

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6544649号  
(P6544649)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 10/12 (2006.01)	HO 1 M 10/12		K
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62		B
HO 1 M 4/14 (2006.01)	HO 1 M 4/14		Q
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16		P
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18		Z
請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2015-550546 (P2015-550546)  
 (86) (22) 出願日 平成26年11月10日(2014.11.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/005645  
 (87) 国際公開番号 W02015/079631  
 (87) 国際公開日 平成27年6月4日(2015.6.4)  
 審査請求日 平成29年8月9日(2017.8.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-247059 (P2013-247059)  
 (32) 優先日 平成25年11月29日(2013.11.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 507151526  
 株式会社GSユアサ  
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
 1番地  
 (74) 代理人 100086830  
 弁理士 塩入 明  
 (72) 発明者 元井 郁美  
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
 1番地 株式会社GSユアサ内  
 審査官 前田 寛之

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】

正極板と負極板と、樹脂製微孔セパレータ、とを有する鉛蓄電池であって、前記セパレータの全空孔容積率が55%以上75%未満で、前記負極板の負極電極材料は、ビスフェノール類縮合物を0.075mass%以上で0.2mass%未満含有すると共に炭素系材料を含有し、さらに前記セパレータがオイルを含有することを特徴とする、鉛蓄電池。

【請求項2】

前記正極板は4側面に枠を備える集電体を有することを特徴とする、請求項1の鉛蓄電池。

【請求項3】

前記負極板の電極材料は、ポリカルボン酸化合物を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1～2のいずれかの鉛蓄電池。

【請求項4】

充電制御車や、アイドルングストップ車に用いられることを特徴とする、請求項1～3のいずれかの鉛蓄電池。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかの鉛蓄電池を用いた充電制御車またはアイドルングストップ車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【0001】

この発明は、鉛蓄電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液式の鉛蓄電池は、正極板と負極板と、これらの極板を分離するセパレータと、電解液とを備えている。セパレータに関し、特許文献1（特許3054255）は、ポリエチレンと、シリカ等の無機粉体と、鉱油（潤滑油等のオイル）とを混合して、押し出しにより成型し、次いで鉱油を抽出することを開示している。特許文献1はさらに、鉱油はセパレータの耐酸性等に必要であり、セパレータから電解液中に拡散するので、オイルの含有量に制約が生じることを開示している。

10

## 【0003】

特許文献2は、液式の鉛蓄電池の負極活物質に、カーボンブラックとビスフェノール類縮合物と、ポリアクリル酸とを含有させることを開示している。1.5mass%等のカーボンブラックと、ビスフェノール類縮合物と、ポリアクリル酸との組合せにより、回生充電受入性と低温ハイレート放電性能を向上させ、かつ電解液の濁り（電解液中のカーボンブラック濃度）を少なくできることが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特許3054255

20

【特許文献2】特開2013-161606

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

発明者は、自動車用等の液式鉛蓄電池に対し、セパレータの全空孔容積率を高めることにより、電池性能を向上させることを検討した。全空孔容積率が高いと、電解液の拡散性が向上し、低温ハイレート放電性能、回生充電受入性等が向上するはずである。そしてセパレータの全空孔容積率を高めるに伴い、耐酸性を維持するためオイルの含有率が増す必要がある。

## 【0006】

30

発明者は、この過程で、全空孔容積率を増すと、

- ・ 低温ハイレート放電性能が低下することがあり、
- ・ オイルが正極板で酸化され、正極電極材料の泥状化を促進することがあり、
- ・ オイルがカーボンブラック等に付着し、電槽の内面を汚染することがある、ことを見出した。

## 【0007】

この発明の課題は、正極電極材料の泥状化が軽減され、かつ低温ハイレート放電性能に優れる鉛蓄電池を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

40

この発明は、正極板と負極板と、ポリエチレン、ポリプロピレン等の耐酸樹脂製微孔セパレータとを有する鉛蓄電池であって、前記セパレータの全空孔容積率が55%以上で75%未満であり、前記負極板の負極電極材料は、ビスフェノール類縮合物を含有することを特徴とする。

