



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202401879 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：112115237

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl. : H01M4/14 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M10/12 (2006.01)

(30)優先權：2022/04/26 日本

2022-072544

(71)申請人：日商傑士湯淺國際股份有限公司 (日本) GS YUASA INTERNATIONAL LTD. (JP)
日本

(72)發明人：濱野泰如 HAMANO, YASUYUKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 60 頁

(54)名稱

鉛蓄電池及其製造方法、以及使用方法

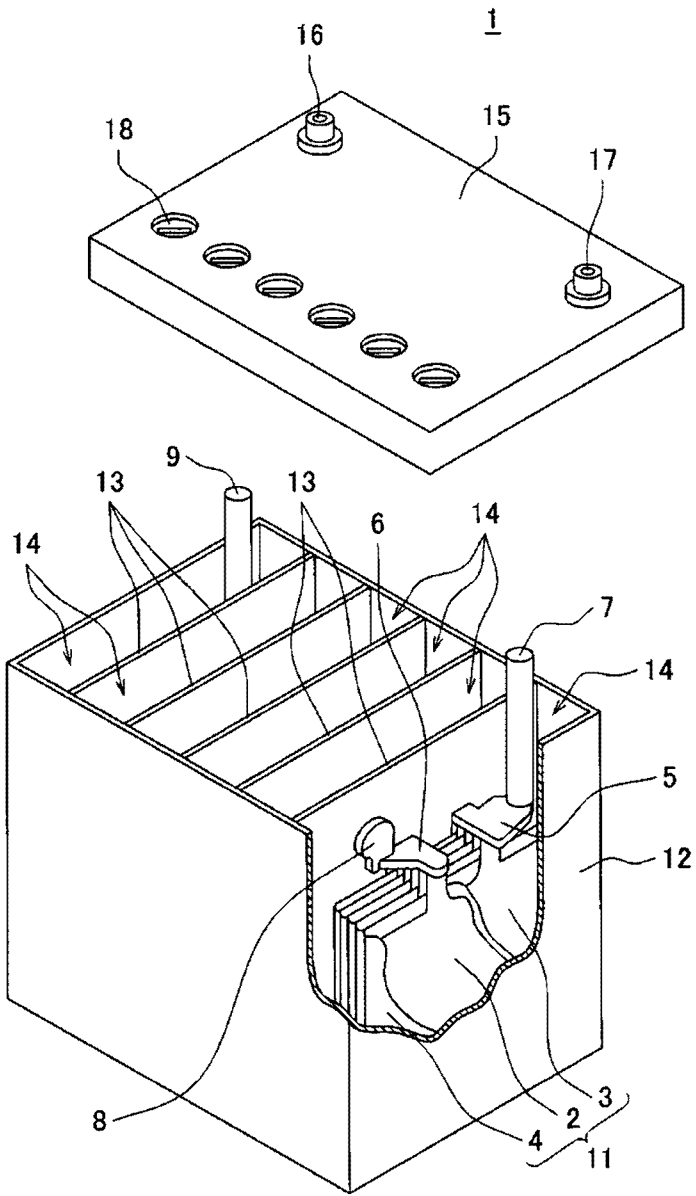
(57)摘要

一種鉛蓄電池，包括正極、負極、以及電解液，所述鉛蓄電池中，正極包含正極集電體與正極電極材料，負極包含負極集電體與負極電極材料，正極電極材料包含二氧化鉛，電解液包含水與硫酸，於假設鉛蓄電池的充電狀態為滿充電狀態（100%）時的假想滿充電狀態下，正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:鉛蓄電池
- 2:正極板
- 3:負極板
- 4:隔離件
- 5:負極架部
- 6:正極架部
- 7:負極柱
- 8:貫通連接體
- 9:正極柱
- 11:極板群組
- 12:電池槽
- 13:隔壁
- 14:單元室
- 15:蓋
- 16:正極端子
- 17:負極端子
- 18:液口栓



