

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4265260号
(P4265260)

(45) 発行日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)

(51) Int. Cl.	F 1
HO 1 M 10/06 (2006. 01)	HO 1 M 10/06 Z
HO 1 M 4/68 (2006. 01)	HO 1 M 4/68 A
HO 1 M 4/73 (2006. 01)	HO 1 M 4/73 A

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-99095 (P2003-99095)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年4月2日 (2003. 4. 2)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-311051 (P2004-311051A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年11月4日 (2004. 11. 4)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成18年3月7日 (2006. 3. 7)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	佐々木 健浩
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	藤森 智貴
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

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】

正極板と負極板とをリテーナを介して配置してなる極板群に電解液を含浸保持した制御弁式鉛蓄電池であって、

前記正極板は 1. 6 質量%以上 Sn を含む Pb-Ca-Sn 合金からなる鑄造格子体を備え、前記鑄造格子体の縦方向に配置された縦骨の断面積の総和を S1 とし、前記鑄造格子体の横方向に配置された横骨の断面積の総和を S2 としたとき、比率 $(S1 / (S1 + S2))$ を 0. 45 以上とし、前記正極板の集電耳部を集合溶接する正極棚の正極板面に平行に切断した断面積 (S3) と正極の前記集電耳部の断面積の総和 (S4) との比率 $(S3 / S4)$ を 0. 60 以上とし、かつ前記正極棚を Sn を 2. 2 質量%以上含む Pb-Sn 合金で構成することを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はバックアップ電源等に利用される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数 Ah ～数千 Ah の広い容量範囲に適用できる。また、比較的安価であることから、コンピュータ用の無停電電源からビル用非常用電源といったバックアップ用電源に広く用いられている。

【0003】

このようなバックアップ用電源において、制御弁式鉛蓄電池はバックアップ放電に備えて、商用電源が正常に供給される間は常時充電される。このような充電はトリクル充電と呼ばれ、蓄電池の自己放電分を補うためになされる。トリクル充電として過充電による蓄電池の性能低下を抑制するために、蓄電池の充電電圧が所定値を超えない制御する定電圧充電が一般に行われている。

【0004】

一方、このようなバックアップ用に用いる制御弁式鉛蓄電池は数年から十数年といった寿命が要求され、このような長期にわたる使用期間中での安全性が要求される。特に長期にわたってトリクル充電が行われることによって、正極格子や正極棚といった正極部材は腐食を受ける。

10

【0005】

これらの正極部材の耐食性を改善するためにこれらの部材に用いる鉛合金中にSnを添加することが行われている。例えば正極格子体に適切な耐食性に優れた合金として特許文献1には0.03質量%～0.09質量%のCaと1.05質量%～1.50質量%のSnを含むPb-Ca-Sn合金が示されている。

【0006】

このような組成の鉛合金を正極格子に用いた場合、腐食とこれによる正極格子の変形を抑制できる。しかしながら、このような組成の鉛合金であっても腐食量を皆無とすることはできず、若干変形することは避けることはできない。一方このような組成のPb-Ca-Sn合金はCaとSnの添加によってその強度は純Pbに比較して極めて高くなる傾向にある。そして、正極格子自体の変形量は抑制できるものの、正極格子の変形によって発生する応力が正極格子耳部から正極棚部に集中する傾向にあった。このような応力は正極格子耳部の長さ方向に正極棚部を突き上げるようにかかるため、正極棚が破断することがあった。

20

【0007】

また、正極棚に用いる合金として2.2質量%～3.0質量%のものをを用いた場合、この正極棚にクラックが発生する頻度が高くなることがわかってきた。正極棚合金中のSn量を2.2質量%未満とした場合にクラック発生は抑制できるものの、正極棚は正極集電耳に押されて上方に塑性変形する。また、このような合金では正極集電耳部との溶接性が悪化し、棚と集電耳との間に隙間やクラックが発生させることがあった。

30

【0008】

一方、2.2質量%～3.0質量%のSnを含むPb-Sn合金では正極集電耳部との溶接性は良好であるが、前記したような正極棚自体にクラックが発生といった問題があった。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-124563号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明は前記したような耐食性に優れたPb-Ca-Sn合金を正極格子体に、また集電耳との溶接性に優れたPb-Sn合金を正極棚に用いた制御弁式鉛蓄電池において正極棚におけるクラックや変形を抑制し、信頼性に優れた制御弁式鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、正極板と負極板とをリテーナを介して配置してなる極板群に電解液を含浸保持した制御弁式鉛蓄電池であって、正極板は1.6質量%以上のSnを含むPb-Ca-Sn合金からなる鑄造格子体を備え、鑄造格子体の縦方向に配置された縦骨の断面積の総和をS1とし、鑄造格子体の横方

