(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3659111号
(P3659111)
(45)発行日　平成17年6月15日(2005.6.15)　(24)登録日　平成17年3月25日(2005.3.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/21	H01M	4/21	
H01M 4/14	H01M	4/14	Q

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2000-15665(P2000-15665)
(22)出願日　平成12年1月25日(2000.1.25)
(65)公開番号　特開2001-210320(P2001-210320A)
(43)公開日　平成13年8月3日(2001.8.3)
審査請求日　平成14年6月27日(2002.6.27)

(73)特許権者　000001203
新神戸電機株式会社
東京都中央区日本橋本町２丁目８番７号
(72)発明者　吉山　行男
東京都中央区日本橋本町２丁目８番７号
新神戸電機株式会社内

審査官　高木　正博

(56)参考文献　特開平３－２７４６６３（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１７４８２４（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１２２２６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/00～4/62

(54)【発明の名称】鉛蓄電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ペースト状活物質を集電体に塗着し、熟成・乾燥させたペースト式正極板を用いる鉛蓄電池の製造方法において、鉛粉、希硫酸、水、樹脂繊維を含むペースト状活物質を作製し、該ペースト状活物質を鉛合金製の集電体に塗着してペースト式正極板を作製し、該ペースト式正極板を温度が75～85℃、相対湿度が95～98%の雰囲気で4～8時間の１次放置をした後、温度が50～65℃、相対湿度が50%以上の雰囲気で20時間以上の２次放置をして、熟成・乾燥することを特徴とする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、鉛蓄電池のペースト式正極板に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、ペースト式正極板を用いた鉛蓄電池の高容量化及び長寿命化が強く要求されている。鉛蓄電池を高容量化するには、正極板の活物質層の多孔度を高くする手法が有効である。しかしながら、正極板の活物質層の多孔度を高くすると、集電体として用いている鉛合金製の格子体から、前記活物質層が脱落しやすくなり、その結果、寿命が短くなるという問題点が認められている。
【０００３】

鉛蓄電池を高容量化し、長寿命化する手法として、ペースト式正極板の活物質層の物性を改良する手法が検討されている。すなわち、未化成状態でのペースト式正極板の活物質層に、大きな結晶の大きな$4PbO \cdot PbSO_4$（以下、四塩基性硫酸鉛と称す）を生成させた後、化成することによって、二酸化鉛（PbO_2）の骨格を長くし、格子体と活物質層の密着強度を向上させる手法である。

【０００４】

前記四塩基性硫酸鉛は三塩基性硫酸鉛と同様に、化成すると二酸化鉛化するが、四塩基性硫酸鉛は三塩基性硫酸鉛に比べて化成時における体積膨張率が小さいため、化成によってもその骨格がほとんど崩れないことが知られている。その結果、格子体と活物質層の密着強度が向上し、鉛蓄電池が長寿命化できるものと考えられている。

【０００５】

なお、パブロフ（Pavlov）等の研究（ジーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエテー、137巻、16ページ（1990）「D.Pavlov and N.Kapkov、J.Electrochem.Soc.,137,16(1990)」）によれば、前記鉛丹の添加量を増やすと四塩基性硫酸鉛が生成されにくくなり、活物質層の強度も弱くなるとの報告がある。一方、四塩基性硫酸鉛の結晶が大きくなりすぎると化成されにくくなることや、活物質層の表面積が小さくなるために、放電されにくくなることが報告されている。また、前記した四塩基性硫酸鉛は、骨格の長さ及び生成量を安定化することが難しいという問題点があった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熟成・乾燥後における未化成状態の正極用活物質層中に、安定した骨格の長さ及び量の四塩基性硫酸鉛を生成させることによって、長寿命な鉛蓄電池を提供することである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、第一の発明はペースト状活物質を集電体に塗着した後、熟成・乾燥させて作成するペースト式正極板を用いる鉛蓄電池において、前記乾燥後のペースト式正極板の活物質層には四塩基性硫酸鉛が40～70質量%含まれており、該四塩基性硫酸鉛の骨格の長さが30～150μmであることを特徴としている。

