

(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2016-1618

(P2016-1618A)

(43) 公開日 平成28年1月7日(2016.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/06 (2006.01)	H01M 10/06	L
H01M 4/14 (2006.01)	H01M 4/14	Q
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62	B
H01M 10/12 (2006.01)	H01M 10/12	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-164577 (P2015-164577)	(71) 出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区明石町8番1号
(22) 出願日	平成27年8月24日 (2015.8.24)	(74) 代理人	110000350 ポレール特許業務法人
(62) 分割の表示	特願2013-539583 (P2013-539583) の分割	(72) 発明者	柴原 敏夫 日本国東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内
原出願日	平成24年9月21日 (2012.9.21)	(72) 発明者	箕浦 敏 日本国東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-228560 (P2011-228560)	(72) 発明者	木暮 耕二 日本国東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内
(32) 優先日	平成23年10月18日 (2011.10.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

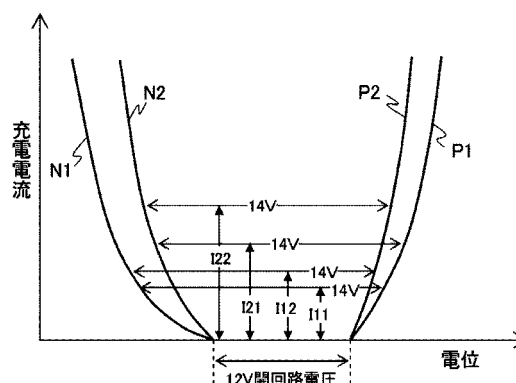
(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】充電が間欠的に短時間ずつ行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる液式の鉛蓄電池において、充電受入れ性及びP S O C下での寿命特性を従来よりも向上させた鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】正極板として、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積が $3.5 \sim 15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲に設定されたものを使用する。負極板としては、負極活物質に炭素質導電材を前記負極活物質に添加したものをを用いる。加えて、電解液には硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加して充電受け入れ性及び寿命性能を向上させる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有して、充電が間欠的に行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる液式鉛蓄電池であって、

少なくとも、炭素質導電材が前記負極活物質に添加され、前記正極板は、単位極板群体積 $[\text{cm}^3]$ 当たりの正極活物質総表面積 $[\text{m}^2]$ を、 3.5 ないし $15.6 [\text{m}^2 / \text{cm}^3]$ の範囲とするように構成されていること、加えて、電解液には硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物が添加されている、

10

ことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記正極板は、単位極板群体積 $[\text{cm}^3]$ 当たりの正極板総表面積 $[\text{cm}^2]$ を 2.6 ないし $3.9 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ の範囲とするように構成されている、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記極板群を構成する正極板の枚数が負極板の枚数以上に設定されている、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電槽内に極板群・セパレータから遊離した電解液を有する液式鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、安価で信頼性が高いという特徴を有するため、自動車始動用の動力源、ゴルフカート等の電動車両の動力源、更には無停電電源装置等の産業機器の電源として広く使用されている。

【0003】

近年、自動車においては、大気汚染防止、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、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車（以下、ＩＳＳ車）や、エンジンの回転を無駄なく動力に使用する発電制御車といったマイクロハイブリッド車が検討されている。

30

ＩＳＳ車では、エンジンの始動回数が多くなり、その都度、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。またＩＳＳ車や発電制御車では、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ので充電が不十分となることが多い。そのため、この種の用途に用いられる鉛蓄電池には、短時間の間にできるだけ多くの充電を行うことができる性能、即ち、充電受入れ性を向上させることが要求される。

【0004】

上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下で使われると、完全充電状態で使用される場合よりも、寿命が短くなる傾向がある。ＰＳＯＣ下で使われると寿命が短くなる理由は、充電が不足している状態で充放電を繰り返すと、放電の際に負極板に生成される硫酸鉛が粗大化していき、硫酸鉛が充電生成物である金属鉛に戻り難くなることにありと考えられている。従って、ＰＳＯＣ下で使用される鉛蓄電池においては、その寿命を延ばすためにも、充電受入れ性を向上させて(短時間でできるだけ多くの充電を行うことを可能にして)、充電が過度に不足している状態で充放電が繰り返されるのを防ぎ、充放電の繰り返しにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制する必要がある。

40

【0005】

このように、最近の自動車用鉛蓄電池においては、短時間の充電で負荷への高率放電を

50

行うことを可能にすると共に、P S O C 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に、充電受入れ性を向上させることが極めて重要な課題となっている。

【 0 0 0 6 】

鉛蓄電池においては、もともと正極活物質の充電受入れ性は高いが、負極活物質の充電受入れ性が劣るため、鉛蓄電池の充電受入れ性を向上させるためには、負極活物質の充電受入れ性を向上させることが必須である。そのため、従来は、専ら負極活物質の充電受入れ性を向上させるための努力がされてきた。特許文献 1（特開 2 0 0 3 - 3 6 8 8 2 号公報）や特許文献 2（特開平 0 7 - 2 0 1 3 3 1 号公報）には、負極活物質に添加する炭素質導電材を増量することにより充電受入れ性を向上させ、P S O C 下での鉛蓄電池の寿命を向上させることが提案されている。

10

【 0 0 0 7 】

しかし、これらの提案は、電解液をリテーナと呼ばれるセパレータに含浸させ、電槽中に遊離の電解液を存在させないようにした密閉型の鉛蓄電池を対象としたものであり、極板群・セパレータから遊離した電解液を電槽内に有する液式の鉛蓄電池を対象としたものではない。液式の鉛蓄電池においても、負極活物質に添加する炭素質導電材を増量することが考えられるが、液式の鉛蓄電池において負極活物質に添加する炭素質導電材の量をむやみに増加させると、負極活物質中の炭素質導電材が電解液に流出して電解液に濁りを生じさせ、最悪の場合、内部短絡を引き起こしてしまう。従って、液式の鉛蓄電池では、負極活物質に添加する炭素質導電材の量を制限せざるを得ず、負極活物質に炭素質導電材を添加することにより鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を向上させることには限界がある。

20

【 0 0 0 8 】

密閉型の鉛蓄電池は、電解液量が制限されているため電池容量が低いだけでなく、使用温度が高い場合に熱逸走と呼ばれる現象が発生するため、エンジンルームのような高温環境下での使用は避けざるを得ない。そのため、密閉型の鉛蓄電池を自動車に用いる場合、ラゲッジルームなどに電池を搭載する必要があるが、ラゲッジルームなどに電池を搭載すると、ワイヤーハーネスの増加を招き、好ましくない。自動車用の鉛蓄電池としては、このような制約がない液式の鉛蓄電池を用いるのが好ましい。従って、液式の鉛蓄電池の充電受入れ性を向上させることが急務になっている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3（特開 2 0 0 6 - 1 9 6 1 9 1 号公報）には、充電受入れ性を向上させるために炭素質導電材を添加することが開示されている。また、特許文献 4（特開 2 0 0 3 - 0 5 1 3 0 6）には、負極活物質に導電性カーボンと活性炭を添加して、P S O C 下での放電特性を改善することが開示されている。

30

【 0 0 1 0 】

更に、特許文献 5（特開平 1 0 - 4 0 9 0 7 号公報）には、正極活物質の比表面積を大きくして、放電容量を大きくすることが開示されている。これは、リグニンを電池化成時の電解液中に添加することにより、正極活物質を微細化し、比表面積を大きくするものである。特許文献 5 に開示されているのは電池の放電容量を大きくするための発明であり、アイドリングストップ車や発電制御車用の鉛蓄電池に必要な充電受け入れ性や P S O C 下でのサイクル特性の向上においては、大きな効果は得られない。

40

【 0 0 1 1 】

また、電解液添加剤に関して、以下の技術が公知となっている。
特許文献 6（特開昭 6 2 - 2 9 0 7 3 号公報）には、電解液中に有機及び / 又は無機凝集剤を添加することが開示されている。これは、 PbO_2 微粒子が電解液中に浮遊することが主因である内部短絡の発生を防止し電池寿命の改善を図ることを目的としている。

特許文献 7（特開平 0 2 - 2 3 6 9 6 7 号公報）には、電解液中に界面活性剤を添加することが開示されている。これは、過放電放置後の回復充電性を改善することを目的としている。

