

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374626号
(P4374626)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 4/68 (2006.01)

H O 1 M 4/68 A

H O 1 M 4/73 (2006.01)

H O 1 M 4/73 A

C 2 2 C 11/08 (2006.01)

C 2 2 C 11/08

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-195163

(22) 出願日 平成9年7月3日(1997.7.3)

(65) 公開番号 特開平11-25990

(43) 公開日 平成11年1月29日(1999.1.29)

審査請求日 平成16年6月30日(2004.6.30)

(73) 特許権者 304021440

株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
ン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 大角 重治

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内

審査官 小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アンチモン含有量が、1.5 から 7 重量% (ただし 1.5 重量% と 5 重量% を除く) である鉛 - アンチモン系合金からなる薄層を有する鉛 - カルシウム - 錫系合金圧延シートを、エキスパンド加工または打抜き加工した格子を正極に用いた鉛蓄電池であって、鉛 - アンチモン系合金からなる薄層の極板表面に最も近い部分から極板表面までの距離が、0.05 mm 以上であることを特徴とする鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は正極に鉛 - カルシウム系合金格子を用いた鉛蓄電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、鉛蓄電池は自動車用や産業用をはじめとしてあらゆる分野で用いられており、軽量化、コストダウン、メンテナンス・フリー化、長寿命化、品質の安定化等が強く求められている。

【0003】

鉛蓄電池に用いられている格子合金は鉛 - アンチモン系と鉛 - カルシウム - 錫系に大別できるが、特に、近年はメンテナンス・フリー特性が重要視されてきており、鉛 - カルシウ

ム - 錫系合金がよく使用されるようになってきた。さらに、大形据置用や小型コンシューマー用を中心に流動液のない密閉式鉛蓄電池が急激に増加しているが、これら密閉式鉛蓄電池の格子はほとんどが鉛 - カルシウム - 錫系合金を用いている。

【 0 0 0 4 】

また、鉛 - カルシウム - 錫系合金を用いた格子は、従来、重力鋳造法で製造されていたが、近年、生産性の向上を図るため圧延シートをエキスパンド法あるいは打抜き法によって格子に加工することが多くなってきた。

【 0 0 0 5 】

しかし、鋳造格子であれ、あるいは機械加工した格子であれ、鉛 - カルシウム - 錫系合金格子を正極に使用すると、従来の鉛 - アンチモン系合金格子を正極に使用した場合に比べ、減液量が少なくなる等のメンテナンス・フリー特性は優れているが、特に深い放電を伴う使用条件の場合に、寿命が短くなることがあった。これは、理由は明確ではないが、正極格子と正極活物質との間に放電生成物であり、かつ絶縁体でもある硫酸鉛の層が優先的に形成され、そのため、未反応の活物質が極板中に残っているにもかかわらず、放電反応が中止してしまうためと考えられている。

【 0 0 0 6 】

一方、正極に鉛 - アンチモン系合金を使用すると、上記のような硫酸鉛の層が形成されにくくなり、その結果、寿命が長くなる。しかし、電池使用中に正極格子の腐食に伴って、アンチモンが溶出し、その後、負極に析出し、一部はスチビンとなって放出されるものの、残りは負極板に残存し、水素過電圧を低下させることによって減液量が増えるという欠点がある。

【 0 0 0 7 】

これら両者の利点をうまく生かすため、例えば特許出願公開公報昭 6 3 - 1 4 8 5 5 6 には、鉛 - (0 . 0 3 ~ 0 . 1 2 重量 %) カルシウム系合金からなる母材シートに鉛 - (2 ~ 5 重量 %) アンチモン - (1 ~ 5 重量 %) 錫合金シートを圧着したものが提案されている。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、このような電池を試みた場合においても、期待通りのメンテナンス・フリー特性が得られる場合とそうでない場合とがあり、安定して優れたメンテナンス・フリー特性が得られなかった。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は上記問題点を解決するもので、アンチモン含有量が 1 . 5 から 7 重量 % (ただし 1 . 5 重量 % と 5 重量 % を除く) である鉛 - アンチモン系合金からなる薄層を有する鉛 - カルシウム - 錫系合金圧延シートをエキスパンド加工または打抜き加工した格子を正極に用い、鉛 - アンチモン系合金からなる薄層の極板表面に最も近い部分から極板表面までの距離を 0 . 0 5 mm 以上とすることによって、鉛 - カルシウム系合金の特徴であるメンテナンス・フリー性能を活かしながら、鉛 - アンチモン系合金の特徴であるサイクル寿命性能の安定性をも兼ね備えた鉛蓄電池を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

【 実施例 】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【 0 0 1 1 】

まず、鉛 - 5 重量 % アンチモン - 0 . 0 2 重量 % セレン合金からなる厚さ 3 mm , 幅 8 5 mm 、長さ 3 0 0 mm のブロックを鋳造した。

