(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2015-225719
(P2015-225719A)
(43)公開日　平成27年12月14日(2015.12.14)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/62***	***(2006.01)***	H01M	4/62	B	5H050
H01M	***4/14***	***(2006.01)***	H01M	4/14	Q	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 11 頁）

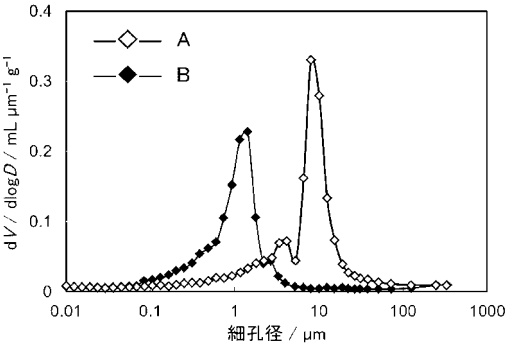
(21)出願番号　特願2014-108342 (P2014-108342)
(22)出願日　平成26年5月26日 (2014.5.26)

(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　▲浜▼野　泰如
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　元井　郁美
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】鉛蓄電池の負極電極材料に含まれる有機防縮剤の硫酸中での平均粒径を制御することによって負極電極材料の細孔径を制御し、鉛蓄電池の初期的な低温高率放電性能を向上させると共に、高温を経験することによる低温高率放電性能の低下を小さくできる鉛蓄電池の提供。
【解決手段】鉛蓄電池において、負極電極材料が水に可溶な有機防縮剤を含有し、前記負極電極材料からアルカリ水溶液により抽出した際に、前記有機防縮剤は、比重１．２５の硫酸中での平均粒径が０．１～９μｍである鉛蓄電池。前記負極材料が細孔径の中央値が０．３～８．０μｍであり、前記有機防縮剤を、０．０５～０．５ｍａｓｓ％含有する鉛蓄電池。前記有機防縮剤はリグノスルホン酸、スルホン化したビスフェノール類縮合物、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化物等からなる鉛蓄電池。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
負極電極材料が水に可溶で、かつ比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下の有機防縮剤を含有することを特徴とする、鉛蓄電池。
【請求項２】
負極電極材料が水に可溶な有機防縮剤を含有し、負極電極材料からアルカリ水溶液により抽出した際に、有機防縮剤は、比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下であることを特徴とする、鉛蓄電池。
【請求項３】
負極電極材料が中性～塩基性（pHが７以上）で水に可溶な有機防縮剤を含有し、負極電極材料から1MのNaOH水溶液により抽出した際に、有機防縮剤は、比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下であることを特徴とする、鉛蓄電池。
【請求項４】
負極電極材料の細孔径の中央値が0.3μｍ以上で8.0μｍ以下であることを特徴とする、請求項１～３に記載の鉛蓄電池。
【請求項５】
負極電極材料が前記有機防縮剤を0.05mass%以上0.5mass%以下含有することを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の鉛蓄電池。
【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】
鉛電池の負極電極材料には、リグノスルホン酸、スルホン化したビスフェノール類縮合物等の、有機防縮剤（エキスパンダ）が添加されている。そして特許文献１（特開平8-287916）は、有機防縮剤により、鉛蓄電池の低温高率放電性能及び寿命性能を改良できることを開示している。また特許文献１は、リグノスルホン酸は分子量が小さいため、負極板から電解液中へ溶出しやすく、正極板で酸化されて消失するとしている。そこで特許文献１は、陽イオン交換樹脂であるスチレン－ジビニルベンゼン共重合体のスルホン酸塩とリグノスルホン酸との混合物を用いると、化学的に安定なスチレン－ジビニルベンゼン共重合体のスルホン酸塩により、寿命末期まで良好な低温高率放電性能が得られることを開示している。
【０００３】
特許文献２（特許4135788）は、粒径が0.01～0.8μｍの微粒子状リグニンから成る、鉛蓄電池用の添加剤を開示している。特許文献２では、この添加剤により、１年間使用した鉛蓄電池を活性化できるとしている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平8-287916
【特許文献２】特許4135788
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
代表的な有機防縮剤であるリグノスルホン酸が、負極板でどのような状態で存在するのかは、実際には余り明らかになっていない。発明者は、リグノスルホン酸が硫酸中で凝集し、中性の水中よりも硫酸中で粒径が大きくなることを見出した。従って硫酸以外の環境での、リグノスルホン酸の平均粒径、平均分子量等を議論しても余り意味はないことになる。いうまでもなく、リグノスルホン酸は負極板中で電解液と接触しながら存在している