## 【0009】

好ましくは、前記負極板の負極電極材料は、ビスフェノール類縮合物を0.075mass%以上で0.2mass%未満含有する。

好ましくは、前記負極板の負極電極材料は、ビスフェノール類縮合物を0.10mass%以上で0.2mass%未満含有する。

好ましくは、前記負極板の負極電極材料は、ビスフェノール類縮合物を0.075mass%以上

50

で0.175mass%未満含有する。

好ましくは、前記負極板の電極材料は、ビスフェノール類縮合物を0.10mass%以上で0.175mass%未満含有する。

好ましくは、前記セパレータの全空孔容積率が65%以上で75%未満である。

また好ましくは、前記正極板は4側面に枠を備える集電体を有する。

好ましくは、負極板の電極材料は、炭素系材料を含有する。

好ましくは、セパレータがオイルを含有する。

好ましくは、セパレータがオイルを27%以上含有する。

好ましくは、セパレータがオイルを34%以上含有する。

好ましくは、負極電極材料は、ポリカルボン酸を含有しない。

好ましくは、充電制御車や、アイドリングストップ車に用いられる。

好ましくは、これらの鉛蓄電池を用いた充電制御車またはアイドリングストップ車。

#### 【0010】

セパレータの全空孔容積率は、105 に熱した温風乾燥機内で2時間乾燥させたセパレータ片を用い、水銀圧入法による孔径分布測定装置を用いて測定した。なお、セパレータ毎に±数%程度のバラツキがあるので、たとえば、1枚のセパレータから3mm×10mmに切り取った片5枚の平均値で定める。ビスフェノール類縮合物は、例えばビスフェノールA,S,F等の縮合物であり、スルホン基を有し、さらにカルボキシ基を有していても良い。ビスフェノール類縮合物の含有量は、好ましくは0.075mass%以上で0.19mass%以下とし、平均分子量は8,000程度(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)が好ましい。負極電極材料中のビスフェノール類縮合物等の含有量は、以下のようにして測定する。鉛蓄電池を満充電した後に解体し、負極板から電極材料を取り出し、水洗と乾燥を施し、この質量を負極の電極材料の総量とする。次に負極の電極材料からビスフェノール類縮合物等を1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液により抽出し、抽出液の波長290nmでのUV吸収等で含有量を測定する。

#### 【0011】

図4に、ポリエチレンセパレータの全空孔容積率と、低温ハイレート放電性能及び回生充電受入性との関係を示し、負極の電極材料中のビスフェノール類縮合物が0.075mass%の場合のデータと、0.19mass%の場合のデータを示す。全空孔容積率にはバラツキがあるので±5%の範囲で示し、例えば60%は55%以上で65%未満を、70%は65%以上で75%未満を示し、いずれも中心となる数値から±5%未満の範囲を表す。

全空孔容積率を増加させると、耐酸性が下がる為、耐酸性を維持するためにオイルの含有量を増加する必要が生じる。今回用いたセパレータは、具体的には、全空孔容積率が60%の時はオイル含有量が27質量%であり、全空孔容積率が70%の時はオイル含有量が34質量%であり、全空孔容積とオイル量の関係は図8に示すように全空孔容積が多いほどオイル量が多くなっている。実験で用いたセパレータが含有するオイルは鉱油である。

鉛蓄電池の性能は、全空孔容積率が70%程度でピークを示し、特に低温ハイレート放電性能で、全空孔容積率の影響が顕著である。この現象は、セパレータ中のオイルが電解液の拡散に影響し、単純に全空孔容積率を増しても、電解液の拡散性が追従しないことがあるためであると推定できる。

#### 【0012】

この明細書では、負極の電極材料がリグニンは含有していない例を示すが、0.025mass%以下等のように、リグニンの効果を見捨てる範囲で含有しても良い。実施例では負極の電極材料中のカーボンブラック含有量は0.2mass%としたが、例えば0.1~0.4mass%の範囲で変化させても良い。

