

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374867号
(P4374867)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/74	(2006.01)	HO 1 M 4/74	B
HO 1 M 4/68	(2006.01)	HO 1 M 4/68	A
HO 1 M 10/12	(2006.01)	HO 1 M 10/12	K

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-44553 (P2003-44553)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年2月21日(2003.2.21)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-253324 (P2004-253324A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年9月9日(2004.9.9)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成17年11月2日(2005.11.2)		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	樽松 道男
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		審査官	松岡 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池の正極格子体とそれを用いた鉛蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S n を 1 . 2 質量%以上、2 . 0 質量%以下含む鉛合金シートを網状に展開して成るエキスパンド網目を備え、このエキスパンド網目に接して設けた上枠骨に集電部を備えるとともに、前記集電部を前記エキスパンド網目の中心線から偏芯して設けた鉛蓄電池の正極格子体であって、前記上枠骨の前記集電部から前記中心線方向に前記エキスパンド網目端部に対応した部分は前記集電部から前記エキスパンド網目端部に近接するにしたがい高さ寸法 (h) を減少させた傾斜部と、前記エキスパンド網目端部に対応して設けた高さ寸法 (h) を一定とした平行部を備え、前記傾斜部と前記平行部の間を曲線で連結する円弧形状の連結部を設け、前記傾斜部の上端の延長線と前記平行部の上端の延長線とがなす角を (°)、前記円弧形状の半径を R (mm) としたときに、前記 を 1 0 ~ 4 0 ° とし、かつ前記 と前記 R との関係を下式 (1) としたことを特徴とする鉛蓄電池の正極格子体

10

$$R \geq 10 \left(\frac{h}{45} \right) \dots \text{式 (1)}$$

【請求項2】

請求項1に記載の正極格子体に活物質を充填した正極板を用いたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項3】

負極板を収納した袋状セパレータと前記正極板とを用いた極板群を備えたことを特徴とする請求項2に記載の鉛蓄電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉛蓄電池の極板格子の形状に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

鉛蓄電池の極板は鉛もしくは鉛合金の格子体に活物質を充填した構成を有している。この格子体としては熔融鉛を鋳型中で凝固させた鋳造格子体や圧延鉛合金シートにスリットを千鳥状に形成し、このスリットを展開したエキスパンド格子体が用いられている。エキスパンド格子体は格子体を薄型化でき、生産性に優れることから、広く用いられている。

10

【0003】

このエキスパンド格子体601は図6に示したようにエキスパンド網目602と一体に下枠骨603と上枠骨604が形成されており、この上枠骨604に集電耳部605を備えている。このようなエキスパンド格子体601は鋳造格子体とは異なり、左右両側部に枠骨を有しておらず、さらには格子中骨形状の自由度が低いことから、集電効率の面で鋳造格子体と比較して不利であり、格子体による電圧降下もより大きく、電池の放電電圧を低下させる一因となっていた。

【0004】

さらにエキスパンド格子体601を正極に用いた場合、エキスパンド格子体601は酸化腐食を受け、枠骨を有していない2辺の延長方向、すなわち、図6の矢印A方向へ伸びる。そして伸びたエキスパンド格子体601は負極と短絡し、急激に電池の容量が低下するという問題があった。

20

【0005】

これらの格子体による電圧低下を抑制し、かつ腐食による伸びを抑制するため、従来から上枠骨、特に上枠骨の集電部分を太くあるいは大きくすること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）。

【0006】

また、集電耳に補強部を設けるとともに、格子体が伸びた状態で発生する上枠骨の屈曲点位置を規定しているものもある（例えば、特許文献2参照）。この特許文献2では格子体が伸びた場合に上枠骨の変形を屈曲点で優先的に発生させ、この屈曲点の位置を負極棚下に設けることによって、上枠骨が変形しても、負極端と接触短絡しない構造とするものである。