特許文献 8（特開 2 0 1 1 - 1 6 5 3 7 8 号公報）には、電解液中に燐酸を添加することが開示されている。これは、正極板の活物質利用率を高くし、かつ、電池の長寿命化を

50

図ることを目的としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2003-36882号公報

【特許文献2】特開平07-201331号公報

【特許文献3】特開2006-196191号公報

【特許文献4】特開2003-051306号公報

【特許文献5】特開平10-40907号公報

【特許文献6】特開昭62-29073号公報

【特許文献7】特開平02-236967号公報

【特許文献8】特開2011-165378号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記のように、液式の鉛蓄電池の充電受入れ性の向上及びP S O C下での寿命性能の向上を図るために、従来は専ら負極活物質の性能を改善することに着目した提案がされていた。しかしながら、負極活物質の充電受入れ性を向上させ、寿命性能を改善しただけでは、鉛蓄電池の充電受入れ性及びP S O C下で使用した際の寿命性能を向上させることに限界があり、P S O C下で使用される鉛蓄電池の性能の更なる向上を図ることは困難である。

【0014】

本発明の目的は、充電が間欠的に短時間ずつ行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる液式の鉛蓄電池において、従来の鉛蓄電池よりも更に充電受入性及びP S O C下での使用における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】

【0015】

本発明は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有して、充電が間欠的に行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる液式鉛蓄電池を対象とする。

【0016】

本発明においては、少なくとも、炭素質導電材が負極活物質に添加される。

そして、正極板は、単位極板群体積 $[cm^3]$ 当たりの正極活物質総表面積 $[m^2]$ を3.5ないし15.6 $[m^2/cm^3]$ の範囲とするように構成される。加えて、電解液には硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物が添加される。

【0017】

ここで、「極板群体積」とは、鉛蓄電池の最小単位である1セル内に収容される極板群の各部のうち、発電に関与する部分を外面の凹凸を無視して全体的に見た場合の見かけの体積である。本発明においては、極板群の各部の内、正極集電体及び負極集電体のそれぞれの耳部と脚部とを除いた部分（脚部が設けられていない場合には耳部のみを除いた部分、以下同じ。）を、極板群の発電に関与する部分とする。本明細書では、極板群体積の単位として $[cm^3]$ を用いる。

【0018】

極板群を構成する正極板及び負極板の大きさが同じである場合には、負極集電体の耳部と脚部とを除いた部分の片面の面積に、セル室内に収容された状態での極板群の厚み寸法（極板の積層方向に測った寸法）を乗じる演算を行うか、または正極集電体の耳部と脚部とを除いた部分の、片面の面積に、セル室内に収容された状態での極板群の厚み寸法を乗じる演算を行うことにより、極板群体積を求めるものとする。

正極板及び負極板の大きさが異なる場合には、大きい方の極板の集電体の耳部と脚部と

10

20

30

40

50

を除いた部分の片面の面積に、セル室内に収容された状態での極板群の奥行き寸法を乗じる演算を行うことにより、上記極板群体積を求めるものとする。

【0019】

また「正極活物質総表面積」とは、鉛蓄電池の最小単位である1セル内に収容される極板群を構成しているすべての正極板の正極活物質の表面積の総計である。k枚目の正極活物質の表面積 S_k は、その正極板に充填されている活物質の比表面積と活物質質量との積で表わすことができる。一つの極板群を構成する正極板の枚数がnである場合、正極活物質総表面積を S_p とすると、 $S_p = S_1 + S_2 + \dots + S_n$ で表わすことができる。本発明では、上記「正極活物質総表面積」を前述のように定義された「極板群体積」で除したものを「単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積」としている。本明細書では、「単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積」の数値が大きくなりすぎるのを避けるために、正極活物質総表面積の単位として $[m^2]$ を用い、活物質質量の単位として $[g]$ を用いる。

従って、比表面積の単位は $[m^2/g]$ となる。なお、本発明においては、活物質の比表面積を後述する測定方法により測定するものとする。

【0020】

本発明の好ましい態様では、少なくとも、炭素質導電材が負極活物質に添加された負極板を用い、単位極板群体積 $[cm^3]$ 当たりの正極活物質総表面積 $[m^2]$ を3.5ないし15.6 $[m^2/cm^3]$ の範囲に設定し、電解液には硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加するとともに、単位極板群体積 $[cm^3]$ 当たりの正極板総表面積 $[cm^2]$ を2.6ないし3.9 $[cm^2/cm^3]$ の範囲とするように正極板が構成される。本明細書では、前述のように、正極活物質総表面積の単位として $[m^2]$ を用いるが、正極板総表面積の単位としては $[cm^2]$ を用いる。

【0021】

ここで、「正極板総表面積」とは、鉛蓄電池の最小単位である1セル内に収容される極板群を構成する正極板の発電に関与する部分の表面積の合計である。本発明においては、各正極板の集電体の耳部及び脚部を除いた部分の表裏両面の表面積の合計（集電体の枠部が正方形または長方形である場合には、集電体の枠部の縦寸法と横寸法との積の2倍） $[cm^2]$ に、極板群を構成する正極板の枚数を乗じることにより、「正極板総表面積」を求めるものとし、上記「正極板総表面積」を「極板群体積」で除したものを「単位極板群体積当たりの正極板総表面積」とする。

【0022】

本発明者は、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を適切な範囲に設定すると、正極活物質の充電反応における反応過電圧を低下させて充電反応の進行を容易にし、正極活物質の充電受入性を向上させることができること、及びこのようにして充電受け入れ性を向上させた正極板を、少なくとも炭素質導電材が負極活物質に添加されることにより充電受入性が改善され、寿命性能が改善された負極板（以下「性能が改善された負極板」という。）と共に用いると、鉛蓄電池全体の充電受入性を従来の鉛蓄電池よりも更に向上させ、P S O C下で使用された場合の寿命性能を更に改善することができることを見出した。

【0023】

また、性能が改善された負極板を用い、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を適切な範囲に設定した上で、更に単位極板群体積当たりの正極板総表面積を適切な範囲に設定することにより、鉛蓄電池全体の充電受入性及びP S O C下で使用された場合の寿命性能を更に改善することができることを見出した。

【0024】

本発明では、正極活物質の充電反応における反応過電圧を低下させて充電反応の進行を容易にする効果を得るために必要とされる正極板の構成をよりの確に特定するためのパラメータとして、「単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積」と、「単位極板群体積当たりの正極板総表面積」とを新たに導入した。

10

20

30

40

50

【0025】

正極活物質の充電反応における反応過電圧を低下させて充電反応の進行を容易にするという所期の効果を得るために、例えば、正極活物質の比表面積の範囲を広い範囲に特定することが考えられるが、正極活物質の比表面積を特定しただけでは、上記の効果を得るために必要な正極板の構成を一義的に限定することができない。すなわち、比表面積が狭い活物質を使用しても、活物質量を多くすることで正極活物質の充電反応における反応過電圧を低下させて充電反応の進行を容易にする効果を得ることができるため、比表面積の範囲を特定しただけでは、上記の効果を得るために必要な正極板の構成を的確に特定したとすることができない。

【0026】

また、極板の枚数を多くし、正極板総表面積を大きくすることでも同様の効果を得ることができる。しかしながら、実際の鉛蓄電池では、JIS D 5301に規定されているように、一定の電池体積の中に極板群を収納して定格容量を満足するという制限が加わるため、活物質量や表面積（極板枚数）を自由に設定することはできない。本発明では、これらの制限を加味して、所期の効果を得るために必要な正極板の構成を厳密に規定するために、比表面積の代わりに比表面積と活物質量の積である「正極活物質総表面積」を用い、更に極板枚数の代わりに正極板の発電に関与する部分の表面積の総計である「正極板総表面積」を用いて、この正極板総表面積を極板群体積で除したものを、単位極板群体積当たりの正極板総表面積として、正極板の構成を特定するためのパラメータとして用いている。

【0027】

単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 未満とした場合には、鉛蓄電池全体の充電受入性を向上させる効果を顕著に得ることはできないが、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上とすれば、鉛蓄電池全体の充電受入性を向上させる効果を顕著に得ることができる。鉛蓄電池全体の充電受入性を向上させることができれば、P S O C（部分充電状態）下での負荷への高率放電を支障なく行わせることができ、また充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを抑制することができるため、P S O C 下で使用された場合の電池の寿命性能を向上させることができる。

