が向上するが、PSOC寿命の向上効果がみられるグラファイト含有量の範囲内では、セパレータのベースの厚さを0.5mm以下とした場合に初めて負極電極材料中のグラファイトによる浸透短絡が明確に認められると推定される。したがって、グラファイトによる浸透短絡は、PSOC寿命の向上効果がみられる含有量のグラファイトを含有し、かつ、ベースの厚さが0.5mm以下のときに初めて生じる課題である。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。

10

【0008】

この発明の課題は、

- ・ グラファイト等の大きな導電性粒子による浸透短絡が生じ難く、
- ・ かつ、低温高率放電性能に優れた鉛蓄電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明は、負極板と正極板とセパレータと電解液とを有する鉛蓄電池において、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と、硫酸バリウムとを含有し、かつ前記セパレータのベースの厚さが0.15mm以上0.25mm以下であることを特徴とする。

【0010】

グラファイトは、大きなサイズで高導電性の粒子から成る点が重要で、実施例の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、また膨張黒鉛、あるいは膨張化黒鉛等でも良い。グラファイトは例えば平均粒子径が10 μ m以上300 μ m以下のものを用いる。カーボンファイバは大きなサイズで導電性が高い点でグラファイトと同様で、例えば長さが10 μ m以上300 μ m以下のものを用いる。

30

【0011】

負極電極材料中のグラファイト等は、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が0.5mass%未満ではPSOC寿命の向上が小さく、グラファイト等の含有量が2.0mass%を超えると、浸透短絡が顕著に起こりやすく、またPSOC寿命も低下する。

【0012】

グラファイト等の含有量を2.0mass%以下とすることによって、浸透短絡を抑制することができる。この効果は、セパレータのベースの厚さが0.5mm以下の場合に検知できるようになり、0.25mm以下のときに初めて明確に認められるものであり、これまでの技術常識に基づいて予想できなかったものである。また、この効果は、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下のときに顕著に認められる。硫酸バリウムの含有量がこの範囲内の場合、この範囲外の場合と比べて、硫酸バリウム自体が有する浸透短絡抑制の効果がいくらか低下するが、グラファイト等の含有量を2.0mass%以下とすることによって、浸透短絡抑制の効果を補うことができる。このような効果もこれまでの技術常識に基づいて予想できなかったものである。

40

【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の含有量は0.5mass%以上2.0m

50

ass%以下が好ましく、1.0mass%以上2.0mass%以下がさらに好ましく、1.5mass%以上2.0mass%以下が特に好ましい。

【0014】

グラファイト等を含む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。他に、サルフェーションを防止しPSOC寿命を向上させるとの効果も得られる。1.0mass%以上の硫酸バリウムを含有させることにより浸透短絡を一層抑制でき、1.2mass%以上の硫酸バリウムを含有させることにより浸透短絡を顕著に抑制できる。3.0mass%を超える硫酸バリウムを含有させると、放置後の充電受入性（以下「回生充電受入性」という）が低下する。さらにグラファイト等を1.5mass%以上含有する場合、4.0mass%の硫酸バリウムを含有させると、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った。硫酸バリウムは例えば平均2次粒子径が1~10 μm 、平均1次粒子径が0.3~2.0 μm のものを

10

【0015】

硫酸バリウムを含有することにより得られる浸透短絡抑制の効果は、負極電極材料にグラファイト等が含まれるときに明確に認められる。浸透短絡はグラファイト等が含まれるときに顕著に発生するからである。また、この効果は、セパレータのベースの厚さが0.5mm以下のときに明確に認められるようになり、0.3mm以下のときにさらに明確に認められ、0.25mm以下のときに特に明確に認められる。セパレータのベースの厚さが0.5mmを超える範囲では、グラファイト等に基づく浸透短絡は発生していないかあるいは発生していても実質的に認識できない程度の小規模なものであるため、硫酸バリウムによる浸透短絡抑制効果は発揮されていないか、あるいは認識できないからである。本発明における、硫酸バリウムが浸透短絡を抑制する効果はこれまで知られていないものであり、当該効果はこれまでの技術常識から予想できないものといえる。