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池及其製造方法、以及使用方法

【中文】

一種鉛蓄電池，包括正極、負極、以及電解液，所述鉛蓄電池中，正極包含正極集電體與正極電極材料，負極包含負極集電體與負極電極材料，正極電極材料包含二氧化鉛，電解液包含水與硫酸，於假設鉛蓄電池的充電狀態為滿充電狀態（100%）時的假想滿充電狀態下，正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:鉛蓄電池

2:正極板

3:負極板

4:隔離件

5:負極架部

6:正極架部

7:負極柱

8:貫通連接體

9:正極柱

11:極板群組

12:電池槽

13:隔壁

14:單元室

15:蓋

16:正極端子

17:負極端子

18:液口栓

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛蓄電池及其製造方法、以及使用方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鉛蓄電池及其製造方法、以及使用方法。

【先前技術】

【0002】 除了車載用、產業用以外，鉛蓄電池亦於各種用途中使用。鉛蓄電池中包含負極板、正極板、隔離件（或墊）、及電解液等。各極板包括集電體與電極材料。

【0003】 專利文獻 1 提出至少於表面含有碳質材料的鉛蓄電池用正極集電體。

【0004】 專利文獻 2 提出一種鉛蓄電池的製造方法，於電池槽化學轉化後取出電解液並安裝控制閥，所述鉛蓄電池的製造方法的特徵在於：於所述化學轉化後的正極活性物質內存在 80 質量%以上的二氧化鉛（ PbO_2 ）。

【0005】 專利文獻 3 提出一種鉛蓄電池，包括正極板、負極板、以及電解液，所述負極板包括負極電極材料，所述負極電極材料包含碳材料及有機防縮劑，於將所述碳材料的外部比表面積設為 $S \text{ m}^2/\text{g}$ ，設為所述負極電極材料中的所述碳材料的含有率 C_{cn} 質量%時，所述負極電極材料中的所述有機防縮劑的含有率 C_e （質量%）滿足下述式（1）：
$$(f(S \cdot C_{cn}) + 0.10) \leq C_e \leq (f(S \cdot C_{cn}) + 0.25),$$

$f(S \cdot C_{cn})$ 滿足下述式 (2): $(-7.3 \times 10^{-7} \times S^2 + 0.0010 \times S) \times C_{cn} \leq f(S \cdot C_{cn}) \leq (-8.0 \times 10^{-7} \times S^2 + 0.0011 \times S + 0.070) \times C_{cn}$, 所述碳材料的外部比表面積 S 為 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $680 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【0006】 專利文獻 4 提出一種鉛蓄電池，包括：電池槽，具有單元室且上表面開口；收容於所述單元室的極板群組及電解液；以及蓋，用於關閉所述開口，所述極板群組具有負極及正極，所述負極具有包含 Pb 成分、木質素磺酸及/或其鹽、以及比表面積為 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的碳材料的負極活性物質。

【0007】 專利文獻 5 提出一種密閉型鉛蓄電池，是利用所謂的電池槽化學轉化法來製造，即藉由使用未化學轉化的正極板及負極板製作電池後，向電池注入規定的稀硫酸並通電，於電池槽內對該些極板群組進行化學轉化，所述密閉型鉛蓄電池的特徵在於，使用了一起添加有木質素或其衍生物以及脂肪酸或其鹽的負極活性物質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]國際公開公報第 2018/155422 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-171983 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2020-102359 號公報

[專利文獻 4]國際公開公報第 2019/77657 號

[專利文獻 5]日本專利特開平 10-208746 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 鉛蓄電池有時於被稱為部分荷電狀態（Partial State Of Charge，PSOC）的充電不足狀態下使用。例如，搭載於經怠速停止控制（亦稱為減少怠速（Idle Reduction）控制、起停系統（Start-Stop System）等）的車輛上的鉛蓄電池於 PSOC 中使用。於 PSOC 中使用的鉛蓄電池中，由於分層化容易發展，因此大多情況下重視抑制硫酸化。另一方面，於 PSOC 中使用的鉛蓄電池少數情況下被充電至過充電或滿充電的狀態。因此，認為由正極集電體的腐蝕及水的電解引起的減液不易成為問題。