50

向に配置された横骨の断面積の総和を S_2 としたとき、比率 $(S_1 / (S_1 + S_2))$ を 0.45 以上とし、正極板の集電耳部を集合溶接する正極棚の正極板面に平行に切断した断面積 (S_3) と正極の集電耳部の断面積の総和 (S_4) との比率 (S_3 / S_4) を 0.60 以上とし、かつ正極棚を S_n を 2.2 質量% 以上含む $Pb-S_n$ 合金で構成したことを特徴とする制御弁式鉛蓄電池を示すものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態による制御弁式鉛蓄電池（以下、電池）を図面を参照して説明する。図1に示したように、本発明の電池に用いる正極板1は集電耳部3を一体に設けた正極格子2と活物質4とからなる。ここで活物質4としては従来からのものを用いることができる。本発明では正極格子2として S_n を 1.6 質量% 以上含む $Pb-Ca-S_n$ 合金を鋳造して得たものを用いる。本発明では Ca 量を限定するものではないが、ペースト充填時等に格子の変形が生じない程度、すなわち 0.03 質量% ~ 0.10 質量% の範囲内のものを用いることができる。

【0013】

そして、正極格子2はその上下に渡って連続した縦枠骨5aとその左右に渡って連続した横枠骨6aおよびこれら枠骨の内部に形成され、格子の上下に渡って連続した縦中骨5bと格子の左右に渡って連続した横中骨6bを備えている。

【0014】

本発明においては、正極格子2を構成する縦枠骨5aと縦中骨5bの断面積の総和、すなわち、正極格子2を $A-A'$ で切断した場合に現れる縦枠骨5a断面と縦中骨5b断面の総和を S_1 、正極格子2を構成する横枠骨6aと横中骨6bの断面積の総和、すなわち、正極格子2を $B-B'$ で切断した場合に現れる横枠骨6a断面と横中骨6b断面の総和を S_2 としたとき、比率 $(S_1 / (S_1 + S_2))$ を 0.45 以上とする。

【0015】

このような正極格子2から得た正極板1と負極板12とがリテーナ11を介して配置し、同極性極板の集電耳部を集合溶接して棚部を形成し、極板群15とする。リテーナ11としては従来と同様、ガラス繊維マット等の耐酸性を有した繊維の不織布を用いることができる。また、正極棚13には接続体14といった、他のセルと接続したり、電池端子と接続するための極柱等の接続部材が設けられている。

【0016】

本発明の電池において、正極棚13を正極板面に平行に切断した正極棚断面13aの断面積を S_3 、正極板1における集電耳部3の断面3aの断面積の総和を S_4 としたときに、比率 (S_3 / S_4) を 0.60 以上とする。また、正極棚と 2.2 質量% 以上の S_n を含む $Pb-S_n$ 合金で構成する。そしてこの極板群15を電槽に収納し、以降は常法に従って電池を組み立てることにより、本発明の制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。

【0017】

本発明では正極格子における縦骨の断面積の総和 S_1 と横骨断面積に総和 S_2 との関係の規定することによって正極格子が腐食した場合の縦方向の伸びに対して横方向の伸びを優先させることができる。これにより、集電耳部3が正極棚13に与える応力を低減することが可能となる。しかしながら、正極格子体として耐食性に優れた 1.6 質量% 以上の S_n を含む $Pb-Ca-S_n$ 合金を用いた場合には腐食による変形量は少なくなるものの、格子強度自体は増加しているので集電耳部3が正極棚13に与える応力は大きい。また、正極棚13は 2.2 質量% 以上の S_n の添加により、棚の上下方向に結晶粒界が成長しやすくなる。そして集電耳部3の応力によって正極棚13に微小なクラックを発生させ、棚腐食の要因となる。

【0018】

このような正極格子合金と正極棚合金の組み合わせによって生じる正極棚13での微小なクラックの発生を抑制するため、本発明では正極棚13を正極板面に平行に切断した正極棚断面13aの断面積 S_3 と正極の集電耳部3の断面3aの断面積の総和 S_4 の比率 (S_3 / S_4) を 0.60 以上とする。

S3/S4)を0.60以上とするものである。

【0019】

【実施例】

▲1▼実施例1

12V15Ahの制御弁式鉛蓄電池（以下、電池）について、本発明例による電池と比較例による電池を作成し、正極棚部の耐久性を評価した。これらの各電池ではPb-0.08質量%Ca-2.2質量%Sn合金を鋳造して得た格子体を正極に、Pb-0.08質量%Ca-0.4質量%Sn合金を鋳造した得た格子体を負極に用いた。これらの格子体にそれぞれボールミル法による鉛粉を水と希硫酸で練合したペーストを充填し、それぞれ熟成乾燥することによって未化成の正極板と負極板を得た。これらの極板の寸法は正極、負極とも高さが115mm、幅が58.5、厚みはそれぞれ3.5mm、2.0mmである。