30

【0007】

ところが、このような屈曲点を設定した場合、格子体を構成する鉛合金組成によっては、この屈曲点での応力集中が急激に進行することがわかってきた。特に、Sn濃度を1.2質量%以上添加したPb-Sn-Ca合金は、合金自体の耐食性と強度が向上するために、正極に用いることによって電池の寿命性能を改善することができる。ところが、このような高耐食性・高強度の合金を用いると屈曲点に集中する応力の絶対値も大きくなり、ある時点で急激に上枠骨の変形が進行し、これに対応して電池の容量も急激に低下するという課題があった。このような急激な容量低下は変形した上枠骨の下部に存在する活物質が格子の変形に追従できずに脱落することによって発生していた。

40

【0008】

正極から脱落した活物質に関して、正極板を袋状セパレータに包皮した場合、脱落活物質は袋状セパレータ内に留まるため、電池容量が低下する他は特性上、大きな影響を及ぼさない。ところが、正極を袋状セパレータに収納しない、特に負極板を袋状セパレータに収納した電池ではこれらの脱落活物質は電槽下部に蓄積する。特に自動車用電池のような、振動が避けられない用途で用いられる電池では、振動によって脱落活物質が電解液中を浮遊し、負極に付着することによって還元し、負極上に析出する。このような析出物が次第に成長し、正極と短絡するといった問題があった。

【0009】

50

【特許文献1】

特開昭60-30057号公報(第288頁、第4図)

【特許文献2】

特開平8-203533号公報(第5頁、第3図)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記したような鉛蓄電池において、正極の腐食時に発生する格子変形と活物質脱落による電池の寿命低下という課題を解決し、耐食性に優れた極板格子と優れた寿命特性を有した鉛蓄電池を提供するものである。

【0011】

【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、S nを1.2質量%以上、2.0質量%以下含む鉛合金シートを網状に展開して成るエキスパンド網目を備え、このエキスパンド網目に接して設けた上枠骨に集電部を備えるとともに、前記集電部を前記エキスパンド網目の中心線から偏芯して設けた鉛蓄電池の正極格子体であって、前記上枠骨の前記集電部から前記中心線方向に前記エキスパンド網目端部に対応した部分は前記集電部から前記エキスパンド網目端部に近接するにしがい高さ寸法(h)を減少させた傾斜部と、前記エキスパンド網目端部に対応して設けた高さ寸法(h)を一定とした平行部を備え、前記傾斜部と前記平行部の間を曲線で連結する円弧形状の連結部を設ける。

【0013】

さらに、前記した傾斜部の上端の延長線と平行部の上端の延長線とがなす角を(°)、前記円弧形状の半径をR(mm)としたときに、前記を10~40°とし、かつ前記と前記Rとの関係を $R = 10^{(2 - \cdot / 45)}$ とするものである。

【0015】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の正極格子体に活物質を充填した正極板を用いたことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0016】

そして、本発明の請求項3に係る発明は請求項2の鉛蓄電池において、負極板を収納した袋状セパレータと正極板とを用いた極板群を備えたことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態による鉛蓄電池の正極格子を図面を用いて説明する。

【0018】

本発明による鉛蓄電池の正極格子100は図1に示したように、集電耳部102を一体に設けた上枠骨101を有している。そして上枠骨101には活物質(図示せず)を充填するためのエキスパンド網目103を一体に設け、さらにこのエキスパンド網目103には極板底部に対応する下枠骨104を有している。

【0019】

エキスパンド網目103はPb-Ca-Sn合金といった、S nを1.2質量%以上、2.0質量%含む鉛合金シートに千鳥状のスリットを形成し、このスリットを展開することにより形成される。集電耳部102はエキスパンド網目103の中心線(図1における線L)から偏芯して設けられている。なお、本発明ではCaの濃度を規定するものではないが、エキスパンド加工時の加工性を考慮してCa濃度を0.04質量%~0.10質量%の範囲とする。また、S n濃度の増加によって、エキスパンド網目に亀裂や切断が生じるため、S n濃度の上限を2.0質量%以下とする。

