

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6094211号
(P6094211)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.

H01M 4/73 (2006.01)

F 1

H01M 4/73

A

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2012-285515 (P2012-285515)
 (22) 出願日 平成24年12月27日 (2012.12.27)
 (65) 公開番号 特開2014-127434 (P2014-127434A)
 (43) 公開日 平成26年7月7日 (2014.7.7)
 審査請求日 平成27年12月9日 (2015.12.9)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S 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 100121441
 弁理士 西村 竜平
 (74) 代理人 100113468
 弁理士 佐藤 明子
 (74) 代理人 100154704
 弁理士 齊藤 真大
 (72) 発明者 小林 俊貴
 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 G S ユアサ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極格子及び鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

格子枠骨が、正極板との対向方向に略垂直な平面状をなす垂直面と、当該垂直面以外の面であって格子枠骨の内側に形成された活物質接触面とを有し、

前記格子枠骨が、互いに略平行に対向する2つの前記垂直面を有しており、

前記活物質接触面が、前記2つの垂直面の内側端から相寄る向きに傾斜した前記正極板に非平行な傾斜面であり、

前記活物質接触面に対する前記垂直面の面積比が、0.35以下であることを特徴とする負極格子を備える鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記負極格子の前記活物質接触面の面積に対する前記垂直面の面積の比が0.2以下である請求項1に記載の鉛蓄電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池に関し、特に負極板に用いられる負極格子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

バッテリー上がり等で過放電状態となった鉛蓄電池を充電すると、浸透短絡が発生する

20

場合がある。具体的には、過放電状態となった鉛蓄電池においては、電解液の硫酸濃度が低下して硫酸鉛の溶解度が上昇し、 Pb^{2+} イオンが電解液に大量に溶解した状態となる。この状態の鉛蓄電池を充電すると、負極板から局的に金属鉛のデンドライトが成長して、セパレータを貫通して正極板に到達して浸透短絡が発生する。この浸透短絡が発生した場合、充電しても容量は回復せず、鉛蓄電池は使用できなくなる。

【0003】

活物質が導体であるときは、充電電流は活物質中に分散するが、負極活物質が硫酸鉛となり不導体化した過放電状態では、充電電流が格子に集中し、さらに内骨に比べて断面積の大きい格子枠骨に流れやすい。そのため、電解液の Pb^{2+} イオンは格子枠骨上で金属鉛として析出しやすい。このため、格子枠骨が、デンドライトの成長する起点となりやすい。具体的に充電電流は、活物質の充電と、負極格子枠骨のセパレータに接触する面から正極板側に向かって成長するデンドライトの析出とに使われると考えられる。

10

【0004】

ここで、特許文献1の図1等に示されているように、格子枠骨におけるセパレータに対向する面を負極活物質で覆うことにより、デンドライトの析出を抑えて短絡を抑制することが考えられている。

【0005】

しかしながら、格子枠骨を被覆して設けられた負極活物質は剥がれ易く、剥がれた場合には短絡抑制効果が得られないという問題がある。また、格子枠骨に対する活物質の被覆が不十分である場合には、活物質が塗られていない部分からデンドライトが成長してしまい、浸透短絡を抑えることができないという問題がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-333751号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明は、格子枠骨に対する活物質の被覆に頼ることなく、格子枠骨の形状自体を工夫することにより、デンドライトの成長を抑えて浸透短絡を防ぐことをその主たる所期課題とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明に係る負極格子は、格子枠骨が、正極板との対向方向に略垂直な垂直面と、当該垂直面以外の面であって格子枠骨の内側に形成された活物質接触面とを有し、前記活物質接触面に対する前記垂直面の面積比が、0.35以下であることを特徴とする。

【0009】

このようなものであれば、格子枠骨の活物質接触面に対する垂直面の比を0.35以下としているので、デンドライトの成長を抑えて浸透短絡を防ぐことができる。本発明の効果を示す試験結果については、後述する。なお、垂直面とは、格子枠骨に対して平面状のセパレータを接触させた場合に、当該セパレータと接触可能な面である。また、前記垂直面及び前記活物質接触面を有する格子枠骨が、上枠骨のみであっても、本発明の効果が奏される。また、前記格子枠骨が、上枠骨と下枠骨とであれば、本発明の効果を顕著にすることができる。さらに、前記格子枠骨が、上枠骨と、下枠骨と、上枠骨及び下枠骨を接続する縦枠骨（左右枠骨）とであれば、本発明の効果を一層顕著にすることができる。

