

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6921037号
(P6921037)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月29日 (2021.7.29)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/73 (2006.01)

HO 1 M 4/73 A

HO 1 M 4/14 (2006.01)

HO 1 M 4/14 Q

HO 1 M 4/68 (2006.01)

HO 1 M 4/68 A

HO 1 M 10/12 (2006.01)

HO 1 M 10/12 K

HO 1 M 50/541 (2021.01)

HO 1 M 50/541

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2018-102009 (P2018-102009)
 (22) 出願日 平成30年5月29日 (2018.5.29)
 (65) 公開番号 特開2019-207786 (P2019-207786A)
 (43) 公開日 令和1年12月5日 (2019.12.5)
 審査請求日 令和1年5月27日 (2019.5.27)

(73) 特許権者 000005382
 古河電池株式会社
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
 1号
 (74) 代理人 110001081
 特許業務法人クシブチ国際特許事務所
 (72) 発明者 荻野 由涼
 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-
 6 古河電池株式会社 いわき事業所内
 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】

化成工程を経て作製された正極板及び負極板を備える鉛蓄電池において、
 当該鉛蓄電池は、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池であり、
 前記正極板及び負極板の少なくともいずれかの極板は、鉛又は鉛合金からなる基板と、
 前記基板に充填された活物質とを備え、
 前記基板は、所定の横幅に形成されて同極性の基板とストラップで接続される耳部と、
 前記耳部よりも広い横幅に形成されて前記活物質を充填する基板本体部とを有し、
 前記基板表面に生成された鉛酸化物を除いた前記基板の重量は、前記極板の重量の20
 ~40%の範囲であり、
 前記耳部の横幅は、前記基板本体部の横幅の5~20%の範囲であることを特徴とする
 鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記基板は、化成工程を含む製造工程で生じた腐食層を有し、
 前記腐食層を構成する鉛酸化物を除いた前記基板の重量を、前記極板の重量の20~4
 0%の範囲にし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】

前記基板は、前記基板を支える足部を備え、
 前記鉛酸化物を除いた前記基板の重量、及び前記極板の重量は、前記耳部及び足部の重
 量を含まないことを特徴とする請求項2に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記正極板を構成する極板に対し、前記鉛酸化物を除いた前記基板の重量を、前記極板の重量の 20 ～ 40 % の範囲にしたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 5】

前記正極板における前記基板は、Pb - Ca 系合金であることを特徴とする請求項 4 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、自動車に搭載する車載装置等の電装品は増加傾向であり、電気供給源となる鉛蓄電池への容量増加の要求が高まっている。また、アイドリングストップシステムの普及により、一日のクランキング回数が増えるため、エンジン始動に関わる電池性能の向上も求められている。

この種の鉛蓄電池には、鉛又は鉛合金からなる基板を格子状とし、格子状の基板に活物質を充填した構成が広く採用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 11 - 176449 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

市場の要求に応えるには、電子の通り道である基板の集電効率を向上させる方法が考えられる。集電効率が向上することにより、活物質の充放電反応に伴う電子の授受が行われやすくなり利用率が増加する。さらに、内部抵抗が下がるため高率放電時の電圧特性も改善する。

【0005】

ところで、鉛蓄電池の極板を構成する基板は、化成等の製造工程において表面から次第に鉛酸化物へと酸化、いわゆる腐食が生じる。例えば、熟成乾燥工程では空気中の酸素によって酸化され、化成工程では硫酸液に浸され充電される事によって、鉛酸化物の層は徐々に厚くなっていく。この鉛酸化物は鉛又は鉛合金と比較して導電性に乏しい。

従来、腐食せずに残留した鉛又は鉛合金部分が真に集電効果を保持する部分であることに着目し、集電効率を向上する、といった取り組みはされていない。

【0006】

そこで、本発明は、真に集電効果を保持する部分として、内部抵抗の低い集電部分（鉛又は鉛合金部分に相当）に着目し、この部分により活物質の利用率を効率良く増加可能な鉛蓄電池を得ることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した課題を解決するため、本発明は、化成工程を経て製作される正極板及び負極板を備える鉛蓄電池において、当該鉛蓄電池は、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池であり、前記正極板及び負極板の少なくともいずれかの極板は、鉛又は鉛合金からなる基板と、前記基板に充填された活物質とを備え、前記基板は、所定の横幅に形成されて同極性の基板とストラップで接続される耳部と、前記耳部よりも広い横幅に形成されて前記活物質を充填する基板本体部とを有し、前記基板表面に生成された鉛酸化物を除いた前記基板の重量は、前記極板の重量の 20 ～ 40 % の範囲であり、前記耳部の横幅は、前記基板本体

