(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-183160
(P2017-183160A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/14	***(2006.01)***	H01M	4/14	Q	5H028
H01M 4/56	***(2006.01)***	H01M	4/56		5H050
H01M 4/62	***(2006.01)***	H01M	4/62	B	
H01M 10/06	***(2006.01)***	H01M	10/06	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2016-70935(P2016-70935)
(22)出願日　平成28年3月31日(2016.3.31)

(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(72)発明者　近藤　隆文
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　柴原　敏夫
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　田中　伸和
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　木村　隆之
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛蓄電池

(57)【要約】
【課題】
充電受入性を向上させ、寿命性能及び低温高率放電特性に優れる鉛蓄電池を提供することを目的とする。
【解決手段】
セパレータを介して対向する正極板及び負極板と電解液とを備える鉛蓄電池であって、前記正極板は正極材を含み、前記負極板は負極材を含み、前記正極材の比表面積が１０m^2／ｇ以上であり、前記正極材が錫酸化物を含む、鉛蓄電池。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
セパレータを介して対向する正極板及び負極板と電解液とを備える鉛蓄電池であって、前記正極板は正極材を含み、前記負極板は負極材を含み、前記正極材の比表面積が１０ｍ^2／ｇ以上であり、前記正極材が錫酸化物を含む、鉛蓄電池。
【請求項２】
前記正極材がβ－ＰｂＯ$_2$及びα－ＰｂＯ$_2$を含み、β－ＰｂＯ$_2$及びα－ＰｂＯ$_2$のＸ線回折パターンのピーク強度の比率（α－ＰｂＯ$_2$／β－ＰｂＯ$_2$）が０．４以下である、請求項１に記載の鉛蓄電池。
【請求項３】
前記正極材がアンチモン酸化物を含む、請求項１又は２に記載の鉛蓄電池。
【請求項４】
前記正極材の質量と前記負極材の質量の質量比（正極材／負極材）が１．０５以上である、請求項１～３に記載の鉛蓄電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、鉛蓄電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、自動車においては、大気汚染防止又は地球温暖化防止のため、様々な燃費向上対策が検討されている。燃費向上対策を施した自動車としては、例えば、エンジンの動作時間を少なくするアイドリングストップシステム車（以下、「ＩＳＳ車」という）、エンジンの回転を無駄なく動力に使用する発電制御車等のマイクロハイブリッド車が検討されている。
【０００３】
ＩＳＳ車では、エンジンの始動回数が多くなるため、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。また、ＩＳＳ車及び発電制御車では、オルタネータによる発電量が少なくなり、鉛蓄電池の充電が間欠的に行われるため充電が不充分となる。
【０００４】
前記のような使われ方をする鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ（Ｐａｒｔｉａｌ Ｓｔａｔｅ Ｏｆ Ｃｈａｒｇｅ）と呼ばれる部分充電状態で使用されることになる。鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ下で使用されると、満充電状態で使用される場合よりも寿命が短くなる。
【０００５】
また、近年、欧州では、マイクロハイブリッド車の制御に則した、充放電サイクル中における鉛蓄電池の充電性が重要視されており、このような形態のＤＣＡ（Ｄｙｎａｍｉｃ Ｃｈａｒｇｅ Ａｃｃｅｐｔａｎｃｅ）評価が規格化されつつある。つまり、前記のような鉛蓄電池の使われ方は、重要視されてきている。
【０００６】
これに対し、下記特許文献１には、ＰＳＯＣ下で使用される場合の電池の充電効率と寿命性能とを向上させるために、特定の比表面積の正極活物質を用いる技術が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】国際公開第２０１２／０４２９１７号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
ところで、完全な充電が行われず充電が不足した状態で鉛蓄電池が使用される場合には

、電池内の電極（極板等）における上部と下部との間で、電解液である希硫酸の濃淡差が生じる成層化現象が起こる。この場合、電極下部の希硫酸の濃度が高くなりサルフェーションが発生する。そのため、電極下部の反応性が低下し、電極上部のみが集中的に反応するようになる。その結果、活物質間の結びつきが弱くなる等の劣化が進み、電極上部において格子から活物質が剥離して、電池性能低下及び早期寿命に至る。

【０００９】

そのため、最近のマイクロハイブリッド車鉛蓄電池においては、ＰＳＯＣ下で使用された場合の電池の寿命性能を向上させるため、充電受入性を向上させることが極めて重要な課題となっている。

【００１０】

一方、上記特許文献１では、電槽化成の条件を変更することで、正極活物質の比表面積を５．５m^2／ｇ以上に調整することが記載されている。しかしながら、電槽化成の条件を変更するだけでは正極活物質の比表面積を大きくすることに限界があり、更に充電受け入れ性を向上させることが困難であることが判明した。

