



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117063312 A

(43) 申请公布日 2023.11.14

(21) 申请号 202280019472.4

(22) 申请日 2022.02.21

(30) 优先权数据

2021-036680 2021.03.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/006805 2022.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/190829 JA 2022.09.15

(71) 申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 进藤大辉 西盛嘉人 相见光

河村昌信

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

铅蓄电池用有机防缩剂

(57) 摘要

一种含有磺甲基化硫酸盐木质素的铅蓄电池用有机防缩剂,其中,所述磺甲基化硫酸盐木质素中所含的有机态S含量为1.5质量%~3.8质量%。

1. 一种铅蓄电池用有机防缩剂,所述铅蓄电池用有机防缩剂含有磺甲基化硫酸盐木质素,其特征在于,

所述磺甲基化硫酸盐木质素中所含的有机态S含量为1.5质量%~3.8质量%。

2. 根据权利要求1所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其特征在于,重均分子量为16,000以下。

3. 根据权利要求1所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其特征在于,所述有机态S含量为1.5质量%~3.0质量%,且重均分子量为16,000以下。

4. 一种铅蓄电池用有机防缩剂的制造方法,制造权利要求2所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其中,

包括对硫酸盐木质素进行磺甲基化的工序。

5. 一种铅蓄电池用有机防缩剂的制造方法,制造权利要求3所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其中,

包括对硫酸盐木质素进行磺甲基化的工序。

铅蓄电池用有机防缩剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铅蓄电池用有机防缩剂。

背景技术

[0002] 铅蓄电池相对廉价,作为二次电池性能稳定,因此已经被广泛用作汽车用电池、便携式设备用电池、计算机的备用电池、通信用电池等。

[0003] 铅蓄电池在反复充电放电中从放电状态变化为充电状态时,负极活性材料收缩,比表面积减少,放电性能变差。此外,在负极活性材料中,在放电反应中金属铅释放电子而变为硫酸铅,在充电反应中硫酸铅得到电子而变成金属铅,但当硫酸铅变粗大时,在充电反应中硫酸铅难以溶解,充电性能变差。

[0004] 作为为了防止铅蓄电池的负极活性材料的收缩而添加到负极活性材料中的有机防缩剂,提出了添加从木材中提取的木质素(专利文献1)。

[0005] 另外,作为铅蓄电池用木质素,公开了多种木质素(专利文献2、3)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭62-145655号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2006-196191号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2007-165273号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 对铅蓄电池要求各种性能,但一般在铅蓄电池的负极中添加木质素的情况下,虽然能够得到改善低温快速放电性能或抑制硫酸盐化等效果,但在其性质上存在充电接受性降低的问题。

[0013] 本发明的目的在于提供一种在保持上述的铅蓄电池的充电接受性的同时,寿命、容量和放电特性的平衡优异的有机防缩剂。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] [1]一种铅蓄电池用有机防缩剂,所述铅蓄电池用有机防缩剂含有磺甲基化硫酸盐木质素,其特征在于,所述磺甲基化硫酸盐木质素中所含的有机态S含量为1.5质量%~3.8质量%。

[0016] [2]根据(1)所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其特征在于,重均分子量为16,000以下。

[0017] [3]根据[1]所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其特征在于,所述有机态S含量为1.5质量%~3.0质量%,且重均分子量为16,000以下。

[0018] [4]一种铅蓄电池用有机防缩剂的制造方法,制造[2]所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其中,包括对硫酸盐木质素进行磺甲基化的工序。

[0019] [5]一种铅蓄电池用有机防缩剂的制造方法,制造[3]所述的铅蓄电池用有机防缩剂,其中,包括对硫酸盐木质素进行磺甲基化的工序。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供一种在保持铅蓄电池的充电接受性的同时,寿命、容量和放电特性的平衡优异的有机防缩剂。

具体实施方式

[0022] 以下,结合其优选的实施方式对本发明进行详细说明。但是,本发明不受以下实施方式的任何限定。此外,在本发明中“~”包含端值。即,“X~Y”包含其两端的值X和Y。

