

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071116号
(P6071116)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 10/06	(2006.01)	HO 1 M 10/06	L
HO 1 M 10/08	(2006.01)	HO 1 M 10/08	
HO 1 M 10/12	(2006.01)	HO 1 M 10/12	K
HO 1 M 2/18	(2006.01)	HO 1 M 2/18	Z

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2015-68892 (P2015-68892)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ
(22) 出願日	平成27年3月30日(2015.3.30)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(62) 分割の表示	特願2014-185165 (P2014-185165) の分割	(74) 代理人	100086830 弁理士 塩入 明
原出願日	平成22年9月30日(2010.9.30)	(74) 代理人	100096046 弁理士 塩入 みか
(65) 公開番号	特開2015-144134 (P2015-144134A)	(72) 発明者	齋藤 和馬 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
(43) 公開日	平成27年8月6日(2015.8.6)	(72) 発明者	松村 朋子 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
審査請求日	平成27年3月30日(2015.3.30)		

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】

鉛合金から成る格子に二酸化鉛を含む活物質を備えた正極板と、鉛合金から成る格子に金属鉛を含む活物質を備えた負極板とを、セパレータを介して複数枚交互に積層した極板群を電槽内に収納し、希硫酸系の電解液に浸した鉛蓄電池において、

前記セパレータは袋状で負極板を収納し、

前記電解液はLiイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下含有し、

前記極板群での、正極板と負極板との平均間隔が0.5mm以上0.8mm以下であることを特徴とする、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、特に正極板と負極板間の間隔を小さくし、放電容量を増加させることに関する。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池では、正極板と負極板とを交互に積層して極板群とし、正極板と負極板の間にセパレータを配置する。そして極板群を電槽に収納し、希硫酸系の電解液に浸す。正極板と負極板は鉛合金から成る格子に活物質を充填したもので、鉛蓄電池の容量を増すには、正負の極板間の間隔を縮め、活物質の充填量を増す、あるいは極板の枚数を増すことが考

えられる。しかしながら極板の間隔を小さくすると、重負荷放電時の正極活物質の脱落、あるいは過放電放置後の充電、等によって正負極板が短絡するおそれがある。そこで発明者は、極板間隔を狭めても短絡が生じない条件を探索して、この発明に到った。

【0003】

以下に関連する先行技術を示す。特許文献1 (JPS52-136332A) は鉛蓄電池の電解液にAlイオンを添加すると、負極の活物質に硫酸鉛の緻密な結晶が成長すること(サルフェーション)を抑制できることを開示している。特許文献2 (JPS62-131480A) は、ガラス繊維のマットに電解液を保持させるリテーナ式鉛蓄電池において、アルミナあるいはアルミン酸ナトリウムの添加が、過放電放置後の充電時の短絡の防止に有効であることを開示している。特許文献3 (JP2008-243487A) は、鉛蓄電池の電解液にAlイオンとLiイオンを

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】JPS52-136332A

【特許文献2】JPS62-131480A

【特許文献3】JP2008-243487A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この発明の基本的課題は、極板間隔を縮めても短絡が生じず、かつ低温HR放電性能(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。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明は、鉛合金から成る格子に二酸化鉛を含む活物質を備えた正極板と、鉛合金から成る格子に金属鉛を含む活物質を備えた負極板とを、セパレータを介して複数枚交互に積層した極板群を電槽内に収納し、希硫酸系の電解液に浸した鉛蓄電池において、前記セパレータは袋状で負極板を収納し、前記電解液はLiイオンを0.02mol/L以上0.2mol/L以下含有し、前記極板群での、正極板と負極板との平均間隔が0.5mm以上0.8mm以下であることを特徴とする。なお本出願の原出願である特願2014-185165に係わる発明、及びさらにその原出願に対する特許5618253の発明は、共に、Alイオン濃度を0.02mol/L以上としている

