

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4041999号
(P4041999)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/12 (2006.01)	HO 1 M 10/12 M
HO 1 M 4/14 (2006.01)	HO 1 M 4/14 Z
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 B

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-39829
(22) 出願日	平成9年2月6日(1997.2.6)
(65) 公開番号	特開平10-223212
(43) 公開日	平成10年8月21日(1998.8.21)
審査請求日	平成16年2月2日(2004.2.2)

(73) 特許権者	304021440 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(72) 発明者	小齊 雅彦 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56) 参考文献	特公昭54-035661(JP, B1)) 特公昭46-016618(JP, B1))
-----------	--

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】

オイルが添加された負極活物質を備える未化成の負極板と未化成の正極板とを用いて電池を組み立てる工程と、前記電池に希硫酸を注液して化成する工程とを備えたことを特徴とする、液式鉛蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液式鉛蓄電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液式鉛蓄電池は自動車の始動・点灯用をはじめ、バッテリーフォークリフト用などの電動車両用や、据置用まで多くの用途で使用されている。近年、鉛蓄電池は放置中の自己放電を抑制するため、そして、使用中の電解液(希硫酸)分解にともなう補水作業を減らすために、種々の改良が進められている。その代表的なものとして、正極格子合金中のアンチモン添加量の低減、あるいはアンチモンを含まない鉛合金(鉛-カルシウム-錫系合金)製正極格子の採用が挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

自動車用鉛蓄電池の場合、鉛蓄電池が設置されているエンジンルーム内の温度は夏場には

70 以上にもなる。このような高温下では、蓄電池の過充電中の電解液分解（水分解）による減液が非常に多く、上記のようないわゆる低アンチモン化あるいはアンチモンフリー化を進めるだけでは、減液量の増大を抑制するには不十分であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述したような高温下における鉛蓄電池の減液特性の低下を改善する液式鉛蓄電池の製造方法であって、オイルが添加された負極活物質を備える未化成の負極板と未化成の正極板とを用いて電池を組み立てる工程と、前記電池に希硫酸を注液して化成する工程とを備えたことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明による液式鉛蓄電池は、未化成の正および負極板を用いて電池を作製した後、電池に所定の希硫酸を注液して通電することにより、これらの極板群を電槽内において化成する、いわゆる電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池であって、オイルが添加された負極活物質を用いたことを特徴とするものである。なお、オイルの添加は負極ペーストを混練作製する際に添加したが、添加量としては0.05～1wt%が好ましい。オイルの種類としては動物油系および植物油系の適用も可能ではあるが、パラフィン油系、ナフテン油系、オレフィン油系、芳香油系およびシリコン油系が好ましい。また、市販のオイルには各種添加剤が用いられているが、通常用いられている潤滑油添加剤および防錆油添加剤が適量含まれているものを使用することができる。

【0006】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0007】

Pb-Sb系合金（1.7重量% Sb）製の正極格子およびPb-Ca-Sn系合金製の負極格子に鉛蓄電池用の正および負極ペーストをそれぞれ充填し熟成、乾燥をほどこし、未化成の正負極板を得た。なお、ここで用いた負極ペーストは次のようにして作製した。

【0008】

ボールミル式鉛粉に硫酸バリウム、リグニンスルホン酸、カーボンブラックを適量添加し、乾式混合の後、所定量の水および比重1.4の希硫酸を順次投入して練合した。硫酸バリウム量としては0.1～2%、リグニンスルホン酸量としては0.05～1%、カーボン量としては0.05～2%を用いることができる。その後、このペーストにオイルを0～1%添加して再び練合し表1に示す6種類のペーストを作製した。

【0009】

【表1】

10

20

30

負極板記号	オイル添加量 (%)
A	0
B	0.05
C	0.1
D	0.2
E	0.5
F	1

10

20

これらの正負極板を組み合わせて電池を組立て、所定量の希硫酸を注液して電槽化成を施し、表2に示すNo. 1~6の液式鉛蓄電池を得た。あわせて、比較のため、上記の正および負極板を予め比重1.05の希硫酸中でタンク化成した後水洗および乾燥を施した即用式化成済み極板を用いて電池を組立て、所定の希硫酸を注液して初充電を施した電池(表2中No. 7~12)も作製した。これらの電池はいずれもJIS D 5301に記載された公称容量48Ah(5時間率)、公称電圧12Vの自動車用55D23形鉛蓄電池である。

