

## 發明專利說明書

578323

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92100230 ※IPC分類： H01M4/14※ 申請日期： 92 1 7

## 壹、發明名稱

(中文) 鉛蓄電池(英文) LEAD-ACID BATTERY貳、發明人(共3人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 前田明宏(英文) Akihiro MAEDA住居所地址：(中文) 日本國愛知縣豐橋市柱一番町 41-1 202 號室(英文) Room 202, 41-1, Hashira-ichibancho,  
Toyohashi-shi, Aichi 441-8054 Japan國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN參、申請人(共1人)申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 日商・松下電器產業股份有限公司(英文) Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.住居所或營業所地址：(中文) 日本國大阪府門真市大字門真 1006 番地(英文) 1006, Oaza-Kadoma, Kadoma-shi, Osaka  
571-8501 Japan國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN代表人：(中文) 中村邦夫(英文) Kunio NAKAMURA☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 星原直人

(英文) Naoto HOSHIHARA

住居所地址：(中文) 日本國靜岡縣濱名郡新居町中之郷 3950

(英文) 3950, Nakanogo, Araimachi, Hamana-gun,  
Shizuoka 431-0301 Japan

國籍：(中文) 日 本

(英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 中島潤二

(英文) Junji NAKAJIMA

住居所地址：(中文) 日本國大阪府大阪市阿倍野區昭和町 2-13-11

(英文) 2-13-11, Showacho, Abeno-ku, Osaka-shi,  
Osaka 545-0011 Japan

國籍：(中文) 日 本

(英文) JAPAN

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

## 捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項□第一款但書或□第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本； 2002.1.30； 特願 2002-021450
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於具有以展成金屬格子體 (expanded metal grating) 作為集電體使用之電極之鉛蓄電池。且本發明係有關於抑制在鉛蓄電池中因活性物質之脫落或異常之成長所導致之內部短路，並延長其壽命者。

### 【先前技術】

近年，由於鉛蓄電池之高容量化及製造工程之效率化，因此形成較藉鑄造所得到之格子體更薄之格子體、及使用可連續生產之展成金屬格子體之情況越來越多。

(鉛蓄電池中，在充放電時活性物質之體積變化相對較大。因此，一旦反覆充放電，則活性物質間之結合力變弱，且活性物質變得容易從電極脫落)。

(當集電體是鑄造式格子體時，電極之周圍很容易形成粗而強固之框骨。由於藉將活性物質充填於該框骨之內側，可在某程度上抑制活性物質之體積變化，因此可抑制活性物質之脫落)。

另一方面，當集電體為展成金屬格子體時，礙於其製造方法，故與鑄造式格子體之情形不同，很難形成包圍電極周邊全體之框骨，因此其構造變成填充於電極左右之端緣部之活性物質未以框骨包圍。如後述之實施例中所使用之第 1 圖及第 2 圖所示，在含有展成金屬格子體 1 及活性物質層 2 之負極 5 中，電極之左右之端緣部 4 之活性物質層 2 暴露於外部。因此，該部分之活性物質，很容易因充

## 玖、發明說明

放電時之活性物質之體積變化而從電極脫落，(脫落下來之活性物質則堆積於電極之下方，成為使正負極間短路之原因之一，而該內部短路則會造成電池特性低劣)。

又，控制閥式鉛蓄電池中，若反覆充放電，則會有在  
5 負極之左右端緣部之活性物質異常成長之情形。當這些異常成長之活性物質到達正極後會產生內部短路之問題。

控制閥式鉛蓄電池具有將充電時從正極產生之氧氣在負極還原，使其恢復為水之機構，以抑制電解液朝系外之排出，而該機構成為活性物質異常成長之原因。

10 首先，在正極產生之氧氣達到負極之表面，藉由負極之金屬鉛被還原而成為水。另一方面，還原氧氣之負極之金屬鉛被氧化，變成氧化鉛。之後，氧化鉛溶解於電解液中，與硫酸反應而變成硫酸鉛。該硫酸鉛藉由在負極接受電子而被還原變成金屬鉛。

15 還原氧氣時，金屬鉛由於與氧氣引起固、氣體反應，因此必須具有固、氣體界面。又，所生成之氧化鉛經由硫酸鉛再恢復成金屬鉛，藉此氧氣還原反應可連續發生。因此，具有固、液界面也是很重要的。

由此，能有效率地將氧氣還原成水者應是具有多個固  
20 、液、氣三相界面之負極之左右端緣部。因此，在負極左右之端緣部，常見之充放電反應變得比其他部分更多，活性物質之體積變化也必然地變大，故活性物質之脫落變得很容易發生。

另外，由於氧氣之還原反應為伴隨溶解析出之反應，

## 玖、發明說明

故活性物質之形狀變化變大。因此，位於負極左右之端緣部之金屬鉛之異常成長變得很容易發生。

作為解決這些問題之方法，可舉例如日本專利第 2742804 號說明書中，揭示有藉以玻璃纖維為主成分之袋狀或 U 字形墊型隔離物覆蓋陽極板，同時以袋狀之高分子樹脂製隔離物覆蓋陰極板之方法。