20

【0016】

硫酸バリウムを1.2mass%以上含有することによりさらに優れた浸透短絡抑制効果が得られる。硫酸バリウムの含有量を変化させることにより浸透短絡抑制効果が向上することは従来知られていない。そのため、このような効果は予想されるものではない。

【0017】

負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は1.0mass%以上4.0mass%未満が好ましく、1.2mass%以上3.0mass%以下がさらに好ましく、1.5mass%以上3.0mass%以下が特に好ましい。

30

【0018】

この発明では、グラファイト等により生じる浸透短絡を硫酸バリウムにより抑制することで、合成樹脂セパレータのベースを薄くし、それによって高率放電性能等を向上させることが可能になる。なおベースの厚さが0.15mm未満では析出した金属鉛がセパレータを貫通しやすく、0.25mmを超えると、それ以下の厚さの場合に比べ、高率放電性能が低下する。セパレータは例えば微多孔質で、平均細孔径が1 μm 以下の連続気孔のポリエチレンセパレータとし、ポリエチレン・ポリプロピレン等の他の合成樹脂セパレータでも良い。

【0019】

本発明では、セパレータのベースの厚さを0.5mm以下とすることによって浸透短絡抑制効果を得ることができる。この効果はベースの厚さが0.5mmを超える場合には認められない。なぜなら、ベースの厚さが0.5mmを超える電池では、グラファイトが原因の浸透短絡は認められないからである。

40

【0020】

上記のことをまとめると、この発明では

- ・ 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により、PSOC寿命などのDODが深い環境での寿命を向上させ、
- ・ 負極電極材料中の硫酸バリウムにより、PSOC寿命と高率放電性能とを向上させると共に、グラファイトあるいはカーボンファイバによる浸透短絡を抑制し、
- ・ 浸透短絡を抑制できることを利用して、薄いセパレータを用い、高率放電性能を向上させる。この発明の鉛蓄電池は、例えば液式であるが制御弁式でも良く、PSOC環境で使用

50

する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。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、好ましくは部分充電状態で使用される鉛蓄電池である。

【0021】

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。グラファイト等と硫酸バリウムとを含有する負極電極材料に、さらにカーボンブラックを含有させると、浸透短絡をさらに抑制する効果が得られる。また、充電受入性の向上、PSOC寿命の向上等の効果も得られる。カーボンブラックが浸透短絡を抑制する効果は、負極電極材料中のカーボンブラック濃度が0.1mass%以上で顕著になり、1.0mass%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。

10

【0022】

カーボンブラックが浸透短絡を抑制する効果は、負極電極材料がグラファイト等を含むときに明確に認められる。浸透短絡はグラファイト等が含まれるときに顕著に発生するからである。本発明における、カーボンブラックが浸透短絡を抑制する効果はこれまで知られていないものであり、当該効果はこれまでの技術常識から予想できないものといえる。この効果は、セパレータのベースの厚さが0.5mm以下のときに明確に認められ、0.3mm以下のときにさらに明確に認められ、0.25mm以下のときに特に明確に認められる。また、この効果は、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下のときに顕著に認められる。硫酸バリウムの含有量が3.0mass%を超える範囲では、硫酸バリウムによる浸透短絡抑制の効果が大きいので、カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果が相対的に小さくなって、その結果、カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果が認めがたくなるからである。

20

【0023】

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1.0mass%以下がさらに好ましく、0.1mass%以上1.0mass%以下が特に好ましい。

【0024】

特に好ましくは、電解液は、0.02mol/L以上で0.2mol/L以下の濃度のアルミニウムイオンを含有する。電解液に0.02mol/L以上で0.2mol/L以下の濃度のアルミニウムイオンを含有させると、PSOC寿命をさらに向上させることができる。なおアルミニウムイオン濃度が0.02mol/L未満ではPSOC寿命の向上の程度が小さく、0.2mol/Lを超えると高率放電性能が低下する。

