

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4433593号
(P4433593)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/14	(2006.01)	HO 1 M 4/14 Q
C 2 2 C	11/06	(2006.01)	C 2 2 C 11/06
HO 1 M	4/68	(2006.01)	HO 1 M 4/68 A
HO 1 M	10/16	(2006.01)	HO 1 M 10/16 S

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-284453 (P2000-284453)
(22) 出願日	平成12年9月20日 (2000.9.20)
(65) 公開番号	特開2002-93409 (P2002-93409A)
(43) 公開日	平成14年3月29日 (2002.3.29)
審査請求日	平成18年10月18日 (2006.10.18)

(73) 特許権者	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区明石町8番1号
(72) 発明者	高林 久顯 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内

審査官 近野 光知

(56) 参考文献	実開平05-041060 (JP, U) 実開昭59-134271 (JP, U) 特開平11-213993 (JP, A) 特開2000-021414 (JP, A)
-----------	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御弁式鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

錫を0.9～2.5質量%含み、カルシウムと前記錫との質量比が0.09以下であり、残部を鉛とする鉛-カルシウム-錫合金製の格子体を用いたペースト式正極板と、ペースト式負極板と、リテーナとを積層した極板群を加圧して用いる制御弁式鉛蓄電池において、前記格子体の体積が、前記ペースト式正極板の体積の15体積%以上30体積%以下であることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

【請求項2】

前記格子体の縦枠骨と縦内骨の合計の体積が、前記ペースト式正極板の体積の8体積%以上12体積%以下であることを特徴とする請求項1記載の制御弁式鉛蓄電池。

【請求項3】

前記格子体の縦骨間隔が、20mm未満であることを特徴とする請求項1又は2記載の制御弁式鉛蓄電池。

【請求項4】

電槽化成後における前記ペースト式正極板の活物質層の密度が、3.5～4.4g/m³であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の制御弁式鉛蓄電池。

【請求項5】

前記極板群の加圧力が、20kPa以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の制御弁式鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、制御弁式鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

制御弁式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、無停電電源装置などの非常用電源設備や電力貯蔵用として使用されている。制御弁式鉛蓄電池に用いる正極板として、鉛合金からなる格子体にペースト状活物質を充填して作製する、ペースト式正極板を用いるのが一般的である。

【0003】

制御弁式鉛蓄電池をサイクル用途として使用する場合において、放電量に対する充電量が充分でない場合には、前記ペースト式正極板の活物質層に放電生成物である硫酸鉛が残留する。そして、前記したような不十分な充電を繰り返して行くと、前記硫酸鉛が蓄積するために、制御弁式鉛蓄電池の放電容量が低下するという問題点がある。

【0004】

一方、充電量を多くして過充電をすると、正極板の活物質が泥状化しやすくなったり、集電体として用いている格子体の腐食によって、制御弁式鉛蓄電池が短期間に寿命になるという問題点があることも知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記した傾向は、正極板の寸法が大きくなるほど顕著になることが知られている。すなわち、正極板の寸法が大きくなると、集電端子から遠い位置ほど内部抵抗の増加に伴う電圧のドロップが大きくなる。したがって、前記集電端子に近い位置では、比較的少ない充電量で放電生成物である硫酸鉛の除去が可能となるものの、耳部から遠い位置では充電が入りにくく、硫酸鉛が残留しやすいため放電容量の低下が起こる。

【0006】

そこで、耳部から遠い位置の硫酸鉛を除去するために、充電量を過剰にする必要がある。その結果、前記集電端子に近い部分の正極活物質が過充電されて泥状化しやすくなる。また、充電量を多くすることによって、電解液中の水が分解されて水素ガスの発生が起こり、その結果、電解液量が減少して早期に寿命となるという問題点もある。さらに、過充電によって、正極板の集電体として用いられている格子体が腐食しやすくなるという問題点もある。

【0007】

本発明は上記した課題を解決するものであり、正極板や負極板の寸法が大きい制御弁式鉛蓄電池において、正極板の集電特性を改良し、充電受け入れ性を向上させることによって過充電量を低減し、長寿命化をはかることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記した課題を解決するために、正極板の格子体や、それを用いた正極板及び極板群の加圧条件を改良したものである。

【0009】

すなわち、第一の発明は、錫を0.9～2.5質量%含み、カルシウムと前記錫との質量比が0.09以下であり、残部を鉛とする鉛-カルシウム-錫合金製の格子体を用いたペースト式正極板と、ペースト式負極板と、リテーナとを積層した極板群を加圧して用いる制御弁式鉛蓄電池において、前記格子体の体積が、前記ペースト式正極板の体積の15体積%以上30体積%以下であることを特徴とする。

