(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3582068号
(P3582068)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 10/44	H01M	10/44	A
H01M 4/73	H01M	4/73	A
H02J 7/04	H02J	7/04	C

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-177520
(22)出願日　平成6年7月5日(1994.7.5)
(65)公開番号　特開平8-22843
(43)公開日　平成8年1月23日(1996.1.23)
審査請求日　平成13年2月26日(2001.2.26)

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(72)発明者　沢井　研
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内
(72)発明者　岡田　祐一
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内
(72)発明者　高橋　克仁
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内

審査官　高木　正博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛蓄電池の充電方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
実質的にアンチモンを含まない鉛合金格子を用いた、完全充電状態での電解液比重が１．２４以上１．３８以下の鉛蓄電池を充電する方法であって、充電する電池の完全充電状態における電解液比重をｓ、充電開始から充電終了までの時間（充電時間）をＴ（時間）として、$2 \leqq T \leqq 71 - 50s$で表わされる充電時間以内に充電を終了することを特徴とする鉛蓄電池の充電方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、アンチモンを含まない鉛合金格子を用いた鉛蓄電池の充電方法に関し、さらに詳しくは、交互に充放電して用いる電池の充電方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術とその課題】
鉛蓄電池の極板格子には、従来より主として鉛－アンチモン系合金が用いられているが、補水等の保守が不要な、いわゆるメンテナンスフリータイプの鉛蓄電池では、電解液の水の損失を防ぐために、通常、鉛－カルシウム合金などのアンチモンを含まない鉛合金が用いられている。
【０００３】
ところが、この種の合金を用いた電池では、深い充放電を繰り返すと、放電中に正極板の

格子と活物質との界面に硫酸鉛の不働態層が形成されて早期に容量が低下することがあり、特に高比重の電解液を用いた高性能の電池ではその傾向が顕著である。したがって、長寿命が要求される用途では低比重の電解液を用いざるを得ず、放電性能を犠牲にしなければならなかった。

【０００４】

また、このような早期容量低下を防止する手段として、従来より、アンチモン合金以外でなおかつ格子と活物質との界面に不働態層が形成されにくい合金組成について種々検討がなされているが、アンチモン合金に匹敵するような合金は未だに開発されておらず、短寿命の問題を克服するにはいたっていない。

【０００５】

【発明が解決するための手段】

本発明者は、アンチモンを含まない正極格子の界面における不働態層生成の防止方法について鋭意研究を重ねた結果、従来から検討されてきた格子合金組成の改良によってではなく、格子が腐食下におかれる条件を最適化すること、すなわち充電方法を最適化することによって不働態層の生成を防ぎ、電池の寿命性能を著しく向上させることができることを見いだし、本発明に到達した。その要旨は、電池の電解液比重に適した充電時間を選択することにある。具体的には、充電する電池の電解液比重をｓ、充電時間をＴ時間として、$2 \leqq T \leqq 71 - 50s$で表わされる充電時間以内に充電することにある。

【０００６】

アンチモンを含まない鉛合金格子を用いた正極板の格子と活物質の界面に硫酸鉛の不働態層が形成される原因は、格子腐食層が活物質に比べて反応性が高く、放電時に活物質が充分放電される前に腐食層が放電されることによるものである。一方、アンチモン合金格子の腐食層は、活物質に比べて放電しにくく安定である。このような腐食層の反応性の違いは腐食層の組成や構造の違いによって生ずるものと考えられる。

【０００７】

腐食層の組成や構造は合金の組成や結晶構造によって異なるが、それ以外に、格子界面の電位、電流密度、水素イオン濃度（ｐＨ）などの、格子が腐食下におかれる条件や、その腐食条件下におかれる時間といった電気化学的な条件によっても大きく変化する。

【０００８】

本発明者は、このような腐食層が形成される条件に着目し、研究を重ねた結果、腐食層の反応性には、格子界面のｐＨと密接に関係している電解液比重と、格子界面が高い電位にさらされている時間、すなわち充電時間が大きく影響しており、ある一定の比重の電解液を用いた電池では、一定時間以上高い電位にさらされると反応性に富んだ腐食層が形成されることを見いだした。

【０００９】

本発明は、この研究結果をふまえ、反応性が高い腐食層の形成を防止する充電条件を電解液比重との関係において詳細に検討して、その最適値を見いだしたものである。本発明になる充電方法を用いて、反応性に富んだ腐食層が形成される前に充電を終了することによって、不働態層の生成を防ぎ、電池の寿命性能を著しく向上させることが可能となる。その詳細について、以下に実施例を用いて説明する。

【００１０】

【実施例】

（実施例１）

鉛－０．１％カルシウム合金格子に活物質を充填した正極板と負極板とを微細ガラス繊維セパレータを介し交互に積層して極板群を形成し、比重１．３２（ｓ＝１．３２）の硫酸を吸収、保持させて、２Ｖ－６Ａｈの密閉形鉛蓄電池を作製した。電解液比重は開回路電圧から算出して確認を行った。

