



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103534864 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201280023755. 2

代理人 钟晶 於毓桢

(22) 申请日 2012. 02. 28

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-108690 2011. 05. 13 JP

2011-187384 2011. 08. 30 JP

H01M 10/12(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 2/18(2006. 01)

H01M 4/14(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/054943 2012. 02. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/157311 JA 2012. 11. 22

(71) 申请人 新神户电机株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 户塚正寿 酒井政则 小林真辅

木暮耕二 箕浦敏 柴原敏夫

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

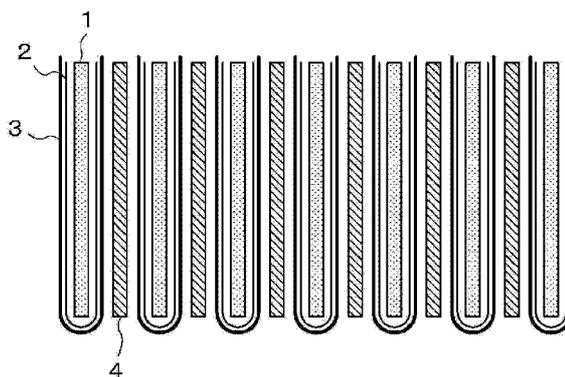
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

铅蓄电池

(57) 摘要

在部分充电状态下对负荷进行放电的液式的铅蓄电池中,在PSOC下,由于电池未充满电而难以进行由气体的发生来搅拌电解液的情况下,抑制电解液的分层化并提高寿命性能。在所述负极板1上,无纺布2与极板非一体化地抵接于极板面整体,所述无纺布2由选自玻璃、纸浆及聚烯烃所构成的材料群中的至少一种材料的纤维所构成。与所述无纺布2抵接的负极板1收纳于由微多孔性的合成树脂板构成的袋状隔膜3内,与正极板4层叠。该无纺布优选为以玻璃纤维、纸浆及无机氧化物粉末为主要成分的混抄无纺布。



1. 一种铅蓄电池,具有将极板群与电解液同时收纳于电池槽内的结构,是在部分充电状态下对负荷进行放电的液式铅蓄电池,所述极板群是将由负极活性物质填充于负极集电体形成的负极板与由正极活性物质填充于正极集电体形成的正极板隔着隔膜层叠而形成的,

其特征在于,

在所述负极板上,无纺布与极板非一体化地抵接于极板面整体,所述无纺布由选自玻璃、纸浆及聚烯烃所构成的材料群中的至少一种材料的纤维所构成,

与所述无纺布抵接的负极板收纳于由微多孔性的合成树脂板构成的袋状隔膜内。

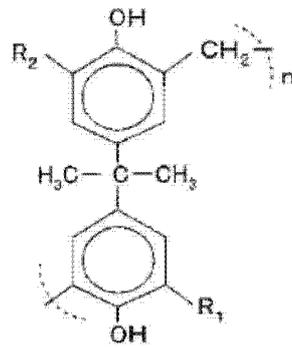
2. 根据权利要求 1 所述的铅蓄电池,无纺布为以玻璃纤维、纸浆及无机氧化物粉末为主要成分的混抄无纺布。

3. 根据权利要求 2 所述的铅蓄电池,无机氧化物粉末为二氧化硅粉末。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的铅蓄电池,其特征在于,所述无纺布以表面相对的方式折弯,在上述相对的面之间配置负极板。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的铅蓄电池,在负极活性物质中,作为抑制伴随充电的负极活性物质粗大化的有机化合物,配合有 [化 1] 的化学结构式所示的双酚 A-氨基苯磺酸钠-甲醛缩合物,

[化 1]



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  分别为氢原子或  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$  但是,  $R_1$ 、 $R_2$  不同时为氢原子。

6. 根据权利要求 5 所述的铅蓄电池,在所述负极活性物质中,作为碳质导电材料而配合有平均一次粒径为  $100\ \mu\text{m}$  以上的鳞片状石墨。

7. 根据权利要求 5 所述的铅蓄电池,正极活性物质利用率为  $50 \sim 65\%$ 。

## 铅蓄电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在电池槽内具有极板群和从隔膜游离的电解液的液式铅蓄电池。

### 背景技术

[0002] 近年,对于汽车,出于防止大气污染、防止地球温暖化,研究了各种燃料费增加的对策。作为实施了燃料费增加对策的汽车,研究了减少引擎的运行时间的怠速停止车辆(以下称作 ISS 车)、引擎的旋转无浪费地用于动力的所谓发电控制车的微混合动力车。

[0003] ISS 车中,引擎的始动次数增多,随之,铅蓄电池反复进行大电流放电。另外,在 ISS 车或发电控制车中,由于发电机的发电量减少,对铅蓄电池进行间歇式充电从而经常充电不充分。

[0004] 采用如上述的使用方法的铅蓄电池,在被称作 PSOC(Partial State Of Charge)的部分充电状态下使用。铅蓄电池在 PSOC 下使用的话,与在完全充电状态下使用的情況相比,存在寿命缩短的倾向。认为在 PSOC 下使用寿命变短的理由是,在充电不充分的状态下进行反复充放电的话,在放电时在负极板上生成的硫酸铅变得粗大化,硫酸铅难以恢复至作为充电生成物的金属铅。

[0005] 另外,在充电时,由于从放电生成物的硫酸铅所生成的硫酸离子较重,有在电解液中向着下方移动的倾向。在通常的铅蓄电池的使用方式中,通过充电末期的发生气体来搅拌电解液,可以抑制硫酸离子的所述向着下方移动。但是,在 PSOC 下,由于电池没有满充电,由发生气体导致的电解液搅拌难以进行。其结果,浓度高的电解液滞留在电池槽的下部,浓度低的电解液滞留在电池槽的上部,发生电解液的分层化。如果电解液浓度较高则难以接受充电(充电反应难以进行)、从而铅蓄电池的寿命降低。