10

20

30

40

50

部の横幅の 5 ~ 20 % の範囲であることを特徴とする。

【0008】

上記構成において、前記基板は、化成工程を含む製造工程で生じた腐食層を有し、前記腐食層を構成する鉛酸化物を除いた前記基板の重量を、前記極板の重量の 20 ~ 40 % の範囲にしてもよい。

【0009】

また、上記構成において、前記基板は、前記基板を支える足部を備え、前記鉛酸化物を除いた前記基板の重量、及び前記極板の重量は、前記耳部及び足部の重量を含まないようにしてもよい。

【0011】

また、上記構成において、前記正極板を構成する極板に対し、前記鉛酸化物を除いた前記基板の重量を、前記極板の重量の 20 ~ 40 % の範囲にしてもよい。

【0012】

また、上記構成において、前記正極板における前記基板は、Pb - Ca 系合金でもよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、真に集電効果を保持する部分に着目して鉛蓄電池の集電効率を改善することができ、活物質の利用効率、及び高率放電特性も改善することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施形態に係る鉛蓄電池の極板群の一例をストラップと共に示した図である。

【図2】基板の簡易図である。

【図3】20時間率容量試験の結果を示す図である。

【図4】高率放電特性試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の一実施の形態について説明する。

図1は本発明の実施形態に係る鉛蓄電池の極板群11の一例をストラップ12A、12Bと示した図である。

極板群11は、熟成乾燥工程を経て作製された未化成の正極板11A及び負極板11Bをセパレータ11Cを介して交互に積層し、同極性の極板11A、11Bの耳部24A、24B同士をストラップ12A、12Bで接続することによって形成される。なお、セパレータ11Cは袋状セパレータであってもよい。

鉛蓄電池は、この極板群11を不図示の電槽に収納し、電解液を注液して化成工程を行うことによって製造される。化成工程には、例えば、通電によって化成を行う電槽化成が適用される。なお、化成工程は電槽化成に限定する必要はなく、タンク化成などでもよい。

【0017】

正極板11Aは、鉛又は鉛合金からなる基板31に、ペースト状の活物質を充填した後、所定の条件で熟成乾燥工程を行って作製される。

図2は基板31の簡易図を示している。

図2に示すように、正極側の基板31は、格子状の基板に形成されている。この基板31の材料は、鉛又は鉛合金に分類される金属材料を広く適用可能であり、例えば、Pb - Ca系合金からなる圧延基板を用いて作製される。

この基板31は、矩形の外枠を形成する枠骨32と、この枠骨32の内側に、格子状に形成される複数の縦骨33及び複数の横骨34とを備えている。また、基板31の上部の片側には、枠骨32から上方に突出する耳部24Aが設けられている。また、鉛蓄電池として使用中の基板31の伸び吸収スペースを確保するため、耳部24Aとは反対側の下部

10

20

30

40

50

の片側には下方に突出する足部 2 5 A が設けられている。

【 0 0 1 8 】

基板 3 1 のうち、活物質を充填する鉛又は鉛合金からなる部分を、基板本体部 2 5 と表記し、基板本体部 2 5 には、耳部 2 4 A 及び足部 2 5 A が含まれない。基板本体部 2 5 は、矩形板状に形成され、負極板 1 1 B と対向する領域でもある。耳部 2 4 A 及び足部 2 5 A は、基板本体部 2 5 よりも小さい矩形板形状に形成されている。なお、基板 3 1 から足部 2 5 A が省略される場合もある。

図 2 には、基板 3 1 の横幅を値 L_1 で示し、耳部 2 4 A の横幅を値 L_2 で示している。

【 0 0 1 9 】

負極板 1 1 B は、耳部 2 4 B 及び足部 2 5 B が左右反対側にオフセットした位置に設けられる点を除いて、正極板 1 1 A と同形状に形成されている。負極板 1 1 B は公知の構成及び方法で作製される。セパレータ 1 1 C についても公知の構成及び方法で作製される。

【 0 0 2 0 】

ところで、鉛蓄電池の極板を構成する基板は、熟成乾燥工程及び化成工程を経る毎に表面から次第に酸化が進み、鉛酸化物の層、いわゆる腐食層が生じる。特に、正極側の基板 3 1 は負極側と比較して高電位にさらされているため、腐食が進みやすい。特に、活物質との密着性が弱い $Pb - Ca$ 系合金からなる基板 3 1 においては、基板 3 1 と活物質の界面に硫酸が入り込みやすく腐食が進みやすいことも知られている。