【００１１】

この電池を用いて、室温（２５℃）中にて種々の充電条件で充放電サイクル寿命試験を行った。放電は、２Ａで１．６５Ｖまでとし、充電は定電流－定電圧方式（３Ａ－２．４Ｖ

）とした。本発明になる充電方法（２≦Ｔ≦５）の実施例として充電時間（Ｔ）を３、４、５時間とした場合、また比較例として充電時間（Ｔ）を６、８、１０時間とした場合について試験を行った結果を図１に示す。この結果から明らかなように、本発明になる充電方法、すなわち充電時間を２時間以上、５時間以内とした場合には良好な容量推移を示すが、５時間を超えて充電した場合には充電時間を長くするほど容量低下が激しくなることがわかる。

【００１２】

容量低下の原因を明らかにするため、５時間を超えて充電した電池について容量が初期の５０％となった時点で電池を解体調査したところ、正極板の格子と活物質との界面に不働態層が形成されていることが確認された。また、充電時間を２時間以上、５時間以内としたものについては、５００サイクルの時点で電池を解体調査したが、不働態層の形成はみられなかった。

【００１３】

【発明の実施の形態】

なお、充電時間を３時間としたものについては、初期から容量が低めに推移しているが、これは電池が満充電されていないことを示しており、必要に応じて補充電を行なえば容量は回復し、寿命性能上特に問題はないものである。

（実施例２）実施例１と同様の試験を充電電圧を２．５Ｖ、２．３Ｖとした場合についても実施した。充電電圧を２．５Ｖとした場合の結果を図２に、２．３Ｖとした場合の結果を図３に示す。この結果から明らかなように、いずれの充電電圧でも、充電時間（Ｔ）を２時間以上、５時間以内とした場合には良好な容量推移を示しているが、５時間を超えて充電した場合には充電時間を長くするほど容量低下が激しくなることがわかる。

（実施例３）実施例１、２の場合と同じ電解液比重１．３２の電池を用いて、電流、時間を変えた充電条件で同様のサイクル寿命試験を行った。なお、充電方式は定電流－定電圧方式とし、いずれもほぼ満充電になるように充電条件を設定した。試験の結果を図４に示す。

【００１４】

なお、図４においてａは充電条件を１０Ａ－２．４Ｖで２時間、ｂは５Ａ－２．４Ｖで３時間、ｃは３Ａ－２．４Ｖで４時間、ｄは２Ａ－２．４Ｖで５時間、ｅは１．５Ａ－２．４Ｖで６時間、ｆは１Ａ－２．４Ｖで８時間、ｇは０．８Ａ－２．４Ｖで１０時間とした場合である。

【００１５】

この結果から明らかなように、充電電流を大きくして充電時間を短くするほど寿命性能が大きく向上し、特に充電時間を２時間以上、５時間以内とした場合には良好な容量推移を示すことがわかる。

（実施例４）実施例１～３に示した試験の温度条件を１０～４０℃まで変えて行なった場合の試験結果を充電時間と寿命サイクル数との関係としてまとめて図５に示す。なお、ここで寿命サイクル数は、初期の容量の５０％を切った時点とした。この結果から明らかなように、サイクル寿命性能は充電時間を短くするほど向上し、特に充電時間を２時間以上、５時間以内とした場合には良好な容量推移を示すことがわかる。

（実施例５）さらに、比重が１．２８、１．３０、１．３４（ｓ＝１．２８、１．３０、１．３４）の電解液を用いて電池を製作し、種々の充電条件で実施例１～４に示した試験と同様のサイクル寿命試験を行った。試験結果を実施例４の結果と合わせて図６に示す。試験結果から明かなように、電池の電解液比重をｓ、充電時間をＴ時間とすると、ｓ＝１．３４のとき２≦Ｔ≦４、ｓ＝１．３２のとき２≦Ｔ≦５、ｓ＝１．３０のとき２≦Ｔ≦６、ｓ＝１．２８のとき２≦Ｔ≦７の条件で充電すれば、すなわち、比重ｓの電解液を用いた電池を充電する場合に、２時間以上、（７１－５０ｓ）時間以内に充電すれば、寿命性能が著しく向上することがわかる。

【００１６】

なお、実施例では充電方式として定電流－定電圧方式を用いたが、定電流－定電圧－定電

流方式、段別定電流方式、準定電圧方式など、他の充電方式を用いた場合でも、本発明になる充電方法によって充電を行なえば同様の効果を得ることができる。

【００１７】

【発明の効果】

本発明になる充電方法を用いることにより、実質的にアンチモンを含まない鉛合金格子を用いた電池の寿命性能を著しく向上させることができる。さらに、本発明により、従来短寿命で実用にならなかった高性能の電池を用いることも可能となって、その工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１の寿命試験結果を示す図

