(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-59480
(P2017-59480A)
(43)公開日　平成29年3月23日(2017.3.23)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/12	***(2006.01)***	H01M	10/12	K	5H021
H01M 2/28	***(2006.01)***	H01M	2/28		5H028
H01M 2/14	***(2006.01)***	H01M	2/14		5H043

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2015-185523 (P2015-185523)
(22)出願日　平成27年9月18日 (2015.9.18)

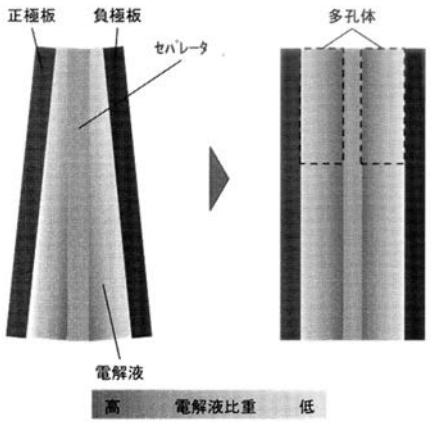
(71)出願人　507151526
株式会社ＧＳユアサ
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(74)代理人　100199691
弁理士　吉水　純子
(74)代理人　100127513
弁理士　松本　悟
(72)発明者　立川　修平
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　株式会社ＧＳユアサ内

Ｆターム(参考)　5H021 CC02 EE27 HH01 HH03 HH10
5H028 AA05 AA08 CC05 CC08 FF10
HH01 HH05

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛蓄電池

(57)【要約】
【課題】　ストラップ直下の耳群長Ａが、上部極板群長Ｂより小さい鉛蓄電池において、耐浸透短絡性能を向上する。
【解決手段】　正極板と負極板とをセパレータを介して積層した極板群と、電解液と、前記極板群を収納した電槽を備えた鉛蓄電池であって、正極ストラップ又は負極ストラップのうち少なくとも一方のストラップの直下における両端の耳の外端間の長さＡが、前記少なくとも一方のストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板における上部枠骨部の積層方向外端間の長さＢより小さく、前記セパレータと前記正極板の間又は前記セパレータと前記負極板の間の少なくとも一方に多孔層が設けられていることを特徴とする。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極板と負極板とをセパレータを介して積層した極板群と、電解液と、前記極板群を収納した電槽を備えた鉛蓄電池であって、
正極ストラップ又は負極ストラップのうち少なくとも一方のストラップの直下における両端の耳の外端間の長さＡが、前記少なくとも一方のストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板における上部枠骨部の積層方向外端間の長さＢより小さく、
前記セパレータと前記正極板の間又は前記セパレータと前記負極板の間の少なくとも一方に多孔層が設けられていることを特徴とする鉛蓄電池。
【請求項２】
前記セパレータと前記正極板の間及び前記セパレータと前記負極板の間の両方に前記多孔層が設けられ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】
前記多孔層の厚みが０．１ｍｍ以上であることを特徴とする請求項１又は２に記載の鉛蓄電池。
【請求項４】
前記多孔層の前記極板に当接する面積の５０％を超える部分が、前記極板群の上部５０％以内の領域に存在することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の鉛蓄電池。
【請求項５】
アイドリングストップ車用の鉛蓄電池であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、鉛蓄電池に関し、特に浸透短絡を抑制する鉛蓄電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
鉛蓄電池を、不完全な充電状態（ＰＳＯＣ（Partial state of charge）で使用する用途が多くなっている。
例えば、アイドリングストップ車（ＩＳ）では、停車の都度エンジンを停止させることにより燃料消費量を小さくし、発進時に蓄電池からの電力でエンジンを起動している。このため蓄電池は、充電不足の状態で使用される。ＩＳ用途に限らず、エネルギー効率を向上させるために、蓄電池への充電を避け、しかも蓄電池から取り出す電力が増加しているので、蓄電池は充電不足な状態に置かれることが多い。
【０００３】
鉛蓄電池では、放電時に、両極板で硫酸が消費され、正極では水が生成し、充電時に、両極板から硫酸が放出され、下部に高比重の硫酸が蓄積する成層化現象が生じる。充電量が充分（過充電）な場合、充電末期に極板から発生するガスにより電解液が撹拌され、濃度差は解消する。
しかし、ＰＳＯＣで使用される鉛蓄電池では、過充電量が少ないため、上下の濃度差が解消し難く成層化が生じる。電解液が成層化すると、充放電反応が不均一化する結果、サルフェーション（硫酸鉛の蓄積）が進行し、正極の軟化や寿命性能が低下する。
【０００４】
特許文献１には、「深い充放電が繰り返されるなどの苛酷な条件で使用しても長寿命で、かつ放電容量が大きい、特にアイドリングストップや過充電防止などの新システムを導入した自動車に適した鉛蓄電池の提供を目的とする」（段落［００１０］）発明であって、「Ｐｂ－Ｃａ系合金基板を用いた正極板と、負極板とをセパレータを介して交互に積層してなる極板群が電槽内に挿入された鉛蓄電池において、前記セパレータがフェルト状で、その面密度が２０～１００ｇ／ｍ^2、２０ｋＰａ加圧時の厚みが０．１～０．８ｍｍで

あり、前記正極板または負極板の少なくとも１つが合成樹脂製の袋に収容されており、前記極板群が電槽内に１０～２５ｋＰａの圧迫度で挿入されていることを特徴とする鉛蓄電池。」(請求項１)が記載されている。

この鉛蓄電池の実施例１として、「正極未化成板に、厚み０．２５ｍｍの多孔性ポリエチレンシートをベースとする合成樹脂製袋（袋状セパレータ）内に収容された公知の方法で作製した負極未化成板を、ガラスマット（フェルト状セパレータ）を介して積層し、この積層体の同極板同士をＣＯＳ方式で溶接して極板群とした。前記ガラスマットには、面密度が２０～１００ｇ／ｍ^2、２０ｋＰａ加圧時の厚みが０．１～０．８ｍｍのものを使用した。フェルト状セパレータには微細なガラス繊維の不織布からなるガラスマットを用いた。」（段落［００２０］、［００２１］）と記載されている。