【0020】

上枠骨101の集電耳部102から中心線L方向にエキスパンド網目103の端部までの部分104)は、集電耳部102からエキスパンド網目103の端部に近接するに従い高さ寸法(h)を減少させていく傾斜部105と、エキスパンド網目103の端部から設け

10

20

30

40

50

た高さ寸法（ h' ）を一定とした平行部 106 を有している。

【0021】

本発明では傾斜部 105 と平行部 106 との間に連結部 107 が設けられている。連結部 107 は円弧形状とする。さらに、傾斜部 105 の延長線 108 と平行部の延長線 109 とのなす角度を（ θ ）とし、連結部 107 の円弧形状の半径を R （mm）とした時に、 R と θ の関係を式（1）の関係を満たすよう構成する。また、前記 θ を $10 \sim 40^\circ$ とする。

【0022】

$$R = 10^{(2 - \theta/45)} \dots \text{式(1)}$$

その後、正極格子 100 に活物質（図示せず）を充填し、熟成乾燥して正極板とし、この正極板を用いることによって本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

10

【0023】

上記の本発明の構成を用いることによって正極格子 100 が腐食しても上枠骨の変形を抑制する。この変形抑制によって変形した上枠骨による正極 - 負極間の短絡と正極活物質の脱落による容量低下を抑制することができる。

【0024】

また、正極活物質の脱落を抑制できるため、従来、脱落活物質を保持するために正極を袋状セパレータに収納していた構成に代えて、負極板を袋状セパレータに収納した構成を採用することができる。負極板を袋状セパレータに収納する構成では腐食によって変形する正極格子が袋状セパレータ底部を破損するといった正極板を袋状セパレータに収納することによって発生する問題がない。

20

【0025】

したがって、本発明では負極板を袋状セパレータに収納した構成をとれば、正極活物質の脱落抑制と、袋状セパレータの底部破損抑制を両立して達成することができる。

【0028】

正極格子 100 に用いる $Pb - Ca - Sn$ 合金中の Sn 濃度を 1.20 質量%以上とすることにより、 $Pb - Ca - Sn$ 合金の耐食性は向上し、正極格子の腐食進行を抑制でき、その分、鉛蓄電池を長寿命化できる点で有利である。ところが $Pb - Ca - Sn$ 合金の引張り強度も向上するので、正極格子が腐食を受けた場合には正極格子への応力は増加する。前記した特許文献 2 のように、変形の屈曲点のある点に設定した場合、この屈曲点に応力が集中する。 Sn 濃度が 1.20 質量%以上の $Pb - Ca - Sn$ 合金では Sn 濃度が 1.2 質量%未満のものに比較して、この集中した応力値が急激に増大する。これにより、正極格子体の変形は急激に進行し、突然容量が低下して、電池が使用不能となる。

30

【0029】

本発明の構成では上記のような Sn 濃度の $Pb - Ca - Sn$ 合金を使用した場合でも上枠骨に加わる応力を分散させることにより、上枠骨の急激な変形を抑制することができる。

【0030】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

【0031】

1 実施例 1

$Pb - 0.05$ 質量% $Ca - 1.8$ 質量% Sn 合金の圧延シートを用いてロータリーエキスパンド法により図 2 に示すようなエキスパンド網目 201 を作成した。次にエキスパンド網目 201 に活物質を充填し、図 2 の破線で示した切断線 202 で打抜き、単一の極板とした後、熟成乾燥をおこなって、未化成の正極板とした。

40

【0032】

本実施例においては、前記した本発明の実施の形態の正極格子の R および θ の値を種々の組み合わせで変化させることにより、本発明例の正極格子体と比較例の正極格子体を作成した。そしてこれらの正極板を用いて表 1 に示す 80D26 型（JIS D5301）の始動用鉛蓄電池を作成した。なお、本実施例では負極板を微孔性ポリエチレンシートで作