40

【0010】

前記格子枠骨が、互いに略平行に対向する2つの前記垂直面を有しており、前記活物質接触面が、前記2つの垂直面の内側端から相寄る向きに傾斜した傾斜面を有することが望ましい。これならば、垂直面の面積を小さくしつつ、活物質接触面の面積を大きくする形状を簡単に実現することができる。

50

【0011】

本発明の格子枠骨の具体的な実施の態様としては、前記格子枠骨の断面において、前記活物質接触面の輪郭形状が、概略三角形状、概略台形状、概略部分円形状、概略部分橢円形状であることが望ましい。ここで、格子枠骨における横枠骨及び縦枠骨はそれぞれ、製造上の観点から等断面形状であることが望ましいが、格子枠骨の活物質接触面に対する垂直面の比が0.35以下の範囲内であれば、一様な断面であることに限られない。

【発明の効果】

【0012】

このように構成した本発明によれば、格子枠骨に対する活物質の被覆に頼ることなく、格子枠骨の形状自体を工夫して、活物質接触面の面積に対する垂直面の面積の比を0.35以下としているので、デンドライトの成長を抑えて浸透短絡を防ぐことができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本実施形態の負極板の平面図及びA-A線断面図。

【図2】同実施形態の負極板の部分拡大断面図。

【図3】過放電放置試験に用いた格子枠骨の形状を示す各部寸法を示す模式図。

【図4】過放電放置試験に用いた負極格子形状（格子の輪郭形状が概略三角形状である格子形状（1）、及び概略台形状である格子形状（2））を示す模式図。

【図5】負極板における格子枠骨の変形例を示す断面図。

【発明を実施するための形態】

20

【0014】

以下に本発明に係る負極板の一実施形態について図面を参照して説明する。

【0015】

本実施形態の負極板1は、例えば自動車に搭載される鉛蓄電池に用いられるものであり、図1及び図2に示すように、集電のための耳部を有する格子枠骨21及び当該格子枠骨21に設けられた格子状の格子内骨22を有する格子2と、当該格子2に形成された開口に充填されて前記格子2に保持される負極活物質3とを有する。前記格子枠骨21は、格子2の外形（輪郭）の全部又は一部を形成する周囲枠であり、本実施形態では、耳部を有する上枠骨と、当該上枠骨に対向して設けられた下枠骨と、前記上枠骨及び下枠骨の左右両端部それぞれを接続する縦枠骨とからなる平面視概略矩形枠状をなすものである。

30

【0016】

そして、格子枠骨21は、特に図2に示すように、セパレータ4に接触するセパレータ接触面21aと、充填された負極活物質3が接触する活物質接触面21bとを有する。つまり、負極活物質3は、格子枠骨21におけるセパレータ接触面21aとなる正面及び背面を意図的に被覆しないように格子2に充填されている。

【0017】

セパレータ接触面21aは、正極板との対向方向に略垂直な垂直面であって、平面状をなすセパレータ4と接触可能な平面であり、正面側及び背面側に形成された互いに略平行に対向するものである。

【0018】

40

また、活物質接触面21bは、互いに対向する2つのセパレータ接触面21aの内側端に連続する面である。具体的に活物質接触面21bは、セパレータ接触面21aの内側端から相寄る向きに傾斜して、前記セパレータ4に対して非平行な傾斜面を有する。ここで、傾斜面は平面であっても良いし、湾曲した面であっても良い。図2には、活物質接触面21b全体が前記セパレータ4に対して非平行な平面状の傾斜面である場合を示している。なお、活物質接触面21bの具体的な断面形状は、後述する。

【0019】

本実施形態の負極格子1は、活物質接触面21bの面積Sに対する、正面側又は背面側の一方のセパレータ接触面21aの面積sの比（s/S）が、0.35以下となるように構成されている。このようにs/Sを0.35以下とすることで、デンドライトの成長を

