

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4332783号
(P4332783)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 10/16	(2006.01)	HO 1 M 10/16		Z
HO 1 M 10/06	(2006.01)	HO 1 M 10/06		L

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-332974 (P2003-332974)	(73) 特許権者	304021440
(22) 出願日	平成15年9月25日(2003.9.25)		株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(65) 公開番号	特開2005-100794 (P2005-100794A)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(43) 公開日	平成17年4月14日(2005.4.14)	(74) 代理人	100127513
審査請求日	平成17年8月19日(2005.8.19)		弁理士 松本 悟
		(72) 発明者	細川 正明
			大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号
			株式会社 ユアサ コーポレーション内
		(72) 発明者	亀田 毅
			大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号
			株式会社 ユアサ コーポレーション内

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】

正極板、負極板、及びガラス繊維を主体としシリカ粉末を混入したセパレータからなる極板群を備えた密閉形鉛蓄電池において、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を76%以上92%以下にすることを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

【請求項2】

前記極板群を圧迫力が60kpa以上となるように組み立てて電槽に挿入することを特徴とする請求項1に記載の密閉形鉛蓄電池。

【請求項3】

前記極板群を圧迫力が60kpa以上140kpa以下となるように組み立てることを特徴とする請求項2に記載の密閉形鉛蓄電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、密閉形鉛蓄電池に関するものであり、さらに詳しくは、ガラス繊維を主体とするセパレータを備えた長寿命、高信頼性の密閉形鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車用や電気車用の密閉形鉛蓄電池では、ガラス繊維のマット状シートがセパレータとして実用化されてきたが、さらにセパレータの吸液性を高めて電解液保持性を改良しよ

20

うとするものとして、ガラス繊維と無機質粉末とを組み合わせたものが公知である。

【0003】

このようなセパレータとして、平均直径 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の含アルカリ珪酸塩ガラス繊維を主体とする繊維と、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末を主体とする粉末とが湿式混抄され、前記繊維が絡み合わされると共に、繊維と繊維との間に前記粉末粒子が介在されてなる鉛蓄電池用セパレータがある（特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】特開昭60-221954公報（特許請求の範囲、第1頁左下欄下から第2行～右下欄第7行、第2頁右上欄第1行～第5行、第2頁左下欄第4行～第11行、第3頁左下欄第6行～第11行）

10

【0005】

特許文献1には、平均直径 $1 \mu\text{m}$ 以下のガラス繊維のマット状シートをセパレータとして使用した密閉形鉛蓄電池においては、極板高さが、例えば 180 mm 以上となる大型電池になると、繊維の毛管現象による吸液高さが低下するため、マット状シートの上部の電解液保持量が下部よりもかなり少なくなる、いわゆる電解液の成層化が生じ、所望の性能が得られないという問題点があることが記載されているが、特許文献1の発明は、この問題点を、平均直径 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の含アルカリ珪酸塩ガラス繊維と比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末を使用し、含アルカリ珪酸塩ガラスの繊維の表面に生ずる水ガラス状接着層より、両者を接着することにより解決するものであり、極板群の圧迫力、電解液の充填率を調整することにより解決するものではない。

20

【0006】

また、電解液の成層化の防止等を目的として、密閉形鉛蓄電池において、極板群隔離材は平均繊維径 $6 \mu\text{m}$ 以上のガラス繊維を主体としたリテーナを用い、硫酸電解液に耐酸性で電解液を保持できる無機粉体を最大で2%添加し、正極板、負極板、リテーナからなる極板群に対し、電解液を注入する前の乾燥状態において $10 \sim 50 \text{ kg}/\text{dm}^2$ の圧力で圧迫しているものがある（特許文献2参照）。

【0007】

【特許文献2】特開平7-94206号公報（特許請求の範囲の請求項2、段落[0004]～[0005]、段落[0015]）

【0008】

特許文献2には、極板群を圧迫することによって、極板とリテーナとの間に隙間が生じにくくなり成層化が防止されることが示されているが、極板群を $50 \text{ kg}/\text{dm}^2$ を超える圧力で圧迫すると電槽が膨れ、均一に圧力を加えておくことが不可能であると記載されており、また、無機粉体は、電解液に添加するものであり、ガラス繊維を主体としたリテーナ（セパレータ）に添加するものではないから、電解液の成層化を防止するために、正極板、負極板、ガラス繊維を主体とし無機粉体を添加したセパレータからなる極板群に対し、 $50 \text{ kg}/\text{dm}^2$ （約 49 kPa ）を超える圧力で圧迫することが示唆されているとはいえない。

