

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5168893号
(P5168893)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 10/06 (2006.01)

H O 1 M 10/06 Z

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 B

H O 1 M 4/68 (2006.01)

H O 1 M 4/68 A

H O 1 M 2/28 (2006.01)

H O 1 M 2/28

H O 1 M 4/14 (2006.01)

H O 1 M 4/14 Q

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-325192 (P2006-325192)
 (22) 出願日 平成18年12月1日(2006.12.1)
 (65) 公開番号 特開2008-140645 (P2008-140645A)
 (43) 公開日 平成20年6月19日(2008.6.19)
 審査請求日 平成21年11月10日(2009.11.10)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 長谷川 幹人
 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
 クストレージバッテリー株式会社内
 (72) 発明者 久間 義文
 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
 クストレージバッテリー株式会社内
 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】

アイドリングストップ車両等の中間SOCで充放電される鉛蓄電池において、負極格子および正極格子はいずれもPb-Ca合金の圧延シートをエキスパンド加工した格子体であり、正極板および負極板のそれぞれ同極性極板の耳部を集合溶接するストラップ、前記ストラップから導出されたセル間接続のための接続体、前記ストラップから導出され電池端子に接続された極柱等の接続部材の希硫酸電解液に接触する部分が、いずれもSbを含まないPb-Sn合金からなり、前記希硫酸電解液の20℃での密度が1.260g/cm³となるように調整し、前記負極格子に連設した前記耳部は圧延加工されており、前記負極格子に充填された負極活物質中に、カーボンを含み、前記カーボンの含有量を化成後の前記負極活物質中のPb質量の0.3～1.0%に相当する量とした鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は充電受入性を改善した鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は充電不足状態で使用されると、サルフェーションなどにより短寿命になるケースがあり、充電不足を防止するためにも、充電受入性は重要な特性である。とりわけ、近年、燃費向上を目的とした、アイドリングストップ車両が本格的に実用化されつつある

10

20

。アイドリングストップ車両では、従来の車両に比較して、鉛蓄電池への放電負荷が増大する等、使用条件の変化もあり、このような使用条件に対応するために、ますます充電受入性の重要度が増している。

【 0 0 0 3 】

そして、鉛蓄電池の充電受入性を向上する目的で、負極活物質中に P b よりも水素過電圧の低い、S b 等の金属元素の添加が有効であることが知られている（例えば特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 4 】

アイドリングストップ車両は、従来の車両と異なり、鉛蓄電池の S O C（充電状態）が 1 0 0 % となる頻度は低く、主として、S O C が 8 5 ~ 9 5 % といったような、1 0 0 % 未満の範囲（中間 S O C）で推移する。このような、中間的な S O C を中心として鉛蓄電池を充放電した場合、負極耳の厚みが次第に薄くなる現象が見られる。

10

【 0 0 0 5 】

このような、負極耳に細りが生じる現象は、電池系内の S b の有無に大きく影響を受ける。例えば、特許文献 2 には、ストラップやセル間接続体、極柱等の鉛蓄電池の内部接続用に P b - S b 合金を用いた場合、この S b が負極耳周辺に析出し、これらの部分の細り現象が促進されることが示されている。また、このような耳細りの現象は、負極の耳の結晶組織にも大きく影響を受け、エキスパンド格子体のような、圧延組織のものでは、鑄造組織を有する鑄造格子に比較して耳細りが進行しやすいという傾向があった。

20

【 0 0 0 6 】

このような、負極耳の細り現象を抑制するために、極柱や、ストラップおよび接続体といった電解液に接触する接続部材、あるいは、正極および負極の格子に用いる P b 合金として、S b を含まない P b 合金を用いることが有効である。また、負極格子として鑄造格子を用いることも有効であると考えられる。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、鑄造格子は、エキスパンド格子と比較して、生産性に極めて劣り、またエキスパンド格子のような薄型格子の作成が困難であるため、鉛蓄電池の軽量化に不利という問題があった。

【特許文献 1】特開平 9 - 2 8 3 1 3 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 3 4 6 8 8 8 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、電池内の電解液に接する接続部材中に S b を含まない P b 合金を用いた場合、電池の充電受入性が極端に低下することが判ってきた。すなわち、接続部材中に含まれる S b が、電解液中に溶出し、負極板上で再析出することによって、電池の充電受入性が向上しているものと推測される。