30

【0025】

電解液に0.02mol/L以上の濃度のアルミニウムイオンを含有することによって、浸透短絡を抑制する効果が得られる。この効果は、負極電極材料がグラファイト等を含むときに明確に認められる。浸透短絡はグラファイト等が含まれるときに顕著に発生するからである。この効果は、セパレータのベースの厚さが0.5mm以下のときに明確に認められ、0.3mm以下のときにさらに明確に認められ、0.25mm以下のときにさらに明確に認められる。また、この効果は、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下のときに顕著に認められる。3.0 mass%を超える範囲では、硫酸バリウムによる浸透短絡抑制の効果が大きいので、アルミニウムイオンによる浸透短絡抑制の効果が相対的に小さくなって、その結果、アルミニウムイオンによる浸透短絡抑制の効果が認めがたくなるからである。

40

【図面の簡単な説明】

【0026】

【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】硫酸バリウム含有量の影響を示す特性図

【図5】セパレータのベースの厚さの影響を示す特性図

【図6】カーボンブラック含有量の影響を示す特性図

【図7】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】

50

【0027】

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。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。また負極板は、負極集電体（負極格子）と負極活物質（負極電極材料）とから成り、正極板は、正極集電体（正極格子）と正極活物質（正極電極材料）とから成り、集電体以外の固形成分は活物質（電極材料）に属するものとする。

【実施例】

【0028】

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、補強材の合成樹脂繊維を混合したものをを用いた。以下、含有量は、既化成で満充電後の負極活物質中の質量%濃度で示す。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。グラファイトは高導電性の大きな粒子から成ることが重要で、グラファイトの種類は任意であり、平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。なお、満充電とは、15分ごとに測定した充電中の端子電圧又は温度換算した電解液密度が3回連続して一定値を示すまで5時間率電流で充電した状態をいう。

【0029】

硫酸バリウム含有量は、満充電後の負極活物質質量に対して $0.6\text{mass}\%$ ～ $4.0\text{mass}\%$ の範囲で変化させた。硫酸バリウムの平均1次粒子径は例えば $0.3\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、平均2次粒子径は例えば $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とする。リグニン含有量は $0.2\text{mass}\%$ としたが、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。補強材含有量は $0.1\text{mass}\%$ としたが、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。

【0030】

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。負極板1枚当たりの負極活物質の充填量は例えば 30g 以上 70g 以下であればよい。なお水量を変えて、負極活物質の密度を $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ および $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ に調整した。負極活物質の密度は例えば $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であればよい。また負極格子は鑄造格子、打ち抜き格子等でも良い。

【0031】

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 $0\text{mass}\%$ および $0.04\text{mass}\%$ の三酸化アンチモン粉と、 $0.1\text{mass}\%$ 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。鉛粉の種類と製造条件は任意である。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が、例えば $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であればよい。また正極格子は鑄造格子、打ち抜き格子等でも良い。

【0032】

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、ベースの厚さを 0.1mm から 0.3mm の範囲で変化させた。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。極板群を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。なお、正極板と負極板との間隔については、本実施例では 0.7mm となるようにした。本発明は例えば正極板と負極板との間隔が 0.5mm 以上 0.9mm 以下の範囲で実施することができる。また、鉛蓄電池当たりの正極活物質の質量Pと負極活物質の質量Nの比N/Pは例えば 0.62 以上 0.95 以下であればよい。

10

20

30

40

50

【0033】

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は負極格子12と負極活物質14とから成り、正極板6は正極格子16と正極活物質18とから成る。図1の右側に拡大して示すように、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。

【0034】

鉛蓄電池2の材料の定量方法を示す。満充電後の鉛蓄電池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、負極活物質14を採取する。負極活物質を粉碎し、300g/L濃度の過酸化水素水を、負極活物質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。次いで濾過により、グラファイト、カーボンブラック、硫酸バリウム、補強材を分離する。