30

【0009】

鉛蓄電池の極板群（極群）に高い圧迫力を与える従来技術として、クラッド式正極板とペースト式負極板とを、平板状の保液性セパレータを介して交互に積層して極板群を形成した密閉形クラッド式鉛蓄電池であって、極板群は $40 \text{ kg}/\text{dm}^2$ 以上の圧迫度で圧迫されており、保液性セパレータは平均繊維径が 0.4 ミクロン以下のガラス繊維を主体としたものである密閉形クラッド式鉛蓄電池（特許文献3参照）、正極板と負極板の間にガラスマットを挟んで積層した極群を、該極群の圧迫力を $30 \sim 80 \text{ kg}/\text{dm}^2$ として電槽内に収納している負極吸収式密閉形鉛蓄電池（特許文献4参照）、正極板と負極板とをガラス繊維等からなるマットセパレータを介して積層した極板群を電槽に収納した密閉形鉛蓄電池において、前記極板群にはその積層方向に $39200 \text{ N}/\text{m}^2$ 以上の群圧を印加した密閉形鉛蓄電池（特許文献5参照）がある。

40

【0010】

50

【特許文献3】特開平5 - 198311号公報（特許請求の範囲、段落[0005]、[0009]）

【0011】

【特許文献4】特開平11 - 185764号公報（特許請求の範囲の請求項3、段落[0018]、[0023]）

【0012】

【特許文献5】特開2002 - 42857号公報（特許請求の範囲の請求項1、段落[0014]～[0019]、[0034]～[0038]）

【0013】

特許文献3には、圧迫度を 80 kg/dm^2 （約 78.4 kPa ）にすることにより、正極板とセパレータとの接触面積が大きくなり、放電容量の大きくなることが示されているが、長寿命とすることは示唆がなく、特許文献4の発明は、正極板を圧迫し、伸びを抑制して、長寿命の密閉形鉛蓄電池を提供するために、極板群の圧迫力を $30\sim 80\text{ kg/dm}^2$ にするものであるが、具体的に示されている圧迫力は、 35 kg/dm^2 （約 34.3 kPa ）までであり、特許文献5の発明は、正極板や負極板の変形を抑制するために、極板群を電槽に収納するに従い徐々に群圧を印加するものであり、 39200 N/m^2 （ 39.2 kPa ）～ 98000 N/m^2 （ 98 kPa ）の群圧を印加することにより寿命・高率放電特性を改善するものであるが、電槽に極板群を挿入する際に挿入当初は 39.2 kPa 以上の群圧は極板群に印加されておらず、また、いずれの発明も、シリカ粉末を含有したセパレータを用いるものではなく、電解液の成層化の防止を目的とするものでもない。

10

【0014】

また、電解液量に関しては、電槽内に収納した極板群空間体積の $0.9\sim 1.0$ 倍の範囲の電解液量を極板群に含浸保持させた密閉形鉛蓄電池（特許文献6参照）がある。

【0015】

【特許文献6】特開昭60 - 185370号公報（特許請求の範囲、第2頁左上欄第15行～第18行）

【0016】

特許文献6の発明は、電解液量を極板群空間体積の 0.9 未満にするとガスの吸収反応はおこるが容量の低下はまぬがれないということで $0.9\sim 1.0$ 倍の範囲とするものであるから、電解液量を極板群空間体積の 0.9 未満にすることが示唆されているとはいえない。

30

【0017】

極板の高さを高くした大容量密閉形鉛蓄電池において、電池の上下での電解液の偏在（電解液の成層化）を防ぎ高性能で長寿命の電池とするために、密閉形鉛蓄電池の電解液量を適正な範囲まで減らして、極板内部の電解液を正・負極板及びリテーナのポアーに固定するもの（特許文献7参照）がある。