【0010】 但是，即便是於 PSOC 中使用的鉛蓄電池，例如於 40℃ 左右的高溫下使用的情況下，由正極集電體的腐蝕及水的電解引起的減液逐漸發展，充放電循環中的耐久性降低。針對此種現象的對策，於 PSOC 中使用的鉛蓄電池中未充分地採取措施。

【0011】 另一方面，近年來提出了抑制電解液的分層化的各種技術。結果，於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的正極集電體的腐蝕及減液的問題亦逐漸顯現出來。

【0012】 本揭示的主要目的在於提高於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的循環耐久性。就另一觀點而言，本揭示的目的在於提高正極集電體的耐腐蝕性與抑制電解液的減液。

[解決課題之手段]

【0013】 本發明的一方面是有關於一種鉛蓄電池，包括正極、負極、以及電解液，所述正極包含正極集電體與正極電極材料，所

述負極包含負極集電體與負極電極材料，所述正極電極材料包含二氧化鉛，所述電解液包含水與硫酸，於假設所述鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

【0014】 本發明的另一方面是有關於一種鉛蓄電池的製造方法，包括：組裝包括正極、負極、以及電解液的未化學轉化的單元的步驟；以及對所述未化學轉化的單元進行化學轉化的步驟，所述正極包含正極集電體與糊劑式的正極電極材料，所述正極電極材料包含二氧化鉛，所述電解液包含水與硫酸，所述化學轉化後的所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

[發明的效果]

【0015】 本揭示的目的之一在於提高 PSOC 中使用的鉛蓄電池的循環耐久性。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖 1 是表示本發明的一實施方式的鉛蓄電池的外觀與內部結構的將一部分切出切口的分解立體圖。

【實施方式】

【0017】 本發明的一實施方式的鉛蓄電池包括正極、負極、以及電解液。正極包含正極集電體與正極電極材料。負極包含負極集電體與負極電極材料。電解液包含水與硫酸。正極電極材料包含

二氧化鉛。搭載於經怠速停止控制（減少怠速控制或起停系統所控制）的車輛上的鉛蓄電池的正極一般是結構與包層式大不相同的糊劑式（paste-type）正極。

【0018】 正極電極材料被保持於正極集電體，負極電極材料被保持於負極集電體。電極材料是指自極板除去集電體而得者。有時於極板貼附有墊、黏貼紙（pasting paper）等構件。由於此種構件（亦稱為貼附構件）與極板一體使用，因此設為包含於極板中。於極板包含貼附構件（墊、黏貼紙等）的情況下，電極材料是除去集電體及貼附構件而得者。

【0019】 鉛蓄電池亦可包括收容極板群組與電解液的電池槽。極板群組是正極與負極的積層體，於正極與負極之間介有隔離件。

【0020】 鉛蓄電池可為液式電池（通氣型電池），亦可為控制閥式電池。控制閥式鉛蓄電池亦被稱為閥調式鉛酸蓄電池（Valve Regulated Lead-Acid Battery，VRLA）。

【0021】 鉛蓄電池的用途並無限定，但於主要用途中假定於PSOC中使用。例如，搭載於經怠速停止控制的車輛上的鉛蓄電池於PSOC中使用。於PSOC中使用的鉛蓄電池多於充電不足狀態下使用，因此認為由正極集電體的腐蝕及水的電解引起的減液不易成為問題。

【0022】 但是，實際上明確，即便是於PSOC中使用的鉛蓄電池，例如於40℃左右的高溫下使用的情況下，由正極集電體的腐蝕及水的電解引起的減液逐漸發展，充放電循環中的耐久性降低。

【0023】 相對於此，明確於假設鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，正極電極材料中的二氧化鉛（ PbO_2 ）的含有率被控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的情況下，可抑制鉛蓄電池的正極集電體的腐蝕及減液，PSOC 下的充放電循環中的耐久性顯著提高。

【0024】 再者，已知於通常的鉛蓄電池的情況下，滿充電狀態的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率一般為 83%~100%。

