(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2004-14283
(P2004-14283A)
(43)公開日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 10/06	H01M 10/06	L	5H028

審査請求 未請求　請求項の数 2　OL　（全 7 頁）

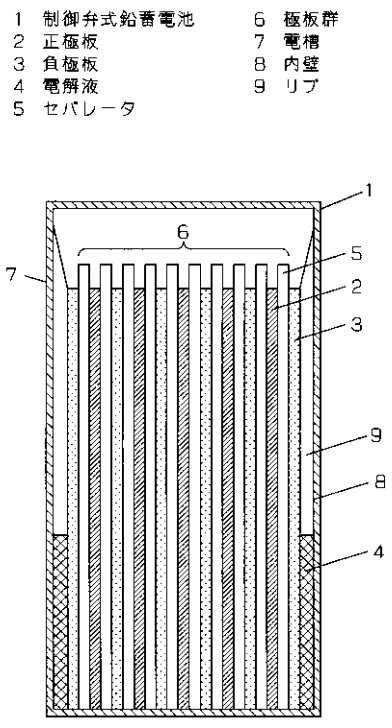
(21)出願番号　特願2002-165799(P2002-165799)
(22)出願日　平成14年6月6日(2002.6.6)

(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100103355
弁理士　坂口　智康
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(72)発明者　堀江　章二
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　久間　義文
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

Fターム(参考)　5H028 AA01　FF02　FF04　HH01　HH03

(54)【発明の名称】制御弁式鉛蓄電池

(57)【要約】
【課題】極板群の一部が電解液に浸漬された構成の制御弁式鉛蓄電池において、過放電放置によるデンドライトショートを抑制するとともに、放電特性と酸素ガス吸収能力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。
【解決手段】正極板２、負極板３およびセパレータ５からなる極板群６の一部が電解液４に浸漬されるとともに、前記極板群６の他の部分が電解液４から露出し、前記極板群６と電槽壁７との間に空間部１０を形成した制御弁式鉛蓄電池において、正極活物質量をＰとし、負極活物質量をＮとし、前記電解液中に含まれる硫酸量をＥとした場合に、正極活物質ならびに負極活物質を合わせた質量に対する硫酸量の比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を０．２５～０．３５とする。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極板、負極板およびセパレータからなる極板群の一部が電解液に浸漬されるとともに、前記極板群の他の部分が電解液から露出し、前記極板群の極板積層面と電槽壁との間に空間部を形成した制御弁式鉛蓄電池であって、正極活物質量をＰとし、負極活物質量をＮとし、前記電解液中に含まれる硫酸量をＥとした場合において、前記正極活物質および前記負極活物質を合わせた質量であるＰ＋Ｎに対する硫酸量の比率であるＥ／（Ｐ＋Ｎ）を、０．２５～０．３５としたことを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。
【請求項２】
前記正極活物質量Ｐに対する負極活物質量Ｎの比率であるＮ／Ｐを０．８～１．０としたことを特徴とする請求項１に記載の制御弁式鉛蓄電池。
【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、充電時の酸素ならびに水素ガスの発生が極めて少なく、補水の必要がない等の利点を有し、様々な用途に広く用いられている。
【０００３】
しかしながら、充電時のガス発生を抑制するために、負極で酸素ガスを吸収する機構とするために、電解液のほとんどを正極、負極ならびにセパレータに含浸させる構成としていて、流動できる電解液が豊富な液式の鉛蓄電池に比べて、活物質量に対する電解液中の硫酸量が少ない構成となっている。このため、制御弁式鉛蓄電池は、電解液が豊富な液式の鉛蓄電池に比べて放電容量が小さい。このような課題を解決するため、極板群下部のみを流動可能な電解液に浸漬した構成が提案されている。
【０００４】
しかしながら、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成であっても、液式の鉛蓄電池と比較すると、活物質量に対する硫酸量は少ないため、電池容量を超えて過放電されると、活物質よりも硫酸が先に消費され、電解液が中性の水になって、デンドライトショートが発生するという課題がある。特に、活物質量に対する硫酸量が同じであっても、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成の場合、流動できる電解液が存在しない構成に比べて、早期にデンドライトショートが発生することが明らかになってきた。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
前記する従来技術の問題点に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、過放電放置によるデンドライトショートを抑制するとともに、放電特性と酸素ガス吸収能力に優れた制御弁式鉛蓄電池を提供することにある。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
このような課題を解決するために、本発明の請求項１記載に係る発明は、正極板、負極板およびセパレータからなる極板群の一部が電解液に浸漬されるとともに、前記極板群の他の部分が電解液から露出し、前記極板群の極板積層面と電槽壁との間に空間部を形成した制御弁式鉛蓄電池であって、正極活物質量をＰとし、負極活物質量をＮとし、前記電解液中に含まれる硫酸量をＥとした場合において、正極活物質ならびに負極活物質を合わせた質量に対する硫酸量の比率、すなわち、Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）を、０．２５～０．３５とするものである。
【０００７】
本発明の請求項２記載に係る発明は、請求項１記載の構成を備えた制御弁式鉛蓄電池において、正極活物質量に対する負極活物質量の比率Ｎ／Ｐを０．８～１．０とするものであ