【0018】

【特許文献7】特開昭60 - 243976号公報（特許請求の範囲第1項、第2項、第1頁右下欄下から第5行～第2頁左上欄第4行）

40

【0019】

特許文献7には、セル当りの電解液量を正・負極板の総ポアー・ポリユウムの $2.3\sim 3.5$ 倍とすることが示されているが、リテーナ（セパレータ）を含めた極板群総ポアー・ポリユウムのどの程度にするのかは示されていない。

【0020】

ところで、高出力の要求される自動車用や電気車用の密閉形鉛蓄電池では、極板間の距離を短くするなどして液抵抗を低減する手法がとられている。しかし、極板間の距離を短くすると、浸透短絡を起こすことがあり、前記公知の文献に記載されているシリカ粉末には、電解液保持の効果だけでなく、浸透短絡を防ぐ効果もあるが、ガラス繊維にシリカ粉末を混入したセパレータを密閉形鉛蓄電池に用いると、極板高さが 130 mm 程度の電池

50

でも、電解液が成層化するという問題点があることが分かってきた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は、前記問題点を解決するためになされたものであって、電解液の成層化が起こりにくい、長寿命、高信頼性の密閉形鉛蓄電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0022】

前記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、極板群の圧迫力、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を特定の範囲のものとする事により電解液の成層化が起こりにくくなり、長寿命、高信頼性を備える密閉形鉛蓄電池が得られることを見出し、本発明に至った。

【0025】

本発明は、(1)正極板、負極板、及びガラス繊維を主体としシリカ粉末を混入したセパレータからなる極板群を備えた密閉形鉛蓄電池において、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を76%以上92%以下にすることを特徴とする密閉形鉛蓄電池である(請求項1)。

【0027】

(2)前記極板群を圧迫力が60kpa以上となるように組み立てて電槽に挿入することを特徴とする前記(1)に記載の密閉形鉛蓄電池である(請求項2)。

【0028】

(3)前記極板群を圧迫力が60kpa以上140kpa以下となるように組み立てることを特徴とする前記(2)に記載の密閉形鉛蓄電池である(請求項3)。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、極板群の圧迫力を60kpa以上にするか、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を92%以下にすることにより、または、両者を組み合わせることにより、電解液の成層化が起こりにくい(極板間の上下の電解液比重差が小さい)、長寿命、高信頼性の密閉形鉛蓄電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

ガラス繊維としては、セパレータに通常使用されている市販のガラス繊維を使用できる。平均直径は限定されるものではないが、0.8~3.5 μ mのものが好ましい。

【0031】

シリカ粉末としては、セパレータに通常使用されている乾式法SiO₂や湿式法SiO₂や珪藻土等が使用できるが、その中でも、比表面積100m²/g以上のものが好ましい。これは酸に対する濡れが良いこと、比表面積が大きい程微粉となり水への分散安定性に優れるためである。

【0032】

耐硫酸性のシリカ粉末の含有量は限定されるものではないが、セパレータ重量の1~40重量%含有させることができ、5~30重量%が好ましい。セパレータ重量の1重量%未満では吸液性向上効果が乏しく、40重量%を超えると電気抵抗が上がりすぎ、また、シリカ粉末が脱落し易い欠点がある。

【0033】

ガラス繊維と耐硫酸性の無機質粉末は混合して湿式抄造されるが、ガラス繊維以外に、ポリエステル繊維等の合成繊維を混抄することもできる。

【0034】

極板群の圧迫力は、ドライな状態での極板群を積層方向に圧迫したときの単位面積当た

10

20

30

40

50

りの圧力である。この圧力はドライな状態から電解液の充填率が70%程度になるまでは徐々に低下し、その後該充填率が80~90%程度になるまでの間では徐々に上昇し、そこから電解液の充填率を80~90%程度から70%程度にしていくと、ドライな状態から70%程度にした時より低い圧力となる。たとえば、ドライな状態の圧力を60kpaとして電解液の充填率を約70%にすると圧力は30kpa程度になり、その後該充填率を約90%にすると圧力は40kpa程度になり、そこから該充填率を約70%にすると圧力は20kpa程度になる。