【0028】

単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積の値を過度に大きくすると、正極活物質が微細になり過ぎて、充放電の繰り返しにより活物質の構造が崩壊し、所謂泥状化と呼ばれる現象が起るため、正極板の寿命が短くなり、実用に耐える鉛蓄電池を得ることができなくなる。従って、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積は、むやみに高くすればよいというわけではない。実験によれば、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上とすると電池の充電受け入れ性及び寿命性能を改善することができるが、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積の値が $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ を超えると、正極活物質が泥状化する現象が顕著に起ることが明らかになった。従って、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積の値は、 $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下の範囲に設定する。

【0029】

即ち、負極活物質に、少なくとも、炭素質導電材が添加されることにより性能が改善された負極板と、放電反応に関する単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積が $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下の範囲に設定された正極板とを用いて鉛蓄電池を組み立てると、専ら負極の性能を向上させることにより充電受入性を向上させていた従来の鉛蓄電池よりも更に充電受入性を向上させて、P S O C 下での負荷への高率放電を可能にするとともに、充電が不足する状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、P S O C 下で使用される場合の寿命性能を向上させた鉛蓄電池を得ることができる。

【0030】

上記に加え、電解液に硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、リン酸から選ばれた化合物が

10

20

30

40

50

添加されているので、以下の効果を得ることができる。硫酸バンド又は陽イオン系界面活性剤を添加した場合は、これらが、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物（これはマイナスに帯電する。）と電氣的に吸着し、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物が鉛イオンに吸着する量を少なくする作用を有する。

このため、負極の充電反応を阻害する副作用を少なくすることができる。また、リン酸を添加した場合は、正極の硫酸鉛を微細化させる作用があり、正極の充電受け入れ性を高くすることができる。

【0031】

本発明は、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を適正な範囲に設定した正極板を、性能（充電受入性及び寿命性能）が改善された負極板と組み合わせて用い、加えて、電解液に硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、リン酸から選ばれた化合物を添加することにより、鉛蓄電池の充電受け入れ性及びP S O C下使用時の寿命性能を向上させる効果が顕著に得られること、更には、単位極板群体積当たりの正極板総表面積を適正な範囲に設定した正極板を用いることにより、鉛蓄電池の充電受け入れ性及びP S O C下で使用時の寿命性能を更に向上させることができることを明らかにしたものである。

10

【0032】

負極板としては、充電受入性及び寿命性能ができるだけ高いものを用いることが好ましい。本発明においては、負極板の充電受入性を改善するために負極活物質に添加する炭素質導電材の量及び電解液に添加する硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤の量を特に規定しないが、本発明を実施するに当って、負極板の性能を可能な限り向上させるように、上記添加物の添加量を設定することは当然である。また、正極板の性能を可能な限り向上させるように電解液に添加するリン酸の添加量を設定することも当然である。

20

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を $3.5\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上 $15.6\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下として充電受入性を向上させた正極板と、負極活物質に炭素質導電材を添加して充電受入性及び寿命性能を改善した負極板とを組み合わせ用い、加えて、電解液に硫酸バンド、陽イオン系界面活性剤、リン酸から選ばれた化合物を添加したことにより、鉛蓄電池全体としての充電受入性を、専ら負極板を改善することにより充電受入性を向上させていた従来の鉛蓄電池よりも向上させることができる。従って、P S O C下での負荷への高率放電を可能にすることができるだけでなく、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、P S O C下での使用時の寿命性能を向上させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】充電電圧を14V（一定）として、開回路電圧が12Vの自動車用鉛蓄電池を充電する場合の充電電流と負極板及び正極板の電位との関係を示した線図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明に係わる鉛蓄電池は、充電が間欠的に行われ、P S O C下で負荷への高率放電が行われる液式鉛蓄電池で、I S S車などのマイクロハイブリッド車等で用いるのに好適なものである。本発明に係わる鉛蓄電池は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層して構成した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有する。これらの基本構成は、従来の鉛蓄電池と同様である。

40

【0036】

これまで、鉛蓄電池においては、充電受け入れ性を向上させるために、専ら負極の充電受け入れ性を向上させる努力がなされていたが、本発明では、負極だけでなく、正極の充電受け入れ性をも向上させ、充電受け入れ性が改善された負極板と、充電受け入れ性が改善された正極板とを組み合わせ用いることにより、加えて、電解液に陽イオン系凝集剤

50

、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加することにより、鉛蓄電池の充電受け入れ性の更なる向上を図り、充電不足の状態が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、寿命性能の更なる向上を図る。本発明の実施例を説明するのに先立ち、本発明の基本的な技術思想について説明する。

【 0 0 3 7 】

本発明者は、充電時の正極板の電位の変化と充電電流との関係及び負極板の電位の変化と充電電流との関係を分析した結果、反応過電圧を低下させて充電受入性を向上させた負極板を用いる場合に、正極板の充電受入性を向上させると、鉛蓄電池全体としての充電受入性を、負極板の充電受入性のみを向上させていた従来の鉛蓄電池よりも更に向上させ得ることを見いだした。充電受け入れ性を向上させることができれば、P S O C 下での負荷 10
への高率放電を支障なく行わせることができるだけでなく、充電不足の状態が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、寿命性能を向上させることができる。

【 0 0 3 8 】

図 1 は、充電電圧を 1 4 V (一定) として、開回路電圧が 1 2 V の自動車用鉛蓄電池を充電する場合の充電電流と負極板及び正極板の電位との関係を示したものである。図 1 において、縦軸は充電電流を示し、横軸は標準水素電極を基準にして測定された正極板及び負極板の電位 (vs. SHE) を示している。図中 N1 及び N2 は負極板の充電電流対電位曲線を 20
示し、P1 及び P2 は、正極板の充電電流対電位曲線を示している。なお本来であれば、負極板の充電電流対電位曲線は、直交座標系の第 3 象限に図示されるべきであるが、図 1 においては、説明の便宜上、負極板の充電電流対電位曲線を、電位及び電流の極性を反転させて正極板の充電電流対電位曲線と共に第 1 象限に図示している。

【 0 0 3 9 】

図 1 において、N1 は N2 に比べて負極板で行われる充電反応の過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線を示している。充電反応の過電圧が高い場合、負極板の充電電流対電位曲線は、図示の N1 のように大きく外側に膨らんだ形になるが、過電圧が低い場合には、N2 のように、N1 よりも起立した曲線になる。

【 0 0 4 0 】

また P1 は P2 に比べて正極板で行われる充電反応の過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線を示している。過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線 P1 は、反応過電圧が低い場合の充電電流対電位曲線 P2 よりも外側に膨らんだ形になり、反応過電圧が低い場合には、P1 よりも起立した曲線になる。 30

【 0 0 4 1 】

ここで充電反応の過電圧 η は、開回路の状態での充電電圧を印可した際に各電極で生じる電位の変化分であり、過電圧 η は、充電電圧を印可した際の各電極の電位と平衡電位 (開回路電圧) との差の絶対値、即ち、 $\eta = | \text{充電電圧を印可した際の電極電位} - \text{平衡電位} |$ で表わされる。

【 0 0 4 2 】

負極活物質の充電受け入れ性を向上させる工夫が特にされていない負極板の充電電流対電位曲線は、図 1 の N1 のように外側に膨らんだ形をとるが、負極活物質に炭素質導電材 40
及び充放電に伴って生じる負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物が適量添加されて充電受け入れ性が改善された負極板の充電電流対電位曲線は、N2 のように起立した形をとる。

【 0 0 4 3 】

正極活物質の充電受け入れ性を向上させる工夫が特にされていない正極板の充電電流対電位曲線は、図 1 の P1 のような形をとる。P1 は従来の鉛蓄電池で用いられていた正極板の充電電流対電位曲線であり、N1 に比べて起立した曲線となっている。このことは、鉛蓄電池においては、もともと負極板の充電受入性が低く、正極板の充電受入性が高いことを意味している。正極活物質の充電反応の過電圧を低下させて正極板の充電受け入れ性を向上させた場合、正極板の充電電流対電位曲線は、図 1 の P2 のように P1 よりも更に起 50

立した形をとる。

【 0 0 4 4 】

今、充電電流対電位特性曲線がそれぞれ N1 及び P1 である負極板及び正極板を用いて鉛蓄電池を組み立てたとすると、開回路電圧 (1 2 V) の状態から 1 4 V の充電電圧を印加したときに流れる充電電流は I_{11} となる。開回路電圧は、正極電位と負極電位との差であり、印加する 1 4 V も両極電位の差である。