る。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明の目的は、各請求項に記載した構成を実施の形態とすることにより達成できるのであるが、以下には本発明の一実施の形態を図を参照して説明し、一実施の形態の構成による作用を併記して、上記構成の意義を明らかにする。
【０００９】
図１ならびに図２に示したように、本発明の制御弁式鉛蓄電池１は正極板２と負極板３との間に電解液４を含浸するセパレータ５を介在させた極板群６が電槽７に収納された構成を備えている。この電槽７の極板面に対向する内壁８にリブ９を形成して、極板群６の極板積層面と内壁８との間に空間部１０を設けて、流動できる電解液４を有している。
【００１０】
本発明では極板群を構成する正極板２に充填された正極活物質量をＰ、極板群を構成する負極板３に充填された負極活物質量をＮ、電解液４中に含まれる硫酸の質量をＥとした場合に、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を、０．２５～０．３５とする。
【００１１】
極板群下部のみを電解液に浸漬した構成の場合、電解液に浸漬されていない極板群上部では、下部よりも先に硫酸が消費されて、デンドライトが生成し易い状況にあるが、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を０．２５以上とすることによって、硫酸が消費されて電解液が中性の水になる前に、実際に放電可能な活物質がほとんど消費されているために、放電反応の進行すなわち硫酸の消費を遅らせることができる。よって、電解液の中性化に伴う鉛の溶解を抑制し、充電時のデンドライトの生成を抑制できるものである。
【００１２】
また、好ましくは正極活物質量Ｐに対する負極活物質量Ｎの比率（Ｎ／Ｐ）を０．８～１．０の範囲とすることによって放電容量を確保しつつ、負極での酸素ガス吸収反応に基く密閉反応効率の低下を抑制することができる。
【００１３】
【実施例】
前記の本発明の一実施の形態による制御弁式鉛蓄電池と従来例の制御弁式鉛蓄電池を作製して試験評価を実施した。
【００１４】
すなわち、Ｐｂ－Ｃａ－Ｓｎ合金の圧延体をエキスパンド加工した格子体を備えた正極板ならびに負極板とセパレータから極板群を構成し、これを内壁にリブを設けた電槽に収納して極板群と電槽内壁との間に空間部を設け、流動可能な電解液の液面高さを極板高さの１／３程度とした構成と、電解液のほとんどすべてを正負極板とセパレータに含浸させ、流動できる電解液が存在しない構成で、５５Ｄ２３形の自動車用の制御弁式鉛蓄電池（以降、電池という）を表１に示すように種々作製した。
【００１５】
【表１】

電池番号	正極活物質量 P(g)	負極活物質量 N(g)	硫酸量 E(g)	比率 {E／(P＋N)}	流動可能な電解液	備考
1	630g	570g	180g	0.15	あり	従来例
2	520g	470g	200g	0.20	あり	↑
3	420g	380g	200g	0.25	あり	本発明例
4	350g	310g	200g	0.30	あり	↑
5	300g	270g	200g	0.35	あり	↑
6	260g	240g	200g	0.40	あり	従来例
7	630g	570g	180g	0.15	なし	参考例
8	520g	470g	200g	0.20	なし	↑
9	420g	380g	200g	0.25	なし	↑
10	350g	310g	200g	0.30	なし	↑
11	300g	270g	200g	0.35	なし	↑
12	260g	240g	200g	0.40	なし	↑

【００１６】
これらの電池について、過放電放置試験を実施し、負極板表面で発生した樹枝状電析物であるデンドライトによる正極－負極間の短絡（以下、デンドライトショートという）の有無を調査した。具体的には、５時間率放電の後に、放電電流３０ｍＡ相当の抵抗を電池に接続した状態で放置して過放電させ、ある期間経過した後に１４Ｖで４時間充電し、電池を解体してデンドライトショートの有無を確認した。その試験結果を図３に示す。なお、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝は、正極活物質ならびに負極活物質を合わせた質量に対する硫酸量の比率を示している。また、新品時の５時間率容量を図４に示す。
【００１７】
図３から明らかなように、活物質量に対する硫酸量の比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝が同じであっても、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成の流動電解液が存在する場合、流動できる電解液が存在しない構成に比べて、早期にデンドライトショートが発生している。しかしながら、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝が０．２５以上では、流動電解液の有無によるデンドライトショート発生の違いがわずかとなっており、流動電解液が存在する構成における固有の課題が抑制されているものである。
【００１８】
過放電や自己放電に伴って、正負極活物質ならびに硫酸は消費されていくが、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成の場合、電解液に浸漬されていない極板群上部では、下部よりも先に硫酸が消費されて、デンドライトが生成し易い状況にあるが、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を、０．２５以上とした構成では、硫酸が消費されて電解液が中性の水になる前に、実際に放電可能な活物質がほとんど消費されているために、放電反応の進行、すなわち硫酸の消費を遅らせることができる。よって、電解液の中性化に伴う鉛の溶解を抑制し、充電時のデンドライトの生成を抑制できるものである。
【００１９】
一方、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成の場合、電池の５時間率容量については、図４に示すように、正極活物質ならびに負極活物質を合わせた質量に対する硫酸量の比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝が０．３５を超えると、放電容量が活物質量に制限されてしまい、比