【0035】

極板群の圧力を60kpa以上にすると、極板間の上下の電解液の比重差は0.04d以下となり、サイクル寿命は顕著に向上する。60kpa未満では、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を92%にしても、極板間の上下の電解液の比重差が0.04dを超えて、サイクル寿命が短くなる。

10

極板群の圧力を60kpa以上にしても、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率が92%より大きいと、極板間の上下の電解液の比重差が0.04dを超える場合があるが、その場合でも、極板群の圧力が60kpa未満の場合と比較して極板間の上下の電解液の比重差は小さくなり、サイクル寿命は向上する。

極板群の圧力の上限については限定されるものではないが、極板群の組み立て易さからみると、140kpa以下が好ましい。

【0036】

極板群総空孔体積は、以下の式により求め、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率は、電槽に注入した電解液の体積を極板群総空孔体積で割ることにより算出した。

20

極板群総空孔体積 = 正極板空孔体積 + 負極板空孔体積 + セパレータ空孔体積

正極板空孔体積 = 正極板体積 - 正極活物質体積 - 正極格子体積

負極板空孔体積 = 負極板体積 - 負極活物質体積 - 負極格子体積

セパレータ空孔体積 = セパレータ体積 × (セパレータ空孔率)

【0037】

極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を92%以下にすると、極板間の上下の電解液の比重差は0.04d以下となり、サイクル寿命は顕著に向上する。92%より大きいと、極板群の圧力を60kpaにしても、極板間の上下の電解液の比重差が0.04dを超えて、サイクル寿命が短くなる。

30

極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を92%以下にしても、極板群の圧力が60kpa未満であると、極板間の上下の電解液の比重差が0.04dを超える場合があるが、その場合でも、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率が92%より大きい場合と比較して極板間の上下の電解液の比重差は小さくなり、サイクル寿命は向上する。

電解液の充填率の下限については限定されるものではないが、76%未満になると、硫酸量(電解液量)が少なくなると、放電容量が少なくなり、さらに、電解液と活物質の接触面積が少なくなり、高率放電特性が低下するので、76%以上とすることが好ましい。

【0038】

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極板、負極板、正極活物質、負極活物質、セパレータ、電解液並びに電池形状等は任意である。

40

【実施例1】

【0039】

本実施例の密閉形鉛蓄電池は、高さ130mm幅75mmの未化成の正極板(厚さ1.3mm)5枚および負極板(厚さ1.1mm)6枚と、ガラス繊維と10重量%のシリカ粉末から構成したセパレータ5枚で、正極板をU字状に包み、圧力が20~140kpaの範囲で20kpa毎となるように極板群を組み立てた後、該極板群を電槽内に挿入し、電解液を注入して電槽内で極板化成を行った。

該電池のセルあたりの極板群総空孔体積は142mlであり、極板群総空孔体積に対する電解液の充填率を92%として、化成後の完成電池の電解液比重が1.300dになる

50

ように化成した。

なお、極板群総空孔体積は以下のように算出した。

$$\begin{aligned} \text{正極板空孔体積} &= \text{正極板体積} - \text{正極活物質体積} - \text{正極格子体体積} \\ &= 63.4 \text{ cm}^3 - 19.5 \text{ cm}^3 - 16.4 \text{ cm}^3 \\ &= 27.5 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{正極板体積} : (13.0 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm} \times 0.13 \text{ cm}) \times 5 \text{ 枚} = 63.4 \text{ cm}^3$$

$$\text{正極活物質体積} : 19.5 \text{ cm}^3 (\text{重量 } 36 \text{ g} \div \text{密度 } 9.2 \text{ g/cm}^3) \times 5 \text{ 枚}$$

$$\text{正極格子体体積} : 3.28 \text{ cm}^3 \times 5 \text{ 枚} = 16.4 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{負極板空孔体積} &= \text{負極板体積} - \text{負極活物質体積} - \text{負極格子体体積} \\ &= 64.4 \text{ cm}^3 - 15.6 \text{ cm}^3 - 15.3 \text{ cm}^3 \\ &= 33.5 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