【 0 0 1 2 】

次に、この合金ブロックを 2 個のロールからなる 1 組の圧延機で 1 回に 0 . 1 mm づつ圧延し、最終的に厚さ 0 . 3 mm のシートとした。圧延時のロール温度は約 7 0 とした

10

20

30

40

50

。

【0013】

なお、セレンは上記圧延時にひび割れの発生を抑え、安定して圧延を行わしめるために添加した。

【0014】

その後、この圧延シートを幅20mm、長さ1000mmに切断し、別に母材用として、鑄造した厚さ12mm、幅80mm、長さ1000mmの鉛-0.065重量%カルシウム-1.5重量%錫-0.008重量%アルミニウム合金製スラブ上面に重ねた後、7組の圧延ロールを有する圧延機を用いて厚さ1.2mmまで圧延した。なお、アルミニウムはスラブ鑄造中のカルシウムの酸化損失を防止するために添加したもので、今回は、0.008重量%添加したが、通常0.005~0.03重量%程度添加すれば酸化損失に対する効果が得られる。アルゴンガスで覆うような不活性な雰囲気中で調合する場合にはアルミニウムは不要である。また、比較のため、鉛-アンチモン系合金層を有しない母材だけからなる従来型の圧延シートも作製した。

10

【0015】

鉛-アンチモン-セレン合金圧延シートを、鉛-0.065重量%カルシウム-1.5重量%錫-0.008重量%アルミニウム合金製スラブの上に重ねる前には、両者が接する面(鉛-カルシウム系合金スラブ、および鉛-アンチモン-セレン合金シートとも)の表面をワイヤーブラシで研磨し、表面の酸化物層を除去して一体圧延時の密着性を高めた。ロールは一体圧延後のシート強度の維持等の観点から、加熱しなかった。

20

【0016】

また、鉛-アンチモン-セレン合金圧延シートを重ねる部分は、後で耳部や上下の額縁となる部分を除外した、正極用ペーストで覆われる部分のみとした。

【0017】

次いで、上記で得られた、鉛-5重量%アンチモン-0.02重量%セレン合金層を有する鉛-カルシウム-錫合金圧延シートをエキスパンド加工し、エキスパンド格子を作製した。

【0018】

その後、常法に従って、通常のボールミル式鉛粉を水と希硫酸とで混練して正極ペーストを作製し、これらのペーストを上記で得たエキスパンド格子に充填した後、熟成および乾燥を施して、未化成正極板を得た。図1に正極板断面の模式図を示す。

30

【0019】

この際、表1に示すように、鉛-アンチモン-セレン合金層から極板表面までの最短距離(図1の3d)を-0.2mmから+0.4mmまで変化させた。なお、-0.2mmとは鉛-アンチモン合金層がペースト面から0.2mm露出していることを意味している。

【0020】

図において、1はエキスパンド格子、1aは鉛-5重量%アンチモン-0.02重量%セレン合金層、2は正極活物質、3a~3dは鉛-アンチモン-セレン合金層から極板表面までの距離である。

40

【0021】

【表1】

No.	距離 (mm)	備考
1	- 0. 2	
2	- 0. 1	
3	0	
4	+ 0. 0 5	本発明品
5	+ 0. 1	本発明品
6	+ 0. 2	本発明品
7	+ 0. 4	本発明品
8	0	比較品，合金薄層なし

また、鉛 - 0. 0 6 5 重量 % カルシウム - 0. 5 重量 % 錫 - 0. 0 1 重量 % アルミニウム合金からのみなるエキスパンド格子 (圧延シート厚さ 0. 7 5 mm) を作製した後、上記と同様に負極板を得た。負極板には通常使用される添加剤として、硫酸バリウム、カーボンおよびリグニンを添加した。

【 0 0 2 2 】

次にこれらの正極板を 4 枚、袋状にしたポリエチレンセパレータに入れた負極板を 5 枚用いて開放形 (液式) 電池を作製した。なお、比較のためアンチモン合金層を設けていない従来の電池 (エキスパンド格子表面から極板表面までの距離は 0 mm) も作製した。

【 0 0 2 3 】

また、ストラップは鉛 - 2 重量 % 錫 - 0 . 2 5 重量 % 砒素合金を用いて、キャスト・オン・ストラップ (C O S) 方式で形成した。

【 0 0 2 4 】

これらの電池を用いて試験を行った。試験結果を図 2 に示す。なお、図 2 中の番号は表 1 の番号と対応している。N o . 8 は比較のため作製した鉛 - アンチモン合金層を設けていない従来の電池である。電池試験は 5 h R 放電 (終止電圧 1.70V / セル) 後、放電電流と同じ電流で放電電氣量の 1 2 5 % を充電するというサイクルを繰り返した。試験開始時の電解液比重は 1 . 2 8 (2 0 換算)、試験温度は 2 5 として。また、容量が初期の 5 0 % 以上を有する最大の充放電回数を寿命とした。

