I695539

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I695539 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105121602　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：　*H01M4/62　(2006.01)*　*H01M4/56　(2006.01)*

(30)優先權：2015/07/07　日本　2015-136483

(71)申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.　(JP)
日本

(72)發明人：向谷一郎 MUKAITANI, ICHIROH (JP)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

CN　1423354A　CN　103035957A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：6 項　圖式數：0　共 19 頁

(54)名稱

鉛蓄電池用負極及鉛蓄電池

(57)摘要

提供壽命性能高的鉛蓄電池及鉛蓄電池用負極。將包含硫酸鋇鹽之負極活性物質填充到鉛合金製的格子狀體中來製作鉛蓄電池用負極，該硫酸鋇鹽含有鍶。硫酸鋇鹽使用一種在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽。

無

專利案號：105121602



公告本

申 申請日：105年7月7日

IP IPC分類：*H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/56 (2006.01)

I695539

【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池用負極及鉛蓄電池

【英文發明名稱】無

【中文】

提供壽命性能高的鉛蓄電池及鉛蓄電池用負極。將包含硫酸鋇鹽之負極活性物質填充到鉛合金製的格子狀體中來製作鉛蓄電池用負極，該硫酸鋇鹽含有鋰。硫酸鋇鹽使用一種在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鋰之複鹽。

【英文】無

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛蓄電池用負極及鉛蓄電池

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種鉛蓄電池用負極及使用了該負極之鉛蓄電池，其中該鉛蓄電池用負極是將包含硫酸鋇之負極活性物質填充到鉛合金製的格子狀體中而構成。

【先前技術】

【0002】 以往，為了提高鉛蓄電池的放電性能及壽命性能(life performance)，有一種使用負極的技術，該負極在負極活性物質中添加了硫酸鋇鹽。例如在日本特開昭60-167266號公報（特許文獻1）及日本特開2005-32617號公報（特許文獻2）中，揭示一種技術，其為在添加硫酸鋇時也添加硫酸鍶到負極活性物質中。

【0003】 [先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻1：日本特開昭60-167266號公報

專利文獻2：日本特開昭2005-32617號公報

【發明內容】

【0004】 [本發明所欲解決的問題]

不過，將硫酸鋇及硫酸鍶添加在負極活性物質中之先前的鉛蓄電池，雖可提高一定程度的週期壽命（一直重覆充放電來使用的鉛蓄電池的電池壽命），但是其涓流充電壽命（除了由於停電等原因而使電力公司停止供電以外，要一直維持充滿電狀態之鉛蓄電池的壽命）會降低。

【0005】 本發明的目的在於提供一種鉛蓄電池用負極及鉛蓄電池，其中該鉛蓄電池用負極使用了包含硫酸鋇鹽與鍶（離子）之負極活性物質，該負極活性物質能夠利用其電化學活性來形成易於再充電的硫酸鉛。

【0006】 本發明的另一目的在於提供一種能夠維持涓流充電壽命並提高週期壽命的鉛蓄電池用負極及鉛蓄電池。

【0007】 [解決問題的技術手段]

本發明的改良對象之鉛蓄電池用負極，是將包含硫酸鋇鹽之負極活性物質填充到鉛合金製的格子狀體中而構成之鉛蓄電池用負極。在本發明的鉛蓄電池用負極中，硫酸鋇鹽中包含鍶。硫酸鋇鹽，是在該硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽。本案說明書中的複鹽，意指含有鍶之硫酸鋇複鹽，該含有鍶之硫酸鋇複鹽是在水溶液中鍶離子與鋇離子一起沈澱（共沈澱）而得到。

【0008】 如此，若使含有鍶之硫酸鋇鹽包含於負極活性物質中，並使用由該負極活性物質構成之負極，則能夠利用電化學活性來形成易於再充電的硫酸鉛。並且，能夠維持鉛蓄電池的涓流充電壽命並提高其週期壽命。因此，若

使用這種鉛蓄電池用負極來製作鉛蓄電池，則能夠不受限於電池的使用頻度，提供壽命特性優良的鉛蓄電池。這認為是因為若鋰以複鹽的狀態被包含在硫酸鋇中，則會使當鉛蓄電池放電時所生成的硫酸鉛的結晶變脆而能夠易於溶解到電解液中的緣故。