30

【0010】

【表2】

電池No.	負極板記号	オイル添加量 (%)	化成方法	備考
1	A	0	電槽化成	従来品
2	B	0.05		本発明品
3	C	0.1		
4	D	0.2		
5	E	0.5		
6	F	1		
7	A	0	タンク化成	従来品
8	B	0.05		
9	C	0.1		
10	D	0.2		
11	E	0.5		
12	F	1		

次にこれらの電池の5時間率放電容量(25)および高率放電容量(300A, -15)を調べ、75 JIS軽負荷寿命試験に供した。なお、試験はJIS D 5301に準じて行ったが、軽負荷寿命試験の温度をここでは75 に上げて実施した。また、軽負荷寿命試験中に電池の重量を測定し、サイクル中の減液量について調査した。

【0011】

これら電池の5時間率放電容量、高率放電持続時間、および寿命試験中の減液量(充放電1サイクルあたりの平均減液量)を表3に示す。電槽化成品、タンク化成品ともにオイルの添加量が1%以下であれば5時間率放電容量に大差ないが、オイルの添加量が増えるにしたがって特に高率放電容量の低下が大きくなることから、これよりも添加量を増やすことは好ましくないと考えられる。また、電槽化成品においてオイルを0.05%以上添加した本発明による電池(No. 2~6)は寿命試験中の減液量が従来品に比べて少なく、

10

20

30

40

50

優れた減液特性を示した。

【 0 0 1 2 】

【表 3】

電池 No.	オイル添 加量(%)	化成方法	備考	5時間率放 電容量(Ah)	高率放電持 続時間(分)	減液量 (g/サイクル)
1	0	電槽化成	従来品	50.2	2.8	0.435
2	0.05		本発明品	50.2	2.7	0.384
3	0.1			50.0	2.6	0.366
4	0.2			49.9	2.5	0.360
5	0.5			49.1	2.2	0.357
6	1			48.5	1.9	0.354
7	0	タンク 化成	従来品	49.8	2.5	0.450
8	0.05			49.6	2.4	0.414
9	0.1			49.2	2.3	0.402
10	0.2			49.2	2.2	0.396
11	0.5			48.9	1.9	0.394
12	1			47.5	1.4	0.390

負極活物質へのオイルの添加によって減液特性が向上したのは、活物質表面にオイル皮膜を形成することによって過充電中の水素発生反応を起りにくくして、水素過電圧が上昇し、定電圧充電中の充電電流を低下させたためと思われる。

【 0 0 1 3 】

オイルを添加したタンク化成品(No. 8~12)の減液量は本発明品に比べて少ないが、タンク化成時の電解液にはオイルを吸着したカーボンブラックが浮遊していたことから考えてオイルの一部が化成中に負極活物質から離脱したためかもしれない。電槽化成品の

10

20

30

40

50

電解液中には上記浮遊物がみられなかったが、これはセパレータが負極板に密着していたために浮遊物としての脱離が起こりにくかったためと思われる。

【 0 0 1 4 】

なお、これらの電池の寿命性能については、いずれも6000～6500サイクルであり、大差なかった。

【 0 0 1 5 】

ここで用いたオイルはパラフィン系炭化水素の基油に各種添加剤を混合した市販のメカニックオイルである。オイルの種類としては動物油系および植物油系の適用も可能ではあるが、耐酸性等に優れているパラフィン系、ナフテン系およびオレフィン系のいわゆる石油系のほかに、芳香油系およびシリコン油系が好ましい。また、上述したように市販のオイルには各種添加剤が用いられているが、通常用いられている潤滑油添加剤および防錆油添加剤が適当量含まれているものを使用することができる。

10

【 0 0 1 6 】

また、従来タンク化成用負極板の活物質添加剤として用いられているオイルは化成・水洗・乾燥（真空乾燥）後の負極活物質（海綿状金属鉛）の大気中酸化を防ぐために添加されるものであり、本発明のように減液特性の向上を目的として用いられているものではない。したがって、従来には電槽化成用の負極活物質添加剤としてオイルを用いることはなく、上記タンク化成の技術は本発明とは何ら関係ない。

【 0 0 1 7 】

【発明の効果】

20

以上、実施例で述べたように、本発明による、電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池であって、オイルが添加された負極活物質を用いたことを特徴とする液式鉛蓄電池は高温下使用中の減液が起こり難く、安定した電池性能を長期間維持できる等、その工業的価値は大なるものである。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/14- 4/22

H01M 4/62

H01M 10/06-10/22