(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3555177号

(P3555177)

(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 10/12	H01M	10/12	K
H01M 2/18	H01M	2/18	Z
H01M 4/14	H01M	4/14	R
H01M 4/76	H01M	4/76	A

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-130990
(22)出願日　平成6年5月19日(1994.5.19)
(65)公開番号　特開平7-320771
(43)公開日　平成7年12月8日(1995.12.8)
審査請求日　平成13年5月10日(2001.5.10)

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
(72)発明者　塩見　正昭
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
日本電池株式会社内

審査官　長者　義久

(56)参考文献　特開平０５－１９０１７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１４７２５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９００６１（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】密閉形鉛蓄電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
クラッド式正極板のチューブとして、水銀圧入法で測定して０．００６～０．１μｍの範囲の孔が全孔体積のうちの１０％以上で、かつ１～３０μｍの範囲の孔が全孔体積のうちの２０％以上を占めるものを使用し、かつ、クラッド式極板用チューブと同等の範囲にある孔を持つセパレータを使用したことを特徴とするクラッド式密閉形鉛蓄電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は密閉形鉛蓄電池、特にその正極板の改良に関するものである。
【０００２】
【従来の技術とその課題】
電池の充電中に発生する酸素ガスを負極で吸収させるタイプの密閉形鉛蓄電池には従来からリテーナ式とゲル式の２種類がある。リテーナ式は正極板と負極板との間に微細ガラス繊維を主体とするマット状のセパレータ（ガラスセパレータ）を挿入し、これによって放電に必要な硫酸電解液の保持と両極の隔離とをおこなっているものである。ゲル式電池とは、電解液をシリカの微粒子によってゲル化させたものである。いずれも無保守、無漏液、ポジションフリー等の特徴を生かして、ポータブル機器やコンピューターのバックアップ電源として広く用いられている。
【０００３】

また近年、顆粒シリカを正極板と負極板とのあいだ、および極板群の周囲に充填し、それらに電解液を保持させた、顆粒式と呼ばれる第３の密閉電池が考案されている。

【０００４】

鉛蓄電池は正極活物質の劣化や正極格子の腐食によって劣化が起こることが多く、そのため正極板に、活物質をガラス繊維や樹脂繊維を編んでチューブにしたものでしっかりと包んだクラッド式極板を用いる、いわゆるクラッド式電池という方式の電池がある。この極板を用いた密閉電池は従来からヨーロッパを中心に製造されている。クラッド式極板が円形であるために、フラットなガラスセパレータを電解液保持体に用いることはできず、ゲル式と顆粒式の２つのタイプの電池の適用が可能である。

【０００５】

しかし、これらのクラッド式密閉形鉛蓄電池は、実際に寿命性能を調べてみると、期待したほど寿命性能の向上が図れていない。実験を進めて行くにつれ、この電池の寿命性能が良くない原因の一つは、正極板のチューブにあることがわかった。つまり、これまで上記の密閉電池には、液式電池用のチューブをそのまま使用していたためである。従来の液式電池用のチューブとは、ガラス繊維や樹脂繊維を織ったものや、樹脂繊維の布を巻いたものが一般的である。これまでの実験から、これらのチューブは３０～１００μｍ程度の大きな孔だけがあるため、液式電池では液の移動がしやすく目的にかなうものであったが、密閉電池においては保液性能が小さくなり、サイクルに伴って電池内の電解液が減少するにつれ、チューブ内の電解液が枯れて、放電容量が低下していくことがわかった。また逆に特開昭６２－２９００６１にある、ポリエチレン等の小さな孔だけからなる鉛蓄電池においてセパレータとして使用されているものをチューブに使用すると、正極活物質から発生したガスがチューブを容易には透過せず、均一な電池内での反応を阻害して、性能を低下させてしまうことがわかった。

【０００６】

【発明を解決するための手段】

本発明は上記の問題点を解決するもので、保液性能およびガス透過性の優れたチューブを備えたクラッド式正極板を使用した密閉式鉛電池を提供するものである。その要旨とするところは、顆粒シリカ式電池あるいはゲル式電池においてクラッド式極板に使用するチューブが、水銀圧入法で測定して０．００６～０．１μｍの範囲の孔を全孔体積のうちの１０％以上で、かつ１～３０μｍの範囲の孔が全孔体積のうちの２０％以上を占めるものを使用し、かつ、クラッド式極板用チューブと同等の範囲にある孔を持つセパレータを使用するというものである。なお、前者の孔は、液保持力に寄与する孔で、後者はガスの透過性に寄与する孔である。

【０００７】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

【０００８】

鉛－カルシウム系合金よりなるクラッド式正極格子に、表１に示す組成で混抄あるいは押し出し成形した０．　３ｍｍ厚さのシートを内径９．　０ｍｍのチューブにしたものをセットし、これに通常の鉛粉を充填したクラッド式正極板４枚と通常のペースト式負極板５枚および表１のＤと同じ組成で抄紙したシートをエンボス加工したセパレータを用いて極板群を製作した後、これを電槽内に挿入し、蓋付けを行なった。なお、すべてのチューブには５％の硬化剤を用いている。

【０００９】

ついで、平均粒子径がおよそ６０μｍの顆粒シリカを電池内に振動等により極板間および極板群の周囲に充填した後、電解液を注液して顆粒シリカ式電池を製作した。これらの電池はいずれも所定の充電を行なって、電解液の硫酸比重を１．３０（２０℃）にした。最後に弁をつけて、容量約１００Ａｈ（５ｈＲ）の電池を製作した。なお比較のために従来の液式電池用のチューブ（ガラス繊維を織った厚さ０．　３ｍｍ、内径９．　０ｍｍのチューブ）を用いた顆粒シリカ式電池を合わせて製作して試験を行なった。なお、いずれの