20

30

【0007】

この発明に関して発明者が得た主な知見は以下の通りである。

- 1) 重負荷放電による短絡は、セパレータに正極板ではなく負極板を収納することにより解消できる(表1, 表2)。
- 2) 過放電放置後の充電に伴う短絡は、セパレータに負極板を収納しても解消できないが、電解液に0.02~0.2mol/LのAlイオンまたはLiイオンを添加すると解消できる。またAlイオンの添加はサルフェーションの抑制にも有効である。
- 3) Alイオンの添加に伴い低温HR性能が低下する。Liイオンの添加により低温HR性能の低下を防止できる。
- 4) Alイオン, Liイオンの効果は各々0.02mol/Lで十分に大きく、0.2mol/Lを越えて添加しても、効果は増さない。従ってLiイオンは、0.02mol/L以上0.2mol/L以下の添加とする。
- 5) 極板間隔を狭めることを加えると、Alイオン, Liイオンの効果がより顕著に表れる領域がある。極板間隔が0.5~0.8mmで、AlイオンとLiイオンを0.02~0.2mol/L含有する領域がこの領域で、極板間隔が1mmのような広い場合よりも低温HR性能が向上する。

40

【0008】

この明細書で、Alイオン, Liイオンの濃度は電解液1L当たりのAlイオンとLiイオンの濃度(mol/L)で表す。なおAlイオンの1モルは、硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$)の171.05

50

gに相当する。0.02~0.2mol/Lの表示は、0.02mol/L以上0.2mol/L以下を意味し、A~BはA以上B以下を意味するものとする。極板間の間隔は一定にすることが好ましく、間隔に分布がある場合、平均値を用いる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例の鉛蓄電池の極板群下部断面図

【図2】LiイオンとAlイオンとを等濃度加えた際の、極板間隔と低温HR放電特性との関係を示す特性図

【発明を実施するための形態】

【0010】

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】

【0011】

鉛蓄電池の製造

JIS D 5301に準拠した55B24形の鉛蓄電池（公称電圧12V、5時間率定格容量は36Ah）を製造した。正極格子は0.07mass%のCaと1.5mass%のSnと不可避不純物とを含み残余がPbの合金で、負極格子は0.09mass%のCaと0.35mass%のSnと不可避不純物とを含み残余がPbの合金である。各格子はエキスパンド格子であるが、鑄造格子でも良く、サイズは共に高さが115mm、幅が100mm、厚さは正極格子が1.3mm、負極格子が1mmである。

【0012】

正極活物質ペーストは、ボールミル法で作製した鉛粉を100mass%として0.1mass%のアクリル繊維を加え、水13mass%と比重1.40（20）の希硫酸6mass%とを混合して得た。負極活物質ペーストは、ボールミル法で作製した鉛粉100mass%に対して、リグニン0.2mass%、カーボンブラック0.3mass%、硫酸バリウム0.6mass%、アクリル繊維0.1mass%を加え、水11mass%と比重1.40（20）の希硫酸7mass%とを混合して得た。なお鉛粉はボールミル法に限らず、パートン法等によるものでも良い。バインダはアクリル繊維に限らず任意であり、またバインダを添加しなくても良い。正極及び負極の活物質ペーストの組成は任意である。

【0013】

正極格子1枚当たり55g、負極格子1枚当たり52gの活物質ペーストを充填し、各々50 相対湿度50%で48時間熟成し、次いで50 の乾燥雰囲気中で24時間乾燥させ、未化成の正負極板を得た。セパレータとして、微孔性のポリエチレンシートを2つ折りにして両側端をメカニカルシールして袋状にしたものを作製した。シートのベース厚さは0.20mmで、セパレータは実施例ではポリエチレンのシートを用いたがこれに限定されない。負極板を包装できれば材質は特に限定しない。

【0014】

実施例として未化成負極板をセパレータに収納したものを作製し、比較例として未化成正極板をセパレータに収納したものを作製した。例えばセパレータに収納した未化成負極板8枚と未化成正極板7枚とを交互に積層し、同極性の極板の耳を互いに溶接して極板群とした。ここでセパレータリブ高さを変化させることによって正極板と負極板の間隔（平均値）を、1mm、0.8mm、0.65mm、0.5mm、0.4mm等に変化させた。実施例では、極板群当たり、負極板が8枚、正極板が7枚であるが、極板間隔を縮めると、負極板を9枚、正極板を8枚、あるいは負極板、正極板共に8枚などにでき、また極板の枚数を例えば負極板が8枚、正極板が7枚にし、極板1枚当たりの活物質の量を増すなどのことができる。