10

【0035】

濾過によって得られた固形分を水中に分散させる。補強材が通らない篩い、例えば径が1.4mmの篩いを用い、分散液を2回篩いを通して、水洗をおこない補強材を除去する。次いで例えば3000rpm×5分の遠心分離を施し、カーボンブラックとグラファイトを上澄みおよび上方沈殿から抽出し、下方沈殿から硫酸バリウムを抽出する。

20

【0036】

次に、抽出したカーボンブラックおよびグラファイトの分離にも遠心分離を用いる。なお、負極活物質用ペーストには、カーボンブラックおよびグラファイトは有機防縮剤とともに添加され、化成後の負極活物質中においても、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。しかしながら、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ていることから、カーボンブラックおよびグラファイトを水中に分散させた後、有機防縮剤を加えて攪拌し、これらの凝集体を再び崩した状態で遠心分離をおこなう。

【0037】

有機防縮剤は鉛蓄電池に添加されるものであればよく、実施例ではリグニンスルホン酸塩である日本製紙株式会社製パニレックスNを用いた。また、実施例では、水100mLに対して15gの有機防縮剤を添加して攪拌操作を実施した。

30

【0038】

上記操作の後、3000rpm×5分の遠心分離操作を実施し、上澄みおよび沈殿物を全て、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いを通して両者を分離した。実施例において、篩いは20 μ mのものを用いた。なお、これより粒子径の小さいグラファイトを用いた場合でも、5 μ mまでの粒子径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さない。上記一連の操作で分離した硫酸バリウム、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。

【0039】

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分析により定量する。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。

40

【0040】

正極活物質中のアンチモン濃度を測定する場合、満充電した鉛蓄電池から正極板を取り出し、水洗と乾燥を施し、正極活物質を採取する。負極活物質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分析によりアンチモン含有量を定量する。

【0041】

負極活物質密度の定量方法を示す。既化成で満充電状態の負極活物質を水洗乾燥し、未粉碎の状態で、

a) 閉気孔を含んだ負極活物質の見かけ密度(g/cm^3)を例えばピクノメーター法により測

50

定し、

b) 負極活物質単位質量あたりの開気孔体積 (cm³/g) を例えば水銀圧入法にて測定し、
 c) $1 \div [(1 \div \text{負極活物質の見かけ密度}) + (\text{負極活物質単位質量あたりの開気孔体積})]$
 、により負極活物質の密度を求める。なお (1 ÷ 負極活物質の見かけ密度) は負極活物質
 の1g当たりの体積である。以上のように、本発明における負極活物質の密度は、既化成で
 満充電後の負極活物質における、閉気孔と開気孔と正味の負極活物質とからなるものの密
 度である。上記の密度を求める方法は任意であり、上述した測定方法に限定されるものでは
 なく、例えば水洗乾燥後の負極活物質を水銀圧入試験用の容器に充填し、負極活物質の
 質量を測定し、次いで100 μm以上の細孔径の開気孔まで水銀が満たされるように水銀を
 圧入した負極活物質の体積を測定する。この体積で負極活物質の質量を割り、負極活物質
 の密度としてもよい。

10

【0042】

鉛蓄電池2に対し、回生充電受入性と低温高率放電性能を測定し、さらにPSOC寿命試験
 と浸透短絡試験とを行った。満充電した鉛蓄電池を、電解液温度が25℃で、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秒間の電気量を回生充電受入性とした。電解液温度が-15℃で、JIS D5301に規
 定する放電電流で端子電圧が1V/セルになるまで放電し、この時の放電時間を低温高率放
 電性能とした。

【0043】

PSOC寿命試験の内容を図2と、表1とに示し、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。表2に示す浸透短絡
 促進試験パターンを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(浸透短絡の発生率)を調べた。なお25℃水は25℃の水槽中で試験したこ
 とを示す。