【００１１】

更に、エンジンの始動しにくい低温条件においては鉛蓄電池の高率放電特性が求められるため、鉛蓄電池の低温高率放電特性を向上させることも重要となっている。

【００１２】

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、更に充電受入性を向上させ、寿命性能及び低温高率放電特性に優れる鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明に係る鉛蓄電池は、セパレータを介して対向する正極板及び負極板と電解液とを備える鉛蓄電池であって、前記正極板は正極材を含み、前記負極板は負極材を含み、前記正極材の比表面積が１０m^2／ｇ以上であり、前記正極材が錫酸化物を含む、鉛蓄電池である。本発明に係る鉛蓄電池によれば、充電受け入れ性を向上させ、寿命性能に優れる鉛蓄電池を得ることができる。

【００１４】

充電受入性の更なる向上の観点から、前記正極材がβ－PbO_2及びα－PbO_2を含み、β－PbO_2及びα－PbO_2のＸ線回折パターンのピーク強度の比率（α－PbO_2／β－PbO_2）が０．４以下であることが好ましい。

【００１５】

寿命性能の更なる向上の観点から、前記正極材がアンチモン酸化物を含むことが好ましい。

【００１６】

充分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、前記正極材の質量と前記負極材の質量の質量比（正極材／負極材）が１．０５以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【００１７】

本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れた充電受入性を得ることが可能である。また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、充電受入性を向上させ、優れたサイクル特性を得ることができる。本発明に係る鉛蓄電池は、低温高率放電特性に優れる。本発明に係る鉛蓄電池は、充電が間欠的に行われ、ＰＳＯＣ下で負極への高率放電が行われる液式鉛蓄電池として、ＩＳＳ車等のマイクロハイブリッド車などにおいて好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、比重は、温度によって変化するため、本明細書においては２０℃で換算した比重と定義する。

【００１９】

本実施形態に係る鉛蓄電池は、セパレータを介して対向する正極板及び負極板と電解液とを備える鉛蓄電池であって、前記正極板は正極材を含み、前記負極板は負極材を含み、前記正極材の比表面積が１０m^2／ｇ以上であり、前記正極材が錫酸化物を含む、鉛蓄電池である。

【００２０】

本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れた充電受入性を得ることが可能である。従って、特に、初期の状態からある程度の充放電が繰り返されて活物質が充分に活性化した後において、マイクロハイブリッド車では低くなりがちなＳＯＣを適正なレベルに維持することができる。本発明によれば充電受け入れ性を向上させ、寿命性能に優れる鉛蓄電池を得ることができる。

【００２１】

＜鉛蓄電池＞

本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電極（電極板等）、電解液（硫酸等）及びセパレータを備えている。電極は、正極（正極板等）及び負極（負極板等）を有している。本実施形態に係る鉛蓄電池としては、液式鉛蓄電池、制御弁式鉛蓄電池、密閉式鉛蓄電池等が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。正極は、集電体（正極集電体）と、当該集電体に保持された正極材と、を有している。負極は、集電体（負極集電体）と、当該集電体に保持された負極材と、を有している。本実施形態において正極材及び負極材は、例えば、化成後（例えば満充電状態）の電極材である。電極材が未化成である場合、電極材（未化正極材及び未化負極材）は、電極活物質（正極活物質及び負極活物質）の原料等を含有している。集電体は、電極材からの電流の導電路を構成する。従来の鉛蓄電池と同様の構成を用いることができる。

【００２２】

（正極材）

正極材は、正極活物質を含有している。正極材は、正極活物質の原料を含む正極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成活物質を得た後に化成することで得ることができる。化成後の正極材は、β－二酸化鉛（β－PbO_2）を含むことが好ましく、α－二酸化鉛（α－PbO_2）を更に含んでいてもよい。正極活物質の原料としては、特に制限はなく、例えば鉛粉が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉（ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分ＰｂＯの紛体と鱗片状金属鉛の混合物）が挙げられる。正極活物質の原料として鉛丹（Pb_3O_4）を用いてもよい。未化成の正極材は、主成分として、三塩基性硫酸鉛を含む未化成の正極活物質を含有することが好ましい。

【００２３】

化成後の正極材におけるβ－PbO_2及びα－PbO_2のＸ線回折パターンのピーク強度の比率（α－PbO_2／β－PbO_2）は、優れた充電受入性を得る観点から、０．４以下であることが好ましい。比率α－PbO_2／β－PbO_2が０．４以下であることにより、正極の過電圧を低くできることから、優れた充電受入性が得られると推測される。比率α－PbO_2／β－PbO_2は、更に優れた充電受入性を得る観点から、０．３以下がより好ましく、０．２以下が更に好ましく、０．０６以下が更により好ましい。比率α－PbO_2／β－PbO_2は、０．０５以下であってもよく、０．０４以下であってもよく、０．０３以下であってもよい。比率α－PbO_2／β－PbO_2は、正極材の形状保持性に優れる観点から、０．００５以上が好ましく、０．０１以上がより好ましく、０．０２以上が更に好ましい。比率α－PbO_2／β－PbO_2は、例えば、化成時の温度等により調整することができる。例えば、化成温度が高くなるほどα－PbO_2比率を高くすることができる。