【０００８】

第二の発明は、ペースト状活物質を集電体に塗着し、熟成・乾燥させたペースト式正極板を用いる鉛蓄電池の製造方法において、鉛粉、希硫酸、水、樹脂繊維を含むペースト状活物質を作製し、該ペースト状活物質を鉛合金製の集電体に塗着してペースト式正極板を作製し、該ペースト式正極板を温度が75～85℃、相対湿度が95～98%の雰囲気で4～8時間の１次放置をした後、温度が50～65℃、相対湿度が50%以上の雰囲気で20時間以上の２次放置をして、熟成・乾燥することを特徴としている。

【０００９】

【発明の実施の形態】

１．正極板の作製・試験条件

一酸化鉛を主成分とする鉛粉に、水、希硫酸及び樹脂繊維を加えて混練して正極用のペースト状活物質を作成する。なお、ペースト状活物質中の水分量は、鉛粉に対して14質量%に調整した。縦が240mm、横が140mm、厚みが4.2mmの格子形状をした鉛－カルシウム合金製の集電体に、前記ペースト状活物質を塗布した後、温度が70～90℃、相対湿度が90～98%の雰囲気で3～10時間の１次放置をする。

【００１０】

次に、温度が40～70℃、相対湿度が40～70%の雰囲気で15～30時間の２次放置をして未化成の正極板を作製した。そして、２次放置後における正極用活物質中の四塩基性硫酸鉛の骨格の長さを電子顕微鏡で観察した。

【００１１】

また、２次放置後における正極用活物質中の四塩基性硫酸鉛の生成量については、X線回

折法を用い、四塩基性硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛及び一酸化鉛（ＰｂＯ）の標準サンプルとの比較により決定した。

【００１２】

２．密閉形鉛蓄電池の作製及び試験条件

前記したペースト式正極板と、従来から使用していた縦が240mm、横が140mm、厚みが2.4mmのペースト式負極板とを用いた。そして、リテーナを介して、ペースト式正極板が８枚、ペースト式負極板が９枚それぞれ使用した極板群を作成し、該極板群を用いて密閉形鉛蓄電池を作製し、希硫酸電解液を注液した後に電槽化成をして公称容量が２V-200Ahの密閉形鉛蓄電池とした。

【００１３】

前記した正極板の１次放置及び２次放置の条件が密閉形鉛蓄電池のトリクル寿命特性（60℃、2.23Vの定電圧過充電試験）に、どのように影響するかについて評価した。すなわち、25℃、0.16CAの定電流で、放電終止電圧が1.75Vまで放電して初期の放電容量を測定する。そして、60℃、2.23Vの定電圧で充電し、１ヶ月ごとに、25℃、0.16CAの定電流で、放電終止電圧が1.75Vまで放電して容量を測定し、放電容量が140Ah以下になった時点を寿命とした。

【００１４】

３．四塩基性硫酸鉛の骨格の長さ及び生成量

化成前のペースト式正極板について、上記した１次放置及び２次放置の条件と、四塩基性硫酸鉛の骨格の長さ及び生成量との関係を表１、２に示す。

【００１５】

３．１　１次放置条件の影響

２次放置の条件として60℃、相対湿度65%、30時間の放置とし、１次放置の温度、相対湿度、放置時間の影響について測定した。

【００１６】

（正極板No1～5）

１次放置の条件として相対湿度が98%、5時間として、温度の影響について測定した。温度が75～90℃の範囲では、温度が高いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。

【００１７】

（正極板No3、6、7）

１次放置の条件として温度が80℃、5時間として、相対湿度の影響について測定した。相対湿度が90～98%の範囲では、相対湿度が高いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。

【００１８】

（正極板No3、8～11）

１次放置の条件として温度が80℃、相対湿度が98%として、放置時間の影響について測定した。放置時間が3～10時間の範囲では、放置時間が長いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。

【００１９】

３．２　２次放置条件の影響

１次放置の条件として温度が80℃、相対湿度が98%、5時間の放置とし、２次放置の温度、相対湿度、放置時間の影響について測定した。

【００２０】

（正極板No3、12～17）

２次放置の条件として相対湿度が65%、30時間放置し、温度の影響について測定した。温度が40～65℃の範囲では、温度が高いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。しかしながら、70℃では65℃に比べて四塩基性硫酸鉛の骨格が短く、生成量も少ない。