#### 【0013】

ビスフェノール類縮合物の効果の1つは、負極の電極材料の収縮を防止することであり、リグニン(リグノスルホン酸)を用いた際の結果を表1に、ビスフェノール類縮合物を用いた際の結果を表2に示し、いずれもセパレータの全空孔容積率を50%~80%の範囲で変化させて測定した。リグニンに代えて、ビスフェノール類縮合物を用いることにより、

10

20

30

40

50

低温ハイレート放電性能も回生充電受入性も向上した。さらに正極の電極材料の泥状化が少なく、電槽の汚染も少ないことが判明した。ビスフェノール類縮合物は、リグニンに比べて電解液に溶け込み易いため、オイルをコロイド状に取り込むものと推定される。このため、オイルが正極板に達して酸化されることが少ないので、泥状化を軽減でき、またオイルがカーボンブラックと結合して、電槽の内面に付着することが少ないので、電槽汚れを軽減できたものと推定できる。

#### 【0014】

図5に示すように、ビスフェノール類縮合物を過剰に(0.2mass%)加えると、回生充電受入性が著しく低下した。一方、0.075mass%未満では、低温ハイレート放電性能が不足した。

10

#### 【0015】

これらのことから、

- ・ セパレータの全空孔容積率を55%以上で75%未満、特に65%以上で75%未満とし、
- ・ リグニンではなく、ビスフェノール類縮合物を用いることにより、
- ・ 低温ハイレート放電性能を向上させ、かつ正極の電極材料の泥状化を軽減できる、ことが分かる。

また負極の電極材料中のビスフェノール類縮合物含有量を、0.075mass%以上で0.2mass%未満、特に0.075mass%以上で0.19mass%以下とすると、回生充電受入性を向上させ、電槽の汚染も少なくできることが分かる。特に0.10 mass%以上だと低温ハイレート放電性能がより優れており、0.175 mass%以下だと回生充電受入れ性がより優れており、特に0.10 mass%以上で0.175 mass%以下だと、低温ハイレート放電性能、回生充電受入れ性ともに著しく優れている。

20

#### 【0016】

負極の電極材料にビスフェノール類縮合物を含有させると、負極板の水素過電圧が低下し、その結果、正極集電体の腐食が促進される傾向が見られた。そこで正極板の集電体を4側面に枠を備えるもの、例えば鋳造格子、打ち抜き格子で、図1に示すように4側面に枠を有するものにすると、寿命性能も向上させることができる。

セパレータの空孔が多いと、セパレータから電解液に流出するオイルが多くなり、正極板の泥状化が進みやすくなり、負極板の電極材料が炭素系材料を含有している場合、この炭素系材料も電解液に流出することとなる。電解液に流出した炭素系材料とオイルが結びつくことで電槽内壁やインジケータにへばりつき、電解液面の調整ができなくなるが、ビスフェノール類縮合物を含有させると、この電槽の汚れが抑制されるので好ましい。

30

セパレータの空孔が多くなると、セパレータが含有するオイルの量が多くなり、さらにそれに伴って電解液に流出するオイルが多くなり、正極板の泥状化が進みやすくなるが、ビスフェノール類縮合物を含有させることで泥状化を軽減できるので好ましい。

特に、セパレータが含有するオイルが多くなると、電解液に流出するオイルの量が多くなり、

正極板の泥状化が進みやすくなり、この電解液に流出したオイルと負極板から電解液に流出した炭素系材料とが結びつくことで電槽内壁やインジケータにへばりつき、電解液面の調整ができなくなるが、ビスフェノール類縮合物を含有させると、この電槽の汚れが抑制されるので好ましい。

40

負極電極材料にポリカルボン酸化合物を含有しなくてよい。ポリカルボン酸化合物があると、負極電極材料からのカーボンの流出抑制に効果があるが、電槽汚れの抑制には関与せず、極柱などの接続部の腐食を促進してしまうことがあるためである。具体的には、負極電極材料中のポリカルボン酸化合物含有量は、0.005%より少ない、好ましくは0.002%以下、より好ましくは0.001%以下である。負極電極材料中にポリカルボン酸化合物が、実質的に含まれていなくてもよい。実質的に含まないとは、ポリカルボン酸化合物を負極電極材料に積極的に加えないことを意味する。

