

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6900769号
(P6900769)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月21日 (2021.6.21)

(51) Int.Cl.

F I

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

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-90847 (P2017-90847)	(73) 特許権者	507151526
(22) 出願日	平成29年4月28日 (2017.4.28)		株式会社 G S ユアサ
(65) 公開番号	特開2018-190570 (P2018-190570A)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
(43) 公開日	平成30年11月29日 (2018.11.29)		1 番地
審査請求日	令和2年2月4日 (2020.2.4)	(74) 代理人	110002745
			特許業務法人河崎・橋本特許事務所
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100190713
			弁理士 津村 祐子
		(72) 発明者	河上 貴聡
			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	結城 佐織
			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】

鉛蓄電池であって、
前記鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、電解液と、を備え、
前記負極板は、炭素材料と、前記炭素材料の少なくとも一部に取り込まれた導電性向上剤とを含有する負極電極材料を含み、
前記導電性向上剤はリチウムである、鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記炭素材料は、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の粉体抵抗 R_1 に対する、前記第2炭素材料の粉体抵抗 R_2 の比： R_2 / R_1 が、 150 以上 1200 以下である、請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記炭素材料は、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の比表面積 S_1 に対する、前記第2炭素材料の比表面積 S_2 の比： S_2 / S_1 が、 15 以上 240 以下である、請求項1または

2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第 1 炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第 2 炭素材料と、を含み、

前記導電性向上剤は、前記第 1 炭素材料に取り込まれており、

前記導電性向上剤を取り込んだ前記第 1 炭素材料の平均アスペクト比は、 1.5 以上 30 以下である、請求項 1～3 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】

10

本発明は、鉛蓄電池に関する。

【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、電解液とを含む。負極板は、負極集電体と、負極電極材料とを含む。負極電極材料には、負極板での硫酸鉛の蓄積（サルフェーション）を抑制するために炭素材料が添加される（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

20

【特許文献 1】特開 2016 - 154132 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、サルフェーションが進行し易い電池の使用条件では、サルフェーションの抑制は依然として不十分である。サルフェーションが進行し易い電池の使用条件としては、充放電サイクルにおいて深い放電を繰り返す場合、電池使用時において充電の頻度が低い場合、部分充電状態（PSOC）と呼ばれる充電不足状態で電池が使用される場合などが挙げられる。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

本発明の一側面は、鉛蓄電池であって、前記鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、電解液と、を備え、前記負極板は、炭素材料と、前記炭素材料の少なくとも一部に取り込まれた導電性向上剤とを含有する負極電極材料を含む、鉛蓄電池に関する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、鉛蓄電池において、サルフェーションを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】本発明の実施形態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斜視図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の一側面は、鉛蓄電池であって、鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、電解液と、を備える。負極板は、炭素材料と、炭素材料の少なくとも一部に取り込まれた導電性向上剤と、を含有する負極電極材料を含む。炭素材料は、少なくとも後述の第 1 炭素材料を含む。

【0009】

炭素材料の少なくとも一部に導電性向上剤が取り込まれることで、負極電極材料の導電性が向上する。それにより、サルフェーションが進行し易い電池の使用条件でも、サルフ

50

エーションが十分に抑制される。そのような使用条件としては、充放電サイクルにおいて深い放電を繰り返す場合、電池使用時において充電の頻度が低い場合、部分充電状態（P S O C）と呼ばれる充電不足状態で電池が使用される場合などが挙げられる。

【 0 0 1 0 】

なお、導電性向上剤が炭素材料に取り込まれているとは、導電性向上剤が炭素材料と比較的強い結合状態を保って存在していることを意味する。具体的には、炭素材料の結晶格子内に導電性向上剤が挿入されたり、炭素材料に導電性向上剤がドーブされたりする場合を含む。例えば、導電性向上剤は炭素材料と化合物を形成する。なお、電解液に導電性向上剤を添加したり、負極作製時に炭素材料を含む負極ペーストに導電性向上剤を添加したりするなどして、導電性向上剤が炭素材料の粒子表面に接触しているだけでは、上記のサルフェーション抑制効果は得られない。

10

【 0 0 1 1 】

リチウムが黒鉛の層間に挿入される場合、黒鉛が水に浸漬されると、層間に挿入されたりリチウムの一部は水中に溶出することが知られている。よって、従来の技術常識では、電解液に硫酸水溶液を用いる鉛蓄電池の場合、負極板に用いる炭素材料に導電性向上剤を取り込ませたとしても、炭素材料中の導電性向上剤の一部が電解液に流出するため、負極板の導電性への影響は殆どないと考えられていた。

