



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105514504 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201510940772.8

安藤和成

(22)申请日 2013.10.22

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陈建全

申请公布号 CN 105514504 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01M 10/12(2006.01)

2012-279725 2012.12.21 JP

H01M 10/44(2006.01)

2012-279710 2012.12.21 JP

2012-279700 2012.12.21 JP

2012-279617 2012.12.21 JP

2012-279604 2012.12.21 JP

(62)分案原申请数据

201380037785.3 2013.10.22

(73)专利权人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本京都府

(72)发明人 小笠原悦子 原田岬 杉江一宏

泉健治 小岛优 下田一彦

审查员 曹鹏

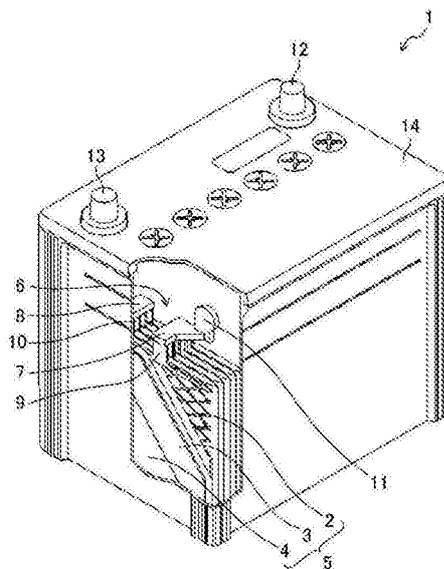
权利要求书1页 说明书30页 附图3页

(54)发明名称

铅蓄电池

(57)摘要

本发明提供一种铅蓄电池,其是将正极板(2)及负极板(3)隔着隔板(4)层叠而成的极板群(5)与电解液一起收纳在单元电池室(6)中而得到的铅蓄电池(1),正极板(2)具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅和填充在该正极格栅中的正极活性物质,负极板(3)具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在该负极格栅的表面的由含锑的铅合金形成的表面层和填充在负极格栅中的负极活性物质,在将每个单元电池室(6)的正极活性物质的质量记为 M_P 、将电解液中所包含的硫酸的质量记为 M_S 时,质量比 M_S/M_P 在0.50~0.74的范围,上述表面层由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。



1. 一种铅蓄电池,其是将多个正极板及负极板隔着隔板层叠而成的极板群与电解液一起收纳在单元电池室中而得到的铅蓄电池,其中,

所述正极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅和填充在所述正极格栅中的由氧化铅形成的正极活性物质,

所述负极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在所述负极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的表面层和填充在所述负极格栅中的由氧化铅形成的负极活性物质,

在将每个所述单元电池室的正极活性物质的质量记为 M_P 、将所述电解液中所包含的硫酸的质量记为 M_S 时,质量比 M_S/M_P 在0.50~0.74的范围,

所述表面层由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

2. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,所述质量比 M_S/M_P 在0.57~0.70的范围。

3. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,在将所述单元电池室的在所述极板群的层叠方向上的内侧的距离记为 L 、将所述多个正极板及负极板的总厚度记为 W 时, W/L 在0.50~0.80的范围。

4. 根据权利要求3所述的铅蓄电池,其中,所述 W/L 在0.60~0.70的范围。

5. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,所述正极活性物质的密度在3.6~4.8g/ml的范围。

6. 根据权利要求5所述的铅蓄电池,其中,所述正极活性物质的密度在3.9~4.5g/ml的范围。

7. 根据权利要求5所述的铅蓄电池,其中,所述正极活性物质的总细孔容积在0.06~0.18ml/g的范围。

8. 根据权利要求7所述的铅蓄电池,其中,所述正极活性物质的总细孔容积在0.09~0.15ml/g的范围。

9. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,

所述极板群的正极板及负极板分别通过沿所述极板的层叠方向延伸的极板连接片并联连接,

相邻的所述极板群的极板连接片经由与所述极板连接片连接的连接体串联连接,所述极板连接片及所述连接体由不含锑而含有锡的铅合金形成。

10. 根据权利要求9所述的铅蓄电池,其中,

被配置在两端的所述极板群的所述极板连接片经由极柱与外部端子连接,所述极柱由不含锑而含有锡的铅合金形成。

铅蓄电池

[0001] 本申请是申请日为2013年10月22日、发明名称为“铅蓄电池”的中国专利申请No.201380037785.3 (PCT/JP2013/006226国际申请进入中国国家阶段)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及怠速停止车所使用的铅蓄电池。

背景技术

[0003] 怠速停止车由于在停车中将发动机停止因而能够改善油耗。但是,铅蓄电池由于在怠速停止中仍向空调及风扇等提供全部电力,所以铅蓄电池容易变得充电不足。因此,对于铅蓄电池,为了解决充电不足的问题,要求具有能够在短时间内充更多电的高充电接受性。另外,怠速停止车由于频繁重复进行发动机的开和关,所以也没有将因放电而生成的硫酸铅通过充电而恢复成二氧化铅和铅的时间间隔,就接着进行下次的放电,因而容易使铅蓄电池的寿命降低。因此,为了解决寿命下降问题,还要求铅蓄电池具有高的耐久性。

[0004] 为了提高铅蓄电池的充电接受性,专利文献1中记载了使铝离子包含在电解液中的铅蓄电池。铝离子在放电时具有对生成于正极及负极的硫酸铅的晶体的粗大化进行抑制的效果,由此能够提高铅蓄电池的充电接受性能。

[0005] 另外,专利文献1中记载了如果在负极格栅的表面上设置铅-铈系合金层,则能够抑制在怠速停止方式下负极的极耳变细。

[0006] 另外,为了提高铅蓄电池的耐久性,专利文献2中记载了在不含铈的负极格栅的表面上设置含铈的铅合金层的铅蓄电池。含铈的铅合金层具有使负极板高效率地恢复充电的效果,由此能够提高铅蓄电池的耐久性。

[0007] 另外,专利文献3中记载了在不含铈的负极格栅中填充添加有铈的负极活性物质并且使负极活性物质与正极活性物质的质量比在0.7~1.3的范围的铅蓄电池。添加到负极活性物质中的铈具有使负极的氢过电压降低的效果,由此能够提高负极活性物质的充电接受性。另外,通过使负极活性物质与正极活性物质的质量比在0.7~1.3的范围,在铅蓄电池过放电时,能够抑制铈从负极活性物质溶出到电解液中、析出到负极极耳上,由此能够抑制负极极耳的腐蚀。

[0008] 另外,专利文献4中公开了:为了解决因伴随有怠速停止的暂时停止的频率高的使用条件而产生的放电频率增加所引起的短寿命问题,将正极活性物质密度设定为3.5~4.5g/cc、将电解液设定为比重1.240~1.260(20℃)及将负极板的添加剂即碳量设定为相对于负极活性物质质量为0.5~2.0%。

[0009] 另外,专利文献5中记载了阀控式铅蓄电池,该阀控式铅蓄电池通过使电解液中的硫酸与正极活性物质的质量比在规定的范围,且在电解液中添加四硼酸钠,由此抑制由过放电后的再充电所导致的铅的树枝状晶体的析出,防止内部短路。

[0010] 另外,专利文献6中记载了下述技术:通过在电解液中添加 Na_2SO_4 等碱金属的硫酸盐,由此抑制在过放电时伴随着硫酸浓度的下降而生成铅离子,防止在充电时因 PbSO_4 在负

极上生长而在正极与负极间发生短路。另外,添加到电解液中的 Na_2SO_4 还具有对在过放电时伴随着硫酸浓度下降而发生的电解液的导电度下降进行抑制,提高过放电后的充电恢复性的效果。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2006-4636号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2006-156371号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2006-114417号公报

[0016] 专利文献4:日本特开2003-151617号公报

[0017] 专利文献5:日本特开2007-35339号公报

[0018] 专利文献6:日本特开平1-267965号公报

发明内容

[0019] 发明所要解决的问题

[0020] 怠速停止车所使用的铅蓄电池容易变得充电不足。因此,以防止铅蓄电池的过放电为目的,有时在怠速停止车中设置用于在充电状态(SOC)达到规定值(例如60%)以下时不使铅蓄电池放电的故障防护装置。

[0021] 图1是示意性地表示在怠速停止车中铅蓄电池的重复进行放电和充电时的充电状态(SOC)的折线图。图1所示的折线图示出了下述模式:在车停止中铅蓄电池放电,SOC降低,车再次行驶而对铅蓄电池进行充电,SOC被恢复,上述过程被重复进行。

[0022] 由于如果铅蓄电池的充电接受性高,则在车的行驶中,铅蓄电池的SOC被恢复到约100%,所以如图1中的折线图A所示,即使使怠速停止车长距离地行驶,也能够重复进行铅蓄电池的充放电。

[0023] 但是,如果铅蓄电池的充电接受性不高,则如图1中的折线图B所示,行驶中不能充分充电,如果以SOC没有恢复到100%的状态使车停止,则放电所导致的SOC的下降增大。如果重复进行这样的充放电,则SOC缓慢地持续下降。在此种情况下,如果在怠速停止车中设置故障防护装置,则在SOC达到规定值(例如60%)以下的时刻,会出现故障防护装置工作、放电停止的事态。

[0024] 特别是在进行1次的行驶距离短的车的行驶方法(以下称为“短距离行驶”)时,由于在行驶中不能充分地充电,SOC无法恢复到100%,所以招致故障防护装置频繁工作的事态。另外,在只周末进行“短距离行驶”的情况下,由于停车中由自放电或暗电流导致的SOC的下降进一步加重,所以故障防护装置工作的事态更显著。但是,以往,没有也可应用于这样的以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车并且还具有充分的充电接受性及耐久性(寿命特性)的铅蓄电池。

[0025] 另外,一旦铅蓄电池达到过放电状态后,恢复了的铅蓄电池再次以“短距离行驶”方式使用而重复进行充放电时,如果充电恢复性差,则不能取得充放电平衡,故障防护装置再度工作的事态显著,在最差的情况下,怠速停止经常成为禁止状态。而且,由于以低SOC的状态使用,所以有可能因硫化而发展而使寿命降低。但是,以往,没有也可应用于这样的以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车并且还具有充分的充电接受性、耐久性(寿命特性)及

过放电后的充电恢复性的铅蓄电池。

[0026] 本发明是鉴于上述课题而完成的,其主要目的在于提供一种可应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车并且还具有充分的充电接受性及耐久性(寿命特性)以及过放电后的充电恢复性的铅蓄电池。

[0027] 用于解决课题的手段

[0028] 本发明所涉及的铅蓄电池是将多个正极板及负极板隔着隔板层叠而成的极板群与电解液一起收纳在单元电池室中而得到的铅蓄电池,其特征在于:正极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅和填充在该正极格栅中的正极活性物质,负极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在负极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的表面层和填充在负极格栅中的负极活性物质,在将每个单元电池室的正极活性物质的质量记为 M_p 、将负极活性物质的质量记为 M_n 时,质量比 M_n/M_p 在0.70~1.10的范围。

[0029] 在一个优选的实施方式中,正极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅、形成在该正极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的正极表面层和填充在该正极格栅中的正极活性物质,负极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在该负极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的负极表面层和填充在负极格栅中的负极活性物质,正极格栅的表面上的正极表面层的面积 P_S 大于负极格栅的表面上的负极表面层的面积 N_S 。

[0030] 在一个优选的实施方式中,正极板具备由铅或铅合金形成的正极格栅和填充在该正极格栅中的正极活性物质,正极活性物质的密度为3.6g/ml以上且4.8g/ml以下,或者正极活性物质中的总细孔容积为0.06ml/g以上且0.18ml/g以下,负极板被配置在极板群的两侧、并且被收纳在袋状的所述隔板中。

[0031] 在一个优选的实施方式中,正极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在负极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的表面层和填充在负极格栅中的负极活性物质,在将每个单元电池室的正极活性物质的质量记为 M_p 、将电解液中所包含的硫酸的质量记为 M_s 时,质量比 M_s/M_p 在0.50~0.74的范围。

[0032] 在一个优选的实施方式中,正极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板具备由铅或不含锑的铅合金形成的负极格栅、形成在负极格栅的表面上的由含锑的铅合金形成的表面层和填充在负极格栅中的负极活性物质,在极板群的两侧配置有被收纳在袋状的所述隔板中的负极板,电解液含有0.01~0.45mol/L的范围的钠离子。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,能够提供一种可应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车并且还具有充分的充电接受性及耐久性(寿命特性)以及过放电后的充电恢复性的铅蓄电池。

附图说明

[0035] 图1是示意性地表示怠速停止车中的铅蓄电池的重复放电和充电时的充电状态(SOC)的折线图。

[0036] 图2是示意性地表示本发明的一个实施方式中的铅蓄电池的构成的概略图。

[0037] 图3是表示被收纳在单元电池室中的极板群的构成的剖视图。

[0038] 图4是表示格栅的格线的截面的图示。

具体实施方式

[0039] 以下,基于附图对本发明的实施方式详细地进行说明。再者,本发明并不限于以下的实施方式。另外,可在不脱离得到本发明效果的范围的范围内适宜地进行变更。另外,也可与其它实施方式组合。

