

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4678117号  
(P4678117)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011. 2. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/68 (2006. 01)

H O 1 M 4/68

A

H O 1 M 4/74 (2006. 01)

H O 1 M 4/74

B

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-323205 (P2002-323205)  
 (22) 出願日 平成14年11月6日 (2002. 11. 6)  
 (65) 公開番号 特開2003-208898 (P2003-208898A)  
 (43) 公開日 平成15年7月25日 (2003. 7. 25)  
 審査請求日 平成17年10月25日 (2005. 10. 25)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-341179 (P2001-341179)  
 (32) 優先日 平成13年11月6日 (2001. 11. 6)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 507151526  
 株式会社 G S ユアサ  
 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 中村 利通  
 京都府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 守安 太郎

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】

純鉛（99.99%以上）板表面の少なくとも一方に、鉛 - スズ系合金層（但し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を 0.1 質量%以上含むものを除く）を形成したシートを打ち抜き加工またはエキスパンド加工して形成した格子体を正極板に用いた鉛蓄電池において、前記シートの総厚みに対する前記鉛 - スズ系合金層の比率を X（%）、前記鉛 - スズ系合金層のスズ含有量を Y（質量%）としたとき、X、Y が次式、 $0.5 \leq X \leq 3.0$ かつ  $0.5 \leq Y \leq 0.625X + 5.0$  を満たす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、鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

鉛蓄電池の用途は、通常は一定の電圧で充電を行い、必要時に放電を行う、いわゆるトリクル用途（フロート用途）と放電、充電を繰り返す、いわゆる、サイクル用途に分けられる。前者のトリクル用途での鉛蓄電池の劣化原因は正極格子の腐食である。これは格子材料に用いられる合金は粒界で形成されており、充電中にその粒界が選択的に腐食されるためである。その対策として U.S.P. 3,862,861 には純鉛シートを加工した格子体を用いることが提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

純鉛は鉛合金のように粒界が明瞭でないので上述の問題が発生せず、優れたトリクル寿命が得られる。しかし、格子に純鉛を用いた場合、サイクル用途で、特に深い放電が行われたときに充電しても容量が回復しない欠点を有している。この対策として、純鉛に代わり、鉛 - スズ合金を圧延によりシート状にし、打ち抜き加工又はエキスパンド加工して得られた格子を使用する方法が、U . S . P . 5 1 2 0 6 2 0 に提案されている。この方法によって深放電後の充電受け入れ特性は改善されるが、鉛 - スズ合金であるため粒界が存在し、トリクル寿命において正極格子の腐食が進行し、純鉛格子に比べて短寿命である問題がある。

## 【 0 0 0 4 】

10

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明が解決しようとする課題は、上述のような純鉛格子の優れたトリクル寿命性能を維持しながら、純鉛格子の欠点である深放電後の充電回復性の優れた鉛蓄電池を提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

## 【 課題を解決するための手段 】

課題を解決するための手段として、純鉛（99.99%以上）板表面の少なくとも一方に、鉛 - スズ系合金層を形成したシートを打ち抜き加工またはエキスパンド加工して形成した格子体を正極板に用いた鉛蓄電池において、前記シートの総厚みに対する前記鉛 - スズ系合金層の比率を  $X$ （%）、前記鉛 - スズ系合金層のスズ含有量を  $Y$ （質量%）としたとき、 $X$ 、 $Y$ が次式、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ かつ $0.5 \leq Y \leq 0.625X + 5.0$ を満たすことを特徴するものである。

20

## 【 0 0 0 6 】

純鉛のシートを打ち抜きあるいはエキスパンド加工により形成した格子体は絶えず充電をする使用条件では優れた性能を示すが、深い放電が入った場合の充電回復特性の劣る欠点があったのに対して、本願の発明者は、該シートの少なくとも一面に鉛 - スズ系合金層を形成することによって深い放電を行っても充電回復性が低下しないことを本願の発明者は見出した。

## 【 0 0 0 7 】

さらに、前記シートの総厚みに対する前記鉛 - スズ系合金層の比率を  $X$ （%）、前記鉛 - スズ系合金層のスズ含有量を  $Y$ （質量%）としたとき、 $X$ 、 $Y$ が次式、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ かつ $0.5 \leq Y \leq 0.625X + 5.0$ を満たすことを特徴とするものである。