[0006] 作为抑制电解液的分层化的方法,在专利文献 1(日本特开 2002-025602 号公报)、专利文献 2(日本特开 2004-063152 号公报)以及专利文献 3(日本特开 2006-059576 号公报)中,分别有所公开。

[0007] 专利文献 1 公开了一种铅蓄电池,其具有将容纳于合成树脂制袋状隔膜内的延展正极板栅、在表面附着有玻璃纤维毡的延展负极板栅相互层叠的极板群。在第 0003 段落中记载了,其课题为“从负极板表面产生的氢气不能充分协助搅拌电解液,从而易于发生电解液的分层化的问题”,以直至如从负极板表面产生氢气的满充电的方式进行充电的铅蓄电池为对象。

[0008] 专利文献 2 公开了一种铅蓄电池,其具有将多个正极板、以袋状隔膜全面覆盖的负极板、介于上述二者之间的粘附有玻璃纤维毡的平板状隔膜重叠得到的极板群(图 5(C))。需要说明的是,在该发明中,如第 0007 段记载的,认识到了“由于袋状隔膜的结构妨碍了在正极板与负极板之间存在的电解液的扩散,在使用中发生电解液浓度在极板下部较高、在极板上部较低的电解液浓度的分层化”,未能解决防止电解液的分层化。

[0009] 专利文献 3 中公开了一种液式铅蓄电池用隔膜,为了即使在电解液的搅拌、循环难以进行的使用环境下也不易发生电解液的分层化,从而由微孔性板与玻璃纤维毡通过粘

接剂贴合得到的液式铅蓄电池用隔膜。但是,该发明对于上述隔膜与正极板和负极板以怎样的关系来使用没有公开。

[0010] 另外,专利文献4(日本特开平08-04557号公报)公开了如下结构:为了防止因正极板栅的腐蚀而由板栅变形引起的短路,在包围正极板的由微孔性合成树脂膜构成的袋状隔膜与正极板之间配置U字状玻璃纤维毡。

[0011] 有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2002-025602号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2004-063152号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2006-059576号公报

[0016] 专利文献4:日本特开平08-045537号公报

## 发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明的目的在于,在部分充电状态下对负荷进行放电的液式的铅蓄电池中,在PSOC下,由于电池未充满电而难以进行由气体的发生来搅拌电解液的情况下,抑制电解液的分层化并提高寿命性能。

[0019] 解决课题的方法

[0020] 本发明的对象为液式铅蓄电池,其具有将极板群与电解液一起收纳于电池槽内的结构,进行间歇充电,在部分充电状态下对负荷进行高效放电,所述极板群由将负极活性物质填充于负极集电体形成的负极板与将正极活性物质填充于正极集电体形成的正极板隔着隔膜层叠而得到。

[0021] 在本发明中,负极板在其极板面全体上与无纺布接触,该无纺布与极板非一体化地形成。并且,其特征在于,与所述无纺布接触的负极板被容纳于由微多孔性的合成树脂板形成的袋状隔膜内。此处,无纺布由选自玻璃、纸浆及聚烯烃构成的材料群中的至少一种材料的纤维构成。

[0022] 所述无纺布优选以玻璃纤维、纸浆及无机氧化物粉末为主要成分的混抄无纺布。所述无机氧化物粉末,优选为二氧化硅粉末。

[0023] 进一步,优选地,所述无纺布以面相对的方式折弯,负极板配置在所述相对的面之间。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,通过在负极板的表面接触由无纺布形成的高多孔度的隔膜,可以防止充电时从硫酸铅溶出的硫酸离子的下降,因此可以防止引起分层化。其结构,可以改善PSOC下的充电不充分,得到长寿命的铅蓄电池。

## 附图说明

[0026] 图1是显示本发明的铅蓄电池的实施例中的极板群结构的横截面说明图。

[0027] 图2是显示本发明的铅蓄电池实施例中使用的延展式集电体的说明图。

[0028] 图3是显示本发明的铅蓄电池实施例中使用的极板群的说明图。

## 具体实施方式

[0029] 本发明的铅蓄电池是进行间歇式充电,在 PSOC 下对负荷进行放电的液式铅蓄电池,适宜用于 ISS 车等微混合动力车等。本发明的铅蓄电池具有将负极板与正极板隔着隔膜层叠构成的极板群与电解液同时收纳于电池槽内的结构,其中,所述负极板由负极活性物质填充于负极集电体形成,所述正极板由正极活性物质填充于正极集电体形成。这些基本结构与现有的铅蓄电池的相同。

[0030] 在实施本发明时,在负极活性物质中添加碳质导电材料和抑制伴随充放电的负极活性物质的粗大化的有机化合物。

[0031] 碳质导电材料,优选从由石墨、碳黑、活性碳、碳纤维及碳纳米管构成的材料群中选择。相对于满充电状态的负极活性物质(海绵状金属铅)100 质量份,碳质导电材料的添加量优选在 0.1 ~ 3 质量份的范围内。优选地,选择石墨,更优选地,选择鳞片状石墨。鳞片状石墨的平均一次粒径,优选为 100  $\mu\text{m}$  以上。

[0032] 此处所说的鳞片状石墨是指 JIS M8601(2005) 中记载的物质。鳞片状石墨的电阻率为 0.02  $\Omega \cdot \text{cm}$  以下,相比于乙炔黑等碳黑类的 0.1  $\Omega \cdot \text{cm}$  前后的值小一个数量级。因此,通过代替现有铅蓄电池中所使用的碳黑类而使用鳞片状石墨,降低了负极活性物质的电阻,能够改善接受充电的性能。