[0040] (第1实施方式)

[0041] 图2是示意性地表示本发明的第1实施方式中的铅蓄电池1的构成的概略图。

[0042] 如图2所示,铅蓄电池1中,多个正极板2及负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5与电解液一起被收纳在单元电池室6中。

[0043] 这里,正极板2具备正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板3具备负极格栅和填充在负极格栅中的负极活性物质。再者,本实施方式中的正极格栅及负极格栅都由不含锑(Sb)的铅或铅合金形成,例如由Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金形成。

[0044] 多个正极板2的正极格栅的极耳部9彼此通过正极汇流排7相互并联连接,多个负极板3的负极格栅的极耳部10彼此通过负极汇流排8相互并联连接。另外,被收纳在各单元电池室6内的多个极板群5通过连接体11串联连接。在两端的单元电池室6中的正极汇流排7及负极汇流排8上,分别焊接有极柱(未图示出来),各极柱分别被焊接在设置于盖14上的正极端子12及负极端子13上。

[0045] 在本实施方式中,在负极格栅的表面上,形成有由含锑的铅合金形成的表面层(未图示出来)。含锑的铅合金具有降低氢过电压的效果,由此能够提高铅蓄电池1的充电接受性。再者,表面层优选由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

[0046] 另外,在本实施方式中,在将每个单元电池室6的正极活性物质的质量记为 M_P 、将负极活性物质的质量记为 M_N 时,两者的质量比 M_N/M_P 被设定在0.70~1.10的范围,优选被设定在0.80~1.00的范围。如果负极活性物质与正极活性物质的质量比 M_N/M_P 在该范围内,则能够维持寿命特性,并且提高铅蓄电池1的充电接受性,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够抑制故障防护装置工作。

[0047] 另外,在本实施方式中,电解液含有0.01~0.45mol/L的范围的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的范围的钠离子。电解液中的钠离子具有提高过放电恢复性的效果,由此可使铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0048] 另外,在本实施方式中,在将单元电池室6的在极板群5的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板2及负极板3的总厚度记为W时,W/L优选在0.50~0.80的范围。W/L的值为正极板2和负极板3的间隙的大小,换句话说,为电解液的蔓延量(浸渍量)的指标,如果W/L的值在0.50~0.80的范围内,则铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0049] 另外,在本实施方式中,优选的是,负极板3被配置在极板群5两侧,并且负极板3被收纳在袋状的隔板4中,在隔板4的内侧设置有助于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱(肋条)。由此,由于电解液也能够蔓延(浸渍)到配置在极板群5两侧上的负极板3中,所以铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速

停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0050] 再者,只要至少在收纳被配置于极板群5两侧的负极板3的隔板4上设置多个棱,就可发挥上述效果,当然也可以在收纳全部负极板3的隔板4上设置多个棱。另外,在铅蓄电池1只有1个单元电池室6的情况下,铅蓄电池1的电槽也可以兼作该单元电池室6。

[0051] 实施例1

[0052] 以下,通过列举本实施方式的实施例,对本发明的构成及效果进一步地进行说明。再者,本发明并不限于这些实施例。

[0053] (1) 铅蓄电池的制作

[0054] 本实施例中所制作的铅蓄电池1是JIS D5301中规定的D23L型的尺寸的富液式铅蓄电池。在各单元电池室6中收纳了7片正极板2和8片负极板3,负极板3被收纳在袋状的聚乙烯制隔板4中。

[0055] 正极板2通过将氧化铅粉与硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0056] 负极板3通过在氧化铅粉中添加有机添加剂等并用硫酸和蒸馏水进行混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0057] 在将制作的正极板2及负极板3熟化干燥后,将负极板3收纳在聚乙烯制的袋状的隔板4中,与正极板2交替重叠,制作由7片正极板2和8片负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5。将该极板群5分别收纳在被分隔成6个的单元电池室6中,制作将6个单元电池串联连接而成的铅蓄电池1。

[0058] 向该铅蓄电池1中注入由密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸构成的电解液,进行电槽化成,得到12V48Ah的铅蓄电池1。

[0059] (2) 铅蓄电池的特性评价

[0060] (2-1) 寿命特性的评价

[0061] 对制作的铅蓄电池,重复进行了设想了怠速停止的充放电,由此评价铅蓄电池的寿命特性。

[0062] 寿命特性的试验在基本上按照电池工业会标准(SBA S 0101)的下述所示条件下进行。再者,在 $25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0063] (A) 在以放电电流45A放电59秒钟后,以300A放电1秒钟。

[0064] (B) 然后,以14.2V的充电电压(极限电流为100A)充电60秒钟。

[0065] (C) 将(A)、(B)的充放电作为1个循环,在每3600个循环放置48小时后,再次开始循环。

[0066] 重复上述的循环,将放电电压低于7.2V时的循环数作为寿命特性。再者,在上述试验中,直到30000个循环都没有进行补水。

[0067] (2-2) “短距离行驶”方式的特性评价

[0068] 对制作的铅蓄电池1,重复进行了设想了“短距离行驶”方式的充放电,进行铅蓄电池的“短距离行驶”方式的特性评价。再者,在 $25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0069] (A) 以9.6A放电2.5小时后放置24小时。

[0070] (B) 以放电电流20A放电40秒钟。

[0071] (C) 以14.2V的充电电压(极限电流为50A)充电60秒钟。

[0072] (D) 在将 (B)、(C) 的充放电重复 18 次后,以 20mA 的放电电流放电 83.5 小时。

[0073] (E) 以 (B) ~ (D) 的充放电作为 1 个循环,重复 20 个循环。

[0074] 测定上述的 20 个循环后的铅蓄电池的充电状态 (SOC),将此值作为“短距离行驶”方式的特性。

[0075] (实施例 1-1)

[0076] 制作了 在负极格栅的表面上形成有由含锡的铅合金形成的表面层,而且在将每个单元电池室的正极活性物质的质量记为 M_P 、将所述负极活性物质的质量记为 M_N 时,将质量比 M_N/M_P 变化为 0.65 ~ 1.15 的范围的电池 A1 ~ A7,评价了各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。

[0077] 这里,负极格栅由 Pb-1.2Sn-0.1Ca 的拉网格栅构成,表面层由 Pb-3 质量% Sb 箔构成。另外,正极格栅由 Pb-1.6Sn-0.1Ca 的拉网格栅构成,没有设置表面层。

[0078] 表 1 示出了各特性的评价结果。再者,作为比较例,制作了 在负极格栅表面没有设置表面层的电池 A8。另外,作为负极格栅,用含 Sb 的铅合金制作拉网格栅是困难的,因此将其从研究中排除。

[0079] 表 1

| | 质量比 M_N/M_P | 负极板 | | 寿命特性 (次) | “短距离行驶”特性 SOC (%) |
|--------------|------------------|----------|-------|-------------|----------------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | |
| 电池 A1 | 0.65 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 28800 | 54 |
| 电池 A2 | 0.70 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 32400 | 71 |
| [0080] 电池 A3 | 0.80 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 39600 | 74 |
| 电池 A4 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 43200 | 75 |
| 电池 A5 | 1.00 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 39600 | 74 |
| 电池 A6 | 1.10 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 28800 | 73 |
| 电池 A7 | 1.15 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 18000 | 72 |
| 电池 A8 | 0.80 | Pb-Sn-Ca | 无 | 28800 | 45 |

[0081] 如表 1 所示可知,质量比 M_N/M_P 为 0.70 ~ 1.10 的范围的电池 A2 ~ A6 的寿命特性为 28800 次以上,表示“短距离行驶”方式特性的 SOC 为 71% 以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,质量比 M_N/M_P 为 0.80 ~ 1.00 的范围的电池 A3 ~ A5 的寿命特性为 39600 次以上,表示“短距离行驶”方式特性的 SOC 为 74% 以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时具有适宜的性能。

[0082] 与此相对,质量比为 0.65 的电池 A1 的寿命特性为 28800 次,但表示“短距离行驶”方式特性的 SOC 低至 54%。据认为这是由于因相对于正极活性物质的量而言负极活性物质的量不足,从而使充电接受性降低。

[0083] 另外,质量比 M_N/M_P 为 1.15 的电池 A7 的表示“短距离行驶”方式特性的 SOC 达到 72%,但寿命特性低至 18000 次。据认为这是由于因相对于负极活性物质的量而言正极活性物质的量不足,从而使正极活性物质的软化加重,如果重复充放电,则正极活性物质彼此的粘结性降低,正极板的劣化加重。

[0084] 另一方面,负极格栅上没有设置表面层的电池 A8 的寿命特性为 28800 次,但表示

“短距离行驶”方式特性的SOC为45%，非常低。据认为这是由于因在负极格栅的表面上没有设置含Sb的铅合金箔，从而没有降低氢过电压，使充电接受性低。

[0085] 从以上的结果可知，通过在不含锑的负极格栅的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层，且使负极活性物质与正极活性物质的质量比 M_N/M_P 在0.70~1.10的范围，更优选在0.80~1.00的范围，能够实现抑制故障防护装置工作并且适合于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车的铅蓄电池。

[0086] (实施例1-2)

[0087] 接着，为了进一步提高充电接受性，制作了相对于实施例1-1中所制作的电池A4将电解液中的Na离子的含量变化为0.005~0.56mol/L的范围的电池A9~A15，评价各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。这里，电池A12与实施例1-1中所制作的电池A4相同。

[0088] 这里，电解液中的Na离子的含量是通过使添加在电解液中的硫酸钠的量发生变化来进行调整的。

[0089] 再者，在本实施例中，作为“短距离行驶”方式的特性评价，采用以下的试验方法进行追加评价了铅蓄电池达到过放电状态时的充电恢复性。

[0090] 该评价是设想了下述情况的试验：在铅蓄电池达到过放电状态后，恢复了的铅蓄电池再次以“短距离行驶”方式使用而重复进行充放电时，如果充电恢复性差，则在电池的SOC低的状态下直接进一步放电而使SOC的下降增大，因而故障防护装置工作的事态变得显著。

[0091] <过放电后的充电恢复性>

[0092] (A) 以5小时率电流(放电电流9.8A)放电到10.5V。

[0093] (B) 然后，施加相当于10W的负荷，在 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下，在放电14天后，以开路状态放置14天。

[0094] (C) 然后，在 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的温度下，以15.0V的充电电压(极限电流为25A)充电4小时。

[0095] (D) 然后，在 $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的大气中放置16小时以上后，以300A放电到6.0V。

[0096] 评价了直到铅蓄电池的电压达到6.0V的持续时间作为过放电的SOC恢复性。

[0097] 表2示出了其结果。

[0098] 表2

[0099]

| | 质量比 M_N/M_P | 负极板 | | Na离子 含量 (mol/L) | 寿命特性 (次) | “短距离行 驶”特性 SOC (%) | 过放电的恢复 性持续时间 (分钟) |
|--------|------------------|----------|-------|-----------------------|-------------|--------------------------|-------------------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | | | |
| 电池 A9 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.005 | 28800 | 73 | 1.5 |
| 电池 A10 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.01 | 32400 | 73 | 2.5 |
| 电池 A11 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.03 | 39600 | 74 | 2.9 |
| 电池 A12 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.11 | 43200 | 75 | 3 |
| 电池 A13 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.28 | 39600 | 74 | 3 |
| 电池 A14 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.45 | 32400 | 70 | 3 |
| 电池 A15 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.56 | 28800 | 66 | 2.9 |

[0100] 如表2所示可知，电解液中的Na离子的含量为0.01~0.45mol/L的范围的电池A10

~A14的寿命特性为32400次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为70%以上,而且表示过放电的恢复性的持续时间为2.5分钟以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,电解液中的Na离子的含量为0.03~0.28mol/L的范围的电池A11~A13的寿命特性为39600次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,表示过放电的恢复性的持续时间为2.9分钟以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0101] 与此相对,电解液中的Na离子的含量为0.005mol/L的电池A9的表示过放电的恢复性的持续时间缩短至1.5分钟。据认为这是由于因Na离子少而使过放电时的导电性降低。

[0102] 另外,电解液中的Na离子的含量为0.56mol/L的电池A15的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至66%。据认为这是由于因Na离子多而使充电接受性降低。

[0103] 从以上的结果可知,通过在电解液中含有0.01~0.45mol/L的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的钠离子,过放电的恢复性提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0104] (实施例1-3)

[0105] 接着,为了进一步提高充电接受性,相对于实施例1-1中所制作的电池A4,制作了将单元电池室的在极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板及负极板的总厚度记为W时,将W/L变化为0.45~0.85的范围的电池A16~A22,对各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性进行评价。这里,电池A19与按实施例1-1制作的电池A4相同。