【 0 0 1 2 】

それに対し、本発明の上記側面によれば、炭素材料の少なくとも一部に導電性向上剤を取り込ませる。炭素材料に取り込まれた導電性向上剤の一部が電解液中に溶出しても、炭素材料に取り込まれた導電性向上剤が少量でも残留していれば、サルフェーションが進行し易い電池の使用条件でもサルフェーションが十分に抑制される程度に負極板の導電性が大幅に向上することを見出した。これは、黒鉛の層間に導電性向上剤が少量でも残留する場合、黒鉛の c 軸方向の導電性が改善され、それに伴い黒鉛の c 軸方向と垂直な面（a - b 軸方向を含む面）に接触している活物質の導電性が改善されることによるものと推測される。

20

【 0 0 1 3 】

（導電性向上剤）

負極電極材料の導電性向上の観点から、導電性向上剤は、アルカリ金属および AsF_5 の少なくとも一方を含むことが好ましい。アルカリ金属は、炭素材料にイオンとして取り込まれる。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを含む。中でも、黒鉛の層間へ挿入し易いことから、リチウムが好ましい。

30

【 0 0 1 4 】

負極電極材料中の導電性向上剤の含有量は、例えば、0.002 質量% 以下であり、第 1 炭素材料 100 質量部当たり 8 質量部以下である。

【 0 0 1 5 】

（A）導電性向上剤の分析

（A - 1）炭素材料に取り込まれた導電性向上剤

以下の手順で、導電性向上剤が炭素材料に取り込まれていることを確認する。

満充電状態の鉛蓄電池を解体して、負極板を取り出し、水洗し、真空乾燥（大気圧よりも低い圧力下で乾燥）する。その後、負極板から負極電極材料を分離する。後述の（B - 1）の手順で、負極電極材料から炭素材料を取り出し、炭素材料から第 1 炭素材料を分離する。第 1 炭素材料について、X 線回折法、ラマン分光法、または核磁気共鳴分光法による分析を行う。

40

【 0 0 1 6 】

X 線回折法では、 2θ (角度) が結晶の面間隔に対応しており、X 線回折パターンに現れる回折ピークに基づき、導電性向上剤が第 1 炭素材料に取り込まれていることを確認する。黒鉛の層間にリチウムが挿入されている場合、黒鉛の（002）面に帰属する 26.5° 付近の回折ピークが、低角度側へシフトし、 24° 付近に現れる。

【 0 0 1 7 】

50

ラマン分光法では、黒鉛の構造を反映した G バンドのピークおよび不規則性を反映した D バンドのピークが現れる。D バンドのピークに対する、G バンドのピークの強度比 (D / G 比) や G バンドのピークの半値幅に基づき、導電性向上剤が第 1 炭素材料に取り込まれていることを確認する。黒鉛の層間にリチウムが挿入されている場合、G バンドのピークの大きさ、位置、および形状が変化する。

【 0 0 1 8 】

核磁気共鳴分光法では、NMR スペクトルに現れるピークの位置に基づき、導電性向上剤が炭素材料に取り込まれていることを確認する。黒鉛の層間にリチウムが挿入されている (LiC₆ の状態である) 場合、Li - NMR スペクトルにおける化学シフト値 43 ppm の付近にピークが現れる。

10

【 0 0 1 9 】

(A - 2) 負極電極材料中の導電性向上剤の含有量

上記 (A - 1) で、導電性向上剤が第 1 炭素材料に取り込まれていることを確認した上で、導電性向上剤がアルカリ金属の場合、負極電極材料中の導電性向上剤の含有量は、以下の手順で求める。

【 0 0 2 0 】

アルカリ金属が取り込まれている第 1 炭素材料を、塩酸や硫酸などの強酸に投入し、加熱し、第 1 炭素材料に取り込まれているアルカリ金属を溶出させる。その溶液を用いて、ICP 発光分光分析を行う。分析値に基づき、負極電極材料中のアルカリ金属の含有量を求める。

20

【 0 0 2 1 】

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 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 m C A 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 (A h) と同じ数値の電流値 (A) である。例えば、公称容量が 30 A h の電池であれば、1 C A は 30 A であり、1 m C A は 30 m A である。

【 0 0 2 2 】

30

(炭素材料)

炭素材料は、少なくとも、導電性向上剤を取り込み可能なものを含む。導電性向上剤を取り込み可能な炭素材料は、黒鉛、ハードカーボン、およびソフトカーボンよりなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、黒鉛を含むことがより好ましい。導電性向上剤は、例えば、黒鉛の層間に挿入される。黒鉛としては、黒鉛型の結晶構造を含む炭素材料であればよく、人造黒鉛、天然黒鉛のいずれであってもよい。