30

## 【 0 0 0 8 】

本願の発明者は、純鉛シートの少なくとも一面に鉛 - スズ系合金層を形成することによって深い放電後の充電回復特性が改善されることを見出したが、さらに、該シート厚に対してする一体化した鉛 - スズ系合金層の厚み比率および鉛 - スズ系合金に対するスズ含有量を変えた試料を作製し、試験を行った結果、シート厚に対する鉛 - スズ系合金層の比率を  $X$ （%）、前記鉛 - スズ系合金層のスズ含有量を  $Y$ （質量%）としたときに、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ かつ $0.5 \leq Y \leq 0.625X + 5.0$ を満たせば、本発明の純鉛の効果の有しながら、深い放電に対して優れた充電回復特性がより顕著に得られることを見出した。

40

## 【 0 0 0 9 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下に本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

## 【 0 0 1 0 】

本実施例では、純鉛シートの軟らかい特性を利用して、正・負極板およびセパレータを渦巻状に巻回して円筒型電槽に挿入した円筒型制御弁式鉛蓄電池について述べる。

## 〔 蓄電池 A 〕（本発明品）

厚さ10mmの純鉛（99.99%）板に、厚さ0.4mmの鉛 - 10質量%スズ合金板を重ね合わせ、圧延加工することにより、厚さ0.6mmの一体化したシートを製作した。このシートを打ち抜き加工することにより、5mm×7mmの升目を持つ格子体を製作

50

した。

【0011】

上記格子体に、 $t\text{-PbO}$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、金属Pbの混合粉末に希硫酸を加えてペースト状としたものを塗布して正極板を製作した。

【0012】

負極板は、純鉛（鉛：99.99質量%）シートからなる格子体を用い、これに $t\text{-PbO}$ 、金属Pbの混合粉末に希硫酸を加えてペースト状としたものを塗布して製作した。

【0013】

極板厚さは、正・負極板ともに0.9mmとした。

【0014】

これらの正・負極板とガラスセパレータとを組み合せ、高い圧迫力（約100kPa）を加えて渦巻状に巻回してエレメント（正・負極板およびセパレータを重ね合わせた構成要素をエレメントいう）とし、このエレメントを直径49mm、高さ100mmの円筒形容器に収納し、5時間率での放電容量（定格容量）が10Ahの円筒形制御弁式鉛蓄電池を製作した。

【0015】

なお、セパレータには、平均直径約1 $\mu\text{m}$ のガラス繊維を主体とし、シリカを20質量%混抄した、厚さ約0.9mm、多孔度約91%のものを用い、20kPaの荷重下で圧迫した際の厚さが0.8mmのものを用いた。

【0016】

電解液として、希硫酸中に硫酸ナトリウムを25g/l溶解させた比重1.24（at 20）のものを用い、蓄電池容器に約115g注液した後に、電槽化成を行った。ここで、電槽化成とは、未化成状態のエレメントを電槽内に挿入し、電解液を注入した状態で行う化成のことをいう。

【0017】

以上の構成、方法により作製した蓄電池をAとする。

【0018】

本発明による一実施例の蓄電池Aの優れた特性を示すために従来品との比較試験を行った。その際の比較対照に用いた蓄電池を具体的に示す。

〔蓄電池B〕（比較例）

純鉛（Pb：99.99質量%）板を圧延加工した厚さ0.6mmのシートから前記と同様の方法により製作した格子体を正極板に用い、その他の構成を前記の蓄電池Aと同様にして、蓄電池Bを作製した。

〔蓄電池C〕（比較例）

99.0質量%鉛 - 1.0質量%スズ合金板を圧延加工した厚さ0.6mmのシートから前記と同様の方法により製作した格子体を正極板に用い、その他の構成を前記の蓄電池Aと同様にして、蓄電池Cを作製した。

【0019】

以上の3種類の蓄電池について、深放電後の充電受け入れ特性およびトリクル寿命の比較試験を行った。それらの結果を以下に示す。

〔深放電後の充電受け入れ特性〕

（試験条件）上記の蓄電池を2Aの電流で終止電圧1.7Vまで放電した後、さらに100の抵抗を14日間接続して、蓄電池を深い放電状態とした。この後、抵抗を取り外した蓄電池を0の環境下で16時間放置した後に、2.4V（制限電流50A）の定電圧充電を10分間行い、このときの充電電流の変化を観察した。