[0106] 图3示出了单元电池室6的剖视图,将被收纳在单元电池室6内的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L,将正极板2的厚度记为W1,将负极板3的厚度记为W2,将正极板2及负极板3的总厚度($W1 \times 7 + W2 \times 8$)记为W。

[0107] 表3示出了各特性的评价结果。

[0108] 表3

[0109]

| | 质量比 M_N/M_P | 负极板 | | 单元电池室与 极板的厚度比 W/L | 寿命特性 (次) | “短距离行 驶”特性 SOC (%) |
|--------|------------------|----------|-------|-------------------------|-------------|--------------------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | | |
| 电池 A16 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.45 | 28800 | 64 |
| 电池 A17 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.50 | 39600 | 71 |
| 电池 A18 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.60 | 39600 | 74 |
| 电池 A19 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.65 | 43200 | 75 |
| 电池 A20 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.70 | 39600 | 74 |
| 电池 A21 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.80 | 39600 | 71 |
| 电池 A22 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.85 | 39600 | 66 |

[0110] 如表3所示可知,W/L为0.50~0.80的范围的电池A17~A21的寿命特性为39600次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为71%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,W/L为0.60~0.70的范围的电池A18~A20的寿命特性为39600次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车

的情况下具有适宜的性能。

[0111] 与此相对, W/L为0.45的电池A16的寿命特性为28800次, 但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至64%。据认为这是由于因活性物质不足而使充电接受性降低。

[0112] 另外, W/L为0.85的电池A22的寿命特性为39600次, 但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至66%。据认为这是由于因电解液没有充分蔓延, 充电接受性降低。

[0113] 从以上的结果可知, 通过使W/L在0.50~0.80, 更优选在0.60~0.70, 使充电接受性进一步提高, 即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车, 也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0114] (实施例1-4)

[0115] 接着, 为了使充电接受性进一步提高, 相对于实施例1-1中所制作的电池A3, 如图3所示, 制作了收纳有负极板3的袋状的隔板4的内侧, 设置有用于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱15的电池A23。再者, 作为比较例, 分别制作了将棱15设置在正极板2侧的电池A24、将正极板2收纳在袋状的隔板4并在负极板3侧设置了棱15的电池A25以及不使用袋状的隔板4而使用板状的隔板并在负极板3侧设置了棱15的电池A26。这里, 将棱15的高度设定为0.2mm, 与隔板4一体地形成。

[0116] 表4示出了各特性的评价结果。

[0117] 表4

[0118]

| | 质量比 M _N /M _P | 负极板 | | 隔板 | | | 寿命特性 (次) | “短距离行驶”特性 SOC (%) |
|--------|---------------------------------------|----------|-------|----|-----|-----|-------------|----------------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | 形状 | 收纳 | 棱 | | |
| 电池 A23 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极侧 | 负极侧 | 39600 | 75 |
| 电池 A24 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极侧 | 正极侧 | 39600 | 66 |
| 电池 A25 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 正极侧 | 负极侧 | 39600 | 67 |
| 电池 A26 | 0.90 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 板 | - | 负极侧 | 39600 | 64 |

[0119] 如表4所示可知, 在隔板的内侧, 负极板侧设置有棱的电池A23的寿命特性为39600次, 表示“短距离行驶”方式特性的SOC为75%。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性, 并且能够抑制故障防护装置工作。

[0120] 与此相对, 将棱设置在正极板侧的电池A24、将正极板收纳在袋状的隔板中且将棱设置在负极板侧的电池A25以及使用板状的隔板并将棱设置在负极板侧的电池A26这三种电池的表示“短距离行驶”方式特性的SOC都低至67%以下。据认为这是由于如果配置在极板群两侧的负极板被压紧到单元电池室的内壁上, 则在负极板与单元电池室之间不能形成间隙, 电解液的蔓延不足, 因而使充电接受性降低。

[0121] 从以上的结果可知, 通过将负极板收纳在袋状的隔板中, 并且在隔板的内侧设置用于在负极板与隔板之间形成一定的间隙的多个棱, 铅蓄电池的充电接受性进一步提高, 即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车, 也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0122] (第2实施方式)

[0123] 图2是示意性地表示本发明的第2实施方式中的铅蓄电池1的构成的概略图。

[0124] 如图2所示,在铅蓄电池1中,多个正极板2及负极板3隔着隔板4层叠而成的多个极板群5分别与电解液一起收纳在多个单元电池室6中。

[0125] 这里,正极板2具备正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板3具备负极格栅和填充在负极格栅中的负极活性物质。再者,本实施方式中的正极格栅及负极格栅都由不含锑(Sb)的铅或铅合金形成,例如由Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金形成。不含锑是指作为合金成分不加入锑,在原料中作为杂质含有微量锑时视为不含锑。也就是说,在锑为不可避免的杂质的情况下,在本申请发明中视为不含锑。然后在它们的表面上形成含锑的表面层(未图示出来)。再者,优选表面层由锑含有率为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

[0126] 多个正极板2的正极格栅的极耳部9彼此通过正极汇流排7相互并联连接,多个负极板3的负极格栅的极耳部10彼此通过负极汇流排8相互并联连接。另外,收纳在各单元电池室6内的多个极板群5通过连接体11串联连接。在两端的单元电池室6中的正极汇流排7及负极汇流排8上分别焊接有极柱(未图示出来),将各极柱分别焊接在配设于盖14上的正极端子12及负极端子13上。

[0127] 设置在正极格栅及负极格栅的表面的含锑的正极表面层及负极表面层源自于贴合在成为格栅材料的铅合金板表面上的Pb-Sb系合金箔。而且,格栅的结构与拉网金属网相同,所以如图4所示,如果通过EPMA观察格栅的格线31的截面,则在四边形的截面形状的一边可观察到含有Sb的部分32。

[0128] 在本实施方式中,正极表面层的面积PS大于负极表面层的面积NS。也就是说,在一个正极格栅整体中将各个格线及接合点上的正极表面层的面积相加所得的值PS大于一个负极格栅整体中同样相加所得的面积的值NS。该PS及NS与贴合在成为格栅材料的铅合金板表面上的Pb-Sb系合金箔的面积大致相等。

[0129] 在负极格栅的表面上设置含锑层的优点如专利文献1及2所述,是能够抑制以怠速停止方式的负极的极耳变细和使负极板高效率地实现充电恢复,但缺点是使水的电解加快。所以,过分地使负极表面层的面积增大是不优选的。

[0130] 因而,本申请发明者们进一步进行了研究,结果判明:如果重复充放电,则在负极格栅表面层上蓄积了负极活性物质即Pb或放电产物即硫酸铅,表面层被覆盖,从而使负极板的充电恢复功能降低。这对于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车而言成为大的缺点。因而进行了各种研究,结果判明:通过在正极格栅的表面上设置含有Sb的表面层,并使其面积大于负极表面层的面积,从而在怠速停止车用途中,能够在不会使“短距离行驶”方式中的各种特性恶化的情况下消除上述缺点。另外,发现:如果NS/PS为0.3以上,则“短距离行驶”方式特性进一步提高。

[0131] 也就是说,如果在正极格栅的表面上设置含有Sb的表面层,则由于在重复充放电的过程中Sb缓慢地从正极表面层溶出,转移到负极板中,从而能够防止负极板的充电恢复机能降低,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够抑制故障防护装置工作。

[0132] 另外,由于负极表面层在重复进行的充放电过程中表面积降低,使含有Sb的效果也降低,因此优选将负极表面层的含锑率设定为比正极表面层的含锑率大。由此,能够长时间提高铅蓄电池1的充电接受性,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能

够进一步抑制故障防护装置工作。

[0133] 另外,在制造正极格栅及负极格栅时,优选生产率高的旋转方式,但如果以该方式制造则在格线部分产生扭转。正极格栅从该扭转的部分发生腐蚀而使电池寿命缩短,因此优选以不产生扭转的往复方式制造正极格栅。

[0134] 在本实施方式的优选的实施例中,使得在电解液中含有铝离子。如专利文献1所述,如果在电解液中含有铝离子,则能够提高铅蓄电池的充电接受性能,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够进一步抑制故障防护装置工作。

[0135] 另外,在本实施方式中,在将每个单元电池室6的正极活性物质的质量记为 M_P 、将负极活性物质的质量记为 M_N 时,将两者的质量比 M_N/M_P 设定在0.70~1.10的范围,优选设定在0.80~1.0的范围。如果负极活性物质与正极活性物质的质量比 M_N/M_P 在该范围内,则能够维持寿命特性,同时提高铅蓄电池1的充电接受性,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够抑制故障防护装置工作。

[0136] 另外,在本实施方式中,电解液含有0.01~0.45mol/L的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的钠离子。电解液中的钠离子具有提高过放电恢复性的效果,由此铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0137] 另外,在本实施方式中,在将单元电池室6的在极板群5的层叠方向上的内侧的距离记为 L 、将多个正极板2及负极板3的总厚度记为 W 时,优选 W/L 在0.50~0.80的范围。 W/L 的值为正极板2和负极板3的间隙的大小,换句话说,为电解液的蔓延量的指标,如果 W/L 的值在0.50~0.80的范围,则铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0138] 另外,在本实施方式中,优选将负极板3配置在极板群5的两侧,且将负极板3收纳在袋状的隔板4中,在隔板4的内侧设置有助于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱。由此,电解液也能够蔓延到配置于极板群5两侧的负极板3中,所以铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0139] 再者,只要至少在收纳被配置于极板群5两侧的负极板3的隔板4上设置多个棱,就可发挥上述效果,当然也可以在收纳全部负极板3的隔板4上设置多个棱。另外,在铅蓄电池1只有1个单元电池室6的情况下,铅蓄电池1的电槽也可以兼作该单元电池室6。

[0140] 实施例2

[0141] 以下,通过列举本实施方式的实施例,对本发明的构成及效果进一步地进行说明。再者,本发明并不限于这些实施例。

[0142] (1) 铅蓄电池的制作

[0143] 按本实施例制作的铅蓄电池1是JIS D5301中规定的D23L型的尺寸的富液式铅蓄电池。在各单元电池室6中收纳7片正极板2和8片负极板3,将负极板3收纳在袋状的聚乙烯制隔板4中。

[0144] 表5中示出了实施例所涉及的电池B1~B9及比较例所涉及的比较电池A、B的构成和电池的特性。

[0145] 表5

[0146]

| | 贴装 Sb 箔 | | | 箱中 Sb 浓度高 者的极板 | 电解液中 Al (质量%) | 短距离 行驶方 式(%) |
|-------|---------|-----|---------------------|-------------------|------------------|--------------------|
| | 正极板 | 负极板 | 面积比(负极/正极) NS/PS | | | |
| 电池 B1 | 有 | 有 | 0.20 | 负极 | 无 | 66 |
| 电池 B2 | 有 | 有 | 0.30 | 负极 | 无 | 70 |
| 电池 B3 | 有 | 有 | 0.40 | 负极 | 无 | 75 |
| 电池 B4 | 有 | 有 | 0.50 | 负极 | 无 | 75 |
| 电池 B5 | 有 | 有 | 0.60 | 负极 | 无 | 75 |
| 电池 B6 | 有 | 有 | 0.80 | 负极 | 无 | 70 |
| 电池 B7 | 有 | 有 | 0.90 | 负极 | 无 | 66 |
| 电池 A | 有 | 有 | 1.00 | 负极 | 无 | 45 |
| 电池 B | 有 | 无 | - | - | 无 | 40 |
| 电池 B8 | 有 | 有 | 0.50 | 正极 | 无 | 70 |
| 电池 B9 | 有 | 有 | 0.50 | 负极 | 0.1 | 80 |

[0147] 以下对表5所示的构成以外的通用的构成进行说明。

[0148] 正极板2通过将氧化铅粉与硫酸和蒸馏水进行混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0149] 负极板3通过在氧化铅粉中添加有机添加剂等并用硫酸和蒸馏水进行混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0150] 负极格栅由材料为Pb-1.2Sn-0.1Ca的利用旋转方式制成的拉网格栅构成,表面层由Pb-3质量% Sb箔构成(只有实施例8由Pb-2质量% Sb箔构成)。另外,正极格栅由Pb-1.6Sn-0.1Ca的通过往复方式制成的拉网格栅构成,表面层由Pb-2质量% Sb箔构成(只有电池B8由Pb-3质量% Sb箔构成)。

[0151] 在将制作的正极板2及负极板3熟化干燥后,将负极板3收纳在聚乙烯制的袋状的隔板4中,与正极板2交替地重叠,制作将7片正极板2和8片负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5。将该极板群5分别收纳在隔成6个的单元电池室6中,制作将6个单元电池串联连接而成的铅蓄电池1。

[0152] 向该铅蓄电池1中注入由密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸构成的电解液,进行电槽化成,得到12V48Ah的铅蓄电池1。