【００２４】

正極の既化成正極活物質の広角Ｘ線回折測定からは、例えば、主な化合物としてα－PbO_2、β－PbO_2、$PbSO_4$が検出される。α－PbO_2及びβ－PbO_2それぞれの化合物として特定される波形のメインピーク強度（ｃｐｓ）を用いて、「α－PbO_2の

メインピーク強度」／「β－PbO_2のメインピーク強度」の比率を比率α－PbO_2／β－PbO_2として算出することができる。広角Ｘ線回折装置としては、例えば、Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ（リガク製）を用いることができる。

【００２５】

広角Ｘ線回折測定は、例えば、以下のような方法で行うことができる。

［広角Ｘ線回折測定方法］

・測定装置：全自動多目的水平型Ｘ線回折装置　ＳｍａｒｔＬａｂ（株式会社リガク製）

・Ｘ線源：Ｃｕ－Ｋα　／　１．５４１８６２Å

・フィルター：Ｃｕ－Ｋβ

・出力：４０ｋＶ、３０ｍＡ

・スキャンモード：ＣＯＮＴＩＮＵＯＵＳ

・スキャン範囲：２０．００００度～６０．００００度

・ステップ幅：０．０２００度

・スキャン軸：２θ／θ

・スキャンスピード：１０．００００度／分

・試料ホルダー：ガラス製、深さ０．２ｍｍ

・試料作製方法：測定試料は、下記の手順により作製できる。まず、化成した電池を解体して正極（正極板等）を取り出し水洗をした後、５０℃で２４時間乾燥する。次に、前記正極の中央部から正極材を３ｇ採取してすり潰す。

【００２６】

・算出方法：正極材の厚みが試料ホルダーの深さと同等になるように正極材を充填し、平滑な試料面を作製する。広角Ｘ線回折を測定し、回折角（２θ）と回折ピーク強度とのＸ線回折パターン（Ｘ線回折チャート）を得る。Ｘ線回折パターンにおいては、例えば、回折角度２８．６度に位置するα－PbO_2、及び、回折角度２５．３度に位置するβ－PbO_2が検出される。α－PbO_2（１１０面）及びβ－PbO_2（１１１面）それぞれの化合物として特定される波形のピーク強度（ｃｐｓ）を用いて、「α－PbO_2のピーク強度」／「β－PbO_2のピーク強度」の比率を比率α－PbO_2／β－PbO_2として算出する。

【００２７】

正極材は錫酸化物を含む。本発明では、正極材が錫酸化物を含むことで寿命性能が向上することを見出した。錫酸化物としては、例えば、二酸化錫（SnO_2）が挙げられる。一般的に、放電時に生成する硫酸鉛は絶縁体であるため、正極板に硫酸鉛が蓄積するとその後の導電性が損なわれると考えられる。寿命性能が向上する理由としては、強酸性を示す希硫酸や酸化雰囲気中で安定している錫酸化物が正極材中に存在することにより、導電性を保つことができるためであると推測される。

【００２８】

寿命性能を更に向上させる観点から、正極材がアンチモン酸化物を含んでいることが好ましい。アンチモン酸化物としては、例えば、五酸化二アンチモン（Sb_2O_5）が挙げられる。

【００２９】

本発明に係る鉛蓄電池の正極材の比表面積は、充電受入性が向上する観点から、１０ｍ^2／ｇ以上である。正極材の比表面積は、充電受入性が更に向上する観点から、１１ｍ^2／ｇ以上がより好ましい１２ｍ^2／ｇ以上がより好ましい。正極材の比表面積の上限に制限はないが、実用的な観点及び利用率の観点から、２０ｍ^2／ｇ以下が好ましく、１５ｍ^2／ｇ以下がより好ましく、１３ｍ^2／ｇ以下が更に好ましい。正極材の比表面積は、例えば、後述する正極活物質ペーストを作製する際の硫酸及び水の添加量を調整する方法、未化成の段階で活物質を微細化させる方法、化成条件を変化させる方法等により調整することができる。

【００３０】

正極材の比表面積は、例えば、ＢＥＴ法で測定することができる。ＢＥＴ法は、一つの分子の大きさが既知の不活性ガス（例えば窒素ガス）を測定試料の表面に吸着させ、その吸着量と不活性ガスの占有面積とから表面積を求める方法であり、比表面積の一般的な測定手法である。具体的には、以下のＢＥＴ式に基づいて測定する。