又，日本專利第 3146438 號說明書中，揭示有藉由在正極板與負極板之間隙及極板周圍充填二氧化矽微粉體，來抑制活性物質之脫落或內部短路。

10 日本專利第 2742804 號說明書記載之方法，可使業已脫落之活性物質保持於一定位置，故可充分防止因活性物質之脫落所導致之內部短路。然而，在將高分子樹脂製隔離物加工成袋狀之步驟中，為了確保高分子樹脂製隔離物之機械強度，因此必須具有某種程度之厚度。一旦這種高  
15 分子製隔離物介於正負極間，正極與負極之間隙會變大，故液體電阻增大，電池之輸出特性等會降低。再者，該方法無法抑制活性物質之脫落，因此，隨著反覆充放電使得不參與充放電之活性物質增加，導致電池容量降低。

又，在日本專利第 3146438 號說明書記載之方法中，  
20 要將二氧化矽微粉體有效果地充填是很困難的，不僅無法期待充分之效果，更會阻礙到充電時所產生之氧氣等之透過。因此，氧氣之還原反應受到抑制，可能會發生液體枯竭之情形。

又，上述兩個方法中，由於大量使用不參與充放電之

## 玖、發明說明

高分子樹脂或二氧化矽微粉末，造成這些體積部分之空間浪費，減少了有效之活性物質量。

為了解決上述問題，本發明之目的在提供可抑制因活性物質之脫落或異常之成長所導致之內部短路且壽命長之

5 鉛蓄電池。

### 【發明內容】

本發明係一種鉛蓄電池，係具有包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部之活性物質層中含有有機結合劑。

10 劑。

前述有機結合劑以具有抗酸性為佳。

前述有機結合劑以具有抗酸性及成膜性為佳。

前述有機結合劑以含有含丁基橡膠之樹脂為佳。

前述丁基橡膠以含有異氰酸丁酯為佳。

15 前述有機結合劑以含有丁基橡膠及苯乙烯橡膠為佳。

又，本發明為一種鉛蓄電池，係具有：包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部中之活性物質層之表面設有多孔質樹脂層。

20 前述多孔質樹脂層以含有丁基橡膠為佳。

前述丁基橡膠以含有異氰酸丁酯為佳。

前述多孔質樹脂層以含有丁基橡膠及苯乙烯橡膠為佳。

。

圖式簡單說明

## 玖、發明說明

第 1 圖係負極尚未含有機結合劑（習知之）之負極之立體圖。

第 2 圖係將第 1 圖中之 X 部分擴大之立體圖。

第 3 圖係使負極含有機結合劑之負極之立體圖。

5 第 4 圖係本發明之實施例 1 之鉛蓄電池之要部橫截面圖。

第 5 圖係顯示本發明之實施例 1、2 及比較例 1、2 之鉛蓄電池之放電容量與循環數之關係圖。

10 第 6 圖係本發明之實施例 3 之鉛蓄電池之要部橫截面圖。

第 7 圖係顯示本發明之實施例 3、4 及比較例 1、2 之鉛蓄電池之放電容量與循環數之關係圖。

第 8 圖係顯示本發明之實施例 3、4 及比較例 1、2 之鉛蓄電池之放電電流與放電容量之關係圖。

### 15 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明係一種鉛蓄電池，係具有包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部之活性物質層中含有有機結合劑。

20

在此，第 1 圖係習知之負極之立體圖。如第 1 圖所示，習知之負極包含：具有耳部 1a 之展成金屬格子體 1；及充填於前述展成金屬格子體 1 之活性物質層 2。然後，前述負極之兩面貼附有糊紙 3。第 2 圖係將第 1 圖中之 X 部

## 玖、發明說明

分擴大之圖。習知之負極中，係如第 1 圖及第 2 圖所示，位於展成金屬格子體 1 之端部之活性物質層 2，其端緣部 4 並未由格子框包圍而是暴露於外部，因此會有從端緣部 4 脫落之問題。

- 5           因此，本發明中，係如第 3 圖所示，在展成金屬格子體 1 之端部，使不為格子框包圍而暴露於外部之活性物質層 2 之端緣部 4 含有有機結合劑作為特徵。

- 又，有關本發明之有機結合劑係：具有至少由 1 種類之有機化合物構成之黏結性之物質，或至少由 1 種類之有機化合物構成之結合劑。
- 10

- （位於電極之端緣部之活性物質層中所含之有機結合劑，藉著保持在充放電時產生體積變化之活性物質間之黏結力，可抑制活性物質之脫落）。又，基於可使電極與脫落之活性物質絕緣這一點，以更使電極之下端緣部也含有有機結合劑為佳。）
- 15