[0153] (2) 铅蓄电池的特性评价:“短距离行驶”方式的特性评价

[0154] 对制作的铅蓄电池1,重复进行了设想了“短距离行驶”方式的充放电,进行铅蓄电池的“短距离行驶”方式的特性评价。再者,在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0155] (A) 以9.6A放电2.5小时后放置24小时。

[0156] (B) 接着,以放电电流20A放电40秒钟。

[0157] (C) 接着,以14.2V的充电电压(极限电流为50A)充电60秒钟。

[0158] (D) 在将(B)、(C)的充放电重复18次后,以20mA的放电电流放电83.5小时。

[0159] (E) 以(B)~(D)的充放电作为1个循环,重复20个循环。

[0160] 对上述的20个循环后的铅蓄电池的充电状态(SOC)进行测定,并将此值作为“短距离行驶”方式的特性。

[0161] (正极表面层和负极表面层的面积比)

[0162] 关于电池B1~B7、比较电池A,使正极表面层和负极表面层的面积比NS/PS作为参数进行变化,使其它条件相同,然后比较电池特性。

[0163] 如表5所示可知,NS/PS为0.3~0.8的范围的电池B2~B6的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为70%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,NS/PS为0.4~0.6的范围的面积比的电池B3~B5的表示“短距离行驶”方式特性的SOC优异,达到75%以上,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0164] 与此相对,NS/PS为0.2的电池B1的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至66%。据认为这是由于因相对于正极侧而言负极侧的Sb的量不足从而使充电接受性降低,但为实用上无问题的范围。

[0165] 另外,NS/PS为0.9的电池B7的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至66%。据认为这是由于因相对于正极侧而言负极侧的Sb的量从而大而使水的电解加快,使负极板的充电效率降低,但为实用上无问题的范围。

[0166] 另一方面,NS/PS为1的比较电池A的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为45%,非常低,故障防护装置已经工作。据认为这与电池B7同样,是由于因相对于正极侧而言负极侧的Sb的量从而大而使水的电解加快,负极板的充电效率降低。

[0167] (负极表面层的有无)

[0168] 虽设置有正极表面层但在负极格栅上未设表面层的比较电池B的表示“短距离行驶”方式特性的SOC非常低,为40%,故障防护装置已经工作。据认为这是由于因没有在负极格栅的表面上设置含Sb的铅合金箔而没有使氢过电压下降,从而使充电接受性低。

[0169] 从以上的结果可知,通过在不含锑的正极格栅及负极格栅的表面上,形成由含锑的铅合金形成的正极表面层及负极表面层,且使正极表面层的面积大于负极表面层的面积,能够实现抑制了故障防护装置工作并且适合于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车的铅蓄电池。另外,如果使负极表面层的面积与正极表面层的面积之比NS/PS在0.30~0.90的范围,优选在0.40~0.60的范围,则“短距离行驶”方式特性进一步提高。

[0170] (表面层的Sb含有率在正负极的差异)

[0171] 以电池B4为基础,制作将负极表面层设定为Pb-2质量%Sb箔、将正极表面层设定为Pb-3质量%Sb箔的电池B8。电池B8的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为70%,比电池B4差,但在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0172] (铝离子的添加)

[0173] 接着,为了进一步提高充电接受性,相对于电池B4而言,在电解液中添加0.1质量%的铝离子来制作电池B9,评价“短距离行驶”方式的特性。

[0174] 如表5所示,表示“短距离行驶”方式特性的SOC非常高,为80%,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下,具有非常适合的性能。

[0175] (第3实施方式)

[0176] 图2是示意性地表示本发明的第3实施方式中的铅蓄电池1的构成的概略图。

[0177] 如图2所示,在铅蓄电池1中,多个正极板2及负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5与电解液一起被收纳在单元电池室6中。

[0178] 这里,正极板2具备正极格栅(未图示出来)和填充在正极格栅中的正极活性物质(未图示出来),负极板3具备负极格栅3a和填充在负极格栅3a中的负极活性物质(未图示出来)。再者,本实施方式中的正极格栅及负极格栅3a都由不含锑(Sb)的铅或铅合金形成,例如由Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Ca-Sn合金形成。不含锑是指作为合金成分不加入锑,在作为杂质在原料中含有微量锑时视为不含锑。也就是说,在锑为不可避免的杂质的情况下,本申请发明中视为不含锑。

[0179] 多个正极板2的正极格栅的极耳部9彼此通过正极汇流排7相互并联连接,多个负极板3的负极格栅的极耳部10彼此通过负极汇流排8相互并联连接。另外,收纳在各单元电池室6内的多个极板群5通过连接体11串联连接。在两端的单元电池室6中的正极汇流排7及负极汇流排8上分别焊接有极柱,将各极柱分别焊接在配设于盖14上的正极端子12及负极端子13上。

[0180] 在本实施方式中,正极板2中的正极活性物质的密度为 3.6g/ml 以上且 4.8g/ml 以下。另外,正极活性物质中的总细孔容积为 0.06ml/g 以上且 0.18ml/g 以下。另外,将负极板3配置在极板群5的两侧,且将负极板3收纳在袋状的隔板4中。

[0181] 如果正极活性物质的密度小于 3.6g/ml ,或者正极活性物质中的总细孔容积大于 0.18ml/g ,则铅蓄电池整体的电池容量减小,怠速停止用途的“短距离行驶”方式中的电池寿命缩短。相反,如果正极活性物质的密度大于 4.8g/ml ,或者正极活性物质中的总细孔容积小于 0.06ml/g ,则在怠速停止用途的“短距离行驶”方式中早期发生SOC的下降,故障防护装置在早期且频繁地工作。

[0182] 另外,即使正极活性物质的密度为 $3.6\sim 4.8\text{g/ml}$ 的范围,或者正极活性物质中的总细孔容积为 $0.06\sim 0.18\text{ml/g}$ 的范围,如果不将负极板3收纳在袋状的隔板中,也同样在“短距离行驶”方式中早期发生SOC下降。早期发生该SOC的下降,故障防护装置早期且频繁工作是本申请发明者们首先发现的,以下对此进行说明。

[0183] 在专利文献4中公开了:为了解决因伴有怠速停止的暂时停止的频率高的使用条件而发生的放电频率增加所导致的短寿命问题,将正极活性物质密度设定为 $3.5\sim 4.5\text{g/cc}$ 、将电解液设定为比重 $1.240\sim 1.260$ (20°C)及将负极板的添加剂即碳量设定为每负极活性物质质量为 $0.5\sim 2.0\%$ 。

[0184] 专利文献4中记载了根据上述条件,对由几次重复深度放电造成的短寿命进行改善,在实施例中公开了在都具备3个上述条件时在重复充电和深度放电的试验中可改善寿命,但对于怠速停止车的低使用频率且“短距离行驶”方式没有进行任何研究。另外,对于正极板及负极板的位置或隔板形状及位置没有任何公开。

[0185] 就可搭载在怠速停止车上的铅蓄电池而言,对于在低使用频率且“短距离行驶”方式时迄今未出现的新问题,即早期发生在专利文献4等中未发生的SOC的下降,故障防护装置早期且频繁地工作的问题,本申请发明者们进行了多种研究。其结果是,判明:原因在于由于平日不使用,在周末只在短距离行驶时使用,所以平日因暗电流流动而使SOC缓慢降低,在周末的使用时因在混杂的道路上使用,而相对于放电充电量不足。

[0186] 对此,本申请发明者们发现:通过如上所述设定正极活性物质的密度或总细孔容积,将负极板收纳在袋状的隔板中可解决问题。

[0187] 如果将负极板3收纳在袋状的隔板4中,则在配置于极板群5两侧的负极板3中在与

单元电池室的边界部分处存在隔板4,所以电解液能够经由隔板4蔓延至负极板3的与单元电池室接触的一面侧。所以,铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0188] 在本实施方式中,在负极格栅3a的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层(未图示出来)。含锑的铅合金具有降低氢过电压的效果,由此能够提高铅蓄电池1的充电接受性。再者,表面层优选由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

[0189] 另外,在本实施方式中,电解液含有0.01~0.45mol/L的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的钠离子。电解液中的钠离子具有提高过放电恢复性的效果,由此铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0190] 另外,在本实施方式中,在将单元电池室6的在极板群5的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板2及负极板3的总厚度记为W时,W/L优选在0.50~0.80的范围。W/L的值为正极板2和负极板3的间隙的大小,换句话说,为电解液的蔓延量的指标,如果W/L的值在0.50~0.80的范围,则铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0191] 另外,在本实施方式中,优选在隔板4的内侧设置有用于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱。由此,电解液也能够蔓延到配设于极板群5两侧的负极板3中,所以铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0192] 再者,只要至少在收纳被配置于极板群5两侧的负极板3的隔板4上设置多个棱,就可发挥上述效果,当然,也可以在收纳全部负极板3的隔板4上设置多个棱。另外,在铅蓄电池1只有1个单元电池室6的情况下,铅蓄电池1的电槽也可以兼作该单元电池室6。

[0193] 另外,在本实施方式中,在将每个单元电池室6的正极活性物质的质量记为 M_P 、将负极活性物质的质量记为 M_N 时,两者的质量比 M_N/M_P 优选设定在0.70~1.10的范围,更优选设定在0.80~1.0的范围。如果负极活性物质与正极活性物质的质量比 M_N/M_P 在该范围,就能够维持寿命特性,同时提高铅蓄电池1的充电接受性,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够进一步抑制故障防护装置工作。

[0194] 实施例3

[0195] 以下,通过列举本实施方式的实施例,对本发明的构成及效果进一步进行说明。再者,本发明并不限于这些实施例。

[0196] (1) 铅蓄电池的制作

[0197] 本实施例中所制作的铅蓄电池1是JIS D5301中规定的D23L型的尺寸的富液式铅蓄电池。在各单元电池室6中收纳了7片正极板2和8片负极板3,隔板4存在于正极板2与负极板3之间。

[0198] 表6中示出了实施例所涉及的电池C1~C18及比较例所涉及的比较电池A~D的构成和电池的特性。

[0199] 表6

[0200]

| | 正极活性物质密度 (g/ml) | 正极总细孔容积 (g/ml) | 隔板 | | | 电解液中 Na (mol/L) | 厚度比 (W/L) | 寿命 (次) | 短距离行驶方式 (%) | 过放电后的恢复性 (分钟) |
|--------|-----------------|----------------|----|-----|-----|-----------------|-----------|--------|-------------|---------------|
| | | | 形状 | 收纳 | 棱 | | | | | |
| 电池 A | 3.5 | 0.19 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 18000 | 75 | 3.5 |
| 电池 C1 | 3.6 | 0.18 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 28800 | 76 | 3.5 |
| 电池 C2 | 3.9 | 0.15 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 39600 | 76 | 3.5 |
| 电池 C3 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 46800 | 78 | 3.5 |
| 电池 C4 | 4.5 | 0.09 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 50400 | 72 | 3.5 |
| 电池 C5 | 4.8 | 0.06 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 54000 | 67 | 3.5 |
| 电池 B | 5 | 0.04 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 57600 | 45 | 3.5 |
| 电池 C | 4.2 | 0.12 | 板 | - | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 39600 | 50 | 3.5 |
| 电池 D | 4.2 | 0.12 | 袋 | 正极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.65 | 39600 | 51 | 3.5 |
| 电池 C6 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.005 | 0.65 | 54000 | 78 | 1.5 |
| 电池 C7 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.01 | 0.65 | 50400 | 76 | 3.1 |
| 电池 C8 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.03 | 0.65 | 46800 | 83 | 3.4 |
| 电池 C9 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.28 | 0.65 | 46800 | 75 | 3.5 |
| 电池 C10 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.45 | 0.65 | 43200 | 71 | 3.5 |
| 电池 C11 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.56 | 0.65 | 39600 | 65 | 3.5 |
| 电池 C12 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.45 | 39600 | 69 | 3.5 |
| 电池 C13 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.50 | 39600 | 73 | 3.5 |
| 电池 C14 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.60 | 43200 | 78 | 3.5 |
| 电池 C15 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.70 | 43200 | 79 | 3.5 |
| 电池 C16 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.80 | 39600 | 72 | 3.5 |
| 电池 C17 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 0.11 | 0.85 | 57600 | 69 | 3.5 |
| 电池 C18 | 4.2 | 0.12 | 袋 | 负极板 | 正极侧 | 0.11 | 0.65 | 43200 | 55 | 3.5 |

[0201] 以下对表6所示的构成以外的通用的构成进行说明。

[0202] 正极板2通过将氧化铅粉与硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0203] 负极板3通过在氧化铅粉中添加有机添加剂等并用硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0204] 负极格栅由材料为Pb-1.2Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,表面层由Pb-3质量% Sb箔构成。另外,正极格栅由材料为Pb-1.6Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,没有设置表面层。