【 0 0 2 3 】

黒鉛は、粒子径が大きく、負極電極材料中に均一に分散し難い。このため、負極板の全体にわたり安定した導電性が得られ難い。よって、黒鉛の層間にリチウムなどの導電性向上剤を挿入することによるサルフェーション抑制効果が顕著に得られる。

40

【 0 0 2 4 】

なお、第 1 炭素材料のうち、ラマンスペクトルの 1300 cm⁻¹以上 1350 cm⁻¹以下の範囲に現れるピーク (D バンド) と 1550 cm⁻¹以上 1600 cm⁻¹以下の範囲に現れるピーク (G バンド) との強度比 I_D / I_G が、0 以上 0.9 以下であるものを、黒鉛とする。

【 0 0 2 5 】

また、炭素材料は、さらに、カーボンブラックなどを含んでもよい。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、ランブラックなどが例示される。

【 0 0 2 6 】

50

炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、導電性向上剤は、第1炭素材料に取り込まれていることが好ましい。導電性向上剤を取り込んだ第1炭素材料と、第2炭素材料とは、後述する手順で分離され、区別される。

【0027】

負極板に含まれる、導電性向上剤を取り込んだ第1炭素材料と、第2炭素材料との粉体抵抗比 $R2/R1$ は、好ましくは150以上1200以下であり、より好ましくは250以上1100以下であり、さらに好ましくは550以上1050以下である。粉体抵抗比 $R2/R1$ が150以上である場合、サルフェーションが抑制される。 $R2/R1$ が150以上1200以下である場合、サルフェーションが抑制されるとともに、過充電時の充電電流の増大に伴う正極電極材料の脱落が抑制される。また、 $R2/R1$ が1200以下である場合、充電の早い段階から正極板よりガスが発生することが抑制され、それに伴う正極電極材料の脱落も抑制される。

10

【0028】

炭素材料が導電性向上剤を取り込むことで、負極電極材料の導電性が向上し、サルフェーションが抑制される。ただし、過充電時の充電電流が増大するため、正極格子の腐食や伸びが生じ易くなり、それにより正極電極材料（正極活物質）が脱落し易くなる。過充電時の充電電流が増大する要因の1つとして、炭素材料に黒鉛を用いる場合、水素過電圧が小さくなり、充電時の負極の分極が小さくなることが考えられる。

【0029】

20

一方、上記の2種類の炭素材料を組み合わせる用い、粉体抵抗比 $R2/R1$ を上記範囲に調節することで、導電性向上剤を取り込んだ炭素材料（第1炭素材料）を用いる場合でも、過充電時の充電電流が低減される。その結果、過充電時の充電電流の増大による正極格子の腐食や伸びの発生、およびそれによる正極電極材料の脱落が抑制される。

【0030】

炭素材料には、様々な粉体抵抗を有するものが知られている。粉末材料の粉体抵抗は、粒子の形状、粒子径、粒子の内部構造、および/または粒子の結晶性などにより変化することが知られている。従来の技術常識では、炭素材料の粉体抵抗は、負極板の抵抗には直接的な関係はなく、過充電時の充電電流に対して影響を及ぼすとは考えられていない。

【0031】

30

それに対し、本発明では、負極板に含まれる第1炭素材料と第2炭素材料との粉体抵抗比 $R2/R1$ を15～155の範囲に制御することで、サルフェーションの抑制効果を維持しつつ、過充電時の充電電流が低減される。これは、上記のような粉体抵抗比の第1炭素材料および第2炭素材料を組み合わせる用いる場合に、負極の水素過電圧が適度な大きさに調整されることによるものと考えられる。

【0032】

粉体抵抗比 $R2/R1$ は、各炭素材料の種類、粒子径、比表面積、および/またはアスペクト比などを変えることにより調節することができる。

【0033】

第1炭素材料としては、例えば、黒鉛、ハードカーボン、およびソフトカーボンよりなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。特に、第1炭素材料は、少なくとも黒鉛を含むことが好ましい。第2炭素材料は、少なくともカーボンブラックを含むことが好ましい。これらの炭素材料を用いると、粉体抵抗比 $R2/R1$ を調節し易い。

40

【0034】

導電性向上剤を取り込んだ第1炭素材料の比表面積 $S1$ に対する、第2炭素材料の比表面積 $S2$ の比： $S2/S1$ は、例えば、10以上であり、500以下である。正極電極材料の脱落抑制の観点から、比表面積比 $S2/S1$ は、好ましくは10以上300未満であり、より好ましくは15以上240以下であり、さらに好ましくは55以上240以下である。比表面積比 $S2/S1$ が上記範囲内である場合、過充電時の充電電流が低減される。粉体抵抗比 $R2/R1$ を上記範囲内に調節するとともに、比表面積比 $S2/S1$ を上記

