

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6135143号
(P6135143)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.

HO 1 M 4/62 (2006.01)
HO 1 M 4/14 (2006.01)

F 1

HO 1 M 4/62
HO 1 M 4/14B
Q

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-8231 (P2013-8231)
(22) 出願日	平成25年1月21日 (2013.1.21)
(65) 公開番号	特開2014-139882 (P2014-139882A)
(43) 公開日	平成26年7月31日 (2014.7.31)
審査請求日	平成27年12月9日 (2015.12.9)

(73) 特許権者	507151526 株式会社 G S 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	山内 賢治 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 浅野 裕之

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】

電子顕微鏡により観察した負極活物質中の硫酸バリウムの最大2次粒子径が、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記硫酸バリウムの吸油量が $14\text{mL}/100\text{g}$ 以上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、特に高率放電性能とサイクル寿命性能に優れた鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池の負極活物質には硫酸バリウムが添加され、特許文献1 (JP08-236119A)、特許文献2 (JP2003-36882A)、特許文献3 (JP2004-273305A) は、鉛蓄電池の負極活物質へ加える硫酸バリウムの平均粒子径について記載している。特許文献1は、1次粒子径を $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすると負極活物質の収縮を均一にでき、充放電寿命性能を向上できるとしている。特許文献2は、制御弁式鉛蓄電池に平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の硫酸バリウムを加えると、充電不足な使用条件での充電受入性を改善できるとしている。特許文献3は、平均粒子径が $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の硫酸バリウムを加えると、深い放電を頻繁に繰り返す際の充電受入性を改善できるとしている。

10

20

【0003】

上記の特許文献での平均粒子径は、鉛粉と練合して負極活物質とする前の、硫酸バリウム粉体の値で、また上記の特許文献は硫酸バリウムの吸油量を記載していない。そして発明者の経験では、鉛蓄電池の硫酸バリウムには吸油量（JIS-K-5101に規定）が12～13.5mL/100gのものが用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】JPH08-236119A

【特許文献2】JP2003-36882A

10

【特許文献3】JP2004-273305A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この発明の課題は、鉛蓄電池の高率放電性能を向上させると共に、鉛蓄電池のサイクル寿命性能を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明の鉛蓄電池は、電子顕微鏡により観察した負極活物質中の硫酸バリウムの最大2次粒子径が、2.0μm以上5.0μm以下であることを特徴とする。このような硫酸バリウムは、吸油量は14mL/100g以上である（図1、表3）。吸油量の上限には制約はなく、硫酸バリウムを微細にし、比表面積を増すと、吸油量は増加する。硫酸バリウムの製造上の便宜の点から、吸油量は例えば20mL/100g以下とし、より狭くは18mL/100g以下とし、最も狭くは16mL/100g以下とする。なお吸油量はJIS-K-5101に準じて測定する。図3に示すように、硫酸バリウムの吸油量が14mL/100gを境に高率放電性能が変化し、吸油量を14mL/100g以上とすると高い高率放電性能が得られる。

20

【0007】

図4は負極活物質中の硫酸バリウムの含有量と高率放電性能との関係を示し、実施例では硫酸バリウムの吸油量は14mL/100g以上で、従来例では14mL/100g未満である。0.6mass%を境に硫酸バリウムの吸油量の影響が現れる。負極活物質100mass%に対して、吸油量が14mL/100g以上の硫酸バリウムを0.6mass%以上含有することにより、吸油量の効果が発現し、0.7mass%以上、最も狭くは0.8mass%以上含有することにより、吸油量の効果がより顕著になる。なお過剰量の硫酸バリウムを含有させても、効果は飽和すると予想されるので、硫酸バリウム含有量に上限を設ける場合、例えば2.0mass%以下とし、特に1.8mass%以下、最も狭くは1.6mass%以下とする。