（試験結果）試験結果を図1に示す。

【0020】

純鉛を用いた蓄電池Bでは、10分間の充電中、充電電流は0Aで推移し、ほとんど充電されず、充電受け入れ特性は悪かった。一方、本発明品の蓄電池Aおよび鉛スズ合金のみを用いた蓄電池Cは、充電電流が流れ、充電受け入れ特性は良好であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

この試験結果から、深放電後の充電特性の改善には、正極格子体中のスズの存在が有効であることがわかる。特に、本発明の蓄電池 A の正極格子体は、蓄電池 C に比べてスズ含有量が少ないが、スズが正極活物質と接触する部分に集中的に存在するため、そのスズの存在がより効果的に作用したといえる。

## 〔トリクル（フロート）寿命試験〕

（試験条件）上記の蓄電池を、環境温度 60 の気相中においてトリクル充電電圧 2 . 2 7 5 V で常時充電し、1 ヶ月毎に取り出して放電電流 1 0 A （終止電圧 1 . 0 V ）で容量試験を行った。

（試験結果）試験結果を図 2 に示す。

10

## 【 0 0 2 2 】

鉛 スズ合金のみを用いた蓄電池 C では、5 ヶ月目の容量が初期容量の 5 0 % を切ったが、蓄電池 A および純鉛を用いた蓄電池 B では、1 0 ヶ月目も初期容量の 5 0 % 以上を維持していた。

## 【 0 0 2 3 】

試験後、蓄電池を解体し、正極板を調査したところ、蓄電池 C では合金格子体の特徴である粒界腐食がかなり進行していたが、蓄電池 A、蓄電池 B では格子体の粒界腐食はほとんど認められなかった。

## 【 0 0 2 4 】

これらの試験結果から明らかなように、蓄電池 A の正極格子体は、純鉛（Pb : 9 9 . 9 9 質量 %）板に鉛 1 0 質量 % スズ合金板を重ね合わせ、圧延加工することにより一体化したシートからなっているので、鉛 スズ合金のみを圧延したものと異なり、スズが、活物質が接する表面部に部分的に集中しており、他の部分では純鉛が多く存在するため、トリクル寿命における純鉛の効果が有効的に得られたものと考えられる。

20

〔蓄電池 D - 1 ~ K - 5〕次に、蓄電池 A の構成において、純鉛シートに重ね合わせる鉛 - スズ合金層の厚さおよび鉛 - スズ合金に対するスズ含有量の適正な範囲について試験結果に基づいて説明する。

## 〔鉛 スズ合金層の厚さおよびスズ含有量の蓄電池性能に及ぼす影響〕

（試験条件）一体化されたシートの総厚さに対する鉛 スズ合金層の厚さの比率および鉛 - スズ合金の重量当たりスズ含有量の影響を調べるために、鉛 - スズ合金に対するスズ含有量を 0 . 3 質量 %、0 . 5 質量 %、1 質量 %、1 0 質量 %、2 0 質量 %、2 5 質量 %、3 0 質量 %、4 0 質量 %、4 5 質量 %、5 0 質量 % を含有する鉛 スズ合金板を圧延加工して、厚さ 0 . 0 3 mm、0 . 0 5 mm、0 . 1 1 mm、0 . 4 2 mm、2 . 5 mm、4 . 3 mm、6 . 7 mm および 8 . 2 mm のシート材を作製した。そして、この鉛 スズ合金シート材と厚さ 1 0 mm の純鉛（Pb : 9 9 . 9 9 質量 %）板を重ね合わせ、厚さ 0 . 6 mm になるまで圧延加工することにより、シート厚に対する鉛 - スズ合金層の厚み比率および鉛 - スズ合金層に対するスズ含有量の異なる純鉛板と鉛 スズ合金板とが一体化したシートを作製した。

30

## 【 0 0 2 5 】

次に、これらのシートを打ち抜いて 5 mm x 7 mm の升目を持つ正極格子体を製作し、それらを正極板に用いて、2 9 種類の蓄電池（蓄電池 D - 1 ~ 蓄電池 K - 5）を製作した。これらの蓄電池では、正極格子体以外の構成は、蓄電池 A と同じとした。