【 0 0 4 5 】

次に充電電流対電位特性曲線が N2 となるように充電反応の過電圧を低下させて充電受け入れ性を改善した負極板と、充電電流対電位曲線が P1 となる正極板とを組み合わせると、鉛蓄電池を構成したとすると、1 4 V の充電電圧を印加したときに流れる充電電流は I_{21} ($> I_{11}$) となる。このことから、正極板の充電電流対電位曲線が P1 のままであっても (正極板の性能を特に改善しなくても) 、充電電流を大きく増大させることができることが分かる。即ち、充電電流対電位特性曲線が N2 となるように負極活物質の充電受入性を改善すれば、正極板の充電受入性を特に改善しなくても、鉛蓄電池全体としての充電受入性を大きく向上させることができる。

10

【 0 0 4 6 】

次に、充電電流対電位曲線が P2 となるように反応過電圧を低下させた正極板を、充電電流対電位曲線が N1 である負極板と組み合わせると鉛蓄電池を組み立てたとすると、1 4 V の充電電圧を印加したときに流れる充電電流は I_{12} ($> I_{11}$) となり、充電電流対電位曲線が P1 の正極板と、充電電流対電位曲線が N1 の負極板を用いた場合よりも充電受入性を向上させることができる。しかし、充電電流対電位曲線が P1 の正極板と充電電流対電位曲線が N2 の負極板とを組み合わせただけの場合ほどの充電受入性の向上を図ることはできない。

20

【 0 0 4 7 】

ところが、充電電流対電位曲線が N2 となるように過電圧を低下させた (充電受入性を向上させた) 負極板と、充電電流対電位曲線が P2 となるように過電圧を低下させた (充電受入性を向上させた) 正極板とを組み合わせると鉛蓄電池を組み立てると、1 4 V の充電電圧を印加した際に流れる充電電流を I_{22} ($> I_{11}$) まで増大させることができ、鉛蓄電池全体としての充電受入性を、負極板の充電受入性のみを向上させた場合に比べて、大幅に向上させることができる。

30

【 0 0 4 8 】

本発明者は、上記のように、正極板の充電受入性を改善することができると、当該正極板を充電受入性が改善された負極板と組み合わせることで、鉛蓄電池全体としての充電受入性を、負極板の充電受入性のみを向上させていた従来の鉛蓄電池よりも大幅に向上させ得ることに着目した。

【 0 0 4 9 】

そこで、正極板の充電受入性を向上させるためにとるべき手段を種々検討し、実験を行った結果、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を増大させれば、充電電流対電位曲線が図 1 の P2 のように起立した曲線となるように、正極板の充電受入性を改善することができることを見出した。そして、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を $3.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上の範囲に設定することにより充電受入性を改善した正極板を、炭素質導電材と充放電に伴って生じる負極活物質の粗大化を抑制する作用をする有機化合物とを負極活物質に添加して充電受入性及び寿命性能を改善した負極板と組み合わせると鉛蓄電池を組み立てることにより、加えて、電解液に陽イオン系凝集剤、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加することにより、負極板の充電受入性のみを改善することにより電池全体としての充電受け入れ性を改善していた従来の鉛蓄電池よりも、鉛蓄電池全体としての充電受入性を更に向上させ、P S O C 下での使用時の寿命性能を更に改善することができることを見出した。

40

【 0 0 5 0 】

本発明においては、正極活物質の活物質比表面積をガス吸着法により測定するものとす

50

る。ガス吸着法は、一つの分子の大きさが分かっている不活性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、比表面積測定の一般的な手法である。不活性ガスとしては、窒素ガスを用いることができる。具体的には、以下のBET式に基づいて測定する。

【0051】

式(1)の関係式は、 P/P_0 が0.05～0.35の範囲でよく成立する。式(1)を変形して(左辺の分子分母をPで割る)、式(2)を得る。

測定に用いる比表面積計では、試料に吸着占有面積のわかったガス分子を吸着させその吸着量(V)と相対圧力(P/P_0)の関係を測定する。測定したVと P/P_0 より、式(2)の左辺と P/P_0 をプロットする。ここで、勾配をsとし、式(2)より式(3)を導く。

切片をiとすると、切片i、勾配sは、それぞれ式(4)、式(5)のとおりとなる。式(4)、式(5)を変形すると、それぞれ式(6)、式(7)となり、単分子層吸着量 V_m を求める式(8)が得られる。

すなわち、ある相対圧力 P/P_0 における吸着量Vを数点測定し、プロットの傾きと切片を求めると、単分子層吸着量 V_m が求まる。試料の全表面積 S_{total} は式(9)で求められ、比表面積Sは全表面積 S_{total} より式(10)で求められる。

【0052】

【数1】

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad \text{式(1)}$$

P :一定温度で吸着平衡状態であるときの吸着平衡圧

P_0 :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(気体分子が固定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間の相互作用に関するパラメータ)

【0053】

【数2】

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad \text{式(2)}$$

【0054】

【数3】

$$s = \frac{C-1}{V_m C} = \frac{C}{V_m C} - \frac{1}{V_m C} = \frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m C} \quad \text{式(3)}$$

【0055】

【数 4】

$$i = \frac{1}{V_m C} \quad \text{式(4)}$$

【0056】

10

【数 5】

$$s = \frac{1}{V_m} - i \quad \text{式(5)}$$

20

【0057】

【数 6】

$$s \times V_m = 1 - i \times V_m \quad \text{式(6)}$$

【0058】

【数 7】

30

$$(s + i)V_m = 1 \quad \text{式(7)}$$

【0059】

【数 8】

40

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{式(8)}$$

【0060】

50

【数 9】

$$S_{total} = (V_m \times N \times A_{cs}) M \quad \text{式(9)}$$

S_{total} : 全表面積(m^2) V_m : 単分子層吸着量(-)
 N : アボガドロ数(-) A_{cs} : 吸着断面面積(m^2)
 M : 分子量(-)

10

【0061】

【数 10】

$$S = \frac{S_{total}}{W} \quad \text{式(10)}$$

20

S : 比表面積(m^2/g)
 W : サンプル量(g)

30

【0062】

単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積すなわち、活物質比表面積と活物質量との積が高いことは、放電反応の反応種である水素イオン(H^+)や硫酸イオン(SO_4^{2-})の拡散移動が速やかに行われる状態を長く維持して、放電反応を長時間に亘って継続させることができることを意味する。反応種の拡散が長時間に亘って維持されることは、反応種の拡散パスが多く存在していることを意味している。

40

【0063】

一方、充電反応においては、充電反応の進行に伴って生成してくる水素イオンや硫酸イオンの拡散パスが必要になるが、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を高くしておく、充電反応を行わせる際に生成してくる水素イオンや硫酸イオンの拡散パスを多く存在させて、生成物を極板の反応表面に蓄積させることなく速やかに拡散させることができ、これにより、充電反応を極板全体に亘って円滑に行わせて、充電反応の進行を容易にし、正極板の充電受け入れ性を向上させることができるものと思われる。

【0064】

本発明において、負極活物質の充電受け入れ性を改善するために負極活物質に添加する炭素質導電材は、カーボン系の導電材であって、従来から知られている、黒鉛、カーボン

50

ブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる炭素質導電材群の中から選択された少なくとも１つであればよい。

炭素質導電材は、好ましくは、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる材料群の中から選択される。炭素質導電材の添加量は、負極活物質１００質量部に対し０．１～３質量部の範囲とするのが好ましい。

【００６５】

ＩＳＳ車や発電制御車などのマイクロハイブリッド車両に搭載される鉛蓄電池は、ＰＳＯＣと呼ばれる部分充電状態で使用される。このような状況下で使用される鉛蓄電池においては、放電の際に負極活物質に生成される絶縁体である硫酸鉛が充放電の繰り返しに伴って粗大化していく、サルフェーションと呼ばれる現象が早期に生じる。サルフェーションが起ると、負極活物質の充電受け入れ性及び放電性能が著しく低下する。

10

負極活物質に添加された炭素質導電材は、硫酸鉛の粗大化を抑制し、硫酸鉛を微細な状態に維持して、硫酸鉛から溶け出す鉛イオンの濃度が低下するのを抑制し、充電受け入れ性が高い状態を維持する作用をする。