。発明者はさらに、硫酸中でのリグノスルホン酸の平均粒径により、リグノスルホン酸の効果が変化することを発見した。また硫酸中でのリグノスルホン酸の平均粒径に応じて、負極電極材料の細孔径の中央値が変化することを発見した。即ち平均粒径が大きなリグノスルホン酸は、負極電極材料の細孔径の中央値を大きくするのである。そして他の有機防縮剤についても、硫酸中での平均粒径が重要であることを確認した。そこで発明者は、有機防縮剤の硫酸中での平均粒径を制御することにより、負極電極材料の細孔径を制御し、低温高率放電特性と高温への耐久性とを制御することを検討し、この発明に到った。

【０００６】

この発明の課題は、初期的な低温高率放電性能を向上させることと、高温を経験することによる低温高率放電性能の低下を小さくすることとにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

この発明の鉛蓄電池の特徴は、負極電極材料が水に可溶で、かつ比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下の有機防縮剤を含有することにある。

【０００８】

この発明の鉛蓄電池の他の特徴は、負極電極材料が水に可溶な有機防縮剤を含有し、負極電極材料からアルカリ水溶液により抽出した際に、有機防縮剤は、比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下であることにある。

この発明の鉛蓄電池のさらに他の特徴は、負極電極材料が、中性～塩基性（pHが７以上）で水に可溶な有機防縮剤を含有し、負極電極材料からアルカリ水溶液により抽出した際に、有機防縮剤は、比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下であることにある。

【０００９】

比重1.25の硫酸中での平均粒径が0.1μｍ以上で9μｍ以下である有機防縮剤を含有すると、負極電極材料の細孔径の中央値は例えば、平均粒径が0.9μｍの時、1.5μｍである。上記の有機防縮剤の含有量は、負極電極材料100mass%に対し、0.05mass%以上0.5mass%以下が好ましい。

【００１０】

有機防縮剤は水に可溶なものを用いる。もしくは中性から塩基性（pHが7以上）で、水に可溶なものを用いる。スチレン－ジビニルベンゼン共重合体のスルホン酸塩は水に不溶で、凝集体を形成しない。有機防縮剤の種類は例えばリグノスルホン酸であるが、スルホメチル化したクラフトリグニン、ポリアクリルアミド・ターシャリーブチル・スルホン酸等の合成高分子防縮剤でも良い。またこれらの化合物は酸型でも、ナトリウム塩等の塩型でも良い。

【００１１】

有機防縮剤の平均粒径を測定するには、濃度が1～10mg/mLの有機防縮剤の水溶液を、比重が1.26の硫酸により、容積比で２０倍に希釈し、比重1.25の硫酸の溶液とする。有機防縮剤の水溶液は、例えば鉛蓄電池の負極板から電極材料を取り出し、水洗して硫酸を除いた後に、1.0MのNaOH水溶液等のアルカリに溶解して、有機防縮剤を抽出することにより得られる。硫酸で２０倍希釈した試料を、例えば堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950V2を用い、25℃で、バッチ式のセルを用い、マグネチックスターラーで撹拌しながら測定し、体積基準の平均粒径を求める。なお鉛イオン、アルミニウムイオン、ナトリウムイオン等の共存イオンは、平均粒径の測定値にほとんど影響しない。

【００１２】

負極電極材料の細孔径の中央値は、例えば水銀圧入式の細孔径分布測定装置により、例えば0.01μｍ～1000μｍの範囲で細孔径分布を測定し、体積基準の中央値を測定する。有機防縮剤のスルホン酸基の含有量は、例えば予め酸型にした有機化合物の水溶液について、電気伝導度を測定しながら中和滴定することにより測定する。

【００１３】

リグノスルホン酸（以下リグニン）を、例えば高温の硫酸中で加水分解すると、硫酸中

での粒径を小さくできる（図１）。親水性の官能基、例えば水酸基を増すことにより、硫酸中でのリグニンの粒径を小さくできると考えられ、リグニンの分子量はリグニンの硫酸中での粒径に余り影響しない。そして硫酸中での平均粒径の小さなリグニンを用いると、細孔径が小さな負極電極材料が得られ、硫酸中での平均粒径の大きなリグニンを用いると、細孔径が大きい負極電極材料が得られる（図２）。また細孔径が小さな負極電極材料を用いると、高い低温高率放電性能が得られる。硫酸中でのリグニンの平均粒径によって、負極電極材料の細孔径が制御されているのである。