20

【0044】

【表1】

表1 寿命試験パターン

工程	内容	試験条件		温度	備考
		電流、電圧	打切条件		
1	CC放電	1CA	59s	40℃ 気	
2	CC放電	300A	1s	40℃ 気	
3	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	10s	40℃ 気	
4	CC放電	1CA	5s	40℃ 気	
5	工程3、4繰返し	正味5回		40℃ 気	ここまで135s(1サイクル)
6	工程1～5繰返し	正味50回		40℃ 気	
7	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	900s	40℃ 気	ここまで約2h(50サイクル)
8	工程1～7繰返し	正味72回		40℃ 気	
9	休止	15h		40℃ 気	ここまで1週間(3600サイクル)
10	工程1に戻る	-		40℃ 気	

30

【0045】

40

【表2】

表2 浸透短絡促進試験パターン

工程	内容	試験条件		温度	備考
		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	10min.	25℃ 水	
4	CC充電	0.05CA	27h	25℃ 水	ここまで約1ヶ月(1サイクル)
5	工程1～4繰返し	正味5回		25℃ 水	

50

【 0 0 4 6 】

結果を表 3 , 表 4 に示す。浸透短絡の発生率以外のデータは、各表の先頭の試料を100%とする相対値で示す。表 3 は主な結果を示し、正極活物質中のアンチモン含有量は0.04mass%に固定し、負極活物質の密度は3.8g/cm³に固定した。

【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

表3 実施例

試料	鱗片状グラファイト	硫酸Ba	セパレータベース厚	正極Sb	負極密度	カーボンブラック	電解液Al	回生受入	PSOC寿命	浸透短絡	低温HR性能	備考
	量%	量%	mm	量%	g/cm ³	量%	mol/L	A1比	A1比	発生確率%	A1比	
A1	-	0.6	0.25	0.04	3.8	-	-	100	100	20	100	比較例
A2	0.5	0.6				-	-	99	109	40	98	
A3		1				-	-	96	114	20	99	
A4		1.2				-	-	96	118	0	101	
A5		1.5				-	-	94	121	0	102	
A6		2				-	-	93	118	0	102	
A7		3				-	-	91	120	0	103	
A8		4				-	-	89	116	0	102	
A9		1				0.6	-	-	98	112	40	98
A10	1					-	-	95	118	40	98	
A11	1.2					-	-	95	121	20	100	
A12	1.5					-	-	93	124	0	102	
A13	2					-	-	92	121	0	103	
A14	3					-	-	90	123	0	101	
A15	4					-	-	88	119	0	102	
A16	1.5					0.6	-	-	98	119	60	98
A17		1				-	-	95	125	40	102	
A18		1.2				-	-	95	129	20	102	
A19		1.5				-	-	93	132	20	102	
A20		2				-	-	91	129	0	103	
A21		3				-	-	90	131	0	103	
A22		4				-	-	-	-	-	-	※
A23		2	0.6	-	-	98	115	60	97			
A24	1		-	-	95	121	40	102				
A25	1.2		-	-	95	124	20	101				
A26	1.5		-	-	93	128	20	101				
A27	2		-	-	92	124	20	103				
A28	3		-	-	91	127	0	102				
A29	4		-	-	-	-	-	-	※			
A30	2.5		0.6	-	-	97	103	80	97			
A31		1	-	-	94	108	60	101				
B1	1.5	1.5	0.1	-	-	95	132	40	110	比較例		
B2			0.15	-	-	95	135	20	108			
B3			0.2	-	-	93	135	20	105			
B4			0.3	-	-	93	131	0	95	比較例		
B5	2.0	3.0	0.1	-	-	95	127	40	107	比較例		
B6			0.15	-	-	94	128	20	106			
B7			0.2	-	-	92	130	0	103			
C1	1.5	1.5	0.25	0.05	-	95	134	20	100			
C2				0.1	-	95	137	0	99			
C3				0.5	-	96	139	0	97			
C4				1	-	98	143	0	96			
C5				1.2	-	-	-	-	-	-	※	
C6	2.0	2.0	0.05	-	94	128	20	102				
C7			0.1	-	95	131	0	100				
D1	1.5	1.5	-	0.01	94	135	20	100				
D2			-	0.02	95	139	0	99				
D3			-	0.1	94	143	0	97				
D4			-	0.2	91	140	0	96				
D5			-	0.3	90	135	0	94	比較例			