【００３１】

下記式（１）の関係式は、Ｐ／Ｐ$_o$が０．０５～０．３５の範囲でよく成立する。なお、式（１）中、各符号の詳細は下記のとおりである。

【００３２】

Ｐ：一定温度で吸着平衡状態であるときの吸着平衡圧

Ｐ$_o$：吸着温度における飽和蒸気圧

Ｖ：吸着平衡圧Ｐにおける吸着量

Ｖ$_m$：単分子層吸着量（気体分子が固体表面で単分子層を形成したときの吸着量）

Ｃ：ＢＥＴ定数（固体表面と吸着物質との間の相互作用に関するパラメータ）

【００３３】

【数１】

$$\frac{P}{V(P_0-P)}=\left(\frac{C-1}{V_mC}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{V_mC} \qquad \cdots(1)$$

【００３４】

式（１）を変形する（左辺の分子分母をＰで割る）ことにより下記式（２）が得られる。測定に用いる比表面積計では、吸着占有面積が既知のガス分子を試料に吸着させ、その吸着量（Ｖ）と相対圧力（Ｐ／Ｐ$_o$）との関係を測定する。測定したＶとＰ／Ｐ$_o$より、式（２）の左辺とＰ／Ｐ$_o$をプロットする。ここで、勾配がｓであるとすると、式（２）より下記式（３）が導かれる。切片がｉであるとすると、切片ｉ及び勾配ｓは、それぞれ下記式（４）及び下記式（５）のとおりとなる。

【００３５】

【数２】

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}=\left(\frac{C-1}{V_mC}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{V_mC} \qquad \cdots(2)$$

【００３６】

【数３】

$$s=\frac{C-1}{V_mC}=\frac{C}{V_mC}-\frac{1}{V_mC}=\frac{1}{V_m}-\frac{1}{V_mC} \qquad \cdots(3)$$

【００３７】

【数４】

$$i=\frac{1}{V_mC} \qquad \cdots(4)$$

【００３８】

【数５】

$$s=\frac{1}{V_m}-i \qquad \cdots(5)$$

【００３９】

式（４）及び式（５）を変形すると、それぞれ下記式（６）及び式（７）が得られ、単分子層吸着量Ｖ$_m$を求める下記式（８）が得られる。すなわち、ある相対圧力Ｐ／Ｐ$_o$における吸着量Ｖを数点測定し、プロットの勾配及び切片を求めると、単分子層吸着量Ｖ$_m$が

求まる。

【００４０】

【数６】

$$s \times V_m = 1 - i \times V_m \qquad \cdots (6)$$

【００４１】

【数７】

$$(s + i)V_m = 1 \qquad \cdots (7)$$

【００４２】

【数８】

$$V_m = \frac{1}{s + i} \qquad \cdots (8)$$

【００４３】

試料の全表面積S_{total}（m^2）は、下記式（９）で求められ、比表面積Ｓ（m^2／ｇ）は、全表面積S_{total}より下記式（１０）で求められる。なお、式（９）中、Ｎは、アボガドロ数を示し、A_{CS}は、吸着断面積（m^2）を示し、Ｍは、分子量を示す。また、式（１０）中、ｗは、サンプル量（ｇ）を示す。

【００４４】

【数９】

$$S_{total} = (V_m \times N \times A_{CS})M \qquad \cdots (9)$$

【００４５】

【数１０】

$$S = \frac{S_{total}}{w} \qquad \cdots (10)$$

【００４６】

正極の製造工程では、例えば、正極材ペーストを集電体（例えば集電体格子）に充填した後に、熟成及び乾燥を行うことにより、未化成の正極活物質を有する正極を得る。未化成の正極活物質は、主成分として三塩基性硫酸鉛を含む未化成正極活物質を含むことが好ましい。前記正極材ペーストは、例えば、正極活物質の原料を含んでおり、その他の所定の添加剤等を更に含んでいてもよい。

【００４７】

錫酸化物を正極材に含ませる方法としては、例えば、正極材ペーストを作製する際に錫酸化物の粉末または錫酸化物の原料の分散剤として混合させる方法が挙げられる。

【００４８】

錫酸化物の原料としては、例えばジブチル錫ジアセテートやトリブトキシ錫などの有機錫化合物、又は四塩化錫などの無機錫化合物を用い、溶媒としては、エタノールやブタノール等の有機溶媒を用いることが挙げられる。

【００４９】

正極材ペーストが含む添加剤としては、例えば、硫酸バリウム、炭素活物質料及び補強用短繊維（アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等）が挙げられる。炭素活物質料としては、例えば、カーボンブラック及び黒鉛が挙げられる。カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック及びケッチェンブラックが挙げられる。