- 又，使位於電極之端緣部之活性物質層之至少表面附近含有該有機結合劑，即可得到上述效果。而由於使活性物質層全體含有有機結合劑，可使活性物質之黏結力更增大，因此更適宜。

- 20           又，有機結合劑以具有抗酸性為佳。如此在使用於鉛蓄電池時，可維持長期持續安定之黏結力。

          更，有機結合劑以具有成膜性為佳。藉由以反應性極低之膜覆蓋活性物質，可抑制該部分之充放電反應，使活性物質因充放電反應導致之體積變化變少，活性物質間之

## 玖、發明說明

結合力容易維持。

〔又，有機結合劑之膜可不僅形成在位於電極端緣部之活性物質之表面，更形成在展成金屬格子體上亦無妨。這時，使電極與業已脫落之活性物質絕緣之效果變得更大。〕

5     〔前述有機結合劑以由含丁基橡膠之樹脂形成為佳。由於其堅韌卻具有可撓性，因此即使活性物質體積變化仍可輕易維持保持力。〕

〔作為丁基橡膠之成分可舉異丁烯及異氰酸丁酯等。可將這些以單體或混合後而使用。這些成分當中，尤以異氰  
10   酸丁酯為佳。其可藉尿素鍵結及縮二脲鍵結形成 3 次元交聯構造，而形成具可撓性之強韌樹脂。〕

又，藉由混合丁基橡膠及苯乙烯橡膠，可更提升可撓性及強韌性。

又，作為溶解丁基橡膠及苯乙烯橡膠之混合物之溶劑  
15   ，一般為甲苯，而可溶解前述有機結合劑成分之二甲苯或其他溶劑亦可得到同樣的結果，或這些的混合物也可得到同樣的結果。

又，本發明為一種鉛蓄電池，係具有：包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極  
20   及負極中至少一者之電極之端緣部中之活性物質層之表面設有多孔質樹脂層。當然，亦可在端緣部覆蓋展成金屬格子體。

多孔質樹脂層可保持位於電極之端緣部之活性物質間之結合力，藉此可抑制活性物質之脫落，且可抑制因業已

## 玖、發明說明

脫落之活性物質所產生之內部短路。又，多孔質樹脂層係具有貫通孔之多孔質體。因此，不會阻礙電解液之擴散，且充電時產生之氧氣可透過，也不會阻礙氧氣之擴散。

又，具有貫通孔之多孔質樹脂層，可不僅在活性物質層之表面，浸透入活性物質層表面附近也可得到相同的效果。

前述多孔質樹脂層以含有丁基橡膠為佳。由於其抗酸性優異，故經過長期仍可維持初期性能。

前述丁基橡膠以含有異氰酸丁酯為佳。其硬化時可形成 3 次元交聯構造，強固地保持活性物質。更，由於其抗酸性優異，故可長期持續該效果。

前述多孔質樹脂層以含有丁基橡膠與苯乙烯橡膠之混合物為佳。與僅使用丁基橡膠時相較，更可提升可撓性，故對於活性物質之體積變化可更柔軟地對應。

15 多孔質樹脂層中之多孔質層可藉由使用發泡劑得到。

例如，於丁基橡膠使用熱解型發泡劑時，藉由熱解型發泡劑之加熱所分解得到之成分之一部分補助丁基橡膠之 3 次元交聯結構。剩下之分解成分由氣體及聚合物性殘渣形成。藉由該氣體成分，可在樹脂層內形成氣泡，再藉由該氣泡之連結，即形成貫通孔。而貫通孔形成後，所產生之氣體會與溶劑一起排出，因此很少殘存在多孔質樹脂層內變成不純物。

另一方面，聚合物性殘渣會殘存在樹脂層內，不過還有將之有效利用之方法。例如，想賦予多孔質樹脂層親水

## 玖、發明說明

性時，只需選擇可使硫鹽基作為殘渣之取代基殘留下來之發泡劑即可。

前述熱解型發泡劑以疊氮二亞鹽胺、二亞硝基五甲撐四胺及 4,4-氧基雙苯磺鹽基鹽肼等為佳。又，還有其他多種發泡劑，不過因構造、分子量、取代基等之不同，而有不同之發泡溫度及分解生成成分等，因此，可調節多孔質樹脂層之多孔度、孔徑、厚度及樹脂骨架之粗細等。又，可配合用途而適當使用，或混合 2 種以上之發泡劑使用。

前述多孔性樹脂層之多孔度可藉由調整發泡劑之種類、添加量等而自由地設定。前述多孔性樹脂層之多孔度以 30~90% 為佳。若多孔度超過 90%，雖然不會阻礙到充放電時之電解液之擴散或氧氣等之通過，但活性物質可能會通過貫通孔到達對極，而產生內部短路。又，多孔度若小於 30%，則貫通孔減少，阻礙了電解液之擴散或氧氣等之通過。