【００１４】

リグニン水溶液に硫酸を加えるとリグニンが沈降し、吸光度が低い上澄みが得られ、沈降したリグニンは凝集が進んだコロイド状である。このことは、リグニンが凝集したコロイド粒子の粒径が、硫酸濃度に依存して定まることを示している（図３）。

【００１５】

リグニンの硫酸溶液を加熱すると、リグニンの粒径が増大する（図４）。また鉛蓄電池を高温下で過充電すると、負極電極材料の細孔径が増大する（図５）。従って、高温過充電等により高温を経験すると、リグニンの粒径が大きくなり、これと共に負極電極材料の細孔径も増大することになる。また硫酸中での粒径が大きなリグニンを用いると、高温過充電を経験した際の低温高率放電性能の低下も著しい。

【００１６】

リグニンの平均粒径には最適範囲があり、極端に平均粒径が小さいリグニンでは低温高率放電性能は向上しない（表１）。そこで硫酸中でのリグニンの平均粒径は0.1μｍ以上で9μｍ以下とし、0.４μｍ以上で9μｍ以下が好ましく、0.４μｍ以上で8μｍ以下が最も好ましい（表１，表２）。

【００１７】

リグニンに関する検討は他の有機防縮剤にも当てはまり、硫酸中での平均粒径を0.1μｍ以上で9μｍ以下とすると、低温高率放電性能の初期値に優れ、高温を経験しても低温高率放電性能の低下が小さい鉛蓄電池が得られる（表３）。有機防縮剤について、硫酸中での平均粒径を小さくするには、例えば、モノマー１分子当たり、あるいは、基本骨格当たりの、親水性官能基の量、特にスルホン酸基の量を大きくすることが有効である。

【００１８】

この発明では、有機防縮剤の硫酸中での平均粒径を最適化することにより、低温高率放電性能の初期値を高め、かつ高温を経験することによる低温高率放電性能の低下を小さくする。本明細書では、水洗・乾燥した極板において、極板から集電体を除いたものすべてが電極材料であり、導電材、補強材、防縮剤などの添加剤を含む。実施例では、電極材料を単に活物質と呼び、電極材料と活物質は同じものを示す。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】エキスパンダ（有機防縮剤）の硫酸中における粒度分布を示す図で、エキスパンダＡは従来例を、エキスパンダＢは実施例を示す。

【図２】化成後の負極活物質の微分空孔体積と、エキスパンダの種類との関係を示す図

【図３】エキスパンダ硫酸溶液から沈殿するエキスパンダの量と、硫酸濃度との関係を示す図

【図４】65℃の硫酸中と、25℃の硫酸中とでの、エキスパンダＡ，Ｂの粒度分布を示す図

【図５】高温過充電後の負極活物質の微分空孔体積と、エキスパンダの種類との関係を示す図

【発明を実施するための形態】

【００２０】

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。

【実施例】

【００２１】

予備試験

リグノスルホン酸を、オートクレーブにより、160℃で比重1.25の硫酸中で加水分解した。加水分解温度は140℃以上が好ましい。加水分解しなかったリグノスルホン酸をエキスパンダA、加水分解したリグノスルホン酸をエキスパンダBとし、主成分の鉛粉と、エキスパンダを0.1mass%、カーボンブラックを0.15mass%、硫酸バリウムを0.3mass%、補強材0.1mass%とを負極電極材料に含むように硫酸でペースト化し、鉛合金格子に充填して、未化成の負極板とした。鉛粉と補強材0.1mass%とを硫酸でペースト化し、鉛合金格子に充填して、未化成の正極板とした。負極板をポリエチレンセパレータで包み、電解液を加えて電槽化成することにより、液式の鉛蓄電池として、特性を測定した。硫酸中での平均粒径が異なるエキスパンダを用いる点が重要で、他の点は任意で、特に硫酸バリウムの有無と含有量、カーボンブラック等のカーボンの有無と含有量は任意である。

【００２２】

図１はエキスパンダA,Bの25℃で比重が1.25の硫酸中での粒度分布を示し、エキスパンダBの体積平均粒径は0.9μｍ、エキスパンダAでは10μｍであった。

【００２３】

図２は化成後の負極活物質の細孔径分布を示し、エキスパンダBの体積換算の細孔径の中央値は1.5μｍ、エキスパンダAでは9.0μｍで、粒径が小さなエキスパンダBでは活物質の細孔径も小さかった。