【0025】 推斷：若將假想滿充電狀態的鉛蓄電池的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率控制為 70%~82%，則於 PSOC 中使用時，於正極電極材料中容易殘存硫酸鉛，充放電時的正極電位被維持得較低，可抑制正極集電體的腐蝕與水的電解。另外，由於可抑制由水的電解引起的氧產生，因此減少由氣體產生引起的應力，亦可抑制正極電極材料的軟化脫落。所述方面亦被認為有助於提高循環耐久性。

【0026】 就獲得高的效果的觀點而言，鉛蓄電池處於假想滿充電狀態時的正極電極材料中的二氧化鉛（ PbO_2 ）的含有率理想的是未滿 80 質量%，更理想的是 78 質量%以下，進而理想的是 75 質量%以下。

【0027】 鉛蓄電池原本容易發生於電池槽的上部與下部產生電解液的比重差（即，硫酸的濃度差）的分層化，於 PSOC 中使用的鉛蓄電池中，其傾向更顯著。分層化促進負極的劣化或正極上部的軟化，因此成為使充放電循環中的耐久性降低的原因。

【0028】 另一方面，認為於電解液的分層化不易發展的鉛蓄電池中，相對於分層化的影響，於 40°C左右的溫度下正極集電體的腐蝕及減液的影響容易變大。即，將假想滿充電狀態的鉛蓄電池的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下時的效果於電解液的分層化得到抑制的鉛蓄電池中容易顯現。於電解液分層化的狀態下，由將正極電極材料中的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下帶來的效果容易於正極上部限定地表現。另一方面，於電解液的分層化得到抑制的鉛蓄電池中，推斷所述效果於正極整體表現，更容易顯現。

【0029】 本發明亦包含所述鉛蓄電池的使用方法。此種鉛蓄電池的使用方法具有於 PSOC 下對搭載於經怠速停止控制的車輛上的所述鉛蓄電池進行充放電的步驟。換言之，本發明的鉛蓄電池的使用方法具有對鉛蓄電池的充放電進行控制，以使於車輛經怠速停止控制的期間例如將 SOC 維持為 60%以上且 90%以下的範圍的步驟。

【0030】 此處，所謂鉛蓄電池的滿充電狀態，通常是指實際的充電狀態（SOC：State of Charge）為 100%的狀態。另一方面，假想滿充電狀態下的正極電極材料中的二氧化鉛（ PbO_2 ）的含有率是藉由計算而求出的算出值。於鉛蓄電池的充電狀態不明確、算出鉛蓄電池的充電狀態（X（%））的情況下，將電解液的比重為基準值的狀態定義為假想滿充電狀態。於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的充電狀態大多不明確。另外，鉛蓄電池即便不使用，充電狀態

亦會因自放電而隨時間一起發生變化，因此充電狀態大多不明確。

【0031】 基準值的比重於可藉由鉛蓄電池的製造商的發表或揭示而知曉的情況下，是製造商發表或揭示的值。例如，有時由製造商發表鉛蓄電池的滿充電狀態下的電解液的比重的設計值。於該情況下，可將該設計值設為基準值。於鉛蓄電池的製造商未發表或揭示基準值的情況下，基準值的比重設為於 20°C 下為 1.28。

【0032】 鉛蓄電池的充電狀態因其使用或自放電而發生變化。通常，所獲取的鉛蓄電池並非滿充電狀態。因此，於求出滿充電狀態的鉛蓄電池的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率時，第一，需要確定鉛蓄電池的充電狀態。鉛蓄電池的充電狀態（X（%））由以下的式（1）求出。

$$\text{【0033】 } X(\%) = 100 \times W2 / W4 \cdots (1)$$

W2：電解液中的實測硫酸量（g）

W4：電解液的比重為基準值時的電解液中的硫酸量（g）

【0034】 鉛蓄電池於 X=100% 時為假想滿充電狀態，於 X=0% 時為電解液的硫酸消失的狀態。W4 是由以下的式（2）、式（3）及文獻值來算出。將文獻值（硫酸協會、「硫酸手冊修訂二版」（2012 年 12 月 12 日發行））的一部分示於表 1。比重為與 4°C 的水的密度（0.99997 g/cm³）的比率。藉由鉛蓄電池的充電反應，每 1 Ah 電量，硫酸增加 3.659 g，水減少 0.672 g。

$$\text{【0035】 硫酸： } W4 = W2 + 3.659y \cdots (2)$$

$$\text{水： } W5 = W3 - 0.672y \cdots (3)$$

y：自充電狀態 X（%）充電至滿充電狀態時的電量（Ah）

W3：電解液中的實測水量（g）

W5：電解液的比重為基準值時的電解液中的水量（g）

【0036】 [表 1]