[0023] 本发明的铅蓄电池用有机防缩剂含有磺甲基化硫酸盐木质素,其中,该磺甲基化硫酸盐木质素中所含的有机态S含量为1.5质量%~3.8质量%。

[0024] 作为本发明的有机防缩剂中使用的木质素,使用通过磺甲基化向硫酸盐木质素中引入磺酸基而得到的磺甲基化硫酸盐木质素。

[0025] (硫酸盐木质素)

[0026] 硫酸盐木质素(Kraft Lignin)作为别名也被称为硫代木质素(ThioLignin)、硫酸盐木素(Sulphate Lignin)。作为硫酸盐木质素,可以使用制备的硫酸盐木质素,也可以使用市售品。作为硫酸盐木质素的制备方法,可举出以下方法:将硫酸盐木质素的碱性溶液、硫酸盐木质素的碱性溶液进行喷雾干燥而粉末化,得到粉末化硫酸盐木质素的方法;用酸使硫酸盐木质素的碱性溶液沉淀而得到酸沉淀硫酸盐木质素的方法。

[0027] 硫酸盐木质素的碱性溶液可以通过例如如日本特开2000-336589中所记载的公知方法得到,但不限于这些方法。

[0028] 作为原料木材,例如可以使用阔叶树、针叶树、杂木、竹子、洋麻、甘蔗渣、棕榈油榨油后的空果串。

[0029] 作为用酸使硫酸盐木质素的碱性溶液沉淀而得的酸沉淀硫酸盐木质素,可以使用通过在W02006/038863、W02006/031175、W02012/005677中记载的方法等得到的粉末状的酸沉淀硫酸盐木质素,但不限于这些方法。

[0030] (磺甲基化硫酸盐木质素)

[0031] 本发明中使用的磺甲基化硫酸盐木质素的有机态S含量为1.5质量%~3.8质量%,更优选为1.5质量%~3.0质量%。当相比于上述上限值,有机态S含量过多时,则充电接受性有可能变差,当相比于上述下限值,有机态S含量过少时,则容量、放电特性、寿命有可能变差。

[0032] 本发明中的磺甲基化硫酸盐木质素中所含的有机态S含量是指相对于木质素固形物量的由 $-SO_3M$ (其中,M表示氢原子、一价金属盐或二价金属盐)表示的磺酸(盐)基中所含有的硫原子和相对于木质素固形物量的硫酸盐木质素骨架中所含有的硫原子的合计量。更详细地,是由下述数学式(1)计算出的值。

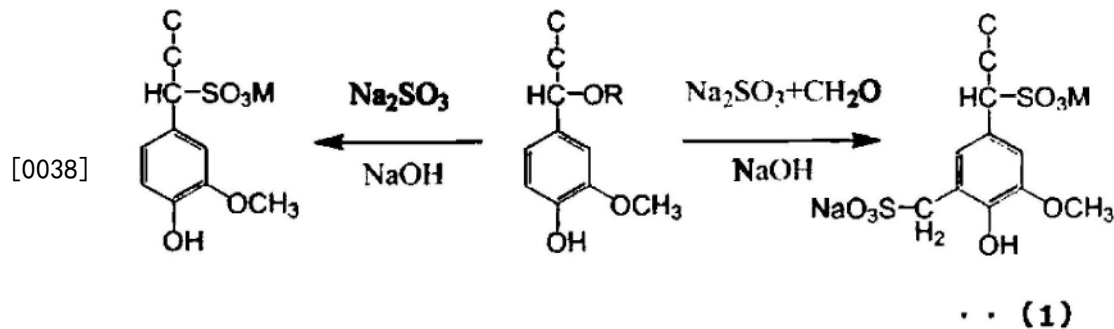
[0033] 数学式(1):

[0034] 磺甲基化硫酸盐木质素的有机态S含量(质量%) = 总S含量(质量%) - 无机态S含量(质量%)

[0035] (数学式(1)中,S含量均表示相对于木质素固形物量的S含量)

[0036] 数学式(1)中,总S含量是木质素的衍生物中所含的全部S含量,可以通过ICP发光分光分析法进行定量。此外,无机态S含量可以作为通过离子色谱法定量的 SO_3 含量、 S_2O_3 含量和 SO_4 含量的合计量计算出。但无机态S含量不是以氧化物的含量本身为基础计算出,而是以氧化物中的S含量为基础计算出。