【図２】実施例２において充電電圧を２．５Ｖとしたときの寿命試験結果を示す図

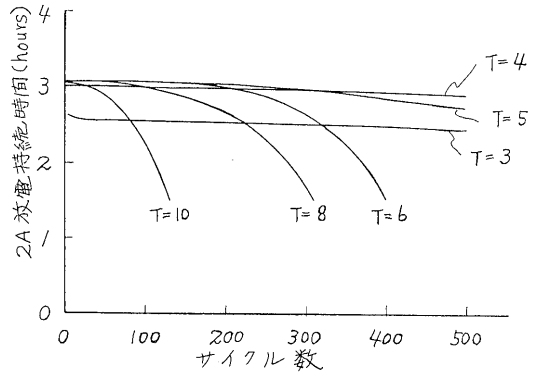
【図３】実施例２において充電電圧を２．３Ｖとしたときの寿命試験結果を示す図

【図４】実施例３の寿命試験結果を示す図

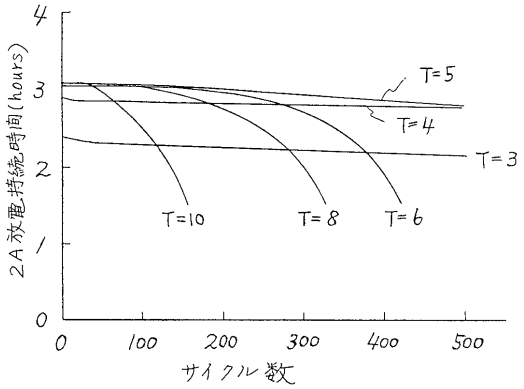
【図５】充電時間と寿命サイクル数との関係を示す図

【図６】電解液比重の異なる電池における充電時間と寿命サイクル数との関係を示す図

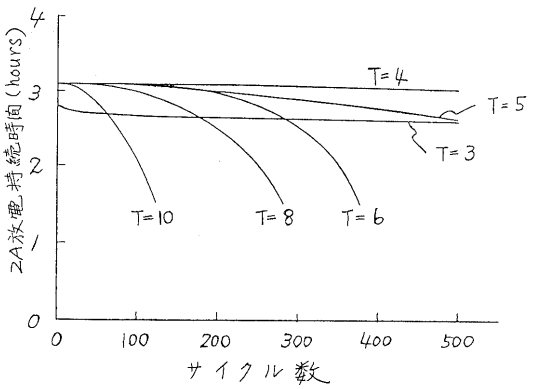
【図１】



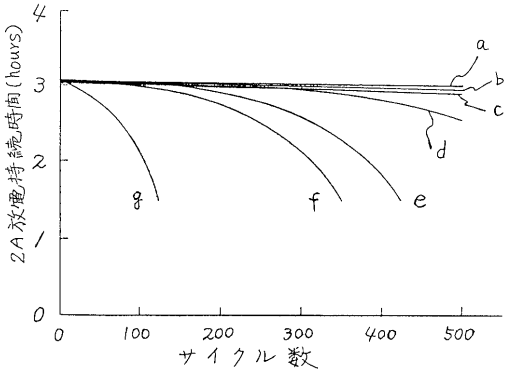
【図３】



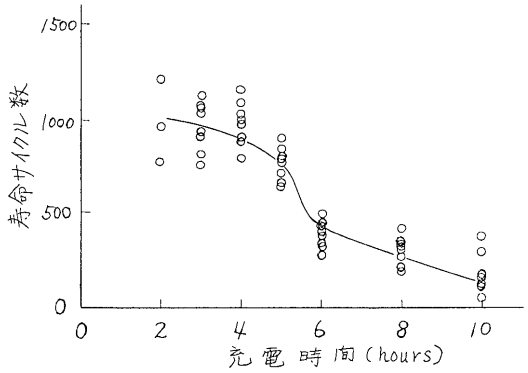
【図２】



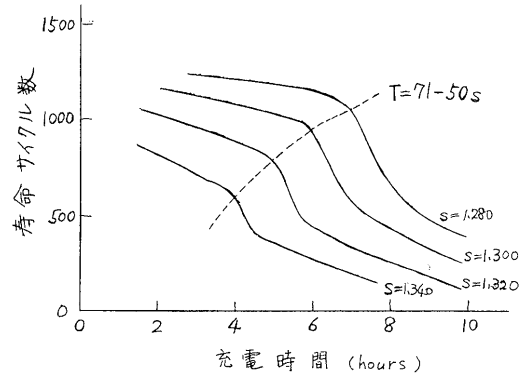
【図４】



【図５】


寿命サイクル数
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
充電時間（hours）

【図６】


寿命サイクル数
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
充電時間（hours）
T=71-50s
S=1.280
S=1.300
S=1.320
S=1.340

フロントページの続き

(56)参考文献 特公平０５－０４４７８３（ＪＰ，Ｂ２）
特公平０５－０４４１４１（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 10/00 - 10/30
H01M 10/42 - 10/48