※ ペーストが硬くなりすぎて、作製不可。

【 0 0 4 8 】

表 3 及び図 3 から、グラファイトはPSOC寿命を向上させ、この一方で浸透短絡を促進す

10

20

30

40

50

ることが分かる。グラファイトを2.5mass%含有させるとPSOC寿命の点でも、浸透短絡の点でも性能が低下した。PSOC寿命と浸透短絡の抑制との兼ね合いから、グラファイトの最適濃度範囲は0.5mass%以上で2.0mass%以下であることが分かる。またグラファイトは、低温高率放電性能にはほとんど影響せず、回生充電受入性への影響は僅かである。

【0049】

表3及び図3から、グラファイトの含有量を2.0mass%以下とすることによって、浸透短絡が抑制されることがわかる。この効果はセパレータのベースの厚さが0.25 mm以下のときに初めて明確に認められる。また、この効果は、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下のときに顕著に認められる。なお、仮に、過放電になりにくい条件下で充放電サイクルを繰り返した場合、グラファイトが原因の浸透短絡は発生しにくくなる。

10

【0050】

表3及び図4から、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分かる。また、PSOC寿命を向上させ、低温高率放電性能を向上させることも分かる。硫酸バリウムによる浸透短絡抑制の効果は、その含有量が1.2mass%以上のときに顕著に認められる。この一方で、硫酸バリウムは回生充電受入性を低下させる。またグラファイト含有量が1.5mass%以上で、硫酸バリウム濃含有量を4.0mass%とすると、ペーストが硬くなり過ぎ格子への充填が困難になった。PSOC寿命及び浸透短絡の抑制と、回生充電受入性及び格子への充填の容易さとの兼ね合いから、最適濃度範囲は1.2mass%以上で3.0mass%以下であることが分かる。

20

【0051】

表3及び図5から、セパレータのベースを薄くすると、低温高率放電性能が向上することが分かる。一方で、浸透短絡が増加することも分かる。セパレータのベースの厚さを0.15mm以上とすることで浸透短絡を抑制することができる。一方で、セパレータのベースの厚さが0.3mm以上の場合には低温高率放電性能が十分ではない。これらの兼ね合いから、ベースの厚さの最適値は0.15mm以上で0.25mm以下であることが分かる。なおこの傾向は、グラファイト含有量と硫酸バリウム含有量とを変えても変わらない。

【0052】

【表4】

表4 実施例

30

試料	鱗片状グラファイト	硫酸Ba	セパレータベース厚	浸透短絡
	量%	量%	mm	発生確率%
A19	1.5	1.5	0.25	20
B4			0.3	0
B5	2.0	3.0	0.1	40
B6			0.15	20
B7			0.2	0
A28	2.5	0.6	0.25	80

40

【0053】

一方、表4から、セパレータのベースを厚くすると浸透短絡が減少し、セパレータのベースの厚さが0.5mmを超えると浸透短絡の発生は明確には認められないと推定される。

50

【 0 0 5 4 】

表 3 及び図 6 から、カーボンブラックを含有させると浸透短絡をさらに抑制できることがわかる。また、回生充電受入性やPSOC寿命を向上できることも分かる。カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果は、その含有量が0.1mass%以上のときに顕著に認められる。しかしながら1.2mass%のカーボンブラックを含有させると、電極ペーストが硬すぎて充填が困難になるので、含有させる場合は0.1mass%以上1.0mass%以下の含有量が好ましい。

【 0 0 5 5 】

【表 5】

表5 実施例

試料	鱗片状グラファイト	硫酸Ba	負極密度	セパレータベース厚	正極Sb	カーボンブラック	浸透短絡
	量%	量%	g/cm ³	mm	量%	量%	発生率%
A1	-	0.6	3.8	0.25	0.04	-	20
F1	-					0.1	20
A19	1.5	1.5				-	20
C5						0.1	0