【0015】

得られた極板群6個をポリプロピレン製の電槽に収納して直列に接続し、比重が20 で1.230の希硫酸に所定量の硫酸Alと硫酸Liとを添加した電解液を注入し、25 の水槽内で電槽化成を行って、55B24形の鉛蓄電池とした。Alイオン源とLiイオン源は任意で、例えば硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、炭酸リチウム、アルミン酸リチウム $AlLiO_2$ 、水酸化

10

20

30

40

50

アルミニウムと水酸化リチウム、などの形態で添加しても良い。極板間隔を縮め、活物質の量を増すと、活物質の量当たりの電解液の量が減少するので、電解液の製造に用いる希硫酸の濃度を増し、活物質の重量と硫酸イオンの量との比をほぼ一定に保つことが好ましい。さらにAlイオンの濃度とLiイオンの濃度の好適範囲は、電解液中の硫酸濃度には依存しない。

【0016】

図1に、実施例の鉛蓄電池での極板群2を示し、4は正極板、6は負極板でセパレータ8の袋内に収容され、10は正極格子、12は負極格子で、格子10、12の孔に正極活物質14と負極活物質16とが充填されている。極板間隔 g 、極板の厚さ T を図1のように定め、極板間隔 g はセパレータ8の厚さを含み、活物質が格子の表面から外側へはみ出している場合には、はみ出した活物質の厚さを極板の厚さ T に含めるものとする。

10

【0017】

試験法と結果

各鉛蓄電池（試料数各3ヶ）に対し、

- 1) 重負荷寿命試験後（JIS D 5301:2006の9.5.5b）の短絡の有無；
- 2) 過放電放置後に充電した際の短絡の有無；
- 3) 低温HR放電性能（JIS D 5301:2006の9.5.3b）；
- 4) SBA-IS試験（電池工業会規格SBA S 0101:2006の9.4.5）18,000サイクル後の負極活物質への硫酸鉛の蓄積量；を調べた。

重負荷寿命試験の規格では、所定のパターンで充放電を繰り返し、容量が5時間率容量の50%まで低下するまでのサイクル数を求める。実施例では、サイクル数ではなく、試験後（寿命が到来）に短絡が生じた電池の数を評価した。短絡した電池の個数を調べたのは、極板間隔を縮めることによって短絡が生じ易くなり、寿命が短縮されるかどうかを評価するためである。なお、AlイオンとLiイオンとを共に0.02~0.2mol/L含有する場合、極板間隔を縮めても、短絡は生じやすくならなかったため、寿命が短縮されることはなかった。

20

【0018】

過放電放置試験では、満充電状態から5時間率電流で2.5時間放電し、SOC（充電状態）を50%にする。40で12V-10Wのランプを負荷として接続し、30日間放置する。次いで25で10時間率電流により20時間充電した後、電池を解体し、短絡の有無等を検査する。

低温HR放電試験では、-15で所定の電流値で放電し、端子電圧が6Vまで低下するまでの時間を測定する。

30

SBA-IS試験では、

- ・ 45Aで59秒の放電と、300Aで1秒の放電と、14Vで60秒の充電とから成るサイクルを繰り返す、
- ・ 途中3600サイクル毎に48時間放置し、
- ・ 放電終了時の電圧が7.2V未満に低下するまでのサイクル数を測定する。実施例では、18,000サイクル時に電池を解体し、負極活物質への硫酸鉛の蓄積量を測定した。なお一般に硫酸鉛の蓄積量が少ない程、SBA-IS試験で寿命に至るまでのサイクル数が多くなる。

【0019】

セパレータ内に正極板を収納した際の結果を表1に示す。Alイオン濃度及びLiイオン濃度によらず、セパレータに正極板を収納すると、重負荷寿命試験での短絡を防止できなかった。しかしAlイオンを添加すると、過放電放置後の充電に伴う短絡は防止できた。セパレータ内に負極板を収納した際の結果を表2及び図2に示す。表1,2において、低温HR性能は、比較例A1（表1の場合）、A7（表2の場合）との相対値で示す。また実用的見地からは、低温HR性能は100以上が好ましく、SBA-IS試験での硫酸鉛の蓄積量は80以下が好ましい。