[0033] 此处,鳞片状石墨的平均一次粒径,根据 JIS M8511(2005) 记载的激光衍射散射法求得。使用激光衍射散射式粒度分布测定装置(日机装株式会社制:マイクロトラック 9220FRA),将鳞片状石墨试料适量投入作为分散剂将含有 0.5vol% 市售界面活性剂聚氧乙烯辛基苯基醚(例如,ロシユ・ダイアグノステイツクス株式会社制:トリトン X-100)的水溶液中,搅拌的同时照射 40W 的超声波 180 秒,此后进行测定。所求得平均粒径(中径: D50) 的值作为平均一次粒径。

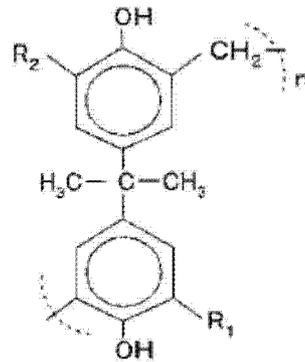
[0034] 搭载于 ISS 车或发电控制车等的微混合动力车辆中的铅蓄电池,在被称作 PSOC 的部分充电状态下使用。在这种状况下使用的铅蓄电池中,在放电时在负极活性物质中生成的绝缘体,即硫酸铅伴随着充放电而粗大化,引起被称作硫酸盐化的现象。引起硫酸盐化的话,负极活性物质的接受充电性及放电性能显著降低。

[0035] 添加到负极活性物质中的碳质导电材料,发生抑制硫酸铅的粗大化、使硫酸铅维持微细的状态、抑制从硫酸铅溶出的铅离子的浓度降低、将接受充电性维持在较高状态的作用。

[0036] 另外,抑制伴随充放电的负极活性物质的粗大化的有机化合物,优选地,优选使用双酚类-氨基苯磺酸-甲醛缩合物。上述双酚类为双酚 A、双酚 F、双酚 S 等。上述缩合物中,尤其优选地,为以下 [化 1] 的化学结构式所表示的双酚 A-氨基苯磺酸钠-甲醛缩合物。

[0037] [化 1]

[0038]



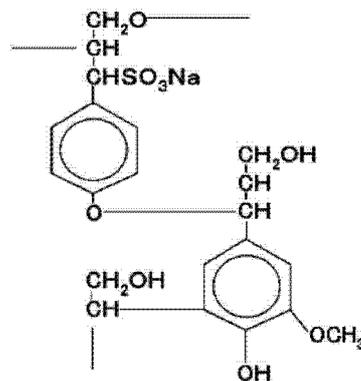
[0039] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$  分别为氢原子或  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$  但是,  $R_1$ 、 $R_2$  不同时为氢原子。

[0040] 负极活性物质的充电反应, 依赖于从作为放电生成物的硫酸铅溶解的铅离子的浓度, 铅离子越多接受充电性变得越高。作为为了抑制伴随充放电的负极活性物质的粗大化而添加到负极活性物质中的有机化合物而广泛使用的木质素, 由于吸附于铅离子而降低铅离子的反应性, 有妨害负极活性物质的充电反应、抑制接受充电性提高的副作用。对于此, 具有上述 [化 1] 的化学结构式的双酚 A-氨基苯磺酸钠-甲醛缩合物, 对于铅离子的吸附力变弱, 吸附量也较低, 因此代替木质素而使用缩合物的话, 降低了妨碍接受充电性, 由于碳质导电材料的添加接受充电性维持的妨碍得到降低。

[0041] 需说明的是, 本发明中, 作为抑制伴随充放电的负极活性物质的粗大化的有机化合物, 可以选择以下 [化 2] 化学结构式 (部分结构) 所示的木质素磺酸钠等。

[0042] [化 2]

[0043]



[0044] 在实施本发明时, 优选地, 将正极板的正极活性物质利用率设定在 50 ~ 65% 的范围内。

[0045] 在本发明的说明书中, 关于正极活性物质的放电反应的利用率如下定义。即, 使用用于求得活性物质利用率的正极板, 组装负极活性物质的理论容量比正极活性物质的理论容量足够多的液式铅蓄电池, 使该铅蓄电池为满充电状态后, 以额定容量的 0.2C 电流进行放电, 进行在耗尽负极活性物质之前由于正极活性物质的耗尽使得放电反应处于不可能的状态从而结束放电的正极支配的放电试验, 在该放电试验中, 将直至放电结束的放电电量与该正极板的正极活性物质的理论放电容量的比, 作为正极活性物质利用率。

[0046] 具体而言,将在 1 片正极板的两侧隔着隔膜配置负极板而成的正极板 1 片与负极板 2 片的极板群(负极活性物质的理论容量为正极活性物质的理论容量的 1.5 倍以上)容纳于电池槽内,以正极活性物质的理论容量的 1.5 倍以上的理论容量的液体量向电池槽内注入电解液(比重 1.28 的稀硫酸),构成铅蓄电池,在使其处于满充电状态下,对于该铅蓄电池,以额定容量的 0.2C 电流进行放电,来实施放电试验。使电解液容量与负极活性物质的理论容量为正极活性物质的理论容量的 1.5 倍以上,是为了使放电反应在正极支配下确实地结束。

[0047] 如果正极活性物质的放电反应中的利用率高,则意味着长时间维持作为放电反应的反应种子的氢离子( $H^+$ )、硫酸离子( $SO_4^{2-}$ )进行快速扩散移动的状态,可以长时间持续地进行放电反应。长时间维持反应种子的扩散,意味着反应种子的扩散路径较多存在。

[0048] 在实施本发明时,作为隔膜可以使用由聚乙烯的微多孔板形成的通常的聚乙烯制隔膜,但不是单独使用聚乙烯制的隔膜,而是将由玻璃纤维、聚烯烃系(聚乙烯、聚丙烯等)纤维、纸浆等材料纤维形成的无纺布的隔膜(仅称作“由无纺布形成的隔膜”。)与聚乙烯制隔膜并用。