低温ハイレート放電性能を低下させずに回生充電受入性が向上し、正極電極材料の泥状化も促進されないため、過充電をしない使い方(充電不足気味、PSOC状態ともいう)をす

50

る、充電制御車やアイドリングストップ車に好適である。

【0017】

この明細書において、極板は、格子等の集電体と、集電体に支持されている電極材料とから成るものとし、電極材料はビスフェノール類縮合物、カーボンブラック、硫酸バリウム、合成繊維補強材等の起電反応に関与しない材料を含んでいる。負極電極材料は海綿状鉛を主成分とする材料、正極電極材料は二酸化鉛を主成分とする材料である。負極電極材料はポリカルボン酸化合物を含有しない。なお電極材料を、実施例では、簡単のため活物質と呼ぶ。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例の正極板とセパレータとを示す図

【図2】セパレータ全空孔容積率とビスフェノール類縮合物とに対する、試料の分布を示す図

【図3】リグニンとビスフェノール類縮合物とでの、正極活物質の泥状化状況の相違を示す写真

【図4】セパレータ全空孔容積率に対する、低温ハイレート放電性能と回生充電受入性を示す特性図

【図5】ビスフェノール類縮合物の含有量に対する、低温ハイレート放電性能と回生充電受入性を示す特性図

【図6】充放電サイクル数に対する、低温ハイレート放電性能の推移を示す特性図

【図7】充放電サイクル数に対する、回生充電受入性の推移を示す特性図

【図8】セパレータ全空孔容積率に対する、セパレータが含有するオイル量を示す図

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に、本願発明の最適実施例を示す。本願発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施例を適宜に変更できる。

【実施例】

【0020】

ボールミル法による鉛粉に、カーボンブラック（負極活物質中の含有量0.2mass%）、ビスフェノールAを骨格とし、スルホン基を有する縮合物（以下「ビスフェノール類縮合物」と呼び、平均分子量は約8,000で、負極活物質中の含有量は0.025mass%~0.20mass%）と、硫酸バリウム（負極活物質中の含有量0.5mass%）、補強材の合成樹脂繊維（負極活物質中の含有量0.05mass%）を加え、硫酸を加えて混練し、ペーストとした。このペーストを、Pb-Ca-Sn系合金からなるエキスパンド格子（集電体）に充填し、乾燥と熟成とを施し、未化成の負極板とした。なおビスフェノール類縮合物は、ビスフェノールAを骨格としても、あるいはビスフェノールFもしくはS等を骨格としても良い。あるいは、それらを混ぜたものを骨格として用いてもよい。

また負極集電体の形状、組成は任意で、硫酸バリウムと合成樹脂繊維は本願発明とは関係が無く、鉛粉の種類は任意である。

【0021】

ボールミル法による鉛粉に、補強材の合成樹脂繊維（正極活物質中の含有量0.1mass%）を加え、硫酸を加えて混練し、ペーストとした。このペーストを、Pb-Ca-Sn系合金からなるエキスパンド格子（集電体）に充填し、乾燥と熟成とを施し、未化成の正極板とした。正極集電体は、好ましくは図1に示すように、4側面に枠があるものとする。ポリエチレンとオイルとを含有し、全空孔容積率が45-55%、55-65%、65-75%、75-85%である4種類のポリエチレンセパレータを用意し、負極板を包んだ。なお、全空孔容積率は、たとえば55-65%の場合、55%以上65%未満を示す。