【００２４】

図３は、エキスパンダA，Bの硫酸溶液を撹拌して一晩静置した際の、沈殿したエキスパンダの量と硫酸濃度との関係を示す。エキスパンダAでは硫酸濃度が0.8M付近から凝集による沈降が生じるが、エキスパンダBでは4M付近まで沈降は生じなかった。このことはリグニンのエキスパンダは硫酸中で凝集し、リグニンが凝集したコロイド粒子の粒径は硫酸濃度に依存することを示している。

【００２５】

図４は、65℃におけるエキスパンダの、比重1.25の硫酸中での粒度分布を示し、平均粒径はエキスパンダAで15μｍ、エキスパンダBで3μｍであった。高温環境下では、エキスパンダの平均粒径が増加した。また60℃で20日間充電する高温過充電試験を実施した後に、負極活物質の細孔径分布を測定すると図５のようになり、エキスパンダA,Bとも高温過充電により負極活物質の細孔径が増加したが、エキスパンダBではエキスパンダAよりも細孔径が小さかった。

【００２６】

これらのことは、エキスパンダ粒子（有機防縮剤が凝集したコロイド粒子）が立体的な障害となって、小さな細孔の消失を防止していることを示している。また鉛蓄電池の性能試験から、平均粒径が小さなエキスパンダBで、平均粒径が大きなエキスパンダAよりも、優れた低温高率放電性能と、優れた高温過充電への耐久性が得られることが判明した。

【００２７】

本試験

予備試験と同様にして、加水分解時間を変えることにより、硫酸中での平均粒径が0.05μｍ～10μｍのリグニン（リグノスルホン酸）を調製した。リグニンは酸型で加えてナトリウム等の塩型で加えても良い。他に加水分解を行わなかったリグニン（硫酸中での平均粒径は10μｍ）を用意した。これらのリグニンを用い、予備試験と同様にして、定法により、55D23型の鉛蓄電池を製造した。負極活物質中のリグニン含有量は0.1mass%としたが、0.05mass%以上0.5mass%以下が好ましい。各鉛蓄電池を充電した後に、-15℃で300Aの定電流放電の持続時間を測定して、低温高率放電持続時間とした。次いで60℃の水槽中で,2.4Aの充電を10日間継続し、その後再度低温高率放電持続時間を測定して、持続時間の比を初期容量維持率とした。さらに高温過充電試験後の負極活物質の細孔径分布を測定し、体積基準の中央値を測定した。結果を表１，表２に示す。各表でのコロイド粒子径は、比重1.25の硫酸中での平均粒子径を示し、表２のコロイド粒子径は高温過充電試験前の値である。表１のA，Bは予備試験でのエキスパンダA，Bを表す。

【００２８】
【表１】

表1 初期低温HR性能

コロイド粒子径 ／μm	0.05	0.1	0.4	0.8	1.6	3	6	8	10
低温ハイレート放電持続時間／s	130	180	195	202	212	220	215	208	195
初期活物質中央細孔径 ／μm	0.15	0.3	0.6	1.2	1.8	3	6	7.5	9

【００２９】
【表２】

表2 高温過充電後の低温HR性能

コロイド粒子径 ／μm	0.05	0.1	0.4	0.8	1.6	3	6	8	10
低温ハイレート放電持続時間／s	111	155	166	174	187	194	176	156	137
初期容量維持率／%	85	86	85	86	88	88	82	75	70
活物質中央細孔径 ／μm	0.3	0.6	1.6	2.8	4.7	7.6	13	16	19