[0049] 该情况下,将聚乙烯制隔膜与由无纺布形成的隔膜重叠使用,以使得隔膜的与负极板相对的表面通过由无纺布形成的隔膜来构成。由无纺布形成的隔膜中可以适当含有二氧化硅等无机氧化物粉末。无纺布,可以将纤维分散在水中并通过将其抄造来制造,在抄造时将上述无机氧化物粉末与纤维一起分散在水中的话,可以容易地含浸于无纺布中。另外,优选为以玻璃纤维、纸浆及二氧化硅粉末为主要成分的混抄无纺布。这种由多种纤维的混合物形成的无纺布,可以适当使用例如日本特开平 2002-260714 号公报所公开的使用于控制阀式铅蓄电池中的无纺布(作为薄型隔膜,不是使用玻璃纤维的单独结构,而是由玻璃纤维与耐酸性有机树脂纤维以及进一步根据需要二氧化硅所构成)。

[0050] 由无纺布形成的隔膜,在负极板的极板面整体上与极板非一体化地抵接。并且,与所述无纺布抵接的负极板,容纳于袋状的聚乙烯制隔膜中。此时,由无纺布形成的隔膜以表面相对的方式弯曲成 V 字乃至 U 字状,负极板配置于上述相对的表面之间。

[0051] 充电时由硫酸铅生成的硫酸离子,在电解液中向着下方移动。在 PSOC 下,由于电池没有成为满充电,没有进行由于气体发生引起的电解液的搅拌。其结果,引起电池下部的电解液比重变高、上部的电解液比重变低,即称作分层化的电解液浓度的不均匀。当发生这样的现象的话,反应面积降低,因此,接受充电性及放电性能降低。在负极板表面抵接由无纺布形成的高多孔度的隔膜的话,可以防止硫酸离子的沉降,因此可以防止引起分层化。推测其机理如下,在负极板的表面将由无纺布形成的隔膜与极板非一体化地抵接是重要的。

[0052] 在 PSOC 下,负极活性物质的主要成分几乎是几乎不带电的海绵状铅(金属铅)与带负电的硫酸铅。因此,负极主要带负电。这意味着,电池结构上,负极活性物质(包含硫酸铅)的固相相当于正极而电位低,且在负的一侧。电池电压本来是正极和负极的双电层区域的电位差的总计来体现的。双电层区域,是埃级别薄层区域,铅蓄电池的电池电压,关于正极和负极的双电层区域的电位差等于正极侧的电位与负极侧的电位的差。因此,正极活性物质的固相相对于电解液为高电位,即成为正带电的双电层结构。另一方面,负极活性物质的固相,如上述,相对于电解液为低电位,即为带负电的双电层结构。

[0053] 由充电反应所生成的硫酸离子种( $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ ),比电解液中的水重,由于重力具有

易于沉降的性质。如上所述,由于负极活性物质的固相为带负电的双电层结构,在负极侧产生的硫酸离子种( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ )具有与负极成静电排斥的关系。由于该静电排斥作用的施加,在负极侧由于充电反应在负极活性物质的固相,即负极活性物质细孔内生成的硫酸离子种( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ )被挤出至电解液相侧,成为硫酸离子种在电解液中加速沉降的环境。此时,仅仅与负极板的表面抵接的、由无纺布形成的隔膜,有效地抑制了从负极活性物质细孔内挤出至电解液相中的硫酸离子种( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ )在电解液中沉降从而可以回避电解液的分层化。

[0054] 另一方面,正极活性物质的固相,由于为带正电的双电层结构,在正极侧生成的硫酸离子种( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ),与正极不存在静电排斥的关系。因此,即使在正极板的表面抵接由无纺布形成的隔膜,避免电解液的分层化的效果也较小。在由无纺布形成的隔膜不与负极板的表面抵接而在容纳负极板的袋状隔膜的外侧与正极板的表面抵接的结构以及在容纳正极板的袋状隔膜内使由无纺布形成的隔膜与正极板的表面抵接的结构的任一种情况下,都可以这么说。

[0055] 配置为由无纺布形成的隔膜,仅仅在袋状隔膜内与负极板的表面非一体化地抵接是重要的。如果将专利文献1所公开的那样将玻璃纤维毡(对应于本发明的由无纺布形成的隔膜)一体地附着在负极板表面上的话,则负极活性物质进入构成无纺布的纤维的间隙内,成为纤维与负极活性物质混存的层。这种层,更应该说,是因充电反应而在负极活性物质细孔内生成硫酸离子种的负极活性物质的固相。即,一体化地附着于负极板表面的无纺布,是在负极活性物质细孔内生成作为分层化原因的硫酸离子种的负极活性物质的固相的一部分。因此,作为负极活性物质的固相的一部分的无纺布,难以抑制在负极活性物质细孔内生成的挤出至电解液相侧的硫酸离子种的沉降更加显著的分层化。另外,一体地附着在负极板表面的无纺布,成为增加电池的内部电阻的原因。

[0056] 将由无纺布形成的隔膜以表面相对的方式折弯成V字乃至U字状的结构,在负极板的两表面上分别配置由无纺布形成的隔膜,具有在负极板与由无纺布形成的隔膜之间不发生位置偏移的优点。

[0057] 另外,在液式铅蓄电池中,由于极板以极板面为垂直方向的方式而排列,当极板伸长时则易于在垂直方向伸长。在PSOC下,易于在负极蓄积硫酸铅,尤其是在负极板的垂直方向下部残存硫酸铅的倾向明显。当蓄积硫酸铅时,与作为负极活性物质的海绵状铅相比发生2.7倍的体积膨胀,因此负极板的下部易于向下方伸长。通过将由无纺布形成的隔膜以表面相对的方式折弯成V字乃至U字状来使用,由于负极板的下部位于由无纺布形成的隔膜的折弯部,可以防止已变形的负极板的下部刺穿袋状隔膜而成为短路的原因。