【0009】 鋰(離子)的含量，較佳是相對於硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鋰計為0.02～3.0質量%。鋰的含量，特佳是相對於硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鋰計為0.04～2.4質量%、或0.05～2質量%。若將硫酸鋇鹽中的鋰的含量調整成如上的含量，則能夠確實地維持涓流充電壽命並提高週期壽命。

【0010】 又，鋰的含量，若設為相對於硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鋰計為0.2～2.0質量%，則能夠維持涓流充電壽命並進一步提高週期壽命。

【0011】 進一步，鋰的含量，若設為相對於硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鋰計為0.5～1.0質量%，則能夠維持涓流充電壽命並更顯著地提高週期壽命。

【0012】 再者，關於複鹽對於週期壽命及涓流充電壽命的影響，本發明人發現了硫酸鋇鹽的還原電位與其有關係。具體而言，得知該複鹽以相較於將硫酸鋇與硫酸鋰單純混合而成之混合鹽的還原電位高5mv以上的條件，能夠維持涓流充電壽命並確實地提高週期壽命。由此可知，只要確認硫酸鋇鹽的還原電位，就能夠輕易地掌握負極活性物質內所包含的硫酸鋇鹽的有效性。因此，藉由本發明，

製造可維持涓流充電壽命並確實地提高週期壽命的鉛蓄電池（負極活性物質添加物的選擇）會變得容易。

【0013】 再者，即便還原電位是高的，在電位差未滿5mv的情況，無法維持涓流充電壽命並提高週期壽命、或涓流充電壽命和週期壽命兩者都有下降的趨勢。

【0014】 進一步，即便是在該複鹽的還原電位比該混合鹽的還原電位高5mv以上的條件中，當複鹽的還原電位與混合鹽的還原電位的電位差在7mv到10mv的範圍內，則有維持涓流充電壽命並顯著地改善週期壽命的趨勢。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明之鉛蓄電池的實施方式進行說明。使用本發明的實施方式之鉛蓄電池，雖然沒有特別圖示出來，但其是使用公知的技術製作出來的鉛蓄電池。也就是說，該鉛蓄電池是先隔著間隔件將正極與負極層疊而製作極板群，然後將此極板群與電解液一起收納到電池盒內而構成，其中，該正極是將正極活性物質填充到正極集電體中而成，該負極是將負極活性物質填充到負極集電體中而成。以下，製造了使用本發明的實施方式的鉛蓄電池，並對其實施例及比較例，評價壽命特性。

【0016】 [在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鋰之複鹽]

所謂的在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鋰之複鹽，例如也可以是在硫酸鋇鹽的晶格中的一部分的鋇置換成鋰而成

之複鹽。前述複鹽也能夠以$Ba_xSr1_xSO_4$來表示，前述X較佳是0.001～0.05，更佳是0.005～0.03。

【0017】 在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽，例如能夠如以下的方式製作。首先，將僅含有微量的成為原料的硫酸鍶之重晶石($BaSO_4$)粉碎成100～200篩孔大小。相對於粉碎後的重晶石100質量份，混入焦碳30質量%後，在930℃的轉爐內或反射式平爐內焙燒。焙燒後，以溫水抽出爐內的溫合物，採取上清液就可得到精製的硫酸鋇水溶液。若在此硫酸鋇水溶液中加入精製硫酸鈉水溶液，則沈降性的硫酸鋇會沈澱。也就是說，原料中所包含的鍶離子會隨著鋇離子一起沈澱，以複鹽形態包含有鍶離子之沈降性硫酸鋇能以沈澱物的型態來得到。將此沈澱物進行水洗、過濾、乾燥後，就能得到一種在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽。

【0018】 在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽的含量，相對於負極活性物質100質量%，較佳是0.3～3質量%。在此複鹽中，鍶的含量，相對於硫酸鋇鹽100%，較佳是調整成以換算成硫酸鍶計為0.05～2.0質量%，更佳是調整成以換算成硫酸鍶計為0.2～2.0質量%，進一步較佳是調整成以換算成硫酸鍶計為0.5～1.0質量%。

【0019】 [負極]

負極活性物質，例如較佳是相對於以包含30質量%的金屬鉛之一氧化鉛為主成份之鉛粉，添加0.1～0.5質量%的碳黑（爐黑、乙炔黑等）。又，進一步添加在硫酸

鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽和補強用短纖維(丙烯酸系纖維、聚丙烯纖維、聚對苯二甲酸乙二酯纖維)，並進行混練來準備混合物。在此混合物中加入水和有機添加物（木質素磺酸鈉、合成木質素、雙酚A衍生物）並進行混合，進一步加入稀硫酸來製作負極活性物質漿料。作為前述補強用短纖維，較佳是使用聚對苯二甲酸乙二酯的纖維。前述補強用短纖維，相對於負極活性物質100質量%，較佳是添加0.01～0.3質量%。

