(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4560849号
(P4560849)
(45)発行日　平成22年10月13日(2010.10.13)　(24)登録日　平成22年8月6日(2010.8.6)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 4/22 (2006.01)　H01M 4/22

請求項の数 1　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平11-148004
(22)出願日　平成11年5月27日(1999.5.27)
(65)公開番号　特開2000-340220(P2000-340220A)
(43)公開日　平成12年12月8日(2000.12.8)
審査請求日　平成17年9月9日(2005.9.9)

(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
(72)発明者　山田　信治
大阪府高槻市城西町６番６号　株式会社ユアサ　コーポレーション内
(72)発明者　江口　能弘
大阪府高槻市城西町６番６号　株式会社ユアサ　コーポレーション内

審査官　小川　進

最終頁に続く

(54)【発明の名称】制御弁式鉛蓄電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電槽化成によって制御弁式鉛蓄電池を製造する製造方法において、未化成の正極板と負極板を準備し、前記未化成の負極板のみを充電した後、前記未化成の正極板と充電後の負極板を用いて電池を構成し、前記電池を電槽化成することを特徴とする制御弁式鉛蓄電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、鉛蓄電池の製造方法、特に電槽化成の工程を経る制御弁式鉛蓄電池の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
鉛蓄電池は、未化成の正、負極板の両方を化成槽中で化成し、これら化成済みの極板を用いて製造する方法と、未化成の正、負極板の両方を用いて電池を構成した後、化成と初充電を同時に行う、いわゆる電槽化成（ケースフォーメーション）により製造する方法とがある。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
上記何れの方法においても、化成工程の終期でガスの発生量が多くなる。このガス発生は

、負極板よりも正極板の方が著しい。正極板は、未化成の状態から完全充電に至るまで、充電率にもよるが、理論容量の２００％前後の電気量が必要であり、負極板のそれ（１３０％前後）に比べ多い。これは、正極板が化成終期に近づくに従い、充電に消費される電気量より酸素ガス発生に消費される電気量が多くなるためである。

【０００４】

従来の技術で述べた前者の方法は、正極板と負極板の両方が希硫酸溶液で満たされた化成槽中で化成されるため、負極板が正極板から発生した酸素ガスに殆ど触れることがない。従って、負極板は殆ど酸素ガスを吸収せず、酸素ガス吸収反応に伴う電力の消費が行われない。しかし、電解液量を規制し、該電解液を微細ガラスマットセパレータに保持させた制御弁式鉛蓄電池を従来の電槽化成の方法で化成すると、負極板が露出しているため、正極板から発生した酸素ガスが負極板に触れ、負極板で酸素ガス吸収反応が起こり、電力が消費される。このため、負極板は完全充電状態にならず、正極板の方が先に完全充電状態になる。そして、この状態で化成が終了すると、負極板に硫酸鉛が残存し、このまま放置しておくと、この硫酸鉛が粗大化して不活性化し、充放電を行っても元に戻すことができなかった。このような不活性化した硫酸鉛が多くなると、活性な活物質の割合が減少し、負極板の放電容量、特に高率放電性能が低下するという問題点があった。

【０００５】

また、負極板に不活性化した硫酸鉛の多い電池を規定電圧でフロート（トリクル）充電した場合、負極の電位は、水素が発生する電位に至らず、水素発生電位より貴な充電反応電位で安定する。一方、正極板の電位は、貴な電位に分極するため、酸素ガス発生を加速させ、フロート（トリクル）充電電流が増大する。その結果、負極板は、酸素ガスをさらに吸収して未充電状態が継続され、水分解反応により電解液が減少し、電池の放電性能や寿命性能が低下する。

【０００６】

このような問題点を抑制する手段として、負極板の活物質容量を正極板のそれより減らし、正極板からガスが発生する前、あるいは電解液量が減少する前に負極板を完全充電する方法が用いられているが、このようにすると、負極板の放電容量、特に高率放電容量が低下するため、電池性能を充分に満たさなくなる。

【０００７】

また、電槽化成時間を追加して負極板の化成度を上げる方法が用いられているが、生産効率を犠牲にする割りには化成度を上げることができなかった。

【０００８】

以上のように、制御弁式鉛蓄電池を電槽化成により作製すると、負極板を完全に充電することが困難であり、また、フロート（トリクル）充電時の各極板にかかる電圧制御も困難であった。

【０００９】

従って、本発明の目的は、製造工程を簡略化できる電槽化成方法において、負極板を完全充電できる制御弁式鉛蓄電池の製造方法を提供し、高率放電特性および寿命性能の優れた制御弁式鉛蓄電池を得ることにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