以下，就本發明之實施例進行詳細之說明。又，本發明並不限定於這些實施例。又，本發明之實施例中係使用控制閥式鉛蓄電池，不過確認在注液式鉛蓄電池也能得到良好的結果。

### 20 實施例 1

#### (i) 負極之製作

製作由鈣 0.08 重量%、錫 0.8 重量%、及剩下部分為鉛所形成之鉛-錫-鈣合金薄片，將該薄片切割後展開而形成格子，製作出具有耳部 1a 之展成金屬格子體 1。

## 玖、發明說明

藉由將鉛粉、水、比重 1.41 之硫酸、碳粉末（乙炔黑）、硫酸鋇、木質素衍生物、及聚酯短纖維以 1000：115：70：4.1：21：4.1：1 之重量比攪拌混合，製作出負極糊。

於藉上述步驟所得之展成金屬格子體 1 充填該負極糊而形成活性物質層 2 後，於兩面貼附由牛皮紙漿及耐水強化劑所形成之活性物質脫落防止用糊紙 3，進行老化乾燥，而得到如第 1 圖及第 2 圖所示之負極 5。

（ii）對位於負極之左右端緣部之活性物質層添加有機結合劑

以 97：3 之重量比混合丁基橡膠及苯乙烯橡膠。相對於該混合樹脂 30 重量部，添加甲苯 70 重量部並溶解，藉此而得到樹脂溶液。將前述負極 5 之左右之端緣部 4 浸漬於該樹脂溶液中，使位於負極 5 左右端緣部 4 之活性物質層 2 含浸有該樹脂溶液後，在 120℃ 乾燥除去甲苯。這時，位於負極 5 之左右端緣部 4 之活性物質層 2 含有由丁基橡膠及苯乙烯橡膠形成之有機結合劑，且該活性物質層 2 之表面部分為有機結合劑膜所覆蓋。含有有機結合劑後之負極顯示於第 3 圖。

（iii）正極之製作

製作由鈣 0.08 重量%、錫 1.2 重量%、及剩下部分為鉛所形成之鉛-錫-鈣合金薄片，將該薄片切割後展開而形成格子，製作出展成金屬格子體 6。

藉由將鉛粉、水、比重 1.41 之硫酸、硫酸錫（ $\text{SnSO}_4$ ）及聚酯短纖維（長 2mm，粗約  $10\mu\text{m}$ ）以 1000：115：

## 玖、發明說明

70：10：1 之重量比攪拌混合，藉此製作出正極糊。

於藉上述步驟所得到之展成金屬格子體 6 充填該正極糊後，於兩面貼附由牛皮紙漿及耐水強化劑所形成之活性物質脫落防止用糊紙，進行老化乾燥，而得到正極 8。

### 5 (iv) 鉛蓄電池之製作

準備 12 片藉上述步驟得到之正極 8、13 片業已賦予有機結合劑之負極 5、及 12 片玻璃墊型隔離物 9，該玻璃墊型隔離物 9 係纖維徑  $3\sim 5\mu\text{m}$  及  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  之玻璃纖維形成為薄片狀者。將該玻璃墊型隔離物 9 折成 2 折，將前述  
10 正極 8 插入其中，再與負極 5 交互疊層。疊層體之局部顯示於第 4 圖。藉鑄造於該疊層體形成集電用同極連接片，得到電極群。將該電極群插入電槽內，藉由將同極連接片電阻熔接來接續電池間後，將電槽蓋接著。於其中注入含硫酸鈉 10g/l 之比重 1.30 之稀硫酸電解液，安裝安全閥，  
15 得到額定電壓 12V、標稱容量 65Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 A。

### 實施例 2

不使位於負極左右端緣部之活性物質層含有有機結合劑，而是用與實施例 1 相同方法使位於正極左右端緣部之活性物質層中含有有機結合劑，除此之外藉由與實施例 1 相同方法，製作額定電壓 12V、標稱容量 65Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 B。

### 比較例 1

不使負極左右端緣部含有有機結合劑，除此之外藉由與

## 玖、發明說明

實施例 1 相同方法，製作額定電壓 12V、標稱容量 65Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 C。

### 比較例 2

將以與實施例 1 相同之玻璃墊型隔離物夾住與比較例 1 相同之正極而得者製作 11 份。另一方面，用業已親水化處理之厚度 0.2mm 之合成樹脂纖維之不織布加工成袋狀而得者包裹與比較例 1 相同之負極，製作 12 個。將這些交互疊層構成電極群。使用該電極群並利用與實施例 1 相同之方法製作額定電壓 12V、標稱容量 60Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 C。

### [電池之評價]

針對藉上述方法得到之電池 A~D，在 25℃ 進行 1/3CA 放電循環壽命試驗。放電以 1/3CA 之定流、放電深度達 80% 來進行。充電以 0.2CA 之定流進行直到電池電壓達到 14.4V，到達後以 0.05CA 之定流充電 4 小時。交互重覆上述充電及放電，每 20 循環完全放電後，確認容量。該評價結果顯示於第 5 圖。