40

## 【 0 0 2 6 】

蓄電池 D - 1 ~ 蓄電池 K - 5 に用いた正極格子体のシート総厚さに対する鉛 - スズ合金層の厚さ比率 X（%）と、鉛 - スズ合金層の Sn 含有量 Y（質量 %）を、表 1 および表 2 に示す。

## 【 0 0 2 7 】

## 【表 1】

蓄電池種類	合金層の厚さ比率 X (%)	合金層の S n 含有量 Y (質量%)
D-1	0.3	0.5
D-2	0.3	1.0
D-3	0.3	5.0
E-1	0.5	0.3
E-2	0.5	0.5
E-3	0.5	1.0
E-4	0.5	4.5
E-5	0.5	5.0
F	1	1.0
G-1	4	0.3
G-2	4	0.5
G-3	4	1
G-4	4	1.0
G-5	4	2.0
G-6	4	4.0
G-7	4	4.5
G-8	4	5.0

10

20

30

【表 2】

H	2 0	1 0
I - 1	3 0	0. 5
I - 2	3 0	1 0
I - 3	3 0	2 0
I - 4	3 0	3 0
I - 5	3 0	4 0
J	4 0	1 0
K - 1	4 5	0. 3
K - 2	4 5	0. 5
K - 3	4 5	1 0
K - 4	4 5	2 5
K - 5	4 5	4 0

10

20

## 【 0 0 2 8 】

これら 2 9 種類の蓄電池について、深放電後の充電受け入れ特性試験とトリクル寿命試験を行った。いずれの試験も、上述した蓄電池 A、B、C の比較試験を行った際と同じ条件である。

## 【 0 0 2 9 】

試験結果を以下に示す。

## 【 0 0 3 0 】

## 【 表 3 】

30

蓄電池種類	深放電後の充電受け入れ 特性試験結果	トリクル寿命試験結果
D-1	×	○
D-2	×	○
D-3	×	○
E-1	×	○
E-2	○	○
E-3	○	○
E-4	○	○
E-5	○	×
F	○	○
G-1	×	○
G-2	○	○
G-3	○	○
G-4	○	○
G-5	○	○
G-6	○	○
G-7	○	○
G-8	○	×

10

20

30

【表 4】

H	○	○
I-1	○	○
I-2	○	○
I-3	○	○
I-4	○	○
I-5	○	×
J	○	○
K-1	○	×
K-2	○	×
K-3	○	×
K-4	○	×
K-5	○	×

10

20

## 【0031】

表3および4において、深放電後の充電受け入れ特性試験とトリクル寿命試験の結果を以下の基準により評価した。すなわち、試験開始から試験終了までの間に充電電流が流れた（即ち、充電を受け入れることができる）場合を「良好」と判断した。

（深放電後の充電受け入れ特性試験結果）

○：充電受け入れ特性が良好であったもの

×：充電受け入れ特性が悪かったもの

（トリクル寿命試験結果）

○：トリクル寿命試験における10ヶ月目の放電容量が初期容量の50%以上のもの

×：トリクル寿命試験における10ヶ月目の放電容量が初期容量の50%未満のもの

次に、上記×の値を横軸に、Yの値を縦軸にとった図3において、深放電後の充電受け入れ特性試験とトリクル寿命試験のいずれにおいても良好であったものを○印をもって示し、いずれか一方の試験で不良であったものに×印を付して示した。

30

## 【0032】

図3において、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ で、かつ $0.5 \leq Y \leq 0.625X + 5.0$ の領域に位置する鉛蓄電池が、トリクル寿命性能に優れ、しかも、良好な深放電後の充電受け入れ特性を示すことが明らかになった。

## 【0033】

さらに、上記のトリクル寿命試験の結果を、以下の基準により再評価した。

40

## 【0034】

○：トリクル寿命試験における10ヶ月目の放電容量が初期容量の70%以上のもの

×：トリクル寿命試験における10ヶ月目の放電容量が初期容量の70%未満のもの

その結果を表5および表6に示す。

## 【0035】

【表5】



蓄電池種類	トリクル寿命試験結果
D-1	○
D-2	○
D-3	×
E-1	○
E-2	○
E-3	○
E-4	○
E-5	×
F	○
G-1	○
G-2	○
G-3	○
G-4	○
G-5	○
G-6	○
G-7	○
G-8	×