【００６６】

負極活物質の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度に依存し、鉛イオンが多いほど充電受け入れ性が高くなる。負極活物質に添加する炭素質導電材は、放電の際に負極活物質に生成される硫酸鉛を微細に分散させる作用がある。充電不足の状態では充放電サイクルを繰り返すと、放電生成物である硫酸鉛の粗大化を招き、硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度が低下して充電受け入れ性が低下するが、負極活物質に炭素質導電材を添加しておくことで、硫酸鉛の粗大化を抑制して硫酸鉛を微細な状態に維持し、硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度を高い状態に維持することができるため、長期間に亘って負極の充電受け入れ性を高い状態に維持することができる。

20

【００６７】

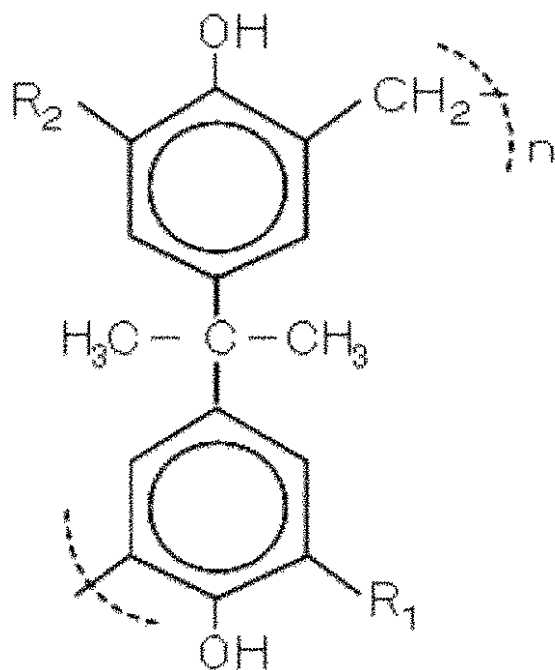
本発明では、負極板の性能を改善するために、負極活物質に、上記の炭素質導電材のほかに、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物を添加してもよい。

ここで、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物は、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物、例えば、化学構造式１に示すビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物を用いることが望ましいが、化学構造式２に部分構造を示すリグニンスルホン酸ナトリウム等、その他の同作用を有する化合物を用いることを妨げるものではない。また、化学構造式３，５，６で示されるビスフェノール類と亜硫酸塩のホルムアルデヒド縮合物もしくは化学構造式４で示されるビスフェノール類とアミノ酸塩のホルムアルデヒド縮合物等を同様に用いることができる。

30

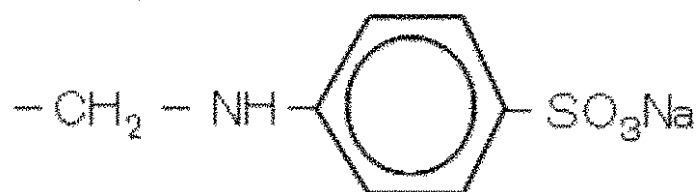
【００６８】

【化1】



..... (化学構造式1)

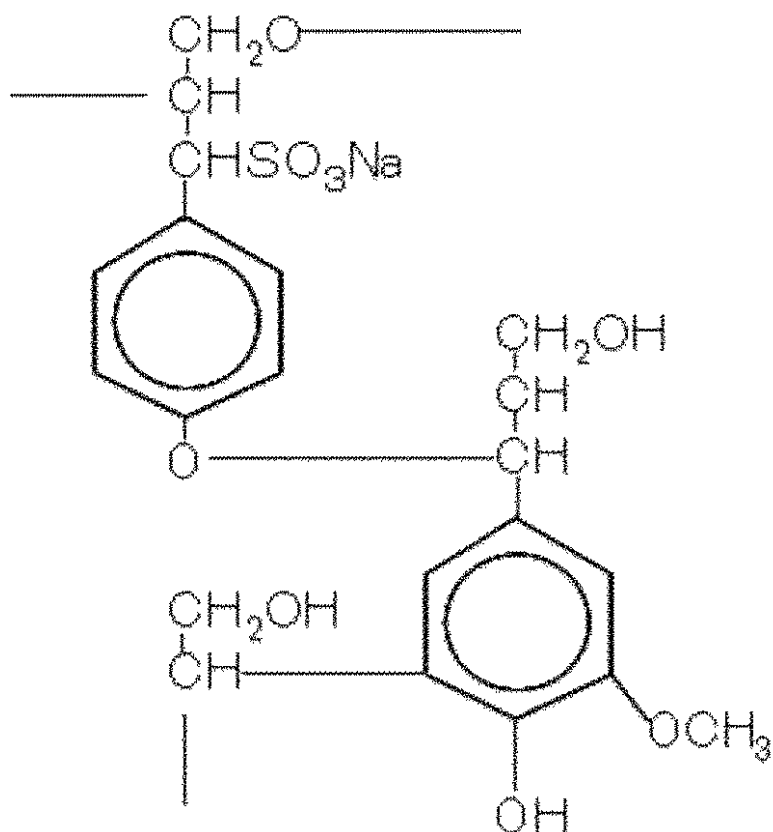
10

 R_1, R_2 は、それぞれ水素又は(但し、 R_1, R_2 が共に水素である
場合を除く)

20

【0069】

【化2】



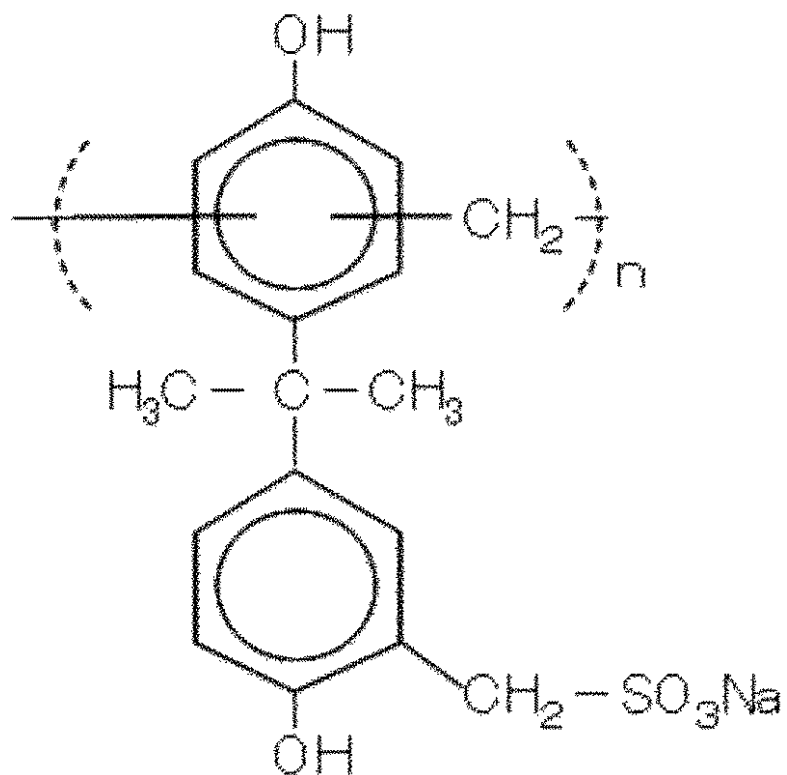
..... (化学構造式2)

