

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4325153号
(P4325153)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月19日(2009.6.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/06 (2006.01)

H O 1 M 10/06 Z

C 2 2 C 11/06 (2006.01)

C 2 2 C 11/06

H O 1 M 4/14 (2006.01)

H O 1 M 4/14 Q

H O 1 M 4/68 (2006.01)

H O 1 M 4/68 A

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-210751 (P2002-210751)
 (22) 出願日 平成14年7月19日(2002.7.19)
 (65) 公開番号 特開2004-55323 (P2004-55323A)
 (43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)
 審査請求日 平成17年5月27日(2005.5.27)

(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 100097445
 弁理士 岩橋 文雄
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (72) 発明者 吉嶺 俊文
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 佐々木 健浩
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御弁式鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S nを含有した鉛合金からなる正極集電体に正極活物質を保持させた正極板と、鉛合金からなる負極集電体に負極活物質を保持させた負極板およびセパレータとを組合せた極板群に電解液を含浸保持した制御弁式鉛蓄電池において、前記正極集電体のS nの含有量は1.6質量%~2.5質量%であるとともに、前記負極活物質の単位質量当たりの細孔体積を $0.115\text{ cm}^3/\text{g}$ ~ $0.150\text{ cm}^3/\text{g}$ とし、前記極板群から遊離した遊離電解液を有し、前記遊離電解液と前記セパレータとが接触した状態であることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

【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】

近年、鉛蓄電池の用途として通信機器といった情報機器の発展にともない高電圧、大容量化を要望される傾向にあり、それとともにメンテナンスの減少や、特に長寿命化を求められるようになっている。

【0003】

従来、この分野に対応するため制御弁式鉛蓄電池に関し多くの提案がなされている。メン

テナンスの削減には、電解液を正極板、負極板およびガラス繊維等からなるマットセパレータの微孔に実質的に含有させ、充電末期に正極板から発生する酸素ガスを負極板に吸収させることで水の電気分解を抑制し、電解液の減少を防止することでなされている。

【0004】

一方、制御弁式鉛蓄電池はフリーな電解液が存在しないもしくは最小限に制限されているため電池の使用時の置き方の自由度が高く、電池を横の状態にしても使用できるため特に大形の電池では端子を手前にして複数個並べ電氣的に直並列に接続した組電池としても用いられているようになってきた。

【0005】

この種の電池の長寿命化を図るために、一般的に極板群に加わる圧力を高くすることで正極活物質の膨張等に対応してきたが、電池の大型化にともない電槽材質や電槽壁を厚くして適正な極板群圧力を維持するのは難しく、このような改良のみでは限界があった。さらに近年ではこのような電池は10年を超すような寿命特性が要求されるようになってきている。

10

【0006】

鉛蓄電池では、その使用期間が長くなるにつれ正極集電体の酸化による腐食が進行し、集電体の断面積の減少により極板全体の電導性が低下する。この結果、電池を高率放電した時の電圧特性が低下する。このような正極集電体の腐食がさらに進行すると最終的には集電体自体が断線し、急速に電池容量が低下し寿命にいたる。

【0007】

20

一方、制御弁式鉛蓄電池では負極活物質が有する酸素ガス吸収能により酸素ガスの電池外への散逸を抑制しているが、正極で発生する酸素ガス量に対して負極活物質のガス吸収能力が劣ると電池内の酸素が電池外に放出され電解液の減少を引き起こす。ところが、負極活物質に十分な酸素ガス吸収能を持たせると充電時の電池電圧が下がり、定電圧充電における充電電流が増加するため、前記したような正極集電体の腐食が促進され、電池の寿命を低下させる要因となる。

【0008】

このような正極集電体の腐食に対しては集電体に用いるPb-Ca-Sn合金中のSnの含有量を増加させることにより合金結晶を微細化して腐食を削減できることが知られている。例えば、特開平11-40186号公報では負極活物質質量に対する正極活物質質量の比率を0.69~0.75と比較的小さく設定した場合に顕著となる正極集電体の腐食を抑制するために集電体合金中に含まれるSn量を1.05質量%~1.50質量%とすることが記載されている。