そして、この鉛蓄電池は、ガラスマットが適正な圧迫度で挿入され、適正な面密度、加圧時の厚みを有していることにより、活物質の軟化脱落が防止され、電解液が良好に拡散し、電解液の成層化が抑制される効果を奏する（段落［００１２］）ことが記載されている。

【０００５】

特許文献２には、電解液面が適正範囲の下限を下回る厳しい状況下で使用される鉛蓄電池の場合に、負極板耳のストラップ近傍が酸化して腐食されるという課題に対して（段落［０００４］～［０００６］）、「負極板耳の周辺に耐食性を有する多孔体を耳表面と密着して配置した」（請求項１）ことが記載されている。

そして、実施例として、正極板と負極板との間に短絡を防止するため、セパレータ３とガラスマット４を挿入し、ＣＯＳ法によってストラップを形成した後、直径約１ミクロンの極細ガラス繊維からなるマット状体６を負極板の耳表面とよく密着するように差し込むことが記載され（段落［０００９］）、この鉛蓄電池は、負極板耳が電解液を保持する微細な空隙を有する多孔体と密着するため、酸化による腐食が抑制される効果を奏する（段落［００１５］）と記載されている。

【０００６】

特許文献３には、「補水の手間を省き、また、電解液量削減を可能することでより軽量であり、さらには制御弁付の負極吸収式鉛蓄電池のように緩放電での初期容量および低温急放電の持続時間が低くならない電池を提供する」（段落［００１４］）ことを目的とする発明であって、「正極格子および負極格子にＰｂ－Ｃａ合金を用いた正極板および負極板を有した極板群を備え、前記極板群上部において、少なくとも負極板面に接するようガラス繊維等の耐酸性繊維を主体とするマット状抄造体からなる第１のセパレータを配し、前記極板群上部を除いた極板群下部において、前記第１のセパレータを配さず、かつポリエチレン等の耐酸性樹脂の微多孔膜からなる第２のセパレータを配したことを特徴とする鉛蓄電池。」、「前記極板群上部において、前記第２のセパレータで構成された中心層と、この中心層の外側両面に配置され、前記第１のセパレータからなる外層で構成された三層のセパレータが前記正極板－負極板間に配置され、前記極板群下部において、前記第２のセパレータで構成された中心層のみを前記正極板－負極板間に配置したことを特徴とする‥鉛蓄電池。」（請求項１，３）について記載されている。

この鉛蓄電池は、電解液面が低下し、負極板が電解液面から露出した場合においても、負極板上部に接するように配置されたマットセパレータ（第1のセパレータ）より負極板に電解液が供給されるため、この部分で酸素ガス吸収反応が進行し、負極板の酸化と水分減少が抑制されるという効果を奏する（段落［００２０］）と記載されている。

【０００７】

特許文献４には、過酷な使われ方をする鉛蓄電池では、隔離板の素地と陽極が接触し、酸化により隔離板に穴があいて貫通ショートするという課題に対して（第１頁右欄第１５行乃至第２頁左上欄第３行）、陽極板上部と対応する部分にガラスマットを具備する隔離板を用いる（特許請求の範囲（１））発明が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】
【特許文献１】特開２００６－１０００８２号公報
【特許文献２】特開平４－２４９０６４号公報
【特許文献３】特開２００７－８７８７１号公報
【特許文献４】特開平４－９５３４２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
ＰＳＯＣ用途の電池では、成層化によって電解液の比重が低下しやすく、それにともなって微小短絡が生じるという問題がある。発明者は、電解液の比重低下にともなって電解液中の鉛イオンの濃度が高くなり、その後の充電過程において鉛イオンが還元されて鉛の結晶が析出し、その結果、負極板、正極板の間で微細な導通部分が生まれるという現象が生じていると考えている。
【００１０】
一方、鉛蓄電池の製法手段として、ＣＯＳ方式によるストラップ形成を行う場合がある。ＣＯＳ方式は、ストラップと同形状の凹部を彫り込んだ鋳型の該凹部に鉛又は鉛合金を溶融させた溶鉛を流し込み、該溶鉛中に同極性の極板耳先端を該溶鉛へ浸漬して該溶鉛の熱で前記耳を溶かした後、冷却凝固させて前記耳と一体化するものである。
【００１１】
ＣＯＳ方式において耳とストラップの溶着を確実にするためには、同極板の両端の耳の外側に溶鉛が流れ込む隙間が必要であるから、図２に示すストラップの下面に接する両端の耳の外端間の長さＡ（以下、「ストラップ直下の耳群長Ａ」又は「耳群長Ａ」といい、単に「長さＡ」又は「Ａ」ともいう。）は、前記鋳型の凹部の長さ、すなわちストラップの長さより短い。
また、ＣＯＳ方式においては、鋳型の形状を変更しない場合、電極板を厚くするなどして積層方向における極板群の厚さ寸法が相当に長くなったとき、図２に示す極板群の上部における積層方向の寸法Ｂ、より正確には、ストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板の集電体における上部枠骨部の積層方向外端間の長さＢ（以下、「上部極板群長Ｂ」といい、単に「長さＢ」又は「Ｂ」ともいう。）が、ストラップ直下の耳群長Ａと比べて長くなる。
【００１２】
本発明者は、上述した浸透短絡の発生する場所が、極板群の上部の中でもとくに上端に近い付近で頻度が高いという現象を見つけ、さらに、耳群長Ａと上部極板群長Ｂの大小関係について検討した結果、Ａ＜Ｂであると、前記現象が顕著となることを見出した。また、そのようなことに加えて、本発明者は、Ａ＜Ｂであると、耐浸透短絡性能は低下するが、低温高率放電特性が向上することも見出した。Ａ≧Ｂであると、Ａ＜Ｂの場合と比べて浸透短絡は抑制される。しかし、Ａ≧Ｂとするためには、Ａ＜Ｂとする場合と比べてストラップを大形化する必要が有り、その結果、たとえば、材料コストが高くなる、鋳型を更新する必要がある、あるいはＪＩＳＤ５３０１に規定されているような所定寸法の電槽内に収納することが困難になる、といったことが起こり得る。
【００１３】
特許文献１に記載された鉛蓄電池は、隣り合う正極板と負極板の間（以下、「極間」ともいう。）に、合成樹脂製の袋状セパレータ以外にフェルト状セパレータ（ガラスマット）を有し、また、特許文献２に記載された鉛蓄電池は、極間にセパレータ３以外にガラスマット４及び極細ガラス繊維からなるマット状体６を有する。
しかし、極板耳とストラップをＣＯＳ方式で溶接し、耳群長Ａと上部極板群長ＢがＡ＜Ｂの場合、耐浸透短絡性能が低下するという課題は認識されていない。
【００１４】
特許文献３、４に記載された鉛蓄電池は、極間に樹脂製のセパレータ（第２のセパレータ又は合成樹脂隔離板）を有し、極板群の上部において、上記のセパレータと正負いずれ