【００３０】
表１から、硫酸中でのリグニンの平均粒径を9μｍ以下にすることにより、低温高率放電持続時間が増し、この特徴は平均粒径が0.1μｍまで、より好ましくは0.4μｍまで保たれることが判明した。表２から、硫酸中でのリグニンの平均粒径を9μｍ以下にすることにより、高温過充電の経験による低温高率放電持続時間の低下率を小さくできることが判明した。さらに高温過充電を経験した後の活物質の細孔径の中央値を小さくするには、硫酸中でのリグニンの平均粒径を小さくすればよいことが判明した。また硫酸中でのリグニンの平均粒径を0.1μｍ以上9μｍ以下、より好ましくは0.4μｍ以上9μｍ以下、最も好ましくは0.4μｍ以上8μｍ以下とすると、低温高率放電性能の初期値でも、高温過充電の経験後でも、硫酸中での平均粒径が10μｍ以上のリグニンよりも良い性能が得られることが判明した。
【００３１】
リグニン以外の有機防縮剤
ポリアクリル酸（平均分子量1000,000，比重1.25の硫酸中で平均粒子径25μｍ）、
ポリアクリルアミド・ターシャリーブチル・スルホン酸Naの重合物（ATBSポリマー：ATBSは登録商標）、
スルホメチル化クラフトリグニン、
の３種類の合成有機防縮剤を検討した。
【００３２】
ポリアクリルアミド・ターシャリーブチル・スルホン酸Naの重合物（ATBSポリマー）では、平均分子量を50,000、75,000、100,000の３種類とし、比重1.25の硫酸中での平均粒子径は8.0μｍ、6.0μｍ、4.0μｍで、分子量とは大小の順序が逆であった。ATBSポリマーでは、基本骨格とスルホン酸基量との比が1:1であった。
【００３３】
スルホメチル化クラフトリグニンは、クラフトリグニンにホルムアルデヒドと亜硫酸塩を加えて高温加圧下で処理したものであり、$-CH_2-SO_3H$（Na）としてメチレン基を介してスルホン酸基（H型またはNa型）が導入されている。従来のリグノスルホン酸とは、スルホン酸基の位置が異なるものである。平均分子量は12,000とし、ホルムアルデヒドと亜硫酸塩の量、すなわち、スルホメチル化の条件を変えて、基本骨格当たりのスルホン酸基の量を0.05～0.4の範囲で制御することにより、比重1.25の硫酸中での平均粒径を17.0μ

ｍから1.4μｍの範囲で制御した。

【００３４】

従来のリグノスルホン酸に代えて、これらの有機防縮剤を負極活物質に0.1mass%含有させ、他は予備試験及び本試験に従って鉛蓄電池を製造し、低温高率放電性能の初期値と高温過充電試験後の値とを測定した。結果を、リグノスルホン酸（リグニン）の従来例のデータと共に、表３に示す。

【００３５】

表3　各有機化合物のコロイド粒径と電極性能

物質名	ﾘｸﾞﾉｽﾙﾎﾝ酸	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸	ATBS-Na重合物*			ｽﾙﾎﾎﾒﾁﾙ化ｸﾗﾌﾄﾘｸﾞﾆﾝ**					
平均分子量	13000	1000000	50000	75000	100000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
スルホン酸基量vs基本骨格	0.13	-	1	1	1	0.05	0.08	0.1	0.15	0.25	0.4
コロイド粒子径　/ μm	10.0	25.0	8.0	6.0	4.0	17.0	14.0	12.0	8.0	4.2	1.4
低温ハイレート放電持続時間（初期）/ s	195	188	211	213	219	135	152	178	212	218	216
低温ハイレート放電持続時間（過充電後）/ s	137	85	156	177	191	74	91	121	161	187	192
初期容量維持率 / %	70	45	74	83	87	55	60	68	76	86	89
初期活物質中央細孔径　/ μm	9	＞20	7.0	5.6	4.1	18.5	13.5	11.0	7.0	4.3	1.9

＊ ATBSは登録商標

＊＊ ｽﾙﾎﾎﾒﾁﾙ化ｸﾗﾌﾄﾘｸﾞﾆﾝとは、ｸﾗﾌﾄﾘｸﾞﾆﾝをﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞと亜硫酸塩でｽﾙﾎﾝ化処理したﾘｸﾞﾆﾝであり、従来のﾘｸﾞﾉｽﾙﾎﾝ酸とはｽﾙﾎﾝ酸基の位置が異なる