10

【 0 0 2 5 】

図 2 から明らかなように、表面層にアンチモンを含まない電池 (電池 N o . 8) の寿命は、わずか 7 サイクルであったのに対し、表面層にアンチモンを 5 重量 % 含む電池 (電池 N o . 1 ~ 7) のそれは、鉛 - アンチモン - セレン合金層から極板表面までの距離にかかわらず、いずれも 1 7 ~ 2 1 サイクルと 2 ~ 3 倍もの寿命を示した。

【 0 0 2 6 】

一方、同一内容の電池を、7 5 水槽中で 2 . 4 V / セルの定電圧で 1 ヶ月間充電し、試験前後の電池重量差から減液量を求めた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 7 】

【 表 2 】

20

No.	距離 (mm)	減液量(注1)	備考
1	-0.2	151	
2	-0.1	130	
3	0	117	
4	+0.05	101	本発明品
5	+0.1	99	本発明品
6	+0.2	97	本発明品
7	+0.4	102	本発明品
8	0	100	合金薄層なし

注1 : No.8の電池の減液量を100とした。

鉛 - アンチモン合金層から極板表面までの距離が0.05 mm以上であれば減液量は、表面層にアンチモンを含まない従来電池のそれとあまり変わらなかった。しかし、鉛 - アンチモン - セレン合金層から極板表面までの距離が0 mm以下になると急激に減液量が増加し、メンテナンス・フリー特性が悪化した。

【0028】

以上の結果から、鉛 - アンチモン系合金層から極板表面までの距離は0.05 mm以上が適切であると考えられる。なお、鉛 - アンチモン系合金層から極板表面までの距離が0 mm以下になると急激に減液量が増加し、メンテナンス・フリー特性が悪化した理由は明らかではないが、正極エキスパンド格子表面から溶出したアンチモンが、その周囲に正極活物質があると、その正極活物質によって捕らえられることができるが、周囲に正極活物質がないと電解液に溶け出し、その後、負極板に析出し、負極板の水素過電圧が低下することによって定電圧充電時の電流が増加したためではないかと考えられる。

【0029】

上記実施例では、鉛 - アンチモン系合金層は母材の片面だけに一体圧延した例を示したが、母材の両面に一体圧延しても同様の効果が得られている。

【0030】

さらに、アンチモンを1.5から7重量%まで変えたもの、耐食性や放電放置後の充電受入性を改善するため、砒素あるいは錫を、それぞれ0.02～0.35重量%、1～7重量%程度同時にあるいは単独で追加含有させたものでも同様の効果が得られている。

【0031】

今回はエキスパンド格子の例を示したが、圧延シートを打抜いて作製する、いわゆる打抜き格子を正極に用いた鉛蓄電池にも本発明が適用できることは言うまでもない。

10

【0032】

【発明の効果】

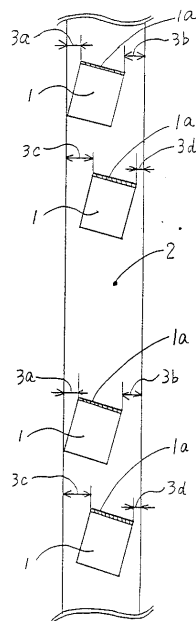
以上、実施例で述べたように、本発明によれば、自己放電特性がほとんど損なわれることなく、優れたサイクル性能を有する鉛蓄電池を安定して得ることができるものであり、その工業的価値は甚だ大なるものである。

【図面の簡単な説明】

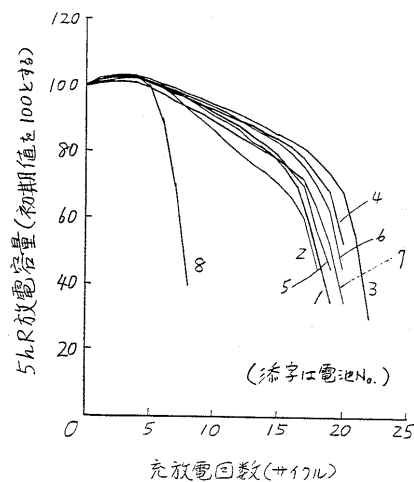
【図1】正極板断面の模式図である。

【図2】5hR放電繰返し試験結果を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 2 2 3 5 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 0 0 3 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 8 4 0 8 5 (J P , A)
特公平 0 5 - 0 4 0 9 8 8 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/68

H01M 4/73

C22C 11/08