[0058] 实施例

[0059] 首先,制备未化成的正极板。在氧化铅、铅丹以及短切纤维(聚对苯二甲酸乙二醇酯短纤维,以下同)的混合物中加水混炼,接着一边不断地逐次加入少量的稀硫酸一边混炼,来制备正极用活性物质糊剂。将该活性物质糊剂填充至对于由铅合金形成的轧制板进行延展加工制得的如图2所示的延展式集电体21中。延展式集电体21,由板栅部22、上框架23、下框架24、耳部25构成。在充填了活性物质糊剂之后,在40℃、湿度95%的气氛下老化24小时,此后干燥,制得未化成的正极板。

[0060] 此处,与放电反应有关的利用率,如下制作具有各种不同正极活性物质的正极板。

即,当在调制正极活性物质糊剂时增加稀硫酸的添加量的话则活性物质的多孔度增加,从而提高与放电反应相关的正极活性物质的利用率,因此,通过适当改变稀硫酸的添加量来制备未化成的正极板,得到与放电反应有关的活性物质利用率不同的正极板。

[0061] 接下来,制备未化成的负极板。在氧化铅、短切纤维、硫酸钡、碳质导电材料以及用于抑制负极活性物质粗大化的有机化合物的混合物中加水并进行混炼,接着一边不断地逐次加入少量的稀硫酸一边混炼,来制备负极用活性物质糊剂。将该活性物质糊剂填充至对于由铅合金形成的轧制板进行延展加工制得的延展式集电体中,在 40℃、湿度 95% 的气氛下老化 24 小时,此后干燥,制得未化成的负极板。此处,改变抑制负极活性物质粗大化的有机化合物、碳质导电材料,来制作如下所示负极板 A、B、C。

[0062] 负极板 A:作为抑制负极活性物质粗大化的有机化合物,选择上述 [化 2] 所示的木质素磺酸钠为主要成分的物质,作为碳质导电材料,使用以重油为原料的碳黑(比表面积  $260\text{m}^2/\text{g}$ ),相对于活性物质 100 质量份,其添加量为 0.2 质量份。此处,活性物质 100 质量份是指在满充电状态下的活性物质(海绵状金属铅)100 质量份。以下相同。

[0063] 负极板 B:作为抑制负极活性物质粗大化的有机化合物,选择 [化 1] 所示双酚 A-氨基苯磺酸钠-甲醛缩合物(分子量 1.7 万~2.0 万,化合物中硫含量为 6~11 质量%)为主要成分的物质,作为碳质导电材料,使用上述碳黑,相对于活性物质 100 质量份,其添加量为 0.2 质量份。

[0064] 负极板 C:作为抑制负极活性物质粗大化的有机化合物,选择 [化 1] 所示双酚 A-氨基苯磺酸钠-甲醛缩合物(分子量 1.7 万~2.0 万,化合物中硫含量为 6~11 质量%)为主要成分的物质,作为碳质导电材料,使用鳞片状石墨(粒径  $180\mu\text{m}$ ),相对于活性物质 100 质量份,其添加量为 2 质量份。

[0065] 接下来,将上述负极板 A、B 及 C 和与放电反应有关正极活性物质利用率不同的正极板以及 1 至 2 种隔膜进行组合。

[0066] 正负极板与隔膜层叠的极板群的横截面图示于图 1。首先,将预定尺寸长度的聚乙烯制隔膜(凸条筋高度 0.6mm、基础厚度 0.2mm、总厚度 0.8mm,需要说明的是,图中省略了凸条筋的表示)与由玻璃纤维形成的无纺布 2(厚度 0.3mm)重叠,以该状态,在长度方向的中央处在宽度方向上折叠并折弯成 U 字状,将负极板 1 配置在 U 字的内侧。并且,将折弯成 U 字状的聚乙烯制隔膜的长度方向两侧部密封,作为聚乙烯制的袋状隔膜 3。

[0067] 将容纳于所述聚乙烯制袋状隔膜 3 内的负极板 1 与正极板 4 交互地层叠,成为正极板 6 片、负极板 7 片的结构。

[0068] 接着,以汇流排铸焊(COS)方式将同极的极板的耳部 25 之间进行焊接形成汇流排 5,制得图 3 所示的极板群 6。将所述极板群 6 在接下来的工序中插入电池槽,将盖热熔接在电池槽上。所组装的电池是 JIS D5301 规定的 D23 形铅蓄电池。

[0069] 此处,关于隔膜,将单独使用袋状的聚乙烯制隔膜的隔膜记作隔膜 P,在袋状聚乙烯制隔膜的内侧,在负极板表面上抵接由玻璃纤维形成的无纺布的结构隔膜记作隔膜 Q1,在袋状聚乙烯制隔膜的内侧,在正极板表面上抵接由玻璃纤维形成的无纺布的结构隔膜记作隔膜 Q1'。

[0070] 在本实施例中,作为构成隔膜 Q1、Q1' 的无纺布使用了玻璃纤维 100% 的无纺布,但是代替该玻璃纤维的无纺布,也可以使用由聚烯烃系材料、纸浆等材料的纤维形成的无纺

布,还可以使用将这些多个材料的纤维的混合物为主要成分的混抄无纺布。在这种混抄无纺布中,将使用以玻璃纤维、纸浆及无机氧化物粉末为主要成分的混抄无纺布的结构记作隔膜 Q2。具体而言,该混抄无纺布由玻璃纤维 10 质量%、合成纸浆 35 质量%、二氧化硅粉末 55 质量% 在水中抄造而得到。

[0071] 接着进行电池槽化成。将以 25℃ 换算的比重为 1.230 的稀硫酸注入电池槽内,通入以活性物质质量为基础的理论容量的 200% 的电量进行通电并化成,得到铅蓄电池。