10

20

30

【表 6】

H	○
I-1	○
I-2	○
I-3	○
I-4	○
I-5	×
J	×
K-1	×
K-2	×
K-3	×
K-4	×
K-5	×

10

20

## 【0036】

この再評価結果に基づき、受け入れ特性試験とトリクル寿命試験のいずれにおいても良好であったものを ○印を付し、いずれか一方の試験で不良であったものに×印を付して、図4に示した。

## 【0037】

図4において、 $0.5 \leq X \leq 3.0$ で、かつ  $0.5 \leq Y \leq -0.625X + 5.0$  の領域に位置する鉛蓄電池が、トリクル寿命性能に優れ、しかも、良好な深放電後の充電受け入れ特性を示すことが明らかになった。

30

## 【0038】

図3において、 $X < 0.5$  および  $Y < 0.5$  の領域においては、深放電後の充電受け入れ特性が悪くなっている。これは、これらの領域においては、鉛-スズ系合金層の厚さが薄い、もしくは鉛-スズ系合金層中のスズ含有量が少ないため、純鉛正極格子体の欠点である深放電後の充電受け入れ特性の劣る点を十分解消し得なかったためと考えられる。

## 【0039】

また、 $X > 5.0$  および  $Y > -0.625X + 5.0$  の領域において、トリクル充電寿命特性が悪くなっている。これは、これらの領域においては、鉛-スズ系合金層の厚さや、スズ含有量が過大であり、粒界腐食が進行した結果、トリクル充電寿命に影響を与える正極格子体中に残存する導電経路（非腐食部分）が狭くなったためと考えられる。

40

## 【0040】

したがって、シートの総厚さに対する鉛-スズ系合金層の厚さの比率Xに関して言えば、トリクル寿命性能と深放電後の充電受け入れ特性のいずれをも改善するためには、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ 、より好ましくは  $0.5 \leq X \leq 3.0$  とするのが良い。また、同様の観点から、鉛-スズ系合金層の質量当たりのスズ含有量Yに関して言えば、 $0.5 \leq Y \leq -0.625X + 5.0$  とするのが良い。さらには、前記のXとYを、 $0.5 \leq X \leq 4.0$ （より好ましくは  $0.5 \leq X \leq 3.0$ ）と  $0.5 \leq Y \leq -0.625X + 5.0$  で区画される領域内の値とするのが最も適正であると言える。

## 【0041】

以上のように、純鉛（99.99質量%以上）板に、鉛-スズ系合金板を重ね合わせ、圧

50

延加工することにより一体化したシートから製作した格子体を正極板に用いることで、トリクル寿命性能が優れ、しかも、深放電後の充電受け入れ特性に問題の発生しない制御弁式鉛蓄電池を得ることができることがわかった。

#### 【0042】

上記の実施形態では、鉛 - スズ系合金として、スズを 0.5 ~ 50 質量% 含有する鉛 - スズ合金を用いたが、スズの存在が深放電後の充電受け入れ特性の改善に寄与していることから、鉛 - スズ - カルシウム合金などのスズと他の金属成分を含んでなる鉛合金を用いても良い。なお、このときのスズ含有量  $Y$  (質量%) も、合金層の厚さ比率を  $X$  (%) として、 $0.5 Y - 0.625 X + 5.0$  の関係を満たしておく必要がある。

#### 【0043】

上記の実施形態では、円筒型制御弁式鉛蓄電池について本発明の有効性を述べてきたが、その効果は、制御弁式鉛蓄電池においてのみ得られるのではなく、その効果が正極板に起因していることから、流動液が存在する、いわゆる、開放型鉛蓄電池においても同様の正極板を用いることによって同じ効果が得られることは言うまでもない。

#### 【0044】

また、上記の実施形態では、純鉛板からなる層に鉛 - スズ系合金層を圧延加工により一体化させたが、純鉛板の表面に鉛 - スズ系合金層を設ける方法としては、化学的蒸着法、物理的蒸着法、あるいは拡散浸透法、電気化学的メッキ法などを利用することができる。ただ、これらの方法の中では、圧延加工による方法が最も簡便で、低コストであり、量産性にも優れている。