かの極板との間に、ガラスマットを有する。しかし、ＣＯＳ方式については、記載されていないし、ストラップ直下の耳群長Ａと、上部極板群長Ｂの大小関係については、何も示唆するところがない。

【００１５】

本発明は、Ａ＜Ｂである鉛蓄電池において、耐浸透短絡性能を向上することを解決すべき課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本発明は、前記の課題を解決するために、以下の手段を有する。

本第一発明は、正極板と負極板とをセパレータを介して積層した極板群と、電解液と、前記極板群を収納した電槽を備えた鉛蓄電池であって、

正極ストラップ又負極ストラップのうち少なくとも一方のストラップ直下における両端の耳の外端間の長さＡが、前記少なくとも一方のストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板における上部枠骨部の外端面間の長さＢより小さく、

前記セパレータと前記正極板の間又は前記セパレータと前記負極板の間の少なくとも一方に多孔層が設けられていることを特徴とする。

【００１７】

本第二発明は、前記第一発明において、前記セパレータと前記正極板の間及び前記セパレータと前記負極板の間の両方に多孔層が設けられていることを特徴とする。

【００１８】

本第三発明は、前記第一又は第二発明において、前記多孔層の厚みが０．１ｍｍ以上であることを特徴とする。

【００１９】

本第四発明は、前記第一乃至第三発明のいずれかにおいて、前記多孔層は、前記極板群の少なくとも上部において設けられていることを特徴とする。

【００２０】

本第五発明は、前記第一乃至第四発明において、前記鉛蓄電池は、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池であることを特徴とする。

【発明の効果】

【００２１】

本第一発明によれば、浸透短絡が抑制された鉛蓄電池を提供することができる。

本第二及び第三発明によれば、浸透短絡がより効果的に抑制された鉛蓄電池を提供することができる。

本第四発明によれば、低温における高率放電性能を維持しつつ、浸透短絡が抑制された鉛蓄電池を提供することができる。

本第五発明によれば、浸透短絡が抑制され、かつ、十分なＰＳＯＣ寿命性能を備えたアイドリングストップ車用鉛蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明、及び従来例における放電時の極間の硫酸比重勾配の概念図

【図２】ストラップ直下の耳群長Ａと上部極板群長Ｂの説明図

【図３】エキスパンドタイプの集電体の説明図

【図４】鋳造タイプの集電体の説明図

【図５】多孔層設置位置の説明図

【図６】多孔層の厚み及び極板との当接比と、浸透短絡発生率との関係を示すグラフ

【図７】多孔層の厚み及び極板との当接比と、低温高率放電性能の関係を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【００２３】

以下に、本発明の実施形態を示す。本発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施形態を適宜に変更できる。なお、以下、負極電極材料を負極活物質

と呼び、正極電極材料を正極活物質と呼ぶ。また負極板は、負極集電体と負極活物質とから成り、正極板は、正極集電体と正極活物質（正極電極材料）とから成り、集電体以外の固形成分は活物質（電極材料）に属するものとする。

【００２４】

本発明に係る鉛蓄電池は、例えば、鉛を活物質とする負極板と、二酸化鉛を活物質とする正極板と、これら極板の間に介在する多孔性のセパレータとからなる極板群を備えたものであり、当該極板群が電槽内に収納され、希硫酸を主成分とする流動可能な電解液に浸漬されてなるものである。

【００２５】

前記負極板及び正極板は、Ｐｂ－Ｓｂ系合金やＰｂ－Ｃａ系合金、Ｐｂ－Ｃａ－Ｓｎ系合金等からなる集電体の格子部にペースト状の活物質を充填して形成されたものである。これらの各構成部材は、目的・用途に応じて適宜公知のものから選択して用いることができる。

【００２６】

前記集電体は、図３に示すエキスパンドタイプの場合、活物質が充填される格子部、格子部の縁に連設された上部枠骨部、下部枠骨部、及び上部枠骨部から突出する耳を備える。図４に示す鋳造タイプである場合、さらに横枠骨部と下部枠骨部から突出する足を備える。

【００２７】

本発明におけるセパレータは、正極板と負極板とを隔離するものであり、液式鉛蓄電池のセパレータとして一般的に用いられているものを用いることができる。本発明においては、セパレータとして、たとえば、微細孔を有するポリオレフィンを主成分とするシート、樹脂やガラスの繊維を主成分とするマットを用いることができ、とくに、取扱い性やコストの面で、微細孔を有するポリエチレンを主成分とするシートを用いることが好ましい。微細孔を有するポリオレフィンを主成分とするシートは、樹脂やガラスの繊維を主成分とするマットと比べて、微細孔内部において鉛金属が析出する傾向があるので、本発明に用いる意義が大きい。セパレータの形状は、袋状であってもよいし、平板状であってもよい。袋状セパレータの場合、この袋内に正極板、負極板のいずれを収納してもよい。