[0072] 在本实施例中制备的极板群的结构,为表 1 的类型 12。此处,正极板使用通过上述制法将与放电反应有关的活性物质利用率从 50% 至 65% 分 4 个阶段进行变化的正极板。另外,如上所述,隔膜 P 为单独使用袋状的聚乙烯制隔膜来容纳各种负极板的隔膜,隔膜 Q1 为组合使用袋状聚乙烯制隔膜与在其内侧折弯成 U 字状由玻璃纤维形成的无纺布来容纳各种负极板的隔膜,隔膜 Q1' 为组合使用袋状聚乙烯制隔膜与在其内侧折弯成 U 字状由玻璃纤维形成的无纺布来容纳各种正极板的隔膜。隔膜 Q2 为在与 Q1 相同的结构中代替玻璃纤维无纺布而使用上述混抄无纺布的隔膜。

[0073] 表 1

[0074]

类型	负极板类别	隔膜类别
1	A	P
2	A	Q1
3	A	Q1'
4	A	Q2
5	B	P
6	B	Q1
7	B	Q1'
8	B	Q2
9	C	P
10	C	Q1
11	C	Q1'
12	C	Q2

[0075] 需要说明的是,在本实施例中,与放电反应有关正极活性物质利用率的测定,采用上述方法。即,将由 1 片正极板的两侧隔着隔膜配置负极板而构成的正极板 1 片与负极板 2 片的极板群(负极活性物质的理论容量为正极活性物质的理论容量的 1.5 倍以上)容纳

于电池槽内,在电池槽内注入正极活性物质的理论容量的 1.5 倍以上的液量的电解液(比重 1.28 的稀硫酸),构成铅蓄电池,使其处于满充电状态后,对于该铅蓄电池,以额定容量的 0.2C 电流进行放电,实施在负极活性物质耗尽之前正极活性物质耗尽由此使得放电反应成为不可能的状态而结束放电的正极支配的放电试验。在该放电试验中,以直至放电结束的放电电量与该正极板的正极活性物质的理论放电量的比作为正极活性物质利用率。

[0076] 对于使用类型 1 乃至类型 12 的极板群所组装的铅蓄电池,进行接受充电性的测定、循环特性的测定(寿命试验)。

[0077] 首先,接受充电性的测定如下进行。将组装初期的铅蓄电池在 25℃ 的恒温槽中将 SOC(充电状态)调节为满充电状态的 90%,施加 14 V 的充电电压(但是,限定到达 14 V 之前的电流为 100A),测定从开始至第 5 秒的充电电流值(第 5 秒的充电电流值)。第 5 秒的充电电流值越高,说明初期的接受充电性越高。

[0078] 另外,在 40℃ 的恒温槽中,以充电电压 14.8V(但是到达 14.8V 之前的电流限制为 25A)、充电时间 10 分钟的充电,与 25A 恒定电流放电、放电时间 4 分钟的放电为 1 个循环,反复进行 5000 个循环后,以与上述的初期相同的条件进行接受充电性的测定。即,5000 循环后的第 5 秒的充电电流值越高意味着初期的良好的接受充电性在此后也得到维持。

[0079] 循环特性的测定如下进行。调节环境温度使得电池温度为 25℃,进行寿命试验,该寿命试验以进行 45A-59 秒、300A-1 秒的恒定电流放电后,进行 100A-14V-60 秒的恒电流-恒电压充电为 1 个循环。

[0080] 该试验是模拟 ISS 车中铅蓄电池被使用的方式的循环试验。该寿命试验中,由于相对于放电电量而充电量较少,充电未完全地进行从而渐渐变得充电不足,其结果,以放电电流为 300A 放电 1 秒时的第 1 秒的电压渐渐降低。即,在恒电流-恒电压充电时,负极进行分极,如果较早地切换为恒电压充电的话,则充电电流衰减从而变得充电不足。在该寿命试验中,在 300A 放电时第 1 秒的电压低于 7.2V 时,判断为该电池的寿命。

[0081] 在充放电循环中如果不维持较高的接受充电性,则充电不足状态继续,循环特性变差。通过对上述第 5 秒的充电电流值伴随着充放电循环的变化与循环特性的评价,可以恰当地评价充放电循环中的接受充电性好坏。

[0082] 另外,上述试验中,测定电池槽上部电解液面附近以及电池槽底部的、20℃ 换算的电解液比重值,算出电解液面附近与电池槽底部的电解液比重的差。该差越小意味着循环时的电解液分层化的程度越低。在上述试验中,检查经过 1000 循环时的电解液比重差,作为分层化的程度。

[0083] 通过上述试验,可以评价恒电压充电时的接受充电性、在 PSOC 下使用时的耐久性。

[0084] 对于类型 1 乃至 12 的铅蓄电池所进行的第 5 秒的充电电流的测定结果、循环特性的测定结果以及电解液比重差分别示于表 2 至表 13。表 3、表 5、表 7、表 9、表 11 及表 13 为实施例,表 2、表 4、表 6、表 8、表 10 及表 12 为比较例。

[0085] 需要说明的是,将表 2 的 No. 1 作为各表的评价基准的极板群结构(基准例)。基准例的与放电反应有关正极活性物质的利用率为 48%,各表中所示的第 5 秒的充电电流及循环特性,是以基准例的结果为 100 进行比较评价的结果。对于 5000 循环后的第 5 秒的充电电流,是以基准例的初期的为 100 进行比较评价的结果。

[0086] 表 2

[0087]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	48%	A	P	100	50	100	0.15	基准例
2	50%			102	51	110	0.15	比较例
3	55%			102	52	114	0.14	
4	60%			103	52	114	0.14	
5	65%			103	53	114	0.14	

[0088] 表 3

[0089]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	A	Q1	97	62	140	0.11	实施例
2	55%			98	63	144	0.11	
3	60%			99	65	144	0.11	
4	65%			99	65	144	0.11	

[0090] 表 4

[0091]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	A	Q1'	88	56	127	0.12	比较例
2	55%			89	57	131	0.12	
3	60%			90	59	131	0.12	
4	65%			90	59	131	0.12	

[0092] 表 5

[0093]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	A	Q2	99	68	154	0.05	实施例
2	55%			100	69	158	0.05	
3	60%			101	72	158	0.04	
4	65%			101	72	158	0.04	

