

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/097522 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/06 (2006.01) H01M 4/56 (2006.01)
H01M 2/18 (2006.01) H01M 4/68 (2006.01)
H01M 2/28 (2006.01) H01M 4/73 (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01) H01M 10/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006226
- (22) 国際出願日: 2013年10月22日(22.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-279725 2012年12月21日(21.12.2012) JP
特願 2012-279710 2012年12月21日(21.12.2012) JP
特願 2012-279700 2012年12月21日(21.12.2012) JP
特願 2012-279617 2012年12月21日(21.12.2012) JP
特願 2012-279604 2012年12月21日(21.12.2012) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小笠原 悦子 (OGASAWARA, Etsuko). 原田 岬 (HARADA, Misaki). 杉江 一宏 (SUGIE,

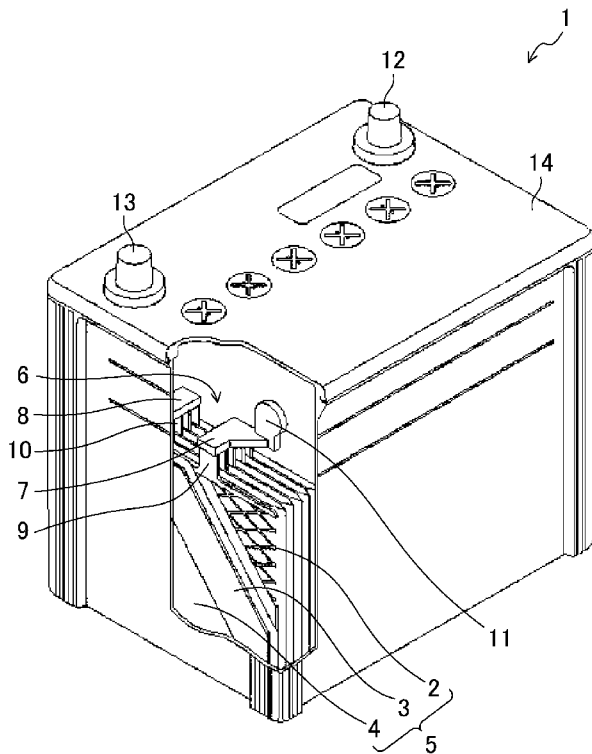
Kazuhiko). 泉 健治 (IZUMI, Kenji). 小島 優 (KOJIMA, Yu). 下田 一彦 (SHIMODA, Kazuhiko). 安藤 和成 (ANDO, Kazunari).

- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所 (MAEDA & PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町2丁目5番7号 大阪丸紅ビル5階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: LEAD-ACID BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池



(57) Abstract: The present invention provides a lead-acid battery that is applicable to idling stop vehicles to be used in a "short-distance driving" mode, and that has sufficient charge acceptability, durability (longevity characteristics), and also charge recoverability after overdischarge. This lead-acid battery is a lead-acid battery (1) wherein an electrode plate group (5) in which a positive electrode plate (2) and a negative electrode plate (3) are stacked with a separator (4) therebetween is housed in a cell chamber (6) together with an electrolytic solution. The positive electrode plate (2) includes: a positive-electrode grid made of lead or a lead alloy that does not include antimony; and a positive-electrode active material filled in the positive-electrode grid. The negative electrode plate (3) includes: a negative-electrode grid made of lead or a lead alloy that does not include antimony; a surface layer formed on the surface of the negative-electrode grid and made of a lead alloy that includes antimony; and a negative-electrode active material filled in the negative-electrode grid. If the mass, per said cell chamber (6), of the positive-electrode active material is M_P and that of the negative-electrode active material is M_N , the mass ratio M_N/M_P is within the range of from 0.70 to 1.10.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/097522 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルリングストップ車に適用しうる、十分な充電受入性、及び耐久性（寿命特性）、さらには、過放電後の充電回復性を併せ持った鉛蓄電池を提供する。本発明の鉛蓄電池は、正極板（2）及び負極板（3）がセパレータ（4）を介して積層された極板群（5）が、電解液と共にセル室（6）に收容された鉛蓄電池（1）であって、正極板（2）は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板（3）は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、負極格子に充填された負極活物質とを備え、セル室（6）当たりの正極活物質の質量を M_P 、負極活物質の質量を M_N としたとき、質量比 M_N/M_P は、0.70~1.10の範囲にある。

明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、アイドリングストップ車に使用される鉛蓄電池に関する。

背景技術

[0002] アイドリングストップ車は、停車中にエンジンを停止することで燃費を向上することができる。しかしながら、鉛蓄電池は、アイドリングストップ中に、エアコンやファンなどの全ての電力を供給するため、鉛蓄電池は充電不足になりやすい。そのため、鉛蓄電池は、充電不足を解消するために、短時間でより多くの充電ができる、高い充電受入性が要求される。また、アイドリングストップ車は、頻繁にエンジンのオン・オフを繰り返すため、放電によって生成された硫酸鉛を、充電によって二酸化鉛と鉛とに回復する間もなく、次の放電が行われるため、鉛蓄電池の寿命が低下しやすくなる。そのため、鉛蓄電池は、寿命の低下を解消するために、高い耐久性も併せ要求される。

[0003] 鉛蓄電池の充電受入性を向上させるために、特許文献1には、電解液にアルミニウムイオンを含有させた鉛蓄電池が記載されている。アルミニウムイオンは、放電時に、正極及び負極に生成される硫酸鉛の結晶の粗大化を抑制する効果を有し、これにより、鉛蓄電池の充電受入性能を向上させることができる。

[0004] また、負極格子の表面に鉛-アンチモン系合金層を設けると、アイドリングストップモードでの負極の耳痩せを抑制できることが特許文献1に記載されている。

[0005] また、鉛蓄電池の耐久性を向上させるために、特許文献2には、アンチモンを含まない負極格子の表面に、アンチモンを含む鉛合金層を設けた鉛蓄電池が記載されている。アンチモンを含む鉛合金層は、負極板を効率的に充電回復させる効果を有し、これにより、鉛蓄電池の耐久性を向上させることが

できる。

[0006] また、特許文献3には、アンチモンを含まない負極格子に、アンチモンを添加した負極活物質を充填し、かつ、正極活物質に対する負極活物質の質量比を、0.7～1.3の範囲にした鉛蓄電池が記載されている。負極活物質に添加されたアンチモンは、負極の水素過電圧を低下させる効果を有し、これにより、負極活物質の充電受入性を向上させることができる。さらに、正極活物質に対する負極活物質の質量比を、0.7～1.3の範囲にすることにより、鉛蓄電池が過放電されたときに、負極活物質からアンチモンが電解液に溶出し、負極耳に析出するのを抑制でき、これにより、負極耳の腐食を抑制することができる。

[0007] また、特許文献4には、アイドリングストップを伴う一時停止の頻度が多い使用条件によって生じる放電頻度の増加に起因する短寿命を解決するため、正極活物質密度を3.5～4.5 g/cc、電解液を比重1.240～1.260（20℃）及び負極板の添加剤であるカーボン量を負極活物質質量あたり0.5～2.0%とすることが開示されている。

[0008] また、特許文献5には、正極活物質に対する電解液中の硫酸の質量比を所定の範囲にし、かつ、電解液中に4ホウ酸ナトリウムを添加することによって、過放電後の再充電による鉛の樹枝状結晶の析出を抑制し、内部短絡を防止した制御弁式鉛蓄電池が記載されている。

[0009] また、特許文献6には、電解液に Na_2SO_4 などのアルカリ金属の硫酸塩を添加することによって、過放電時に硫酸濃度の低下に伴う鉛イオンの生成を抑制し、充電時に負極上に PbSO_4 が成長することによって、正極と負極間に短絡が発生するのを防止する技術が記載されている。また、電解液に添加された Na_2SO_4 は、過放電時に硫酸濃度の低下に伴う電解液の導電度の低下を抑制し、過放電後の充電回復性を向上させる効果も有する。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-4636号公報

特許文献2：特開2006-156371号公報

特許文献3：特開2006-114417号公報

特許文献4：特開2003-151617号公報

特許文献5：特開2007-35339号公報

特許文献6：特開平1-267965号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] アイドリングストップ車に使用される鉛蓄電池は、充電不足になりやすい。そのため、鉛蓄電池の過放電を防止する目的で、アイドリングストップ車には、充電状態（SOC）が所定値（例えば60%）以下になると鉛蓄電池を放電させないフェールセーフ機構が設けられている場合がある。

[0012] 図1は、アイドリングストップ車において、鉛蓄電池の放電と充電を繰り返したときの充電状態（SOC）を模式的に示したグラフである。図1に示した折れ線グラフは、車が停止中に鉛蓄電池が放電されて、SOCが低下し、再び、車が走行して鉛蓄電池が充電されて、SOCが回復され、これが繰り返されるパターンを示したものである。

[0013] 鉛蓄電池の充電受入性が高ければ、車の走行中に、鉛蓄電池はSOCが約100%まで回復するため、図1中の折れ線グラフAに示すように、アイドリングストップ車を長く走行させても、鉛蓄電池の充放電を繰り返すことができる。

[0014] しかしながら、鉛蓄電池の充電受入性が高くないと、図1中の折れ線グラフBに示すように、走行中に充電が十分にできず、SOCが100%まで回復しない状態で、車が停止すると、放電によるSOCの低下が大きくなる。このような充放電が繰り返されると、SOCが徐々に下がり続けることになる。この場合、アイドリングストップ車にフェールセーフ機構が設けられていると、SOCが所定値（例えば60%）以下になった時点で、フェールセーフ機構が働き、放電がストップする事態が生じる。

[0015] 特に、1回の走行距離が短い車の乗り方（以下、「チョイ乗り」という）

をする場合、走行中の充電が十分にできず、SOCが100%まで回復しないため、フェールセーフ機構が頻繁に作動する事態を招く。さらに、週末しか「チョイ乗り」をしないような場合には、停車中の自己放電や暗電流によるSOCの低下がさらに進むため、フェールセーフ機構が作動する事態がより顕著になる。しかしながら、従来、このような「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車にも適用しうる、十分な充電受入性、及び耐久性（寿命特性）を併せ持った鉛蓄電池はなかった。

[0016] さらに、一旦、鉛蓄電池が過放電状態になった後、回復した鉛蓄電池が、再び「チョイ乗り」モードで使用されて充放電が繰り返えされたとき、充電回復性が悪いと、充放電バランスが取れずに、再度フェールセーフ機構が作動する事態が顕著になり、最悪の場合、アイドリングストップが常に禁止状態となる。加えて、低SOCで使用されるため、サルフェーションの進行により、寿命が低下するおそれがある。しかしながら、従来、このような「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車にも適用しうる、十分な充電受入性、耐久性（寿命特性）、及び過放電後の充電回復性を併せ持った鉛蓄電池はなかった。

[0017] 本発明は、かかる課題に鑑みなされたもので、その主な目的は、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しうる、十分な充電受入性、及び耐久性（寿命特性）、さらには、過放電後の充電回復性を併せ持った鉛蓄電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明に係る鉛蓄電池は、複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、負極格子に充填された負極活物質とを備え、セル室当たりの正極活物質の質量を M_p 、負極活物質の質量を M_N

としたとき、質量比 M_N/M_P は、0.70～1.10の範囲にあることを特徴とする。

[0019] ある好適な実施形態において、正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる正極表面層と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる負極表面層と、負極格子に充填された負極活物質とを備え、正極格子の表面における正極表面層の面積 PS は、負極格子の表面における負極表面層の面積 NS よりも大きい。

[0020] ある好適な実施形態において、正極板は、鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、正極活物質の密度は 3.6 g/m^3 以上 4.8 g/m^3 以下、若しくは、正極活物質における全細孔容積は 0.06 ml/g 以上 0.18 ml/g 以下であり、負極板は、極板群の両側に配置されているとともに、袋状の前記セパレータに収容されている。

[0021] ある好適な実施形態において、正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、負極格子に充填された負極活物質とを備え、セル室当たりの正極活物質の質量を M_P 、電解液に含まれる硫酸の質量を M_S としたとき、質量比 M_S/M_P は、0.50～0.74の範囲にある。

[0022] ある好適な実施形態において、正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、負極格子に充填された負極活物質とを備え、極板群の両側には、袋状の前記

セパレータに收容された負極板が配置されており、電解液は、 $0.01 \sim 0.45 \text{ mol/L}$ の範囲のナトリウムイオンを含有している。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しうる、十分な充電受入性、及び耐久性（寿命特性）、さらには、過放電後の充電回復性を併せ持った鉛蓄電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]アイドリングストップ車における鉛蓄電池の放電と充電を繰り返したときの充電状態（SOC）を模式的に示したグラフである。

[図2]本発明の一実施形態における鉛蓄電池の構成を模式的に示した概観図である。

[図3]セル室に收容された極板群の構成を示した断面図である。

[図4]格子のストランドの断面を示した図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。また、本発明の効果を奏する範囲を逸脱しない範囲で、適宜変更は可能である。さらに、他の実施形態との組み合わせも可能である。

[0026] （第1の実施形態）

図2は、本発明の第1の実施形態における鉛蓄電池1の構成を模式的に示した概観図である。

[0027] 図2に示すように、鉛蓄電池1は、複数の正極板2及び負極板3がセパレータ4を介して積層された極板群5が、電解液と共にセル室6に收容されている。

[0028] ここで、正極板2は、正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板3は、負極格子と、負極格子に充填された負極活物質とを備えている。なお、本実施形態における正極格子及び負極格子は、共に、アンチモン（Sb）を含有しない鉛または鉛合金からなり、例えば、Pb-Ca合

金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金からなる。

[0029] 複数の正極板2は、正極格子の耳部9同士が正極ストラップ7によって、互いに並列接続されており、複数の負極板3は、負極格子の耳部10同士が負極ストラップ8によって、互いに並列接続されている。さらに、各セル室6内に收容された複数の極板群5は、接続体11によって直列接続されている。両端のセル室6における正極ストラップ7及び負極ストラップ8には、それぞれ極柱（不図示）が溶接されており、各極柱は、蓋14に配設された正極端子12及び負極端子13に、それぞれ溶接されている。

[0030] 本実施形態において、負極格子の表面には、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層（不図示）が形成されている。アンチモンを含む鉛合金は、水素過電圧を下げる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性を向上させることができる。なお、表面層は、アンチモンの含有量が1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなることが好ましい。