【００２８】

本発明において、正極板と前記負極板とは、セパレータを介して積層されており、正極板とセパレータの間、又はセパレータと負極板との間の少なくとも一方に多孔層を備えている。多孔層は、上部付近の極板の表面とセパレータの表面とを隔離する機能を有するものであればどのようなものでも良い。耐酸化性の観点から、本発明で用いられるセパレータと同様の材質のものを用いることが好ましい。本発明の多孔層は、多孔質であることが好ましく、多孔質とすることによって、孔が無いものと比べて、その内部における電解液の流動性を高めることができる。本発明の多孔層としては、具体的には、多孔質の合成樹脂膜又はガラス製のマットを用いることができる。ガラス製のマットは、電解液を保持し、拡散を適度に妨げる機能を有するから、充電時の硫酸の沈降による成層化を小さくできると考えられる。

【００２９】

本発明の鉛蓄電池は、正極ストラップ又は負極ストラップのうち少なくとも一方のストラップ直下の耳群長Ａが、前記少なくとも一方のストラップに接続された極板の上部極板群長Ｂより小さい。この長さＡは、図２に示すように、ストラップの下面に接する両端の耳の外端間の長さである。そして、長さＢは、図２に示すように、ストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板の集電体の上部枠骨部の積層方向外端間の長さである。なお、長さＡ及び長さＢは、極板群が電槽に収納され、かつ、化成された後であり、かつ、満充電の状態の寸法とする。この寸法の測定は、極板群の積層方向の寸法を電槽収納時の寸法とほぼ同じにしさえすれば、極板群を電槽から出した状態で行うことができる。

本発明においては、Ａ＜Ｂとすることによってストラップを小形化することが可能となる。その結果、たとえば、材料コストを低減し、極板群のサイズが変わっても鋳型を変更

することを不要とし、あるいは、より多くの活物質を充填することにより積層方向に長くなった極板群をＪＩＳＤ５３０１に規定されているような所定寸法の電槽内に収納することが可能になる、といった効果がある。また、本発明においては、長さＡと長さＢとの差は、１ｍｍ以上とすることができ、本発明の効果が顕著であることから３ｍｍ以上とすることが好ましい。

【００３０】

本発明の多孔層は、セパレータと電極板との間に介在することによって、浸透短絡が発生することを抑制する効果がある。この効果は、電極表面とセパレータとが接触したり、電極板表面及びその近傍にあると推定される低比重領域にセパレータが接触したりすることを防止することに起因するものと考えられる。上記の効果は、長さＡと長さＢとの関係がＡ＜Ｂとなっている場合に顕著に認められる。なぜなら、この場合においては、Ａ≧Ｂの場合と比べて、極板上の浸透短絡が発生する頻度が高いからであり、すなわち、多孔層による浸透短絡抑制効果が明確に認められるからである。Ａ≧Ｂの場合は、そもそもそのような浸透短絡がほとんど起こらないか低い頻度であり、極板群の上部の中でもとくに上端に近い付近で発生しているという現象はこれまで知られていないので、そのような認識のない製造者や使用者が、他の箇所での浸透短絡や故障要因と区別できる程度に、当該現象を認知することはないと考えられる。

本発明においては、多孔層を備え、かつ、Ａ＜Ｂとなっていることによって、極板上部における浸透短絡を抑制するとともに、ストラップを小形化できるという効果を同時に得ることができる。Ａ＜Ｂとすることによって極板上部のうちの上部枠骨周辺部という限られた箇所において浸透短絡が集中的に発生することは発明者が初めて見出した現象であるので、多孔層を用いることでそのような問題が改善できるという効果は発明者が初めて認識したものといえる。

【００３１】

本発明は、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池に適用することが好ましい。なぜなら、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ条件下で使用されるので他の用途の電池と比べて浸透短絡が生じる確率が高く、その結果として、本発明を適用する意義が大きいからである。

また、本発明をアイドリングストップ車用の鉛蓄電池に適用することで初めて得られる効果もある。アイドリングストップ車用の鉛蓄電池は、非アイドリングストップ車用途のものと比べて、高い充電受入れ性能を達成するため多くの活物質が必要であり、その結果として、極板群の積層方向の寸法（たとえば長さＢ）は大きくなりがちである。このような極板群を用いた電池を製造する場合、Ａ＝ＢあるいはＡ＞Ｂとしたときは、ストラップが大形化することとなるので、電槽に収納するのが困難となることがある。とくに、ＪＩＳＤ５３０１に規定されている型式の電池は、電槽サイズに上限が設定されているため、ストラップが長すぎると実質的に電池を製造できなくなることもある。これに対して、Ａ＜Ｂとしたときは、ストラップを大形化する必要がないので、極板群の積層方向の寸法を大きくした場合でも、電槽に収納するのが困難という問題は解決可能となる。したがって、本発明においては、多孔層を備え、かつ、Ａ＜Ｂとの構成とし、さらにアイドリングストップ車用の鉛蓄電池として用いることによって、極板上部における浸透短絡を抑制する効果と、ストラップを小形化できる効果と、アイドリングストップ車用途に適した電極群を制限された電槽内の空間に収納できる設計が可能となる効果とを同時に得ることができる。すなわち、本発明を採用して初めて、極板上部における浸透短絡が抑制され、アイドリングストップ車用鉛蓄電池として十分な活物質量を備えた鉛蓄電池が製造可能となるのである。