50

成された袋状セパレータに収納し、正極板と組み合わせて極板群を作成した。

【0033】

【表1】

電池記号	角度 $\theta(^{\circ})$	R(mm)	変形比量 d'	備考
1	5	77	3.38	比較例
2	5	90	4.62	↑
3	5	100	3.62	↑
4	10	60	1.00	本発明例
5	10	70	0.72	↑
6	10	80	0.45	↑
7	30	22	1.55	↑
8	30	30	1.31	↑
9	30	40	0.76	↑
10	40	13	1.69	↑
11	40	20	1.41	↑
12	40	30	1.17	↑
13	50	8	4.45	比較例
14	50	15	4.76	↑
15	50	25	4.62	↑
16	5	40	4.07	↑
17	5	50	4.34	↑
18	5	60	3.10	↑
19	10	30	3.62	↑
20	10	40	3.38	↑
21	10	50	2.69	↑
22	30	5	4.28	↑
23	30	10	3.90	↑
24	30	15	3.55	↑
25	40	3	4.76	↑
26	40	6	4.62	↑
27	40	9	4.17	↑
28	50	2	4.17	↑
29	50	4	4.79	↑
30	50	6	4.72	↑

【0034】

これらの電池を40 雰囲気中で14.8Vの定電圧で4週間連続充電し、充電終了後に電池を分解して、図3に示したように、正極格子300の上枠骨301の上方向への変形量(d)を測定した。そしてそれぞれの電池の変形量(d)について電池4の変形量に対する比率を求め、その結果を変形量比 d' として表1に示した。

【0035】

次に図4に縦軸にRととの関係と変形量比(d')を示した。図4に示した結果から、 θ が10~40°の範囲内であり、かつ下式(1)の範囲内での領域内で変形量比を極めて低く抑制できることがわかる。

【0036】

$$R > 10^{(2-\theta/45)} \dots \text{式(1)}$$

(但し、Rの単位はmmであり、かつ10° <math>\theta < 40°)

2 実施例2

次に実施例1の表1に示した電池9および電池22に関して鉛合金シート中のSn濃度と、袋状セパレータに収納する極板の極性を変化させた電池を作成した。これらの電池を表2に示す。

【0037】

【表2】

10

20

30

40

電池記号	格子合金中のSn濃度 (質量%)	袋状セパレータに 収納した極板極性	角度 θ (°)	R(mm)	備考
9	1.80	負極	30	40	好ましい本発明例
9A	1.20	↑	↑	↑	↑
9B	1.00	↑	↑	↑	本発明例
9C	1.80	正極	↑	↑	↑
9D	1.20	↑	↑	↑	↑
9E	1.00	↑	↑	↑	↑
22	1.80	負極	30	5	比較例
22A	1.20	↑	↑	↑	↑
22B	1.00	↑	↑	↑	↑
22C	1.80	正極	↑	↑	↑
22D	1.20	↑	↑	↑	↑
22E	1.00	↑	↑	↑	↑

【0038】

これら表2に示した電池について充電と放電とを繰返して行う寿命サイクル試験を行った。試験条件は充電を40 雰囲気中で14.8Vの定電圧充電を1週間、放電を25 雰囲気中で300Aで5秒間の定電流放電とした。これらの充電と放電を繰返して行い、放電5秒目の電圧が7.2Vまで低下した時点寿命サイクル数とした。これらの寿命試験の結果を図5に示す。

【0039】

図5に示した結果から、正極格子に用いたPb-Ca-Sn合金中のSn濃度が1.20質量%以上の領域では比較例の電池は急激に寿命低下している。一方、本発明例の電池ではSnが1.20質量%以上であっても良好な寿命特性を示す。