【 0 0 2 1 】

鉛酸化物は鉛又は鉛合金と比較して導電性に乏しい。このため、腐食せずに残留した鉛又は鉛合金部分が真に集電効果を保持する部分であると考えられる。

そこで、発明者等は、腐食せずに残留した鉛又は鉛合金部分を、正極板 1 1 A から、活物質と、腐食層（熟成乾燥工程及び化成工程を含む製造工程で基板表面に生成された鉛酸化物に相当）とを取り除いた鉛又は鉛合金部分と判断し、つまり、「基板 3 1 から鉛酸化物を除いた部分」と判断した。そして、発明者等は、正極板 1 1 A の重量に対する「基板 3 1 から鉛酸化物を除いた部分」の重量の割合 W を変えて集電効率が向上する範囲を検討した。

【 0 0 2 2 】

（試験電池）

$Pb - Ca$ 系合金からなる圧延基板を用いて、正極側の基板 3 1 の横幅 L_1 に対する耳部 2 4 A の横幅 L_2 の割合 L が 3 %、5 %、10 %、15 %、20 % 及び 25 % となるように放電ワイヤーカット法により複数の基板 3 1 を作製した。次いで、鉛粉、水、希硫酸及び短繊維を公知の方法に従って混合したペースト状の活物質を、正極板 1 1 A の重量に対する「基板 3 1 から鉛酸化物を除いた部分」の重量の割合 W が、15、20、25、30、35、40、45 % となるように充填量を調整しながら充填を行った。

【 0 0 2 3 】

負極板 1 1 B は、添加剤としてリグニン、硫酸バリウム、短繊維及びカーボンを添加し、公知の方法で作製した。セパレータはポリエチレン系のものを使用し、袋状に成形して負極板 1 1 B を挿入した。同枚数構成にて M サイズの 12 V 系鉛蓄電池を組み立て、公知の熟成乾燥工程及び化成工程を行うことで複数の試験電池を得た。

【 0 0 2 4 】

また、本試験においては、「基板 3 1 から鉛酸化物を除いた部分」の重量からは耳部 2 4 A 及び足部 2 5 A の重量を除いている。つまり、「基板 3 1 から鉛酸化物を除いた部分」の重量を、鉛酸化物を除いた基板本体部 2 1 A の重量とした。

鉛酸化物を除いた基板本体部 2 1 A の重量と、基板 3 1 の横幅 L_1 （基板本体部 2 1 A の横幅と同一）と、耳部 2 4 A の横幅 L_2 と、正極板 1 1 A の重量の確認は、化成工程後に各試験電池を解体し、活物質と、腐食層に相当する鉛酸化物と、耳部 2 4 B 及び足部 2 5 B とを取り除いた状態で行った。活物質と腐食層とを取り除く方法は、公知のアルカリ系溶液を使用する方法を用いたが、この方法に限定されない。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

割合Wが15%の水準については試作自体ができなかった。15%の水準は、基板31の重量に対する活物質の割合が多すぎたため、充填する際に変形、湾曲が生じ、不良が多発したためである。

【0026】

化成済みの各試験電池についてそれぞれ20時間率容量試験を実施した。前記20時間率容量試験は、25℃の環境下で、充電電流0.1C Aで満充電とした後、放電電流2.0 Aとし、電池電圧が10.5 Vとなるまで放電を行った。利用率は、活物質質量から理論容量を算出し、測定した20時間率容量を理論容量で除する事によって求めた。次いで、高率放電特性試験をJIS規格(JIS D 5301)に則り実施した。

図3は20時間率容量試験の結果を示す図である。図3中、横軸は、正極板11Aの重量に対する「基板31から鉛酸化物を除いた部分」の重量の割合Wを示している。また、縦軸は、20時間率容量試験で得られた活物質の利用率Sを示している。

10

【0027】

図3に示すように、割合Wが20%~40%の範囲では、割合Wが増えるほど利用率Sが増加し、割合Wが40%を超えると、利用率Sの増加量が低減する。その理由は、割合Wが増えるほど真に集電効果を有する内部抵抗の低い集電部分(鉛又は鉛合金部分に相当)が増加する故に集電効率が増加し、活物質の作用による電子の授受が効率よく行われるためと考えられる。