率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝が０．１５では、電槽内容積に制限があるために活物質量が多くなって硫酸量が確保できないために、放電容量が低下した。

【００２０】

以上より、本発明例のように、正極活物質ならびに負極活物質を合わせた質量に対する硫酸量の比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を０．２５～０．３５とした構成にすることで、デンドライトショートの発生を大幅に抑制しつつ、放電容量を確保できる。

【００２１】

次に、極板群下部のみを電解液に浸漬した構成で、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を０．３０とし、正極活物質量に対する負極活物質量の比率（Ｎ／Ｐ）を０．７～１．１の範囲で、前記と同様に制御弁式鉛蓄電池を作製し、５時間率容量ならびに負極での酸素ガス吸収能力を評価するために密閉反応効率を調査した。その結果を図５ならびに図６に示す。

【００２２】

５時間率容量は比率（Ｎ／Ｐ）が１．０を超えると放電容量が正極活物質量に制限されて放電容量が低下し、比率（Ｎ／Ｐ）が０．８未満では負極での酸素ガス吸収能力が不充分となり、密閉反応効率は大きく低下した。これらの点から、正極活物質量に対する負極活物質量の比率（Ｎ／Ｐ）は０．８～１．０の範囲が有効であることが明らかである。

【００２３】

ところで、上記実施例の電池は、いずれも、極板群と電槽内壁との間に空間部を設けた構成とし、流動できる電解液を確保できるものであるが、このような空間部がほとんどなく、流動できる電解液が極めて少ない構成の従来の制御弁式鉛蓄電池において、比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝を０．２５～０．３５にする場合では、セパレータを厚く、あるいは活物質の密度を小さくして、硫酸量を確保するための空間をさらに増やす構成となる。しかしながら、セパレータを厚くすると極板間が広くなって高率放電特性を低下させてしまい、活物質密度を小さくすることは活物質粒子間の結合力を低下させて、サイクル寿命の低下を招いてしまう。また、電解液の硫酸濃度を高くすることによって硫酸量を確保することも考えられるが、高濃度の硫酸を用いることは、正極格子腐食の進行や充電受入性の低下を招くことになるので、硫酸濃度を高くすることのみによって硫酸量の比率を高めることは好ましくない。

【００２４】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、極板群と電槽壁との間に空間部が形成されていて、極板群の一部が電解液に浸漬された構成の制御弁式鉛蓄電池において、発生するデンドライトショートを抑制するとともに、放電特性と酸素ガス吸収能力に優れた制御弁式鉛蓄電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施の形態における極板群、電槽ならびに電解液の構成を示す垂直方向の断面図

【図２】同水平方向の断面図

【図３】比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝とデンドライトショート発生までの期間の関係を示す図