[0031] さらに、本実施形態において、セル室6当たりの正極活物質の質量を M_P 、負極活物質の質量を M_N としたとき、両者の質量比 M_N/M_P は、0.70～1.10の範囲、好ましくは、0.80～1.00の範囲に設定されている。正極活物質に対する負極活物質の質量比 M_N/M_P がこの範囲にあると、寿命特性を維持しつつ、鉛蓄電池1の充電受入性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0032] また、本実施形態において、電解液は、0.01～0.45 mol/Lの範囲、より好ましくは0.03～0.28 mol/Lの範囲のナトリウムイオンを含有している。電解液中のナトリウムイオンは、過放電回復性を向上させる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0033] また、本実施形態において、セル室6の極板群5の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板2及び負極板3の総厚みをWとしたとき、 W/L

は、0.50～0.80の範囲にあることが好ましい。W/Lの値は、正極板2と負極板3との隙間の大きさ、換言すれば、電解液の回り込み量の指標となり、W/Lの値が0.50～0.80の範囲にあると、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0034] また、本実施形態において、負極板3は、極板群5の両側に配置されており、かつ、負極板3は、袋状のセパレータ4に收容されており、セパレータ4の内側には、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられていることが好ましい。これにより、極板群5の両側に配置された負極板3にも、電解液が回り込むことができるため、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0035] なお、少なくとも極板群5の両側に配置された負極板3を收容するセパレータ4に複数のリブが設けられていれば、上記効果を発揮しうるが、勿論、全ての負極板3を收容するセパレータ4に、複数のリブを設けておいても構わない。また、鉛蓄電池1が1つのセル室6しか有さない場合には、鉛蓄電池1の電槽が当該セル室6を兼ねていてもよい。

実施例 1

[0036] 以下、本実施形態の実施例を挙げて、本発明の構成及び効果をさらに説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

(1) 鉛蓄電池の作製

本実施例で作製した鉛蓄電池1は、JIS D 5301に規定するD23Lタイプの大きさの液式鉛蓄電池である。各セル室6には、7枚の正極板2と8枚の負極板3とが收容され、負極板3は、袋状のポリエチレン製のセパレータ4に收容されている。

[0037] 正極板2は、酸化鉛粉を硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、こ

れをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0038] 負極板3は、酸化鉛粉に対し、有機添加剤等を添加して、硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0039] 作製した正極板2及び負極板3を熟成乾燥した後、負極板3をポリエチレンの袋状のセパレータ4に收容し、正極板2と交互に重ね、7枚の正極板2と8枚の負極板3とがセパレータ4を介して積層された極板群5を作製した。この極板群5を、6つに仕切られたセル室6にそれぞれ收容し、6つのセルを直接接続した鉛蓄電池1を作製した。

[0040] この鉛蓄電池1に、密度が 1.28 g/cm^3 の希硫酸からなる電解液を入れ、電槽化成を行って、 $12\text{ V } 48\text{ A h}$ の鉛蓄電池1を得た。

(2) 鉛蓄電池の特性評価

(2-1) 寿命特性の評価

作製した鉛蓄電池に対して、アイドリングストップを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の寿命特性の評価を行った。

[0041] 寿命特性の試験は、電池工業会規格(SBA S 0101)にほぼ準拠した、下記に示す条件で行った。なお、環境温度は、 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。

(A) 放電電流 45 A で、 59 秒間放電した後、 300 A で、 1 秒放電する。

(B) その後、 14.2 V の充電電圧(制限電流 100 A)で、 60 秒間充電する。

(C) (A)、(B)の充放電を1サイクルとして、 3600 サイクル毎に 48 時間放置した後、再びサイクルを開始する。

[0042] 上記のサイクルを繰り返し、放電電圧が 7.2 V 未満になったときのサイクル数を、寿命特性とした。なお、上記試験において、補水は、 30000 サイクルまで行わなかった。

(2-2) 「チョイ乗り」モードの特性評価

作製した鉛蓄電池 1 に対して、「チョイ乗り」モードを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の「チョイ乗り」モードの特性評価を行った。なお、環境温度は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で行った。

(A) 9.6 A にて 2.5 時間放電し 24 時間放置する。

(B) 放電電流 20 A で、 40 秒間放電する。

(C) 14.2 V の充電電圧（制限電流 50 A ）で、 60 秒間充電する。

(D) (B)、(C)の充放電を 18 回繰り返した後、放電電流 20 mA で、 83.5 時間放電する。

(E) (B)～(D)の充放電を1サイクルとして、 20 サイクル繰り返す。

[0043] 上記の 20 サイクル後の鉛蓄電池の充電状態(SOC)を測定して、この値を、「チョイ乗り」モードの特性とした。

[0044] (実施例 1-1)

負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層を形成するとともに、セル室当たりの正極活物質の質量を M_p 、前記負極活物質の質量を M_N としたとき、質量比 M_N/M_p を $0.65 \sim 1.15$ の範囲に変えた電池 A1～A7を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0045] ここで、負極格子は、 $\text{Pb}-1.2\text{ Sn}-0.1\text{ Ca}$ のエキスパンド格子からなり、表面層は、 $\text{Pb}-3$ 質量% Sb 箔からなる。また、正極格子は、 $\text{Pb}-1.6\text{ Sn}-0.1\text{ Ca}$ のエキスパンド格子からなり、表面層は設けていない。

[0046] 表 1 は、各特性の評価結果を示した表である。なお、比較例として、負極格子の表面に表面層を設けていない電池 A8 を作製した。また、負極格子として、 Sb を含む鉛合金でエキスパンド格子を作製することは困難なため、検討から除外した。

[0047]

[表1]

	質量比 M_N/M_P	負極板		寿命特性 (回)	「チョイ乗り」特性 SOC(%)
		負極格子	表面層		
電池A1	0.65	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	28,800	54
電池A2	0.70	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	32,400	71
電池A3	0.80	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	39,600	74
電池A4	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	43,200	75
電池A5	1.00	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	39,600	74
電池A6	1.10	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	28,800	73
電池A7	1.15	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	18,000	72
電池A8	0.80	Pb-Sn-Ca	なし	28,800	45

[0048] 表1に示すように、質量比 M_N/M_P が0.70~1.10の範囲の電池A2~A6では、寿命特性が28,800回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが71%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、質量比 M_N/M_P が0.80~1.00の範囲の電池A3~A5は、寿命特性が39,600回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0049] これに対して、質量比Cが0.65の電池A1では、寿命特性は28,800回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが54%と低くなっている。これは、負極活物質の量が、正極活物質の量に対して不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0050] また、質量比 M_N/M_P が1.15の電池A7では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが72%となっているが、寿命特性は18,000回と低くなっている。これは、正極活物質の量が、負極活物質の量に対して不足しているため、正極活物質の軟化が進み、充放電を繰り返すと、正極活物質同

士の結着性が低下して、正極板の劣化が進んだためと考えられる。

[0051] 一方、負極格子に表面層を設けていない電池 A 8 では、寿命特性は 28, 800 回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 45% と非常に低くなっている。これは、負極格子の表面に、Sb を含む鉛合金箔が設けられていないため、水素過電圧が下がらず、充電受入性が低かったためと考えられる。

[0052] 以上の結果から、アンチモンを含有しない負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層を形成し、かつ、正極活物質に対する負極活物質の質量比 M_N/M_P を、0.70~1.10 の範囲、より好ましくは、0.80~1.00 の範囲にすることによって、フェールセーフ機構の作動を抑制した、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適した鉛蓄電池を実現することができる。

[0053] (実施例 1-2)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、実施例 1-1 で作製した電池 A 4 に対して、電解液中の Na イオンの含有量を 0.005~0.56 mol/L の範囲に変えた電池 A 9~A 15 を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。ここで、電池 A 12 は、実施例 1-1 で作製した電池 A 4 と同じものである。

[0054] ここで、電解液中の Na イオンの含有量は、電解液に添加する硫酸ナトリウムの量を変えることで調整した。

[0055] なお、本実施例では、「チョイ乗り」モードの特性評価として、鉛蓄電池が過放電状態になったときの充電回復性を、以下の試験方法で、さらに追加して評価した。

[0056] この評価は、鉛蓄電池が過放電状態になった後、回復した鉛蓄電池が、再び「チョイ乗り」モードで使用されて充放電が繰り返えされたとき、充電回復性が悪いと、電池の SOC が低い状態のまま、更に放電により SOC の低下が大きくなるため、フェールセーフ機構が作動する事態が顕著になることを想定した試験である。

[0057] 〈過放電後の充電回復性〉

(A) 5時間率電流（放電電流9.8A）で、10.5Vまで放電する。

(B) その後、10W相当の負荷を付けて、40℃±2℃の温度下で、14日間放電した後、開路状態で14日間放置する。

(C) その後、25℃±3℃の温度下で、15.0Vの充電電圧（制限電流2.5A）で、4時間充電する。

(D) その後、-15℃±1℃の大気中に16時間以上放置した後、300Aで、6.0Vまで放電する。

[0058] 鉛蓄電池の電圧が6.0Vに至るまでの持続時間を、過放電のSOC回復性として評価した。

[0059] 表2は、その結果を示した表である。

[0060]

[表2]

	質量比 M_N/M_P	負極板		Naイオン含有量 (mol/L)	寿命特性 (回)	「チョイ乗り」特性 SOC (%)	過放電の回復性 持続時間(分)
		負極格子	表面層				
電池A9	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.005	28,800	73	1.5
電池A10	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.01	32,400	73	2.5
電池A11	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.03	39,600	74	2.9
電池A12	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.11	43,200	75	3
電池A13	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.28	39,600	74	3
電池A14	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.45	32,400	70	3
電池A15	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.56	28,800	66	2.9

[0061] 表2に示すように、電解液中のNaイオンの含有量が0.01~0.45 mol/Lの範囲の電池A10~A14では、寿命特性が32,400回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが70%以上で、しかも、過放電

の回復性を示す持続時間が2.5分間以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、電解液中のNaイオンの含有量が0.03~0.28mol/Lの範囲の電池A11~A13では、寿命特性が39,600回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、過放電の回復性を示す持続時間が2.9分以上で、どれも共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0062] これに対して、電解液中のNaイオンの含有量が0.005mol/Lの電池A9では、過放電の回復性を示す持続時間が1.5分と短くなっている。これは、Naイオンが少ないため、過放電時の導電性が低下したためと考えられる。

[0063] また、電解液中のNaイオンの含有量が0.56mol/L 1.2質量%の電池A15では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが66%と低くなっている。これは、Naイオンが多いため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0064] 以上の結果から、電解液に、0.01~0.45mol/L、より好ましくは0.03~0.28mol/Lのナトリウムイオンを含有させることによって、過放電の回復性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0065] (実施例1-3)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、実施例1-1で作製した電池A4に対して、セル室の極板群の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、W/Lを、0.45~0.85の範囲に変えた電池A16~A22を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。ここで、電池A19は、実施例1-1で作製した電池A4と同じものである。

[0066] 図3は、セル室6の断面図を示したもので、セル室6内に收容された極板群の積層方向における内側の距離をLとし、正極板2の厚みW1、負極板3の厚みW2として、正極板2及び負極板3の総厚み(W1×7+W2×8)をWとしている。

[0067] 表3は、各特性の評価結果を示した表である。

[0068] [表3]

	質量比 M _N /M _P	負極板		セル室と極板の 厚み比 W/L	寿命特性 (回)	「チャイ乗り」特性 SOC (%)
		負極格子	表面層			
電池A16	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.45	28,800	64
電池A17	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.50	39,600	71
電池A18	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.60	39,600	74
電池A19	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.65	43,200	75
電池A20	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.70	39,600	74
電池A21	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.80	39,600	71
電池A22	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.85	39,600	66

[0069] 表3に示すように、W/Lが0.50~0.80の範囲の電池A17~

A 2 1 では、寿命特性が 3 9, 6 0 0 回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 7 1 % 以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、W/L が 0. 6 0 ~ 0. 7 0 の範囲の電池 A 1 8 ~ A 2 0 は、寿命特性が 3 9, 6 0 0 回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示す、SOC が 7 4 % 以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0070] これに対して、W/L が 0. 4 5 の電池 A 1 6 では、寿命特性は 2 8, 8 0 0 回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 6 4 % と低くなっている。これは、活物質の不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0071] また、W/L が 0. 8 5 の電池 A 2 2 では、寿命特性は 3 9, 6 0 0 回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 6 6 % と低くなっている。これは、電解液が十分に回らず、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0072] 以上の結果から、W/L を、0. 5 0 ~ 0. 8 0、より好ましくは 0. 6 0 ~ 0. 7 0 にすることによって、充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0073] (実施例 1 - 4)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、実施例 1 - 1 で作製した電池 A 3 に対して、図 3 に示すように、負極板 3 を収容した袋状のセパレータ 4 の内側に、負極板 3 とセパレータ 4 との間に一定の隙間を形成する複数のリブ 1 5 を設けた電池 A 2 3 を作製した。なお、比較例として、リブ 1 5 を正極板 2 側に設けた電池 A 2 4、袋状のセパレータ 4 に正極板 2 を収容し、負極板 3 側にリブ 1 5 を設けた電池 A 2 5、及び袋状のセパレータ 4 の代わりに板状のセパレータを用い、負極板 3 側にリブ 1 5 を設けた電池 A 2 6 を

、それぞれ作製した。ここで、リブ15の高さは、0.2mmとし、セパレータ4と一体形成した。

[0074] 表4は、各特性の評価結果を示した表である。

[0075]

[表4]

	質量比 M _N /M _P	負極板		セパレータ			寿命特性 (回)	「チョイ乗り」特性 SOC(%)
		負極格子	表面層	形状	収納	リブ		
電池A23	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	負極側	39,600	75
電池A24	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	正極側	39,600	66
電池A25	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	正極板	負極側	39,600	67
電池A26	0.90	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	板	-	負極側	39,600	64

[0076] 表4に示すように、セパレータの内側で、負極板側にリブを設けた電池A23では、寿命特性が39,600回で、「チョイ乗り」モード特性を示す

SOCが75%であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0077] これに対して、リブを正極板側に設けた電池A24、袋状のセパレータに正極板を收容し、負極板側にリブを設けた電池A25、及び板状のセパレータを用い、負極板側にリブを設けた電池A26のいずれも、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが67%以下と低かった。これは、極板群の両側に配置された負極板が、セル室の内壁に押しつけられると、負極板とセル室との間に隙間が形成されず、電解液の回り込みが不足したため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0078] 以上の結果から、負極板を袋状のセパレータに收容し、かつ、セパレータの内側に、負極板とセパレータとの間に一定の隙間を形成する複数のリブを設けることによって、鉛蓄電池の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0079] (第2の実施形態)