從第 5 圖可清楚得知，電池 C 約從 180 循環起容量急速降低，在 210 循環時低於初期放電容量之 80%。相對的，電池 A、電池 B 及電池 D 經過 800 循環後仍維持初期之 90% 以上之容量（電池 A、B 及 D 之初期放電容量各自為 61.0Ah、60.0Ah 及 56.0Ah，800 循環後之放電容量為 55.5Ah、54.0Ah、及 50.6Ah）。

分解電池 C，發現金屬鉛從電極群側面之負極析出，

## 玖、發明說明

且迂迴過玻璃墊型隔離物達到正極。由此，得知了電池急速容量降低之原因為內部短路。

同樣將經過 800 循環之電池 A 分解，觀察電極群側面，結果看不到類似電池 C 之位於負極左右端緣部之活性物質之成長。在正極之左右端緣部可看出活性物質脫落，不過脫落量很少，並未從玻璃墊型隔離物露出。這可以推論到是由於控制閥式鉛蓄電池中，群壓高，活性物質為玻璃墊型隔離物充分壓抑住所致。

同樣分解電池 B，結果確認與電池 C 相同，金屬鉛從負極左右之端緣部伸出。不過，由於賦予正極左右之端緣部之有機結合劑不具導電性，且該有機結合劑在活性物質表面形成膜，因此沒有電性接觸。另外，看不出位於正極之左右端緣部之活性物質有脫落。

### 實施例 3

本實施例之鉛蓄電池之要部橫截面圖顯示於第 6 圖。

藉由與實施例 1 相同方法製作負極 5 後，如下所述地在位於負極 5 左右端緣部 4 之活性物質 2 之表面形成具有貫通孔之多孔質樹脂層 10。

以 97：3 之重量比混合丁基橡膠與苯乙烯橡膠。於該混合樹脂 30 質量部中添加甲苯 70 質量部並溶解，藉此而得到樹脂溶液。使疊氮二甲醯胺分散於該樹脂溶液中作為發泡劑，並將前述負極 5 之左右端緣部 4 浸漬於該分散液中。之後，在 210℃ 使其發泡，同時除去溶劑甲苯。這時，位於負極 5 左右端緣部 4 之活性物質層 2 之表面附近局

## 玖、發明說明

部含浸有樹脂成分。又，以起自表面 0.05mm 之厚度形成多孔質樹脂層 10，多孔質樹脂層 10 之多孔度為 55%。

準備藉上述方法所得到之負極、與實施例 1 同樣的正極及玻璃墊型隔離物，藉由與實施例 1 相同方法而得到額定電壓 12V、標稱容量 65Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 E。

### 實施例 4

負極左右端緣部未形成多孔質樹脂，而是在位於正極之左右端緣部之活性物質層表面，藉由與實施例 3 相同之方法形成具有貫通孔之多孔質樹脂層，除此之外藉由與實施例 3 相同方法，得到額定電壓 12V、標稱容量 65Ah 之密閉式鉛蓄電池。設該電池為電池 F。

藉由與實施例 1 相同方法針對電池 E 及電池 F 進行壽命評價。其評價結果顯示於第 7 圖。同時並顯示電池 C 及電池 D 之評價結果作為比較例。

從第 7 圖可得知，電池 E 及電池 F 在經過 800 循環後仍可維持初期之 90%以上之容量（電池 E 及 F 之初期放電容量分別為 61.0Ah 及 60.0Ah，800 循環後之放電容量分別為 55.0Ah 及 54.0Ah）。將經過 800 循環後之電池 E 及電池 F 與實施例 1 同樣地分解，結果得知係與電池 A 及電池 B 呈相同狀態。

又，另評價初期狀態之放電特性，有別於壽命評價。該評價結果顯示於第 8 圖。

從第 8 圖可清楚得知，電池 E 及電池 F 具有與電池 C

## 玖、發明說明

同等之放電特性，也具有比電池 D 更高之放電特性。這可推測是因為與電池 D 相較之下，電池 E 及電池 F 之電極之間隔縮窄成只有合成樹脂之不織布厚度，因此減少了放電時之液體電阻。

### 5 產業上之可利用性

如上所述，藉由本發明，可提供一種鉛蓄電池，係可抑制因反覆充放電所導致之活性物質之脫落或異常成長所產生之內部短路，且壽命長之鉛蓄電池。

- 又，藉由使位於電極之端緣部之活性物質層之表面形成具有通孔之多孔質樹脂層，可提供一種出力特性不受損、且具有良好放電特性之長壽命鉛蓄電池。

### 【圖式簡單說明】

- 第 1 圖係負極尚未含有機結合劑（習知之）之負極之立體圖。
- 15 第 2 圖係將第 1 圖中之 X 部分擴大之立體圖。
- 第 3 圖係使負極含有機結合劑之負極之立體圖。
- 第 4 圖係本發明之實施例 1 之鉛蓄電池之要部橫截面圖。
- 第 5 圖係顯示本發明之實施例 1、2 及比較例 1、2 之
- 20 鉛蓄電池之放電容量與循環數之關係圖。
- 第 6 圖係本發明之實施例 3 之鉛蓄電池之要部橫截面圖。
- 第 7 圖係顯示本發明之實施例 3、4 及比較例 1、2 之鉛蓄電池之放電容量與循環數之關係圖。