チューブもその多孔度は約６５～７３％であった。

【００１０】

【表１】

電池記号	チューブの内容	孔の量（％、全孔体積に対する比）	
		０．００６～０．１μｍ	１～３０μｍ
Ａ	ガラス繊維を編んだもの（開放型電池に使用の従来のチーブ）	０	８０
Ｂ	ガラス繊維、ポリエチレン繊維、ポリエステル繊維、シリカ粉体を混抄したもの	１０	６０
Ｃ	同上	３０	３０
Ｄ	同上	４５	２０
Ｅ	ポリエチレン、シリカ、可塑剤の混合物を混練、押出成形後、溶媒抽出を行ったもの	６０	５

【００１１】

これらのチューブを用いた電池を２０Ａで放電して、その容量を調べた後、３０℃の水槽中で定格容量の７０％を放電し、その１１０％を充電するパターンで充放電サイクル寿命試験を行なった。表２に初期の容量と５００サイクル目の容量とを示す。

【００１２】

【表２】

電池記号	初期容量（％） *1	５００サイクル目容量 *2
Ａ	１００	７０
Ｂ	１０１	９５
Ｃ	１０１	１０２
Ｄ	１００	９５
Ｅ	９９	７５

【００１３】

＊１）従来のチューブを用いた電池Ａの容量に対する比率

＊２）初期容量に対する比率

初期容量は今回試験した範囲では、どのチューブを用いても大差はなかった。しかし５００サイクル後では、従来の大きな孔だけがあるチューブを用いた電池Ａと小さな孔だけが多いチューブを用いた電池Ｅは容量低下が大きかった。本発明の範囲にある孔径のチュー

ブを用いた電池Ｂ、Ｃ、Ｄはほとんど容量低下していなかった。電池を解体して調べたところ、Ｂ、Ｃ、Ｄは特に問題なかったが、大きな孔だけを持つチューブを使用した電池Ａでは、チューブが完全に乾いていたことから、チューブの液保持力が小さいために劣化したものと思われる。また小さな孔だけを持つチューブを使用した電池Ｅは、電解液の成層化つまり電池の上部の電解液比重が下部よりも低くなっていた。これは図２に示すように、電池Ｅのような孔径の小さなチューブを使用した場合、充電終期に正極活物質２で発生した酸素ガス４がチューブ３を透過しにくいために、活物質とチューブの界面で酸素ガスが上部に移動し、その結果、負極板６の上部でガス吸収反応が局在的に起こり、従来から知られている次式に従って、上部で水が多く生成されたためと思われる。

【００１４】

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

逆に、本発明の範囲の孔のチューブを使用した電池では、図１に示すように充電終期では正極活物質２で発生した酸素ガス４がチューブ３を容易に通過して、直ぐに負極活物質６と反応して、均一な反応が起こっているものと予想される。

【００１５】

以上の事からわかるように、クラッド式密閉形鉛蓄電池において、チューブに求められる重要な機能は、

（１）保持液性能が高い

（２）ガス透過性が高い

ということである。本試験の結果から、上記機能を果たすことの出来るチューブとして、水銀圧入法で測定して０．００６～０．１μｍの範囲の孔が全孔体積のうちの１０％以上、かつ１～３０μｍの範囲の孔が全孔体積のうちの２０％以上を占めるチューブが好適であると言える。

【００１６】

なお、セパレータの機能は今回試験を行なったチューブのそれとほぼ同じといえるので、本発明のチューブと同等の孔径を持つセパレータを使用することが寿命性能をさらに向上させる上で重要になってくる。

【００１８】

さらに本実施例では、ガラス繊維、ポリエチレン繊維、ポリエステル繊維、シリカ粉体を混抄して、最適な孔径のチューブを製作したが、必ずしも全ての材料を用いる必要はなく、これらのいくつかを組み合わせて、本発明の範囲にあるチューブを製作、使用すれば良いことは明白である。

【００１９】

なお、本実施例では顆粒シリカ式の密閉電池だけを製作して試験したが、ゲル化した電解液を使用したゲル式密閉電池においても効果が同じことは、これまで示してきた実験結果から明白である。

【００２０】

【発明の効果】

以上記述したように、本発明によるクラッド式極板を正極に用いた密閉形鉛電池は、その寿命性能を大幅に向上でき、その工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明電池における充電終期のO_2ガスの経路を示す模式図

【図２】小さな孔だけのチューブを用いた電池における充電終期の反応を示す模式図

【符号の説明】

１　クラッド式正極芯金

２　正極活物質

３　チューブ

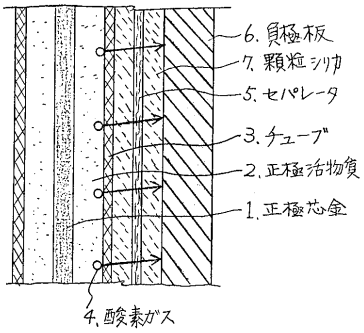
４　酸素ガス

５　セパレータ

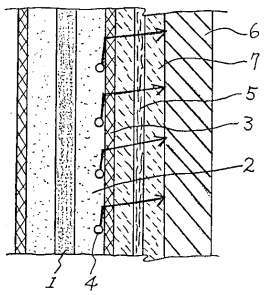
６　負極板

7　顆粒シリカ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

H01M 10/12
H01M 2/18
H01M 4/14
H01M 4/76