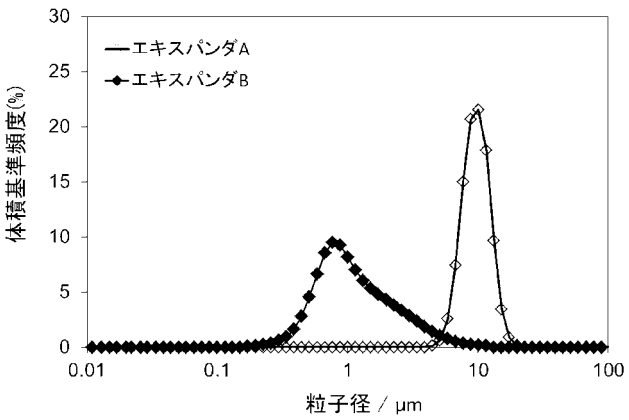
【００３６】

いずれの有機防縮剤でも、比重1.25の硫酸中での平均粒子径を9μｍ以下とすることにより、

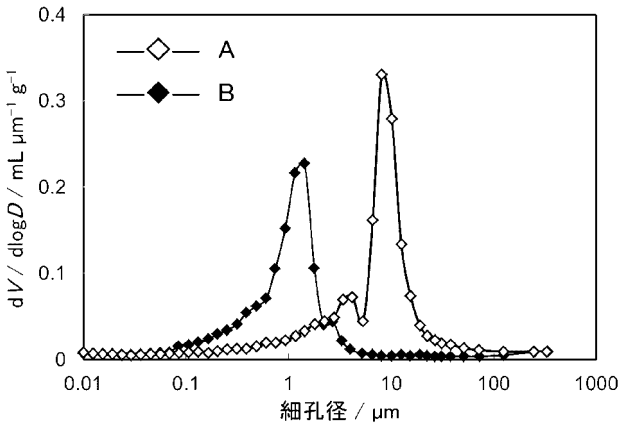
・　低温高率放電性能を高くでき、

・　高温での過充電を経験した後も、低温高率放電性能が高く、また低温高率放電性能の維持率を高くできた。

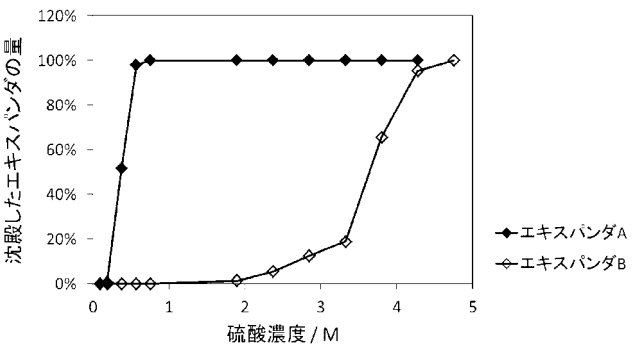
【図１】



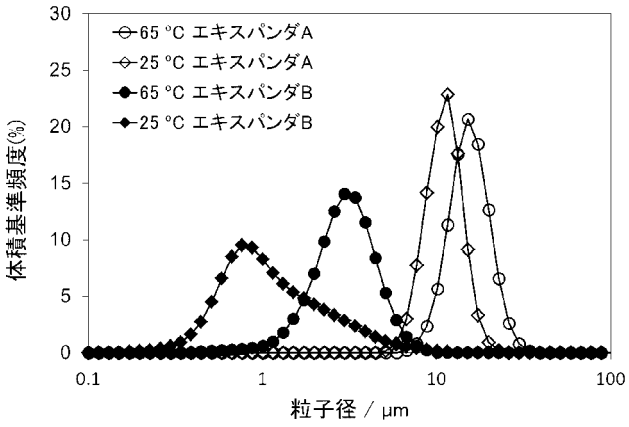
【図２】



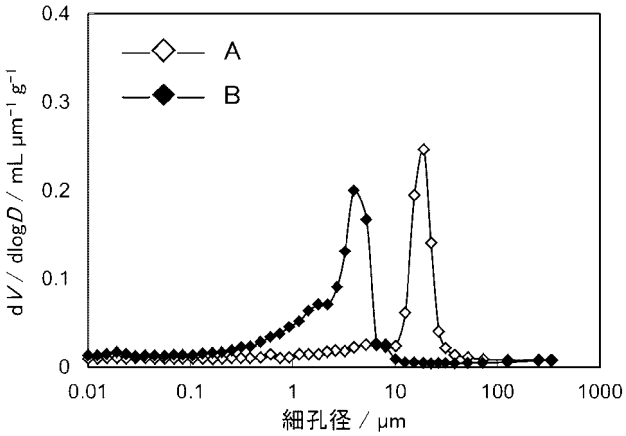
【図３】



【図４】


65 °C エキスパンダA
25 °C エキスパンダA
65 °C エキスパンダB
25 °C エキスパンダB
体積基準頻度(%)
粒子径 / μm

【図５】


A
B
細孔径 / μm

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H050 AA05 BA09 CA06 CB15 DA03 EA23 EA26 EA28 FA17 HA01
HA05 HA06