30

40

【0070】

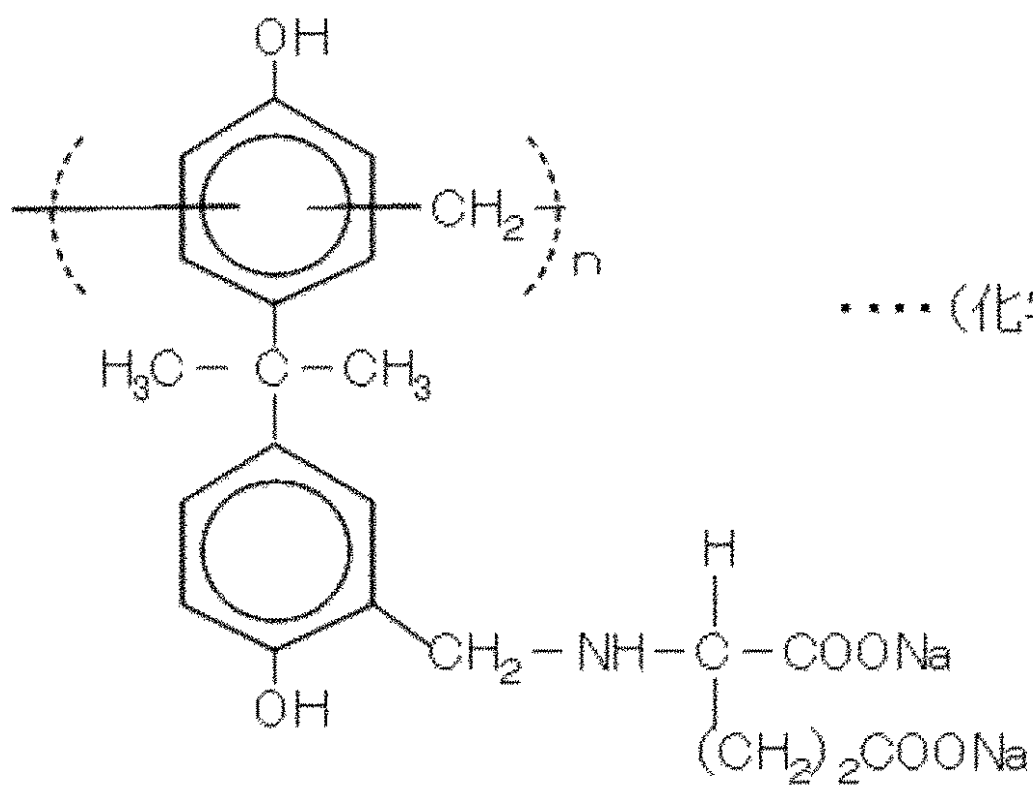
【化 3】



..... (化学構造式3)

【 0 0 7 1 】

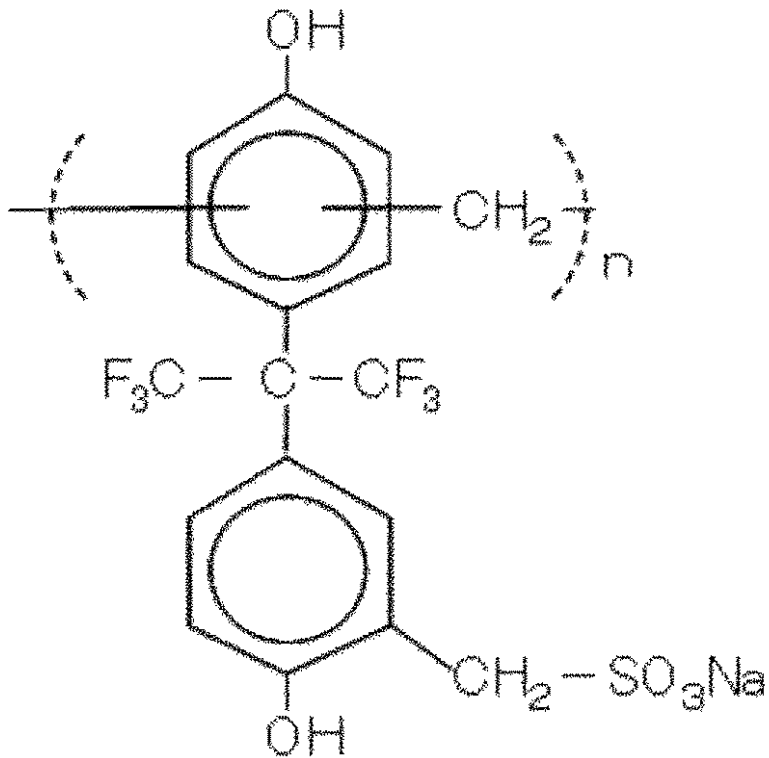
【化 4】



..... (化学構造式4)

【 0 0 7 2 】

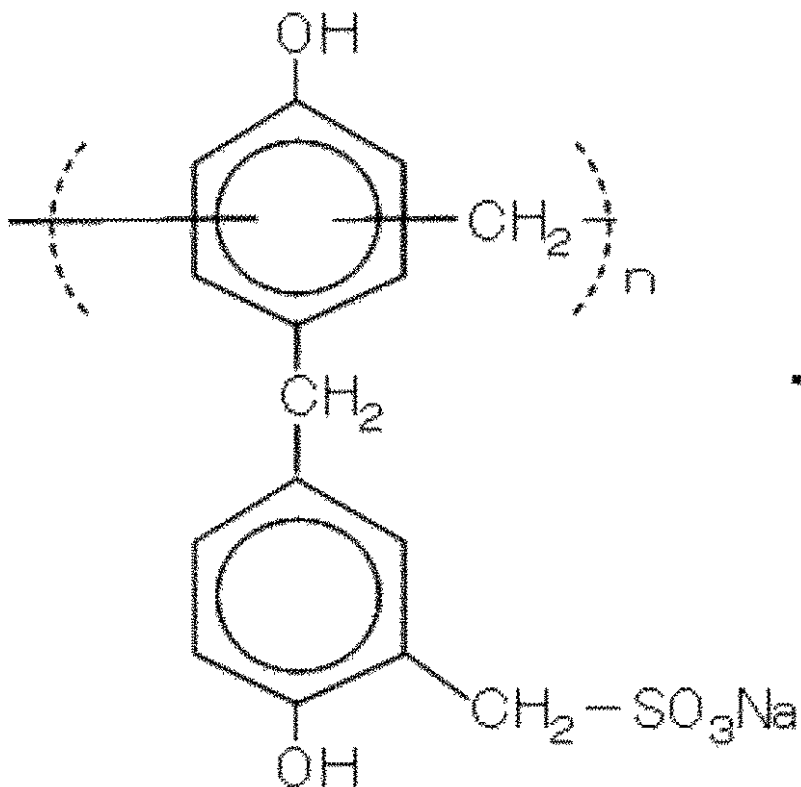
【化5】



..... (化学構造式5)

【0073】

【化6】



..... (化学構造式6)

【0074】

上記のように炭素質導電材と負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とを負極活物質に添加して負極板の性能を改善し、この負極板を前述した正極板と組み合わせるだけでも充電受入れ性を向上させることが可能であるが、加えて、電解液には陽イオン系凝集剤、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加することにより、電池全体としての充電受入れ性を更に向上させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

前述したように、陽イオン系凝集剤又は陽イオン系界面活性剤を添加した場合は、これらが、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物（これはマイナスに帯電する。）と電気的に吸着し、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物が鉛イオンに吸着する量を少なくする作用を有している。このため、負極の充電反応を阻害する副作用を少なくすることができる。また、燐酸を添加した場合は、正極の硫酸鉛を微細化させる作用を有しており、正極の充電受け入れ性を高くすることができる。

このような観点から、本発明の更に好ましい態様では、燐酸と、陽イオン系凝集剤又は陽イオン系界面活性剤とを、組み合わせて添加する。

【 0 0 7 6 】

陽イオン系凝集剤は、有機系であれば、アリルアミンアミド硫酸塩重合体、アリルアミン重合体、アリルアミンジメチルアリルアミン共重合体、部分尿素化ポリアリルアミン、ポリビニルアミジンなどを用いて同等の効果をを得ることができる。また、無機系であれば、硫酸バンド、石灰などを用いて同等の効果をを得ることができる。

陽イオン系界面活性剤は、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウム塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などを用いて同等の効果をを得ることができる。

【 実施例 】

【 0 0 7 7 】

先ず、未化成の正極板を作製した。酸化鉛と鉛丹とカットファイバ（ポリエチレンテレフタレート短繊維、以下同。）との混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、正極用活物質ペーストを製造した。この活物質ペーストを、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充填し、40℃、湿度95%の雰囲気中で24時間熟成し、その後乾燥して未化成の正極板を作製した。

【 0 0 7 8 】

次に、未化成の負極板を作製した。酸化鉛と、カットファイバと、硫酸バリウムと、炭素質導電材としてのカーボンブラックと、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物としての、ビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩・ホルムアルデヒド縮合物の混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、負極用活物質ペーストを作製した。この活物質ペーストを、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充填し、40℃、湿度95%の雰囲気中で24時間熟成し、その後乾燥して未化成の負極板を作製した。