50

範囲内に調節することで、さらに正極電極材料の脱落が抑制される。

【0035】

導電性向上剤を取り込んだ第1炭素材料の平均アスペクト比は、例えば、1以上であり、200以下である。第1炭素材料の平均アスペクト比は、好ましくは1以上100以下、より好ましくは1以上35以下、さらに好ましくは1.5以上30以下である。第1炭素材料の平均アスペクト比が1.5以上30以下である場合、低温ハイレート性能が向上する。これは、黒鉛の平均アスペクト比が1.5以上30以下である場合、黒鉛の層間に導電性向上剤が挿入されることによる黒鉛のc軸方向の導電性の向上効果がさらに高められ、それにより黒鉛のc軸方向に垂直な面に接触している活物質の導電性がさらに向上することによるものと考えられる。低温ハイレート性能向上の観点から、第1炭素材料の平均アスペクト比は6以上25以下がさらに好ましい。

10

【0036】

負極電極材料中の第1炭素材料の含有量は、例えば、0.05質量%以上3.0質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上2.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.4質量%以上2.0質量%以下である。負極電極材料中の第1炭素材料の含有量が0.05質量%以上である場合、サルフェーション抑制の効果をさらに高めることができる。負極電極材料中の第1炭素材料の含有量が3.0質量%以下である場合、正極電極材料の脱落抑制の効果をさらに高めることができる。

【0037】

負極電極材料中の第2炭素材料の含有量は、例えば、0.03質量%以上3.0質量%以下であり、好ましくは0.05質量%以上1.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.05質量%以上0.5質量%以下である。負極電極材料中の第2炭素材料の含有量が0.03質量%以上である場合、正極電極材料の脱落抑制の効果をさらに高めることができる。負極電極材料中の第2炭素材料の含有量が3.0質量%以下である場合、サルフェーション抑制の効果をさらに高めることができる。

20

負極電極材料中の各炭素材料の含有量は、後述の(B-1)の手順で求められる。

【0038】

炭素材料の物性の決定方法または分析方法について以下に説明する。なお、下記(B)に記載の第1炭素材料は、導電性向上剤を取り込んでいるものとする。

(B)炭素材料の分析

30

(B-1)炭素材料の分離

満充電状態の鉛蓄電池を分解し、既化成の負極板を取り出し、水洗により硫酸を除去し、真空乾燥(大気圧より低い圧力下で乾燥)する。次に、乾燥した負極板から負極電極材料を採取し、粉碎する。5gの粉碎試料に、60質量%濃度の硝酸水溶液30mLを加えて、70℃で加熱する。さらに、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム10g、28質量%濃度のアンモニア水30mL、および水100mLを加えて、加熱を続け、可溶分を溶解させる。このようにして前処理を行なった試料を、ろ過により回収する。回収した試料を、目開き500μmのふるいにかけて、補強材などのサイズが大きな成分を除去して、ふるいを通じた成分を炭素材料として回収する。

【0039】

40

回収した炭素材料を、目開き32μmのふるいを用いて湿式にて篩ったときに、ふるいの目を通せず、ふるい上に残るものを第1炭素材料とし、ふるいの目を通すものを第2炭素材料とする。つまり、各炭素材料の粒子径は、ふるいの目開きのサイズを基準とするものである。湿式のふるい分けについては、JIS Z 8815:1994を参照できる。

【0040】

具体的には、炭素材料を、目開き32μmのふるい上に載せ、イオン交換水を散水しながら、5分間ふるいを軽く揺らして篩い分けする。ふるい上に残った第1炭素材料は、イオン交換水を流しかけてふるいから回収し、ろ過によりイオン交換水から分離する。ふるいを通じた第2炭素材料は、ニトロセルロース製のメンブランフィルター(目開き0.1μm)でろ過し、イオン交換水を流しかけてふるいから回収し、ろ過によりイオン交換水から分離する。

50

1 μm) を用いてろ過により回収する。回収された第1炭素材料および第2炭素材料は、それぞれ、110 の温度で2時間乾燥させる。目開き32 μm のふるいとしては、JIS Z 8801-1:2006に規定される、公称目開きが32 μm であるふるい網を備えるものを使用する。

【0041】

なお、負極電極材料中の各炭素材料の含有量は、上記の手順で分離した各炭素材料の質量を測り、この質量の、5 g の粉碎試料中に占める比率(質量%)を算出することにより求める。

【0042】

(B-2) 炭素材料の粉体抵抗

10

第1炭素材料の粉体抵抗R1および第2炭素材料の粉体抵抗R2は、上記(B-1)の手順で分離された第1炭素材料および第2炭素材料のそれぞれについて、粉体抵抗測定システム((株)三菱化学アナリティック製、MCP-PD51型)に、試料を0.5 g投入し、圧力3.18 MPa下で、JIS K 7194:1994に準拠した低抵抗抵抗率計((株)三菱化学アナリティック製、ロレスタ-GX MCP-T700)を用いて、四探針法により測定される値である。