[0037] 在硫酸盐木质素的磺甲基化反应中,通常对木质素的 C_6 - C_3 单元,在下述通式(1)所示的位置上引入磺酸(盐)基。通式(1)表示作为木质素的部分结构的 C_6 - C_3 单元。即,在左侧箭头的反应中,在 α 位上引入磺酸(盐)基,一般称为磺化。另一方面,在右侧箭头的反应中,除了 α 位以外,还在芳香核的5位上经由甲醛引入磺酸(盐)基。



[0039] (通式(1)中,M表示氢原子、一价金属盐或二价金属盐)

[0040] 磺甲基化硫酸盐木质素的制造可以通过公知的方法进行,例如,通过使硫酸盐木质素与亚硫酸盐和醛类反应来进行。

[0041] 对木质素进行磺甲基化的方法的一例在美国专利第2,680,113号中公开。在该方法中,木质素的磺甲基化反应在 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行,优选在 $90^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。此外,磺甲基化反应时的pH优选为8以上。

[0042] 所添加的亚硫酸盐的量相对于木质素固形物量优选为2.0质量%~16.0质量%,更优选为2.0质量%~11.0质量%。当亚硫酸盐的添加量低于所述范围时,磺基不会被引入木质素中。另一方面,在过量添加亚硫酸盐的情况下,过量的磺基被引入到木质素中,充电接受性有可能变差。

[0043] 作为醛类,优选甲醛。所添加的醛的量相对于木质素固形物含量优选为0.5质量%~4.0质量%,更优选为0.5质量%~3.0质量%。当甲醛不在所述范围内时,磺基不会被引入到木质素中。

[0044] 本发明中使用的磺甲基化硫酸盐木质素的重均分子量优选为8,000以上且16,000以下。在重均分子量大于上述上限值的情况下,充电接受性有可能变差。

[0045] 本发明中,重均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定。GPC的测定可以用普鲁兰多糖换算的公知方法,在下述条件下进行。

[0046] 测定装置;东曹公司制

[0047] 使用色谱柱;Shodex Column OH-pak SB-806HQ、SB-804HQ、SB-802.5HQ

[0048] 洗脱液;四硼酸钠1.0%、异丙醇0.3%的水溶液

[0049] 洗脱液流速;1.00mL/分钟

[0050] 柱温度; 50°C

[0051] 测定样品浓度;0.2质量%

[0052] 标准物质;普鲁兰多糖(昭和电工公司制造)

[0053] 检测器;RI检测器(东曹公司制造)

[0054] 校准线;普鲁兰多糖基准

[0055] 本发明的有机防缩剂主要添加在铅蓄电池的负极板中。有机防缩剂的固体成分的添加率通常相对于铅粉为0.02质量%~1.0质量%。

[0056] 使用了本发明的铅蓄电池用有机防缩剂的铅蓄电池能够用于汽车用电池、便携式设备用电池、计算机的备用电池、通信用电池等。

[0057] 实施例

[0058] 下面,举出实施例,对本发明进行更具体的说明,但本发明本来就不受下述实施例的限制,在可以适合于前、后所描述的主旨的范围内也可以适当加以变更来实施,它们均包括在本发明的技术范围内。需要说明的是,在例子中只要没有特别说明,则%表示质量%,此外,份表示重量份。

[0059] 铅蓄电池的负极中的充电反应(式(1))和放电反应(式(2))如下所示。

[0060] • 式(1): $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

[0061] $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$

[0062] • 式(2): $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

[0063] $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$

[0064] <循环伏安法>

[0065] 本发明中的实施例通过使用工作电极、对电极、参比电极的三电极系统的循环伏安(CV)法来实施。在CV法中,通过使工作电极的电位在一定范围内往复,观测此时的电流,得到CV曲线(纵轴:电位,横轴:电流)。当对电极的电位进行正向扫描时,则从电极附近的还原体发生电子转移,氧化电流流动。当电子转移进行,大部分成为氧化体时,则氧化电流减小,在CV曲线中形成上凸的峰。当对电位进行负向扫描时,则从电极发生向氧化体的电子转移,还原电流流动。不久还原电流减小,形成下凸的峰。通过重复该电位扫描,能够重复氧化反应和还原反应。在铅工作电极的表面,在还原电流流动的情况下,发生上述式(1)所示的充电反应,在氧化电流流动的情况下,发生上述式(2)所示的放电反应。CV曲线中氧化电流的面积相当于负极中的放电量,还原电流的面积相当于负极中的充电量。