10

【 0 0 5 6 】

カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果は、グラファイト等が含まれている場合に顕著である。浸透短絡はグラファイト等が含まれるときに顕著に発生するからである。表 5 に示した通り、グラファイトが含まれない場合、カーボンブラックを0.1 mass %添加しても浸透短絡の発生率は変化しないが、グラファイトが含まれる場合は、カーボンブラックの添加により浸透短絡の発生率が20%から0%になっていることがわかる。このことから、カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果は、グラファイト等が含まれている場合に顕著であるといえる。

20

【 0 0 5 7 】

カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果は、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下の時に顕著である。なぜなら、硫酸バリウムの含有量が3.0mass%以下の範囲では、硫酸バリウム自体が有する浸透短絡抑制効果がいくらか不十分となるからであり、その分、カーボンブラックによる浸透短絡抑制の効果が発揮される余地があるからである。

30

【 0 0 5 8 】

表 3 及び図 7 から、電解液中のアルミニウムイオンにより、浸透短絡をさらに抑制し、PSOC寿命も向上させることが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の効果は、その含有量が0.02mol/L以上のときに顕著に認められる。これらのことと、0.3mol/L では低温高率放電性能が低下することとから、含有させる場合は0.02mol/L以上0.2mol/L以下の濃度が好ましい。

【 0 0 5 9 】

表 3 では、正極活物質中に0.04mass%のアンチモンを含有させているが、表 6 のようにアンチモンを含有させなくても、結果は同様である。このように正極活物質中のアンチモンは、この発明とは関係がない。

40

【 0 0 6 0 】

【表 6】

表6 実施例

試料	鱗片状グラファイト	硫酸Ba	セパレータベース厚	正極Sb	負極密度	回生受入	PSOC寿命	浸透短絡	備考
	量%	量%	mm	量%	g/cm ³	E1比	E1比	発生確率%	
E1	-	0.6	0.2	0	3.6	100	100	30	比較例
E2	0.5	0.6				98	109	60	
E3		1.2				96	116	20	
E4		3				92	120	0	
E5	1.5	0.6				97	118	60	
E6		1.2				94	127	20	
E7		3				91	134	0	
E8	2	0.6				98	113	80	
E9		1.2				96	124	20	
E10		3				91	130	20	

10

【0061】

表 6 はセパレータのベースの厚さを0.2mm、正極活物質中のアンチモン濃度を0mass%、負極活物質の密度を3.6g/cm³とした際の結果を示し、カーボンブラックとアルミニウムイオンは共に無添加である。浸透短絡の発生率以外のデータは、表 6 の先頭の試料を100%とする相対値で示す。正極活物質のアンチモン濃度及び負極活物質の密度を変えても、セパレータのベースの厚さが0.15mm以上0.25mm以下の範囲であれば、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分かる。

20

【0062】

実施例ではPSOC寿命に優れ、浸透短絡が少ない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。なお、リブを有しないセパレータにおけるベースの厚さとはセパレータの厚さを意味する。