【0020】

これらの正極板3枚と負極板枚とを最大直径2μmのガラス繊維マットであるリテーナとを積層した。そして同極性極板の集電耳部をそれぞれ櫛歯状の鋳型に配置し、鋳型に溶融した足し鉛を流し込み、この足し鉛を凝固させて正極棚と負極棚を形成することによって極板群を作成した。ここで足し鉛としてPb-2.5質量%Sn合金を用いた。

【0021】

これらの極板群を電槽内に収納し、以降は常法に従って制御弁式鉛蓄電池を作成した。正極格子体については発明の実施の形態で説明した縦枠骨と縦中骨の断面積の総和をS1、横枠骨と横中骨の断面積の総和をS2としたときの比率（S1/(S1+S2)）と、正極棚の正極板面に平行に切断した断面積をS3、正極板の集電耳部の断面積の総和をS4としたときの比率（S3/S4）を表1に示した組み合わせとすることにより本発明例および比較例の電池を作成とした。なお、正極の集電耳部の幅は8.0mmとし、厚みを変化させることにより、集電耳部の断面積の総和S4を変化させた。

【0022】

【表1】

電池記号	比率 (S1/(S1+S2))	比率 (S3/S4)	寿命期間(月)	正極棚状態	備考
A	0.35	0.60	5	クラックにより破断	比較例
B1	0.40	0.50	5.2	↑	↑
B2	↑	0.60	5.4	クラック発生	↑
B3	↑	1.00	5.7	↑	↑
C1	0.45	0.50	5.8	↑	↑
C2	↑	0.60	6.6	クラックなし	本発明例
C3	↑	1.00	6.9	↑	↑
D1	0.60	0.50	5.3	クラック発生	比較例
D2	↑	0.60	7	クラックなし	本発明例
D3	↑	1.00	7	↑	↑
E	0.70	0.60	6.9	↑	↑
F	0.80	0.60	6.5	↑	↑

【0023】

表1に示した各電池について正極棚部の耐久試験を行った。耐久試験として、充電電圧13.65Vで2ヶ月間連続充電し、その後0.25CA放電にて容量確認を行うサイクルを繰返して行った。充電時の雰囲気温度は60℃とした。そしてこの容量が初期の50%以下になった時点で耐久試験終了とし、このときの電池容量と前回の電池容量とを直線で結び、この直線と容量50%のラインとが交わる充電期間を耐久寿命とした。また、各試験終了電池は分解し、正極棚の状態を観察した。これらの耐久寿命試験の結果を前記した表1に示した。

【0024】

表1に示した結果より比率($S1/(S1+S2)$)が0.45以上、かつ比率($S3/S4$)を0.60以上とすることにより、正極棚でのクラックやこれによる破断の発生を抑制し、かつ良好な耐久寿命期間を得ることができる。本発明では比率($S1/(S1+S2)$)を0.45以上とすることにより、格子体の伸びを横方向に優先させて発生させる。また、棚断面積($S3$)の正極集電耳部の総断面積($S4$)に対する比率($S3/S4$)を0.60以上とすることにより、正極棚のクラックやこれによる破断の発生を抑制することができる。

【0025】

本発明において、比率($S1/(S1+S2)$)を0.45以上とすることにより、格子縦方向への変形を抑制できるが、この比率を0.8とした場合には集電効率の低下により放電電圧が低下し、寿命期間が若干低下することから、この比率は0.70以下とすることが好ましい。

【0026】

また比率($S3/S4$)に関しては0.60以上とすることにより、正極棚のクラックの発生を抑制できる。なお、本発明はこの比率の上限を限定するものではない。しかしながら、この比率を大きくするにしたがい棚体積と重量が増大する。したがって、この比率は許容できる電池体積と重量に応じてその上限値を定めればよい。

【0027】

▲2▼実施例2

つぎに実施例1において本発明例の電池C2について表2に示したように、正極格子合金と正極棚合金中に含まれるSn量を変化させて電池を作成し、これら各電池について実施例1で行った耐久寿命試験と同じ条件で耐久寿命試験を行った。これらの結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