【0043】

(B-3) 炭素材料の比表面積

第1炭素材料の比表面積S1および第2炭素材料の比表面積S2は、第1炭素材料および第2炭素材料のそれぞれのBET比表面積である。BET比表面積は、上記(B-1)の手順で分離された第1炭素材料および第2炭素材料のそれぞれを用いて、ガス吸着法により、BET式を用いて求められる。各炭素材料は、窒素フロー中、150 の温度で、1時間加熱することにより前処理される。前処理した炭素材料を用いて、下記の装置にて、下記の条件により、各炭素材料のBET比表面積を求める。

20

測定装置：マイクロメリティックス社製 TriStar 3000

吸着ガス：純度99.99%以上の窒素ガス

吸着温度：液体窒素沸点温度(77 K)

BET比表面積の計算方法：JIS Z 8830:2013の7.2に準拠

【0044】

(B-4) 第1炭素材料の平均アスペクト比

30

上記(B-1)の手順で分離された第1炭素材料を、光学顕微鏡または電子顕微鏡で観察し、任意の粒子を10個以上選択して、その拡大写真を撮影する。次に、各粒子の写真を画像処理して、粒子の最大径d1、およびこの最大径d1と直交する方向における最大径d2を求め、d1をd2で除することにより、各粒子のアスペクト比を求める。得られたアスペクト比を、平均化することにより平均アスペクト比を算出する。

【0045】

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。

(負極板)

鉛蓄電池の負極板は、負極電極材料を含む。負極板は、通常、負極格子(負極集電体)と、負極電極材料とで構成できる。なお、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。

40

【0046】

負極電極材料は、好ましく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)を含む。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。負極電極材料は、炭素材料と、当該炭素材料の少なくとも一部に取り込まれた導電性向上剤とを含む。負極電極材料は、さらに、有機防縮剤、硫酸バリウムなどの各種添加剤を含んでもよい。有機防縮剤には、リグニン(リグニンスルホン酸またはその塩)などの公知の材料を用いればよい。

【0047】

50

負極集電体は、鉛（Pb）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。

【0048】

負極集電体に用いる鉛合金は、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn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、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cu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。

【0049】

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、例えば、鉛粉と炭素材料と有機防縮剤などの各種添加剤に、水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成する際には、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。

【0050】

未化成の負極板を用いて、化成により既化成の負極板を得る。化成により、海綿状鉛が生成する。化成は、電槽化成でもよく、タンク化成でもよい。電槽化成は、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われる。タンク化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行われる。

【0051】

未化成の負極板を作製する工程で、負極ペーストに、予め導電性向上剤を取り込んだ炭素材料を添加すればよい。炭素材料への導電性向上剤の取り込みには、公知の電気化学的手法や化学的手法を用いればよい。なお、鉛蓄電池の通常の使用条件（充放電時の負極の電位範囲）では、導電性向上剤が炭素材料に電気化学的に取り込まれることはない。

【0052】

（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。

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。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。

【0053】

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、芯金を連結する集電部と、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。芯金と芯金を連結する集電部とを合わせて正極集電体と呼ぶ。

【0054】

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、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn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、Pb-Ca系合金、Pb-Sb系合金などが用いられる。

【0055】

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。

【0056】

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。

【0057】

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

10

20

30

40

50

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。

【0058】

(セパレータ)

負極板と正極板との間には、通常、セパレータが配置される。セパレータには、不織布、微多孔膜などが用いられる。負極板と正極板との間に介在させるセパレータの厚さや枚数は、極間距離に応じて選択すればよい。

【0059】

不織布は、繊維を織らずに絡み合わせたマットであり、繊維を主体とする。例えば、セパレータの60質量%以上が繊維で形成されている。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。中でも、ガラス繊維が好ましい。不織布は、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。

【0060】

一方、微多孔膜は、繊維成分以外を主体とする多孔性のシートであり、例えば、造孔剤（ポリマー粉末および/またはオイルなど）を含む組成物をシート状に押し出し成形した後、造孔剤を除去して細孔を形成することにより得られる。微多孔膜は、耐酸性を有する材料で構成することが好ましく、ポリマー成分を主体とするものが好ましい。ポリマー成分としては、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。

【0061】

セパレータは、例えば、不織布のみで構成してもよく、微多孔膜のみで構成してもよい。また、セパレータは、必要に応じて、不織布と微多孔膜との積層物、異種または同種の素材を貼り合わせた物、または異種または同種の素材において凹凸をかみ合わせた物などであってもよい。