【0040】

中でも負極板を袋状セパレータに収納した本発明例の電池では極めて優れた寿命特性を示した。

【0041】

比較例の電池でSn濃度を1.20質量%以上としたものは正極格子の上枠骨の変形が一箇所に集中し、その点で上枠骨が折り曲がった状態となっていた。一方、本発明例ではこのようなSn濃度であっても上枠骨の変形は一箇所に集中せず、変形が分散していた。また、Sn濃度を1.20質量%未満に低下させていくにしたがい、上枠骨が一箇所で集中的に折れ曲がる変形から上枠骨全体が変形する状態に変化した。また、Sn濃度低下にしたがい、寿命サイクル数自体も低下した。したがって、本発明のよればSn濃度が1.20質量%以上の領域においても極めて良好な寿命特性を得ることができる。

【0042】

また、特に本発明では正極格子の変形抑制により、脱落活物質量も抑制できるので、従来のような正極板を袋状セパレータに収納する必要がない。したがって、正極板を袋状セパレータに収納した時の問題点、すなわち、袋状セパレータの底部の破損による正極-負極間の短絡という問題を回避できる。

【0043】

【発明の効果】

以上、説明してきたように本発明の構成によれば、腐食時に発生する格子変形と活物質脱落による電池寿命の低下という課題を解決し、長寿命な鉛蓄電池を提供できることから、工業上、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による正極格子を示す図

【図2】 エキスパンド網目を示す図

【図3】 上枠骨の変形量測定位置を示す図

【図4】 R、別の变形量比 d' を示す図

【図5】 寿命試験結果を示す図

10

20

30

40

50

【図6】従来のエキスパンド格子体を示す図

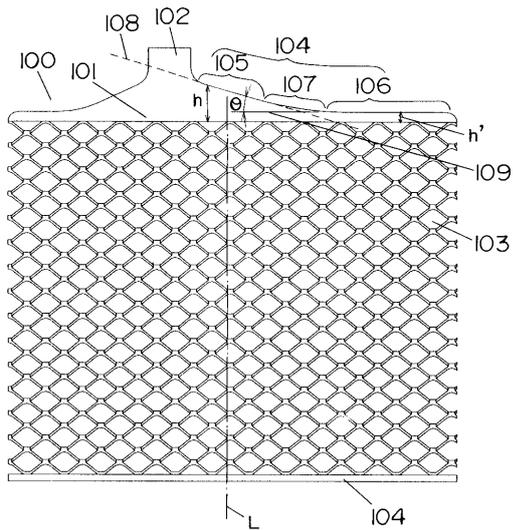
【符号の説明】

- 100 正極格子
- 101 上枠骨
- 102 集電耳部
- 103 エクスパンド網目
- 104 (上枠骨の)部分
- 105 傾斜部
- 106 平行部
- 107 連結部
- 108 延長線
- 109 延長線
- 201 エクスパンド網目
- 202 切断線
- 300 正極格子
- 301 上枠骨
- 601 エクスパンド格子体
- 602 エクスパンド網目
- 603 下枠骨
- 604 上枠骨
- 605 集電耳部