[0205] 在将制作的正极板2及负极板3熟化干燥后,将正极板2和负极板3隔着隔板4地交替重叠,制作7片正极板2和8片负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5。将该极板群5分别收纳在隔成6个的单元电池室6中,将6个单元电池串联连接而制作实施例及比较例所涉及的铅蓄电池。

[0206] 向该铅蓄电池中注入由密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸构成的电解液,进行电槽化成,得到12V48Ah的铅蓄电池。

[0207] <正极活性物质的密度、总细孔容积的测定>

[0208] 熟化干燥后的正极板2用汞压入法(孔隙计)测定正极活性物质的密度和总细孔容积。

[0209] 求出按照填埋直径 $5\mu\text{m}$ 以上的孔的条件压入了汞的状态的试样(正极板的活性物

质)的体积a,通过用试样的质量b除以该a得到密度 b/a (g/ml)。

[0210] 另外,在一边变化汞的压入条件一边求出试样(正极板的活性物质)的与诸孔径相应的体积时,求出 $0.003\mu\text{m}$ 以上且 $180\mu\text{m}$ 以下的细孔容积之和c,用该c除以试样的质量b,得到总细孔容积 c/b (ml/g)。

[0211] (2) 铅蓄电池的特性评价

[0212] (2-1) 寿命特性的评价

[0213] 对制作的铅蓄电池,重复进行了设想了怠速停止的充放电,评价铅蓄电池的寿命特性。

[0214] 寿命特性的试验按照基本上基于电池工业会标准(SBA S 0101)的下述条件进行。再者,在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0215] (A) 在以放电电流45A放电59秒钟后,以300A放电1秒钟。

[0216] (B) 然后,以14.2V的充电电压(极限电流为100A)充电60秒钟。

[0217] (C) 以(A)、(B)的充放电作为1个循环,在每3600个循环放置48小时后,再次开始循环。

[0218] 重复上述的循环,将放电电压低于7.2V时的循环数作为寿命特性。再者,在上述试验中,直到30000个循环都不进行补水。

[0219] (2-2) “短距离行驶”方式的特性评价

[0220] 对制作的铅蓄电池1,重复进行了设想了“短距离行驶”方式的充放电,进行铅蓄电池的“短距离行驶”方式的特性评价。再者,在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0221] (A) 以9.6A放电2.5小时,然后放置24小时。

[0222] (B) 接着,以放电电流20A放电40秒钟。

[0223] (C) 接着,以14.2V的充电电压(极限电流为50A)充电60秒钟。

[0224] (D) 在将(B)、(C)的充放电重复18次后,以20mA的放电电流放电83.5小时。

[0225] (E) 以(B)~(D)的充放电作为1个循环,重复20个循环。

[0226] 测定上述20个循环后的铅蓄电池的充电状态(SOC),将此值作为“短距离行驶”方式的特性。

[0227] (2-3) 过放电后的充电恢复性

[0228] (A) 以5小时率电流(放电电流9.8A)放电到10.5V。

[0229] (B) 然后,施加相当于10W的负荷,在 $40^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在放电14天后,以开路状态放置14天。

[0230] (C) 然后,在 $25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的温度下,以15.0V的充电电压(极限电流为25A)充电4小时。

[0231] (D) 然后,在 $-15^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的大气中放置16小时以上后,以300A放电到6.0V。

[0232] 评价了直到铅蓄电池的电压达到6.0V的持续时间作为过放电的SOC恢复性。

[0233] 过放电后的充电恢复性的评价是设想了下述情况的试验:在铅蓄电池达到过放电状态后,恢复了的铅蓄电池再次以“短距离行驶”方式使用而重复进行充放电时,如果充电恢复性差,则因为伴随着反应用表面积减少而发生的充电接受性下降,因而使放电导致的SOC的下降增大,故障防护装置工作的事态变得显著。

[0234] (正极活性物质的密度、总细孔容积)

[0235] 关于电池C1~C5、比较电池A、B,使正极活性物质的密度、总细孔容积作为参数进行了变化,使其它条件相同,由此比较电池特性。

[0236] 如表6所示可知,正极活性物质密度为3.6~4.8g/ml或者正极活性物质中的总细孔容积为0.06~0.18ml/g的范围的电池C1~C5的寿命特性为28000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为70%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,正极活性物质密度为3.9~4.5g/ml或者正极活性物质中的总细孔容积为0.09~0.15ml/g的范围的电池C2~4的寿命特性为39000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为75%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0237] 与此相对,正极活性物质密度为低于3.6g/ml的3.5g/ml或者正极活性物质中的总细孔容积为超过0.18ml/g的0.19ml/g的比较电池A的“短距离行驶”方式特性即SOC为75%,但寿命特性低至18000次。据认为这是由于因充放电而使正极活性物质软化,从极板脱落,使整体的电池容量降低。

[0238] 另外,正极活性物质密度为超过4.8g/ml的5g/ml或者正极活性物质中的总细孔容积为低于0.06ml/g的0.04ml/g的比较电池B的寿命特性优异,达到57600次,但“短距离行驶”方式特性即SOC低至45%。据认为其原因在于因正极活性物质过于紧密地填塞而使电解液充分进入到正极内部,不能用于充放电。

[0239] (隔板形状)

[0240] 以实施例的电池C3为基础,制作不同点仅在于隔板形状不是袋状而是板状(也就是说,仅仅是隔板不包住负极板而夹在负极板与正极之间)的比较例所涉及的比较电池C和不是将负极板而是将正极板收纳在袋状的隔板中的比较电池D,进行评价(表6)。

[0241] 比较电池C的寿命特性优异达到39600次,但“短距离行驶”方式特性即SOC低至50%。

[0242] 另外,比较电池D也与比较电池C同样,“短距离行驶”方式特性方面即SOC低至51%。

[0243] 如上所述“短距离行驶”方式特性变差均认为是因为:与电池C3不同,负极板密合在单元电池室内壁上,电解液不能进入其边界面,负极活性物质的一部分没有被利用从而使充电接受性降低。

[0244] (电解液中的Na浓度)

[0245] 以实施例的电池C3为基础,制作将电解液中的Na离子的含量变化为0.005~0.56mol/L的范围的电池C6~C11,评价各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。

[0246] 这里,电解液中的Na离子的含量是通过使添加到电解液中的硫酸钠的量发生变化来进行调整的。

[0247] 如表6所示可知,电解液中的Na离子的含量为0.01~0.45mol/L的范围的电池C7~10的寿命特性为43000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为70%以上,而且表示过放电的恢复性的持续时间为3分钟以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,电解液中的Na离子的含量为0.03~0.28mol/L的范围的电池C3、8、9的寿命特性为46000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为75%以上,表示过放电的恢复性的持续时间为3分

钟以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0248] 与此相对,在电解液中的Na离子的含量为 0.005mol/L 的电池C6的表示过放电恢复性的持续时间缩短至1.5分钟。据认为其理由是因Na离子少从而使过放电时的导电性降低。

[0249] 另外,电解液中的Na离子的含量为 0.56mol/L 的电池C11的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至65%。据认为其理由是因Na离子多而使充电接受性降低。

[0250] 从以上的结果可知,通过在电解液中含有 $0.01\sim 0.45\text{mol/L}$ 的钠离子,更优选含有 $0.03\sim 0.28\text{mol/L}$ 的钠离子,过放电的恢复性提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0251] (单元电池室宽度和极板总厚度的比率)

[0252] 以实施例的电池C3为基础,制作在将单元电池室的在极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板及负极板的总厚度记为W时,将W/L变化为 $0.45\sim 0.85$ 的范围的电池C12~17,评价各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。

[0253] 图3示出了单元电池室6的剖视图,将被收纳在单元电池室6内的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L,将正极板2的厚度记为W1,将负极板3的厚度记为W2,将正极板2及负极板3的总厚度($W1\times 7+W2\times 8$)记为W。

[0254] 如表6所示可知,在W/L为 $0.50\sim 0.80$ 的范围的电池C3、C13~C16的寿命特性为39000次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为70%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,W/L为 $0.60\sim 0.70$ 的范围的电池C3、C14、C15的寿命特性为43000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为75%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0255] 与此相对,W/L为0.45的电池C12的寿命特性为39600次,但“短距离行驶”方式特性即SOC为69%的低位。据认为这是由于因活性物质不足而使充电接受性降低。

[0256] 另外,W/L为0.85的电池C17的寿命特性为57600次,但“短距离行驶”方式特性即SOC为69%的低位。据认为这是由于因电解液没有充分蔓延从而使充电接受性降低。

[0257] 从以上的结果可知,通过使W/L在 $0.50\sim 0.80$,更优选在 $0.60\sim 0.70$,充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0258] (设置在隔板上的棱)

[0259] 在电池C3中为了提高充电接受性,如图3所示,在收纳了负极板3的袋状的隔板4的内侧设置有用在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱15。为了确认该棱15的效果,制作了棱15不设置在负极板3侧而设置在正极板2侧的电池C18,进行了评价。再者,将棱15的高度设定为 0.2mm ,与隔板4一体地形成。

[0260] 如表6所示可知,在隔板的内侧、在负极板侧设置了棱的电池C3的寿命特性为46000次以上,“短距离行驶”方式特性即SOC也为75%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。

[0261] 与此相对,将棱设置在正极板侧的电池C18的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为55%的低位。据认为这是由于如果配置在极板群两侧的负极板被压紧到单元电池室的内壁

上,则不能在负极板与单元电池室之间形成间隙,电解液的蔓延不足,因而使充电接受性降低。

[0262] 从以上的结果可知,通过将负极板收纳在袋状的隔板中,且在隔板内侧设置用于在负极板与隔板之间形成一定的间隙的多个棱,铅蓄电池的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0263] 在本实施方式中,也可以在正极中添加硫酸锡。如果在正极中添加硫酸锡,则放电容量提高,因此是优选的。

[0264] (第4实施方式)

[0265] 图2是示意性地表示本发明的第4实施方式中的铅蓄电池1的构成的概略图。

[0266] 如图2所示,在铅蓄电池1中,多个正极板2及负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5与电解液一起被收纳在单元电池室6中。

[0267] 这里,正极板2具备正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板3具备负极格栅和填充在负极格栅中的负极活性物质。再者,本实施方式中的正极格栅及负极格栅都由不含锑(Sb)的铅或铅合金形成,例如由Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金形成。

[0268] 多个正极板2的正极格栅的极耳部9彼此通过正极汇流排(极板连接片)7相互并联连接,多个负极板3的负极格栅的极耳部10彼此通过负极汇流排(极板连接片)8相互并联连接。另外,被收纳在各单元电池室6内的多个极板群5通过连接体11串联连接。在两端的单元电池室6中的正极汇流排7及负极汇流排8上,分别焊接有极柱(未图示出来),将各极柱分别焊接在配设于盖14上的正极端子12及负极端子13上。

[0269] 在本实施方式中,在负极格栅的表面上形成有由含锑的铅合金形成的表面层(未图示出来)。含锑的铅合金具有降低氢过电压的效果,由此能够提高铅蓄电池1的充电接受性。再者,优选表面层由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

[0270] 另外,在本实施方式中,在将每个单元电池室6的正极活性物质的质量记为 M_P 、将电解液中所包含的硫酸的质量记为 M_S 时,质量比 M_S/M_P 优选设定在0.50~0.74的范围,更优选设定在0.57~0.70的范围。如果硫酸与正极活性物质的质量比 M_S/M_P 在该范围内,则能够维持寿命特性,并且能够提高铅蓄电池1的充电接受性,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够抑制故障防护装置工作。

[0271] 另外,在本实施方式中,在将单元电池室6的在极板群5的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板2及负极板3的总厚度记为W时,W/L优选在0.50~0.80的范围。W/L的值为正极板2和负极板3的间隙的大小,换句话说,为电解液的蔓延量的指标,如果W/L的值在0.50~0.80的范围,则铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0272] 另外,在本实施方式中,优选将正极活性物质的密度设定在3.6~4.8g/ml的范围,更优选设定在3.9~4.5g/ml的范围。由此,铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够抑制故障防护装置工作。

[0273] 另外,在本实施方式中,优选极板连接片(汇流排)7、8及连接体11由不含锑而含有锡的铅合金形成。由于极板连接片(汇流排)7、8及连接体11(以下称为“连接部件”)不含锑,所以可抑制因锑溶出到电解液中而导致的极耳部9、10的腐蚀。由此,铅蓄电池1的寿命特性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故

障防护装置工作。

[0274] 实施例4

[0275] 以下,通过列举本发明的实施例,对本发明的构成及效果进一步进行说明。再者,本发明并不限于这些实施例。

[0276] (1) 铅蓄电池的制作

[0277] 本实施例中制作的铅蓄电池1为JIS D5301中规定的D23L型的尺寸的富液式铅蓄电池。在各单元电池室6中收纳7片正极板2和8片负极板3,负极板3被收纳在袋状的聚乙烯制隔板4中。