【0062】

(電解液)

電解液は、硫酸を含む水溶液であり、必要に応じてゲル化させてもよい。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1.10~1.35g/cm³であり、1.20~1.35g/cm³であることが好ましい。

【0063】

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11と電解液(図示せず)とを収容する電槽12を具備する。電槽12内は、隔壁13により、複数のセル室14に仕切られている。各セル室14には、極板群11が1つずつ収納されている。電槽12の開口部は、負極端子16および正極端子17を具備する蓋15で密閉されている。蓋15には、セル室毎に液口栓18が設けられている。補水の際には、液口栓18を外して補水液が補給される。液口栓18は、セル室14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。

【0064】

極板群11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12の一方の端部に位置するセル室14では、複数の負極板2の耳部2a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の耳部3a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15の外部の正極端子17に接続されている。電槽12の他方の端部に位置するセル室14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15の外部の負極端子16と接続されている。各々の貫通接続体8は、隔壁13に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室14の極板群11同士を直列に接続している。

【0065】

本発明の一側面に係る鉛蓄電池を以下にまとめて記載する。

(1) 本発明の一側面は、鉛蓄電池であって、
前記鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、電解液と、を備え、
前記負極板は、炭素材料と、前記炭素材料の少なくとも一部に取り込まれた導電性向上剤とを含有する負極電極材料を含む、鉛蓄電池である。

【0066】

(2) 上記(1)において、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の粉体抵抗 R_1 に対する、前記第2炭素材料の粉体抵抗 R_2 の比： R_2/R_1 が、150超であることが好ましい。

10

【0067】

(3) 上記(1)または(2)において、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の粉体抵抗 R_1 に対する、前記第2炭素材料の粉体抵抗 R_2 の比： R_2/R_1 が、1200以下であることが好ましい。

【0068】

(4) 上記(1)～(3)のいずれか1つにおいて、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の比表面積 S_1 に対する、前記第2炭素材料の比表面積 S_2 の比： S_2/S_1 が、15以上であることが好ましい。

20

【0069】

(5) 上記(1)～(4)のいずれか1つにおいて、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の比表面積 S_1 に対する、前記第2炭素材料の比表面積 S_2 の比： S_2/S_1 が、240以下であることが好ましい。

30

【0070】

(6) 上記(1)～(5)のいずれか1つにおいて、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の平均アスペクト比は、1.5以上であることが好ましい。

【0071】

(7) 上記(1)～(6)のいずれか1つにおいて、前記炭素材料は、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素材料と、 $32\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する第2炭素材料と、を含み、
前記導電性向上剤は、前記第1炭素材料に取り込まれており、
前記導電性向上剤を取り込んだ前記第1炭素材料の平均アスペクト比は、30以下であることが好ましい。

40

【0072】

(8) 上記(1)～(7)のいずれか1つにおいて、前記導電性向上剤は、アルカリ金属および AsF_5 の少なくとも一方を含むことが好ましい。

【実施例】

【0073】

以下に、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

50

実施例に限定されるものではない。

【0074】

《鉛蓄電池A1》

(1) 負極板の作製

鉛粉、水、希硫酸、硫酸バリウム、有機防縮剤、および炭素材料を混合して、負極ペーストを得る。負極ペーストを、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、未化成の負極板を得る。炭素材料としては、黒鉛（平均粒子径 D_{50} : 110 μm ）を用いる。予め、電気化学的手法により黒鉛の層間にリチウムが挿入されている。

【0075】

(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する。正極ペーストを、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る。

【0076】

(3) 鉛蓄電池の作製

未化成の負極板を、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する。6つの極板群をポリプロピレン製の電槽に挿入し、電解液を注入して、電槽内で化成を行う。このようにして、公称電圧1.2Vの液式鉛蓄電池を作製する。鉛蓄電池の公称容量は30Ah（5時間率）である。

【0077】

負極電極材料中の炭素材料（黒鉛）の含有量は、1.0質量％である。既述の手順により、X線回折法を用いて、炭素材料（黒鉛）がリチウムを取り込んでいることが確認される。既述の手順により求められる負極電極材料中のリチウム含有量は、約0.001質量％である。既述の手順により求められる炭素材料（黒鉛）の平均アスペクト比は、約11である。

【0078】

《鉛蓄電池B1》

炭素材料がリチウムを取り込まない以外、鉛蓄電池A1と同様にして、鉛蓄電池を作製する。

【0079】

各鉛蓄電池について、以下の評価を行う。

[評価1：PSOCサイクル寿命試験後の硫酸鉛の蓄積量]