【0010】

第二の発明は、前記格子体の縦枠骨と縦内骨の合計の体積が、前記ペースト式正極板の体積の8体積%以上12体積%以下であることを特徴とし、第三の発明は、前記格子体の縦骨間隔が、20mm未満であることを特徴とし、第四の発明は、電槽化成後における前

10

20

30

40

50

記ペースト式正極板の活物質層の密度が、 $3.5 \sim 4.4 \text{ g/ml}$ であることを特徴とし、第五の発明は、前記極板群の加圧力が、 20 kPa 以上であることを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

1. 正極板

以下の実験では、カルシウムが 0.09 質量%、錫が 1.5 質量%、前記カルシウムと前記錫との質量比を 0.06 とし、残部を鉛とする鉛-カルシウム-錫合金を格子体に用いた。

【0013】

そして、図1に示すように、鑄造によって格子体の長辺9の寸法値を 300 mm とし、短辺8の寸法値を 200 mm とする略長方形形状をし、縦骨間隔6が 15 mm である後述する各種の正極用格子体を作製した。

【0014】

従来から使用している一酸化鉛を $70 \sim 80$ 質量%含む鉛粉に、比重 1.40 の硫酸と適量の水を加えて正極用ペースト状活物質を作製し、それを前記した各種の格子体に充填し、 35 、相対湿度が 90% 以上の雰囲気中で 24 h の条件で熟成・乾燥させてペースト式正極板を作製した。

【0015】

2. 制御弁式鉛電池の作製

上記したペースト式正極板2枚と、従来から使用されてきたカーボンを 2 質量%含むペースト式負極板3枚とをガラス繊維製のリテーナを介して組み合わせ、それらを積層・溶接して極板群を作製する。

【0016】

そして、該極板群の両側面にポリプロピレン製のスペーサを当接させた状態で電槽に挿入した後、電解液を注液し、電槽化成をして $2 \text{ V} - 100 \text{ Ah}$ の制御弁式鉛蓄電池を作製した。前記制御弁式鉛蓄電池を解体して、ペースト式正極板の活物質層の密度を測定した。

【0017】

なお、ペースト式負極板やリテーナの仕様及び、制御弁式鉛蓄電池の作製条件等は従来と同一の条件である。

【0018】

3. サイクル寿命試験条件

作製した制御弁式鉛蓄電池は、 10 A 放電(0.1 CA 、放電終止電圧： 1.8 V)を行い、初期の放電容量を測定した。そして、 0.1 CA の定電流で満充電状態にした後、 25 A (0.25 CA)で 3 h 放電する。その後、 2.45 V/セル (制限電流： 25 A (0.25 CA))の定電圧充電で放電量の 102% を充電するパターンのサイクル寿命試験を行った。

【0019】

制御弁式鉛蓄電池の放電容量は、 100 サイクル毎に 10 A 放電(0.1 CA 、放電終止電圧： 1.8 V)して、放電容量の確認を行い、初期の放電容量の 80% 以下まで低下した時点をもって寿命とした。なお、電解液の成層化現象を生じにくくするため、制御弁式鉛蓄電池の極板面がほぼ水平になるような状態でサイクル寿命試験を実施した。

【0020】

また、 500 サイクル目に一部の制御弁式鉛蓄電池を解体し、ペースト式正極板の耳部5付近と、該耳部5から最も離れた対角線上の部分について正極活物質を取り出し、該活物質中の硫酸鉛量を測定してその差を比較した。以下において、この差を硫酸鉛量の差(%)と呼ぶことにする。

【0021】

【実施例】

10

20

30

40

50

(比較例 1、2、実施例 1～4)

図 1 に示す正極用の格子体において、ペースト式正極板の体積に占める前記格子体の体積の割合(以下、格子体体積%と呼ぶ)が、前記制御弁式鉛蓄電池の硫酸鉛量の差(%)やサイクル寿命特性に、どの様に影響するかについて実験した。

【0022】

以下の実験では、格子体の形状を彫り込んだ鋳型の溝の深さを変えることにより、前記格子体の体積が、前記ペースト式正極板の体積のそれぞれ 5、10、15、20、25、30 体積%にした。以下において、前記格子体の体積が、前記ペースト式正極板の体積に占める割合を、格子体体積%と呼ぶことにする。

【0023】

従来から使用している一酸化鉛を 70～80 質量%含む鉛粉に、比重 1.40 の硫酸と水を加えて、水分量が 13.2 質量%の正極用ペースト状活物質を作製し、それを前記した各種の格子体に充填し、35、相対湿度が 90%以上の雰囲気中で 24 h の条件で熟成・乾燥させてペースト式正極板を作製して極板群とした。