【0022】

4側面に枠がある正極板とポリエチレンセパレータとを図1に示し、2は正極板で、4はその集電体（格子）であり、上額6と下額7、及び左右の縦枠骨8とを有し、これらの

10

20

30

40

50

間に棧10が縦横に配置されている。また11は耳、12は脚で、棧10の周囲に正極活物質14が充填され、4側面に枠がある。なお正極集電体を、寿命性能が劣るものの、縦枠骨8がないエキスパンド格子としても良く、負極集電体は鋳造あるいは打ち抜きでも、エキスパンド格子でも良い。

#### 【0023】

セパレータ20はポリエチレン等の耐酸性合成樹脂とオイルとを含み、微孔質である。21はベースで、上方が開口し、他の3方が閉じた袋状で、厚さは例えば0.2mm、22はリブで高さは例えば0.8mmで、ベース21の厚さ、リブ22の高さ、リブのピッチ等は定法に従って定めれば良い。実施例では、セパレータ20は負極板を包み、リブ22が正極板2側を向くが、これに限るものではなく、またセパレータ20は極板を包まなくても良い。セパレータを構成する材料は、耐酸性を有する樹脂であればよく、ポリエチレンに限るものではない。

#### 【0024】

スルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子(以下単にビスフェノール系縮合物という)は、 $(-(OH)(RSO_3H)Ph-X-Ph(OH)(R'SO_3H)CH_2-)_n(1)$   $(-(OH)(RSO_3H)Ph-X-Ph(OH)CH_2-)_n(2)$ 等の化学式で表され、XはSO<sub>2</sub>基、アルキル基等で、Xを含まずに2個のフェニル基が直接結合していても良い。(1),(2)ではビスフェノール系縮合物の主鎖にモノマー当たり2個のフェニル基が共に組み込まれているが、2個のフェニル基の一方が主鎖に、他方が側鎖に組み込まれていてもよい。さらにビスフェノールとフェノールスルホン酸ナトリウムとがモノマーに含まれていてもよい。また上の例では、ホルムアルデヒドCH<sub>2</sub>Oとの脱水縮合が用いられ、メチレン基 -CH<sub>2</sub>-を介してモノマーが重合しているが、縮合反応の相手方は任意である。

XがSO<sub>2</sub>基の場合がビスフェノールS、Xが -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- の場合がビスフェノールA、Xが -CH<sub>2</sub>- の場合がビスフェノールFで、ビスフェノールS、ビスフェノールA、ビスフェノールFのどれを用いても結果は同等、また(1)式のタイプのものを用いても(2)式のタイプのもの等を用いても良い。ビスフェノール系縮合物の分子量は任意で、例えば4000~250,000程度とし、分子量の影響は小さい。ビスフェノール系縮合物は、芳香族環を含む水溶性高分子である点で、負極活物質にしばしば添加されるリグニンスルホン酸と類似しているが、ビスフェノール系縮合物はカルボキシ基とメトキシ基、エーテル結合部及びアルコール性水酸基を持たない点と、単位構造が単一である点でリグニンスルホン酸と異なる。

R, R'はメチレン基等の適宜のアルキル基であるが、アルキル基を介さずにスルホン酸基 -SO<sub>3</sub>Hが直接フェニル基に結合していても良い。さらにスルホン酸基は重合体の水溶性を高めるための官能基で、スルホン酸基を持たないビスフェノールSとフェノールメチレンスルホン酸ナトリウム等との共重合体を用いても良い。また-SO<sub>3</sub>H基の水素は、負極活物質中でNa<sup>+</sup>イオン等の適宜の陽イオン、特にアルカリ金属イオンにより置換されていても良い。さらに -RSO<sub>3</sub>H基、-R'SO<sub>3</sub>H基、-CH<sub>2</sub>-基はフェニル基(Ph)の -OH基に対して例えばオルソの位置にあり、ビスフェノールモノマーは脱水縮合の相手方である-CH<sub>2</sub>-基を介して互いに接続されている。市販のビスフェノール系縮合物はモノマー当たり2個のスルホン酸基を有するものが多いが、モノマー当たりのスルホン酸基の数は任意である。