30

【0008】

化成済みの負極活物質の例えば断面を電子顕微鏡によりEPMA分析し、バリウム元素の分布を求めるとき、硫酸バリウムの2次粒子を観察できる。これに対して図2の最大円法により2次粒子径を求めることができる。そして例えば9個所のEPMA分析での最大2次粒子径を硫酸バリウムの最大2次粒子径とする。次ぎに硫酸バリウムの最大2次粒子径を5.0μm以下とすると、図8に示すように軽負荷寿命性能等のサイクル寿命性能が向上する。またサイクル寿命性能の向上は硫酸バリウム含有量が0.8mass%以上で顕著になるので、0.7mass%以上、特に0.8mass%以上の硫酸バリウムを含有することが好ましい。硫酸バリウム含有量に上限を設ける場合、例えば2.0mass%以下とし、特に1.8mass%以下とする。硫酸バリウム含有量に上限と下限とを設ける場合、0.6mass%以上2.0mass%以下が好ましく、例えば0.7mass%以上2.0mass%以下とし、より狭くは0.8mass%以上2.0mass%以下とし、最も狭くは0.8mass%以上1.8mass%以下とする。最大2次粒子径は4.0μm以下が好ましく、硫酸バリウムの調製の便宜の点から1.0μm以上、特に2.0μm以上が好ましい。硫酸バリウムの最大2次粒子径に上限と下限とを設ける場合、5.0μm以下で1.0μm以上が好ましく、例えば4.0μm以下で1.0μm以上とし、より狭くは5.0μm以下で2.0μm以上とし、最も狭く

40

50

は4.0 μm以下で2.0 μm以上とする。ただし硫酸バリウムの最大2次粒子径が5.0 μmを越えるもの、あるいは2.0 μm未満のものは、この発明には含まれない。

【0009】

負極活物質中の硫酸バリウムの含有量と最大2次粒子径は、以下のようにして測定する。満充電した鉛蓄電池から負極板を取り出し、水洗と乾燥により硫酸を除去する。乾燥した負極活物質中の硫酸バリウム含有量を例えればICP分析により求める。次いで負極活物質の断面が現れるように負極板を切断し、9個所においてEPMA(Electron Probe Micro Analysis)により、Ba原子濃度から硫酸バリウムの粒子を検出する。硫酸バリウム粒子を含む最小の円の直径を最大2次粒子径とし、9個所の画像での最大の2次粒子径を求める。図2に2次粒子径の求め方を示し、硫酸バリウム粒子2を含む最小円4の直径Dが2次粒子径である。前記の9個所の画像は一辺が約90 μmの正方形とする。

10

【0010】

硫酸バリウムでは1次粒子の凝集によって2次粒子が発達する。最大2次粒子径が小さな硫酸バリウムを製造するには、

- ・ 篩い分け、サイクロン等により大きな2次粒子を除去する、
 - ・ 硫酸バリウムを水等に懸濁させ、攪拌、超音波等により2次粒子を破壊する、
 - ・ 負極ペーストの製造時に混練条件を強めて、鉛粉との摩擦により2次粒子を破壊する、
- 等のことが可能である。

【図面の簡単な説明】

20

【0011】

【図1】硫酸バリウムの最大2次粒子径と吸油量との関係を示す特性図

【図2】硫酸バリウムの最大2次粒子径を説明する図

【図3】硫酸バリウムの吸油量と低温高率放電性能との関係を示す特性図で、負極活物質中の硫酸バリウム含有量が0.6mass%以上の試料についてのデータである。

【図4】実施例(吸油量が14mL/100g以上の硫酸バリウム)と従来例(吸油量が14mL/100g未満の硫酸バリウム)の添加量と、低温高率放電性能との関係を示す特性図

【図5】実施例の負極板断面のEPMA画像

【図6】従来例の負極板断面のEPMA画像

【図7】硫酸バリウムの添加量を縦軸、最大2次粒子径を横軸とし、最大2次粒子径5.0 μmの硫酸バリウム0.3mass%含有の試料を100%とする、軽負荷サイクル寿命性能を示す特性図

30

【図8】図7と同じデータを、硫酸バリウムの添加量毎に示す特性図

【発明を実施するための形態】

【0012】

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】

【0013】

ボールミル法で製造した鉛粉に、硫酸バリウムとカーボンブラックとリグニンとを加え、水と硫酸とを加えて混練し、負極活物質ペーストとした。負極活物質ペーストをPb-Ca系の負極格子に充填し、熟成後に乾燥した。ボールミル法で製造した鉛粉に水と硫酸を加えて混練した正極活物質ペーストを、Pb-Ca系の正極格子に充填し熟成後に乾燥した。負極活物質の組成は、負極活物質100mass%当たり、硫酸バリウムが0~1.5mass%、カーボンブラックが0.5mass%、リグニンが0.2mass%で、残りが鉛粉等である。鉛粉はバートンボット法等により製造しても良く、また鉛丹含有量等の鉛粉の酸化度は任意である。さらに硫酸バリウム以外の添加物の種類と含有量は任意で、合成樹脂纖維、水溶性高分子等を含有させても良い。