【0024】

そして、前記極板群の両側面に当接するポリプロピレン製のスペーサの枚数を調整することにより、極板群の加圧力を 30 kPa にした。なお、その他の制御弁式鉛蓄電池の作製条件やサイクル寿命試験条件等は上述したものである。

【0025】

表 1 に、これらの制御弁式鉛蓄電池について、格子体体積%と硫酸鉛量の差(%)及びサイクル寿命の関係を示す。表 1 より格子体体積%が 15 体積%以上の制御弁式鉛蓄電池では、放電時の硫酸鉛量の差が小さく、良好なサイクル寿命特性を示した。すなわち、本発明を用いると正極板全体に均一に充電が入りやすく、充電量の過不足を少なくできるため、制御弁式鉛蓄電池が長寿命化したものと考えられる。

【0026】

【表 1】

	格子体体積% (体積%)	硫酸鉛量の差(%) (500 サイクル目)	寿命 (サイクル)
比較例 1	5	17	800
比較例 2	10	12	1000
実施例 1	15	6	1900
実施例 2	20	5	2000
実施例 3	25	3	2100
実施例 4	30	3	2100

【0027】

(実施例 1、5～8)

図 1 に示す正極用の格子体において、格子体体積%を 15%に固定し、縦枠骨 1 と縦内骨 2 の合計体積が前記制御弁式鉛蓄電池の硫酸鉛量の差(%)やサイクル寿命に、どの様に影響するかについて実験した。

【0028】

以下の実験では、格子体の彫り込んだ鋳型の溝の深さを変えることにより、縦枠骨 1 と縦内骨 2 の合計体積がペースト式正極板の体積に占める割合をそれぞれ 4%、6%、8%、

10

20

30

40

50

10%、12%に調整した。以下において、縦枠骨1と縦内骨2の合計体積が、前記ペースト式正極板の体積に占める割合を、縦骨体積%と呼ぶことにする。

【0029】

従来から使用している一酸化鉛を70～80質量%含む鉛粉に、比重1.40の硫酸と水を加えて作製した水分量が13.2質量%の正極用ペースト状活物質を作製し、それを前記した各種の格子体に充填し、35℃、相対湿度が90%以上の雰囲気中で24hの条件で熟成・乾燥させて正極板を作製した。

【0030】

そして、前記極板群の両側面に当接するポリプロピレン製のスペーサの枚数を調整することにより、極板群の加圧力を30kPaにした。なお、その他の制御弁式鉛蓄電池の作製条件やサイクル寿命試験条件等は上述したものである。

【0031】

表2に、これらの制御弁式鉛蓄電池について、縦骨体積%と硫酸鉛量の差(%)及びサイクル寿命の関係を示す。表2より縦骨体積%が8体積%以上の制御弁式鉛蓄電池では、放電時の硫酸鉛量の差が小さく、良好なサイクル寿命特性を示した。すなわち、本発明を用いると正極板全体に均一に充電が入りやすく、過充電量を少なくすることができるため、制御弁式鉛蓄電池が長寿命化できたものと考えられる。

【0032】

【表2】

	縦骨体積% (体積%)	硫酸鉛量の差(%) (500サイクル目)	寿命 (サイクル)
実施例5	4	19	1100
実施例6	6	14	1300
実施例1	8	6	1900
実施例7	10	5	2000
実施例8	12	3	2100

【0033】

(実施例7、9～13)

図1に示す正極用の格子体において、格子体体積%を15%、縦骨体積%が10%の正極用格子体を用い、正極活物質密度が前記制御弁式鉛蓄電池のサイクル寿命に、どの様に影響するかについて実験した。

【0034】

従来から使用している一酸化鉛を70～80質量%含む鉛粉に、比重1.40の硫酸と水を加えて作製した水分量がそれぞれ、9.6、11.7、13.2、14.3、15.3、16.4質量%の正極用ペースト状活物質を作製し、それらを前記した格子体に充填し、35℃、相対湿度が90%以上の雰囲気中で24hの条件で熟成・乾燥させて正極板を作製した。

【0035】

そして、前記極板群の両側面に当接するポリプロピレン製のスペーサの枚数を調整することにより、極板群の加圧力を30kPaにした。なお、その他の制御弁式鉛蓄電池の作製条件やサイクル寿命試験条件等は、上述したものである。