図2は、本発明の第2の実施形態における鉛蓄電池1の構成を模式的に示した概観図である。

[0080] 図2に示すように、鉛蓄電池1は、複数の正極板2及び負極板3がセパレータ4を介して積層された複数の極板群5が、電解液と共に複数のセル室6にそれぞれ收容されている。

[0081] ここで、正極板2は、正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板3は、負極格子と、負極格子に充填された負極活物質とを備えている。なお、本実施形態における正極格子及び負極格子は、共に、アンチモン(Sb)を含有しない鉛または鉛合金からなり、例えば、Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金からなる。アンチモンを含有しない、というのは、合金成分としてアンチモンを加えることをしないことを意味し、不純物として原料に微量のアンチモンが含まれている場合はアンチ

モンを含有しないこととなる。すなわち、アンチモンが不可避不純物である場合は、本願発明ではアンチモンを含有しないということになる。そしてそれらの表面にアンチモンを含む表面層（図示せず）が形成されている。なお、表面層は、アンチモンの含有率が1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなることが好ましい。

[0082] 複数の正極板2は、正極格子の耳部9同士が正極ストラップ7によって、互いに並列接続されており、複数の負極板3は、負極格子の耳部10同士が負極ストラップ8によって、互いに並列接続されている。さらに、各セル室6内に收容された複数の極板群5は、接続体11によって直列接続されている。両端のセル室6における正極ストラップ7及び負極ストラップ8には、それぞれ極柱（不図示）が溶接されており、各極柱は、蓋14に配設された正極端子12及び負極端子13に、それぞれ溶接されている。

[0083] 正極格子および負極格子の表面に設けられたアンチモンを含む正極表面層および負極表面層は、格子の材料となる鉛合金の板の表面に貼り合わせられたPb-Sb系合金箔に由来するものである。そして格子の構造はエキスパンドメタルと同じであるので、図4に示すように、格子のストランド31の断面をEPMAにより観察すると、四辺形の断面形状の一辺にSbが含有されている部分32が観察される。

[0084] 本実施形態では、正極表面層の面積PSは、負極表面層の面積NSよりも大きい。すなわち、一つの正極格子全体において各ストランド及びボンドにおける正極表面層の面積を合算した値PSが、一つの負極格子全体において同様に合算した面積の値NSよりも大きくなっている。このPSおよびNSは、格子の材料となる鉛合金の板の表面に貼り合わせられたPb-Sb系合金箔の面積にほぼ等しい。

[0085] 負極格子の表面にアンチモン含有層を設けるメリットは、特許文献1及び2に記載されているように、アイドリングストップモードでの負極の耳痩せを抑制できることと、負極板を効率的に充電回復させることであるが、デメリットとしては水の電気分解を早める、ということがある。従って負極表面

層の面積をむやみに大きくすることは好ましくない。

[0086] そこで本願発明者らがさらに検討したところ、充放電を繰り返すと負極格子表面層に負極活物質であるPbや放電生成物である硫酸鉛が蓄積し、表面層が覆われることで負極板の充電回復機能が低下してしまうことが判明した。これは「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車にとっては大きなデメリットとなってしまう。そこで種々検討を行った結果、正極格子の表面にSbを含有する表面層を、その面積が負極表面層の面積よりも大きくなるに設けることにより、アイドリングストップ車用途において「チョイ乗り」モードにおける種々の特性を悪化させることなく前記デメリットを解消できることが判明した。さらにNS/PSが0.3以上であると「チョイ乗り」モード特性がより向上することを見出した。

[0087] すなわち、正極格子の表面にSbを含有する表面層を設けると、充放電を繰り返すうちに徐々に正極表面層からSbが溶出し、負極板に移行することで、負極板の充電回復機能が低下することを防ぐことができ、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0088] また、負極表面層は充放電を繰り返すうちに表面積が低下し、Sbを含有させている効果も低下していくことから、負極表面層の方を、正極表面層よりもアンチモン含有率を大きく設定することが好ましい。これにより鉛蓄電池1の充電受入性を長時間にわたって向上させることができ、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより抑制することができる。

[0089] さらに、正極格子、負極格子を製造する際には生産性が高いロータリー方式が好ましいが、この方式で製造するとストランド部分に捻れが生じる。正極格子ではこの捻れの部分から腐食して電池寿命が短くなってしまうので、正極格子は捻れが生じないレシプロ方式で製造することが好ましい。

[0090] 本実施形態の好適な実施例では、電解液にアルミニウムイオンを含有させている。特許文献1に記載されているように、電解液にアルミニウムイオン

を含有させると、鉛蓄電池の充電受入性能を向上させることができ、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより抑制することができる。

[0091] さらに、本実施形態において、セル室6当たりの正極活物質の質量を M_P 、負極活物質の質量を M_N としたとき、両者の質量比 M_N/M_P は、0.70~1.10の範囲、好ましくは、0.80~1.0の範囲に設定されている。正極活物質に対する負極活物質の質量比 M_N/M_P がこの範囲にあると、寿命特性を維持しつつ、鉛蓄電池1の充電受入性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0092] また、本実施形態において、電解液は、0.01~0.45 mol/L、より好ましくは0.03~0.28 mol/Lのナトリウムイオンを含有している。電解液中のナトリウムイオンは、過放電回復性を向上させる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0093] また、本実施形態において、セル室6の極板群5の積層方向における内側の距離を L 、複数の正極板2及び負極板3の総厚みを W としたとき、 W/L は、0.50~0.80の範囲にあることが好ましい。 W/L の値は、正極板2と負極板3との隙間の大きさ、換言すれば、電解液の回り込み量の指標となり、 W/L の値が0.50~0.80の範囲にあると、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0094] また、本実施形態において、負極板3は、極板群5の両側に配置されており、かつ、負極板3は、袋状のセパレータ4に収容されており、セパレータ4の内側には、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられていることが好ましい。これにより、極板群5の両側に配

置された負極板 3 にも、電解液が回り込むことができるため、鉛蓄電池 1 の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0095] なお、少なくとも極板群 5 の両側に配置された負極板 3 を収容するセパレータ 4 に複数のリブが設けられていれば、上記効果を発揮しうるが、勿論、全ての負極板 3 を収容するセパレータ 4 に、複数のリブを設けておいても構わない。また、鉛蓄電池 1 が 1 つのセル室 6 しか有さない場合には、鉛蓄電池 1 の電槽が当該セル室 6 を兼ねていてもよい。

実施例 2

[0096] 以下、本実施形態の実施例を挙げて、本発明の構成及び効果をさらに説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

(1) 鉛蓄電池の作製

本実施例で作製した鉛蓄電池 1 は、J I S D 5 3 0 1 に規定する D 2 3 L タイプの大きさの液式鉛蓄電池である。各セル室 6 には、7 枚の正極板 2 と 8 枚の負極板 3 とが収容され、負極板 3 は、袋状のポリエチレン製のセパレータ 4 に収容されている。

[0097] 実施例に係る電池 B 1 ~ B 9 および比較例に係る比較電池 A、B の構成と電池の特性について表 5 に示す。

[0098]

[表5]

	Sb箔貼付			箱中Sb濃度 高い方の極板	電解液中Al (質量%)	チヨイ乗り モード(%)
	正極板	負極板	面積比(負極/正極) NS/PS			
電池 B1	有	有	0.20	負極	なし	66
電池 B2	有	有	0.30	負極	なし	70
電池 B3	有	有	0.40	負極	なし	75
電池 B4	有	有	0.50	負極	なし	75
電池 B5	有	有	0.60	負極	なし	75
電池 B6	有	有	0.80	負極	なし	70
電池 B7	有	有	0.90	負極	なし	66
電池 A	有	有	1.00	負極	なし	45
電池 B	有	無	—	—	なし	40
電池 B8	有	有	0.50	正極	なし	70
電池 B9	有	有	0.50	負極	0.1	80

[0099] 表5に示した構成以外の共通する構成については、以下に説明する。

[0100] 正極板2は、酸化鉛粉を硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0101] 負極板3は、酸化鉛粉に対し、有機添加剤等を添加して、硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエ

キスバンド格子に充填して作製した。

[0102] 負極格子は、 $Pb-1.2Sn-0.1Ca$ のロータリー方式により作成したエキスバンド格子からなり、表面層は、 $Pb-3$ 質量% Sb 箔からなる（実施例8のみ $Pb-2$ 質量% Sb 箔）。また、正極格子は、 $Pb-1.6Sn-0.1Ca$ のレシプロ方式により作製したエキスバンド格子からなり、表面層は、 $Pb-2$ 質量% Sb 箔からなる（電池B8のみ $Pb-3$ 質量% Sb 箔）。

[0103] 作製した正極板2及び負極板3を熟成乾燥した後、負極板3をポリエチレンの袋状のセパレータ4に收容し、正極板2と交互に重ね、7枚の正極板2と8枚の負極板3とがセパレータ4を介して積層された極板群5を作製した。この極板群5を、6つに仕切られたセル室6にそれぞれ收容し、6つのセルを直列接続した鉛蓄電池1を作製した。

[0104] この鉛蓄電池1に、密度が 1.28 g/cm^3 の希硫酸からなる電解液を入れ、電槽化成を行って、 $12\text{ V } 48\text{ A h}$ の鉛蓄電池1を得た。

(2) 鉛蓄電池の特性評価：「チョイ乗り」モードの特性評価

作製した鉛蓄電池1に対して、「チョイ乗り」モードを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の「チョイ乗り」モードの特性評価を行った。なお、環境温度は、 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。

(A) 9.6 A にて 2.5 時間放電し 24 時間放置する。

(B) 次に、放電電流 20 A で、 40 秒間放電する。

(C) 次に、 14.2 V の充電電圧（制限電流 50 A ）で、 60 秒間充電する。

(D) (B)、(C)の充放電を 18 回繰り返した後、放電電流 20 mA で、 83.5 時間放電する。

(E) (B)～(D)の充放電を1サイクルとして、 20 サイクル繰り返す。

[0105] 上記の 20 サイクル後の鉛蓄電池の充電状態(SOC)を測定して、この値を、「チョイ乗り」モードの特性とした。

[0106] (正極表面層と負極表面層との面積比)

電池 B 1 ~ B 7、比較電池 A では、正極表面層と負極表面層との面積比 $NS/P S$ をパラメータとして変えていき、その他の条件は同じにして電池特性を比較した。

[0107] 表 5 に示すように、 $NS/P S$ が 0.3 ~ 0.8 の範囲の電池 B 2 ~ B 6 では、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 70% 以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、 $NS/P S$ が 0.4 ~ 0.6 の範囲の面積比である電池 B 3 ~ B 5 は、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 75% 以上と優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0108] これに対して、 $NS/P S$ が 0.2 の電池 B 1 では「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 66% と低くなっている。これは、負極側の S_b の量が、正極側に対して不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられるが、実用上は問題のない範囲である。

[0109] また、 $NS/P S$ が 0.9 の電池 B 7 では、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 66% と低くなっている。これは、負極側の S_b の量が、正極側に対して多いので、水の電気分解を早め負極板の充電効率が低下したためと考えられるが、実用上は問題のない範囲である。

[0110] 一方、 $NS/P S$ が 1 である比較電池 A では「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 45% と非常に低くなっており、フェールセーフ機構が作動してしまう。これは電池 B 7 と同様に、負極側の S_b の量が、正極側に対して多いので、水の電気分解を早め負極板の充電効率が低下したためと考えられる。

[0111] (負極表面層の有無)

正極表面層は設けているが、負極格子に表面層を設けていない比較電池 B では、「チョイ乗り」モード特性を示す SOC が 40% と非常に低くなって

おり、フェールセーフ機構が作動してしまう。これは、負極格子の表面に、Sbを含む鉛合金箔が設けられていないため、水素過電圧が下がらず、充電受入性が低かったためと考えられる。

[0112] 以上の結果から、アンチモンを含有しない正極格子及び負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる正極表面層及び負極表面層を形成し、かつ、正極表面層の面積を負極表面層の面積よりも大きくすることによって、フェールセーフ機構の作動を抑制した、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適合した鉛蓄電池を実現することができる。さらに、正極表面層の面積に対する負極表面層の面積比NS/PSを、0.30~0.90の範囲、好ましくは、0.40~0.60の範囲にすると、「チョイ乗り」モード特性がより向上する。

[0113] (表面層のSb含有率の正負極での違い)

電池B4をベースにして、負極表面層をPb-2質量%Sb箔とし、正極表面層をPb-3質量%Sb箔とした電池B8を作製した。電池B8では「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが70%であり、電池B4よりは劣っているが、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0114] (アルミニウムイオンの添加)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、電池B4に対して、電解液中にアルミニウムイオンを0.1質量%添加して電池B9を作製し、「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0115] 表5に示すように、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが80%と非常に高く、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、非常に好適な性能を有する。

[0116] (第3の実施形態)

図2は、本発明の第3の実施形態における鉛蓄電池1の構成を模式的に示した概観図である。

[0117] 図2に示すように、鉛蓄電池1は、複数の正極板2及び負極板3がセパレ

一タ4を介して積層された極板群5が、電解液と共にセル室6に收容されている。

[0118] ここで、正極板2は、正極格子（不図示）と、正極格子に充填された正極活物質（不図示）とを備え、負極板3は、負極格子3aと、負極格子3aに充填された負極活物質（不図示）とを備えている。なお、本実施形態における正極格子及び負極格子3aは、共に、アンチモン（Sb）を含有しない鉛または鉛合金からなり、例えば、Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Ca-Sn合金からなる。アンチモンを含有しない、というのは、合金成分としてアンチモンを加えることをしないことを意味し、不純物として原料に微量のアンチモンが含まれている場合はアンチモンを含有しないこととなる。すなわち、アンチモンが不可避不純物である場合は、本願発明ではアンチモンを含有しないということになる。

[0119] 複数の正極板2は、正極格子の耳部9同士が正極ストラップ7によって、互いに並列接続されており、複数の負極板3は、負極格子の耳部10同士が負極ストラップ8によって、互いに並列接続されている。さらに、各セル室6内に收容された複数の極板群5は、接続体11によって直列接続されている。両端のセル室6における正極ストラップ7及び負極ストラップ8には、それぞれ極柱が溶接されており、各極柱は、蓋14に配設された正極端子12及び負極端子13に、それぞれ溶接されている。

[0120] 本実施形態では、正極板2における正極活物質の密度が 3.6 g/m^3 以上 4.8 g/m^3 以下となっている。そして正極活物質における全細孔容積は 0.06 ml/g 以上 0.18 ml/g 以下となっている。また、負極板3は、極板群5の両側に配置されており、かつ、負極板3は、袋状のセパレータ4に收容されている。