【0020】 接下來，將如上述般地製作而成的負極活性物質漿料填充到集電體格子中，熟成後使其乾燥，製作出未化成的負極。

【0021】 格子狀體能夠使用由鉛－鈣－錫合金、鉛－鈣合金、或是在這些合金中添加了微量鉀、硒、銀、鉍而成的鉛－鈣－錫合金、鉛－鈣合金等而形成之格子狀體。

【0022】 熟成條件，較佳是設為在溫度35℃～85℃，濕度50～90的環境下進行40～60小時。乾燥條件較佳是以溫度50℃～80℃進行15～30小時。

【0023】 [正極]

正極，例如能夠藉由下述方法得到。首先，對以一氧化鉛為主要成份的鉛粉，加入水和稀硫酸。將其混練後來製作正極活性物質漿料。藉由將此正極活性物質漿料填充到格子狀體後進行熟成和乾燥，得到未化成的正極。在正極活性物質漿料中，補強用短纖維的含量，較佳是以正極活性物質的總質量作為基準計為0.005～0.3質量%。格

子狀體的組成、熟成條件、乾燥條件，與負極的情況幾乎相同。

【0024】 [鉛蓄電池的組裝]

在組裝步驟中，例如將如上述般地製作出來的負極和正極隔著支持層（間隔件）層疊，並將同極的複數個極板以搭接線(strap)連結而得到極板群。將此極板群配置在電解槽內來製作未化成電池。接下來，在未化成電池中放入稀硫酸來進行化成處理。再接下來，藉由將稀硫酸暫時取出後，放入電解液（稀硫酸）而得到鉛蓄電池。稀硫酸的比重（以20℃換算），較佳是1.25～1.35。電解槽的材質並無特別限制，具體而言，能夠使用聚丙烯、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、改質PPE（聚苯醚）等。

【0025】 蓋體，只要是能夠密封先前敘述的電解槽的開口部即可，沒有特別限制，其材料能夠使用與電解槽相同或是不同的材料。但是，為了避免因加熱時變形而發生蓋體脫落的情況，較佳是使用熱膨脹係數相同程度的材料。

【0026】 作為本案的鉛蓄電池，使用控制閥式的鉛蓄電池時，能夠在蓋體上能夠設置控制閥。控制閥是為了將充電時所產生的氧氣氣體中無法利用負極的氣體吸收反應完全吸收的過剩氣體，排出到電解槽外的構造。其材質必須是在耐化學藥品性（耐酸性、耐矽油）、耐磨耗性、耐熱性方面優異的材質，具體而言，較佳是使用氟橡膠。

【0027】 作為支持層（間隔件）的材質，可舉出玻璃纖維等。再者，化成條件和稀硫酸的比重，能夠因應活性物

質的質量、鉛蓄電池的放電特性等進行調整。又，化成處理可以是電解槽化成，也可以是嵌段(block)化成。

【0028】 [實施例]

以下，具體說明本發明的實施例。

【0029】 （實施例1）

＜負極的製作＞

相對於作為負極活性物質的鉛粉100質量%，添加乙炔黑（商品名：Denka Black，電氣化學工業股份有限公司製）0.2質量%、硫酸鋇1.0質量%、聚對苯二甲酸乙二酯纖維（PET纖維）0.3質量%、及木質素磺酸鈉(商品名：VANILLEX N，日本製紙股份有限公司製)0.5質量%後，進行了乾式混合。

【0030】 本實施例中使用的硫酸鋇鹽是在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽，如表1所示，硫酸鋇鹽中的換算成硫酸鍶的含量，相對於硫酸鋇鹽，調整成0.1質量%。在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽，是使用了沈降性硫酸鋇（商品名：堺化學工業股份有限公司製）。

【0031】 接下來，一邊加入稀硫酸（比重1.26/以20℃換算）及水一邊混練，製作成負極活性物質漿料。將鉛－鈣－錫合金熔融並進行鑄造，製作出長度245mm、寬度141mm、厚度2.6mm的集電體格子，將準備好的負極活性物質漿料填充到此集電體格子後，藉由下述的熟成、乾燥條件來製作負極。