【0036】

電槽化成後の正極板の活物質層密度とサイクル寿命の関係を表3に示す。表3に示す様に

、水分量を調節することにより、正極活物質密度を 3.5 ~ 4.4 g / ml にすることによって制御弁式鉛蓄電池の寿命性能が向上する。

【0037】

【表3】

—	水分量 (%)	活物質層の 密度(g/ml)	寿命 (サイクル)
実施例9	16.4	3.1	1100
実施例10	15.3	3.3	1500
実施例11	14.3	3.5	1900
実施例7	13.2	3.7	2000
実施例12	11.7	4.0	2200
実施例13	9.6	4.4	2200

10

20

【0038】

(実施例7、14~19)

図1に示す正極用の格子体において、格子体体積%を15%、縦骨体積%が10%の正極用格子体を用い、極板群の加圧力が前記制御弁式鉛蓄電池のサイクル寿命に、どの様に影響するかについて実験した。

【0039】

従来から使用している一酸化鉛を70~80質量%含む鉛粉に、比重1.40の硫酸と水を加えて作製した水分量が13.2質量%の正極用ペースト状活物質を作製し、それらを前記した格子体に充填し、35℃、相対湿度が90%以上の雰囲気中で24hの条件で熟成・乾燥させて正極板を作製した。すなわち、正極用のペースト状活物質中の水分量を調整することにより、電槽化成後の正極活物質密度が3.7g/mlとなる正極板を用いた。

30

【0040】

そして、電槽と極板群の両側面に当接するポリプロピレン製のスペーサの枚数を調整することにより、極板群の加圧力を5~100kPaに調整した。なお、その他の制御弁式鉛蓄電池の作製条件やサイクル寿命試験条件等は、前述したものである。

【0041】

表4に極板群の加圧力とサイクル寿命の関係を示す。極板群の加圧力を20kPa以上にすることによって、長寿命な制御弁式鉛蓄電池を作製することができる。

【0042】

【表4】

40

—	加圧力 (k P a)	寿命 (サイクル)
実施例 1 4	5	8 0 0
実施例 1 5	1 0	1 0 0 0
実施例 1 6	1 5	1 4 0 0
実施例 1 7	2 0	1 9 0 0
実施例 3	3 0	2 0 0 0
実施例 1 8	5 0	2 1 0 0
実施例 1 9	1 0 0	2 2 0 0

10

【 0 0 4 3 】

なお、前記格子体として錫を 0 . 9 ~ 2 . 5 質量% 含み、前記カルシウムと前記錫との質量比が 0 . 0 9 とする範囲の鉛合金を用いた場合でも、同様の結果を得た。なお、質量比が 0 . 0 9 以下の範囲の鉛合金を格子体に用いると取り扱いが容易となることや、過充電によっても腐食されにくくなるため好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

また、詳細なデータは示さなかったが、格子体の縦骨間隔が 2 0 m m 以上では、充填時にペースト状活物質が格子体から剥離しやすいという問題点が認められるため、格子体の縦骨間隔は 2 0 m m 未満にするのが好ましい。又、上記した実施例では、放電量の 1 0 2 % を充電した場合の実施例を示したが、1 0 3 ~ 1 0 5 % の範囲の充電量でも同様の傾向を示した。

【 0 0 4 5 】

【 発明の効果 】

上述したように、本発明を用いると正極活物質に充電が入りやすくなり、長寿命な制御弁式鉛蓄電池を提供することができるため、その工業的価値はきわめて大なるものである。

30

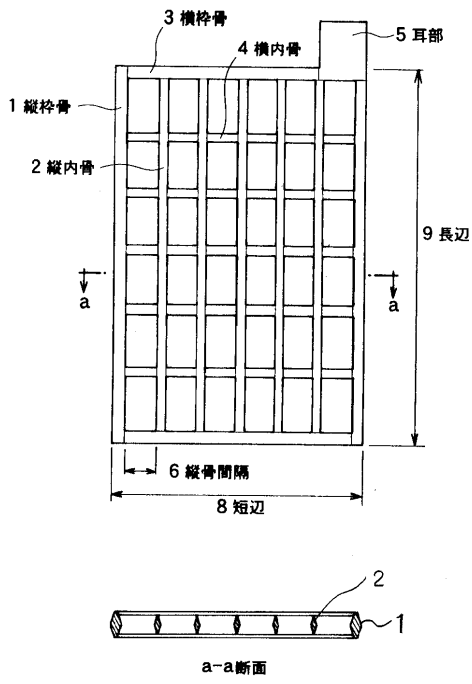
【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 正極用格子体の概略図である。

【 符号の説明 】

1 : 縦枠骨、 2 : 縦内骨、 3 : 横枠骨、 4 : 横内骨、 5 : 耳部、 6 : 縦骨間隔、 8 : 短辺、 9 : 長辺

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/00 ~ 4/62

H01M 10/00