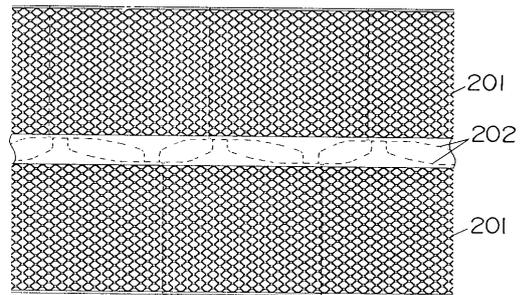
10

20

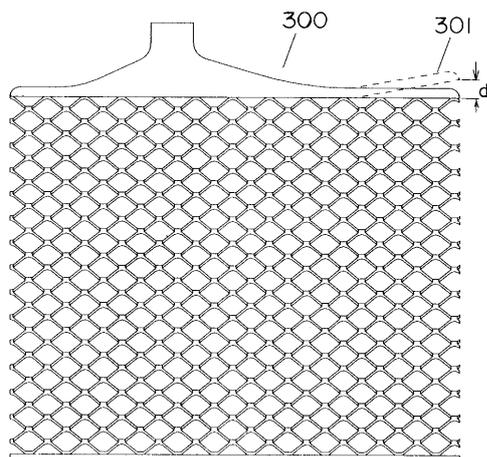
【図1】



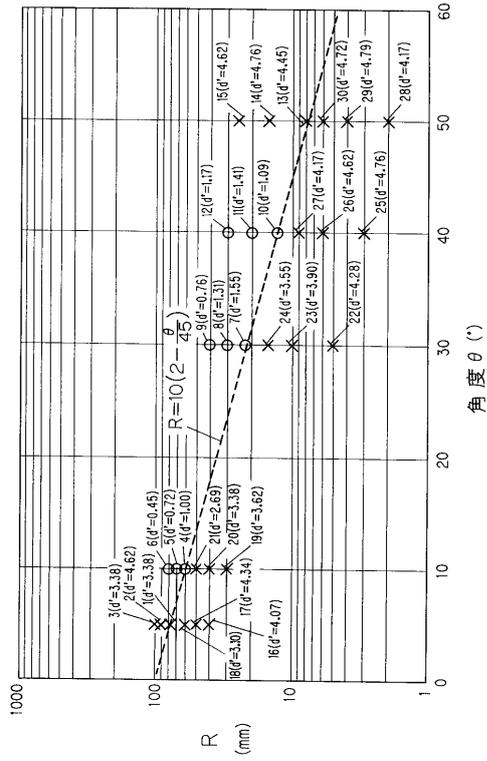
【図2】



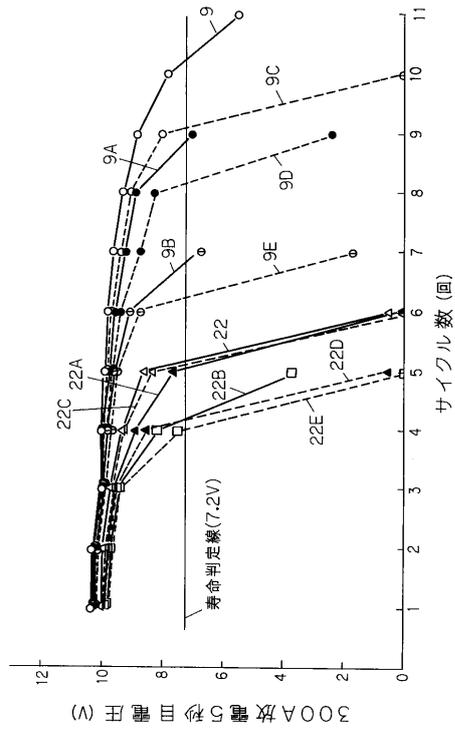
【図3】



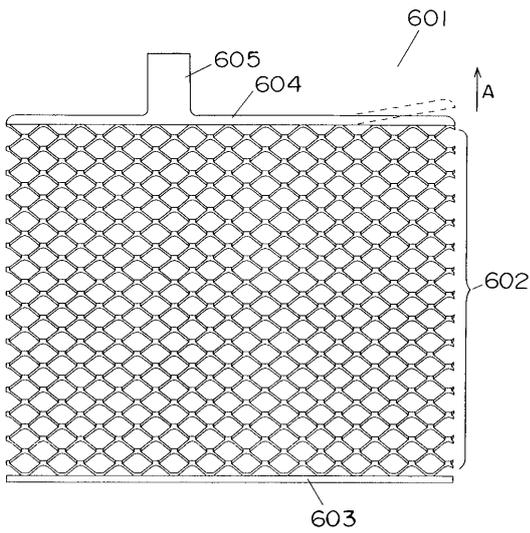
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-203533(JP,A)
特開2002-313349(JP,A)
実開平06-049548(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/74
H01M 4/68
H01M 10/12