#### 【0045】

#### 【発明の効果】

以上述べたように、純鉛 (99.99%) 板表面の少なくとも一方に、鉛 - スズ合金板層を形成したシートを打ち抜き加工またはエキパン加工で形成した格子体を正極板に用いることで、トリクル寿命性能が優れ、しかも深放電後の充電受け入れ性に問題のない鉛蓄電池を得ることができ、特に、シート厚みに対する鉛 - スズ合金層の厚み比率を  $X$  (%) とし、鉛 - スズ合金層に対するスズ含有量を  $Y$  (質量%) とした時に、 $0.5 X - 4.0$ 、好ましくは  $0.5 X - 3.0$  かつ  $0.5 Y - 0.625 X + 5.0$  を満足することによって上記効果がより一層顕著に得られ、その工業的価値は極めて大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 深放電後の充電受け入れ特性試験

【図2】 トリクル (フロート) 寿命試験

【図3】 一体化したシートの総厚みに対する鉛 - スズ合金層の厚み比率および鉛 - スズ合金層のスズ含有量 (質量%) と蓄電池性能との関係

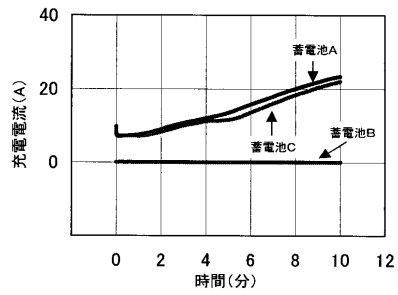
【図4】 図3の試験結果を蓄電池のトリクル寿命が良好である評価基準を高くして再評価した結果を示す図。

10

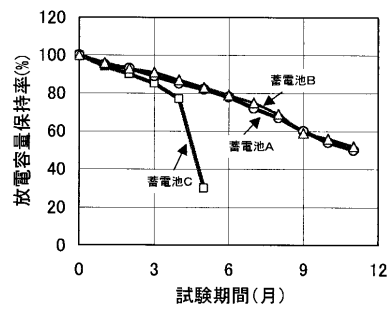
20

30

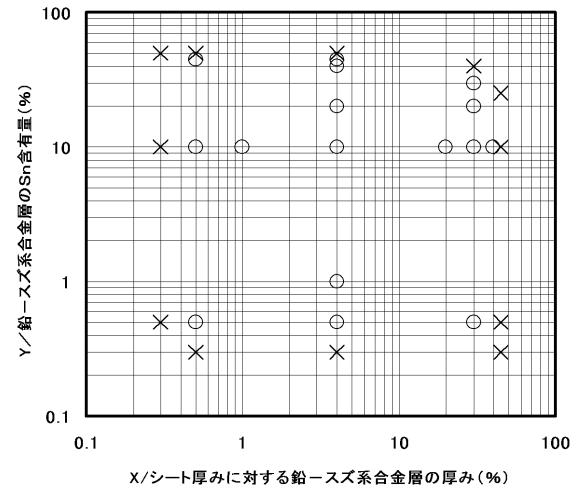
【図 1】



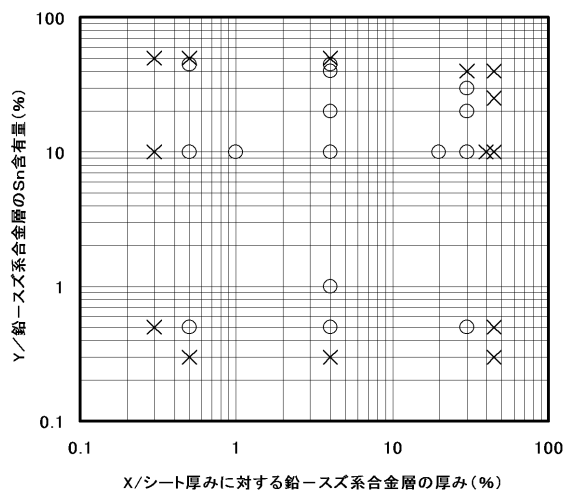
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 8 6 3 5 2 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 0 5 5 7 5 7 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 5 4 1 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 0 2 3 6 4 6 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 1 2 4 0 6 4 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 7 4 4 6 4 ( J P , A )  
国際公開第 0 1 / 0 0 4 9 7 6 ( WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/68

H01M 4/74