#### 【0025】

負極板5枚と正極板4枚とを、ポリプロピレンの電槽に収容し、硫酸を加えて電槽化成を施した。化成の手法は任意である。-15℃で、250Aの定電流で放電し、端子電圧が1V/セルまで低下するまでの時間を、低温ハイレート放電性能として測定した。次いで蓄電池の状態を充電率90%に整えた後に、0℃で2.4V/セル(制限電流100A)で15秒間充電し、15秒間の充電電気を充電受入性として測定した。さらに40℃で、放電電流25Aで4分間の放電と、充電電圧2.47V/セルで、制限電流が25Aの10分間の充電からなるサイクルを繰り返し、480サイクル毎に低温ハイレート放電性能と充電受入性とを測定した。そして低温ハイレート放電で30秒目の端子電圧が1.2V/セル以下に低下するサイクル数を内挿により求めて、寿命とした。また1440サイクル後に、液面レベルを電槽の外部から視認できるかにより、電槽の汚れを判定した。電槽の汚れが著しい蓄電池では、泥状化して集電体から脱落

10

20

30

40

50

した正極活物質の量も多かった。

電槽の汚れの主因は、オイルが付着したカーボンブラックであった。これは、セパレータの耐酸性を発現するために添加されたオイルと負極に添加されたカーボンが、通電中に硫酸へそれぞれ流出し、オイルとカーボンおよび電槽材の親和性（親油性）によって、液面付近の電槽壁に付着したと推察できる。液面付近の電槽壁に汚れが付着すると、電槽の外から電解液面を確認できなくなったり、インジケータが備えられている場合にはインジケータに汚れが付着してインジケータが機能しなくなり、補水時に液面調整ができず、液こぼれや液枯れをおこす原因となる。

1セルでも液面が確認できない場合には、電槽汚れの判定を×としている。

【0026】

各試料の、負極活物質中のビスフェノール類縮合物の含有量と、ポリエチレンセパレータの全空孔容積率とを図2に示し、図中の数字は試料番号である。なおビスフェノール類縮合物の含有量はmass%単位であるが、図表では単に%で表す。

【0027】

図3の写真是、負極活物質がリグニン0.2mass%を含有する蓄電池（No.4）と、ビスフェノール類縮合物を0.075mass%（No.10）、0.125mass%（No.13）、あるいは0.175mass%（No.15）含有する蓄電池とでの、正極活物質の泥状化の状況を示している。これらの写真是、1440サイクル後に、蓄電池を解体して撮影したものである。リグニンでは、正極活物質が泥状化すると共に、正極活物質の格子からの脱落が著しく、ビスフェノール類縮合物では、いずれの含有量でもリグニンに比べ泥状化は僅かであった。

【0028】

図4は、ビスフェノール類縮合物の含有量が0.075mass%と0.19mass%とでの、セパレータ全空孔容積率と、低温ハイレート放電性能の初期値、及び回生充電受入性の初期値との関係を示す。容積率70%程度で最高の性能が得られたので、全空孔容積率は55%以上-75%未満が好ましく、65%以上-75%未満が最も好ましい。低温ハイレート放電性能を向上させるには、セパレータでの電解液の通液性を向上させることが重要と考えられるが、容積率70%程度で最高の性能が得られることは、セパレータ中のオイルが低温ハイレート放電性能等に悪影響を与えていることを示している。

【0029】

図5は、ビスフェノール類縮合物の含有量と、低温ハイレート放電性能及び回生充電受入性との関係を示し、セパレータの全空孔容積率は65-75%である。ビスフェノール類縮合物の含有量が0.2mass%で、回生充電受入性が著しく低下するので、0.2mass%未満とする必要があり、0.05mass%以下では低温ハイレート放電性能が不足であった。