熟成條件／溫度：40℃、濕度：98%、時間：16小時

乾燥條件／溫度：60℃、時間：24小時

【0032】　＜正極的製作＞

以鉛粉的總質量作為基準計，添加由0.15質量%的聚乙烯纖維所構成的短纖維及6.0質量%的鉛丹至鉛粉中後，進行乾式混合。接下來，加入稀硫酸（比重1.26/以20℃換算）及水並加以混練而製作正極活性物質漿料。將鉛－鈣－錫合金溶融並進行鑄造，製作出長度245mm、寬度141mm、厚度4.3mm的集電體格子。將準備好的正極活性物質漿料填充到此集電體格子後，藉由下述的熟成、乾燥條件來製作正極。

熟成條件1／溫度：80℃、濕度：98%、時間：10小時

熟成條件2／溫度：65℃、濕度：75%、時間：11小時

乾燥條件／溫度：60℃、時間：24小時

【0033】　＜電池的組裝＞

以將未化成的負極和未化成的正極交互層疊的方式，隔著8片玻璃纖維製的支持層（鉛蓄電池用間隔件），將8片未化成的負極和7片未化成的正極層疊後，將同極性極板的耳部彼此以搭接線連結而製作成極板群。將極板群插入電解槽，注入比重1.170（20℃）的電解液，以理論容量260%的電荷量、化成時間100小時，周圍溫度40±3℃的條件進行化成後，裝上安全閥，完成鉛蓄電池的組裝。

【0034】 如表1所示，實施例1的鉛蓄電池，是將相對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量設為1.0質量%，並將硫酸鋇鹽中的硫酸鍶的換算含量設為0.1質量%，其餘則設為與上述條件相同。

【0035】 再者，為了比較，將比較例1～6記載於表1。表1中的比較例1～5，除了僅使用硫酸鋇來替代硫酸鋇鹽（含鍶之複鹽）以外，其是設為與實施例1同樣條件的鉛蓄電池。表1中的比較例6，除了使用硫酸鋇與硫酸鍶的混合物來替代硫酸鋇鹽（含鍶之複鹽）以外，其是設為與實施例1同樣條件的鉛蓄電池。

【0036】 比較以下的這些比較例和本發明的實施例1～25，可得知若根據本發明的實施例，能夠利用電化學活性來形成易於再充電的硫酸鉛，而能夠得到與習知相同或比習知更能延長壽命的鉛蓄電池。

【0037】 （實施例2）～（實施例9）

如表2所示，除了變更硫酸鋇鹽中的硫酸鍶的換算含量以外，利用與實施例1相同的條件來得到鉛蓄電池。再者，實施例4與表1中的實施例1相同。

【0038】 （實施例10）～（實施例17）

如表2所示，除了將相對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量變成0.3質量%以外，利用與實施例2～9相同的條件來得到鉛蓄電池。

【0039】 （實施例18）～（實施例25）

如表2所示，除了將相對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量變成3.0質量%以外，利用與實施例2～9相同的條件來得到鉛蓄電池。

【0040】 ＜壽命特性的評價＞

對於上述表1和表2的鉛蓄電池，評價壽命特性（涓流充電壽命和週期壽命）。將比較例1（硫酸鋇和硫酸鍶）的壽命特性（涓流充電壽命和週期壽命）進行相對評價。電池特性的評價是以利用200Ah-2V的額定容量製作的鉛蓄電池作為評價對象。

【0041】 （涓流充電壽命試驗）

將各實施例及比較例的鉛蓄電池，在60℃的環境中、以充電條件2.23V、限制電流20A進行充電。將其放置在溫度25℃的恒溫槽中24小時以上，然後以25℃放電電流46A放電到放電終止電壓1.75V為止，並將額定(初期容量)的80%定義為壽命。在此條件下，容量的確認以1次/30日的間隔進行。

【0042】 （循環壽命試驗）

利用與涓流充電壽命試驗相同的條件，將充電和放置後的各實施例及比較例的鉛蓄電池，以25℃放電電流46A放電72分鐘，並以2.45V-限制電流46A放電。其條件是以放電電流46A放電到放電終止電壓1.75V為止，將額定(初期容量)的80%定義為壽命。

將結果顯示於表1及表2。

【0043】

[表1]