【００５０】

正極材ペーストを作製するに際しては、正極活物質の原料として、鉛粉を用いることが

できる。また、化成時間を短縮できる観点から、正極活物質の原料として鉛丹（Pb_3O_4）を加えてもよい。この正極活物質ペーストを集電体（例えば集電体格子）に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより、未化成の正極活物質を有する正極が得られる。正極活物質ペーストにおいて、補強用短繊維の配合量は、正極活物質の原料の全質量を基準として０．００５～０．３質量％が好ましい。

正極材は、正極活物質の原料を含む正極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成の正極活物質を得た後に化成することで得ることができる。化成後の正極材は、例えばα－PbO_2及びβ－PbO_2を含む。

【００５１】

集電体の組成としては、例えば、鉛－カルシウム－錫系合金、鉛－アンチモン－ヒ素系合金等の鉛合金が挙げられる。用途に応じて適宜セレン、銀、ビスマス等を集電体に添加してもよい。これらの鉛合金を重力鋳造法、エキスパンド法、打ち抜き法等で格子状に形成することにより集電体を得ることができる。

【００５２】

（負極材）

負極材は、負極活物質の原料を含む負極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成活物質を得た後に化成することで得ることができる。化成後の負極活物質としては、海綿状鉛（Ｓｐｏｎｇｙｌｅａｄ）等が挙げられる。前記海綿状鉛は、電解液中の硫酸と反応して、次第に硫酸鉛（$PbSO_4$）に変わる傾向がある。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉（ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分ＰｂＯの紛体と鱗片状金属鉛の混合物）が挙げられる。未化成の負極材は、例えば、塩基性硫酸鉛及び金属鉛、並びに、低級酸化物から構成される。

【００５３】

負極材の比表面積は、電解液と負極活物質との反応性を高める観点から、０．４m^2／ｇ以上が好ましく、０．５m^2／ｇ以上がより好ましく、０．６m^2／ｇ以上が更に好ましい。負極材の比表面積は、サイクル時の負極の収縮を更に抑制する観点から、２m^2／ｇ以下が好ましく、１．８m^2／ｇ以下がより好ましく、１．５m^2／ｇ以下が更に好ましい。負極材の比表面積は、例えば、未化成の段階で活物質を微細化させる方法により調整することができる。負極材の比表面積は、正極材と同様に例えばＢＥＴ法で測定することができる。

【００５４】

負極の製造工程では、例えば、負極材ペーストを集電体（例えば集電体格子）に充填した後に、熟成及び乾燥を行うことにより、未化成の負極活物質を有する負極を得る。負極の集電体としては、正極と同様の集電体を用いることができる。未化成の負極活物質は、主成分として三塩基性硫酸鉛を含む未化成負極活物質を含むことが好ましい。前記負極活物質ペーストは、例えば、負極活物質の原料を含んでおり、その他の所定の添加剤等を更に含んでいてもよい。

【００５５】

負極材ペーストは、溶媒及び硫酸を更に含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、水（例えばイオン交換水）及び有機溶媒が挙げられる。

【００５６】

負極材ペーストが含む添加剤としては、例えば、硫酸バリウム、炭素活物質料及び補強用短繊維（アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等）が挙げられる。炭素活物質料としては、例えば、カーボンブラック及び黒鉛が挙げられる。カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック及びケッチェンブラックが挙げられる。

【００５７】

負極材ペーストは、例えば、以下の方法により得ることができる。まず、鉛粉に、スル

ホ基を有する樹脂と、必要に応じて添加される添加剤とを混合することにより混合物を得る。次に、この混合物に、硫酸（希硫酸等）及び溶媒（水等）を加えて混練することにより負極材ペーストが得られる。

【００５８】

＜鉛蓄電池の製造方法＞

本実施形態に係る鉛蓄電池としては、例えば、液式鉛蓄電池及び密閉式鉛蓄電池が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、例えば、電極（正極及び負極）を得る電極製造工程と、前記電極を含む構成部活物質を組み立てて鉛蓄電池を得る組み立て工程とを備えている。電極が未化成である場合、電極は、例えば、電極活物質の原料等を含む電極活物質と、当該電極活物質を保持する集電体とを有している。化成後の電極は、例えば、電極活物質等を含む電極活物質と、当該電極活物質からの電流の導電路となり且つ電極活物質を保持する集電体とを有している。

【００５９】

鉛蓄電池の製造方法は、例えば、上記のように作製した負極及び正極を、セパレータを介して積層し、同極性の極板の集電部をストラップで溶接させて極板群を得る。この極板群を電槽内に配置して未化成電池を作製する。次に、未化成電池に希硫酸を入れて直流電流を通電して電槽化成する。化成後の硫酸の比重（２０℃換算）を適切な電解液比重に調整して鉛蓄電池が得られる。化成に用いる硫酸比重（２０℃換算）は１．２０～１．２５が好ましい。化成後の硫酸比重（２０℃換算）は１．２６～１．３０が好ましい。