[0121] 正極活物質の密度が 3.6 g/m^3 よりも小さい、あるいは正極活物質における全細孔容積が 0.18 ml/g よりも大きいと、鉛蓄電池全体の電池容量が少なくなりアイドリングストップ用途の「チョイ乗り」モードにおける電池寿命が短くなってしまふ。逆に正極活物質の密度が 4.8 g/m^3 よ

りも大きい、あるいは正極活物質における全細孔容積が 0.06 ml/g よりも小さいと、アイドリングストップ用途の「チョイ乗り」モードにおいてSOCの低下が早期に生じてしまい、フェールセーフ機構が早期に且つ頻繁に作動してしまう。

[0122] また、正極活物質の密度が $3.6 \sim 4.8 \text{ g/ml}$ の範囲、あるいは正極活物質における全細孔容積が $0.06 \sim 0.18 \text{ ml/g}$ の範囲であっても、負極板3が袋状のセパレータに收容されていないと、同じように「チョイ乗り」モードにおいてSOCの低下が早期に生じてしまう。このSOCの低下が早期に生じてしまい、フェールセーフ機構が早期に且つ頻繁に作動してしまうことについては本願発明者らはじめて見出したことであるので以下に説明をする。

[0123] 特許文献4には、アイドリングストップを伴う一時停止の頻度が多い使用条件によって生じる放電頻度の増加に起因する短寿命を解決するため、正極活物質密度を $3.5 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ 、電解液を比重 $1.240 \sim 1.260$ (20°C) 及び負極板の添加剤であるカーボン量を負極活物質質量あたり $0.5 \sim 2.0\%$ とすることが開示されている。

[0124] 特許文献4では上記の条件により、深放電を何度も繰り返すことによる短寿命が改善されると記載され、実施例においては上記の条件を3つとも備えているときに充電と深い放電とを繰り返す試験において寿命が改善されることが開示されているが、アイドリングストップ車の低い使用頻度且つ「チョイ乗り」モードについてはなんら検討が行われていない。また、正極板・負極板の位置やセパレータ形状・位置については何ら開示がなされていない。

[0125] アイドリングストップ車に搭載される鉛蓄電池において、低い使用頻度且つ「チョイ乗り」モードのときに今まで生じてこなかった新たな問題、すなわち特許文献4などでは生じていなかったSOCの低下が早期に生じてしまってフェールセーフ機構の作動が早期且つ頻繁に発生してしまうことについて、本願発明者らが種々検討を行った。その結果、平日は使用されず、週末に短距離のみの走行に使用されるために、平日は暗電流が流れることにより

SOCが徐々に低下していき、週末の使用時は混雑する道路での使用であるので放電に対して充電量が不足となることが原因であることが判明した。

[0126] これに対して本願発明者らは上述のように正極活物質の密度あるいは全細孔容積と、負極板を袋状のセパレータに收容することで問題が解決することを見出したのである。

[0127] 負極板3を袋状のセパレータ4に收容すると、極板群5の両側に配置された負極板3においてセル室との境界部分にセパレータ4が存しているため、電解液がセパレータ4を介して負極板3のセル室と接触面側にも回り込むことができる。従って、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0128] 本実施形態において、負極格子3aの表面には、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層（不図示）が形成されている。アンチモンを含む鉛合金は、水素過電圧を下げる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性を向上させることができる。なお、表面層は、アンチモンの含有量が、1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなることが好ましい。

[0129] また、本実施形態において、電解液は、0.01～0.45mol/L、より好ましくは0.03～0.28mol/Lのナトリウムイオンを含有している。電解液中のナトリウムイオンは、過放電回復性を向上させる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0130] また、本実施形態において、セル室6の極板群5の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板2及び負極板3の総厚みをWとしたとき、W/Lは、0.50～0.80の範囲にあることが好ましい。W/Lの値は、正極板2と負極板3との隙間の大きさ、換言すれば、電解液の回り込み量の指標となり、W/Lの値が0.50～0.80の範囲にあると、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングス

トップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0131] また、本実施形態において、セパレータ4の内側には、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられていることが好ましい。これにより、極板群5の両側に配置された負極板3にも、電解液が回り込むことができるため、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0132] なお、少なくとも極板群5の両側に配置された負極板3を収容するセパレータ4に複数のリブが設けられていれば、上記効果を発揮しうるが、勿論、全ての負極板3を収容するセパレータ4に、複数のリブを設けておいても構わない。また、鉛蓄電池1が1つのセル室6しか有さない場合には、鉛蓄電池1の電槽が当該セル室6を兼ねていてもよい。

[0133] さらに、本実施形態において、セル室6当たりの正極活物質の質量を M_P 、負極活物質の質量を M_N としたとき、両者の質量比 M_N/M_P は、0.70~1.10の範囲、好ましくは、0.80~1.0の範囲に設定されていることが好ましい。正極活物質に対する負極活物質の質量比 M_N/M_P がこの範囲にあると、寿命特性を維持しつつ、鉛蓄電池1の充電受入性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより抑制することができるからである。

実施例 3

[0134] 以下、本実施形態の実施例を挙げて、本発明の構成及び効果をさらに説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

(1) 鉛蓄電池の作製

本実施例で作製した鉛蓄電池1は、JIS D 5301に規定するD23Lタイプの大きさの液式鉛蓄電池である。各セル室6には、7枚の正極板2と8枚の負極板3とが収容され、正極板2と負極板3との間にはセパレータ4が存している。

[0135] 実施例に係る電池C1～C18および比較例に係る比較電池A～Dの構成と電池の特性について表6に示す。

[0136] [表6]

電池	正極活物質 密度(g/ml)	正極全細孔 容積(ml/g)	セパレータ		電解液中Na (mol/L)	厚み比 (W/L)	寿命 (回)	チョイ乗り モード(%)	過放電後の 回復性(分)
			形状	収納					
電池 A	3.5	0.19	袋	負極板	0.11	0.65	18000	75	3.5
電池 C1	3.6	0.18	袋	負極板	0.11	0.65	28800	76	3.5
電池 C2	3.9	0.15	袋	負極板	0.11	0.65	39600	76	3.5
電池 C3	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.65	46800	78	3.5
電池 C4	4.5	0.09	袋	負極板	0.11	0.65	50400	72	3.5
電池 C5	4.8	0.06	袋	負極板	0.11	0.65	54000	67	3.5
電池 B	5	0.04	袋	負極板	0.11	0.65	57600	45	3.5
電池 C	4.2	0.12	板	—	0.11	0.65	39600	50	3.5
電池 D	4.2	0.12	袋	正極板	0.11	0.65	39600	51	3.5
電池 C6	4.2	0.12	袋	負極板	0.005	0.65	54000	78	1.5
電池 C7	4.2	0.12	袋	負極板	0.01	0.65	50400	76	3.1
電池 C8	4.2	0.12	袋	負極板	0.03	0.65	46800	83	3.4
電池 C9	4.2	0.12	袋	負極板	0.28	0.65	46800	75	3.5
電池 C10	4.2	0.12	袋	負極板	0.45	0.65	43200	71	3.5
電池 C11	4.2	0.12	袋	負極板	0.56	0.65	39600	65	3.5
電池 C12	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.45	39600	69	3.5
電池 C13	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.50	39600	73	3.5
電池 C14	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.60	43200	78	3.5
電池 C15	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.70	43200	79	3.5
電池 C16	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.80	39600	72	3.5
電池 C17	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.85	57600	69	3.5
電池 C18	4.2	0.12	袋	負極板	0.11	0.65	43200	55	3.5

- [0137] 表6に示した構成以外の共通する構成については、以下に説明する。
- [0138] 正極板2は、酸化鉛粉を硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。
- [0139] 負極板3は、酸化鉛粉に対し、有機添加剤等を添加して、硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。
- [0140] 負極格子は、 $Pb-1.2Sn-0.1Ca$ のエキスパンド格子からなり、表面層は、 $Pb-3$ 質量% Sb 箔からなる。また、正極格子は、 $Pb-1.6Sn-0.1Ca$ のエキスパンド格子からなり、表面層は設けていない。
- [0141] 作製した正極板2及び負極板3を熟成乾燥させた後、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して交互に重ね、7枚の正極板2と8枚の負極板3とがセパレータ4を介して積層された極板群5を作製した。この極板群5を、6つに仕切られたセル室6にそれぞれ収容し、6つのセルを直列接続した実施例及び比較例に係る鉛蓄電池を作製した。
- [0142] この鉛蓄電池に、密度が 1.28 g/cm^3 の希硫酸からなる電解液を入れ、電槽化成を行って、 $12\text{ V } 48\text{ A h}$ の鉛蓄電池を得た。
- [0143] <正極活物質の密度、全細孔容積の測定>
熟成乾燥した後の正極板2において、水銀圧入法（ポロシメーター）によって正極活物質の密度と全細孔容積の測定を行った。
- [0144] $5\text{ }\mu\text{ m}$ 径以上の孔が埋まる条件で水銀を圧入した状態の試料（正極板の活物質）の体積 a を求め、試料の質量 b をこの a で除すことで密度 b/a (g/ml)を求めた。
- [0145] また、水銀の圧入条件を変えつつ試料（正極板の活物質）の諸孔径に相応する体積を求める中で、 $0.003\text{ }\mu\text{ m}$ 以上以上 $180\text{ }\mu\text{ m}$ 以下までの細孔容積の和 c を求め、この c を試料の質量 b で除すことで、全細孔容積 c/b (ml/g)を求めた。

(2) 鉛蓄電池の特性評価

(2-1) 寿命特性の評価

作製した鉛蓄電池に対して、アイドリングストップを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の寿命特性の評価を行った。

[0146] 寿命特性の試験は、電池工業会規格 (S B A S 0 1 0 1) にほぼ準拠した、下記に示す条件で行った。なお、環境温度は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で行った。

(A) 放電電流 45A で、 59 秒間放電した後、 300A で、 1 秒放電する。

(B) その後、 14.2V の充電電圧 (制限電流 100A) で、 60 秒間充電する。

(C) (A)、(B) の充放電を 1 サイクルとして、 3600 サイクル毎に 48 時間放置した後、再びサイクルを開始する。

[0147] 上記のサイクルを繰り返し、放電電圧が 7.2V 未満になったときのサイクル数を、寿命特性とした。なお、上記試験において、補水は、 30000 サイクルまで行わなかった。

[0148] (2-2) 「チョイ乗り」モードの特性評価

作製した鉛蓄電池 1 に対して、「チョイ乗り」モードを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の「チョイ乗り」モードの特性評価を行った。なお、環境温度は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で行った。

(A) 9.6A にて 2.5 時間放電し 24 時間放置する。

(B) 次に、放電電流 20A で、 40 秒間放電する。

(C) 次に、 14.2V の充電電圧 (制限電流 50A) で、 60 秒間充電する。

(D) (B)、(C) の充放電を 18 回繰り返した後、放電電流 20mA で、 83.5 時間放電する。

(E) (B) ~ (D) の充放電を 1 サイクルとして、 20 サイクル繰り返す。

[0149] 上記の 20 サイクル後の鉛蓄電池の充電状態 (SOC) を測定して、この

値を、「チョイ乗り」モードの特性とした。

[0150] (2-3) 過放電後の充電回復性

(A) 5時間率電流（放電電流9.8A）で、10.5Vまで放電する。

(B) その後、10W相当の負荷を付けて、40℃±2℃の温度下で、14日間放電した後、開路状態で14日間放置する。

(C) その後、25℃±3℃の温度下で、15.0Vの充電電圧（制限電流2.5A）で、4時間充電する。

(D) その後、-15℃±1℃の大気中に16時間以上放置した後、300Aで、6.0Vまで放電する。

[0151] 鉛蓄電池の電圧が6.0Vに至るまでの持続時間を、過放電のSOC回復性として評価した。

[0152] 過放電後の充電回復性の評価は、鉛蓄電池が過放電状態になった後、回復した鉛蓄電池が、再び「チョイ乗り」モードで使用されて充放電が繰り返えされたとき、充電回復性が悪いと、反応表面積の減少に伴う充電受入性の低下のため、放電によるSOCの低下が大きくなり、フェールセーフ機構が作動する事態が顕著になることを想定した試験である。

[0153] (正極活物質の密度、全細孔容積)

電池C1～C5、比較電池A、Bでは、正極活物質の密度、全細孔容積をパラメータとして変えていき、その他の条件は同じにして電池特性を比較した。

[0154] 表6に示すように、正極活物質密度が3.6～4.8g/ml、または正極活物質における全細孔容積が0.06～0.18ml/gの範囲の電池C1～C5では寿命特性が28,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが70%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドルストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、正極活物質密度が3.9～4.5g/ml、または正極活物質における全細孔容積が0.09～0.15ml/gの範囲の電池C2～4は、寿

命特性が39,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが75%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0155] これに対して、正極活物質密度が3.6g/ml未満である3.5g/ml、または正極活物質における全細孔容積が0.18ml/g超である0.19ml/gの比較電池Aでは、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが75%であるが、寿命特性は18,000回と低くなっている。これは、充放電により正極活物質が軟化し極板から脱落したことで、全体の電池容量が低下したためと考えられる。

[0156] また、正極活物質密度が4.8g/ml超である5g/ml、または正極活物質における全細孔容積が0.06ml/g未満である0.04ml/gの比較電池Bでは、寿命特性は57,600回と優れているが、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが45%と低くなっている。これは、正極活物質が密に詰まりすぎているため、電解液が正極の内部にまで十分に入り込んで充放電に関わることができないことに起因すると考えられる。

[0157] (セパレータ形状)

実施例の電池C3をベースにして、セパレータの形状が袋状ではなく板状（すなわち、負極板をセパレータが包み込むことなく正極との間に挟まれるだけ）であることのみが異なっている比較例に係る比較電池Cと、負極板ではなく正極板袋状のセパレータに収納した比較電池Dとを作製して評価した（表6）。

[0158] 比較電池Cでは、寿命特性は39,600回と優れているが、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが50%と低くなっている。

[0159] また、比較電池Dも比較電池Cと同様に「チョイ乗り」モード特性が、SOCが51%と低くなっている。

[0160] 上述のように「チョイ乗り」モード特性が劣っているのは、電池C3とは異なってセル室内壁に負極板が密着してしまい、その境界面に電解液が入り込むことができず、負極活物質の一部が利用されなくて充電受入性が低下し

ているためと考えられる。

[0161] (電解液中のNa濃度)