【００２１】

（正極板No3、18～21）
２次放置の条件としての温度が60℃、30時間放置し、相対湿度の影響について測定した。相対湿度が40～70％の範囲では、相対湿度が高いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。
【００２２】
（正極板No3、22～25）
２次放置の条件としての温度が60℃、相対湿度が60％で放置し、放置時間の影響について測定した。放置時間が3～10時間の範囲では、放置時間が長いほど四塩基性硫酸鉛の骨格が長く、生成量も多くなる傾向を示す。
【００２３】
【表１】

Ｎｏ	１次放置条件			２次放置条件			四塩基性硫酸鉛	
	温度(℃)	相対湿度(%)	時間(ｈ)	温度(℃)	相対湿度(%)	時間(ｈ)	骨格長さ(μｍ)	生成量(質量%)
１	７０	９８	５	６０	６５	３０	２０	３５
２	７５						３０	４０
３	８０						９０	５０
４	８５						１５０	７０
５	９０						１７０	７５

【００２４】
【００２５】
【表２】

No	１次放置条件			２次放置条件			四塩基性硫酸鉛	
	温度(℃)	相対湿度(%)	時間(ｈ)	温度(℃)	相対湿度(%)	時間(ｈ)	骨格長さ(μｍ)	生成量(質量%)
６		９０	５				３０	２５
７		９５					７０	５０
８			３	６０			２６	３０
９			４				６０	５０
１０			８				１２５	６０
１１			１０				１７０	７５
１２				４０	６５		２０	３０
１３				４５			２５	３０
１４				５０			５５	５０
１５		９８		５５		３０	７５	５５
１６	８０			６５			１１０	５０
１７				７０			９０	３５
１８					４０		３８	３５
１９			５		５０		５５	５５
２０					６０		８５	５５
２１					７０		１００	４５
２２				６０		１５	４５	３５
２３						２０	８０	５５
２４					６０	２５	８５	６０
２５						３０	８５	６０

【００２６】

【実施例】

（実施例１～３、比較例１、２）

上記した表１のNo１～５の正極板を用いて密閉形鉛蓄電池を作製し、上記した条件で寿命試験をした結果を表３に示す。四塩基性硫酸鉛の骨格の長さが30～150μｍで、生成量が40～70質量%の正極板（No2～4）を用いると、長寿命な密閉形鉛蓄電池を作製できる。なお、表２のNo6～25の正極板において、この範囲の四塩基性硫酸鉛を有する正極板（No7,9,10,14～16,19～21,23～25）を用いた密閉形鉛蓄電池でも、すべて良好な寿命特性を示した。

【００２７】

すなわち、熟成・乾燥において、１次放置として温度が75～85℃、相対湿度が95～98%で4～8時間放置し、２次放置として温度50～65℃、相対湿度50～70%で20時間以上の放置をすることにより、骨格の長さが30～150μmで、生成量が40～70質量%の四塩基性硫酸鉛が安定して得られ、これらの正極板（No2～4,7,9,10,14～16,19～21,23～25）を用いると、長寿命な密閉形鉛蓄電池を作製できる。

【００２８】

【表３】

－	正極板 No	四塩基性硫酸鉛		初期の放電容量 (Ah)	寿命 (ヶ月)
		骨格長さ(μm)	生成量 (質量%)		
比較例１	１	２０	３５	２００	９
実施例１	２	３０	４０	２００	１１
実施例２	３	９０	５０	１９７	１３
実施例３	４	１５０	７０	１９５	１２
比較例２	５	１７０	７５	１８５	８

【００２９】

上記した実施例は密閉形鉛蓄電池で実験した結果を示したが、液式の鉛蓄電池でも同様の結果が得られた。

【００３０】

【発明の効果】

上述したように、本発明を用いると、安定した形状及び生成量の四塩基性硫酸鉛を作成することができるとともに、長寿命な鉛蓄電池を提供することができる点で優れている。