【００３２】

本発明において多孔層としてガラス製マットを用いる場合、そのガラス繊維の平均繊維径は、１．２μｍ以上２５μｍ以下とすることが好ましい。１．２μｍ以上とすることにより、高率放電性能と充電受入性が低下する傾向を抑制することができ、２５μｍ以下とすることにより、寿命性能を大きく向上させることができる。

【００３３】
本発明において極板群を構成する複数の極板は、同極の極板の耳がＣＯＳ方式による溶接により接続されて一体とすることができる。複数の極板の耳を溶接一体化してなる部分がストラップであり、ストラップには、電槽内に複数のセル室が存在する場合、隣り合う電池セル間を接続するセル間接続部と、電池の端子と接続される極柱とがそれぞれ連設されている。電槽が単セル構造である場合は、ストラップに極柱が連接されている。
【００３４】
ストラップ、セル間接続部、及び極柱は、例えば、Ｐｂ－Ｓｎ系合金や、Ｐｂ－Ｓｂ系合金などを用いて形成される。
【００３５】
本発明においては、ＣＯＳ方式によるストラップ形成により、ストラップ直下の耳群長Ａが、上部極板群長Ｂより小さく、セパレータと正極板の間、又はセパレータと負極板の間の少なくとも一方に多孔層が設けられている。耳群長Ａは、図２に示すとおり、ストラップに接続された耳のうち両端に位置する耳における外側の端面間の長さである。上部極板群長Ｂは、図２に示すとおり、ストラップに接続された極板のうち両端に位置する極板の上部枠骨部の積層方向外端間の長さである。
【００３６】
本発明が耐浸透短絡性能を向上させる作用・機序は、以下のように推察される。
ＰＳＯＣで使用される鉛蓄電池においては、過放電状態になりやすく、極板の表面付近で放電反応により硫酸が消費され、電解液の低比重領域となっている。ＣＯＳ方式を採用した鉛蓄電池のストラップ直下の耳群長Ａと上部極板群長ＢがＡ＜Ｂであると、図１左図に示すように、極板上部において極間が狭くなりがちであるから、セパレータを低比重領域から離すことができない。低比重の電解液中では鉛イオンの量が増え、この鉛イオンが充電時に負極で還元・析出してデンドライトが成長し、セパレータ内に鉛が浸透する浸透短絡が加速する。本発明では、多孔層を設けることにより、図１右図に示すように、セパレータを極板表面付近の低比重領域から離すことができるから、セパレータ表面及び内部の鉛イオン濃度が上がりにくく、浸透短絡の発生を抑制することができると推察される。
【００３７】
本発明において多孔層は、正極板とセパレータの間、及びセパレータと負極板との間の設けられていることが好ましい。セパレータの両側に設けることで、片側に設ける場合と比べて、耐浸透短絡性を向上することができる。これは、セパレータの位置を極間の中心付近に維持し、セパレータと正・負極板の反応面との間に距離が保たれるため、セパレータ内でのデンドライトの成長をより抑制し、耐浸透短絡性をより向上することができると推察される。
【００３８】
本発明において多孔層の厚みは、後述する実施例に示すように、浸透短絡を抑制する作用が確実に発揮されることから、０．０５ｍｍ以上であることが好ましく、浸透短絡を抑制する効果が優れたものとなることから、０．１ｍｍ以上であることが好ましい。多孔層が薄すぎないことで、セパレータを低比重領域から適度の距離で離すことができたと推察される。また、極間に収めるためには、厚さが０．３ｍｍ以下であることが好ましい。厚さは、電池工業会規格ＳＢＡ　Ｓ　０４０６　に準じ、１９．６ＫＰａの圧力を加えた状態で測定する。
【００３９】
本発明において多孔層は、多孔層の前記極板に当接する面積の５０％を超える部分が、前記極板群の上部５０％以内の領域に存在することが好ましい。極板群の上部は、極板の格子部の高さを基準とする。したがって、多孔層の上記部分が、格子部の上部５０％以内に対応する領域に存在することが好ましい。
なお、多孔層は、極板群の上部に限らず、どの領域に存在しても、耐浸透短絡性能に関して一定の効果を奏する。しかし、多孔層が上部に存在する方が、より効果があり、好ましい。これは、多孔層を極板群の上部に配置することによって、下部に配置した場合と比

べて確実に、セパレータは電極板表面近傍の電解液の低比重領域から離すことができるからであり、また、成層化により、上部では下部よりも低比重領域となり、浸透短絡の発生がより起こりやすいためと考えられる。また、正極板の上部に多孔層を配置すると、極板上部のイオン伝導抵抗が増し、充放電が極板の上下を問わず均一に生じる状態へ近づき、これによって、正極板上部での活物質の軟化・脱落を抑制でき、また、電解液の成層化も抑制できると推察される。

【００４０】

前記多孔層は、前記多孔層の前記極板に当接する面積の５０％を超える部分が、前記極板群の上部４０％以内の領域に存在することが好ましい。すなわち、多孔層の上記部分が、極板の格子部の上部４０％以内に対応する領域に存在することが好ましい。具体的には、図５の右図に示すように、格子部の高さＬに対する上部４０％以内の領域全面に存在してもよいし、左図に示すように４０％以内の領域の一部に存在してもよい。また、点線で示すように、多孔層の上記部分が上部４０％以内の領域に存在すれば、上部４０％以内の領域を超えて存在してもよいし、分散して設けてもよい。多孔層の上記部分が上部５０％以内の領域に存在する場合も同様である。

極間に多孔層が存在する割合が低いと、極板表面の低比重領域からセパレータを離す効果が小さいから、浸透短絡を抑制する効果は減少すると考えられる。しかし、極間に多孔層が存在する割合が低い方が、極間の反応抵抗増が少ないから、初期性能の低下を小さくし、低温高率放電性能や充電受入性の低下を小さくすることができると推察される。