【 0 0 7 9 】

次に上記負極板と、正極板と一般に用いられているポリエチレン製セパレータとを組み合わせ、JIS D 5301に規定するB19サイズの鉛蓄電池を組み立てた。電池の組み立ては、正極板と負極板とをセパレータを介して交互に積層し、単位極板群体積当たりの正極板総表面積が $1.9 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ （正極板3枚、負極板3枚）から $4.5 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ （正極板7枚、負極板7枚）となるように規定した極板群を構成し、キャストオンストラップ（COS）方式で同極の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。この鉛蓄電池の極板群体積は、 $350 [\text{cm}^3]$ であった。本実施例では、同じ大きさの正極板及び負極板を用いて極板群を構成したので、負極集電体の耳部と脚部とを除いた部分の片面の面積（幅 $10.1 [\text{cm}]$ 、高さ $11.1 [\text{cm}]$ の積）に、セル室内に収容された状態での極板群の厚み寸法（極板の積層方向に測った寸法） $3.12 [\text{cm}]$ を乗じる演算を行うことにより、極板群体積を求めた。

【 0 0 8 0 】

次に電槽化成を行った。電解液は、

A：アリルアミンアミド硫酸塩重合体（有機陽イオン系凝集剤）

B：硫酸バンド（無機陽イオン系凝集剤）

C：テトラプロピルアンモニウムブロミド（陽イオン系界面活性剤）

10

20

30

40

50

D：磷酸

から選ばれる添加剤を、表 1 に示すように比重が 1.24 の希硫酸に添加したものとした。電解液種別 E は添加剤無添加である。いずれの添加剤も、本実施例の添加量の近傍が最適となる。添加量が多すぎると容量低下や充電受け入れ性の低下につながるため、本実施例の 5 倍程度までの添加量の実用的な上限範囲である。他方、添加剤の添加量が少なすぎると十分な効果が得られないため、本実施例の 1/5 程度までの添加量の実用的な下限範囲である。

【0081】

【表 1】

電解液 種別	添加量(g/リットル)			
	A	B	C	D
A	10	—	—	—
B	—	10	—	—
C	—	—	1	—
D	—	—	—	1
AD	10	—	—	1
BD	—	10	—	1
CD	—	—	1	1
E	—	—	—	—

10

20

【0082】

組み立てた鉛蓄電池の電槽に、表 1 の各種電解液を注入し、活物質質量に基づく理論容量の 200% の電気量を通電して電槽化成を行い、鉛蓄電池を完成した。

【0083】

正極活物質は、化成時の温度、電流密度、電解液比重及び活物質ペーストに含まれていた硫酸鉛量によって、活物質の特性と量が変化する。正極活物質比表面積は、化成温度を高くすると減少し、電解液比重を高くすると増加させることができる。そこで、本実施例では、活物質ペーストに含まれる硫酸鉛量により活物質質量を調整すると同時に電槽化成時の温度を調整し、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積が異なる各種鉛蓄電池を準備した。単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積の調整は、前記の活物質ペーストに含まれる硫酸鉛量と化成条件以外にも、例えば、鉛粉出発原料、鉛粉練合条件、極板熟成条件等を適宜選択することにより実現できる。単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を調整する手段が異なっても、結果として、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積が本発明の範囲内であれば、本発明所定の効果を得ることができる。

30

【0084】

単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積は、活物質特性測定用の電池を作製し、解体して正極板を取り出し、先に、式(1)から式(10)で示した比表面積の測定値と活物質重量の積を求めて、これを極板群体积にて除する方法により測定した。

40

【0085】

作製した鉛蓄電池について、充電受け入れ性の測定と、サイクル特性の測定とを行った。まず、充電受け入れ性の測定は次のようにして行なった。組立て初期の鉛蓄電池を、25 の恒温槽の中で 50℃ (充電状態) を満充電状態の 90% に調整し、1.4V の充電電圧の印加(但し、1.4V に達する前の電流を 100A に制限)開始時から 5 秒目の充電電流値(5 秒目充電電流値)を計測した。5 秒目充電電流値が高い場合ほど初期の充電受け入れ性が高いことを意味する。また、40 の恒温槽の中で、充電電圧 1.4.8V (但し、1.4.8V に達する前の電流を 25A に制限)、充電時間 10 分の充電と、25A 定電流放電、放電時間 4 分の放電を 1 サイクルとしたサイクル試験を 5000 サイクル繰り返した後、上記の初期と同様の条件で充電受け入れ性の測定を行った。すなわち、5000 サイ

50

クル後の 5 秒目充電電流値が高いほど初期の良好な充電受け入れ性をその後も維持していることを意味する。

【 0 0 8 6 】

サイクル特性の測定（寿命試験）は次のように行なった。電池温度が 25℃ になるように雰囲気温度を調整し、4.5 A - 5.9 秒間、300 A - 1 秒間の定電流放電を行った後、100 A - 1.4 V - 60 秒間の定電流・定電圧充電を 1 サイクルとする寿命試験を行った。この試験は I S S 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。この寿命試験では、放電量に対して充電量が少ないため、充電が完全に行なわれないと徐々に充電不足になり、その結果、放電電流を 300 A とし、1 秒間放電した時の 1 秒目電圧が徐々に低下する。即ち、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。この寿命試験では、300 A 放電時の 1 秒目電圧が 7.2 V を下回ったときを、その電池の寿命と判定した。

10

【 0 0 8 7 】

充放電サイクル中も高い充電受け入れ性を維持しなければ、充電不足の状態が継続し、サイクル特性は悪くなる。上記の 5 秒目充電電流値の充放電サイクルに伴う変化とサイクル特性を評価することで、充放電サイクル中の充電受け入れ性の良否を適正に評価することになる。

【 0 0 8 8 】

上記の試験により、定電圧充電時の充電受け入れ性と、P S O C 下で使用されたときの耐久性とを評価できる。

20

【 0 0 8 9 】

作製した各種の鉛蓄電池について行った 5 秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果とを表 2 から表 5 に示した。表 2 において、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を $3.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とし、電解液種別 E の場合を従来例 1 とした。そして、表 2、表 3 において、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を $3.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とし、電解液種別 A の場合を参考例 1 とし、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を $16.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とし、電解液種別 A の場合を参考例 2 とした。更に単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を 3.0 とし、電解液種別 B の場合を参考例 3 とし、単位極板群体积当たりの正極活物質総表面積を $16.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ とし、電解液種別 B の場合を参考例 4 とした。以下同様に、電解液種別 C の場合を参考例 5、参考例 6 とし、電解液種別 D の場合を参考例 7、参考例 8 とし、電解液種別 A D の場合を参考例 9、参考例 10 とし、電解液種別 B D の場合を参考例 11、参考例 12 とし、電解液種別 C D の場合を参考例 13、参考例 14 とした。

30

【 0 0 9 0 】

各表に示された 5 秒目充電電流及びサイクル特性は、表 2 の従来例 1 を 100（5 秒目充電電流にあっては、初期を 100）として評価したものである。

【 0 0 9 1 】

【表 2】

No.	単位極板群体積 当たりの正極活 物質総表面積 (m^2/cm^3)	単位極板群体積当 たりの正極板総表面積 (cm^2/cm^3)	電解液 種 別	5 秒目充電電流		サイクル 特性	備 考
				初 期	5 0 0 0 サイクル後		
0	3.0	3.2 (正極5枚, 負極5枚)	E	80	35	80	従来例1
1	3.0		A	100	49	100	参考例1
2	3.5			103	51	106	実施例
3	6.0			105	52	109	
4	8.0			106	53	111	
5	10.0			107	52	109	
6	12.5			109	51	106	
7	15.6			110	51	103	
8	16.0			111	44	86	参考例2
9	3.0		B	119	78	115	参考例3
10	3.5			139	101	126	実施例
11	6.0			156	113	130	
12	8.0			164	119	142	
13	10.0			175	115	133	
14	12.5			179	109	131	
15	15.6			182	102	122	
16	16.0			184	88	108	参考例4
17	3.0		C	111	70	103	参考例5
18	3.5			131	93	108	実施例
19	6.0			148	105	111	
20	8.0			156	111	113	
21	10.0			167	107	111	
22	12.5			171	101	108	
23	15.6			174	94	103	
24	16.0			175	79	89	参考例6