50

抑えて浸透短絡を防ぐことができる。この数値範囲とした根拠となる実施例を以下に示す。なお、以下の実施例は本発明の一実施態様であり、本発明はこれに限定されない。

【0020】

<鉛蓄電池の作製>

本発明に係る負極板1を用いた鉛蓄電池の作製方法を以下に示す。

鉛蓄電池の負極板1の格子形状は、図3及び図4に示すとおりである。図4の形状区分(1)は、格子枠骨21の断面において、活物質接触面21bの輪郭形状が概略三角形状をなすものであり、形状区分(2)は、活物質接触面21bの輪郭形状が概略台形状をなすものである。

【0021】

ここで、格子枠骨21の2つのセパレータ接触面21aそれぞれの面積s1、s2は、図3に示す各寸法を用いて、

$$s_1 = (A_1 + B_1) \times Y + (C_1 + D_1) \times X,$$

$s_2 = (A_2 + B_2) \times Y + (C_2 + D_2) \times X$ 、から計算される見かけの面積とした。本実施形態では、 $A_1 = A_2$ 、 $B_1 = B_2$ 、 $C_1 = C_2$ 、 $D_1 = D_2$ であるため、2つのセパレータ接触面21aそれぞれの面積s1、s2は互いに同一である(以下、それらを区別しない場合は面積sと表わす。)。なお、2つのセパレータ接触面21aの面積s1、s2は、互いに異なるものであっても良い。例えば、 $A_1 > A_2$ であり、正面側のセパレータ接触面21aが大きい場合($s_1 > s_2$)の場合には、正面側のセパレータ接触面21a(A_1 側のセパレータ接触面21a)を用いて、 s_1 / S が0.35以下であるか否かを評価することが好ましい。

【0022】

また、格子枠骨21の活物質接触面21bの面積Sは、図3に示す各寸法を用いて、

$$S = (a_1 + a_2 + a_3 + b_1 + b_2 + b_3) \times Y + (c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3) \times X$$

【0023】

なお、上記のセパレータ接触面21aの面積sの算出式においては、角部分を重複して計算していることになるが、角部分の面積は全体に対してわずかであるため、重複して計算しても実質的に問題無いと考えた。また、活物質接触面21bの面積Sの算出式も実際とは異なるが、より簡易的な評価ができるように上記各式により定義した。

【0024】

上記のセパレータ接触面21a及び活物質接触面21bが上枠骨のみに形成されている場合には、

格子枠骨21の2つのセパレータ接触面21aそれぞれの面積s1、s2は、図3に示す各寸法を用いて、

$$s_1 = C_1 \times X、又は、s_2 = C_2 \times X、から計算される見かけの面積となり、$$

格子枠骨21の活物質接触面21bの面積Sは、図3に示す各寸法を用いて、

$S = (c_1 + c_2 + c_3) \times X$ から計算される見かけの面積となる。なお、このように構成した負極板であっても、後述する浸透短絡防止機能を発揮することができる。

【0025】

また、セパレータ接触面21a及び活物質接触面21bが上枠骨及び下枠骨に形成されている場合には、

格子枠骨21の2つのセパレータ接触面21aそれぞれの面積s1、s2は、図3に示す各寸法を用いて、

$s_1 = (C_1 + D_1) \times X、又は、s_2 = (C_2 + D_2) \times X、から計算される見かけの面積となり、$

格子枠骨21の活物質接触面21bの面積Sは、図3に示す各寸法を用いて、

$S = (c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3) \times X$ から計算される見かけの面積となる。

なお、このように構成した負極板であっても、後述する浸透短絡防止機能を発揮することができる。

10

20

30

40

50

【0026】

実施例における格子枠骨21の各寸法(A(=A1、A2)、B(=B1、B2)、C(=C1、C2)、D(=D1、D2)、X、Y、a1、a2、a3、b1、b2、b3、c1、c2、c3、d1、d2、d3)は、以下の表1に示すとおりである。