【００６０】

なお、化成条件、及び、硫酸の比重は、電極のサイズに応じて調整することができる。また、化成処理は、組み立て工程後に実施されることに限られず、電極製造工程において実施されてもよい（タンク化成）。

【００６１】

前記電槽は、その内部に極板を収納するものであり、極板の収納し易さから、上面が開放された箱体と、この箱体の上面を覆う蓋体とを有するものを好適に使用することができる。なお、箱体と蓋体との接着は、接着剤、熱溶着、レーザ溶着、超音波溶着等を適宜用いることができる。

【００６２】

電槽の形状は、特に限定されるものではないが、通常極板が板状体であることから、極板収納時に無効空間が少なくなるように、方形のものを用いることが好ましい。

【００６３】

電槽の材質は、特に制限されるものではないが、電解液（希硫酸等）に対し耐性を有するものである必要があり、具体的には、ＰＰ、ＰＥ、ＡＢＳ等を用いることができ、ＰＰであると、耐酸性、加工性（ＡＢＳでは電槽と蓋の熱溶着が困難）、コストの面で有利である。

【００６４】

なお、電槽は、前述した箱体及び蓋体より形成される場合に、箱体と蓋体とを、別々の活物質質により形成してもよく、同一活物質質により形成してもよいが、熱膨張係数の等しいものを使用することが、無理な応力が発生せず、好ましい。

【００６５】

負極材に対する正極材の質量比（正極材／負極材）は、充分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、０．９以上が好ましく、１以上がより好ましく、１．０５以上が更に好ましい。負極材に対する正極材の質量比は、充分な電池容量が得られやすい観点から、１．３以下が好ましく、１．２以下がより好ましく、１．１５以下が更に好ましい。負極材に対する正極材の質量比は、充分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、０．９～１．３が好ましく、１～１．２がより好ましく、１．０５～１．１５が更に好ましい。負極材に対する正極材の前記質量比は、化成後の負極材及び正極材の質量比である。化成後の正極材及び負極材の質量は、化成後の極板を水洗して硫酸等の水溶性成分を洗い流した後、乾燥させ、極板

から格子と正極材及び負極材とを分離して測定できる。
【実施例】
【００６６】
以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。
＜実施例１＞
（正極板の作製）
鉛粉に対して、補強用短繊維としてアクリル繊維０．２３質量％、硫酸ナトリウム０．０２質量％を加えて乾式混合した。次に、鉛粉に対して、1.7％のアンチモン及び15.3％の二酸化錫の水分散液（三菱マテリアル電子化成製；アンチモンドープ水分散剤ＴＤＬ-1）を固形分として０．５質量％および水を８質量％加えて混練してペーストＡを作製した。
【００６７】
次に、鉛丹（Pb_3O_4）に対して、希硫酸（比重１．２８）１４．６質量％を加えて混練してペーストＢを作製した。
【００６８】
そして、前記ペーストＡに前記ペーストＢを添加して１時間の混練を行い、正極活物質ペーストを作製した。この正極活物質ペーストにおいてペーストＢの添加量は、ペーストＡ中に含まれる鉛粉と、ペーストＢ中に含まれる鉛丹との割合が、鉛粉／鉛丹＝８５／１５になるように調整した。また、水の全量は、鉛粉及び鉛丹の総量に対して、８質量％とした。正極活物質ペーストの作製に際しては、急激な温度上昇を避けるため、希硫酸の添加は段階的に行った。
【００６９】
鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に、前記正極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後、温度５０℃で１６時間乾燥して、未化成の正極活物質を有する正極板を作製した。
【００７０】
（負極板の作製）
負極活物質の原料として鉛粉を用いた。ビスパーズＰ２１５（ビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物、商品名、日本製紙株式会社製）０．２質量％（樹脂固形分）、補強用短繊維（アクリル繊維）０．１質量％、硫酸バリウム１．０質量％、及び、炭素質導電活物質（ファーネスブラック）０．２質量％の混合物を前記鉛粉に添加した後に乾式混合した（前記配合量は、負極活物質の原料の全質量を基準とした配合量である）。次に、水を加えた後に混練した。続いて、比重１．２８０の希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、負極活物質ペーストを作製した。鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体にこの負極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後乾燥して、未化成の負極活物質を有する負極板を作製した。
【００７１】
（電池の組み立て）
袋状に加工したポリエチレン製のセパレータに未化成負極板を挿入した。次に、未化成正極板５枚と、前記袋状セパレータに挿入された未化成負極板６枚とを交互に積層した。続いて、キャストオンストラップ（ＣＯＳ）方式で、同極性の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。前記極板群を電槽に挿入して２Ｖ単セル電池（ＪＩＳ　Ｄ　５３０１規定のＫ４２サイズの単セルに相当）を組み立てた。その後、比重１．２３０の硫酸溶液を注入し、１０．４Ａにて２０時間の定電流で化成を行った。
【００７２】
（比表面積の測定）
化成後の正極活物質及び負極活物質の比表面積を、試料を液体窒素で冷却しながら液体