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記した文献のように正極と負極活物質の質量比率や比表面積を調整することによって、トリクル電流による熱逸走や電池の寿命低下を抑制できるものの、前記したように10年以上といった長寿命が要求される場合に、これらの技術だけでは十分とは言えなかった。また、負極のガス吸収能力のばらつきは大きく、このような電池を多数個直列に接続して商用電源をバックアップに足る高電圧の組電池を構成した場合、電池間に充電電圧の差が発生する場合があります。組電池内で充電不足や過充電の電池が発生し、組電池全体の寿命を極端に低下させる要因となっていた。本発明は、寿命低下の要因となる充電電圧の差を抑制し、前記したような特にバックアップ電源用に好適な制御弁式鉛蓄電池を提供するものである。

40

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、Ca及びSnを含有した鉛合金からなる正極集電体に正極活物質を保持させた正極板と、鉛合金からなる負極集電体に負極活物質を保持させた負極板およびセパレータとを組合せた極板群に電解液を含浸保持した制御弁式鉛蓄電池において、前記正極集電体のSnの含有量は1.6質量%

50

～ 2 . 5 質量 % とし、前記負極活物質の単位質量当たりの細孔体積を $0 . 115 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0 . 15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ とするとともに、極板群から遊離した遊離電解液を有し、この遊離電解液と極板群を構成するセパレータとが接触した状態であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の実施の形態による制御弁式鉛蓄電池（以下、電池）の構成を説明する。本発明の電池は正極集電体合金として P b - S n 合金および P b - C a - S n 合金等の S n を含んだ P b 合金を用いる。一方、本発明においては負極格子合金組成を限定するものではないが、格子強度の観点から C a、S n 等の P b の水素過電圧を実質上低下させない成分を添加した P b - C a 合金、P b - S n 合金あるいは P b - C a - S n 合金等の P b 合金を用いることができる。

【 0 0 1 6 】

これらの鉛合金で構成される正極集電体および負極集電体にそれぞれの極性に応じた活物質を充填し、熟成乾燥工程を経てそれぞれ正極板および負極板とする。

【 0 0 1 7 】

これらの正極板、負極板とガラス繊維マット等の電解液を含浸保持しうるセパレータとを組み合わせた極板群を用いて電池を構成する。本発明の電池では正極集電体の S n 含有量を 1 . 6 質量 % ～ 2 . 5 質量 % とするとともに負極活物質の単位質量あたりの細孔体積を $0 . 115 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 0 . 15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ にするものである。ここで負極活物質の細孔体積は活物質原料鉛粉を練合するための水あるいは希硫酸もしくは水および希硫酸量を調節することにより制御することができる。

【 0 0 1 8 】

このように本発明では制御弁式鉛蓄電池の負極活物質細孔体積を規制することで、正極で発生した酸素ガスの負極活物質による吸収を容易にし、負極のガス吸収反応が促進されるとともに安定して行われるようにできる。その結果、トリクル充電時に電池に流れる充電電流（トリクル電流）は増加するものの、正極集電体の S n 含有量を増加させることで、集電体の腐食を抑制し、長寿命の電池を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の電池では負極でのガス吸収反応が安定して行われるため、電池を多数個直列に構成した場合に発生していた各電池間の充電電圧のばらつきと、このばらつきから引き起こされる電池の寿命低下を抑制することができる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明では、電池内に極板群から遊離した遊離電解液を存在させ、この遊離電解液に極板群を構成するセパレータが接触した状態とする。このような状態とすることにより、セパレータ内の空孔体積（A）とこの空孔内に充填保持された電解液体積（B）の比率（A / B）を一定とできる。その結果、セパレータの酸素ガス透過性が安定し、負極ガス吸収反応のばらつきをより抑制することが可能となる。