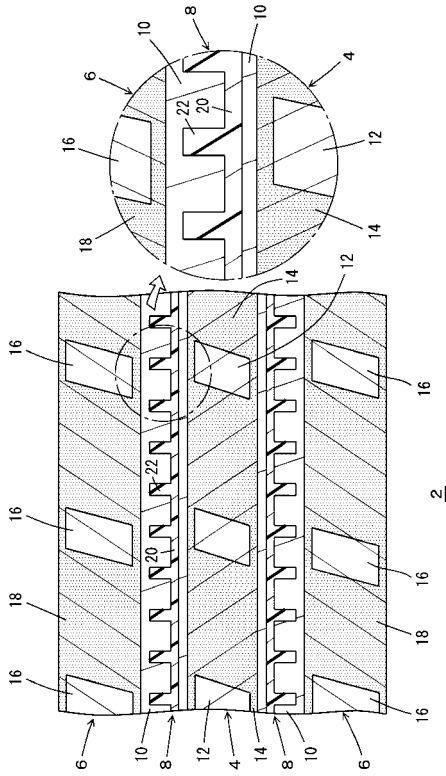
【符号の説明】

【0063】

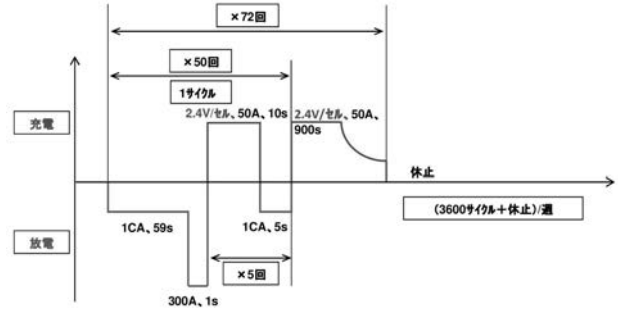
- 2 鉛蓄電池
- 4 負極板
- 6 正極板
- 8 セパレータ
- 10 電解液
- 12 負極格子
- 14 負極活物質
- 16 正極格子
- 18 正極活物質
- 20 ベース
- 22 リブ

30

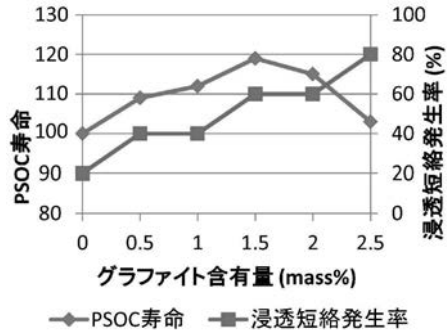
【図1】



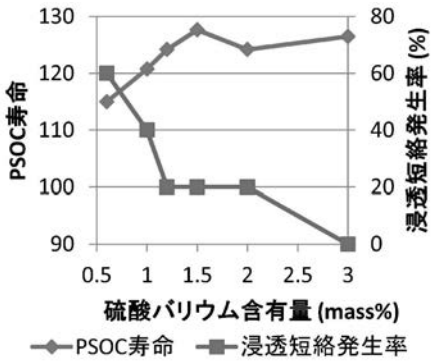
【図2】



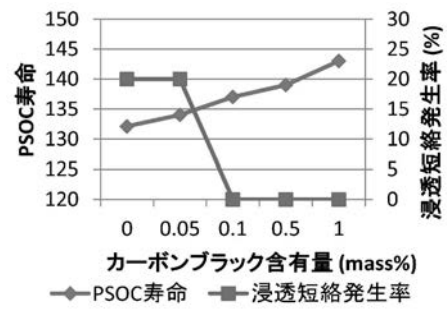
【図3】



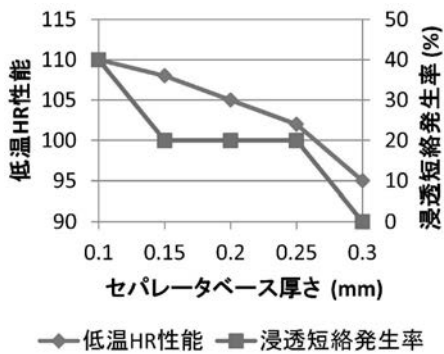
【図4】



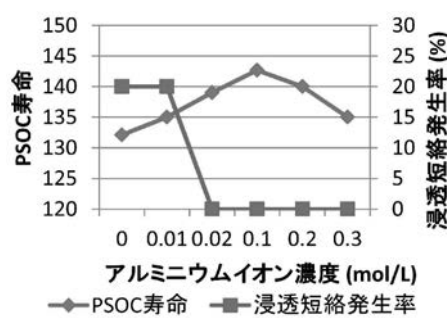
【図6】



【図5】



【図7】



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G Sユアサ内

Fターム(参考) 5H028 AA05 HH01 HH05

5H050 AA06 BA09 CA06 CB15 DA03 DA09 DA10 EA09 EA10 EA11

HA01 HA04