実施例の電池C3をベースにして、電解液中のNaイオンの含有量を0.005~0.56mol/Lの範囲に変えた電池C6~C11を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0162] ここで、電解液中のNaイオンの含有量は、電解液に添加する硫酸ナトリウムの量を変えることにより調整した。

[0163] 表6に示すように、電解液中のNaイオンの含有量が0.01~0.45mol/Lの範囲の電池C7~10では、寿命特性が43,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが70%以上で、しかも、過放電の回復性を示す持続時間が3分間以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、電解液中のNaイオンの含有量が0.03~0.28mol/Lの範囲の電池C3,8,9では、寿命特性が46,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが75%以上で、過放電の回復性を示す持続時間が3分間以上で、どれも共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0164] これに対して、電解液中のNaイオンの含有量が0.005mol/Lの電池C6では、過放電の回復性を示す持続時間が1.5分間と短くなっている。これは、Naイオンが少ないため、過放電時の導電性が低下したことが理由であると考えられる。

[0165] また、電解液中のNaイオンの含有量が0.56mol/Lの電池C11では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが65%と低くなっている。これは、Naイオンが多いために、充電受入性が低下したことが理由であると考えられる。

[0166] 以上の結果から、電解液に、0.01~0.45mol/L、より好ましくは0.03~0.28mol/Lのナトリウムイオンを含有させることに

よって、過放電の回復性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0167] (セル室幅と極板総厚みとの比率)

実施例の電池C3をベースにして、セル室の極板群の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、 W/L を、0.45~0.85の範囲に変えた電池C12~17を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0168] 図3は、セル室6の断面図を示したもので、セル室6内に収容された極板群の積層方向における内側の距離をLとし、正極板2の厚み $W1$ 、負極板3の厚み $W2$ として、正極板2及び負極板3の総厚み($W1 \times 7 + W2 \times 8$)をWとしている。

[0169] 表6に示すように、 W/L が0.50~0.80の範囲の電池C3, C13~C16では、寿命特性が39,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが70%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドルリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、 W/L が0.60~0.70の範囲の電池C3, C14, C15は、寿命特性が43,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが75%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドルリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0170] これに対して、 W/L が0.45である電池C12では、寿命特性は39,600回であるが、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが69%と低目になっている。これは、活物質が不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0171] また、 W/L が0.85である電池C17でも、寿命特性は57,600回であるが、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが69%と低目になっている。これは、電解液が十分に回らず、充電受入性が低下したためと考えら

れる。

[0172] 以上の結果から、 W/L を、0.50~0.80、より好ましくは0.60~0.70にすることによって、充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0173] (セパレータに設けたリブ)

電池C3には充電受入性を向上させるために、図3に示すように、負極板3を収容した袋状のセパレータ4の内側に、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブ15を設けている。このリブ15の効果を確認するため、リブ15を負極板3側には設けずに正極板2側に設けた電池C18を作製して評価した。なお、リブ15の高さは、0.2mmとし、セパレータ4と一体形成した。

[0174] 表6に示すように、セパレータの内側で、負極板側にリブを設けた電池C3では、寿命特性が46,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性も、SOCが75%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0175] これに対して、リブを正極板側に設けた電池C18は、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが55%と低目であった。これは、極板群の両側に配置された負極板が、セル室の内壁に押しつけられると、負極板とセル室との間に隙間が形成されず、電解液の回り込みが不足したため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0176] 以上の結果から、負極板を袋状のセパレータに収容し、かつ、セパレータの内側に、負極板とセパレータとの間に一定の隙間を形成する複数のリブを設けることによって、鉛蓄電池の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0177] 本実施形態において、正極に硫酸錫を添加してもよい。正極に硫酸錫を添

加すると放電容量が向上するので好ましい。

[0178] (第4の実施形態)

図2は、本発明の第4の実施形態における鉛蓄電池1の構成を模式的に示した概観図である。

[0179] 図2に示すように、鉛蓄電池1は、複数の正極板2及び負極板3がセパレータ4を介して積層された極板群5が、電解液と共にセル室6に収容されている。

[0180] ここで、正極板2は、正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板3は、負極格子と、負極格子に充填された負極活物質とを備えている。なお、本実施形態における正極格子及び負極格子は、共に、アンチモン(Sb)を含有しない鉛または鉛合金からなり、例えば、Pb-Ca合金、Pb-Sn合金、Pb-Sn-Ca合金からなる。

[0181] 複数の正極板2は、正極格子の耳部9同士が正極ストラップ(極板接続板)7によって、互いに並列接続されており、複数の負極板3は、負極格子の耳部10同士が負極ストラップ(極板接続板)8によって、互いに並列接続されている。さらに、各セル室6内に収容された複数の極板群5は、接続体11を介して直列接続されている。両端のセル室6における正極ストラップ7及び負極ストラップ8には、それぞれ極柱(不図示)が溶接されており、各極柱は、蓋14に配設された正極端子12及び負極端子13に、それぞれ溶接されている。

[0182] 本実施形態において、負極格子の表面には、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層(不図示)が形成されている。アンチモンを含む鉛合金は、水素過電圧を下げる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性を向上させることができる。なお、表面層は、アンチモンの含有量が1.0~5.0質量%のPb-Sb系合金からなることが好ましい。

[0183] さらに、本実施形態において、セル室6当たりの正極活物質の質量を M_p 、電解液に含まれる硫酸の質量を M_s としたとき、質量比 M_s/M_p は、0.50~0.74の範囲、より好ましくは、0.57~0.70の範囲に設定され

ている。正極活物質に対する硫酸の質量比 M_s/M_p がこの範囲にあると、寿命特性を維持しつつ、鉛蓄電池1の充電受入性が向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0184] また、本実施形態において、セル室6の極板群5の積層方向における内側の距離を L 、複数の正極板2及び負極板3の総厚みを W としたとき、 W/L は、0.50~0.80の範囲にあることが好ましい。 W/L の値は、正極板2と負極板3との隙間の大きさ、換言すれば、電解液の回り込み量の指標となり、 W/L の値が0.50~0.80の範囲にあると、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0185] また、本実施形態において、正極活物質の密度は、3.6~4.8 g/mlの範囲、より好ましくは、3.9~4.5 g/mlの範囲に設定することが好ましい。これにより、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0186] また、本実施形態において、極板接続板（ストラップ）7、8及び接続体11は、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金からなることが好ましい。極板接続板（ストラップ）7、8及び接続体11（以下、「接続部品」という）がアンチモンを含まないため、アンチモンが電解液に溶出することによって生じる耳部9、10の腐食が抑制される。これにより、鉛蓄電池1の寿命特性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

実施例 4

[0187] 以下、本発明の実施例を挙げて、本発明の構成及び効果をさらに説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

(1) 鉛蓄電池の作製

本実施例で作製した鉛蓄電池 1 は、J I S D 5 3 0 1 に規定する D 2 3 L タイプの大きさの液式鉛蓄電池である。各セル室 6 には、7 枚の正極板 2 と 8 枚の負極板 3 とが収容され、負極板 3 は、袋状のポリエチレン製のセパレータ 4 に収容されている。

[0188] 正極板 2 は、酸化鉛粉を硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0189] 負極板 3 は、酸化鉛粉に対し、有機添加剤等を添加して、硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0190] 作製した正極板 2 及び負極板 3 を熟成乾燥した後、負極板 3 をポリエチレンの袋状のセパレータ 4 に収容し、正極板 2 と交互に重ね、7 枚の正極板 2 と 8 枚の負極板 3 とがセパレータ 4 を介して積層された極板群 5 を作製した。この極板群 5 を、6 つに仕切られたセル室 6 にそれぞれ収容し、6 つのセルを直接接続した鉛蓄電池 1 を作製した。

[0191] この鉛蓄電池 1 に、密度が 1.28 g/cm^3 の希硫酸からなる電解液を入れ、電槽化成を行って、 $12 \text{ V } 48 \text{ A h}$ の鉛蓄電池 1 を得た。

(2) 鉛蓄電池の特性評価

(2-1) 寿命特性の評価

作製した鉛蓄電池に対して、アイドリングストップを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の寿命特性の評価を行った。

[0192] 寿命特性の試験は、電池工業会規格 (S B A S 0 1 0 1) にほぼ準拠した、下記に示す条件で行った。なお、環境温度は、 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。

(A) 放電電流 45 A で、 59 秒間放電した後、 300 A で、 1 秒放電する。

(B) その後、 14.2 V の充電電圧 (制限電流 100 A) で、 60 秒間充電する。

(C) (A)、(B)の充放電を1サイクルとして、3600サイクル毎に48時間放置した後、再びサイクルを開始する。

[0193] 上記のサイクルを繰り返し、放電電圧が7.2V未満になったときのサイクル数を、寿命特性とした。なお、上記試験において、補水は、30000サイクルまで行わなかった。

(2-2) 「チョイ乗り」モードの特性評価

作製した鉛蓄電池1に対して、「チョイ乗り」モードを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の「チョイ乗り」モードの特性評価を行った。なお、環境温度は、25℃±2℃で行った。

(A) 9.6Aにて2.5時間放電し24時間放置する。

(B) 放電電流20Aで、40秒間放電する。

(C) 14.2Vの充電電圧(制限電流50A)で、60秒間充電する。

(D) (B)、(C)の充放電を18回繰り返した後、放電電流20mAで、83.5時間放電する。

(E) (B)～(D)の充放電を1サイクルとして、20サイクル繰り返す。

[0194] 上記の20サイクル後の鉛蓄電池の充電状態(SOC)を測定して、この値を、「チョイ乗り」モードの特性とした。

[0195] (実施例4-1)

負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層を形成するとともに、セル室当たりの正極活物質の質量を M_p 、電解液に含まれる硫酸の質量を M_s としたとき、質量比 M_s/M_p を0.45～0.98の範囲に変えた電池D1～D7を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0196] ここで、負極格子は、 $Pb-1.2Sn-0.1Ca$ のエキスパンド格子からなり、表面層は、 $Pb-3$ 質量% Sb 箔からなる。また、正極格子は、 $Pb-1.6Sn-0.1Ca$ のエキスパンド格子からなり、表面層は設けていない。

[0197] また、正極活物質の質量を、1.5～2.5モルの範囲に、硫酸の質量を、2.4～3.6モルの範囲に変えて、質量比 M_s/M_p の調整を行った。

[0198] 表7は、各特性の評価結果を示した表である。なお、比較例として、負極格子の表面に表面層を設けていない電池D8を作製した。

[0199] [表7]

	硫酸/正極活物質の 質量比 M_s/M_p	負極板		「チョイ乗り」モード 特性 SOC(%)	寿命特性 (回)
		負極格子	表面層		
電池D1	0.45	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	58	43,200
電池D2	0.50	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	71	43,200
電池D3	0.57	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	74	43,200
電池D4	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	75	43,200
電池D5	0.70	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	74	43,200
電池D6	0.74	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	71	36,000
電池D7	0.98	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	72	18,000
電池D8	0.66	Pb-Sn-Ca	なし	49	39,600

[0200] 表7に示すように、質量比 M_s/M_p が0.50～0.74の範囲の電池D2～6では、寿命特性が36,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが71%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電

池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、質量比 M_s/M_p が0.57~0.70の範囲の電池D3~D5は、寿命特性が43,200回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0201] これに対して、質量比 M_s/M_p が0.45の電池D1では、寿命特性は43,200回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが58%と低くなっている。これは、電解液の量が、正極活物質の量に対して不足しているため、充電反応が十分に行われずに、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0202] また、質量比 M_s/M_p が0.98の電池D7では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが72%となっているが、寿命特性は18,000回と低くなっている。これは、正極活物質の量が、電解液の量に対して不足しているため、正極活物質の軟化が進み、充放電を繰り返すと、正極活物質同士の結着性が低下して、正極板の劣化が進んだためと考えられる。

[0203] 一方、負極格子に表面層を設けていない電池D8では、寿命特性は39,600回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが49%と非常に低くなっている。これは、負極格子の表面に、Sbを含む鉛合金箔が設けられていないため、水素過電圧が下がらず、充電受入性が低かったためと考えられる。

[0204] 以上の結果から、アンチモンを含有しない負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層を形成し、かつ、正極活物質に対する電解液に含まれる硫酸の質量比 M_s/M_p を、0.50~0.74の範囲、より好ましくは、0.57~0.70の範囲にすることによって、フェールセーフ機構の作動を抑制した、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適合した鉛蓄電池を実現することができる。

[0205] (実施例4-2)

充電受入性をさらに向上させるために、実施例4-1で作製した電池D4に対して、セル室の極板群の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、 W/L を、0.45~0.85の範囲に変えた電池D9~D15を作製し、各電池の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。ここで、電池D12は、実施例4-1で作製した電池D4と同じものである。

[0206] 図3は、セル室6の断面図を示したもので、セル室6内に収容された極板群の積層方向における内側の距離をLとし、正極板2の厚み $W1$ 、負極板3の厚み $W2$ として、正極板2及び負極板3の総厚み $(W1 \times 7 + W2 \times 8)$ をWとしている。

[0207] 表8は、各特性の評価結果を示した表である。

[0208]

[表8]

	硫酸/正極活物質の 質量比 Ms/Mp	負極板		セル室と極板の 厚み比	「チョイ乗り」モード 特性 SOC(%)	寿命特性 (回)
		負極格子	表面層			
電池D9	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.45	63	36,000
電池D10	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.50	71	36,000
電池D11	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.60	74	39,600
電池D12	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.65	75	43,200
電池D13	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.70	74	39,600
電池D14	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.80	71	36,000
電池D15	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	0.85	61	36,000

[0209] 表8に示すように、W/Lが0.50~0.80の範囲の電池D10~D14では、寿命特性が36,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが71%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な

寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、 W/L が0.60~0.70の範囲の電池D11~D13は、寿命特性が39,600回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示す、SOCが74%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0210] これに対して、 W/L が0.45の電池D9では、寿命特性は36,000回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが63%と低くなっている。これは、負極活物質の量が、正極活物質の量に対して不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0211] また、 W/L が0.85の電池D15では、寿命特性は36,000回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが61%と低くなっている。これは、電解液が十分に回らず、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0212] 以上の結果から、 W/L を、0.50~0.80、より好ましくは0.60~0.70にすることによって、充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0213] (実施例4-3)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、実施例4-1で作製した電池D4に対して、正極活物質の密度を3.5~5.0g/mlの範囲に変えた電池D16~D22を作製した。ここで、電池D19は、実施例4-1で作製した電池D4と同じものである。また、正極活物質の密度は、化成後の密度をいい、以下の方法で測定した。併せ、各正極活物質の密度に対する正極の全細孔容積も測定した。