【 0 0 2 1 】

【 実施例 】

実施例 1

単一セルで構成された 2 V 1200 A h の制御弁式鉛蓄電池を正極集電体中の S n 含有量と負極活物質の細孔体積を種々に変化させて作成し、これら電池のトリクル充電時のトリクル電流値とトリクル寿命を測定した。

【 0 0 2 2 】

これらの電池に用いた負極集電体は縦 460 mm、幅 150 mm、厚み 3 . 8 mm、重量 640 g で、C a を 0 . 08 質量 % 含む P b - C a 合金で構成される。この集電体に充填する負極活物質は細孔体積を変化させるため、添加剤としてリグニンと硫酸バリウムを一定量添加した原料鉛粉（鉛と鉛酸化物との混合物）量に対する水と硫酸量を変化させてペーストを作成した。集電体 1 枚あたりこのペースト 1120 g を充填し、熟成乾燥を経て

10

20

30

40

50

常法により負極板を得た。これらの負極板について、化成充電後の活物質の細孔体積をポロシメーターにより測定した結果、細孔体積は $0.090 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.200 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

【0023】

一方、正極板は縦 460 mm 、幅 150 mm 、厚み 7.0 mm 、重量 950 g であり、 Ca を 0.08 質量% および Sn を含む $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金で構成される正極集電体に活物質ペースト 1640 g を充填し常法にて作成した。なお、正極集電体中の Sn 含有量は 0.60 質量% から 3.5 質量% まで変化させた。

【0024】

これらの正極板 12 枚と負極板 13 枚を厚み 4.4 mm のガラス繊維マットセパレーターを介して重ね合せた極板群にセパレータを厚み方向に圧縮する圧力 $10 \text{ kgf}/\text{dm}^2$ を加えて電槽内に配置した。その後、電槽を蓋で覆った。これらの電槽、蓋および蓋に設けられた安全弁の構造は従来と同様な構成とした。その後、電池に希硫酸を注液し、化成充電を行った。化成充電後の電解液比重は $1.310 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、電解液はすべて極板群に保持され、遊離電解液は実質上存在しない状態であった。なお、電解液量は 1 セルあたり 13300 ml であった。

【0025】

これらの電池における負極活物質のガス吸収能を測定した。ガス吸収能の指標として電池を 60 雰囲気下で 2.25 V 定電圧トリクル充電を 48 時間行った時の充電開始後 48 時間目のトリクル電流値とし、その結果を図 1 に示した。

【0026】

図 1 から明らかなように負極細孔体積が $0.115 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の範囲ではトリクル電流が上昇し一定となる。このことから負極での酸素吸収が十分かつ安定して行われていることが読み取れる。これは負極活物質表面上の電解液皮膜を介して酸素吸収が行われるものの、細孔体積が小さくなると正極から発生してくる酸素量に対し吸収能力が追いつかなくなるため負極の電位が低下せず、トリクル電流が流れなくなると考えられる。したがって、負極細孔体積を $0.115 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下とした場合には酸素ガスがセル内に増加し、内圧の上昇にともない安全弁が作動し大気中に酸素ガスが放出されてしまう。そのため、電解液中の水分が減少し電解液の濃度が高くなるため電池寿命が早期に劣化する原因につながる。一方、正極集電体中の Sn 含有量の変化はトリクル電流値に顕著な影響を及ぼしていない。

【0027】

次にこれらの電池についてトリクル寿命試験を行った。試験条件は雰囲気温度 60 中充電電圧 2.25 V によるトリクル充電を実施し、1 ヶ月毎に 0.17 C/A で終止電圧 1.75 V になるまで放電した際の容量の変化を測定し、容量が初期の 80% となるまでのトリクル充電期間を寿命とした。これらの結果を図 2 に示した。