[0094] 表 2 至表 5 示出,在使用负极板 A 时,源于隔膜类别 P、Q1、Q1'、Q2 的不同,产生第 5 秒的充电电流(接受充电性)与循环特性(PSOC 下的寿命性能)以及电解液比重差(电解液分层化的程度)的差别。

[0095] 从上述结果可知,根据本发明实施例(表 3、表 5),虽然初期的接受充电性稍稍差,但在 PSOC 下对负荷进行高速率放电且进行间歇式充电的液式铅蓄电池中,经过长期维持接受充电性,寿命长,尤其隔膜类别 Q2 时,电解液分层化的抑制效果显著。

[0096] 表 6

[0097]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	B	P	171	102	194	0.12	比较例
2	55%			179	106	199	0.11	
3	60%			191	111	202	0.10	
4	65%			197	112	204	0.10	

[0098] 表 7

[0099]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	B	Q1	164	119	294	0.08	实施例
2	55%			174	125	299	0.08	
3	60%			187	130	303	0.08	
4	65%			192	139	306	0.08	

[0100] 表 8

[0101]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	B	Q1'	149	108	267	0.09	比较例
2	55%			158	114	272	0.09	
3	60%			170	118	275	0.09	
4	65%			175	126	278	0.09	

[0102] 表 9

[0103]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	B	Q2	167	131	323	0.04	实施例
2	55%			177	138	329	0.04	
3	60%			191	143	333	0.03	
4	65%			196	153	337	0.03	

[0104] 表 6 至表 9 表示,使用负极板 B 时,源于隔膜类别 P、Q1、Q1'、Q2 的不同,产生第 5 秒的充电电流(接受充电性)与循环特性(PSOC 下的寿命性能)以及电解液比重差(电解液分层化的程度)的差别。

[0105] 从上述结果可知,根据本发明实施例(表 7、表 9),虽然初期的接受充电性稍稍差,但在 PSOC 下对负荷进行高速率放电且进行间歇式充电的液式铅蓄电池中,经过长期维持接受充电性,寿命长,尤其隔膜类别 Q2 时,电解液分层化的抑制效果显著。

[0106] 另外,通过表 3 与表 7 的对比可知,作为抑制负极活性物质粗大化的有机化合物而使用以[化 1]的缩合物为主要成分的化合物时,可以大幅提高第 5 秒的充电电流(接受充电性)及循环特性(PSOC 下的寿命性能)。

[0107] 表 10

[0108]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	C	P	170	104	243	0.09	比较例
2	55%			180	115	252	0.08	
3	60%			189	124	267	0.08	
4	65%			203	125	271	0.08	

[0109] 表 11

[0110]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	C	Q1	165	124	305	0.07	实施例
2	55%			175	135	313	0.07	
3	60%			184	144	327	0.06	
4	65%			198	154	331	0.06	

[0111] 表 12

[0112]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	C	Q1'	150	113	277	0.07	比较例
2	55%			159	123	285	0.07	
3	60%			167	131	297	0.07	
4	65%			180	140	301	0.07	

[0113] 表 13

[0114]

No.	正极 利用率	负极类别	隔膜类别	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液 比重差	备注
				初期	5000 循环后			
1	50%	C	Q2	168	136	336	0.03	实施例
2	55%			179	149	344	0.03	
3	60%			188	158	360	0.02	
4	65%			202	169	364	0.02	

[0115] 表 10 至表 13 表示,在使用负极板 C 时,源于隔膜类别 P、Q1、Q1'、Q2 的不同,产生第 5 秒的充电电流(接受充电性)与循环特性(PSOC 下的寿命性能)及电解液比重差(电解液分层化的程度)的差别。

[0116] 从上述结果还可知,根据本发明实施例(表 11、表 13),虽然初期的接受充电性稍稍差,但在 PSOC 下对负荷进行高速率放电且进行间歇式充电的液式铅蓄电池中,经过长期维持接受充电性,寿命长,尤其隔膜类别 Q2 时,电解液分层化的抑制效果显著。

[0117] 另外,从表 7 与表 11 的对比可知,添加鳞片状石墨的情况下(表 11),与添加碳黑的情况(表 7)之间虽然初期的第 5 秒的充电电流没有大的差别,但是可以改善 5000 循环后的第 5 秒的充电电流与循环特性,且电解液分层化的抑制效果也大。

[0118] 鳞片状石墨,由于具有即使添加量增加活性物质糊剂的物性也不变化(糊剂不会变硬)的特征,可以增加添加量。

[0119] 接着,在表 10 至表 13 的各 No. 3 类型的铅蓄电池中,改变鳞片状石墨的平均一次粒径,确认其平均一次粒径对于电池特性的影响。

[0120] 同样地,对于第 5 秒的充电电流与循环特性进行评价,结果示于表 11 乃至表 13。各表中所示的第 5 秒的充电电流及循环特性,以表 1 的基准例为 100 进行相同的评价。

[0121] 表 14

[0122]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	石墨的平均一次粒径( $\mu\text{m}$ )	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
					初期	5000 循环后			
1	60%	C	P	80	158	57	121	0.09	比较例
2				100	169	79	194	0.08	
3				120	174	90	212	0.08	
4				140	179	102	230	0.08	
5				180	189	124	267	0.08	
6				220	189	124	267	0.08	

[0123] 表 15

[0124]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	石墨的平均一次粒径( $\mu\text{m}$ )	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
					初期	5000 循环后			
1	60%	C	Q1	80	156	74	181	0.07	实施例
2				100	164	99	254	0.06	
3				120	169	110	272	0.06	
4				140	174	122	291	0.06	
5				180	184	144	327	0.06	
6				220	184	144	327	0.06	