【0027】

前記各寸法の格子枠骨21を有する格子2を重力铸造法にてそれぞれ作製した。ここで、格子2の厚さは1.3mm、格子合金はPb-0.07%Ca-0.6%Snとし、0.8mm四方の概略正方形形状の断面形状を有する格子内骨22を、格子2の横断面方向の長さXを6等分するよう18mm間隔で、また格子2の縦断面方向の長さYを25等分するよう5mm間隔で配置した。格子2に、ボールミル法で作製した鉛粉に0.15質量%のリグニン、0.2質量%のカーボンブラック、0.5質量%の硫酸バリウム、0.1質量%のアクリル纖維、11質量%の水及び7質量%の希硫酸(20における比重:1.40)を加えて混練した負極ペーストを75g充填して未化成の負極板を得た。負極板に対向する正極板の格子として、格子枠骨が表1に示す格子番号(1)の格子2と同じ各寸法を有し、厚さが1.3mm、格子合金がPb-0.07%Ca-1.5%Snで、かつ格子内骨が前記格子2と同様であるものを重力铸造法にて作製した。前記正極板の格子に、ボールミル法で作製した鉛粉に0.1質量%のアクリル纖維、13質量%の水及び11質量%の希硫酸(20における比重:1.40)を加えて混練した正極ペーストを95g充填して未化成の正極板を得た。

【0028】

前記未化成の負極板5枚と未化成の正極板4枚とを、AGMセパレータを介して交互に積層し、同極性の極板を互いに溶接して極板群とし、得られた極板群6個を、隔壁によって隔てられた電槽に20±10kgfの挿入力がかかる状態で挿入し、各極板群を直列に溶接した後、蓋及び端子溶接を実施して未化成の電池を作製した。この未化成の電池に、20での比重が1.22の希硫酸に硫酸ナトリウムを10g/Lの濃度で添加した電解液をセルあたり300mL注液し、25水槽で電槽化成を実施した後、制御弁を取り付けることで、外形寸法がJIS D 5301に規定される34B19R形と同じである制御弁式鉛蓄電池(公称電圧12V、5時間率定格容量27Ah)を製造した。

【0029】

<試験方法>

作製した電池において、バッテリー上がりによる過放電状態からの充電を想定した過放電放置試験を実施した。この過放電放置試験では、25にて放電電流5.4Aで放電終止電圧10.5Vまで放電した後、75にて10Wランプに接続して13日間放置し、その後、75にて充電電流0.4Aで16時間充電する試験サイクルを繰り返し行った。そして、短絡により充電電圧にふらつきが生じた時点を寿命とした。なお、一般的に、ユーザは3回バッテリーが上がると、バッテリーを交換すると言われているため、本試験ではその4倍に当たる12回まで短絡が起きないことを本発明の条件とした。

【0030】

<試験結果>

以下の表1に、本試験の結果として、短絡が発生するまでの過放電放置試験の試験サイクル数を示した。

【0031】

表1の試験結果から分かるように、s/Sが0.35よりも大きいものにおいては試験サイクル数が6回目において短絡が発生してしまうことが分かった。一方で、s/Sが0.35以下のものにおいては、格子枠骨21の断面形状に関わらず、試験サイクル数が何れも12回以上であり、短絡発生が抑えられていることが分かった。特に、s/Sが0.20以下のものにおいては、試験サイクル数が30回を超えても短絡が発生しないことが分かり、短絡抑制効果がより一層顕著となることが分かった。

【0032】

なお、この試験においては格子枠骨21の横枠骨及び縦枠骨それぞれの断面形状が等断

10

20

30

40

50

面形状で一様な断面であったが、 s / S が 0 . 3 5 以下であれば一様な断面である必要はない。また、この例では、 $A = B$ 、 $C = D$ 、 $a_1 = b_1 = c_1 = d_1$ 、 $a_2 = b_2 = c_2 = d_2$ 、 $a_3 = b_3 = c_3 = d_3$ としたが、それらの値を互いに異なるものとしても良い。