[0214] 〈正極活物質の密度の測定〉

水銀圧入法（ポロシメーター）において、5 μ m径以上の孔が埋まる条件で水銀を圧入した状態の試料（正極板の活物質）の体積 a を求め、試料の質量 b をこの体積 a で除すことで、密度（かさ密度ともいう） b/a （g/m

1) を求めた。

[0215] <正極の全細孔容積の測定>

水銀圧入法（ポロシメーター）において、水銀の圧入条件を変えつつ試料（正極板の活物質）の諸孔径に相応する体積を求める中で、 $0.003\ \mu\text{m}$ 以上 $180\ \mu\text{m}$ 以下までの細孔容積の和 c を求め、この細孔容積の和 c を試料の質量 b で除すことで、全細孔容積 c/b (ml/g) を求めた。

[0216] 表9は、各特性の評価結果を示した表である。

[0217]

[表9]

	硫酸/正極活物質の 質量比 Ms/Mp	負極板		正極活物質 の密度 (g/ml)	正極の 全細孔容積 (ml/g)	「チョイ乗り」 モード特性 SOC(%)	寿命特性 (回)
		負極格子	表面層				
電池D16	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	3.5	0.19	75	28,800
電池D17	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	3.6	0.18	74	36,000
電池D18	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	3.9	0.15	75	39,600
電池D19	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	4.2	0.12	75	43,200
電池D20	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	4.5	0.09	74	43,200
電池D21	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	4.8	0.06	71	43,200
電池D22	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	5.0	0.04	55	43,200

[0218] 表9に示すように、正極活物質の密度が3.6~4.8 g/mlの範囲（正極の全細孔容積が0.06~0.18 ml/gの範囲）の電池D17~D

21では、寿命特性が36,000回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが71%以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、正極活物質の密度が3.9~4.5 g/mlの範囲（正極の全細孔容積が0.09~0.15 ml/gの範囲）の電池D18~20は、寿命特性が39,600回以上で、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0219] これに対して、正極活物質の密度が3.5 g/ml（正極の全細孔容積が0.19 ml/g）の電池D16では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが75%であるが、寿命特性は28,800回と低くなっている。これは、正極活物質同士の結着性が低いため、正極板の劣化が進行したためと考えられる。

[0220] また、正極活物質の密度が5.0 g/ml（正極の全細孔容積が0.04 ml/g）の電池D22では、寿命特性は43,200回であるが、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが55%と低くなっている。これは、正極活物質が密に詰まりすぎているため、正極に電解液が十分に回らず、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0221] 以上の結果から、正極活物質の密度が3.6~4.8 g/mlの範囲（正極の全細孔容積が0.06~0.18 ml/gの範囲）、より好ましくは、正極活物質の密度が3.9~4.5 g/mlの範囲（正極の全細孔容積が0.09~0.15 ml/gの範囲）にすることによって、十分な寿命特性を維持しつつ、充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0222] （実施例4-4）

次に、寿命特性をさらに向上させるために、実施例4-1で作製した電池

D 4 に対して、接続部品（極板接続板（ストラップ））7、8 及び接続体 1 1 の構成を変えた電池 D 2 3 を作製し、電池 D 4 と電池 D 2 3 の寿命特性、及び「チョイ乗り」モードの特性を評価した。

[0223] ここで、電池 D 2 3 の接続部品は、アンチモンを含む鉛合金（P b - 2 . 7 S b）からなり、電池 D 4 の接続部品は、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金（P b - 2 . 5 S n）からなる。

[0224] 表 1 0 は、各特性の評価結果を示した表である。

[0225]

[表10]

	硫酸/正極活物質の 質量比 Ms/Mp	負極板		接続部品	「チョイ乗り」モード 特性 SOC(%)	寿命特性 (回)
		負極格子	表面層			
電池D4	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	Pb-Sn	75	43,200
電池D23	0.66	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	Pb-Sb	74	28,800

[0226] 表10に示すように、接続部品をアンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金で構成した電池D4は、接続部品をアンチモンを含む鉛合金で構成した電池D23に比べて、寿命特性が大きくなっていることが分かる。これは、電池D4の接続部品がアンチモンを含まないため、アンチモンが電解液に溶

出ることによって生じる耳部 9、10 の腐食が抑制されたためと考えられる。

[0227] 以上の結果から、極板接続板及び接続体を含む接続部品を、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金で構成することによって、寿命特性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0228] なお、接続部品として、極板接続板と外部端子とを接続する極柱を含み、当該極柱も、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金で構成してもよい。

[0229] (第 5 の実施形態)

図 2 は、本発明の第 5 の実施形態における鉛蓄電池 1 の構成を模式的に示した概観図である。

[0230] 図 2 に示すように、鉛蓄電池 1 は、複数の正極板 2 及び負極板 3 がセパレータ 4 を介して積層された極板群 5 が、電解液と共にセル室 6 に収容されている。

[0231] ここで、正極板 2 は、正極格子と、正極格子に充填された正極活物質とを備え、負極板 3 は、負極格子と、負極格子に充填された負極活物質とを備えている。なお、本実施形態における正極格子及び負極格子は、共に、アンチモン (Sb) を含有しない鉛または鉛合金からなり、例えば、Pb-Ca 合金、Pb-Sn 合金、Pb-Sn-Ca 合金からなる。

[0232] 複数の正極板 2 は、正極格子の耳部 9 同士が正極ストラップ 7 によって、互いに並列接続されており、複数の負極板 3 は、負極格子の耳部 10 同士が負極ストラップ 8 によって、互いに並列接続されている。さらに、各セル室 6 内に収容された複数の極板群 5 は、接続体 11 によって直列接続されている。両端のセル室 6 における正極ストラップ 7 及び負極ストラップ 8 には、それぞれ極柱 (不図示) が溶接されており、各極柱は、蓋 14 に配設された正極端子 12 及び負極端子 13 に、それぞれ溶接されている。

[0233] 本実施形態において、負極格子 3a の表面には、アンチモンを含有する鉛

合金からなる表面層（不図示）が形成されている。アンチモンを含む鉛合金は、水素過電圧を下げる効果を有し、これにより、鉛蓄電池1の充電受入性を向上させることができる。なお、表面層は、アンチモンの含有量が、1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなることが好ましい。

[0234] さらに、本実施形態において、負極板3は、極板群5の両側に配置されており、かつ、負極板3は、袋状のセパレータ4に収容されている。これにより、極板群5の両側に配置された負極板3にも、電解液が回り込むことができるため、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0235] さらに、本実施形態において、電解液は、0.01～0.45 mol/Lの範囲、より好ましくは0.03～0.28 mol/Lの範囲のナトリウムイオンを含有している。電解液中のナトリウムイオンは、過放電後の充電回復性を向上させる効果を有し、これにより、過放電後に回復した鉛蓄電池が、再び「チョイ乗り」モードで使用されて充放電が繰り返えされても、放電によるSOCの低下を抑制できるため、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0236] また、本実施形態において、セル室6の極板群5の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板2及び負極板3の総厚みをWとしたとき、W/Lは、0.50～0.80の範囲にあることが好ましい。W/Lの値は、正極板2と負極板3との隙間の大きさ、換言すれば、電解液の回り込み量の指標となり、W/Lの値が0.50～0.80の範囲にあると、鉛蓄電池1の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0237] また、本実施形態において、少なくとも極板群5の両側に配置された負極板3において、セパレータ4の内側に、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられていることが好ましい。これによ

り、極板群5の両側に配置された負極板3とセパレータ4との間に形成された空隙に電解液を回り込ますことができるため、鉛蓄電池1の充電受入性をより向上させることができる。

[0238] なお、少なくとも極板群5の両側に配置された負極板3を収容するセパレータ4に複数のリブが設けられていれば、上記効果を発揮しうるが、勿論、全ての負極板3を収容するセパレータ4に、複数のリブを設けておいても構わない。また、鉛蓄電池1が1つのセル室6しか有さない場合には、鉛蓄電池1の電槽が当該セル室6を兼ねていてもよい。

実施例 5

[0239] 以下、本実施形態の実施例を挙げて、本発明の構成及び効果をさらに説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

(1) 鉛蓄電池の作製

本実施例で作製した鉛蓄電池1は、JIS D 5301に規定するD23Lタイプの大きさの液式鉛蓄電池である。各セル室6には、7枚の正極板2と8枚の負極板3とが収容され、負極板3は、袋状のポリエチレン製のセパレータ4に収容されている。

[0240] 正極板2は、酸化鉛粉を硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0241] 負極板3は、酸化鉛粉に対し、有機添加剤等を添加して、硫酸と精製水とで混練してペーストを作成し、これをカルシウム系鉛合金の組成からなるエキスパンド格子に充填して作製した。

[0242] 作製した正極板2及び負極板3を熟成乾燥した後、負極板3をポリエチレンの袋状のセパレータ4に収容し、正極板2と交互に重ね、7枚の正極板2と8枚の負極板3とがセパレータ4を介して積層された極板群5を作製した。この極板群5を、6つに仕切られたセル室6にそれぞれ収容し、6つのセルを直接接続した鉛蓄電池1を作製した。

[0243] この鉛蓄電池1に、密度が 1.28 g/cm^3 の希硫酸からなる電解液を入

れ、電槽化成を行って、12V48Ahの鉛蓄電池1を得た。

(2) 鉛蓄電池の特性評価

(2-1) 「チョイ乗り」モードの特性評価

作製した鉛蓄電池1に対して、「チョイ乗り」モードを想定した充放電を繰り返して、鉛蓄電池の「チョイ乗り」モードの特性評価を行った。なお、環境温度は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で行った。

(A) 9.6Aにて2.5時間放電し24時間放置する。

(B) 放電電流20Aで、40秒間放電する。

(C) 14.2Vの充電電圧（制限電流50A）で、60秒間充電する。

(D) (B)、(C)の充放電を18回繰り返した後、放電電流20mAで、83.5時間放電する。

(E) (B)～(D)の充放電を1サイクルとして、20サイクル繰り返す。

[0244] 上記の20サイクル後の鉛蓄電池の充電状態(SOC)を測定して、この値を、「チョイ乗り」モードの特性とした。

(2-2) 過放電後の充電回復性

作製した鉛蓄電池1に対して、過放電後に回復した鉛蓄電池1が、再び「チョイ乗り」モードで使用される場合を想定して、充放電を繰り返したときの充電回復性を、以下の方法で評価した。

(A) 5時間率電流（放電電流9.8A）で、10.5Vまで放電する。

(B) その後、10W相当の負荷を付けて、 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の温度下で、14日間放電した後、開路状態で14日間放置する。

(C) その後、 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ の温度下で、15.0Vの充電電圧（制限電流25A）で、4時間充電する。

(D) その後、 $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の大気中に16時間以上放置した後、300Aで、6.0Vまで放電する。

[0245] 鉛蓄電池の電圧が6.0Vに至るまでの持続時間を、過放電後の充電回復性として評価した。

[0246] (実施例 5 - 1)

負極格子の表面に、アンチモンを含有する鉛合金からなる表面層を形成するとともに、電解液に硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を添加して、 Na イオンの含有量を $0.005 \sim 0.56 \text{ mol/L}$ の範囲に変えた電池 E 1 ~ E 7 を作製し、各電池の「チョイ乗り」モードの特性、及び過放電後の充電回復性を評価した。なお、負極板は、極板群の両側に配置し、かつ、袋状のセパレータに收容した。

[0247] ここで、負極格子は、 $\text{Pb} - 1.2 \text{ Sn} - 0.1 \text{ Ca}$ のエキスパンド格子からなり、表面層は、 $\text{Pb} - 3$ 質量% Sb 箔からなる。また、正極格子は、 $\text{Pb} - 1.6 \text{ Sn} - 0.1 \text{ Ca}$ のエキスパンド格子からなり、表面層は設けていない。

[0248] 表 11 は、各特性の評価結果を示した表である。なお、比較例として、負極格子の表面に表面層を設けていない電池 E 8、及び、袋状のパレータに、負極板でなく正極板を收容した電池 E 9 を作製した。

[0249]

[表11]

電池	Naイオン含有量 (mol/L)	負極板		セパレータ		「チョイ乗り」特性 SOC(%)	過放電の回復性 持続時間(分)
		負極格子	表面層	形状	収納		
電池E1	0.005	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	73	1.5
電池E2	0.01	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	73	2.5
電池E3	0.03	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	74	2.9
電池E4	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	75	3.0
電池E5	0.28	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	74	3.0
電池E6	0.45	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	70	3.0
電池E7	0.56	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	59	2.9
電池E8	0.11	Pb-Sn-Ca	なし	袋	負極板	57	2.9
電池E9	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	正極板	56	2.5

[0250] 表11に示すように、電解液中のNaイオンの含有量が0.01~0.45 mol/Lの範囲の電池E2~E6では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが70%以上で、かつ、過放電後の回復性を示す持続時間が2.9

分以上であることが分かる。これらの値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。加えて、一旦、鉛蓄電池が過放電状態になった後、再び「チョイ乗り」モードで使用されても、放電によるSOCの低下を抑制し、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0251] 特に、電解液中のNaイオンの含有量が0.03~0.28mol/Lの範囲の電池E3~E5では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、かつ、過放電の回復性を示す持続時間が3.0分以上で、どれも共に優れ、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0252] これに対して、電解液中のNaイオンの含有量が0.56mol/Lの電池E7では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが59%と低くなっている。これは、電解液中のナトリウムイオンが充電反応を阻害しているためと考えられる。

[0253] また、電解液中のNaイオンの含有量が0.005mol/Lの電池E1では、過放電の回復性を示す持続時間が1.5分と短くなっている。これは、過放電後の回復性が低下したためと考えられる。

[0254] 一方、負極格子に表面層を設けていない電池E8では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが57%と非常に低くなっている。これは、負極格子の表面に、Sbを含む鉛合金箔が設けられていないため、水素過電圧が下がらず、充電受入性が低かったためと考えられる。

[0255] また、袋状のセパレータに正極板を収容した電池E9では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが56%と低かった。これは、極板群の両側に配置された負極板が袋状のセパレータに収容されていないため、負極板がセル室の内壁に押しつけられ、その結果、セル室側の負極板への電解液の回り込みが不足したため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0256] 以上の結果から、アンチモンを含有しない負極格子の表面に、アンチモン