【実施例】

【００４１】

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

＜実施例：Ａ２～Ａ３３電池＞

（正極活物質）

ボールミル法による鉛酸化物、補強材の合成樹脂繊維、水及び硫酸を混合することによって正極ペーストを調製した。このペーストをアンチモンフリーのＰｂ－Ｃａ－Ｓｎ系合金から成るエキスパンドタイプの格子状の正極集電体に充填し、熟成、乾燥を施して、幅１００ｍｍ、高さ１１０ｍｍ、厚さ１．６ｍｍの未化成の正極板を作製した。

【００４２】

（負極活物質）

ボールミル法による鉛酸化物、鱗片状グラファイト、硫酸バリウム、リグニン、及び補強材の合成樹脂繊維、水及び硫酸を混合することによって負極ペーストを調製した。このペーストをアンチモンフリーのＰｂ－Ｃａ－Ｓｎ系合金から成るエキスパンドタイプの負極格子に充填し、熟成、乾燥を施して、幅１００ｍｍ、高さ１１０ｍｍ、厚さ１．３ｍｍの未化成の負極板を作製した。また、鱗片状グラファイト、硫酸バリウム、リグニン及び合成樹脂繊維の混合量は、化成後でかつ満充電の状態で測定した時に、それぞれ、２ｍａｓｓ％、０．６ｍａｓｓ％、０．２ｍａｓｓ％及び０．１ｍａｓｓ％になるように調節した。

【００４３】

（セパレータ）

ベース厚さが０．２ｍｍ、リブ高さが０．３ｍｍのポリエチレンシートを基材とする合成樹脂製の袋状セパレータを用意し、この袋内に負極板を収納し、リブに正極板を対向させた。

【００４４】

（電池構成）

前記正極板６枚と前記袋状セパレータに収納された前記負極板７枚とを負極板が外側になるように交互に積層した。表２に示すように、前記セパレータと前記正極板の間又は前記セパレータと前記負極板の間の一方又は両方に、同表に示す多孔層厚さのガラスマットを、同表の多孔層当接位置にて設置した。なお、ガラスマットは、格子部の全面積に対する当接面積比と、格子部の高さＬに対する当接長さの比とが同じになる態様で設置した（

図５右図参照。たとえば、格子上部からの面積比が40%という状態は、図５右図のように、極板の上部枠骨部の上端から下方向に40%の距離（下部枠骨部の下端までの距離を100%とする。）までの範囲にある極板の表面を全て覆うように設置した状態を意味する。）。

前記正極板同士の耳、及び前記負極板同士の耳をそれぞれＣＯＳ方式により正極ストラップ、負極ストラップで溶接してＡ＜Ｂとなるように作製した極板群を、ポリプロピレン製の電槽に収納し、硫酸を加え、電槽化成を施して、化成後の電解液比重が１．２８５、５ｈＲ容量が３０Ａｈの液式鉛蓄電池であるＡ２～Ａ３３を作製した。なお、電槽内では６個の極板群が直列に接続されている。また、寸法を確認するための電池を別途作成し、電槽化成のあと、さらに満充電したあと、蓋を取り外して正極側及び負極側の耳群長Ａ及び上部極板群長Ｂをそれぞれ測定した。正極側も負極側もＡ＜Ｂとなっているものについては以下の表では「Ａ＜Ｂ」と表記した。正極側も負極側もＡ＝Ｂになっているものについては以下の表では「Ａ＝Ｂ」と表記した。正極側も負極側もＡ＞Ｂとなっているものについては以下の表では「Ａ＞Ｂ」と表記した。

【００４５】

（低温高率放電性能試験）

満充電が完了した上記の液式鉛蓄電池を１６時間以上－１５℃±１℃の冷却室に置いた後、１５０Ａの放電電流で端子電圧が６Ｖに低下するまでの放電時間を記録した（ＪＩＳＤ５３０１の高率放電特性試験に準拠）。

【００４６】

（浸透短絡試験）

低温高率放電性能試験を行ったものとは別に新たに液式鉛蓄電池を作製し、２５℃の恒温水槽中で、表１に示す工程１～５を実行した後に電池を解体して短絡の有無を調べた。各実施例及び比較例について、それぞれ２０個の鉛蓄電池を試験し、浸透短絡の発生率を評価した。

【００４７】

【表１】

工程	内容	試験条件		備考
		電流、電圧	打切条件	
1	CC放電	0.05CA	1.0V/セル	
2	抵抗放置	10Ω	28日	
3	CV充電	2.4V/セル, 最大50A	10min.	
4	CC充電	0.05CA	27h	ここまで約1ヶ月（1サイクル）
5	工程1～4繰返し	5回		