## 玖、發明說明

第 8 圖係顯示本發明之實施例 3、4 及比較例 1、2 之鉛蓄電池之放電電流與放電容量之關係圖。

### 【圖式之主要元件代表符號表】

|               |           |
|---------------|-----------|
| 1…展成金屬格子體     | 5…負極      |
| 1a…耳部         | 6…展成金屬格子體 |
| 2…活性物質層       | 8…正極      |
| 3…活性物質脫落防止用糊紙 | 9…玻璃墊型隔離物 |
| 4…端緣部         | 10…多孔質樹脂層 |

## 肆、中文發明摘要

一種鉛蓄電池，係具有包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部之活性物質層中含有有機結合劑。

藉由本發明，可抑制因反覆充放電所導致之活性物質之脫落或異常成長所產生之內部短路，大幅延長鉛蓄電池之壽命。

## 伍、英文發明摘要

The present invention relates to a lead-acid battery comprising a positive electrode and a negative electrode each including a current collector comprising an expanded grid, characterized in that at least one of the positive electrode and the negative electrode contains an organic binder in an active material layer at an edge portion thereof.

This makes it possible to suppress an internal short circuit resulting from the separation or abnormal growth of an active material owing to repeated charge/discharge, thereby remarkably prolonging the cycle life of a lead-acid battery.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第4圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

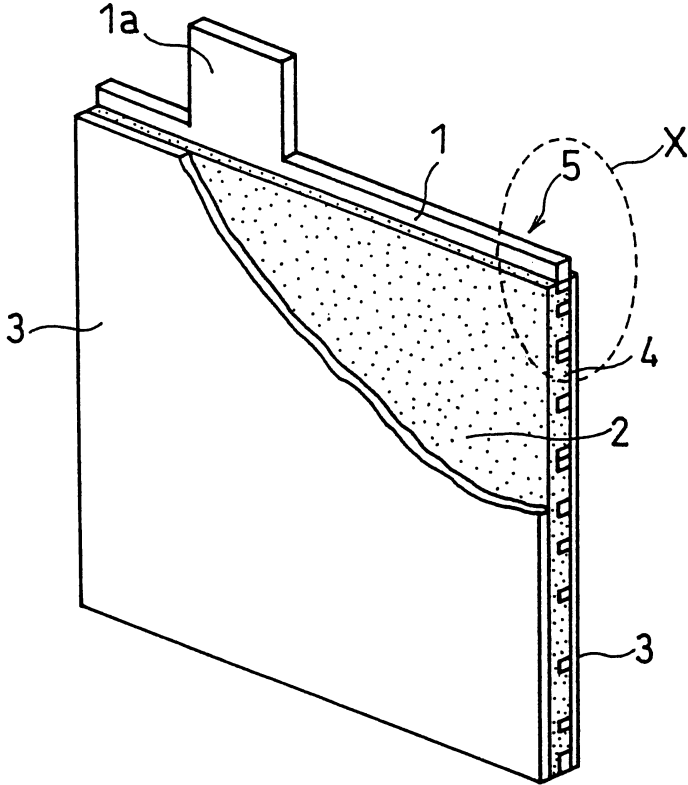
- 1…展成金屬格子體
- 2…活性物質層
- 4…端緣部
- 5…負極
- 6…展成金屬格子體
- 8…正極
- 9…玻璃墊型隔離物