[0125] 表 16

[0126]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	石墨的平均一次粒径( $\mu\text{m}$ )	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
					初期	5000 循环后			
1	60%	C	Q1'	80	142	67	165	0.08	比较例
2				100	149	90	231	0.07	
3				120	154	100	247	0.07	
4				140	158	111	265	0.07	
5				180	167	131	297	0.07	
6				220	167	131	297	0.07	

[0127] 表 17

[0128]

No.	正极利用率	负极类别	隔膜类别	石墨的平均一次粒径( $\mu\text{m}$ )	第 5 秒充电电流		循环特性	电解液比重差	备注
					初期	5000 循环后			
1	60%	C	Q2	80	159	81	199	0.03	实施例
2				100	167	109	279	0.02	
3				120	172	121	299	0.02	
4				140	177	134	320	0.02	
5				180	188	158	360	0.02	
6				220	188	158	360	0.02	

[0129] 表 14 乃至表 17 显示了, 鳞片状石墨的一次粒径在任一情况下, 由于隔膜类别 P、Q1、Q1'、Q2 的不同导致在第 5 秒的充电电流 (接受充电性) 与循环特性 (PSOC 下的寿命性能) 及电解液比重差 (电解液分层化的程度) 方面产生区别。

[0130] 从上述结果也可知, 根据本发明的实施例 (表 15、表 17) 虽然初期的接受充电性与其他相同, 但在 PSOC 下间歇式进行对负荷的高速率放电的液式铅蓄电池中, 经过长期维持接受充电性且寿命长, 尤其是, 隔膜类别 Q2 的电解液分层化的抑制效果显著。

[0131] 另外, 从表 15、表 17 的结果可知, 当鳞片状石墨的平均一次粒径为  $100\ \mu\text{m}$  以上范围内时, 显著地, 经过长期维持接受充电性且寿命长。

[0132] 本发明中, 在由微多孔性的合成树脂板形成的袋状隔膜中容纳有负极板的结构中, 在负极板上, 在极板面总体上非一体化地抵接由选自玻璃、纸浆及聚烯烃所形成的材料组中的至少 1 种材料的纤维所构成的无纺布, 由此, 在 PSOC 下铅蓄电池可以在长时间内维持接受充电性、能够改善寿命性能。这对于 PSOC 下使用的铅蓄电池来说是很大的进步, 对于提高搭载于微混合动力车等的铅蓄电池的性能有很到帮助。

[0133] 另外, 本发明不限于上述实施例中所说明的汽车用铅蓄电池, 可以广泛地适用于液式铅蓄电池, 包含所有液式铅蓄电池。例如, 叉车等电动车, 当工作时间增长时, 推测到所搭载的铅蓄电池不等成为满充电, 即, 在 PSOC 下使用。本发明, 也适于用于这种情况。

[0134] 附图标记说明

[0135] 1: 负极板、2: 无纺布、3: 袋状隔膜、4: 正极板、5: 汇流排、6: 极板群、21: 延展式集电体、22: 板栅部、23: 上框架、24: 下框架、25: 耳部。

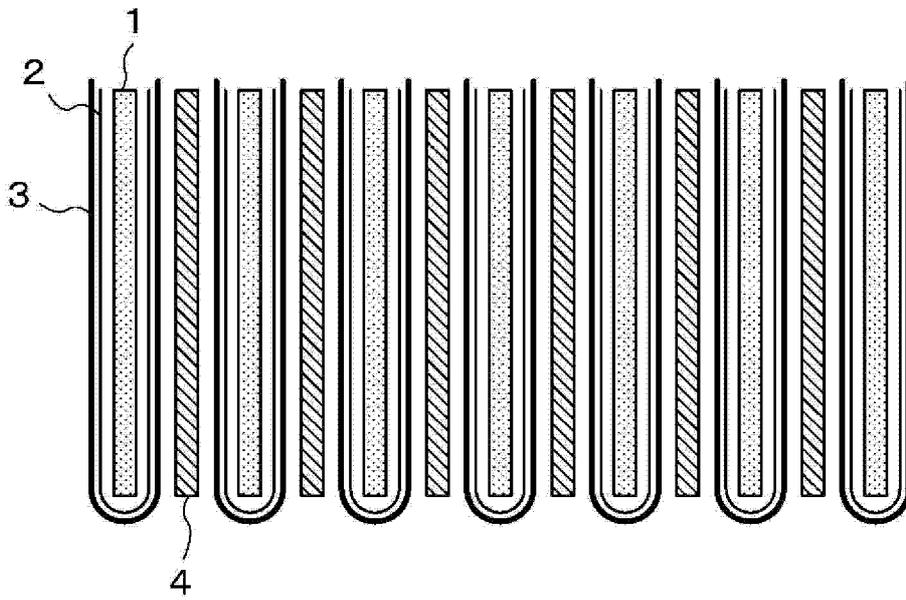


图 1

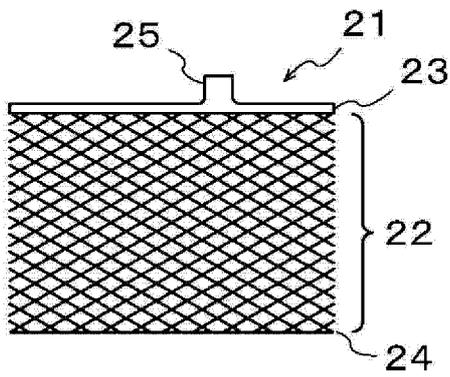


图 2

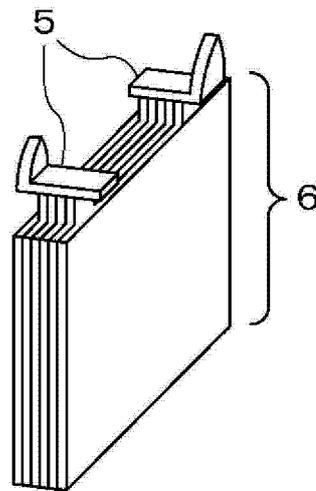


图 3