【００４８】

＜比較例１＞

ガラスマットを設置しない以外は、実施例と同様にして比較例１に係るＡ１電池を作製した。

【００４９】

＜比較例２，３＞

極板の厚さを薄くし、Ａ＞Ｂ、又はＡ＝Ｂとなるように極板群を作製した以外は、比較例１と同様にしてＸ電池、Ｙ電池を作製した。

【００５０】

Ａ１～Ａ３３、及びＸ、Ｙ電池の特性を表２に示す。

表２の「低温ＨＲ性能」は、上記の低温高率放電性能試験において、Ａ１電池の放電時間を１００％とした比を示す。「浸透短絡　発生率」は５％刻みの値を示す。

【００５１】

【表２】

	ストラップ直下耳群長Aと極板上額部における群長Bの大小関係	多孔層当接極	多孔層当接位置 格子部上部からの面積比 [%]	多孔層厚さ [mm]	低温HR性能 A1比 [%]	浸透短絡 発生率 [%]	備考
X	A>B	無し		-	98	0	比較例２
Y	A=B	無し	-	-	99	50	比較例３
A1	A<B	無し	-	-	100	100	比較例１
A2		正極	20	0.05	99	90	実施例
A3				0.1	99	85	実施例
A4			40	0.2	95	60	実施例
A5			100	0.3	93	40	実施例
A6		負極	20	0.05	99	90	実施例
A7				0.1	99	85	実施例
A8			40	0.2	95	60	実施例
A9			100	0.3	93	40	実施例
A10		正極＋負極	10	0.05	99.5	60	実施例
A11				0.1	99	45	実施例
A12				0.2	98	40	実施例
A13				0.3	96	35	実施例
A14			20	0.05	99	40	実施例
A15				0.1	98	30	実施例
A16				0.2	96	20	実施例
A17				0.3	94	15	実施例
A18			30	0.05	97	40	実施例
A19				0.1	96	30	実施例
A20				0.2	94	20	実施例
A21				0.3	92	10	実施例
A22			40	0.05	94	40	実施例
A23				0.1	93	30	実施例
A24				0.2	91	20	実施例
A25				0.3	90	10	実施例
A26			50	0.05	89	40	実施例
A27				0.1	88	30	実施例
A28				0.2	86	20	実施例
A29				0.3	84	10	実施例
A30			100	0.1	80	30	実施例
A31				0.3	75	10	実施例
A32			下部から30%	0.1	97	90	実施例
A33				0.3	93	85	実施例

【００５２】

表２に示す結果から、セパレータと正極板の間又はセパレータと負極板の間の少なくとも一方に多孔層を設けたＡ２～Ａ３３の電池は、多孔層を設けないＡ１電池と比べて浸透短絡の抑制に効果があることがわかる。なお、Ａ３２及びＡ３３においても効果が得られたことは、下部にのみ多孔層を配置しても、上部におけるセパレータと極板との間隔を広げる作用があることを意味している。この理由は、ストラップと耳部との接点が支点として作用する状況下において、極板下部におけるセパレータと極板間との間隔が広がったことにともなって上部の間隔も広がったものと考えられる。そのため、多孔層は必ずしも上端付近に配置する必要が無く、どのような位置に配置されたとしても本発明の効果が得られると言える。

また、表２に示す結果から、セパレータと正極板の間又はセパレータと負極板の間の一方だけに多孔層を設けたＡ２～Ａ９の電池も、多孔層を設けないＡ１電池と比べて浸透短絡の抑制に効果があることがわかる。

また、表２に示す結果から、多孔層当接位置と多孔層厚さとが同じ条件のもの同士で比較した場合、Ａ２～Ａ９の電池よりもセパレータと正極板間、セパレータと負極板間の両

方に多孔層を設けたＡ１０～Ａ３１の電池の方が、より浸透短絡の抑制に効果があることがわかる。このことは、多孔層を両面に配置することによって、本発明の効果が顕著になることを意味するものである。
また、多孔層を上部から３０％の範囲に設けたＡ１８～Ａ２１の電池は、下部から３０％の範囲に多孔層を設けたＡ３２、Ａ３３と比べて浸透短絡が抑制されていることがわかる。

【００５３】
また、Ａ２～Ａ３１の電池をみると、極板上部からの多孔層の当接面積比が大きい電池の方が、浸透短絡の抑制により効果があるが、前記当接面積比が大きすぎない方が低温高率放電性能の維持に好ましいことがわかった。

【００５４】
図６、図７は、セパレータと正極板間、及びセパレータと負極板間の両方に多孔層を設けた本発明の電池において、多孔層の厚み、及び当接面積比を変化させた場合の浸透短絡発生率、及び低温高率放電性能（Ａ１電池に対する低温ＨＲ性能比）の変化を、多孔層を設けないＡ１電池の場合とともに示している。
図６からは、多孔層の厚みが０．１ｍｍ以上、極板上部からの当接面積比が２０％以上の場合、浸透短絡発生率が３０％以下と優れており、それ以上当接面積を増やしても、浸透短絡発生率の低減に大きな影響を与えないことがわかる。
一方、図７からは、極板上部からの当接面積比が４０％以下であると、多孔層を設けないＡ１電池に対して９０％以上の低温ＨＲ性能比を保持できることがわかる。したがって、多孔層は、厚みが０．１ｍｍ以上であることが好ましく、極板群の上部４０％以内において設けられていることが好ましい。

【００５５】
また、本発明の電池をアイドリングストップ車用の始動用鉛蓄電池として用いたときの効果を検証するため、本発明の実施例であるＡ２３電池と多孔層を有しない点を除いてＡ２３電池とほぼ同じ構成のＡ１電池とについて寿命試験を行いその結果を比較した。寿命試験は、各電池を４０℃の恒温槽に入れて、以下の表３に記載された工程１～１０の内容を繰り返すことによっておこなった。各工程の条件は表３の試験条件欄のとおりである。寿命の評価は、端子電圧が１０．５Ｖに到達した時のサイクル数を比較することによっておこなった。ここでのサイクル数は、工程１から工程５までを１回行うことを１サイクルとして数えることとした。なお、表３の充放電試験条件は、アイドリングストップ車に搭載された鉛蓄電池の代表的な充放電パターンであり、この試験を行うことによって、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池としての寿命性能（いわゆるＰＳＯＣ条件下での寿命性能）を評価することができる。この寿命試験の結果、Ａ２３電池の端子電圧が７．２Ｖに到達した時のサイクル数は、Ａ１電池のそれと比べて約１０％多い値であった。この結果から、多孔層を備え、かつ、Ａ＜Ｂとの構成とした鉛蓄電池をアイドリングストップ車用の鉛蓄電池として用いた場合、極板上部における浸透短絡を抑制する効果と、ストラップを小形化できる効果と、アイドリングストップ車用に求められる長寿命化の効果とを同時に得ることができるといえる。

【００５６】

【表３】

工程	内容	試験条件	
		電流、電圧	打切条件
1	CC放電	1CA	59s
2	CC放電	300A	1s
3	CV充電	14.4V/50A	10s
4	CC放電	1CA	5s
5	工程3、4繰返し	5回	
6	工程1～5繰返し	50回	
7	CV充電	14.4V/50A	900s
8	工程1～7繰返し	72回	
9	休止	15h	
10	工程1に戻る	-	