【 0 0 3 3 】

【表1】

格子形状	格子番号	備考	格子各部寸法及び面積										判定時短絡発生の有無	短絡発生までの試験回数(回)	
			s/S	A,B (mm)	C,D (mm)	X (mm)	Y (mm)	s (mm ²)	a1,b1,c1,d1 (mm)	a2,b2,c2,d2 (mm)	a3,b3,c3,d3 (mm)	S (mm ²)			
	(1)	-	比較例	0.41	0.70	0.70	108	125	326.2	0.85	0.85	-	792.2	×	6回目
	(2)		比較例	0.38	0.65	0.65	1	↑	302.9	0.85	0.85	-	792.2	×	6回目
	(3)		格子番号(1)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を小さくした場合	0.35	0.60	0.60	1	↑	279.6	0.85	0.85	-	792.2	○	13回目
	(4)		格子番号(1)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を小さくした場合	0.29	0.50	0.50	1	↑	233.0	0.85	0.85	-	792.2	○	15回目
	(5)		格子番号(1)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.26	0.45	0.45	1	↑	209.7	0.85	0.85	-	792.2	○	18回目
	(6)		格子番号(1)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.18	0.30	0.30	1	↑	139.8	0.85	0.85	-	792.2	○	30回以上
	(7)		格子番号(1)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.09	0.15	0.15	1	↑	69.9	0.85	0.85	-	792.2	○	30回以上
	(8)		格子番号(1)より活物質に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.32	0.70	0.70	1	↑	326.2	1.10	1.10	-	1025.2	○	15回目
	(9)		格子番号(1)より活物質に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.27	0.70	0.70	1	↑	326.2	1.30	1.30	-	1211.6	○	18回目
	(10)	-	比較例	0.41	0.70	0.70	1	↑	326.2	0.70	0.70	0.30	792.2	×	6回目
	(11)		格子番号(10)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を小さくした場合	0.32	0.55	0.55	1	↑	256.3	0.70	0.70	0.30	792.2	○	14回目
	(12)		格子番号(10)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.24	0.40	0.40	1	↑	186.4	0.70	0.70	0.30	792.2	○	15回目
	(13)		格子番号(10)よりもセバレー塔に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.09	0.15	0.15	1	↑	69.9	0.70	0.70	0.30	792.2	○	30回以上
	(14)		格子番号(10)より活物質に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.33	0.70	0.70	1	↑	326.2	0.90	0.90	0.30	978.6	○	14回目
	(15)		格子番号(10)より活物質に接する格子棒骨の見かけ面積を大きくした場合	0.28	0.70	0.70	1	↑	326.2	1.00	1.00	0.50	1165.0	○	15回目

【0034】

このように構成した本実施形態の負極板1によれば、格子棒骨21の活物質接触面21

b の面積 S に対するセパレータ接触面 21a の面積 s の比を 0.35 以下としているので、デンドライトの成長を抑えて浸透短絡を防ぐことができる。具体的には、格子枠骨 21 におけるセパレータ接触面 21a の面積 s を小さくすることで、金属鉛が析出する面の面積を小さくすることができる。また、活物質接触面 21b の面積 S を大きくすることで、格子枠骨 21 を流れる電流が表面積の大きい活物質接触面 21b を介して負極活物質 3 に分散して、セパレータ接触面 21a に局所的に金属鉛が析出してデンドライトが成長することを抑制し、浸透短絡を防ぐことができる。また、活物質接触面 21b の面積 S に対するセパレータ接触面 21a の面積 s の比を 0.20 以下とした場合には、より長期に亘って浸透短絡を防ぐことができる。

【0035】

10

なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。

【0036】

例えば、負極板 1 の格子枠骨 21 の断面形状としては、前記実施形態に例示したものに限られず、図 5 に示すように、格子枠骨 21 の断面における活物質接触面 21b の輪郭形状が、(A) 概略部分円形状及び (B) 概略部分橜円形状であっても良い。また、負極板 1 の格子枠骨 21 の断面形状が、図 5 に示すように、(C) 概略平行四辺形、(D) 概略五角形状、(E) 概略六角形状又は (F) 概略円形状であっても良い。

【0037】

20

また、前記実施形態では、鋳造格子における格子形状について示したが、鋳造格子に限られず、例えばエキスパンド格子やパンチング格子等であっても良い。ここで、負極格子をエキスパンド格子とした場合には、格子枠骨は集電のための耳部を有する上枠骨及び当該上枠骨に対向する下枠骨からなる。この格子枠骨の活物質接触面の面積に対するセパレータ接触面の面積の比を 0.35 以下とする。

【0038】

さらに、前記実施形態の負極板を用いた電池としては、自動車用に限られることなく、例えば産業用であっても良い。また、制御弁式電池に限られず、液式電池であっても良い。

【0039】

その上、前記実施形態では、セパレータ接触面を格子枠骨の両面に有するものであったが、セパレータ接触面を格子枠骨の片面のみに有するものであっても良い。

30

【0040】

加えて、負極板及びセパレータとの間にシート等を挟んでも良いし、当該シート等によつて格子全体又は格子枠骨を覆うような構成としても良い。

【0041】

その他、本発明は前記実施形態に限られず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。

【符号の説明】

【0042】

1 . . . 負極板

40

2 . . . 格子

21 . . . 格子枠骨

21a . . . セパレータ接触面 (垂直面)