を含有する鉛合金からなる表面層を形成するとともに、極板群の両側に、袋状のセパレータに收容された負極板を配置し、さらに、電解液に、 $0.01 \sim 0.45 \text{ mol/L}$ の範囲、より好ましくは $0.03 \sim 0.28 \text{ mol/L}$ の範囲のナトリウムイオンを含有させることによって、過放電後の充電回復性に優れ、フェールセーフ機構の作動を抑制した、「チョイ乗り」モードで使用するアイドルリングストップ車に適合した鉛蓄電池を実現することができる。

[0257] (実施例5-2)

充電受入性をさらに向上させるために、実施例5-1で作製した電池E4に対して、セル室の極板群の積層方向における内側の距離をL、複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、 W/L を、 $0.45 \sim 0.85$ の範囲に変えた電池E10～E16を作製し、各電池の「チョイ乗り」モードの特性、及び過放電後の回復性を評価した。ここで、電池E13は、実施例5-1で作製した電池E4と同じものである。

[0258] 図3は、セル室6の断面図を示したもので、セル室6内に收容された極板群の積層方向における内側の距離をLとし、正極板2の厚み $W1$ 、負極板3の厚み $W2$ として、正極板2及び負極板3の総厚み $(W1 \times 7 + W2 \times 8)$ をWとしている。

[0259] 表12は、各特性の評価結果を示した表である。

[0260]

[表12]

	Naイオン含有量 (mol/L)	負極格子		セパレータ		セル室と極板の 厚み比 W/L	「チョイ乗り」 特性 SOC (%)	過放電の回復性 持続時間(分)
		格子組成	箱組成	形状	収納			
電池E10	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.45	67	2.7
電池E11	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.50	71	2.8
電池E12	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.60	74	2.8
電池E13	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.65	75	3.0
電池E14	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.70	74	3.0
電池E15	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.80	71	2.7
電池E16	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	0.85	66	2.5

[0261] 表12に示すように、W/Lが0.50~0.80の範囲の電池E11~15では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが71%以上であること

が分かる。この値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。特に、 W/L が0.60~0.70の範囲の電池E12~14は、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが74%以上で、「チョイ乗り」モードでアイドリングストップ車を使用する場合に、好適な性能を有する。

[0262] これに対して、 W/L が0.45の電池E10では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが67%と低くなっている。これは、活物質の不足しているため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0263] また、 W/L が0.85の電池E16でも、「チョイ乗り」モード特性は、SOCが66%と低くなっている。これは、電解液が十分に回らず、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0264] なお、電池E10~E16の全ての電池において、過放電後の回復性を示す持続時間は、2.5分以上と長かった。これは、電解液に0.11mol/LのNaイオンが含有されているため、Naイオンによる過放電後の充電回復性の向上効果が発揮されたためである。

[0265] 以上の結果から、 W/L を、0.50~0.80、より好ましくは0.60~0.70にすることによって、充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0266] (実施例5-3)

次に、充電受入性をさらに向上させるために、実施例5-1で作製した電池E4に対して、図3に示すように、負極板3を収容した袋状のセパレータ4の内側に、負極板3とセパレータ4との間に一定の隙間を形成する複数のリブ15を設けた電池E17を作製した。なお、比較例として、リブ15を正極板2側に設けた電池E18、袋状のセパレータ4に正極板2を収容し、負極板3側にリブ15を設けた電池E19、及び袋状のセパレータ4の代わりに板状のセパレータを用い、負極板3側にリブ15を設けた電池E20を

、それぞれ作製した。ここで、リブ15の高さは、0.2mmとし、セパレータ4と一体形成した。

[0267] 表13は、各特性の評価結果を示した表である。

[0268] [表13]

	Naイオン含有量 (mol/L)	負極格子		セパレータ			「フォイ乗り」 特性 SOC(%)	過放電の回復性 持続時間(分)
		格子組成	箔組成	形状	収納	リブ		
電池E17	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	負極側	75	3.0
電池E18	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	負極板	正極側	63	3.0
電池E19	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	袋	正極板	負極側	54	2.5
電池E20	0.11	Pb-Sn-Ca	Pb-Sb	板	-	負極側	57	2.7

[0269] 表13に示すように、セパレータの内側で、負極板側にリブを設けた電池E17では、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが75%であることが分かる。この値を満たす鉛蓄電池は、アイドリングストップ車を「チョイ乗り」モードで使用しても、十分な寿命特性を維持しつつ、フェールセーフ機構の作動を抑制することができる。

[0270] これに対して、リブを正極板側に設けた電池E18、袋状のセパレータに正極板を収容し、負極板側にリブを設けた電池E19、及び板状のセパレータを用い、負極板側にリブを設けた電池E20のいずれも、「チョイ乗り」モード特性を示すSOCが63%以下と低かった。これは、極板群の両側に配置された負極板が、セル室の内壁に押しつけられると、負極板とセル室との間に隙間が形成されず、電解液の回り込みが不足したため、充電受入性が低下したためと考えられる。

[0271] なお、電池E17～E20の全ての電池において、過放電後の回復性を示す持続時間は、2.5分以上と長かった。これは、電解液に0.11mol/LのNaイオンが含有されているため、Naイオンによる過放電後の充電回復性の向上効果が発揮されたためである。

[0272] 以上の結果から、負極板を袋状のセパレータに収容し、かつ、セパレータの内側に、負極板とセパレータとの間に一定の隙間を形成する複数のリブを設けることによって、鉛蓄電池の充電受入性がさらに向上し、「チョイ乗り」モードで使用するアイドリングストップ車に適用しても、フェールセーフ機構の作動をより効果的に抑制することができる。

[0273] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、もちろん、種々の改変が可能である。

産業上の利用可能性

[0274] 本発明は、アイドリングストップ車に使用される鉛蓄電池に有用である。

符号の説明

- [0275] 1 鉛蓄電池
2 正極板

- 3 負極板
- 4 セパレータ
- 5 極板群
- 6 セル室
- 7 正極ストラップ
- 8 負極ストラップ
- 9、10 耳部
- 11 接続体
- 12 正極端子
- 13 負極端子
- 14 蓋
- 15 リブ

請求の範囲

- [請求項1] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、
前記正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、
前記負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、前記負極格子に充填された負極活物質とを備え、
前記セル室当たりの正極活物質の質量を M_p 、前記負極活物質の質量を M_N としたとき、質量比 M_N/M_p は、0.70～1.10の範囲にある、鉛蓄電池。
- [請求項2] 質量比 M_N/M_p は、0.80～1.00の範囲にある、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記表面層は、アンチモンの含有量が1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなる、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記電解液は、0.01～0.45 mol/Lの範囲のナトリウムイオンを含有している、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記電解液は、0.03～0.28 mol/Lの範囲のナトリウムイオンを含有している、請求項4に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記セル室の前記極板群の積層方向における内側の距離をL、前記複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、 W/L は、0.50～0.80の範囲にある、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] W/L は、0.60～0.70の範囲にある、請求項6に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記負極板は、前記極板群の両側に配置されており、
前記負極板は、袋状の前記セパレータに収容されており、
少なくとも前記極板群の両側に配置された負極板において、前記セ

パレータの内側に、前記負極板と前記セパレータとの間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられている、請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

[請求項9] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、

前記正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる正極表面層と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、

前記負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる負極表面層と、前記負極格子に充填された負極活物質とを備え、

前記正極格子の表面における前記正極表面層の面積 PS は、前記負極格子の表面における前記負極表面層の面積 NS よりも大きい、鉛蓄電池。

[請求項10] NS / PS が、0.3 以上である、請求項 9 に記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 前記正極表面層及び負極表面層は、アンチモンの含有率が1.0～5.0質量%のPb-Sb系合金からなる、請求項 9 に記載の鉛蓄電池。

[請求項12] 前記負極表面層の方が、前記正極表面層よりもアンチモン含有率が大きい、請求項 9 に記載の鉛蓄電池。

[請求項13] 前記正極格子のストランドは無捻であり、前記負極格子のストランドは捻れを有している、請求項 9 に記載の鉛蓄電池。

[請求項14] 前記電解液は、0.01～0.3 mol/L の範囲のアルミニウムイオンを含有している、請求項 9 に記載の鉛蓄電池。

[請求項15] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、

前記正極板は、鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、

前記正極活物質の密度は 3.6 g/ml 以上 4.8 g/ml 以下であり、

前記負極板は、前記極板群の両側に配置されているとともに、袋状の前記セパレータに收容されている、鉛蓄電池。

[請求項16] 前記正極活物質の密度は 3.9 g/ml 以上 4.5 g/ml 以下である、請求項15に記載の鉛蓄電池。

[請求項17] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に收容された鉛蓄電池であって、

前記正極板は、鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、

前記正極活物質における全細孔容積は 0.06 ml/g 以上 0.18 ml/g 以下であり、

前記負極板は、前記極板群の両側に配置されているとともに、袋状の前記セパレータに收容されている、鉛蓄電池。

[請求項18] 前記正極活物質における全細孔容積は 0.09 ml/g 以上 0.15 ml/g 以下である、請求項17に記載の鉛蓄電池。

[請求項19] 前記電解液は、 0.01 mol/L 以上 0.45 mol/L 以下のナトリウムイオンを含有している、請求項15または17に記載の鉛蓄電池。

[請求項20] 前記電解液は、 0.03 mol/L 以上 0.28 mol/L 以下のナトリウムイオンを含有している、請求項19に記載の鉛蓄電池。

[請求項21] 前記セル室の前記極板群の積層方向における内側の距離を L 、前記複数の正極板及び負極板の総厚みを W としたとき、 W/L は、 0.50 以上 0.80 以下の範囲にある、請求項15または17に記載の鉛蓄電池。

[請求項22] W/L は、 0.60 以上 0.70 以下の範囲にある、請求項21に

記載の鉛蓄電池。

[請求項23] 少なくとも前記極板群の両側に配置された負極板において、前記セパレータの内側に、前記負極板と前記セパレータとの間に一定の間隙を形成する複数のリブが設けられている、請求項15または17に記載の鉛蓄電池。

[請求項24] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、

前記正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、

前記負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、前記負極格子に充填された負極活物質とを備え、

前記セル室当たりの正極活物質の質量を M_p 、前記電解液に含まれる硫酸の質量を M_s としたとき、質量比 M_s/M_p は、0.50~0.74の範囲にある、鉛蓄電池。

[請求項25] 前記質量比 M_s/M_p は、0.57~0.70の範囲にある、請求項24に記載の鉛蓄電池。

[請求項26] 前記表面層は、アンチモンの含有量が1.0~5.0質量%のPb-Sb系合金からなる、請求項24に記載の鉛蓄電池。

[請求項27] 前記セル室の前記極板群の積層方向における内側の距離を L 、前記複数の正極板及び負極板の総厚みを W としたとき、 W/L は、0.50~0.80の範囲にある、請求項24に記載の鉛蓄電池。

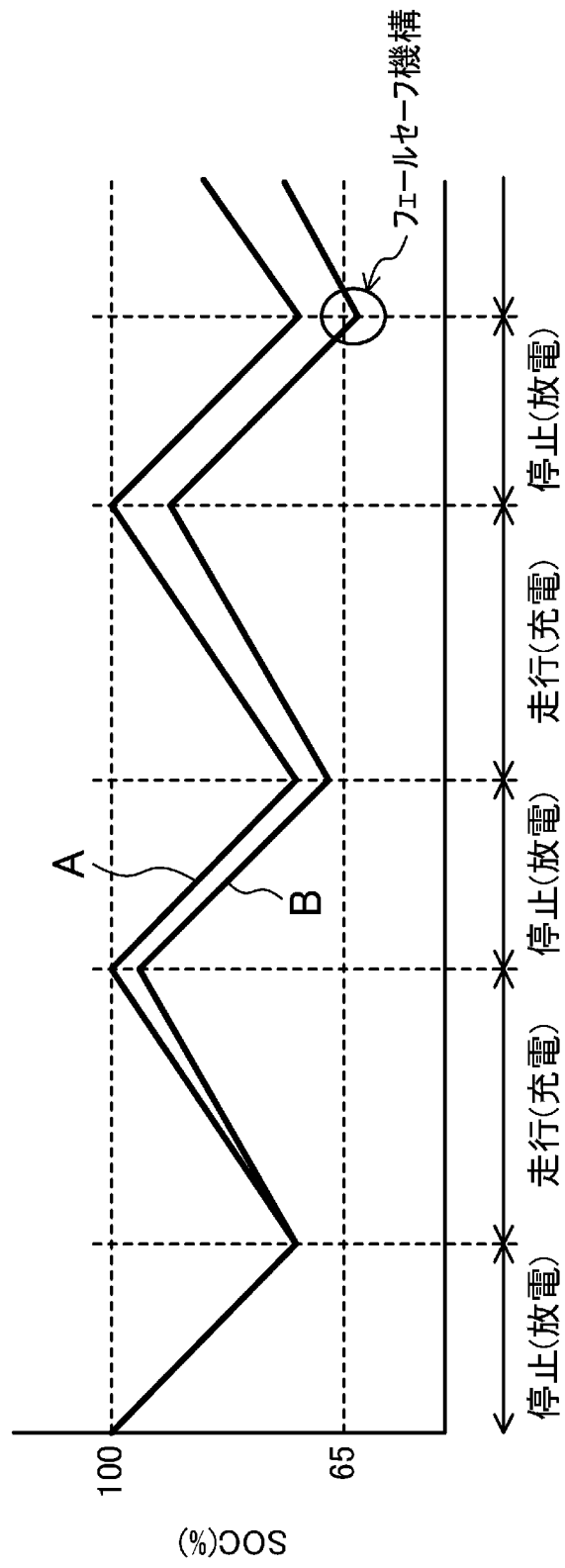
[請求項28] 前記 W/L は、0.60~0.70の範囲にある、請求項27に記載の鉛蓄電池。