40

【0020】

【 表 1 】

表1(セパレーター内に正極を収容)

	電解液添加剤		極板間隔 (mm)	短絡発生回数 重負荷寿命 過放電放置	低温HR放電	寿命性能 SBA-IS 硫酸鉛蓄積量	備考
	アルミニウム イオン(mol/L)	リチウム イオン(mol/L)					
A1	0	0	1.0	1	100.0	100	比較例
A2	0	0.2		1	100.6	100	比較例
A3	0.2	0		1	99.4	60	比較例
A4	0.02	0.02		1	100.7	80	比較例
A5	0.1	0.1		1	100.8	70	比較例
A6	0.2	0.2		1	100.8	60	比較例

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

【表 2】

A7 A8 A9 A10 A11 A12 A13 A14 A15 A16 A17 A18 A19 A20 A21 A22 A23 A24 A25 A26 A27 A28 A29 A30 A31 A32 A33 A34 A35 A36 A37 A38 A39	電解液添加剤		極板間隔 (mm)	短絡発生回数 重負荷寿命 過放電放置	低温HR放電	寿命性能 SBA-IS 硫酸鉛蓄積量
	アルミニウム イオン(mol/L)	リチウム イオン(mol/L)				
A7	0	0	1.0	0	100.0	100
A8	0	0.2	1.0	0	100.6	100
A9	0.2	0	1.0	0	99.4	60
A10	0.02	0.02	1.0	0	100.7	80
A11	0.02	0.2	1.0	0	100.9	80
A12	0.1	0.1	1.0	0	100.8	70
A13	0.2	0.02	1.0	0	100.6	60
A14	0.2	0.2	1.0	0	100.8	60
A15	0.2	0.3	1.0	0	100.8	60
A16	0.3	0.2	1.0	0	99.7	50
A17	0	0	0.8	2	100.2	100
A18	0	0.2	0.8	0	100.7	100
A19	0.2	0	0.8	0	99.5	60
A20	0.02	0.02	0.8	0	102.1	80
A21	0.02	0.2	0.8	0	102.4	80
A22	0.1	0.1	0.8	0	102.3	70
A23	0.2	0.02	0.8	0	102.1	60
A24	0.2	0.2	0.8	0	102.3	60
A25	0	0	0.65	3	100.4	100
A26	0	0.2	0.65	0	100.8	100
A27	0.2	0	0.65	0	99.6	60
A28	0.02	0.02	0.65	0	102.7	80
A29	0.02	0.2	0.65	0	103.0	80
A30	0.1	0.1	0.65	0	102.6	70
A31	0.2	0.02	0.65	0	102.4	60
A32	0.2	0.2	0.65	0	102.6	60
A33	0	0	0.5	3	100.5	100
A34	0	0.2	0.5	0	100.9	100
A35	0.2	0	0.5	0	99.7	60
A36	0.02	0.02	0.5	0	103.4	80
A37	0.02	0.2	0.5	0	103.7	80
A38	0.2	0.02	0.5	0	102.4	60
A39	0.2	0.2	0.5	0	102.6	60

表2(セパレーター内に負極を收容)

【0022】

負極板をセパレーター内に収納すると、重負荷寿命試験での短絡は発生しなかった。これは、重負荷寿命試験で正極板から脱落した活物質が電槽の底に溜まり、短絡の原因とならなかったためと考えられる。過放電放置後の充電に伴う短絡は、0.02mol/L以上の濃度のAlイオンが存在すると発生せず、SBA-IS試験での硫酸鉛の蓄積は、Alイオンの添加によって抑制できた。Alイオンを添加すると低温HR性能が低下するが、Liイオンと併用すると、低温HR性能がAlイオンもLiイオンも無添加の場合より向上する領域が有る。Alイオンが0.02~0.2mol/L、Liイオンも0.02~0.2mol/Lがこの領域である。またAlイオン濃度を0.3mol/L(試料A16)、あるいはLiイオン濃度を0.3mol/L(試料A15)としても、それ以上の性能向上が得られなかったため、濃度の上限を共に0.2mol/Lとした。