[0066] <循环伏安的实验条件>

[0067] 单体:平板电极评价单体VM-2S(株式会社ECFRONTIER制造)

[0068] 工作电极:铅平板(株式会社STANDARD TEST PIECE制造,板厚:0.5mm,半径:2.5mm,纯度:99.99%)

[0069] 对电极:铅平板(株式会社STANDARD TEST PIECE制造,板厚:0.5mm,纯度:99.99)

[0070] 参比电极:Ag/AgCl参比电极(株式会社ECFRONTIER制造)

[0071] 电解液:以有机防缩剂(实施例和比较例)成为20ppm的方式溶解而成的37%稀硫酸(比重1.270(25℃))

[0072] 预处理:-700mV,30分钟

[0073] 电位幅度:-700mV→0mV→-1000mV→-700mV(一个循环)

[0074] 扫描速度:50mV/分钟

[0075] 循环数:8,000次

[0076] <硫酸盐木质素的分离>

[0077] 通过公知的方法,分离硫酸盐木质素。即,向针叶树(N材)硫酸盐蒸煮黑液中通入二氧化碳,使黑液的pH下降至10,实施1次过滤。再次重新分散于水中,用硫酸降低至pH2,实施2次过滤,水洗后使其干燥,得到N材硫酸盐木质素。

[0078] <制造例1>

[0079] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠12.8份、37%甲醛溶液9.0份,在搅拌下于140℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-1)。

[0080] <制造例2>

[0081] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠8.5份、37%甲醛溶液6.0份,在搅拌下于130℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-2)。

[0082] <制造例3>

[0083] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠8.5份、37%甲醛溶液6.0份,在搅拌下于170℃反应240分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-3)。

[0084] <制造例4>

[0085] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠4.3份、37%甲醛溶液3.0份,在搅拌下于160℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-4)。

[0086] <制造例5>

[0087] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠2.1份、37%甲醛溶液1.5份,在搅拌下于150℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-5)。

[0088] <制造例6>

[0089] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠3.2份、37%甲醛溶液2.3份,在搅拌下于140℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-6)。

[0090] <制造例7>

[0091] 向配备有温度计、搅拌装置、回流装置的玻璃反应容器中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠3.2份、37%甲醛溶液2.3份,在搅拌下于95℃反应24小时。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(A-7)。

[0092] <比较例1>

[0093] 用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10,得到N材硫酸盐木质素溶解液(B-1)。

[0094] <比较例2>

[0095] 按照W02012/005677的实施例中记载的方法,代替针叶树硫酸盐蒸煮黑液而从阔叶树硫酸盐蒸煮黑液得到沉淀硫酸盐木质素。将所得到的沉淀硫酸盐木质素用48%NaOH溶解,得到pH10、固体成分浓度为20%的硫酸盐木质素溶液。

[0096] 向配备有温度计、搅拌装置、回流装置的不锈钢制反应容器中加入得到的硫酸盐

木质素溶液100份、水400份、37%甲醛液(和光纯药公司制造)7.0份、亚硫酸钠(和光纯药公司制造)10份,在搅拌下升温至140℃。升温后在保持140℃的状态下反应2小时。然后进行冷却,得到pH10、固体成分浓度为20%的磺甲基化硫酸盐木质素溶液,然后通过喷雾干燥得到粉末化物形式的木质素(B-2)。

[0097] <比较例3>

[0098] 向配备有温度计、搅拌装置、回流冷却器的1L高压釜中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠17.0份、37%甲醛溶液12.0份,在搅拌下于140℃反应120分钟。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(B-3)。