[0278] 正极板2通过将氧化铅粉与硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0279] 负极板3通过在氧化铅粉中添加有机添加剂等并用硫酸和蒸馏水进行混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0280] 在将制作的正极板2及负极板3熟化干燥后,将负极板3收纳在聚乙烯制的袋状的隔板4中,与正极板2交替地重叠,制作7片正极板2和8片负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5。将该极板群5分别收纳在隔成6个的单元电池室6中,制作6个单元电池串联连接而成的铅蓄电池1。

[0281] 向该铅蓄电池1中注入由密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸构成的电解液,进行电槽化成,得到12V48Ah的铅蓄电池1。

[0282] (2) 铅蓄电池的特性评价

[0283] (2-1) 寿命特性的评价

[0284] 对制作的铅蓄电池,重复进行了设想了怠速停止的充放电,进行了铅蓄电池的寿命特性的评价。

[0285] 寿命特性的试验在基本上按照电池工业会标准(SBA S 0101)的下述条件下进行。再者,在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0286] (A) 在以放电电流45A放电59秒钟后,以300A放电1秒钟。

[0287] (B) 然后,以14.2V的充电电压(极限电流为100A)充电60秒钟。

[0288] (C) 将(A)、(B)的充放电作为1个循环,在每3600个循环放置48小时后,再次开始循环。

[0289] 重复上述的循环,将放电电压低于7.2V时的循环数作为寿命特性。再者,在上述试验中,直到30000循环都不进行补水。

[0290] (2-2) “短距离行驶”方式的特性评价

[0291] 对制作的铅蓄电池1,重复进行了设想了“短距离行驶”方式的充放电,进行了铅蓄电池的“短距离行驶”方式的特性评价。再者,在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行。

[0292] (A) 以9.6A放电2.5小时,然后放置24小时。

[0293] (B) 以20A的放电电流放电40秒钟。

[0294] (C) 以14.2V的充电电压(极限电流为50A)充电60秒钟。

[0295] (D) 在将(B)、(C)的充放电重复18次后,以20mA的放电电流放电83.5小时。

[0296] (E) 以(B)~(D)的充放电作为1个循环,重复20个循环。

[0297] 对上述的20个循环后的铅蓄电池的充电状态(SOC)进行测定,将此值作为“短距离

行驶”方式的特性。

[0298] (实施例4-1)

[0299] 制作了下述电池D1~D7,评价了各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性,该电池D1~D7是在负极格栅的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层,而且在将每个单元电池室的正极活性物质的质量记为 M_P 、将电解液中所包含的硫酸的质量记为 M_S 时,将质量比 M_S/M_P 变化为0.45~0.98的范围。

[0300] 这里,负极格栅由材料为Pb-1.2Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,表面层由Pb-3质量% Sb箔构成。另外,正极格栅由材料为Pb-1.6Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,没有设置表面层。

[0301] 另外,通过将正极活性物质的质量变化为1.5~2.5摩尔的范围,将硫酸的质量变化为2.4~3.6摩尔的范围,进行质量比 M_S/M_P 的调整。

[0302] 表7示出了各特性的评价结果。再者,作为比较例,制作了负极格栅的表面上未设置表面层的电池D8。

[0303] 表7

| | 硫酸/正极活性物质的质量比 M_S/M_P | 负极板 | | “短距离行驶”方式特性 SOC (%) | 寿命特性 (次) |
|-------|----------------------------|----------|-------|------------------------|-------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | |
| 电池 D1 | 0.45 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 58 | 43200 |
| 电池 D2 | 0.50 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 71 | 43200 |
| 电池 D3 | 0.57 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 74 | 43200 |
| 电池 D4 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 75 | 43200 |
| 电池 D5 | 0.70 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 74 | 43200 |
| 电池 D6 | 0.74 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 71 | 36000 |
| 电池 D7 | 0.98 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 72 | 18000 |
| 电池 D8 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | 无 | 49 | 39600 |

[0304] 如表7所示可知,质量比 M_S/M_P 为0.50~0.74的范围的电池D2~6的寿命特性为36000次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为71%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,质量比 M_S/M_P 为0.57~0.70的范围的电池D3~D5,寿命特性为43200次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0306] 与此相对,质量比 M_S/M_P 为0.45的电池D1的寿命特性为43200次,但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至58%。据认为这是由于因相对于正极活性物质的量而言电解液的量不足,从而充电反应没有充分进行,充电接受性降低。

[0307] 另外,质量比 M_S/M_P 为0.98的电池D7的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为72%,但寿命特性低至18000次。据认为这是由于因相对于电解液的量而言正极活性物质的量不足,从而使正极活性物质的软化加重,如果重复充放电,则正极活性物质彼此的粘结性下降,使正极板的劣化加重。

[0308] 另一方面,在负极格栅上未设置表面层的电池D8的寿命特性为39600次,但表示“短距离行驶”方式特性的SOC非常低,为49%。据认为这是由于因在负极格栅的表面上未设置含Sb的铅合金箔,从而氢过电压没有降低,充电接受性低。

[0309] 从以上的结果可知,通过在不含锑的负极格栅的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层,且使电解液中所包含的硫酸与正极活性物质的质量比 M_s/M_p 在0.50~0.74的范围,更优选在0.57~0.70的范围,能够实现抑制了故障防护装置工作且适合于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车的铅蓄电池。

[0310] (实施例4-2)

[0311] 为了进一步提高充电接受性,相对于实施例4-1中所制作的电池D4,制作了将单元电池室的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板及负极板的总厚度记为W时,将W/L变化为0.45~0.85的范围的电池D9~D15,评价了各电池的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。这里,电池D12与实施例4-1中所制作的电池D4相同。

[0312] 图3示出了单元电池室6的剖视图,将被收纳在单元电池室6内的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L,将正极板2的厚度记为W1,将负极板3的厚度记为W2,将正极板2及负极板3的总厚度($W1 \times 7 + W2 \times 8$)记为W。

[0313] 表8示出了各特性的评价结果。

[0314] 表8

[0315]

| | 硫酸/正极活性物质的质量比 M_s/M_p | 负极板 | | 单元电池室与极板的厚度比 | “短距离行驶”方式特性SOC (%) | 寿命特性(次) |
|--------|----------------------------|----------|-------|--------------|--------------------|---------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | | |
| 电池 D9 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.45 | 63 | 36000 |
| 电池 D10 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.50 | 71 | 36000 |
| 电池 D11 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.60 | 74 | 39600 |
| 电池 D12 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.65 | 75 | 43200 |
| 电池 D13 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.70 | 74 | 39600 |
| 电池 D14 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.80 | 71 | 36000 |
| 电池 D15 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 0.85 | 61 | 36000 |

[0316] 如表8所示可知,W/L为0.50~0.80的范围的电池D10~D14的寿命特性为36000次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为71%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,W/L为0.60~0.70的范围的电池D11~D13的寿命特性为39600次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0317] 与此相对,W/L为0.45的电池D9的寿命特性为36000次,但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至63%。据认为这是由于因相对于正极活性物质的量而言负极活性物质的量不足从而使充电接受性降低。

[0318] 另外,W/L为0.85的电池D15的寿命特性为36000次,但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至61%。据认为这是由于因电解液没有充分蔓延从而使充电接受性降低。

[0319] 从以上的结果可知,通过使W/L在0.50~0.80,更优选在0.60~0.70,充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0320] (实施例4-3)

[0321] 接着,为了进一步提高充电接受性,制作了相对于实施例4-1中所制作的电池D4将正极活性物质的密度变化为3.5~5.0g/ml的范围的电池D16~D22。这里,电池D19与实施例4-1中所制作的电池D4相同。另外,将正极活性物质的密度称为化成后的密度,按以下的方法进行测定。同时,还测定了相对于各正极活性物质的密度的正极的总细孔容积。

[0322] <正极活性物质的密度的测定>

[0323] 求出按汞压入法(孔隙计)中填埋直径为5 μ m以上的孔的条件压入汞的状态的试样(正极板的活性物质)的体积a,通过将试样的质量b除以该体积a来求出密度(也称堆积密度)b/a(g/ml)。

[0324] <正极的总细孔容积的测定>

[0325] 在汞压入法(孔隙计)中,在一边变化汞的压入条件一边求出试样(正极板的活性物质)的与诸孔径相应的体积时,求出0.003 μ m以上且180 μ m以下的细孔容积之和c,将该细孔容积之和c除以试样的质量b,求出总细孔容积c/b(ml/g)。

[0326] 表9示出了各特性的评价结果。

[0327] 表9

[0328]

| | 硫酸/正极活性物质的质量比 M _S /M _P | 负极板 | | 正极活性物质的密度 (g/ml) | 正极的总细孔容积 (ml/g) | “短距离行驶”方式特性 SOC (%) | 寿命特性 (次) |
|--------|---|----------|-------|---------------------|--------------------|------------------------|-------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | | | |
| 电池 D16 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 3.5 | 0.19 | 75 | 28800 |
| 电池 D17 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 3.6 | 0.18 | 74 | 36000 |
| 电池 D18 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 3.9 | 0.15 | 75 | 39600 |
| 电池 D19 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 4.2 | 0.12 | 75 | 43200 |
| 电池 D20 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 4.5 | 0.09 | 74 | 43200 |
| 电池 D21 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 4.8 | 0.06 | 71 | 43200 |
| 电池 D22 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 5.0 | 0.04 | 55 | 43200 |

[0329] 如表9所示可知,正极活性物质的密度为3.6~4.8g/ml的范围(正极的总细孔容积为0.06~0.18ml/g的范围)的电池D17~D21的寿命特性为36000次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为71%以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,正极活性物质的密度为3.9~4.5g/ml的范围(正极的总细孔容积为0.09~0.15ml/g的范围)的电池D18~20的寿命特性为39600次以上,表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0330] 与此相对,正极活性物质的密度为3.5g/ml(正极的总细孔容积为0.19ml/g)的电池D16的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为75%,但寿命特性低至28800次。据认为这是由于因正极活性物质彼此的粘结性低从而使正极板的劣化加重。

[0331] 另外,正极活性物质的密度为5.0g/ml(正极的总细孔容积为0.04ml/g)的电池D22的寿命特性为43200次,但表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至55%。据认为这是由于因正极活性物质过于紧密地堵塞而使电解液没有充分地在正极中蔓延,从而充电接受性降低。

[0332] 从以上的结果可知,通过使正极活性物质的密度在3.6~4.8g/ml的范围(正极的

总细孔容积在0.06~0.18ml/g的范围),更优选正极活性物质的密度在3.9~4.5g/ml的范围(正极的总细孔容积在0.09~0.15ml/g的范围),能够维持充分的寿命特性,同时充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0333] (实施例4-4)

[0334] 接着,为了进一步提高寿命特性,相对于实施例4-1中所制作的电池D4,制作使连接部件(极板连接片(汇流排))7、8及连接体11的构成变化的电池D23,评价电池D4和电池D23的寿命特性及“短距离行驶”方式的特性。

[0335] 这里,电池D23的连接部件由含锑的铅合金(Pb-2.7Sb)构成,电池D4的连接部件由不含锑而含锡的铅合金(Pb-2.5Sn)构成。

[0336] 表10示出了各特性的评价结果。

[0337] 表10

| [0338] | 硫酸/正极活性物质的质量比 M _S /M _P | 负极板 | | 连接部件 | “短距离行驶”方式特性 SOC (%) | 寿命特性 (次) |
|--------|---|----------|-------|-------|------------------------|-------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | | | |
| 电池 D4 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | Pb-Sn | 75 | 43200 |
| 电池 D23 | 0.66 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | Pb-Sb | 74 | 28800 |

[0339] 如表10所示可知,由不含锑而含锡的铅合金形成连接部件而得到的电池D4与由含锑的铅合金形成连接部件的电池D23相比,寿命特性提高。据认为这是由于因电池D4的连接部件不含有锑从而抑制了由锑溶出到电解液中而导致的极耳部9、10的腐蚀。

[0340] 从以上的结果可知,通过由不含锑而含锡的铅合金形成包含极板连接片及连接体的连接部件,寿命特性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0341] 再者,作为连接部件,包含用于连接极板连接片和外部端子的极柱,该极柱也可以由不含锑而含锡的铅合金形成。

[0342] (第5实施方式)

[0343] 图2是示意性地表示本发明的第5实施方式中的铅蓄电池1的构成的概略图。

[0344] 如图2所示,在铅蓄电池1中,多个正极板2及负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5与电解液一起被收纳在单元电池室6中。

[0345] 这里,正极板2具备正极格栅和填充在正极格栅中的正极活性物质,负极板3具备负极格栅和填充在负极格栅中的负极活性物质。再者,本实施方式中的正极格栅及负极格栅都由不含锑(Sb)的铅或铅合金形成,例如由Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金形成。

[0346] 多个正极板2的正极格栅的极耳部9彼此通过正极汇流排7相互并联连接,多个负极板3的负极格栅的极耳部10彼此通过负极汇流排8相互并联连接。另外,收纳在各单元电池室6内的多个极板群5通过连接体11串联连接。在两端的单元电池室6中的正极汇流排7及负极汇流排8上,分别焊接有极柱(未图示出来),将各极柱分别焊接在配设于盖14上的正极端子12及负极端子13上。