【0028】

一方、割合Wが45%の水準では利用率増加への効果が小さくなったが、これは活物質の性状、例えば密度による利用率Sの制限が支配的になったものと推察される。また、割合Lが利用率Sに与える影響は、比較的小さい事が分かった。

20

【0029】

図3には、割合Wが20%~40%の範囲において、割合Lが3%、5%、10%のそれぞれの近似特性を符号f1、f2、f3を付して示している。なお、割合Wが20%~40%の範囲では、割合Lが20%及び25%の場合の近似特性は近似特性f2とほぼ同じであった。

これら近似特性f1~f3に対し、割合Wが45%の範囲は低い位置にあることが明らかであり、このことから、割合Wが40%を超えた範囲で利用率増加の効果が大幅に低くなることが明らかである。

30

【0030】

図3に示すように、上記近似特性f1~f3の傾きは略同じであった。このため、割合Wに関しては、利用率増加の観点からは20~40%の範囲が望ましく、この範囲内で高い利用率を確保する観点からは35~40%の範囲がより望ましいと考えられる。

なお、近似特性f1~f3間で比較すると、割合Lが3%の場合が相対的に低い利用率であり、割合Lが10%の場合(L=20%、25%の場合も同様)が相対的に高い利用率Sであった。

【0031】

図4は高率放電特性試験の結果を示す図である。図4中、横軸は、正極側の基板31の横幅L1に対する耳部24Aの横幅L2の割合Lを示し、縦軸は、高率放電特性試験の5秒目電圧VSを示している。

40

図4に示すように、割合Lが3%の水準は他の水準と比較して電圧低下が大きかったが、5%以上の水準では割合Lを増加するほど電圧低下を抑制できる効果がみられ、特に20%までの範囲でその効果が顕著であった。

【0032】

一方、割合Lを25%まで増やすと、電圧低下を抑制する効果は頭打ちとなった。このため、割合Lに関しては、電圧抑制効果の観点からは5~25%が望ましく、耳部24Aの横幅延長による電池重量増加と電圧抑制効果のバランスを考慮すれば5~20%とすることがより望ましい。

【0033】

50

以上説明したように、真に集電効果を保持する部分として、「鉛酸化物を除いた正極側の基板 3 1」に着目し、その重量を、正極板 1 1 の重量の 2 0 ~ 4 0 % の範囲にすることによって、活物質の利用率 S を効率良く増加させることができ、鉛蓄電池 1 の集電効率を改善することが可能である。

また、「鉛酸化物を除いた正極側の基板 3 1」の重量を、化成工程を含む製造工程で生じた腐食層を構成する鉛酸化物を除いた重量としたので、腐食層を除かない場合と比べて、活物質の利用率 S をより効率良く増加させ易くなり、鉛蓄電池 1 の集電効率をより改善し易くなる。

【 0 0 3 4 】

また、「鉛酸化物を除いた正極側の基板 3 1」の重量、及び正極板 1 1 A の重量に、基板 3 1 に設けられた耳部 2 4 A 及び足部 2 5 A の重量を含まないようにしたので、集電効果への寄与度が相対的に低い耳部 2 4 A 及び足部 2 5 A を除外でき、活物質の利用率 S の向上、及び集電効率の改善を図り易くなる。

なお、耳部 2 4 A 又は足部 2 5 A の少なくともいずれかの重量を含めても特段の問題が生じない場合は、耳部 2 4 A 又は足部 2 5 A の少なくともいずれかの重量を含めてもよい。

【 0 0 3 5 】

また、耳部 2 4 A の横幅 L 2 を、基板本体部 2 1 A の横幅 L 1 の 5 ~ 2 0 % の範囲にすることによって、耳部 2 4 A の横幅延長による電池重量増加を抑えつつ、高率放電特性を向上することができる。

このようにして、工業上極めて有効な鉛蓄電池 1 を提供可能になる。特に、腐食が進みやすい正極板 1 1 A や、P b - C a 系合金を使用した極板を利用した鉛蓄電池 1 において、上記の性能向上を図ることができる。なお、上記説明では、正極板 1 1 A に本発明を適用する場合を説明したが、負極板 1 1 B に本発明を適用してもよい。また、正負両極板に本発明を適用しても良い。

本実施形態で得られる鉛蓄電池 1 は、集電効率及び効率放電特性に優れるので、クランキング回数が多いため高い電池性能が要求されるアイドリングストップ車用の電池に好適である。なお、この鉛蓄電池 1 を、アイドリングストップ車用以外の各種の用途に使用してもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形、及び変更が可能である。例えば、基板の作製方法や合金組成、重量の確認方法等を限定するものではない。また、P b - C a 系の鉛合金圧延板から放電ワイヤーカット法により基板 3 1 を作製する方法に限定されず、従来のエキスパンド法やパンチング法で生産してもよい。