【産業上の利用可能性】

【００５７】

本発明は、ストラップの直下における耳群長Ａが、上部極板群長Ｂより小さい場合に、セパレータと極板の距離を離し、浸透短絡を抑制することができるから、ＰＳＯＣで使用される機会の多いＩＳ用途の鉛蓄電池等への適用が期待される。

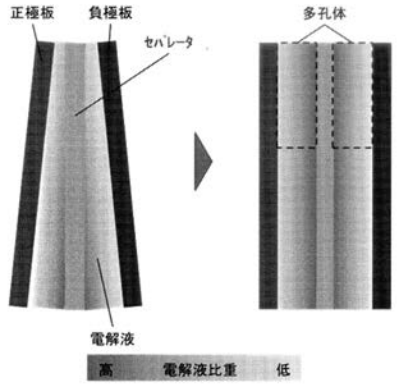
【符号の説明】

【００５８】

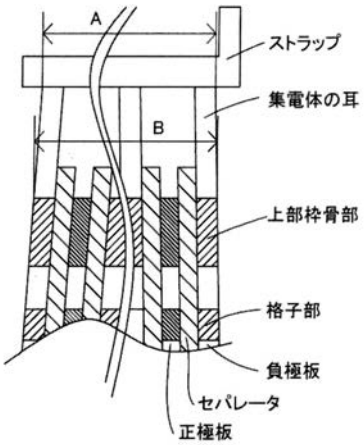
Ａ　ストラップ直下の耳群長

Ｂ　両端に位置する極板における上部枠骨部の積方向外端間の長さ（上部極板群長）

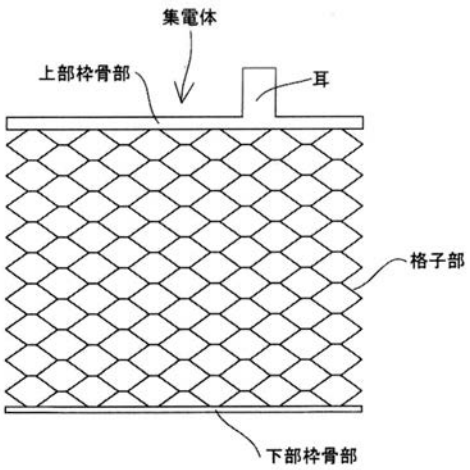
【図１】


正極板
負極板
セパレータ
多孔体
電解液
高
電解液比重
低

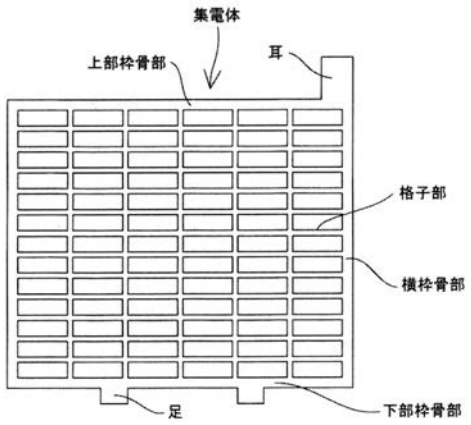
【図２】


A
ストラップ
集電体の耳
B
上部枠骨部
格子部
負極板
セパレータ
正極板

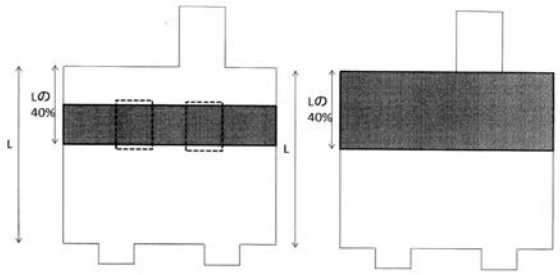
【図３】


集電体
上部枠骨部
耳
格子部
下部枠骨部

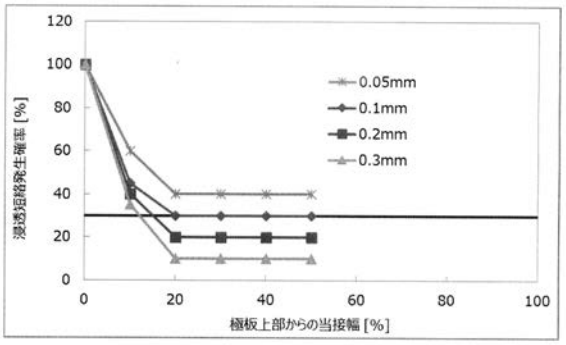
【図４】


集電体
上部枠骨部
耳
格子部
横枠骨部
足
下部枠骨部

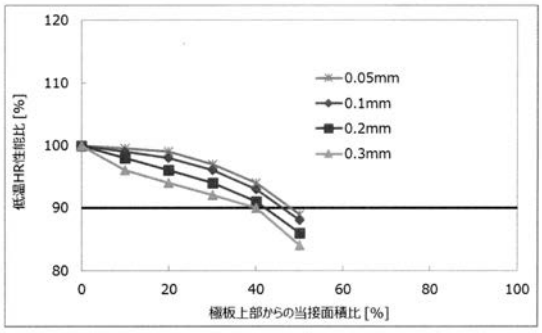
【図５】


Lの
40%
L
Lの
40%

【図６】


120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
浸透短絡発生確率 [%]
極板上部からの当接幅 [%]
0.05mm
0.1mm
0.2mm
0.3mm

【図７】


120
110
100
90
80
0
20
40
60
80
100
低温HR性能比 [%]
極板上部からの当接面積比 [%]
0.05mm
0.1mm
0.2mm
0.3mm

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H043 AA02 AA04 AA07 BA12 EA43 HA14E HA40E JA09E KA04E KA05E
LA02E