	BaSO4 的形態	BaSO4 的含量	SrSO4 換算	電池特性		電化學特性(mvVSHgHg2SO4 in 1.320)	
		(mass%)	含量(mass%)	涓流充電壽命	循環壽命	還原電位	氧化電位
比較例 1	只有 BaSO4	0	—	80	50	-1045	-945
比較例 2	↑	0.3	—	100	100	-1045	-945
比較例 3	↑	1.0	—	100	100	-1045	-945
比較例 4	↑	3.0	—	100	100	-1045	-945
比較例 5	↑	5.0	—	90	80	-1045	-945
比較例 6	混合 BaSO4	1.0	0.1	100	100	-1044	-948
實施例 1	含鍶之複鹽	1.0	0.1	100	120	-1038	-945

【0044】

[表2]

	BaSO4 的形態	BaSO4 的含量	SrSO4 換算	電池特性		電化學特性(mvVSHgHg2SO4 in 1.320)	
		(mass%)	含量(mass%)	涓流充電壽命	循環壽命	還原電位	氧化電位
實施例 2	含鍶之複鹽	1.0	0.02	100	100	-1042	-945
實施例 3	↑	↑	0.05	100	120	-1038	-945
實施例 4	↑	↑	0.1	100	120	-1037	-945
實施例 5	↑	↑	0.2	100	140	-1036	-945
實施例 6	↑	↑	0.5	100	160	-1035	-945
實施例 7	↑	↑	1.0	100	160	-1035	-945
實施例 8	↑	↑	2.0	100	140	-1034	-945
實施例 9	↑	↑	3.0	90	80	-1042	-945
實施例 10	含鍶之複鹽	0.3	0.02	100	100	-1045	-945
實施例 11	↑	↑	0.05	100	120	-1038	-945
實施例 12	↑	↑	0.1	100	120	-1038	-945
實施例 13	↑	↑	0.2	100	140	-1037	-945
實施例 14	↑	↑	0.5	100	160	-1037	-945
實施例 15	↑	↑	1.0	100	160	-1036	-945
實施例 16	↑	↑	2.0	100	140	-1036	-945
實施例 17	↑	↑	3.0	90	80	-1042	-945
實施例 18	含鍶之複鹽	3.0	0.02	100	100	-1042	-945
實施例 19	↑	↑	0.05	100	120	-1038	-945
實施例 20	↑	↑	0.1	100	120	-1037	-945
實施例 21	↑	↑	0.2	100	140	-1036	-945
實施例 22	↑	↑	0.5	100	160	-1035	-945
實施例 23	↑	↑	1.0	100	160	-1035	-945
實施例 24	↑	↑	2.0	100	140	-1034	-945
實施例 25	↑	↑	3.0	90	80	-1042	-945

【0045】 從表1可確認，首先，相對於負極活性物質100質量%，在$BaSO_4$的添加量是0質量%～5.0質量%的情況下，涓流充電壽命和週期壽命均是100以下（比較例1～5）。再加上，若以比較例3（硫酸鋇1.0質量%）作為基準，比較例6（在硫酸鋇100質量%中單純混入硫酸鍶0.1質量%的混合物）的涓流充電壽命和週期壽命均未超過100。相對於此，在實施例1（硫酸鍶換算含量為0.1質量%之硫酸鋇鹽）中，涓流充電壽命維持在100的狀態，而週期壽命提高到120。

【0046】 又，從表2確認了鍶換算含量與電池特性的關係，可得知在實施例3～8（硫酸鍶換算含量為0.05～2.0質量%）的範圍內，涓流充電壽命是100，週期壽命會變成120以上。進一步，在實施例5～8（硫酸鍶換算含量為0.2～2.0質量%之硫酸鋇鹽）中，涓流充電壽命維持在100，週期壽命變成140以上。其中，在實施例6及7（硫酸鍶換算含量為0.5～1.0質量%之硫酸鋇鹽）中，涓流充電壽命維持在100，週期壽命提高到160以上。

【0047】 另外，在實施例2及9（硫酸鍶換算含量為0.02及3.0質量%）中，涓流充電壽命和週期壽命均變成100以下。

【0048】 進一步，在實施例10～17（將相對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量減少成0.3質量%時）中以及在實施例18～25（將相對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量增加成3.0質量%時）中，顯示了與實施例2～9（將相