【0028】

図 2 に示した結果から、負極細孔体積を $0.115 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、正極集電体の Sn 含有量を 1.1 質量% ~ 3.0 質量%、特に 1.6 質量% ~ 2.5 質量% とすることにより、すぐれたトリクル寿命特性が得られることがわかる。負極細孔体積を $0.115 \sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ とした場合はガス吸収反応が安定して行われ、トリクル電流は増加するものの、本発明のように正極集電体中の Sn 含有量を 1.1 質量% ~ 3.0 質量% とすることにより、トリクル電流が増加しても正極集電体の腐食を抑制することができる。

【0029】

トリクル寿命試験が終了した電池を分解調査したところ、正極集電体中の Sn 含有量を 1.1 質量% 未満である 0.8 質量% 以下とした電池ではトリクル電流により正極集電体の腐食が進行することによって寿命低下していた。

【0030】

また、負極細孔体積を $0.115 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である $0.110 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下とした電

10

20

30

40

50

池では電解液中の水分減少と正極活物質の微細化による軟化脱落が著しく進行していた。このような構成では蓄電池のトリクル電流値は減少するものの、電解液中の水分減少が促進し電池の内部抵抗が急激に増加する。また、この水分減少によって引き起こされた電解液中の硫酸濃度の上昇によって正極活物質の微細化が進行し、容量低下が急激に進行したものと推測される。一方、これらの電池の正極集電体の腐食は顕著ではなかった。

【0031】

実施例2

実施例1における負極細孔体積 $0.120 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、正極集電体中のSn含有量を2.2質量%とした電池Aおよび負極細孔体積 $0.090 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、正極集電体中のSn含有量を2.2質量%とした電池Bを作成した。さらにそれぞれの電池について電解液を追加して注液することによって極板群から遊離した遊離電解液が電槽底部に存在する電池（それぞれ電池A1および電池B1）を作成した。なお、この時の遊離電解液量は電池を横倒しとした場合にも安全弁開口時に電池外に漏出しない程度であり、かつ、極板群を構成するセパレータの一部を浸漬する程度の量に設定した。

【0032】

これらの各電池をそれぞれ24個直列接続および6個直列接続することによって48V組電池と12V組電池を構成した。これらの組電池を60 雰囲気中でセル当たり2.25Vで定電圧充電を1ヶ月連続で行い、それぞれの組電池を構成する各電池の充電開始後1ヶ月目の充電電圧を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

| 組電池記号 | 直列数 | 電池記号 | 負極細孔体積(cm^3/g) | 正極集電体Sn含有量(質量%) | 遊離電解液有無 | 単セル充電電圧(V) | | | 備考 |
|-------|-----|------|----------------------------------|-----------------|---------|------------|-------|-----------|------|
| | | | | | | 最大値 | 最小値 | 偏差(最大-最小) | |
| 12A | 6 | A | 0.12 | 2.2 | 無し | 2.265 | 2.235 | 0.030 | 比較例 |
| 48A | 24 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.280 | 2.230 | 0.050 | ↑ |
| 12A1 | 6 | A1 | ↑ | ↑ | 有り | 2.255 | 2.245 | 0.010 | 本発明例 |
| 48A1 | 24 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.260 | 2.240 | 0.020 | ↑ |
| 12B | 6 | B | 0.09 | ↑ | 無し | 2.290 | 2.225 | 0.065 | 比較例 |
| 48B | 24 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.310 | 2.210 | 0.100 | ↑ |
| 12B1 | 6 | B1 | ↑ | ↑ | 有り | 2.275 | 2.230 | 0.045 | ↑ |
| 48B1 | 24 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.300 | 2.220 | 0.080 | ↑ |

【0034】

表1に示した結果から、電池Aに遊離電解液を存在させた電池A1で構成される本発明例による組電池12A1および組電池48A1は電池Aで構成される組電池12Aおよび組電池48A、電池Bおよび電池B1でそれぞれ構成される組電池12B、組電池48Bおよび組電池12B1、組電池48B1に比較して、セル毎の充電電圧のばらつきが顕著に抑制されていることがわかる。また、充電電圧ばらつきは12V組電池に比較して、48V組電池ではより極めて大きくなる。