【 0 0 0 9 】

本発明は、アイドルストップ車両等、中間 S O C 状態で充電不足ぎみで鉛蓄電池を使用した場合において発生する、負極耳の細り現象を抑制し、かつ、充電受入性の低下による短寿命が抑制された、長寿命の鉛蓄電池を提供するものである。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

前記した課題を解決するために、本発明は、アイドリングストップ車両等の中間 S O C で充放電される鉛蓄電池において、負極格子および正極格子はいずれも P b - C a 合金の圧延シートをエキスパンド加工した格子体であり、正極板および負極板のそれぞれ同極性極板の耳部を集合溶接するストラップ、前記ストラップから導出されたセル間接続のための接続体、前記ストラップから導出され電池端子に接続された極柱等の接続部材の希硫酸電解液に接触する部分が、いずれも S b を含まない P b - S n 合金からなり、前記希硫酸電解液の 2 0 での密度が 1 . 2 6 0 g / c m³となるように調整し、前記負極格子に連

50

設した前記耳部は圧延加工されており、前記負極格子に充填された負極活物質中に、カーボンを含み、前記カーボンの含有量を化成後の前記負極活物質中のPb質量の0.3～1.0%に相当する量とした鉛蓄電池を示すものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、アイドリングストップ車両等、中間SOCで充放電される鉛蓄電池において、負極耳の細り現象を抑制するとともに、充電受入性に優れた鉛蓄電池を得るという、顕著な効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態による鉛蓄電池の構成を説明する。本発明の鉛蓄電池は、負極格子および正極格子はいずれもPb-Ca合金製圧延シートの格子である。特に、負極格子は、Pb-Ca合金の圧延体からなり、負極格子と一体に設けられた集電用の耳を有する。負極格子本体は、圧延体にエキスパンド加工で開口加工を施したものとし、負極格子本体と耳は、いずれも圧延方向に引き伸ばされた薄片状の、いわゆる圧延組織を有する。

【0013】

前記した負極格子および正極格子には、いずれもその極性に応じた活物質が充填されるが、特に、負極活物質には、化成され、電池が満充電の状態において、負極活物質としてのPb質量の0.3～1.0%に相当するカーボンが含まれる。

【0014】

上記の正極板および負極板は、それぞれ同極性同士の極板が、耳でストラップにより、集合溶接される。正極および負極のストラップには、セル間接続のための接続体や、電池端子とストラップとの間の接続のための極柱が設けられる。これらのストラップ、接続体および極柱といった、接続部材は、通常Pb合金で構成されるが、本発明では、特に、これら接続部材の中で、特に、希硫酸電解液と接触する部分を、Sbを含まないPb-Sn合金で構成する。なお、本発明の鉛蓄電池は、正極板および負極板の極板面がいずれも電解液に浸漬した状態となっている。

【0015】

本発明の鉛蓄電池は、正負両極のストラップ、およびこれらストラップから導出された極柱や接続体といった、接続部材の電解液に接触する部分は、Sbを含まないPb-Sn合金で構成されるので、鉛蓄電池を充放電あるいは保管した際に進行する、接続部材からのSbの電解液中への溶出がない。

【0016】

したがって、特に負極耳、とりわけ圧延組織を有した負極耳上に、Sbが再析出することによって促進される耳細り現象が抑制される。一方、電池系内にSbを含まないことによる負極の充電受入性の低下を、負極活物質中のカーボン量を、負極活物質中のPb質量の0.3～1.0%とすることによって抑制するため、全体として、負極の耳における耳細り現象が抑制され、負極充電受入性の低下が抑制された鉛蓄電池を得ることができる。

【0017】

負極の耳細り現象は、鑄造格子等、負極の耳が鑄造組織を有するものは、それほど問題となることはない。この負極の耳細り現象は、特に、Pb-Ca合金からなり、かつ圧延組織を有する耳に顕著であることから、本発明は、負極の耳が、このようなPb-Ca合金の圧延組織を有するものに用いる。