[0099] <比较例4>

[0100] 向配备有温度计、搅拌装置、回流装置的玻璃反应容器中加入用NaOH使N材硫酸盐木质素溶解为固体成分17%且pH10而成的溶液500份、亚硫酸钠17.0份、37%甲醛溶液12.0份,在搅拌下于100℃反应24小时。冷却至室温后,得到N材磺甲基化硫酸盐木质素(B-4)。

[0101] <比较例5>

[0102] 使用VANILLEX N(以下称为B-5,日本制纸公司制造,浓度95%,主要成分:部分脱磺化亚硫酸盐木质素)。

[0103] 制造例1~7中得到的磺甲基化硫酸盐木质素和比较例1~5的硫酸盐木质素、磺甲基化硫酸盐木质素、部分脱磺化亚硫酸盐木质素的组成示于表1中。

[0104] [表1]

制造例		有机态 S 含量(%)	重均分子量(R1)
制造例 1	A-1	3.7	15,200
制造例 2	A-2	2.9	13,800
制造例 3	A-3	2.9	18,800
制造例 4	A-4	2.2	11,200
制造例 5	A-5	1.6	10,200
制造例 6	A-6	1.9	10,000
制造例 7	A-7	1.9	8,500
比较例 1	B-1	1.3	8,100
比较例 2	B-2	1.4	8,200
比较例 3	B-3	4.6	16,100
比较例 4	B-4	4.6	14,000
比较例 5	B-5	2.7	12,100

[0106] 表1中的%表示相对于各制造例中得到的组合物的固体成分的质量%。

[0107] <CV试验结果的分析方法>

[0108] 求出充放电电量达到最大值时的循环次数和此时的最大放电量,将第2,000次循环中的CV曲线的充电电流最大值除以充电量而得到的数值作为充电接受性。

[0109] 将制造例1~7中得到的磺甲基化硫酸盐木质素和比较例1~5中得到的硫酸盐木质素、磺甲基化硫酸盐木质素、部分脱磺化亚硫酸盐木质素的循环伏安试验结果作为实施例1~7、比较例1~5示于表2中。

[0110] [表2]

			相当的实际电池性能		
			寿命	容量、放电特性	充电接受性
[0111]	有机防缩剂		电化学试验的评价项目		
			充放电达到最大时的循环数	最大放电量(C/m ²)	充电接受性(%) (CV2,000 次循环时)
实施例 1	制造例 1	A-1	4,500	6,100	98
实施例 2	制造例 2	A-2	4,300	5,800	101
实施例 3	制造例 3	A-3	3,600	5,700	98
实施例 4	制造例 4	A-4	4,100	5,900	101
实施例 5	制造例 5	A-5	3,800	5,800	106
实施例 6	制造例 6	A-6	4,200	6,200	105
实施例 7	制造例 7	A-7	4,400	6,200	109
比较例 1	比较例 1	B-1	2,400	4,600	100
比较例 2	比较例 2	B-2	2,600	5,000	100
比较例 3	比较例 3	B-3	≧8,000	≧7,200	87
比较例 4	比较例 4	B-4	≧8,000	≧7,400	89
比较例 5	比较例 5	B-5	4,500	6,300	91

[0112] 表2中的%表示将比较例1(B-1)的性能设为100%时的性能差。

[0113] 如表2所示,包括在本发明的铅蓄电池用有机防缩剂的范围中的实施例1~4(A-1~A-4)与比较例1(B-1)和比较例2(B-2)的铅蓄电池用有机防缩剂相比,充放电达到最大时的循环数和最大放电量提高,充电接受性基本相同。实施例1~4与比较例3~5(B-3~B-5)相比,充电接受性优异,充放电达到最大时的循环数和最大放电量与充电接受性的平衡优异。而且,包括本发明的铅蓄电池用有机防缩剂的范围中的实施例5~7(A-5~A-7)与比较例1(B-1)和比较例2(B-2)的铅蓄电池用有机防缩剂相比,充放电达到最大时的循环数、最大放电量和充电接受性全部提高,与比较例3~5相比,充电接受性优异,充放电达到最大时的循环数和最大放电量与充电接受性的平衡优异。