以下のPSOCサイクル寿命試験を行う。

25 で、第1電流で59秒間の第1放電と、第2電流で1秒間の第2放電とを行った後、1.4Vの電圧で60秒間の充電（最大電流100A）を行う。第1電流は、0.05CAに18.3を乗じた値とする。第2電流は300Aとする。これを1サイクルとして充放電を繰り返し行う。3600サイクル毎に40～48時間休止する。40000サイクル後の満充電状態の電池を解体し、負極板を取り出し、水洗し、真空乾燥（大気圧より低い圧力下で乾燥）する。その後、負極板から負極電極材料を分離して、硫酸鉛の蓄積量（負極電極材料に占める硫酸鉛の質量割合）を求める。

【0080】

[評価2：PSOCサイクル寿命試験後の正極電極材料（正極活物質）の脱落量]

上記で解体した電池から、さらに正極板を取り出し、水洗、乾燥する。その後、正極板から正極電極材料を分離し、寿命試験後の正極電極材料の質量 M_b を求める。

寿命試験前の満充電状態の電池を解体して、上記と同様の方法により寿命試験前の正極電極材料の質量 M_a を求める。 M_a および M_b を用いて下記式より正極電極材料の脱落量を求める。

$$\text{正極電極材料の脱落量（質量％）} = (M_a - M_b) / M_a \times 100$$

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【 表 1 】

電池 No.	硫酸鉛の 蓄積量 (質量%)	正極電極材料 の脱落量 (質量%)
A1	4.0	19.7
B1	9.6	9.7

10

【 0 0 8 3 】

リチウムを取り込んだ炭素材料を用いた鉛蓄電池 A 1 では、リチウムを取り込まない炭素材料を用いた鉛蓄電池 B 1 と比べて、硫酸鉛の蓄積量が大幅に減少する。ただし、鉛蓄電池 A 1 では、正極電極材料の脱落量が増える。

【 0 0 8 4 】

《 鉛蓄電池 C 1 ～ C 1 0 》

炭素材料として、黒鉛（平均粒子径 D_{50} : 1 1 0 μm ）とともに、カーボンブラック（平均粒子径 D_{50} : 4 0 nm）を用いる。予め、電気化学的手法により黒鉛の層間にリチウムを挿入する。上記以外、鉛蓄電池 A 1 と同様にして、鉛蓄電池を作製し、評価する。

20

【 0 0 8 5 】

本鉛蓄電池 C 1 ～ C 1 0 では、負極電極材料中に含まれる第 1 炭素材料の含有量は 1 . 0 質量%とし、第 2 炭素材料の含有量は 0 . 3 質量%とする。ただし、これらの値は、作製された鉛蓄電池の負極板を取り出し、既述の手順で、負極電極材料に含まれる炭素材料を第 1 炭素材料と第 2 炭素材料とに分離したときに、負極電極材料（1 0 0 質量%）中に含まれる各炭素材料の含有量として求められる値である。また、既述の手順で求められる粉体抵抗比 R_2 / R_1 は表 2 に示す値とする。既述の手順で求められる比表面積比 S_2 / S_1 は 1 5 ～ 2 4 0 である。既述の手順で求められる第 1 炭素材料の平均アスペクト比は約 1 1 である。

30

【 0 0 8 6 】

既述の手順により、X 線回折法を用いて、第 1 炭素材料がリチウムを取り込んでいることが確認される。既述の手順で求められる負極電極材料中のリチウム含有量は、約 0 . 0 0 1 質量%である。

評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

電池 No.	粉体抵抗比 R2/R1	硫酸鉛の 蓄積量 (質量%)	正極電極材料 の脱落量 (質量%)
C1	50	9.5	25.4
C2	110	9.3	22.5
C3	150	8.9	18.4
C4	320	8.6	15.4
C5	570	3.8	13.2
C6	830	4.2	10.2
C7	1030	4.0	13.6
C8	1270	4.9	24.8
C9	1520	4.8	28.9
C10	1690	5.0	29.8

10

【0088】

鉛蓄電池 C1～C10 では、硫酸鉛の蓄積量が減少する。粉体抵抗比 R2/R1 が 150 以上 1200 以下の範囲内である鉛蓄電池 C3～C7 では、正極電極材料の脱落が抑制される。特に、粉体抵抗比 R2/R1 が 550 以上 1050 以下の範囲内である鉛蓄電池 C5～C7 では、正極電極材料の脱落量が 15 質量%未満に減少する。

20

【0089】

粉体抵抗比 R2/R1 が 1200 超である鉛蓄電池 C8～C10 では、正極電極材料の脱落量が増大する。これは、充電の早い段階でガス発生が活発になり、当該ガス発生に伴い正極電極材料が脱落し易くなることによるものと考えられる。