【0018】

Pb-Ca合金中に含まれるCaは、Sbとは異なり、Pb合金の水素過電圧を低下させることがない。したがって、Pb-Ca合金を負極格子に用いることによって、Pb合金上での水素発生が、Pb-Sb合金よりも抑制されるため、鉛蓄電池における電解液中の水分減少や、自己放電が抑制される。しかしながら、一方では、耳の耳細り現象や、負極の充電受入性の低下が見られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

本発明では、接続部材の電解液に接触する部分を、S b を含まない P b - S n 合金とし、かつ負極活物質中のカーボン含有量を、化成後の負極活物質の P b 質量に対して 0 . 3 ~ 1 . 0 % とすることで、負極の耳細り現象が抑制され、良好な充電受入性を有した鉛蓄電池を得ることができる。

【実施例】

【 0 0 2 0 】

本実施例では、本発明例および比較例による鉛蓄電池（以下、電池）を作成し、充電受入性と負極耳細り現象の再現試験を行った。

【 0 0 2 1 】

本実施例では、負極活物質中のカーボン含有量および接続部材（正負両極のストラップ、接続体および極柱）の P b 合金の種類を種々変更させることによって、J I S D 5 3 0 1（始動用鉛蓄電池）に規定する 8 0 D 2 6 形の電池を作成した。

【 0 0 2 2 】

本実施例の電池に用いた正極板は、P b - 1 . 6 質量 % S n - 0 . 0 6 質量 % C a の厚み 1 . 0 m m の圧延鉛合金シートをエキスパンド加工して得たエキスパンド格子に、公知の鉛蓄電池正極活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して得たものである。このペーストは、酸化度 7 5 % のボールミル式鉛粉を水および希硫酸で混練したものである。

【 0 0 2 3 】

本実施例の電池に用いた負極板は、以下の 2 種類の負極格子に、カーボン含有量がそれぞれ異なる鉛蓄電池負極活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して得たものである。

【 0 0 2 4 】

負極格子としては、P b - 0 . 2 質量 % S n - 0 . 0 7 質量 % C a 合金からブックモールド式鑄造によって得た鑄造格子と、この P b 合金から得た厚み 1 0 . 0 m m の鑄造スラブを段階的に 0 . 7 m m の厚みにまで圧延して得た、圧延鉛合金シートにエキスパンド加工を施すことによって得たエキスパンド格子のいずれか一方を用いた。

【 0 0 2 5 】

負極活物質ペーストとしては、正極で用いたものと同様のボールミル式鉛粉に、リグニンスルホン酸ナトリウム、硫酸バリウムおよび種々の添加量でカーボンを添加し、水と希硫酸で混練したものである。リグニンスルホン酸ナトリウムの添加量は、鉛粉 1 0 0 k g あたり 0 . 5 k g であり、硫酸バリウムの添加量は、鉛粉 1 0 0 k g あたり 1 k g とした。カーボン量については、化成によって満充電状態となった負極活物質に含まれる P b 質量に対して、0（カーボン含有なし）、0 . 1 %、0 . 3 %、0 . 7 %、1 . 0 %、1 . 5 % および 3 . 0 % に相当する量とした。

【 0 0 2 6 】

また、本実施例では、希硫酸電解液に接する、極柱、接続体および正負のストラップを S b を含まない、P b - 2 . 0 質量 % S n 合金もしくは、S b を含む P b - 2 . 5 質量 % S b - 0 . 2 5 質量 % A s 合金を用いた。

【 0 0 2 7 】

さらに、セパレータとしては、1 μ m 以下の平均細孔径を有した多孔性ポリエチレンの袋状セパレータを用い、その内部に正極板を収納する構造とした。そして、電解液は密度 1 . 2 6 0 g / c m ³（2 0 換算）の希硫酸を用い、ストラップ上面より上方 2 0 m m の位置とした。この状態で、極柱の下半分、極板、接続体とストラップの全てが電解液に浸漬した状態となっている。

【 0 0 2 8 】

上記の正極板と負極板および接続部材を、表 1 に示した組み合わせで組み立てることによって、本実施例による鉛蓄電池を作成した。なお、負極格子として鑄造格子を用いた電池 A 1 ~ A 7 および電池 C 1 ~ C 7 の質量は 1 8 . 8 k g、エキスパンド格子を用いた電池 B 1 ~ B 7 および電池 B 1 ~ B 7 の質量は 1 8 . 1 k g であった。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