10

$$\text{負極板体積} : (13.0 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm} \times 0.11 \text{ cm}) \times 6 \text{ 枚} = 64.4 \text{ cm}^3$$

$$\text{負極活物質体積} : 15.6 \text{ cm}^3 (\text{重量 } 29.3 \text{ g} \div \text{密度 } 11.3 \text{ g/cm}^3) \times 6 \text{ 枚}$$

$$\text{負極格子体体積} : 2.55 \text{ cm}^3 \times 6 \text{ 枚} = 15.3 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{セパレータ空孔体積} &= \text{セパレータ体積} \times \text{セパレータ空孔率} \\ &= 90 \text{ cm}^3 \times 90\% = 81 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{セパレータ体積} : (8.4 \text{ cm} \times 26.8 \text{ cm} \times 0.08 \text{ cm}) \times 5 \text{ 枚} = 90 \text{ cm}^3$$

$$\text{セパレータ空孔率} : 90\%$$

$$\begin{aligned} \text{極板群総空孔体積} &= \text{正極板空孔体積} + \text{負極板空孔体積} + \text{セパレータ空孔体積} \\ &= 27.5 \text{ cm}^3 + 33.5 \text{ cm}^3 + 81 \text{ cm}^3 \\ &= 142 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

20

これらの電池について、25 における5時間率の初期容量試験を実施した後に、電池を分解して極板の上部と下部の電解液比重を測定し、その比重差を算出した。

極板群の圧迫力と極板間の上下の電解液比重差との関係について図1に示す。

【0040】

図1によれば、電解液の充填率が92%の場合、極板群の圧迫力が60kPa以下では極板間の上下の電解液比重差が0.04d以上となり、極板群の圧迫力が60kPa以上では極板間の上下の電解液比重差が0.04d以下となった。

また、極板群の圧迫力を60kPa以上にしても、電解液の充填率が92%より大きいと、極板間の上下の電解液の比重差が0.04dを超える場合があるが、その場合でも、極板群の圧迫力が60kPa未満の場合と比較して極板間の上下の電解液の比重差が小さくなることは明らかである。

30

なお、極板群の圧迫力が140kPa以上の調査をしていないのは、電池組立時に極板群を電槽の各セル室に挿入する極板群挿入工程において、現状の装置では140kPaを超える圧迫力がかけられなかったからであり、装置上140kPa以上の圧迫力をかけることが可能であるならば、限定されるものではない。

【実施例2】

【0041】

実施例1と同じ正極板、負極板およびセパレータを用い、極板群の圧迫力は60kPaとして、電解液の充填率を76~100%の範囲で4%毎に、化成後の完成電池の電解液比重が1.300dになるように化成した。

40

これらの電池について、実施例1と同様に極板の上部と下部の電解液比重を測定し、その比重差を算出した。

総空孔に対する電解液の充填率と極板間の上下の電解液比重差との関係について図2に示す。

【0042】

図2によれば、極板群の圧迫力が60kPaの場合、電解液の充填率が92%以上では極板間の上下の電解液比重差が0.04d以上となり、電解液の充填率が92%以下では極板間の上下の電解液比重差が0.04d以下となった。

また、電解液の充填率を92%以下にしても、極板群の圧迫力が60kPa未満であると

50

、極板間の上下の電解液の比重差が0.04 dを超える場合があるが、その場合でも、電解液の充填率が92%より大きい場合と比較して極板間の上下の電解液の比重差が小さくなることは明らかである。

【0043】

実施例1及び実施例2に示した電池について、25℃の環境温度においてDST (dynamic stress test) の寿命試験を行った。

極板間の上下の電解液比重差とサイクル寿命との関係について図3に示す。

【0044】

図3によれば、極板間の上下の電解液比重差が0.04 dを超える(0.06 d、0.07 d)電池は、比重差が大きくなるほど、サイクル寿命の低下が大きくなり、また、極板間の上下の電解液比重差が0.04 d以下の電池は、サイクル寿命が顕著に向上することが分かった。