【符号の説明】

【 0 0 3 7 】

- 1 1 極板群
- 1 1 A 正極板
- 1 1 B 負極板
- 1 1 C セパレータ
- 1 2 A、1 2 B ストラップ
- 2 1 A 基板本体部
- 2 4 A、2 4 B 耳部
- 2 5 A、2 5 B 足部
- 3 1 基板
- L 1 基板の横幅
- L 2 耳部の横幅

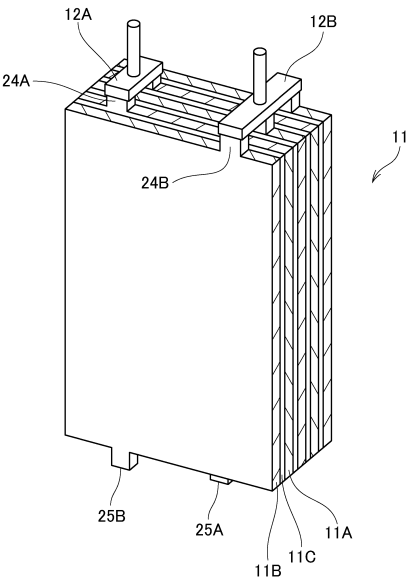
10

20

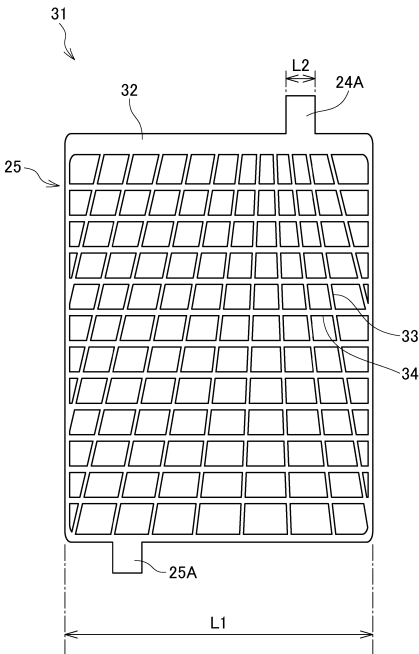
30

40

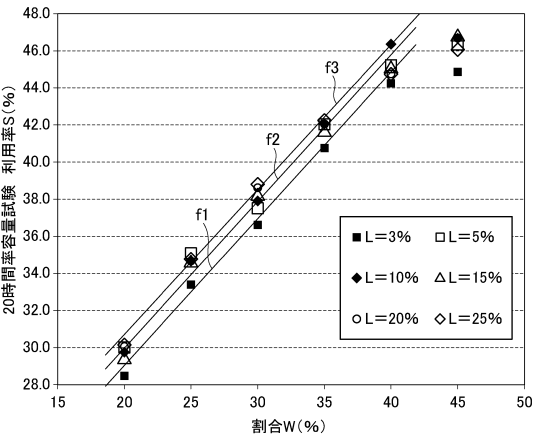
【図 1】



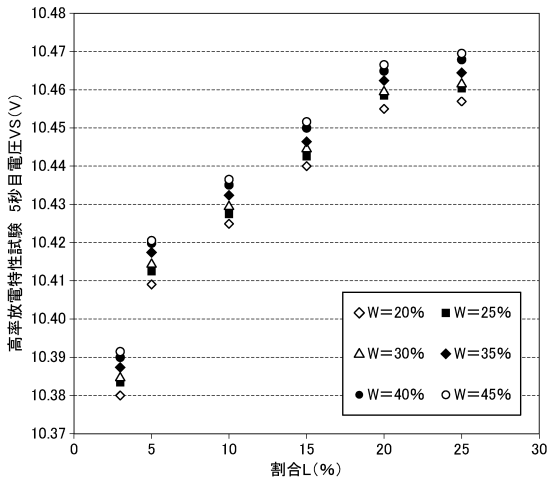
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 7 6 4 4 9 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 1 9 2 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 6 8 9 5 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 7 9 6 3 1 (WO , A 1)
特開 2 0 0 3 - 1 6 3 0 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 0 0 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 2 9 8 8 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 6 4 9 9 3 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 9 4 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 8
H 0 1 M 4 / 7 3
H 0 1 M 1 0 / 1 2
H 0 1 M 5 0 / 5 4 1