電池記号	接続部材合金	負極格子	負極活物質中カーボン含有量(Pb質量に対する%)	備考
A1	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	0	比較例
A2	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	0.1	↑
A3	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	0.3	↑
A4	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	0.7	↑
A5	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	1	↑
A6	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	1.5	↑
A7	Pb-2.0 質量%Sn	鑄造格子	3	↑
B1	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	0	↑
B2	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	0.1	↑
B3	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	0.3	★ 本発明例
B4	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	0.7	↑
B5	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	1	↑
B6	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	1.5	比較例
B7	Pb-2.0 質量%Sn	エキスパンド格子	3	↑
C1	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	0	↑
C2	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	0.1	↑
C3	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	0.3	↑
C4	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	0.7	↑
C5	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	1	↑
C6	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	1.5	↑
C7	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	鑄造格子	3	↑
D1	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	0	↑
D2	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	0.1	↑
D3	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	0.3	↑
D4	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	0.7	↑
D5	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	1	↑
D6	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	1.5	↑
D7	Pb-2.5 質量%Sb-0.25 質量%As	エキスパンド格子	3	↑

【0030】

表1で示した各電池について、寿命試験、負極の耳細り再現試験および減液試験を行った。寿命試験条件は、電池の充電受入性と強い相関があり、また、負極の耳細り現象が再現される試験方法とした。

【0031】

(寿命試験および耳細り再現試験)

本実施例においては、寿命試験と耳細り再現試験を同時に評価できる試験方法とした。すなわち、75 雰囲気において、各試験電池を25A放電4分と、13.8V定電圧充電(最大充電電流25A)10分充電とを480サイクル繰り返し、その後、各試験電池を500Aで30秒間放電したときの放電30秒目電圧を計測する。そして、各試験電池を満充電状態としたのち、再び、前記した充放電サイクルと500A放電とを繰り返して行い、500A放電時の放電30秒目電圧が7.2Vまで低下した時点寿命サイクル数とした。

【0032】

そして、寿命サイクルに到達した電池を分解し、負極の耳を取り出し、その厚み測定を行った。なお、負極の耳の初期厚みは、エキスパンド格子で0.7mm、鑄造格子で1.3mmであり、それぞれの初期厚みから寿命サイクル後の厚みを差し引いた値を耳細り量として算出した。

【0033】

(減液試験)

減液試験は、各電池を満充電状態とした後、40 雰囲気下で、14.4V定電圧充電(最大充電電流25A)672時間連続して行い、定電圧充電前後の電池質量差を減液量として計測した。

【0034】

上記した寿命試験および耳細り再現試験結果を表 2 に示す。なお、減液量については、電池 D 1 の減液量に対する百分率で表した。

【 0 0 3 5 】

【表 2】

電池記号	寿命サイクル数	耳細り量 (mm)	減液量 (%)	備考
A1	1400	0.03	30	比較例
A2	2900	0.03	30	↑
A3	4000	0.05	40	↑
A4	4100	0.05	40	↑
A5	4100	0.09	40	↑
A6	4000	0.1	60	↑
A7	4000	0.1	80	↑
B1	1600	0.02	20	↑
B2	3200	0.02	20	↑
B3	4100	0.02	30	本発明例
B4	4200	0.02	30	↑
B5	4100	0.02	40	↑
B6	4000	0.02	80	比較例
B7	4000	0.02	120	↑
C1	3600	0.07	110	↑
C2	3900	0.08	200	↑
C3	4100	0.08	260	↑
C4	4100	0.1	270	↑
C5	4100	0.1	290	↑
C6	3900	0.1	300	↑
C7	3800	0.1	330	↑
D1	3500	0.1	100	↑
D2	3600	0.3	210	↑
D3	3800	0.3	220	↑
D4	3300	0.4	240	↑
D5	3300	0.4	270	↑
D6	3200	0.4	290	↑
D7	3100	0.4	320	↑