對於負極活性物質之硫酸鋇鹽的含量設為1.0質量%）相同的電池特性。

【0049】 從以上事實可得知，藉由將本發明的硫酸鋇鹽（在硫酸鋇鹽的晶格中存在有規定量的鍶之複鹽）包含到負極活性物質中，並使用包含此負極活性物質之負極，則能夠維持鉛蓄電池的涓流充電壽命並提高週期壽命。

【0050】 又，從另一方面來看，可以確認氧化還原電位（特別是還原電位）與電池特性（週期壽命和涓流充電壽命）的關係。氧化還原電位（氧化電位和還原電位）是根據以下的條件來測定。

【0051】 ＜電化學性試驗＞

對將表1、2所示之實施例1～25及比較例1～6的漿料狀活性物質填充到鉛製格子狀體中並乾燥而成的電極，依據循環伏安法（CV）進行分析。具體而言，使用硫酸濃度39.84%（比重1.300（20℃））的硫酸作為電解質，作為硫酸水銀電極基準，以-1100mV維持2小時電位，然後，以-980mV→-1400mV→-600mV→-980mV為一個循環，重覆10次循環（10mV/min），並測定第10次循環的氧化還原電位(還原電位和氧化電位)。

【0052】 結果可得知在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶之複鹽（實施例1～25），利用電化學活性來形成易於再充電的硫酸鉛。具體而言，可得知，此硫酸鋇鹽比起與硫酸鍶不會共沈澱的硫酸鋇鹽(在硫酸鋇中單純混入硫酸鍶而

成之混合鹽），還原電位往高5mv的方向移動（容易產生硫酸鉛的還原）。

【0053】 進一步，可得知，即便是在複鹽的還原電位比混合鹽的還原電位高5mv的條件中，當複鹽的還原電位與混合鹽的還原電位的電位差在7mv～10mv的範圍（實施例5～8、3～16、12～24），可維持涓流充電壽命並顯著地提高週期壽命。

【0054】 再者，假定為車用時，以控制閥式(密閉型，VRLA)的同樣手法製作負極，並根據一般的車用的正極、玻璃氈來製作50Ah／5HR的電池。將此單槽電池以JIS D5301所示的方法進行試驗。具體而言，以25A放電4分鐘，然後以2.45V/槽、最大電流25A，充電10分鐘且重覆48次，每480次循環以356A放電30秒，與上述同樣地對壽命特性（涓流充電壽命和週期壽命）進行評價。可得知，即便是在這樣的條件，可以得到與上述的鉛蓄電池同樣的壽命特性。

【0055】 以上，具體地說明了本發明的實施方式，但本發明並不限定於這些實施方式和實施例。也就是說，上述的實施方式和實施例的條件，在沒有特別記載的情況下，當然可基於本發明的技術性思想而作變化。

【0056】 [產業上利用的可能性]

依據本發明，因為在硫酸鋇鹽的晶格中存在有鋰之硫酸鋇的複鹽，包含在負極活性物質中，所以能夠利用電化

學活性來形成易於再充電的硫酸鉛，並且鉛蓄電池能夠維持涓流充電壽命並改善週期特性。

【生物材料寄存】

【００５７】　國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【００５８】　國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鉛蓄電池用負極，其藉由將包含硫酸鋇鹽之負極活性物質填充到鉛合金製的格子狀體中而構成，該鉛蓄電池用負極的特徵在於：

前述硫酸鋇鹽是在前述硫酸鋇鹽的晶格中存在有鍶離子之複鹽，

前述鍶離子的含量，相對於前述硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鍶計為0.05～2.0質量%。

【第2項】 如請求項1所述之鉛蓄電池用負極，其中，相較於將硫酸鋇與硫酸鍶單純混合而成之混合鹽，前述複鹽的還原電位高5mV以上。

【第3項】 如請求項2所述之鉛蓄電池用負極，其中，前述複鹽的還原電位與前述混合鹽的還原電位的電位差是7mV至10mV。

【第4項】 如請求項1所述之鉛蓄電池用負極，其中，前述鍶離子的含量，相對於前述硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鍶計為0.2～2.0質量%。

【第5項】 如請求項1所述之鉛蓄電池用負極，其中，前述鍶離子的含量，相對於前述硫酸鋇鹽100質量%，以換算成硫酸鍶計為0.5～1.0質量%。

【第6項】 一種鉛蓄電池，其使用了請求項1～5中任一項所述之鉛蓄電池用負極。