10

20

30

【0092】

【表 3】

No.	単位極板群体積 当たりの正極活 物質総表面積 (m^2/cm^3)	単位極板群体積当 たりの正極板総表面積 (cm^2/cm^3)	電解液 種 別	5 秒目充電電流		サイクル 特性	備 考
				初 期	5 0 0 0 サイクル 後		
25	3.0	3.2 (正極5枚, 負極5枚)	D	109	68	104	参考例7
26	3.5			129	91	108	実施例
27	6.0			146	103	112	
28	8.0			154	109	114	
29	10.0			165	105	112	
30	12.5			169	99	109	
31	15.6			172	92	104	
32	16.0			174	78	89	参考例8
33	3.0		AD	115	93	107	参考例9
34	3.5			155	107	113	実施例
35	6.0			189	121	117	
36	8.0			205	135	119	
37	10.0			227	149	119	
38	12.5			235	133	114	
39	15.6			241	127	109	
40	16.0			245	101	94	参考例10
41	3.0		BD	128	108	112	参考例11
42	3.5			168	122	118	実施例
43	6.0			202	136	122	
44	8.0			218	150	124	
45	10.0			240	164	122	
46	12.5			248	158	119	
47	15.6			254	142	114	
48	16.0			258	125	99	参考例12
49	3.0		CD	120	98	109	参考例13
50	3.5			160	112	115	実施例
51	6.0			194	126	119	
52	8.0			210	140	121	
53	10.0			232	154	119	
54	12.5			240	148	116	
55	15.6			246	132	111	
56	16.0			250	115	96	参考例14

【0093】

上記の表2、表3の結果は、単位極板群体積当たりの正極板総表面積を $3.2 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ に固定し、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を 3.0 から $16.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ まで変化させた8種類の正極板を4種類の電解液添加剤A、B、C、D単独及びA、B、CそれぞれとDの各組み合わせとした場合の5秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果を示したものである。

この結果から、電解液添加剤としてA、B、C、Dのいずれを用いても、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積を 3.5 から $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲に設定すると、従来例は勿論のこと、参考例よりも5秒目充電電流（充電受け入れ性）及びサイクル特性（P SOC下での寿命性能）を両立して改善できることが分かる。

【0094】

更に、電解液添加剤としてA、B、CそれぞれとDを組み合わせることにより、電解液添加剤A、B、C、Dを単独で用いる場合と比較して大幅に5秒目充電電流（充電受け入れ性）及びサイクル特性（PSOC下での寿命性能）が改善することが分かる。これは、陽イオン系の凝集剤と陽イオン系の界面活性剤は、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物に鉛イオンが吸着することを阻害して充電受入性を向上させる作用を持ち、磷酸は、正極で生成する硫酸鉛を微細化する作用により充電受入性を向上させるという異なる作用があるので、両者を組合せることにより、より充電受入性が向上し、サイクル特性も向上したと考えられる。

【0095】

5秒目充電電流は、単位極板群体系当りの正極活物質総表面積を増大させるにつれて上昇し続けるが、サイクル特性は、中間でピークを迎えて減少に転じる。特に、単位極板群体系当りの正極活物質総表面積が $16.0 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ となると、 $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の場合よりサイクル特性が急激に低下する傾向にある。これは、充放電の繰り返しにより活物質の構造が崩壊する、泥状化と呼ばれる現象が起こったためである。このことから、単位極板群体系当りの正極活物質総表面積は3.5から $15.6 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲に設定する。

【0096】

以上の表2から表3は、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として化学構造式1で示される化合物を用いた場合であるが、化学構造式2から化学構造式6で示される化合物を用いた場合も同様の傾向を示す。

【0097】

【表4】

No.	単位極板群体系当りの正極活物質総表面積 (m^2 / cm^3)	単位極板群体系当りの正極板総表面積 ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)	電解液種別	5秒目充電電流		サイクル特性	備考
				初期	5000サイクル後		
57	6.0	1.9(正極3枚, 負極3枚)	A	100	49	120	実施例
58		2.6(正極4枚, 負極4枚)		102	50	111	
59		3.2(正極5枚, 負極5枚)		105	52	109	
60		3.9(正極6枚, 負極6枚)		107	53	105	
61		4.5(正極7枚, 負極7枚)		115	58	103	
62	12.5	1.9(正極3枚, 負極3枚)		104	48	115	
63		2.6(正極4枚, 負極4枚)		106	49	108	
64		3.2(正極6枚, 負極5枚)		109	51	106	
65		3.9(正極6枚, 負極6枚)		112	55	103	
66		4.5(正極7枚, 負極7枚)		120	61	101	

【0098】

上記の表4の結果は、単位極板群体系当りの正極活物質総表面積が6.0及び $12.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ である場合に、単位極板群体系当りの正極板総表面積を1.9から $4.5 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ まで変化させた場合の5秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果とを示したものである。

この結果から、単位極板群体系当りの正極板総表面積を大きくすると、すなわち極板枚数を増やすと、5秒目充電電流は増加するが、サイクル特性は逆に低下してゆくことが分かる。極板群は一定体積の電槽内に収納するという制限があり、極板を薄くすることには限界があるため、単位極板群体系当りの正極板総表面積を $4.5 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ にすることは通常困難である。逆に、単位極板群体系当りの正極板総表面積を $1.9 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ とすることは極板を厚くすることになり、一定体積の電槽内に収納するという制

10

20

30

40

50

限上、定格容量を満足することが通常困難である。そのため、単位極板群体積当たりの正極板総表面積は、 2.6 から $3.9 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ の範囲にあることが最も好ましい。これは、電解液種別が A 以外の場合も同様の傾向を示す。

【0099】

【表5】

No.	単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積 (m^2 / cm^3)	単位極板群体積当たりの正極板総表面積 ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)	電解液種別	5秒目充電電流		サイクル特性	備考
				初期	5000サイクル後		
67	5.5	2.6(正極4枚, 負極5枚)	A	102	49	104	実施例
68	6.0	3.2(正極5枚, 負極5枚)		105	52	109	
69	6.5	3.2(正極5枚, 負極4枚)		107	54	112	

10

20

30

40

50

【0100】

上記の表5の結果は、正負極板の枚数が同枚数である実施例(表2)のNo.3を基準に、正負極板の枚数をいずれか一方が多い枚数構成とした場合について、5秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果とを示したものである。本実施例(No.67, 69)では、極板枚数合計が1枚減る分の厚みを、正負極板の厚みに均等に割り振って調節した。その結果、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積と単位極板群体積当たりの正極板総表面積は表5のように変化した。

【0101】

この結果から、正極板の枚数が負極板の枚数より多い方が5秒目充電電流及びサイクル特性が向上することが分かる。これは、電解液種別がA以外の場合も同様の傾向を示す。

【0102】

従来の鉛蓄電池では、鉛蓄電池の充電受入れ性を改善するに当って、専ら負極板の充電受入れ性及び寿命性能を改善することにより力が注がれ、正極板の性能を改善することにより鉛蓄電池の充電受入れ性を改善するとの考え方はとられていなかった。そのため、従来は負極の充電受入れ性により鉛蓄電池全体の充電受入れ性が決まっており、鉛蓄電池の充電受入れ性を向上させる上で限界があった。本発明では、この限界を打破するために正極活物質の性能に着目し、正極活物質の性能を改善するし、加えて、電解液には陽イオン系凝集剤、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加することにより、電池全体としての充電受入れ性を従来の鉛蓄電池よりも更に改善することを可能にした。

【0103】

従来技術では、負極板の特性を改良することによってのみで充電受入れ性の向上を図っていたが、本発明では、単位極板群体積当たりの正極活物質総表面積の値を大きくすることにより、正極板の充電受入れ性を改良し、加えて、電解液には陽イオン系凝集剤、陽イオン系界面活性剤、燐酸から選ばれた化合物を添加することにより、電池全体の充電受入れ性を従来よりも更に改善することを可能にして、P S O C下でのさらなる高率放電を可能にした。

【0104】

また本発明によれば、鉛蓄電池の充電受け入れ性を改善できることにより、充電不足の状態で充放電が繰り返されるのを防ぐことができるため、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを防ぐことができ、P S O C下での鉛蓄電池の寿命性能を改善することができる。これは、P S O C下で使用される鉛蓄電池にとって大きな前進であり、マイクロハイブリッド車等に搭載される鉛蓄電池の性能の向上に大きく寄与するものである。

【符号の説明】

【0105】

P 1、P 2・・・正極板の充電電流対電位曲線、

N 1、N 2・・・負極板の充電電流対電位曲線、
I 1 1、I 1 2、I 2 1、I 2 2・・・充電電流。

【 図 1 】