【0035】

このようなセル間の充電電圧ばらつきはセル間の容量ばらつきの要因となる。容量がばらついた状態で組電池を放電した場合、容量が下方にばらついたセルの放電深度が深くなり、このセルが優先的に劣化し容量低下する。一旦、容量低下が始まると劣化セルのSOC（充電状態）が低く維持されるため、劣化はさらに進行し、組電池全体の放電電圧を低下させてしまう。さらには劣化セルが強制的に過放電を受ける、すなわち逆充電されることによって、電池の異常発熱といった現象を引き起こす。

【0037】

本発明においては電池A1のように電池内に遊離電解液を有した構成とすることにより、セル間の充電電圧ばらつきを低減できるので、多数セルを直列接続した構成の電池にお

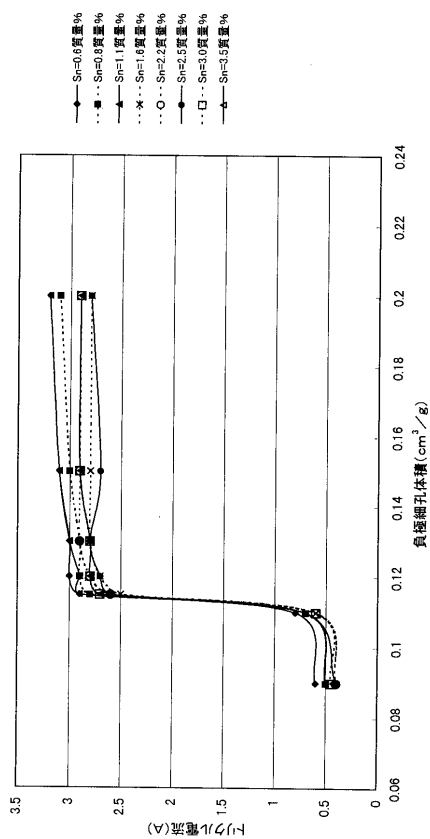
いて発生する前記したような性能劣化の要因となる充電ばらつきを抑制でき、特にバックアップ電源用に好適な制御弁式鉛蓄電池を得ることができ、その工業的価値は大なるものがある。

【図面の簡単な説明】

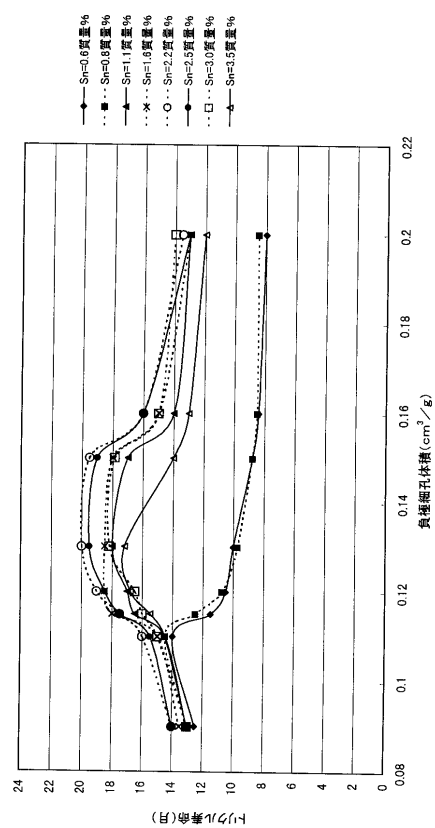
【図 1】負極活物質細孔体積とトリクル電流との関係を示す図

【図 2】本発明例および比較例による電池のトリクル寿命特性を示す図

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤森 智貴

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 3 9 8 1 9 (J P , A)

特開昭 6 1 - 0 8 0 7 6 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 3 0 2 7 8 3 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 4 0 1 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/06

H01M 4/14

H01M 4/68

C22C 11/00