【図４】比率｛Ｅ／（Ｐ＋Ｎ）｝と５時間率容量の関係を示す図

【図５】比率（Ｐ／Ｎ）と５時間率容量の関係を示す図

【図６】比率（Ｐ／Ｎ）と密閉反応効率の関係を示す図

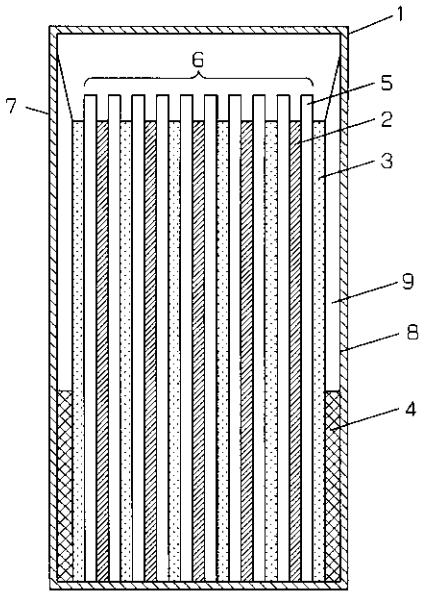
【符号の説明】

１　制御弁式鉛蓄電池
２　正極板
３　負極板
４　電解液
５　セパレータ
６　極板群
７　電槽

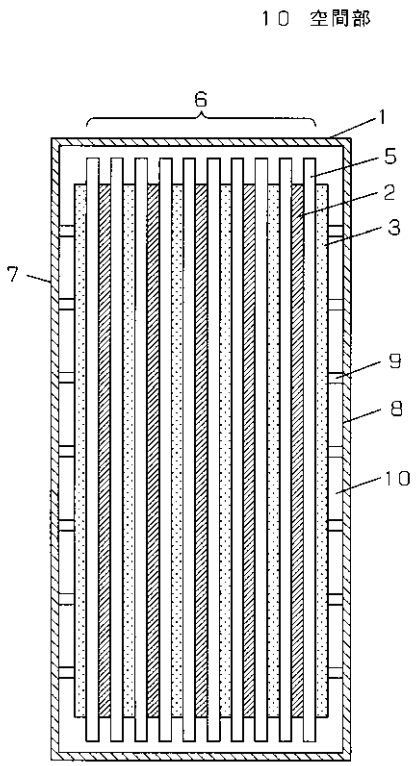
8　内壁
9　リブ
１０　空間部

【図１】

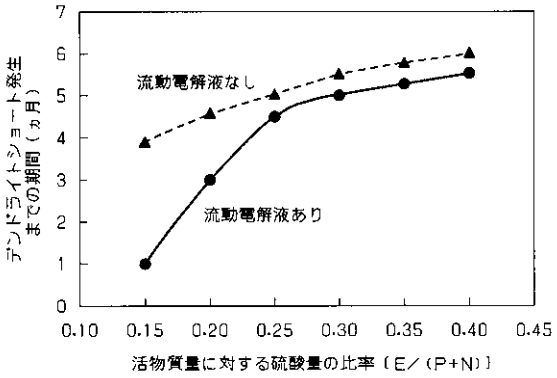
1　制御弁式鉛蓄電池
2　正極板
3　負極板
4　電解液
5　セパレータ
6　極板群
7　電槽
8　内壁
9　リブ



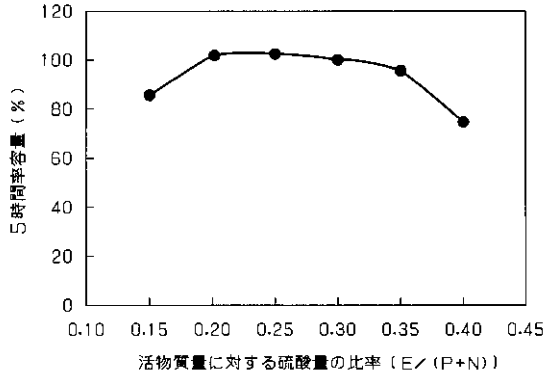
【図２】



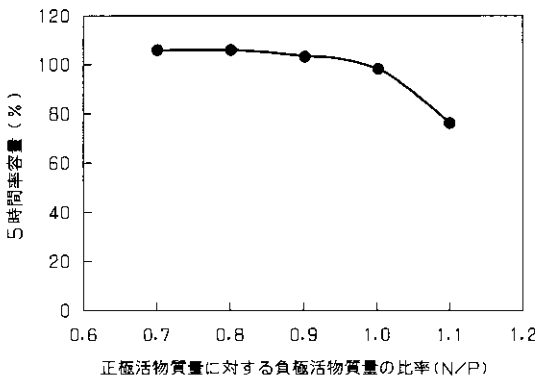
【図３】


デンドライトショート発生
までの期間（ヵ月）
流動電解液なし
流動電解液あり
活物質量に対する硫酸量の比率〔E／(P+N)〕

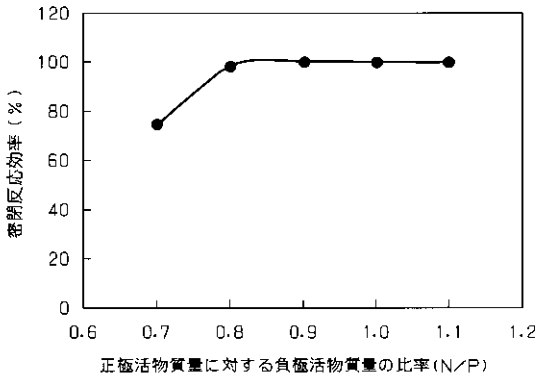
【図４】


5時間率容量（％）
活物質量に対する硫酸量の比率〔E／(P+N)〕

【図５】


5時間率容量（％）
正極活物質量に対する負極活物質量の比率(N/P)

【図６】


密閉反応効率（％）
正極活物質量に対する負極活物質量の比率(N/P)