40

【0014】

硫酸バリウムの出発材料は、実施例では平均1次粒子径が0.90 μm、平均2次粒子径が

50

10.06 μmで、従来例では平均1次粒子径が1.19 μm、平均2次粒子径が25.90 μmであった。平均1次粒子径の差は僅かでも、平均2次粒子径は大きく異なる。なお硫酸バリウムの平均1次粒子径はレーザー光散乱法により測定した。2次粒子径は、硫酸バリウムを電子顕微鏡で観察し、図2に示す相当円直径Dの分布を求めて、粒子径が大きな側から小さな側へ積算して、硫酸バリウム質量の50%が平均2次粒子径以上となるように求めた。これらの硫酸バリウムを篩い分けし、実施例では吸油量が14mL/100g以上16mL/100g以下の硫酸バリウム粉体を調製し、鉛粉と混合した。従来例では吸油量が12.2mL/100g以上14mL/100g未満の硫酸バリウム粉体を調製し、鉛粉と混合した。硫酸バリウムの最大2次粒子径が5.0 μm以下で2.8 μm以上のものを最適実施例とし、最大2次粒子径が5.0 μm超のものを比較例とした。また従来例では、最大2次粒子径は11.0 μmから7.5 μmの範囲に分布していた。

【0015】

図1に、EPMAで観察した負極活物質中の硫酸バリウムの最大2次粒子径と、硫酸バリウム粉体の吸油量との関係を示し、これらはほぼ直線関係にあり、最大2次粒子径が小さい程、吸油量が大きい。なお最大2次粒子径は、化成済みの負極板を切断し、断面の9個所でのバリウム原子の分布をEPMAにより観察し、9個所での図2の相当円直径Dの最大値を最大2次粒子径とした。

【0016】

負極板をリティナーマットで両側から挟み込み、その外側に正極板を配置して、圧迫を加えた状態で、制御弁を備えた電槽に収容した。リティナーマットに代えて、硫酸をシリカ等でゲル化したシートあるいは顆粒、硫酸を保持する多孔質のゴムシート、等の任意の保液体を用いても良い。電槽に硫酸を注液してリティナーマットと正極板及び負極板に吸収させて化成し、5時間率容量が30Ah、出力2Vの制御弁式鉛蓄電池とした。

【0017】

-15で150Aの定電流放電を、電池の端子電圧が1.0Vとなるまで行って、低温高率での放電持続時間を測定した。低温高率放電性能は、自動車エンジン等の起動時の性能である、高率放電性能を代表するものである。

【0018】

硫酸バリウム含有量が0.6mass%以上の試料について、低温高率放電の持続時間と吸油量との関係を図3に示す。吸油量が14mL/100gを境に持続時間が大きく変化する。また図4に、吸油量が14mL/100g以上の試料（実施例）と未満の試料（従来例）とについて、硫酸バリウムの含有量と低温高率放電の持続時間と添加量との関係を示す。吸油量が14mL/100g以上か否かで、持続時間と添加量との関係が逆になる。

【0019】

表1に実施例での低温高率放電の持続時間を示し、表2に従来例での低温高率放電の持続時間を示す。吸油量が大きな硫酸バリウムは最大2次粒子径が小さく、硫酸バリウムの凝集の強さが最大2次粒子径と吸油量とに表れているものと考えることができる。そして吸油量が14mL/100g以上の硫酸バリウムは放電持続時間を長くし、吸油量が14mL/100g未満の硫酸バリウムは放電持続時間を逆に短くする。

【0020】

【表1】

表1 低温ハイレート性能(実施例)

添加量 (mass%)	放電持続時間(s)	放電持続時間(%)	吸油量(mL/100g)	最大2次粒子径 (μm)	平均1次粒子径 (μm)
0.00	210.43	100%	---	---	---
0.36	242.65	115%	15.5	3.0	0.92
0.40	244	116%	14.2	6.8	0.87
0.60	250	119%	15	4.0	0.93
1.00	255	121%	16	2.8	0.85
1.50	260	124%	14.5	6.0	1.02