電池記号	比率 ($S1/(S1+S2)$)	比率 ($S3/S4$)	正極格子合金中 Sn濃度(質量%)	正極棚合金中 Sn濃度(質量%)	寿命期間(月)	正極棚状態	備考
C2-1	0.45	0.60	1.40	2.00	2.2	クラックなし	比較例
C2-2	↑	↑	↑	2.20	2.3	↑	↑
C2-3	↑	↑	↑	2.50	2.3	↑	↑
C2-4	↑	↑	1.60	2.00	5	端部が上方へ反り	↑
C2-5	↑	↑	↑	2.20	6.4	クラックなし	本発明例
C2-6	↑	↑	↑	2.50	6.4	↑	↑
C2-7	↑	↑	2.20	2.00	5.1	端部が上方へ反り	比較例
C2-8	↑	↑	↑	2.20	6.5	クラックなし	本発明例
C2	↑	↑	↑	2.50	6.6	↑	↑
C2-9	↑	↑	↑	3.00	6.6	↑	↑
C2-10	↑	↑	2.40	2.50	6.9	↑	↑

【0029】

表2に示した結果から、正極格子合金中のSn濃度が1.40質量%の場合には耐久寿命期間が極端に短くなる傾向がある。この電池を分解したところ、正極格子体が腐食により断線していた。一方、正極棚にはクラックの発生はなく、正常であった。そして正極格子合金中のSn濃度を1.60質量%以上とした場合には、耐久寿命期間は長くなる。しかしながら、正極棚合金中のSn濃度が2.00質量%のものでは正極棚の端部が上方へ反り、正極の集電耳部と正極棚との間にクラックが発生していた。これはSn濃度を2.00質量%まで低下させた場合、正極の集電耳部と正極棚との溶接性が低下し、これらの間

に隙間が発生するとともに、正極棚自体の強度も低下したことによると推測できる。

【0030】

したがって、本発明の正極棚におけるクラック発生を抑制効果と耐久寿命の伸長効果を得るためには正極棚中のS n濃度を2.2質量%以上、正極格子合金中のS n濃度を1.6質量%以上とすることが好ましい。なお、本発明の効果を得る上でこれらS n濃度の上限値を設定するものではないが、正極格子合金中のS n濃度については2.4質量%、正極棚中のS n濃度については3.0質量%を超えた量を添加しても耐久寿命の伸長が見られない他、P bに比較して高価なS nの使用量が増加するため、上限値をそれぞれ2.4質量%、3.0質量%とすることが好ましい。

【0031】

10

【発明の効果】

以上、説明してきたように、本発明は前記したような耐食性に優れたP b-C a-S n合金を正極格子体に、また集電耳との溶接性に優れたP b-S n合金を正極棚に用いた制御弁式鉛蓄電池において正極棚におけるクラックや変形を抑制し、信頼性に優れた制御弁式鉛蓄電池を提供できることから、工業上、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の正極板を示す図

【図2】本発明の電池の極板群を示す図

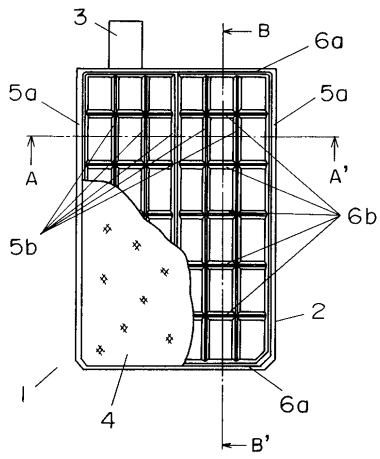
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 正極格子
- 3 集電耳部
- 3 a (集電耳部の)断面
- 4 活物質
- 5 a 縦枠骨
- 5 b 縦中骨
- 6 a 横枠骨
- 6 b 横中骨
- 1 1 リテータ
- 1 2 負極板
- 1 3 正極棚
- 1 3 a 正極棚断面
- 1 4 接続体
- 1 5 極板群

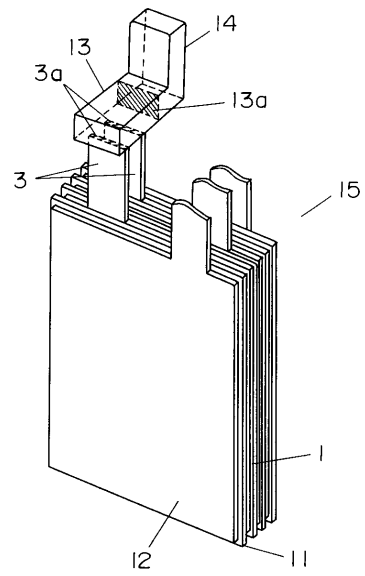
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉嶺 俊文
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開2002-222662 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/06

H01M 4/68

H01M 4/73