[請求項29] 前記正極活物質の密度は、3.6~4.8 g/mlの範囲にある、請求項24に記載の鉛蓄電池。

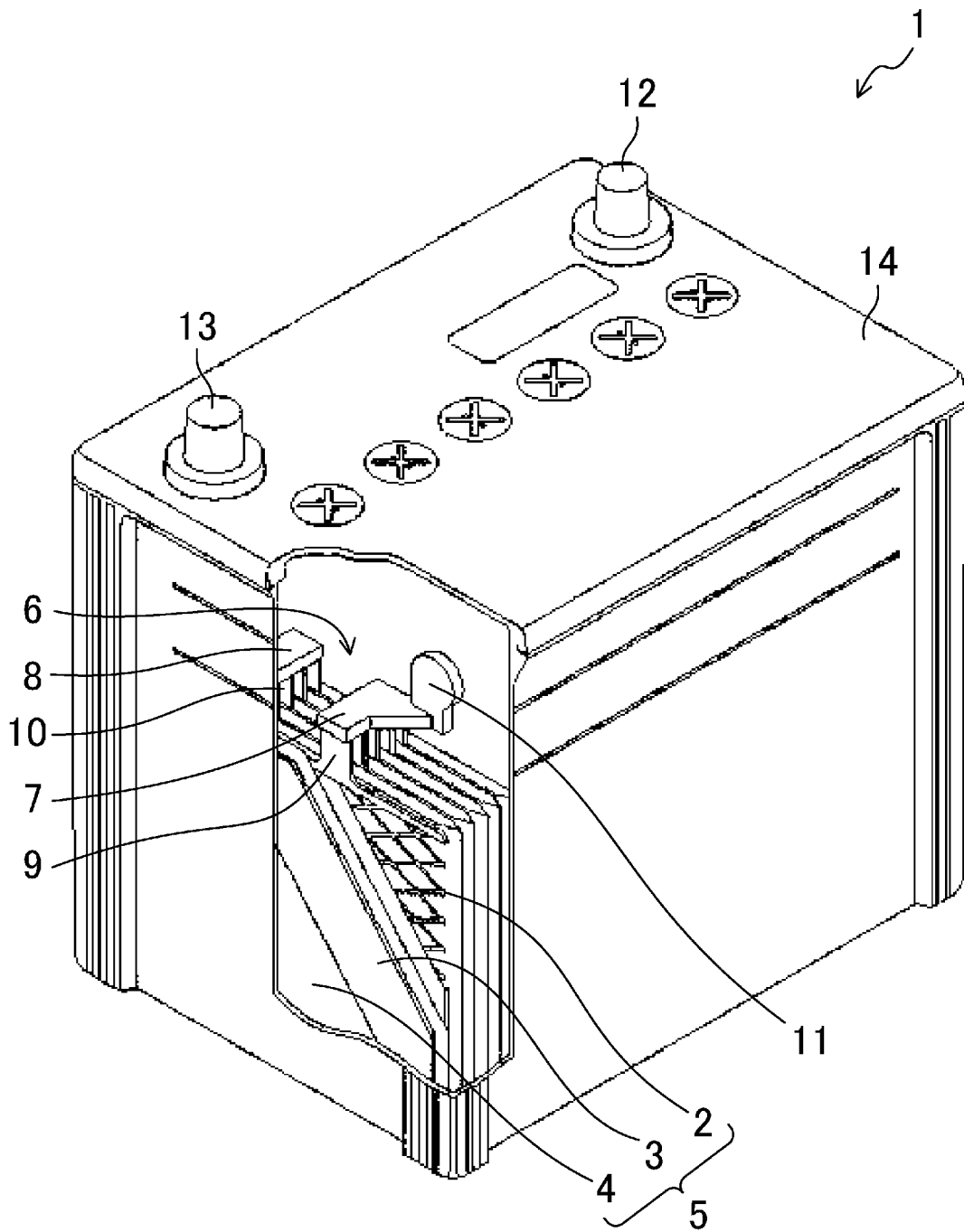
- [請求項30] 前記正極活物質の密度は、 $3.9 \sim 4.5 \text{ g/ml}$ の範囲にある、請求項29に記載の鉛蓄電池。
- [請求項31] 前記正極板の全細孔容積は、 $0.06 \sim 0.18 \text{ ml/g}$ の範囲にある、請求項24に記載の鉛蓄電池。
- [請求項32] 前記正極板の全細孔容積は、 $0.09 \sim 0.15 \text{ ml/g}$ の範囲にある、請求項31に記載の鉛蓄電池。
- [請求項33] 前記極板群の正極板及び負極板は、それぞれ、該極板の積層方向に伸びる極板接続板によって並列接続されており、
隣接する前記極板群の極板接続板は、該極板接続板に接続された接続体を介して直列接続されており、
前記極板接続板及び前記接続体は、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金からなる、請求項24に記載の鉛蓄電池。
- [請求項34] 両端に配置された前記極板群の前記極板接続板は、極柱を介して、外部端子に接続されており、
前記極柱は、アンチモンを含有せず、錫を含有した鉛合金からなる、請求項33に記載の鉛蓄電池。
- [請求項35] 複数の正極板及び負極板がセパレータを介して積層された極板群が、電解液と共にセル室に収容された鉛蓄電池であって、
前記正極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる正極格子と、該正極格子に充填された正極活物質とを備え、
前記負極板は、アンチモンを含有しない鉛または鉛合金からなる負極格子と、該負極格子の表面に形成されたアンチモンを含有する鉛合金からなる表面層と、前記負極格子に充填された負極活物質とを備え、
前記極板群の両側には、袋状の前記セパレータに収容された負極板が配置されており、
前記電解液は、 $0.01 \sim 0.45 \text{ mol/L}$ の範囲のナトリウムイオンを含有している、鉛蓄電池。

- [請求項36] 前記電解液は、 $0.03 \sim 0.28 \text{ mol/L}$ の範囲のナトリウムイオンを含有している、請求項35に記載の鉛蓄電池。
- [請求項37] 前記セル室の前記極板群の積層方向における内側の距離をL、前記複数の正極板及び負極板の総厚みをWとしたとき、 W/L は、 $0.50 \sim 0.80$ の範囲にある、請求項35に記載の鉛蓄電池。
- [請求項38] 前記 W/L は、 $0.60 \sim 0.70$ の範囲にある、請求項37に記載の鉛蓄電池。
- [請求項39] 少なくとも前記極板群の両側に配置された負極板において、前記セパレータの内側に、前記負極板と前記セパレータとの間に一定の隙間を形成する複数のリブが設けられている、請求項35に記載の鉛蓄電池。

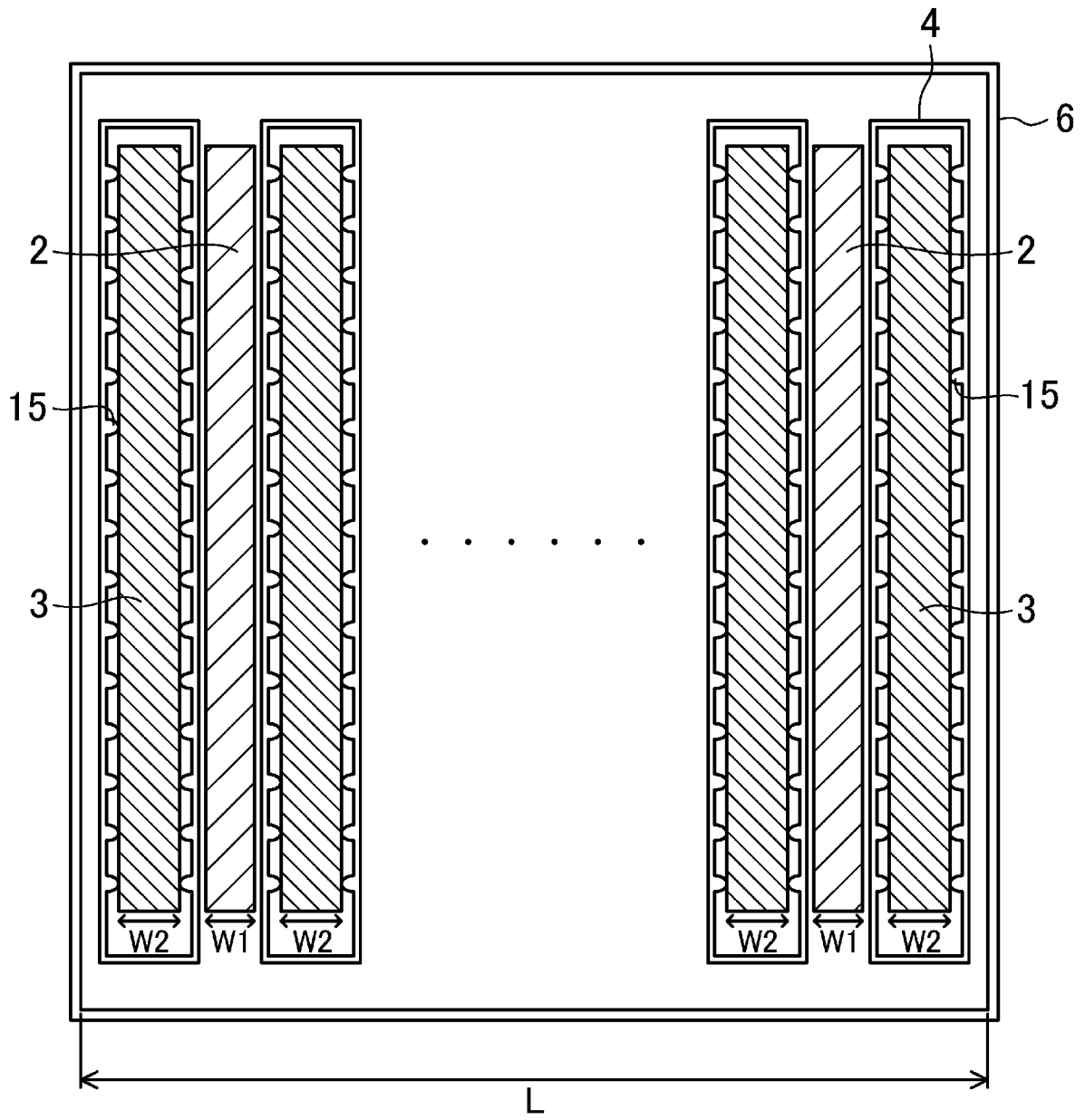
[図1]



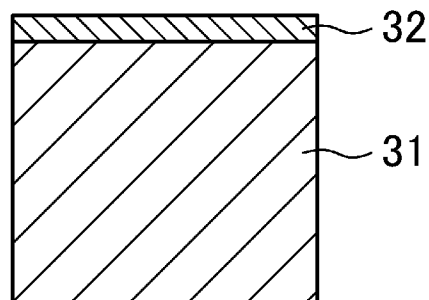
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/06(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M2/28(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/56(2006.01)i, H01M4/68(2006.01)i, H01M4/73(2006.01)i, H01M10/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/06, H01M2/18, H01M2/28, H01M4/14, H01M4/56, H01M4/68, H01M4/73, H01M10/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2012/153464 A1 (Panasonic Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-8, 35-39 9-34
Y	JP 08-069811 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 March 1996 (12.03.1996), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-8
Y A	WO 2007/036979 A1 (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & US 2008/0107960 A1 & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & AU 2005336806 A	4-5, 19-20, 35-39 14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2013 (28.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006226

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 37-030031 Y1 (Nippon Chikudenchi Seizo Kabushiki Kaisha), 09 November 1962 (09.11.1962), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	6-8, 15-23, 35-39 27-28
Y A	JP 2003-151617 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 23 May 2003 (23.05.2003), entire text; fig. 1 (Family: none)	15-23 29-32
Y A	JP 2007-066558 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text (Family: none)	15-23 29-32
Y A	JP 10-188963 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 21 July 1998 (21.07.1998), entire text; fig. 1 to 3 & US 6225005 B1 & US 2001/0000239 A1 & EP 849816 A1 & DE 69736735 D & DE 69736735 T & CN 1186354 A	15-23 29-32
A	JP 2001-110426 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), entire text; fig. 1 to 5 (Family: none)	13
A	JP 07-094205 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 April 1995 (07.04.1995), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	24-34
A	JP 2007-305368 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	24-34
A	JP 2003-187790 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 04 July 2003 (04.07.2003), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	24-34

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/06(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M2/28(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/56(2006.01)i, H01M4/68(2006.01)i, H01M4/73(2006.01)i, H01M10/12(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/06, H01M2/18, H01M2/28, H01M4/14, H01M4/56, H01M4/68, H01M4/73, H01M10/12</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年</p>														
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2012/153464 A1（パナソニック株式会社）2012.11.15, 全文, 図1-8（ファミリーなし）</td> <td>1-8, 35-39 9-34</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 08-069811 A（松下電器産業株式会社）1996.03.12, 全文, 図1 （ファミリーなし）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2007/036979 A1（古河電池株式会社）2007.04.05, 全文 & US 2008/0107960 A1 & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & AU 2005336806 A</td> <td>4-5, 19-20, 35-39 14</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y A	WO 2012/153464 A1（パナソニック株式会社）2012.11.15, 全文, 図1-8（ファミリーなし）	1-8, 35-39 9-34	Y	JP 08-069811 A（松下電器産業株式会社）1996.03.12, 全文, 図1 （ファミリーなし）	1-8	Y A	WO 2007/036979 A1（古河電池株式会社）2007.04.05, 全文 & US 2008/0107960 A1 & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & AU 2005336806 A	4-5, 19-20, 35-39 14
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y A	WO 2012/153464 A1（パナソニック株式会社）2012.11.15, 全文, 図1-8（ファミリーなし）	1-8, 35-39 9-34												
Y	JP 08-069811 A（松下電器産業株式会社）1996.03.12, 全文, 図1 （ファミリーなし）	1-8												
Y A	WO 2007/036979 A1（古河電池株式会社）2007.04.05, 全文 & US 2008/0107960 A1 & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & AU 2005336806 A	4-5, 19-20, 35-39 14												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28. 11. 2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10. 12. 2013</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>市川 篤</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>9544</td> </tr> </table>	4X	9544										
4X	9544													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 37-030031 Y1 (日本蓄電池製造株式会社) 1962. 11. 09, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	6-8, 15-23, 35-39 27-28
Y A	JP 2003-151617 A (日本電池株式会社) 2003. 05. 23, 全文, 図1 (ファミリーなし)	15-23 29-32
Y A	JP 2007-066558 A (古河電池株式会社) 2007. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	15-23 29-32
Y A	JP 10-188963 A (日本電池株式会社) 1998. 07. 21, 全文, 図1-3 & US 6225005 B1 & US 2001/0000239 A1 & EP 849816 A1 & DE 69736735 D & DE 69736735 T & CN 1186354 A	15-23 29-32
A	JP 2001-110426 A (松下電器産業株式会社) 2001. 04. 20, 全文, 図1-5 (ファミリーなし)	13
A	JP 07-094205 A (松下電器産業株式会社) 1995. 04. 07, 全文, 図1-4 (ファミリーなし)	24-34
A	JP 2007-305368 A (松下電器産業株式会社) 2007. 11. 22, 全文, 図1-2 (ファミリーなし)	24-34
A	JP 2003-187790 A (新神戸電機株式会社) 2003. 07. 04, 全文, 図1-2 (ファミリーなし)	24-34