【0030】

表1はリグニンを用いた際の結果を示し、表2はビスフェノール類縮合物を用いた際の結果を示す。リグニンを用いて、セパレータの全空孔容積率を65%以上にすると、電槽が汚れやすいため、全空孔容積率を65%以上にすることが難しい。これに対して、リグニンをビスフェノール類縮合物に変えることにより、低温ハイレート放電性能と回生充電受入性が向上し、電槽の汚れも少なくなることが分かる。セパレータの全空孔容積率は55%以上-75%未満が好ましく、ビスフェノール類縮合物の含有量は0.075mass%以上0.2mass%未満の範囲で、低温ハイレート放電性能を重視する場合は多く、回生充電受入性を重視する場合は少なくすることが好ましい。またこれ以外に、ビスフェノール類縮合物を用いると、正極活物質の泥状化も少なくなった。さらに表2に、各種の性能が実用域に達しているか否かの判定を付加した。

【0031】

10

20

30

40

【表1】

表1

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
セパレータ全空孔容積率/%	65~75	45~55	55~65	65~75	75~85
正極縦枠骨あり/なし	なし				
有機防縮剤種	リグノスルホン酸				
添加量/%	0.175	0.2			
初期低温ハイレート/sec	161	140	158	165	160
初期回生充電受入/Asec	297	260	275	292	280
1440サイクル後電槽汚れ判定	×	○	○	×	×

【0032】

【表 2】

表2	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22					
	65~75	65~75	45~55	55~65	65~75	75~85	65~75	65~75	65~75	65~75	45~55	55~65	65~75	75~85	55~65	65~75	65~75					
セパレータ全穿孔率/%																						
正極縦棒あり/なし																		あり				
ビスフェノール類縮合物																						
有機防錆剤種	なし																					
添加量/%	0.025	0.050																	0.100	0.190		0.200
初期低温ハイレート/sec	150	161	152	168	175	170	179	183	186	188	166	183	191	174	196	195	196	196				
低温ハイレート判定	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o				
初期回生充電受入/Asec	412	405	365	382	402	387	400	366	350	330	280	298	315	285	270	286	405	405				
回生判定	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	x	o	o	x	x	x	o	o				
1440サイクル後電槽汚れ判定	x	x	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o				
総合判定	x	x	x	o	o	x	o	o	o	o	x	o	o	x	x	x	o	o				
寿命サイクル数							1630											2120				

10

20

30

40

【 0 0 3 3 】

ビスフェノール類縮合物を用いると、負極での水素発生過電圧が低下するため、正極集電体の腐食が促進される傾向が見られた。そこで正極集電体を、縦棒骨のないエキスパンダ格子（試料12）と、縦棒骨のある格子（試料22）とで比較すると、縦棒骨を設けることにより寿命性能が著しく向上することが分かった。

【 0 0 3 4 】

図6, 図7と表3は、低温ハイレート放電性能と回生充電受入性が、サイクル数と共にどのように変化するかを示している。ビスフェノール類縮合物を用いた試料（試料10, 12, 14, 22）は、リグニンを用いた試料（試料4, 6）に比べ、性能の耐久性が高い。なお正極集電体に縦棒骨を設けると（試料22）、縦棒骨が無い場合（試料12）に比べ、低温ハイレー

50

ト放電性能を高い値に保てること分かる。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

表3

低温ハイレート 放電性能(sec)	サイクル	No.4	No.6	No.10	No.12	No.14	No.22
	0	165	150	175	179	186	196
	480	46	78	92	100	114	135
	960	33	55	71	78	93	116
	1440	13	40	56	65	81	105
	1920						90
回生充電受入性 (Asec)	サイクル	No.4	No.6	No.10	No.12	No.14	No.22
	0	292	412	402	400	350	405
	480	165	220	250	255	280	258
	960	121	165	180	225	250	232
	1440	85	155	165	200	220	212
	1920						192