10

20

30

40

50

【0021】

【表2】

表2 低温ハイレート性能(従来例)

添加量 (mass%)	放電持続時間(s)	放電持続時間(%)	吸油量(mL/100g)	最大2次粒子径 (μm)	平均1次粒子径 (μm)
0.00	210.43	100%	---	---	---
0.36	240.35	114%	13.4	9.0	1.10
0.40	243	115%	12.5	11.0	1.15
0.60	240	114%	13.2	9.5	1.21
1.00	235	112%	13.2	9.5	1.21
1.50	232	110%	12.8	9.7	1.25

10

【0022】

図5に実施例の負極活性物質のEPMA画像を、図6に従来例の負極活性物質のEPMA画像を示す。図の右側のスケールはBa原子の濃度を示し、この値が60%以上の粒子が硫酸バリウムの2次粒子である。硫酸バリウムの2次粒子の境界はBa濃度が42~46%の明るい領域で縁取られ、内部が暗く、輪郭が白い。例えば図6の左下に粒子径が10 μm を越える硫酸バリウムの2次粒子が見られ、図5には5 μm を越える硫酸バリウムの2次粒子は見られない。

【0023】

吸油量が同じでも最大2次粒子径にはある程度の分布があり、最大2次粒子径により軽負荷寿命性能が変化する。40で、放電を25A×4分間、充電を2.466V(最大電流25A)×10分間とするサイクルを、放電時の端子電圧が1V以下になるまで繰り返す試験を行った。結果を、端子電圧が1V以下になるまでのサイクル数の相対値で、図7、図8と表3とに示す。図7の破線、鎖線、実線等の各ラインは、最大2次粒子径が5.0 μm の硫酸バリウムを0.3mass%含有する場合を10%とする寿命性能を示す。最大2次粒子径が小さな硫酸バリウムを多量に含有させることにより、寿命性能が向上する。また最大2次粒子径が大きな硫酸バリウムを含有させると、寿命性能は逆に低下する。

20

【0024】

図8に示すように、最大2次粒子径が5 μm 以下、好ましくは4 μm 以下の硫酸バリウムを、0.8mass%以上(一般的には0.7mass%以上)含有させることにより、寿命性能が向上する。これらのことまとめると、硫酸バリウムの最大2次粒子径は5 μm 以下が好ましく、4 μm 以下がより好ましい。このことに硫酸バリウムの調製の容易さを加味すると、最大2次粒子径は5 μm 以下で1 μm 以上が好ましく、4 μm 以下で2 μm 以上が最も好ましい。

30

【0025】

【表3】

添加量 mass%	0.3			0.6			0.8			1			1.5		
	最大2次 粒子径 (μm)	40°C SAE	吸油量 (mL/ 100g)												
最適実施例	3.0	110%	15.4	3.2	120%	15.2	3.0	150%	15.8	2.8	170%	16	3.2	180%	15.8
	4.2	105%	14.8	4.0	110%	15	3.6	130%	15.4	3.5	150%	15.5	3.8	160%	15.2
	5.0	100%	15	4.8	105%	14.8	4.8	105%	15.2	4.6	105%	15.2	4.9	110%	15
比較例	6.0	95%	14.5	6.0	95%	14.4	6.0	90%	14.3	6.0	90%	14.6	5.7	90%	14.8
	7.5	85%	14	7.0	90%	14.2	6.8	85%	14.2	7.0	80%	14.1	7.0	80%	14.3
従来例	9.0	75%	13.4	8.0	80%	13.7	7.5	80%	13.8	8.2	75%	13.8	8.2	70%	13.9
	11.0	68%	12.5	10.0	75%	13	9.0	75%	13.5	10.2	60%	12.2	9.5	60%	13.2

表3 軽負荷サクル寿命(SAE)性能

【0026】

実施例では、硫酸バリウムの吸油量を14mL/100g以上にすることにより高率放電性能を

向上させ、硫酸バリウムの最大2次粒子径を $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることにより軽負荷寿命性能を向上させる。実施例では制御弁式の鉛蓄電池を示したが、液式の鉛蓄電池でも同様の傾向が得られる。