10

サイクル寿命性能が低下する原因として、極板間の上下の電解液比重差が大きくなると、極板の下部は比重が高いので充電されにくくなり、また極板間の上下で電解液濃度差による濃淡電池が生じ、極板下部が放電することが挙げられる。これらにより、極板下部は濃淡電池により放電するが、充電されにくくなるので、負極板の下部はサルフェーションが起こり易くなる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

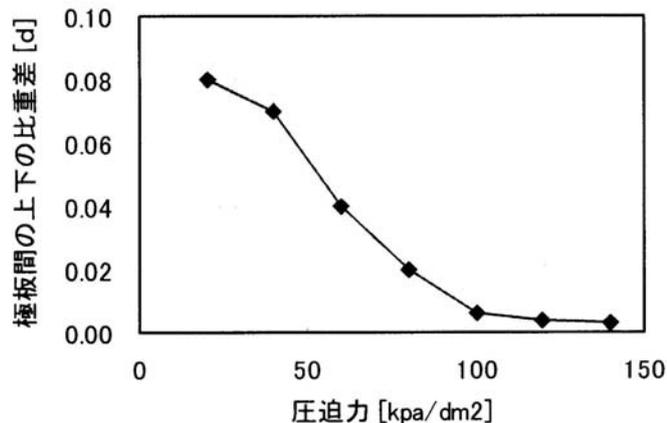
【図1】極板群の圧迫力と極板間の上下の電解液比重差との関係を示す図である。

20

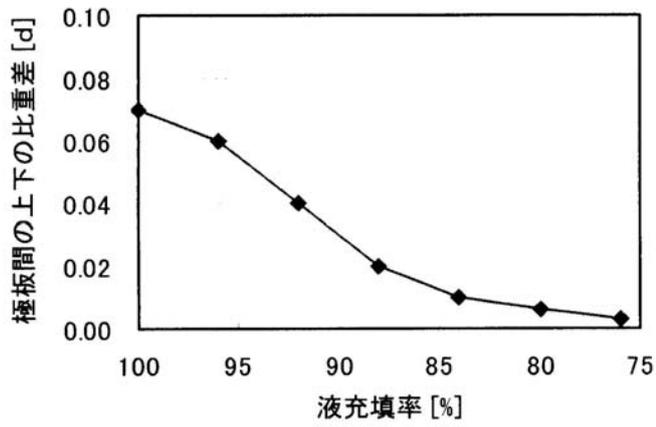
【図2】極板群総空孔体積に対する電解液の充填率と極板間の上下の電解液比重差との関係を示す図である。

【図3】極板間の上下の電解液比重差とサイクル寿命との関係を示す図である。

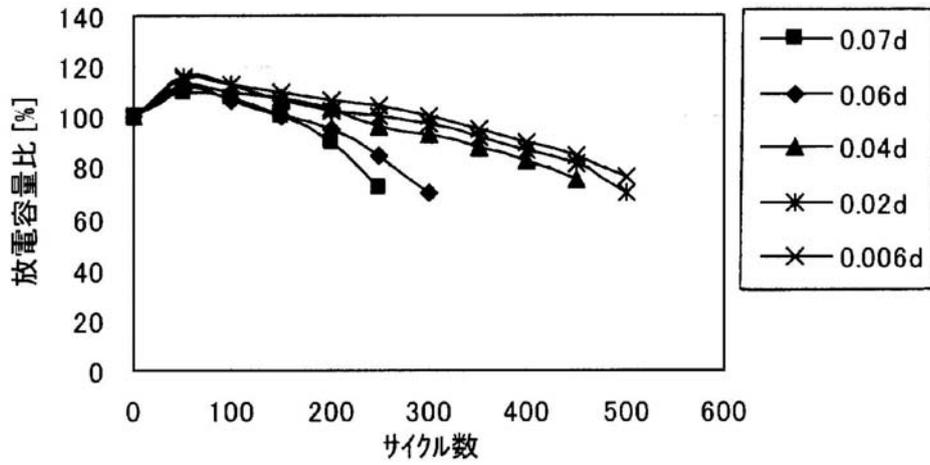
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 守光 仁

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開昭60-221954(JP,A)

特開平11-185764(JP,A)

特開平04-104476(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/16

H01M 10/06