10

20

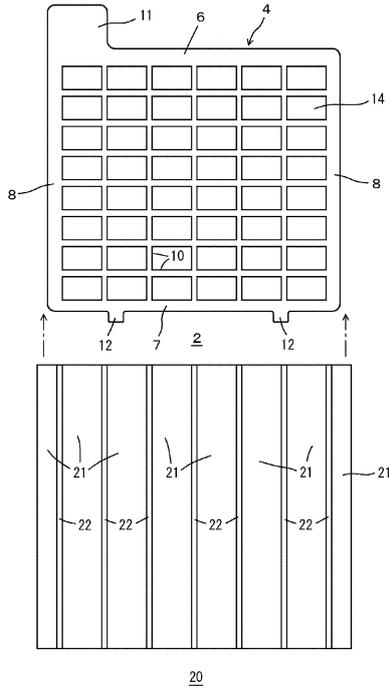
【符号の説明】

【 0 0 3 6 】

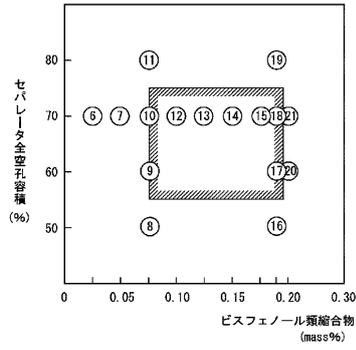
- 2 正極板
- 4 集電体
- 6 上額
- 7 下額
- 8 縦枠骨
- 1 0 棧
- 1 1 耳
- 1 2 脚
- 1 4 正極活物質
- 2 0 セパレータ
- 2 1 ベース
- 2 2 リブ

30

【図1】



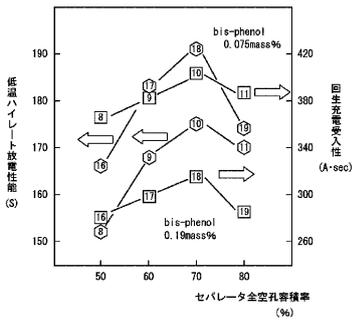
【図2】



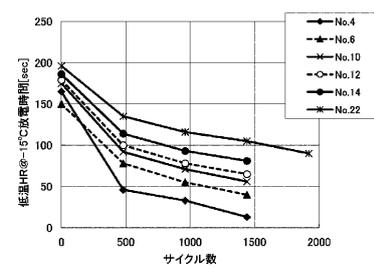
【図3】

No.4	No.10	No.13	No.15
lignin	bisphenol derivatives		
0.2mass%	0.075mass%	0.125mass%	0.175mass%

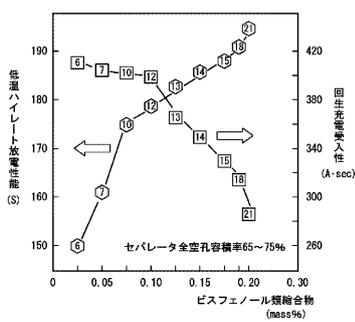
【図4】



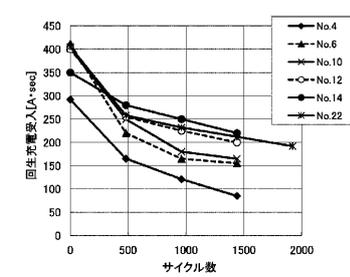
【図6】



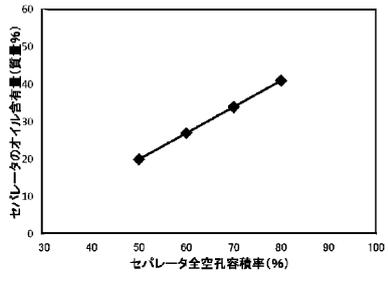
【図5】



【図7】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/72 (2006.01) H 0 1 M 4/72 A

(56) 参考文献 特開2006-114313(JP, A)  
国際公開第2013/005733(WO, A1)  
国際公開第2013/150754(WO, A1)  
特開2013-161606(JP, A)  
特開2013-073737(JP, A)  
特開2013-211115(JP, A)  
特開2013-206571(JP, A)  
国際公開第2011/142072(WO, A1)  
特開2002-134118(JP, A)  
特開平11-233119(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 1 2  
H 0 1 M 2 / 1 6  
H 0 1 M 2 / 1 8  
H 0 1 M 4 / 1 4  
H 0 1 M 4 / 6 2  
H 0 1 M 4 / 7 2