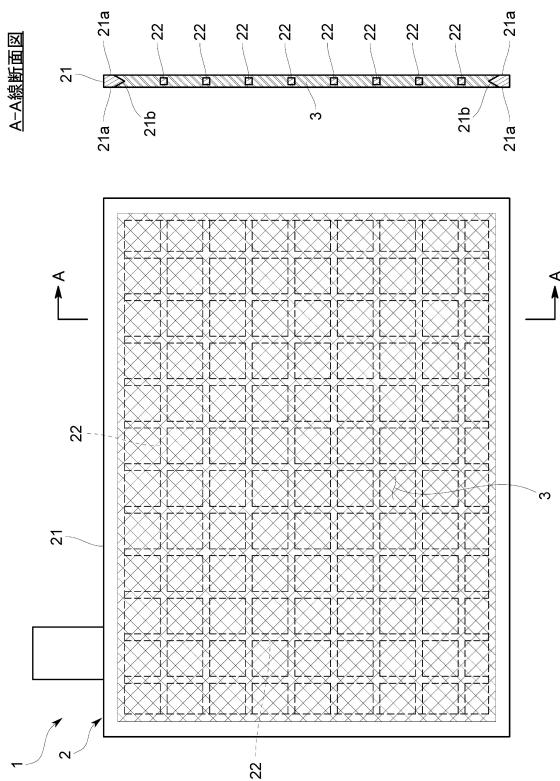
21b . . . 活物質接触面

22 . . . 格子内骨

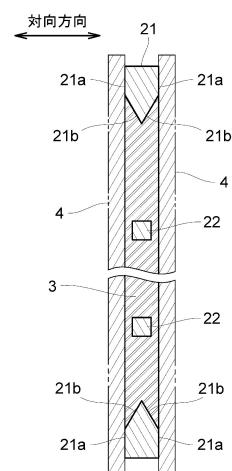
3 . . . 負極活物質

4 . . . セパレータ

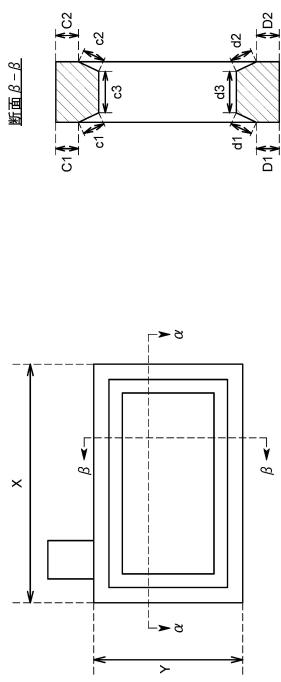
【図1】



【図2】



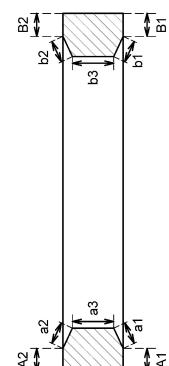
【図3】



【図4】

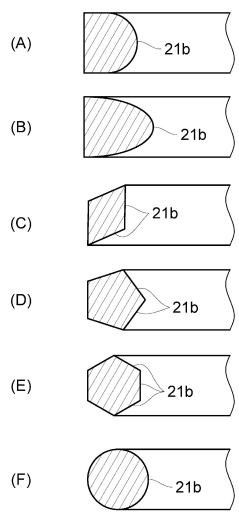


形状区分(1)



形状区分(2)

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 賢

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G S ユアサ内

審査官 立木 林

(56)参考文献 実公昭34-002128 (JP, Y1)

実開昭59-017560 (JP, U)

特開昭56-028471 (JP, A)

実公昭50-010496 (JP, Y1)

特開平06-333751 (JP, A)

特開昭62-208552 (JP, A)

特開2012-119175 (JP, A)

実開昭61-141769 (JP, U)

実開昭61-141770 (JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/66-84

H01M 4/02-04

H01M 4/14-34

H01M 10/02-34