[0347] 在本实施方式中,在负极格栅的表面上形成有由含锑的铅合金形成的表面层(未

图示出来)。含锑的铅合金具有降低氢过电压的效果,由此能够提高铅蓄电池1的充电接受性。再者,优选表面层由锑含量为1.0~5.0质量%的Pb-Sb系合金形成。

[0348] 另外,在本实施方式中,负极板3被配置在极板群5的两侧、并且负极板3被收纳在袋状的隔板4中。由此,电解液也能够蔓延到配置于极板群5两侧的负极板3中,所以铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0349] 另外,在本实施方式中,电解液含有0.01~0.45mol/L的范围的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的范围的钠离子。电解液中的钠离子具有提高过放电后的充电恢复性的效果,由此过放电后恢复了的铅蓄电池即使再次以“短距离行驶”方式使用,重复充放电,也能够抑制由放电所导致的SOC的下降,因而能够抑制故障防护装置工作。

[0350] 另外,在本实施方式中,在将单元电池室6的在极板群5的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板2及负极板3的总厚度记为W时,W/L优选在0.50~0.80的范围。W/L的值为正极板2和负极板3的间隙的大小,换句话说,为电解液的蔓延量的指标,如果W/L的值在0.50~0.80的范围,则铅蓄电池1的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0351] 另外,在本实施方式中,优选的是,至少在被配置于极板群5两侧的负极板3上、在隔板4的内侧设置有用于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱。由此,能够使电解液在配置于极板群5两侧的负极板3与隔板4之间形成的空隙中蔓延,从而能够进一步提高铅蓄电池1的充电接受性。

[0352] 再者,只要至少在收纳被配置于极板群5两侧的负极板3的隔板4上设置多个棱,就可发挥上述效果,当然也可以在收纳全部负极板3的隔板4上设置多个棱。另外,在铅蓄电池1只有1个单元电池室6的情况下,铅蓄电池1的电槽也可以兼作该单元电池室6。

[0353] 实施例5

[0354] 以下,通过列举本实施方式的实施例,对本发明的构成及效果进一步进行说明。再者,本发明并不限于这些实施例。

[0355] (1) 铅蓄电池的制作

[0356] 按本实施例制作的铅蓄电池1是JIS D5301中规定的D23L型的尺寸的富液式铅蓄电池。在各单元电池室6中收纳了7片正极板2和8片负极板3,负极板3被收纳在袋状的聚乙烯制隔板4中。

[0357] 正极板2通过将氧化铅粉与硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0358] 负极板3通过在氧化铅粉中添加有机添加剂等并用硫酸和蒸馏水混炼来制成铅膏、然后将该铅膏填充在由钙系铅合金的组成构成的拉网格栅中来制作。

[0359] 在将制作的正极板2及负极板3熟化干燥后,将负极板3收纳在聚乙烯制的袋状的隔板4中,与正极板2交替地重叠,制作7片正极板2和8片负极板3隔着隔板4层叠而成的极板群5。将该极板群5分别收纳在隔成6个的单元电池室6中,制作6个单元电池串联连接而成的铅蓄电池1。

[0360] 向该铅蓄电池1中注入由密度为1.28g/cm³的稀硫酸构成的电解液,进行电槽化成,得到12V48Ah的铅蓄电池1。

- [0361] (2) 铅蓄电池的特性评价
- [0362] (2-1) “短距离行驶”方式的特性评价
- [0363] 对于制作的铅蓄电池1,重复进行了设想了“短距离行驶”方式的充放电,进行了铅蓄电池的“短距离行驶”方式的特性评价。再者,在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行。
- [0364] (A) 以9.6A放电2.5小时,然后放置24小时。
- [0365] (B) 以20A的放电电流放电40秒钟。
- [0366] (C) 以14.2V的充电电压(极限电流为50A)充电60秒钟。
- [0367] (D) 在将(B)、(C)的充放电重复18次后,以20mA的放电电流放电83.5小时。
- [0368] (E) 以(B)~(D)的充放电作为1个循环,重复20个循环。
- [0369] 对上述的20个循环后的铅蓄电池的充电状态(SOC)进行测定,将此值作为“短距离行驶”方式的特性。
- [0370] (2-2) 过放电后的充电恢复性
- [0371] 对于制作的铅蓄电池1,设想再次以“短距离行驶”方式使用过放电后恢复了的铅蓄电池1,用以下方法评价重复充放电时的充电恢复性。
- [0372] (A) 以5小时率电流(放电电流为9.8A)放电到10.5V。
- [0373] (B) 然后,施加相当于10W的负荷,在 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在放电14天后,以开路状态放置14天。
- [0374] (C) 然后,在 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的温度下,以15.0V的充电电压(极限电流为25A)充电4小时。
- [0375] (D) 然后,在 $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的大气中放置16小时以上后,以300A放电到6.0V。
- [0376] 评价了直到铅蓄电池的电压达到6.0V的持续时间作为过放电的SOC恢复性。
- [0377] (实施例5-1)
- [0378] 制作在负极格栅的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层,而且在电解液中添加硫酸钠(Na_2SO_4),将Na离子的含量变化为0.005~0.56mol/L的范围的电池E1~E7,评价各电池的“短距离行驶”方式的特性及过放电后的充电恢复性。再者,将负极板配置在极板群两侧,且收纳在袋状的隔板中。
- [0379] 这里,负极格栅由材料为Pb-1.2Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,表面层由Pb-3质量% Sb箔构成。另外,正极格栅由材料为Pb-1.6Sn-0.1Ca的拉网格栅构成,没有设置表面层。
- [0380] 表11示出了各特性的评价结果。再者,作为比较例,制作了负极格栅表面未设置表面层的电池E8及在袋状的隔板中不收纳负极板而收纳正极板的电池E9。
- [0381] 表11

[0382]

| | Na 离子含量 (mol/L) | 负极板 | | 隔板 | | “短距离行 驶”特性 SOC (%) | 过放电的恢复性 持续时间(分钟) |
|-------|--------------------|----------|-------|----|-----|--------------------------|---------------------|
| | | 负极格栅 | 表面层 | 形状 | 收纳 | | |
| 电池 E1 | 0.005 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 73 | 1.5 |
| 电池 E2 | 0.01 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 73 | 2.5 |
| 电池 E3 | 0.03 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 74 | 2.9 |
| 电池 E4 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 75 | 3.0 |
| 电池 E5 | 0.28 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 74 | 3.0 |
| 电池 E6 | 0.45 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 70 | 3.0 |
| 电池 E7 | 0.56 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 59 | 2.9 |
| 电池 E8 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | 无 | 袋 | 负极板 | 57 | 2.9 |
| 电池 E9 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 正极板 | 56 | 2.5 |

[0383] 如表11所示可知,电解液中的Na离子的含量为0.01~0.45mol/L的范围的电池E2~E6的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为70%以上,且表示过放电后的恢复性的持续时间为2.9分钟以上。满足这些值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。而且,一旦在铅蓄电池达到过放电状态后,即使再次以“短距离行驶”方式使用,也能够抑制由放电所导致的SOC的下降,抑制故障防护装置工作。

[0384] 特别是,电解液中的Na离子的含量为0.03~0.28mol/L的范围的电池E3~E5的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,且表示过放电的恢复性的持续时间为3.0分钟以上,都优异,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0385] 与此相对,电解液中的Na离子的含量为0.56mol/L的电池E7的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至59%。据认为这是由于电解液中的钠离子阻碍了充电反应。

[0386] 另外,电解液中的Na离子的含量为0.005mol/L的电池E1的表示过放电的恢复性的持续时间缩短至1.5分钟。据认为这是由于过放电后的恢复性降低。

[0387] 另一方面,负极格栅上未设置表面层的电池E8的表示“短距离行驶”方式特性的SOC非常低,为57%。据认为这是由于因没有在负极格栅的表面上设置含Sb的铅合金箔,从而没有降低氢过电压,充电接受性低。

[0388] 另外,将正极板收纳在袋状的隔板中的电池E9的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至56%。据认为这是由于因配置在极板群两侧的负极板没有被收纳在袋状的隔板中,从而使负极板被压紧到单元电池室的内壁上,其结果是,因电解液向单元电池室侧的负极板的蔓延不足,从而使充电接受性降低。

[0389] 从以上的结果可知,通过在不含锑的负极格栅的表面上形成由含锑的铅合金形成的表面层,而且在极板群的两侧配置被收纳在袋状的隔板中的负极板,另外,在电解液中含有0.01~0.45mol/L的范围的钠离子,更优选含有0.03~0.28mol/L的范围的钠离子,能够实现过放电后的充电恢复性优异、抑制故障防护装置工作并且适合于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车的铅蓄电池。

[0390] (实施例5-2)

[0391] 为了进一步提高充电接受性,相对于实施例5-1中所制作的电池E4,制作了将单

元电池室的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L、将多个正极板及负极板的总厚度记为W时,将W/L变化为0.45~0.85的范围的电池E10~E16,评价了各电池的“短距离行驶”方式的特性及过放电后的恢复性。这里,电池E13与实施例5-1中所制作的电池E4相同。

[0392] 图3示出了单元电池室6的剖视图,将被收纳在单元电池室6内的极板群的层叠方向上的内侧的距离记为L,将正极板2的厚度记为W1,将负极板3的厚度记为W2,将正极板2及负极板3的总厚度($W1 \times 7 + W2 \times 8$)记为W。

[0393] 表12示出了各特性的评价结果。

[0394] 表12

[0395]

| | Na 离子 含量 (mol/L) | 负极板 | | 隔板 | | 单元电池室 与极板的厚 度比 W/L | “短距离行 驶”特性 SOC(%) | 过放电的复性 持续时间 (分钟) |
|--------|------------------------|----------|-------|----|-----|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | 格栅组成 | 箔组成 | 形状 | 收纳 | | | |
| 电池 E10 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.45 | 67 | 2.7 |
| 电池 E11 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.50 | 71 | 2.8 |
| 电池 E12 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.60 | 74 | 2.8 |
| 电池 E13 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.65 | 75 | 3.0 |
| 电池 E14 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.70 | 74 | 3.0 |
| 电池 E15 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.80 | 71 | 2.7 |
| 电池 E16 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 0.85 | 66 | 2.5 |

[0396] 如表12所示可知,W/L为0.50~0.80的范围的电池E11~15的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为71%以上。满足该值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。特别是,W/L为0.60~0.70的范围的电池E12~14的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为74%以上,在以“短距离行驶”方式使用怠速停止车的情况下具有适宜的性能。

[0397] 与此相对,W/L为0.45的电池E10的表示“短距离行驶”方式特性的SOC低至67%。据认为这是由于因活性物质不足从而使充电接受性降低。

[0398] 另外,W/L为0.85的电池E16的“短距离行驶”方式特性即SOC也低至66%。据认为这是由于因电解液没有充分蔓延从而使充电接受性降低。

[0399] 再者,电池E10~E16的全部电池的表示过放电后的恢复性的持续时间长到2.5分钟以上。这是因为由于在电解液中含有0.11mol/L的Na离子,从而发挥了由Na离子提高过放电后的充电恢复性的效果。

[0400] 从以上的结果可知,通过使W/L在0.50~0.80,更优选在0.60~0.70,充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0401] (实施例5-3)

[0402] 接着,为了进一步提高充电接受性,相对于实施例5-1中所制作的电池E4,如图3所示,制作了收纳了负极板3的袋状的隔板4的内侧设置有用于在负极板3与隔板4之间形成一定的间隙的多个棱15的电池E17。再者,作为比较例,分别制作了将棱15设置在正极板2侧的电池E18、将正极板2收纳在袋状的隔板4中并将棱15设置在负极板3侧的电池E19、以及不

使用袋状的隔板4而使用板状的隔板并将棱15设置在负极板3侧的电池E20。这里,将棱15的高度设定为0.2mm,与隔板4一体地形成。

[0403] 表13示出了各特性的评价结果。

[0404] 表13

[0405]

| | Na 离子 含量 (mol/L) | 负极板 | | 隔板 | | | “短距离行 驶”特性 SOC(%) | 过放电的恢复 性持续时间 (分钟) |
|--------|------------------------|----------|-------|----|-----|-----|-------------------------|-------------------------|
| | | 格栅组成 | 箔组成 | 形状 | 收纳 | 棱 | | |
| 电池 E17 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 负极侧 | 75 | 3.0 |
| 电池 E18 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 负极板 | 正极侧 | 63 | 3.0 |
| 电池 E19 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 袋 | 正极板 | 负极侧 | 54 | 2.5 |
| 电池 E20 | 0.11 | Pb-Sn-Ca | Pb-Sb | 板 | - | 负极侧 | 57 | 2.7 |