窒素温度で窒素ガス吸着量を多点法で測定し、ＢＥＴ法に従って算出した。測定条件を下記する。このようにして測定した結果、正極活物質の比表面積は、１０．０m^2／ｇであった。また、負極活物質の比表面積は、０．６m^2／ｇであった。

［比表面積測定条件］

装置：Ｍａｃｓｏｒｂ１２０１（マウンテック社製）

脱気時間：１３０℃で１０分

冷却：液体窒素で５分間

吸着ガス流量：２５ｍＬ／分

（Ｘ線回折パターンのピーク強度に基づくα－PbO_2／β－PbO_2比率の測定）

測定試料は、下記の手順により作製した。まず、上記化成した電池を解体して正極板を取り出して水洗をした後、５０℃で２４時間乾燥した。次に、前記正極板の中央部から正極材を３ｇ採取してすり潰した。続いて、正極材の厚みが試料ホルダーの深さと同等になるように正極材を試料ホルダーに充填して平滑な試料面を作製した後、測定を行った。α－PbO_2／β－PbO_2比率の測定装置、測定条件、算出方法等を下記する。

【００７３】

・測定装置：全自動多目的水平型Ｘ線回折装置　ＳｍａｒｔＬａｂ（株式会社リガク製）

・Ｘ線源：Ｃｕ－Ｋα　／　１．５４１８６２Å

・フィルター：Ｃｕ－Ｋβ

・出力：４０ｋＶ、３０ｍＡ

・スキャンモード：ＣＯＮＴＩＮＵＯＵＳ

・スキャン範囲：２０．０００００度～６０．０００００度

・ステップ幅：０．０２００度

・スキャン軸：２θ／θ

・スキャンスピード：１０．０００００度／分

・試料ホルダー：ガラス製、深さ０．２ｍｍ

・算出方法：作製した試料（正極の既化成正極材）３ｇを用いて広角Ｘ線回折を測定した結果、得られた回折角（２θ）と回折ピーク強度のＸ線回折チャートから、回折角度２８．６度に位置するα－PbO_2、及び、回折角度２５．３度に位置するβ－PbO_2が検出された。α－PbO_2（１１０面）及びβ－PbO_2（１１１面）それぞれの化合物として特定される波形のピーク強度（ｃｐｓ）を用いて、「α－PbO_2のピーク強度」／「β－PbO_2のピーク強度」の比率を比率α－PbO_2／β－PbO_2として算出した。このようにして測定した結果、α－PbO_2／β－PbO_2比率は０．３８であった。

【００７４】

負極材に対する正極材の質量比（正極材／負極材）は、１．１０であった。

＜実施例２＞

下記のように未化成の正極活物質を作製したことを除き実施例１と同様にして鉛蓄電池を作製すると共に測定を行った。

【００７５】

まず、鉛粉に対して、補強用短繊維としてアクリル繊維０．２３質量％を加えて乾式混合した。次に、鉛粉に対して、１．７％のアンチモン及び１５．３％の二酸化錫の水分散液（三菱マテリアル電子化成製；アンチモンドープ水分散剤ＴＤＬ－１）を固形分として０．５質量％、水を７．０質量％、希硫酸（比重１．３５）１８質量％を加えて混練してペーストを作製した。

【００７６】

鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に、前記正極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後、温度５０℃で１６時間乾燥して、未化成の正極活物質を有する正極板を作製した。

【００７７】

実施例１と同様に評価を行った結果を表１に記載した。

【００７８】

＜実施例３＞

下記のように未化成の正極活物質を作製したことを除き実施例１と同様にして鉛蓄電池を作製すると共に測定を行った。

【００７９】

まず、鉛粉に対して、補強用短繊維としてアクリル繊維０．２３質量％を加えて乾式混合した。次に、鉛粉に対して、１．７％のアンチモン及び１５．３％の二酸化錫の水分散液（三菱マテリアル電子化成製；アンチモンドープ水分散剤ＴＤＬ-1）を固形分として０．５質量％、水４．６質量％、希硫酸（比重１．３５）２１．５質量％を加えて混練してペーストを作製した。

【００８０】

鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に、前記正極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後、温度５０℃で１６時間乾燥して、未化成の正極活物質を有する正極板を作製した。