【0023】

図2は、AlイオンとLiイオンの濃度を共に0.02mol/L、0.1mol/L、0.2mol/Lに変化させた際の低温HR性能を示す。低温HR性能は極板間隔を1mmから0.8~0.5mmへ縮めるだけで増

10

20

30

40

50

加するが、AlイオンとLiイオンの濃度が共に0.02~0.2mol/Lの範囲で、さらに低温HR性能が向上する。加えて、極板間隔が1mmよりも0.8~0.5mmの場合はその効果が顕著である。従って、極板間隔を減らして活物質量を増す以外の、予想外の効果を得られる。なお発明者は極板間隔を0.4mmとした電池を作製したが、Alイオンを0.2mol/Lとしても、過放電放置後の充電に伴う短絡が高い頻度で生じた。

【0024】

またAlイオンの有無は任意である。

【符号の説明】

【0025】

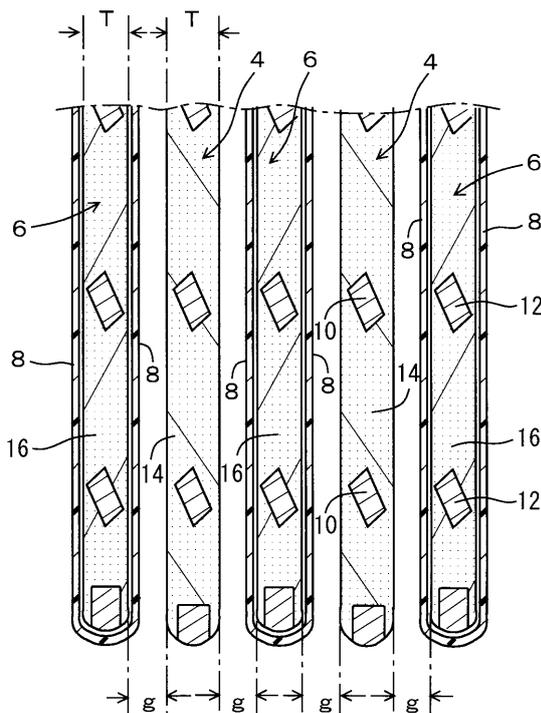
- 2 極板群
- 4 正極板
- 6 負極板
- 8 セパレータ
- 10 正極格子
- 12 負極格子
- 14 正極活物質
- 16 負極活物質

- g 極板間隔
- d 格子厚さ
- T 極板の厚さ

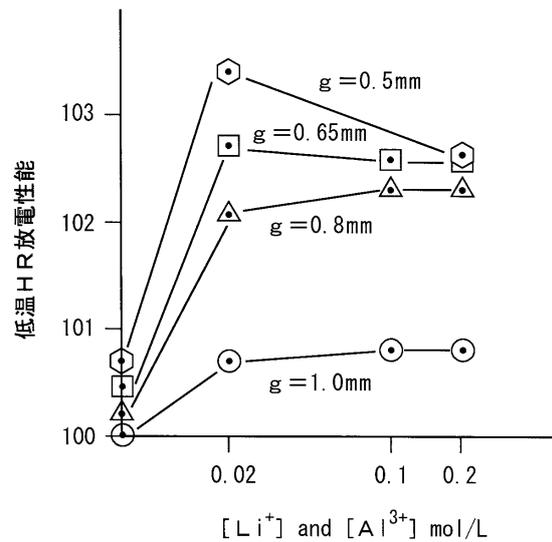
10

20

【図1】



【図2】



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
- (72)発明者 坪井 裕一
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 富士 美香

- (56)参考文献 特開2012-079432(JP,A)
特開2015-008156(JP,A)
特開2003-338310(JP,A)
特開2006-100082(JP,A)
特開2010-080142(JP,A)
特開2008-243487(JP,A)
国際公開第2007/036979(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/06 - 10/12
H01M 2/14 - 2/18
H01M 4/14