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

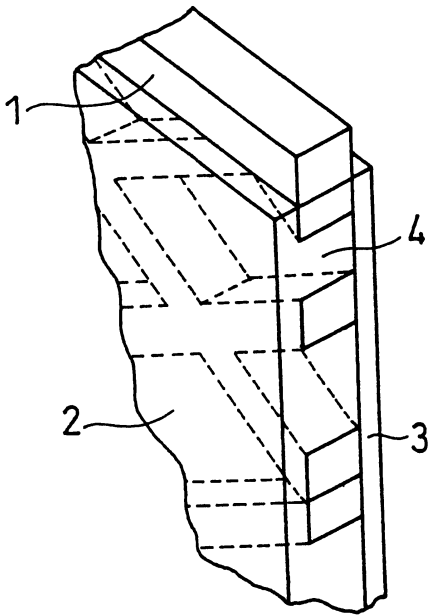
## 拾、申請專利範圍

1. 一種鉛蓄電池，係具有包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部之活性物質層中含有有機結合劑。
- 5 2. 如申請專利範圍第 1 項之鉛蓄電池，其中前述有機結合劑具有抗酸性。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鉛蓄電池，其中前述有機結合劑具有抗酸性及成膜性。
4. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項之鉛蓄電池，其中前  
10 述有機結合劑含有含丁基橡膠之樹脂。
5. 如申請專利範圍第 4 項之鉛蓄電池，其中前述丁基橡膠含有異氰酸丁酯。
6. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項之鉛蓄電池，其中前述有機結合劑含有丁基橡膠及苯乙烯橡膠。
- 15 7. 一種鉛蓄電池，係具有：包含由展成金屬格子體形成之集電體之正極及負極者，又，於前述正極及負極中至少一者之電極之端緣部中之活性物質層之表面設有多孔質樹脂層。
8. 如申請專利範圍第 7 項之鉛蓄電池，其中前述多孔質  
20 樹脂層含有丁基橡膠。
9. 如申請專利範圍第 8 項之鉛蓄電池，其中前述丁基橡膠含有異氰酸丁酯。
10. 如申請專利範圍第 7 項之鉛蓄電池，其中前述多孔質樹脂層含有丁基橡膠及苯乙烯橡膠。