[0406] 如表13所示可知,在隔板的内侧、在负极板侧设置了棱的电池E17的表示“短距离行驶”方式特性的SOC为75%。满足该值的铅蓄电池在即使以“短距离行驶”方式使用怠速停止车时也能够维持充分的寿命特性,并且能够抑制故障防护装置工作。

[0407] 与此相对,将棱设置在正极板侧的电池E18、将正极板收纳在袋状的隔板中且在负极板侧设置棱的电池E19、以及使用板状隔板并在负极板侧设置棱的电池E20这三者的表示“短距离行驶”方式特性的SOC都低至63%以下。据认为这是由于如果配置在极板群两侧的负极板被压紧到单元电池室的内壁上,则在负极板与单元电池室之间不能形成间隙,因而电解液的蔓延不足,充电接受性降低。

[0408] 再者,电池E17~E20的全部电池的表示过放电后的恢复性的持续时间长到2.5分钟以上。这是因为由于在电解液中含有0.11mol/L的Na离子,从而发挥了由Na离子提高过放电后的充电恢复性的效果。

[0409] 从以上的结果可知,通过将负极板收纳在袋状的隔板中,并且在隔板的内侧设置在负极板与隔板之间形成一定的间隙的多个棱,使铅蓄电池的充电接受性进一步提高,即使应用于以“短距离行驶”方式使用的怠速停止车,也能够更有效地抑制故障防护装置工作。

[0410] 以上,通过合适的实施方式对本发明进行了说明,但上述这些记述不是限定事项,当然能够进行多种变更。

[0411] 工业上的可利用性

[0412] 本发明对于怠速停止车用铅蓄电池是有用的。

[0413] 符号说明

[0414] 1 铅蓄电池,2 正极板,3 负极板,4 隔板,5 极板群,6 单元电池室,7 正极汇流排,8 负极汇流排,9、10 极耳部,11 连接体,12 正极端子,13 负极端子,14 盖,15 棱。

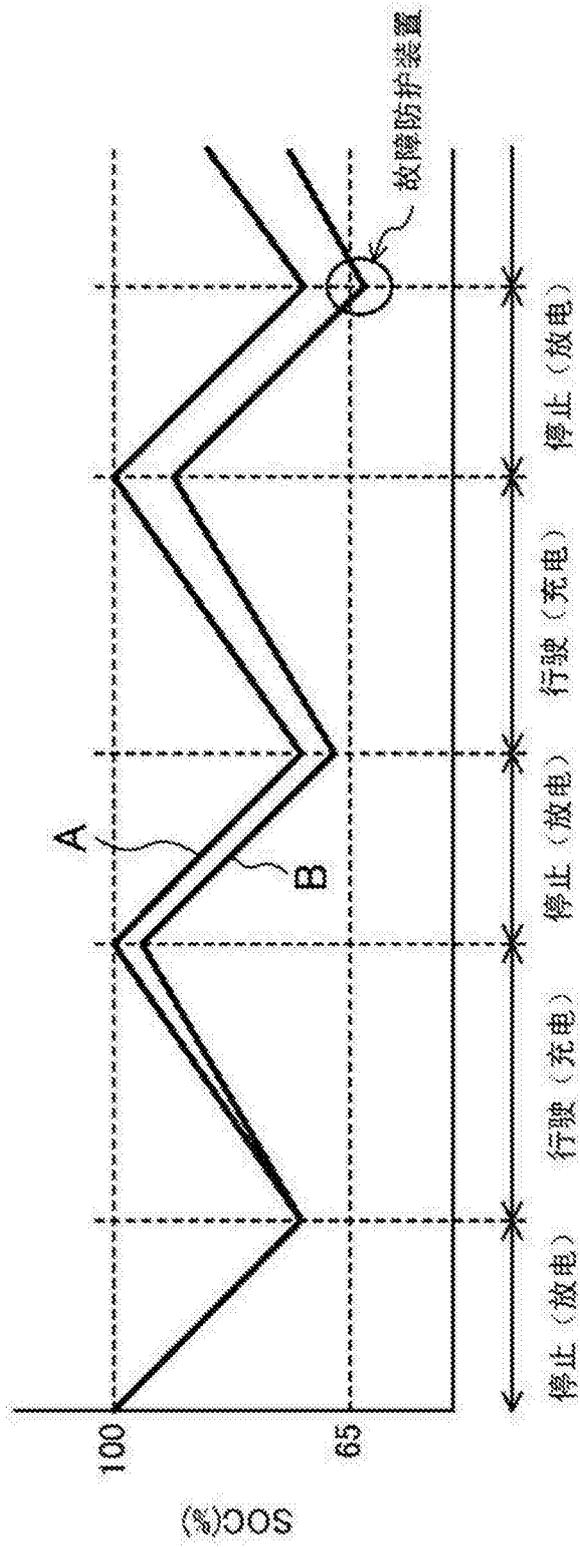


图1

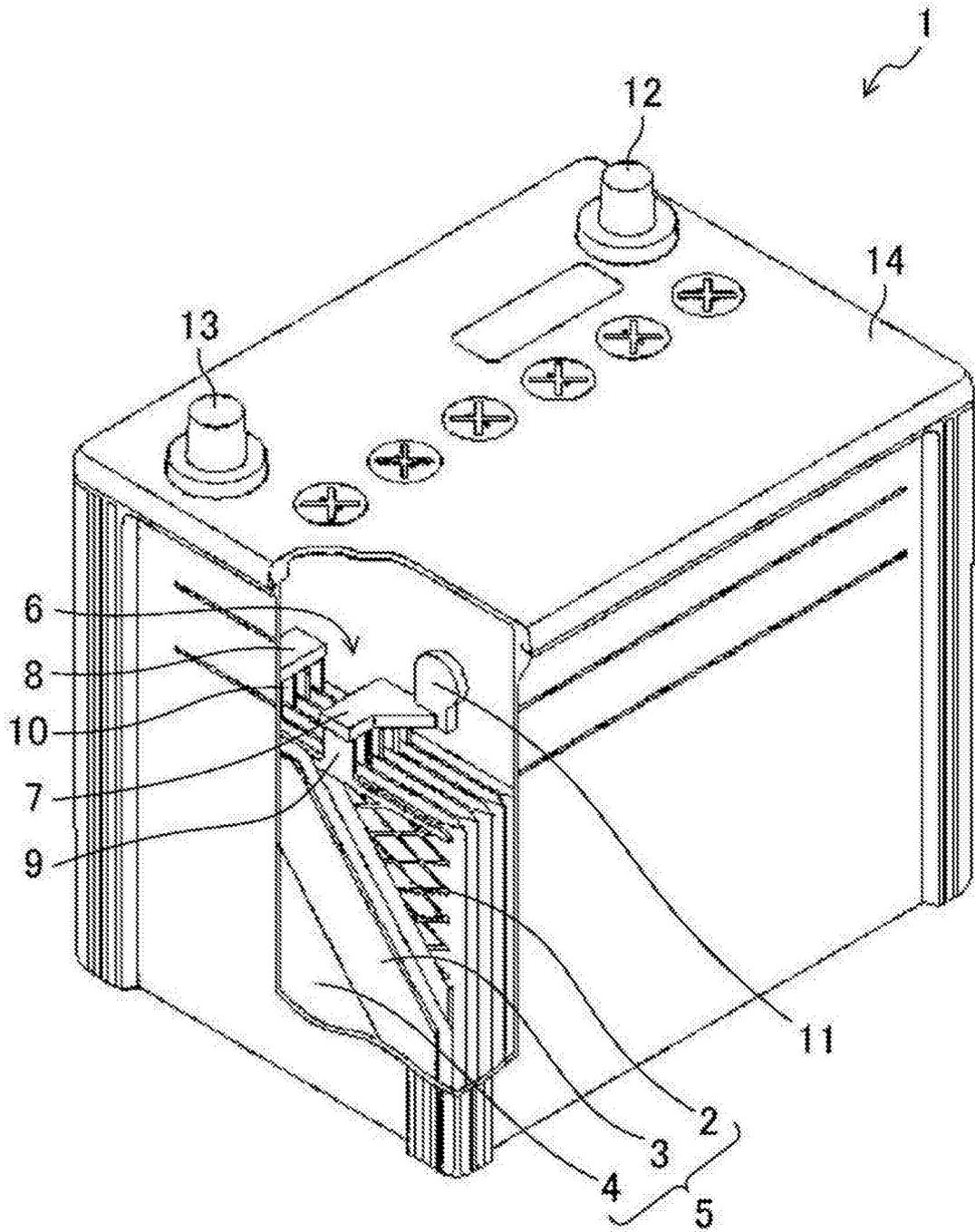


图2

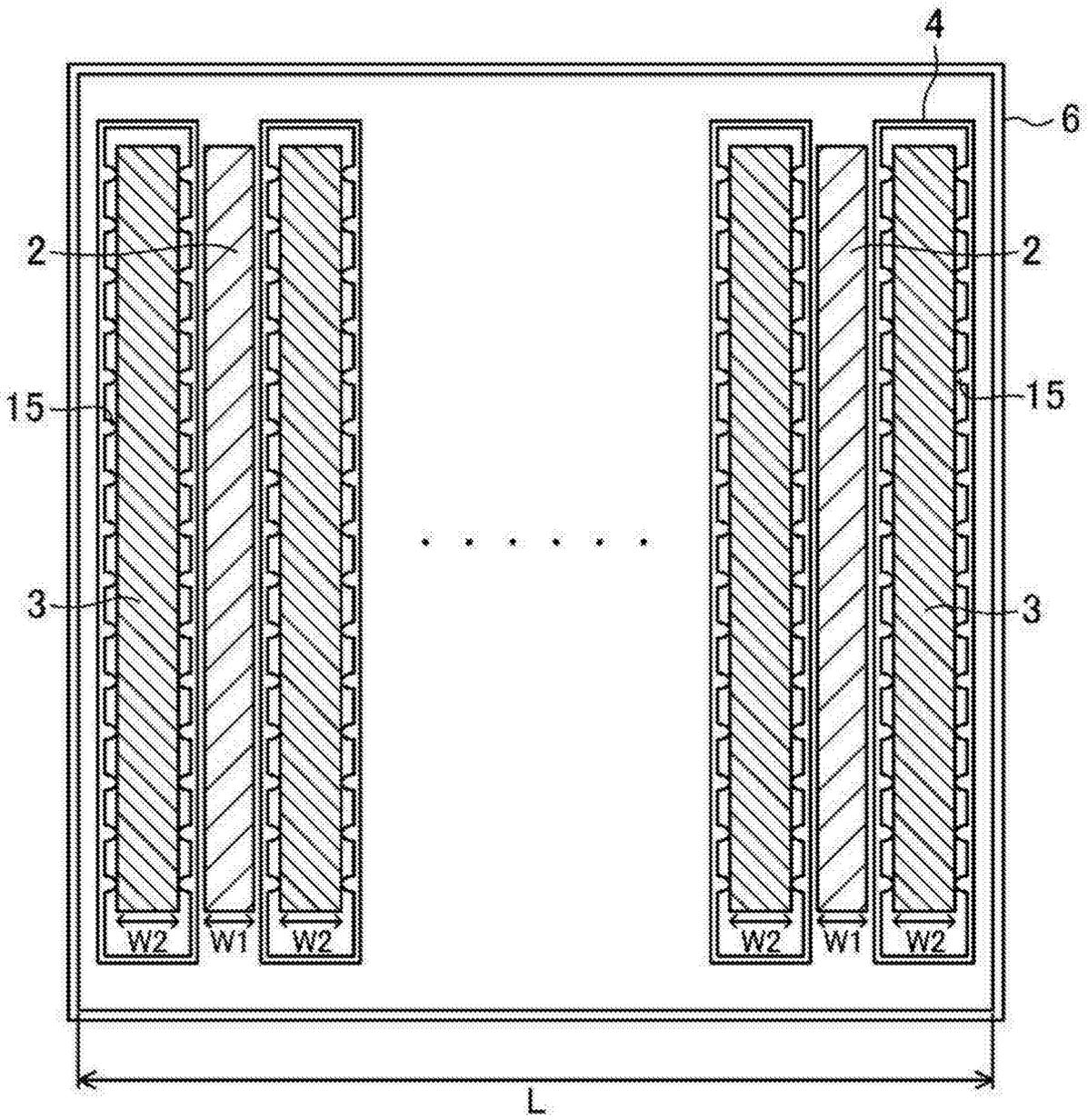


图3

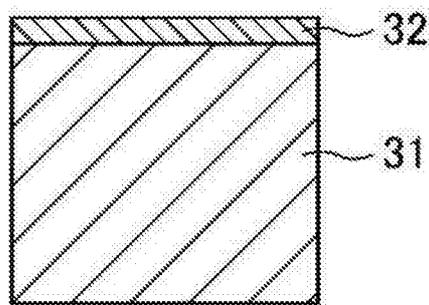


图4