【００８１】

実施例１と同様に評価を行った結果を表１に記載した。

【００８２】

＜比較例１＞

下記のように未化成の正極材を作製したことを除き実施例１と同様にして鉛蓄電池を作製すると共に測定を行った。

【００８３】

まず、鉛粉に対して、補強用短繊維としてアクリル繊維０．０７質量％、硫酸ナトリウム０．０１質量％を加えて乾式混合した。次に、鉛粉に対して、１．７％のアンチモン及び１５．３％の二酸化錫の水分散液（三菱マテリアル電子化成製；アンチモンドープ水分散剤ＴＤＬ－１）を固形分として０．５質量％、水１０質量％、希硫酸（比重１．２８）９質量％を加えて混練して正極活物質ペーストを作製した。正極活物質ペーストの作製に際しては、急激な温度上昇を避けるため、希硫酸の添加は段階的に行った。

【００８４】

鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に、前記正極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後、温度５０℃で１６時間乾燥して、未化成の正極活物質を有する正極板を作製した。

【００８５】

実施例１と同様に評価を行った結果を表１に記載した。

【００８６】

＜比較例２＞

下記のように未化成の正極材を作製したことを除き実施例１と同様にして鉛蓄電池を作製すると共に測定を行った。

【００８７】

まず、鉛粉に対して、補強用短繊維としてアクリル繊維０．０７質量％、硫酸ナトリウム０．０１質量％を加えて乾式混合した。次に、鉛粉に対して、水１０質量％、希硫酸（比重１．２８）９質量％を加えて混練して正極活物質ペーストを作製した。正極活物質ペーストの作製に際しては、急激な温度上昇を避けるため、希硫酸の添加は段階的に行った。

【００８８】

鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に、前記正極活物質ペーストを充填した後、温度５０℃、湿度９８％の雰囲気で２４時間熟成した。その後、温度５０℃で１６時間乾燥して、未化成の正極を有する正

極板を作製した。
【００８９】
実施例１と同様に評価を行った結果を表１に記載した。
【００９０】
＜特性評価＞
（充電受入性）
作製した鉛蓄電池について、化成後、約１２時間放置した後、２５℃で５．６Ａの電流値で３０分間定電流放電を行い、さらに、６時間放置した後、２．３３Ｖで１００Ａの制限電流として６０秒間の定電圧充電を行い、その開始から５秒目までの電流値を測定した。比較例１の測定結果を１００とした相対比率を評価した。結果を表１に示す。測定結果が１００以上であるときを充電受入性に優れると判断した。
【００９１】
（５時間率容量）
作製した鉛蓄電池について、２５℃で５．６Ａの電流値で放電し、１．７５Ｖを下回った時点での持続時間から５時間率容量を算出した。比較例１の測定結果を９６とした相対比率を評価した。結果を表１に示す。測定結果が１００以上であるときを５時間率容量に優れると判断した。
【００９２】
（低温高率放電特性）
作製した鉛蓄電池について、－１５℃で１５０Aの電流値で放電し、１．０Vを下回った時点での持続時間から持続容量を算出した。比較例１の測定結果を９５とした相対比率を評価した。結果を表１に示した。測定結果が１００以上であるときを低温高率放電特性に優れると判断した。
【００９３】
（ＩＳＳサイクル特性）
ＩＳＳサイクル特性の測定を次のように行った。電池温度が２５℃になるように雰囲気温度を調整し、４５Ａ－５９秒間、３００Ａ－１秒間の定電流放電を行った後、１００Ａ－２．３３Ｖ－６０秒間の定電流・定電圧充電を１サイクルとする試験を７２００サイクル行った。この試験はＩＳＳ車での鉛蓄電池の使われ方を模擬したサイクル試験である。このサイクル試験では、放電量に対して充電量が少ないため、充電が完全に行われないと徐々に充電不足になり、その結果、放電電流を３００Ａとして１秒間放電した時の１秒目電圧が徐々に低下する。すなわち、定電流・定電圧充電時に負極が分極して早期に定電圧充電に切り替わると、充電電流が減衰して充電不足になる。比較例１の測定結果を１００とした相対比率を評価した。結果を表１に示した。測定結果が１００以上であるときをＩＳＳサイクル特性に優れると判断した。
【００９４】

【表１】

	正極材比表面積 (m^2/g)	α/β比率 (%)	正極材/負極材質量比率 (%)	SnO_2–Sb_2O_5 (%)	充電受入性 (%)	5時間率容量(%)	低温高率放電特性 (%)	ISSサイクル特性 (%)
実施例1	10	0.38	1.10	1	100	100	100	110
実施例2	11	0.03	1.10	1	120	102	105	105
実施例3	12	0.02	1.10	1	130	105	105	103
比較例1	7	0.67	1.10	1	100	96	95	105
比較例2	7	0.67	1.10	—	100	96	95	105

フロントページの続き

(72)発明者　島田　康平
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内

Ｆターム(参考) 5H028 AA05 CC11 HH01
5H050 AA02 AA06 AA07 BA09 CA06 CA29 CB15 DA09 EA01 EA02
EA10 EA12 EA22 EA23 HA01 HA02 HA07