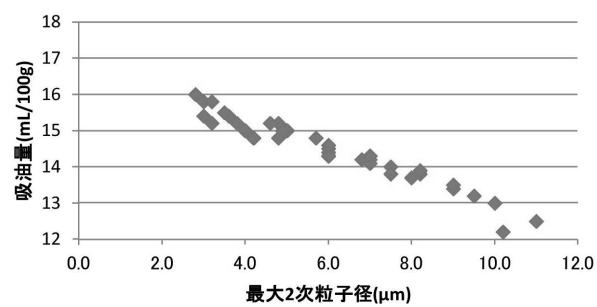
【符号の説明】

【0027】

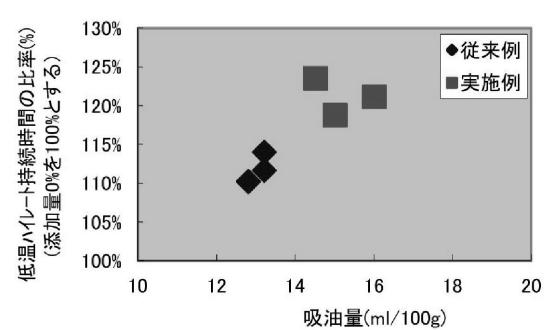
2 硫酸バリウム粒子

4 最小円

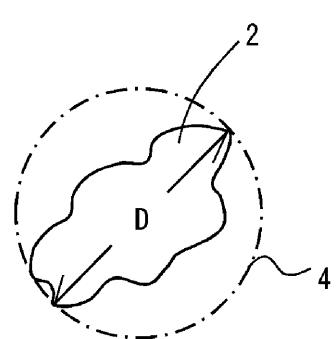
【図1】



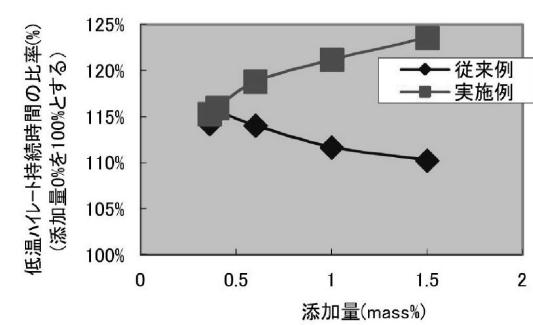
【図3】



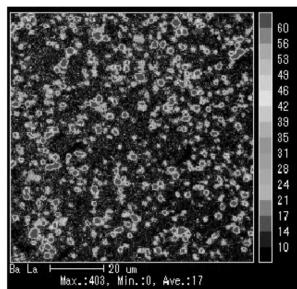
【図2】



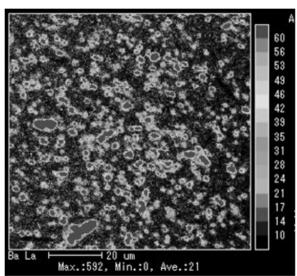
【図4】



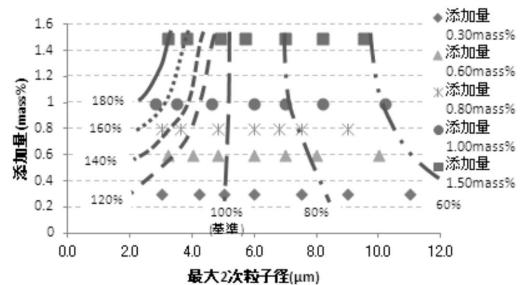
【図5】



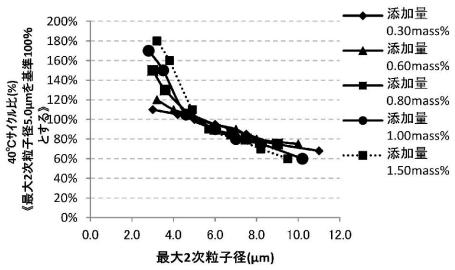
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-1111198(JP,A)
特開2003-257432(JP,A)
特開2008-153128(JP,A)
特開昭63-072591(JP,A)
特開昭62-174238(JP,A)
特開2006-184891(JP,A)
特開平05-182659(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36~4/62
H01M 4/14