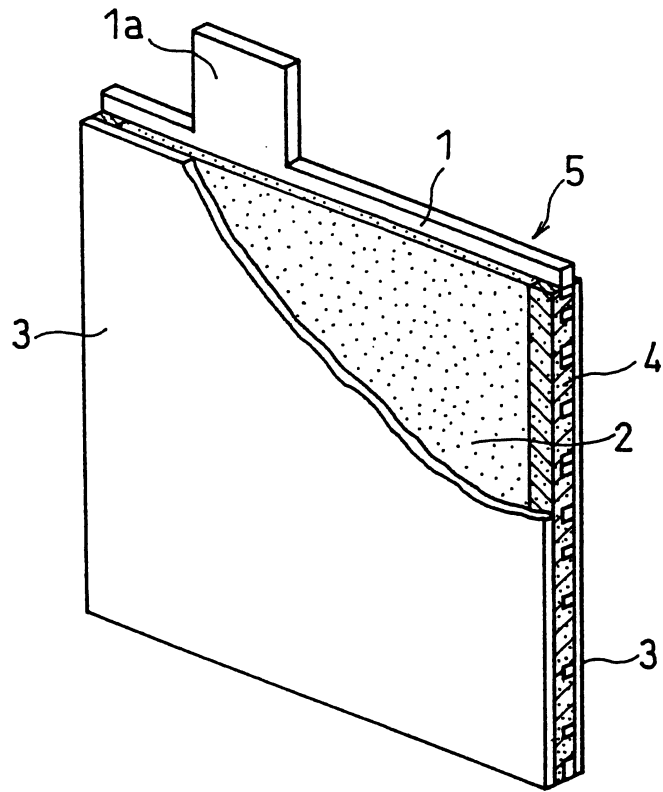
第 1 圖



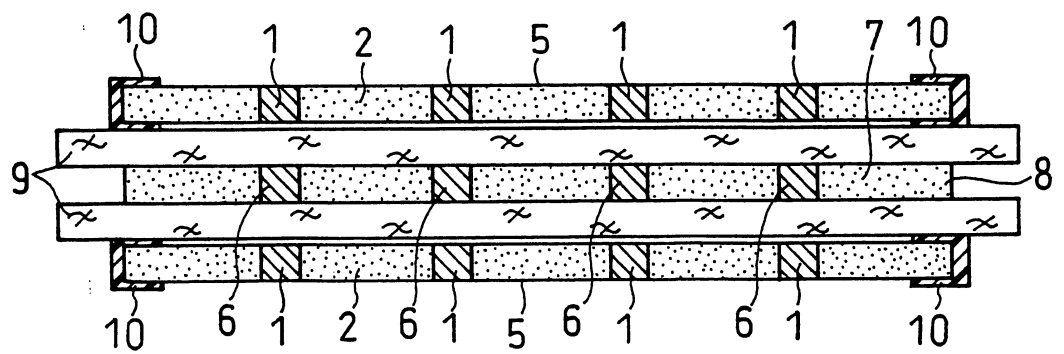
第 2 圖



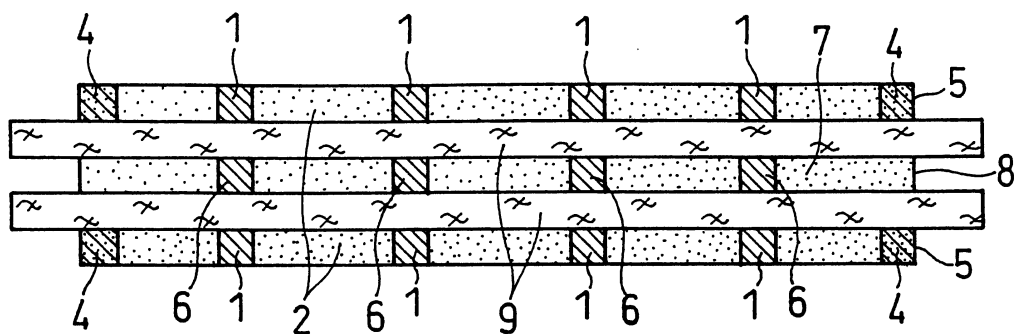
第 3 圖



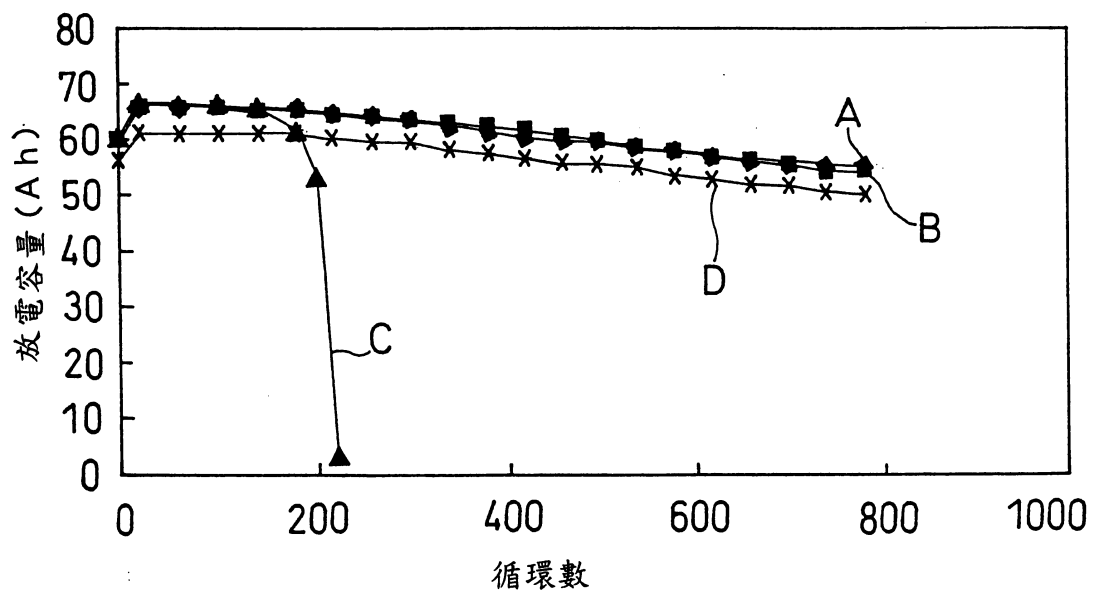
第 6 圖



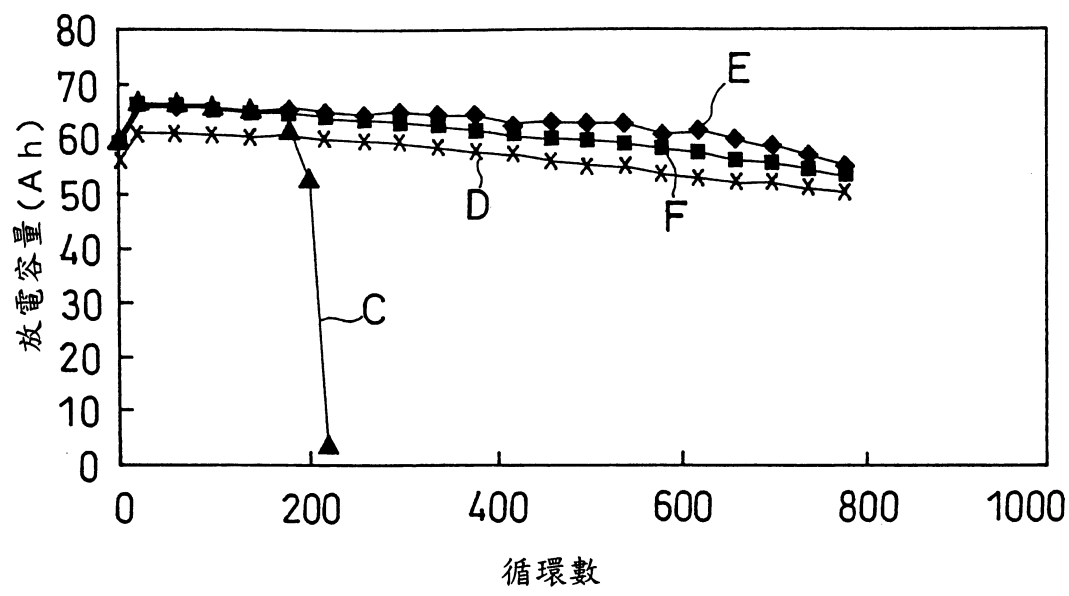
第 4 圖



第 5 圖



第 7 圖



第 8 圖