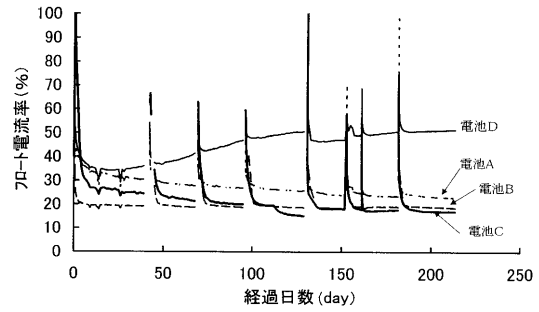
上記課題を解決するために、本発明の制御弁式鉛蓄電池の製造方法は、電槽化成によって制御弁式鉛蓄電池を製造する製造方法において、未化成の正極板と負極板を準備し、前記未化成の負極板のみを充電した後、前記未化成の正極板と充電後の負極板を用いて電池を構成し、前記電池を電槽化成することを特徴とする。このように、負極板を予め充電して電槽化成すると、正極板から多くの酸素ガスが発生する前に、負極板を完全充電状態にできる。そして、このようにして作製された制御弁式鉛蓄電池は、負極板に不活性化された硫酸鉛が殆ど存在しなくなるため、フロート電流を増加させることがなく、放電電流や寿命性能が優れる。

【００１１】

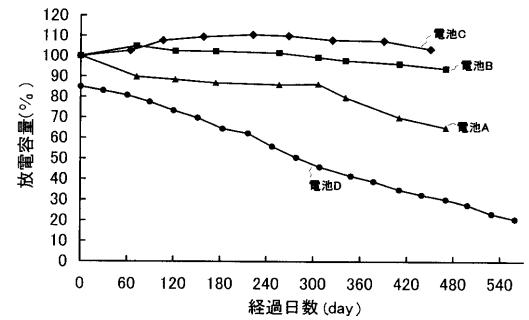
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施例について説明する。
【００１２】
まず、公知の方法により作製した、未化成の負極板を用意する。この負極板を比重１．１０（２５℃）の硫酸水溶液中でその理論容量の５、５０、１００％まで定電流でそれぞれ０．５、５、１０時間かけて充電した。その後、該極板を公知の方法で水洗、乾燥した。これら負極板と、公知の方法により作製した未化成の正極板と、電解液として比重１．２６（２５℃）の硫酸水溶液を用いて制御弁式鉛蓄電池Ａ，Ｂ，Ｃを構成した。次に上記電池を正極板の理論容量換算でその２００％まで定電流で４０時間かけて充電（電槽化成）した。
【００１３】
上記の製造方法（以下、実施例と略記する。）と、従来の製造方法について比較検討した。従来の製造方法（以下、従来例と略記する。）は、未化成の正極板及び負極板と、電解液として比重１．２６（２５℃）の硫酸水溶液を用いて制御弁式鉛蓄電池を構成し、正極板の理論容量の２５０％まで定電流で５０時間かけて充電（電槽化成）する方法である。図１に実施例と従来例の電槽化成後の５０℃加速試験中のフロート（トリクル）充電特性を、図２に実施例と従来例の電槽化成後の５０℃加速試験中の高率放電特性を示す。なお、電池Ｄは、従来の製造方法で作製した制御弁式鉛蓄電池である。
【００１４】
図１、２から明らかなように、本発明による電池Ａ，Ｂ，Ｃは、従来方法による電池Ｄに比べ、経過日数に対するフロート電流率と放電容量の低下が少ない。
なお、フロート電流率（％）は、電池Ｄの初期４時間目のフロート電流を１００（％）としたときの相対値である。
【００１５】
図１、２を具体的に説明する。図１は、電池Ａ～Ｄのフロート充電電流特性を示し、初期以外でフロート電流率が急激に増加しているのは、該当日に高率放電特性の試験を行ったためであり、フロート試験の再スタート時、一次的にフロート電流が高くなったことによる。
【００１６】
図２は、図１のフロート試験中の電池を定期的に高率放電率（３ＣＡ）で放電した際の放電容量推移を示す。
【００１７】
図１、２からわかるように、負極板を電槽化成前に充電した電池Ａ，Ｂ，Ｃは、従来法による電池Ｄに比較して、フロート電流が低下し、長期間その低い値が維持されている。さらに、高率放電性能についても初期の放電容量が高く、その放電容量が長期間維持されることがわかる。負極板に対する電槽化成前の充電は、電気量が、理論容量に対して１００％充電しなくても、５％程度（電池Ａ）でも十分電池特性を向上させる効果があった。それに対し、従来の方法ではトータルの充電電気量が電池Ａ～Ｃより多い２５０％の充電をしているにもかかわらず、フロート電流が大きく、また高率放電容量も小さい。これは、負極板が完全に充電状態になっていないことが原因と考えられる。つまり、従来の電槽化成では、前述した正極板からの酸素ガス発生の際に多くの酸素が負極板で吸収され、その結果、負極板の充電電気量が主に酸素ガス吸収反応によって生成した硫酸鉛の充電に使用されたためと考えられる。
【００１８】
【発明の効果】
以上詳述したように、本発明の製造方法は、正極板から酸素ガスが発生するまでに、負極板を完全充電状態にできるので、負極板に不活性化した硫酸鉛が残存しない。従って、本発明により製造した制御弁式鉛蓄電池は、高率放電特性およびフロート寿命性能が優れる。
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明および従来法に係る電池のフロート（トリクル）充電特性を示すグラフである。
【図２】本発明および従来法に係る電池の高率放電特性を示すグラフである。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６１－０３２３５５（ＪＰ，Ａ）
特公平０５－０６９２６３（ＪＰ，Ｂ２）
特公昭６２－０１１４５７（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/22