【0090】

《鉛蓄電池 D1～D9》

比表面積比 S2/S1 を表 3 に示す値とする以外は、鉛蓄電池 C6 と同様にして、鉛蓄電池を作製し、評価する。なお、粉体抵抗比 R2/R1 は約 830 である。第 1 炭素材料の平均アスペクト比は 1.5～30 である。

30

評価結果を表 3 に示す。

【0091】

【表 3】

電池 No.	比表面積比 S2/S1	硫酸鉛の 蓄積量 (質量%)	正極電極材料 の脱落量 (質量%)
D1	1	8.4	20.7
D2	5	8.1	19.4
D3	10	7.6	17.4
D4	15	4.5	13.8
D5	59	4.2	12.4
D6	164	3.5	8.7
D7	240	4.3	12.1
D8	300	9.1	21.0
D9	400	9.4	24.3

10

【0092】

鉛蓄電池 D1～D9 では、硫酸鉛の蓄積量が減少する。粉体抵抗比 $R2/R1$ が 150 以上 1200 以下の範囲内であるとともに、比表面積比 $S2/S1$ が 10 以上 300 未満の範囲内である鉛蓄電池 D3～D7 では、正極電極材料の脱落が抑制される。比表面積比 $S2/S1$ が 15 以上 240 以下の範囲内である鉛蓄電池 D4～D7 では、正極電極材料の脱落量がさらに抑制される。

20

【0093】

《鉛蓄電池 E1～E10》

第 1 炭素材料の平均アスペクト比を表 4 に示す値とする以外は、鉛蓄電池 C6 と同様にして、鉛蓄電池を作製する。なお、粉体抵抗比 $R2/R1$ は約 830 である。比表面積比 $S2/S1$ は 15～240 である。

【0094】

《鉛蓄電池 F1》

第 1 炭素材料がリチウムを取り込まない以外、鉛蓄電池 E6 と同様にして、鉛蓄電池を作製する。

30

【0095】

鉛蓄電池 E1～E10 および鉛蓄電池 F1 の電池について、上記の評価 1 と同様の手順で硫酸鉛の蓄積量を求めるとともに、以下の評価を行う。

【0096】

[評価 3 : 低温ハイレート性能]

- 15 で、端子電圧が 6 V に到達するまで 6.25 C A で放電し、このときの放電時間を求める。この放電時間を低温ハイレート性能の指標とする。鉛蓄電池 F1 の結果を 100 としたときの比率で表す。

40

評価結果を表 4 に示す。

【0097】

【表 4】

電池 No.	第1炭素材料の 平均アスペクト比	硫酸鉛の 蓄積量 (質量%)	低温 ハイレート 性能
F1	11	10.3	100.0
E1	1	9.4	98.0
E2	1.5	6.3	100.2
E3	3	5.2	101.0
E4	5	4.7	101.8
E5	8	3.5	102.8
E6	11	2.4	103.7
E7	16	2.8	103.2
E8	24	3.4	102.4
E9	30	4.5	101.6
E10	35	8.9	99.0

10

20

【0098】

鉛蓄電池 E 1 ~ E 1 0 では、硫酸鉛の蓄積量が減少する。第 1 炭素材料の平均アスペクト比が 1 . 5 以上 3 0 以下の範囲内である鉛蓄電池 E 2 ~ E 9 では、低温ハイレート性能が向上する。特に、第 1 炭素材料の平均アスペクト比が 6 以上 2 5 以下の範囲内である鉛蓄電池 E 5 ~ E 8 では、1 0 2 以上の優れた低温ハイレート性能が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0099】

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や、電動車両（フォークリフトなど）などの産業用蓄電装置などの電源として好適に利用できる。

30

【符号の説明】

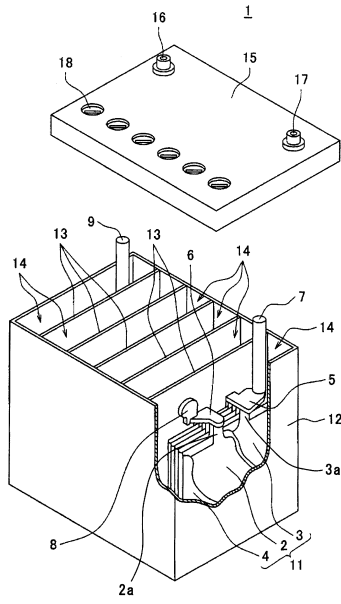
【0100】

- 1 鉛蓄電池
- 2 負極板
- 2 a 負極板の耳部
- 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
- 1 1 極板群
- 1 2 電槽
- 1 3 隔壁
- 1 4 セル室
- 1 5 蓋
- 1 6 負極端子
- 1 7 正極端子
- 1 8 液口栓

40

50

【図 1】



フロントページの続き

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

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