【 0 0 3 6 】

表 2 に示した結果から、接続部材に S b を含む P b - S b 合金を用いた電池 C 1 ~ C 7 および電池 D 1 ~ D 7 は、接続部材に S b を含まない P b - S n 合金を用いた電池 A 1 ~ A 7 および電池 B 1 ~ B 7 に比較して、減液量が大きいことがわかる。また、特に、負極活物質中のカーボン量が 0 . 3 % を越えた領域では、減液量が相乗的に増加している。

【 0 0 3 7 】

耳細り量に関しては、接続部材に P b - S b 合金を用いた電池であり、鑄造格子を用いた電池 C 1 ~ C 7 は、それほど耳細り量が多くなく、実用上問題のない範囲であった。しかし、エキスパンド格子を用いた電池、特に、カーボン量が 0 . 3 % を越える電池 D 2 ~ D 7 では、耳細り量が急激に相乗的に増加する傾向にあった。接続部材中の S b の存在、負極活物質中のカーボン量および負極耳の結晶組織によって、負極の耳細り現象が相乗的に現れることがわかる。負極に用いたエキスパンド格子の耳の初期厚みは 0 . 7 mm であるので、0 . 2 ~ 0 . 4 mm といった量の耳細りでは、集電効率が急激に低下し、それとともに、電池の寿命サイクル数も、鑄造格子を用いた電池に比較して、同一カーボン量において、減少する傾向にあった。

【 0 0 3 8 】

一方、本発明例の電池 B 3 ~ B 5 は、他の比較例の電池に比較して、寿命特性に優れ、負極の耳細り量も低く抑制され、かつ減液量も低く抑制されていた。なお、比較例の電池 B 2 では、急激に充電受入性の低下からくる充電不足によって短寿命となることから、負極活物質のカーボン含有量は 0 . 3 % (活物質の P b 質量基準) 以上とする。ただし、カーボン含有量を 1 . 5 % に増加させると、減液量が増加し、それに伴って寿命特性も若干

低下するため、カーボン含有量は、負極活物質中のPb質量に対して1.0%以下とする。

【0039】

なお、本発明例の電池B3～B5の負極格子をエキスパンド格子から鑄造格子に変更した比較例の電池A3～A5は、本発明例の電池B3～B5とほぼ同等の寿命特性を有しているが、耳細り量と減液量は、本発明例の電池B3～B5が、比較例の電池A3～5に比較して、より耳細り量と減液量が抑制されていた。

【0040】

しかしながら、前記したように、鑄造格子は、エキスパンド格子に比較して生産性が低い。また格子の薄型化も制限されるため、本実施例においては、エキスパンド格子を用いた電池の質量は18.1kgであるが、鑄造格子を用いた電池の質量は18.8kgであり、電池の軽量化の面、および生産性の低下およびPb使用量の増加による電池製造価格の面で好ましくない。

10

【0041】

本発明によれば、減液量抑制、電池の軽量化、生産性向上といった、Pb-Ca合金のエキスパンド格子の利点を活かしつつ、エキスパンド格子を用いたときの問題点、すなわち、負極の耳の細り現象を顕著に抑制し、充電受入性の向上による長寿命化が可能となるという、顕著な効果を奏する。

【産業上の利用可能性】

【0042】

20

本発明は、特に、液式鉛蓄電池で発生する負極耳細り現象が顕著に抑制される戸ともに、充電受入性向上による寿命改善効果が得られることから、自動車の始動用をはじめとする、様々な鉛蓄電池に好適である。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 2 C	11/06 (2006.01)	C 2 2 C 11/06
C 2 2 C	11/08 (2006.01)	C 2 2 C 11/08

(72)発明者 杉江 一宏
 静岡県湖西市境宿 5 5 5 番地 パナソニックストレージバッテリー株式会社内

(72)発明者 安藤 和成
 静岡県湖西市境宿 5 5 5 番地 パナソニックストレージバッテリー株式会社内

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 1 4 4 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 8 5 6 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 5 5 9 1 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 4 6 7 9 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 5 1 6 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 9 6 1 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	1 0 / 0 6
C 2 2 C	1 1 / 0 6
C 2 2 C	1 1 / 0 8
H 0 1 M	2 / 2 8
H 0 1 M	4 / 1 4
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 6 8