硫酸濃度（質量%）	比重（20°C/4°C）
5	1.0317
10	1.0661
15	1.1020
20	1.1394
25	1.1783
30	1.2185
35	1.2599
37.40	1.2800
40	1.3028
45	1.3476

【0037】 根據文獻值，於電解液的比重為 1.28（20°C）時，「電解液的硫酸濃度」=37.40（質量%）=100×W4/（W4+W5）。根據實測的 W2、W3 的值及所述關係式，即便自充電狀態 X（%）充電至滿充電狀態時的電量 y（Ah）未知，亦可藉由計算來求出 W4，進而可求出電量 y（Ah）。再者，W2、W3 可使用電解液的比重、藉由將鉛蓄電池拆解而獲得的電解液量、及表 1 來求出。

【0038】 於求出假想滿充電狀態的鉛蓄電池的正極電極材料 PM0 中的二氧化鉛的含有率時，首先，將鉛蓄電池拆解，取出正極，藉由水洗於 2 小時以內去除硫酸，以 60°C±5°C藉由送風使正極乾燥。接下來，自正極分離乾燥狀態的正極電極材料 PMx，並粉碎正極電極材料 PMx。測定粉碎後的正極電極材料 PMx 中的二

氧化鉛 (PbO_2) 的含有率 x_3 (質量%)、 PbO 的含有率 x_4 (質量%)、 PbSO_4 的含有率 x_5 (質量%)。其中，拆解後的鉛蓄電池通常並非為滿充電狀態，因此正極電極材料 PM_x 中的二氧化鉛的含有率 x_3 並非為滿充電狀態的鉛蓄電池的正極電極材料 PM_0 中的二氧化鉛的含有率。

【0039】 因此，使用自充電狀態 X (%) 充電至假想滿充電狀態時所需的電量 y (Ah)，由以下的式 (4) 求出鉛蓄電池的正極電極材料 PM_0 中的二氧化鉛的含有率 x_1 (質量%)。藉由鉛蓄電池的充電反應，每 1 Ah 電量， PbO_2 增加 4.462 g， PbSO_4 減少 5.658 g， PbO 減少 4.164 g。 PbSO_4 的減少量與 PbO_2 的增加量之差為 1.196。 PbO_2 的增加量與 PbO 的減少量之差為 0.298。以下，將正極電極材料 PM_x 的質量設為 A (g)。

$$\text{【0040】 } x_1 (\text{質量}\%) = 100 \times (A \cdot x_3 + 4.462y) / (A - 1.196y) \cdots (4)$$

【0041】 其中，於由式 (5) 求出的正極電極材料 PM_0 中的 PbSO_4 的含有率 x_6 (質量%) 成為負值的情況下，電量 y 中的 y_a (Ah) 被 PbSO_4 成為二氧化鉛的氧化反應消耗，接下來電量 y 中的 y_b (Ah) 被 PbO 成為二氧化鉛的氧化反應消耗。因此，由式 (6)、式 (7)、式 (8) 求出 x_1 。

$$\text{【0042】 } x_6 (\text{質量}\%) = 100 \times (A \cdot x_5 - 5.658y) / (A - 1.196y) \cdots (5)$$

$$y = y_a + y_b \cdots (6)$$

$$x_1 (\text{質量}\%) = 100 \times (A \cdot x_3 + 4.462y) / (A - 1.196y_a + 0.298y_b) \cdots (7)$$

$$A \cdot x_5 = 5.658 y_a \cdots (8)$$

【0043】 其中，正極電極材料 PM_x 中的二氧化鉛 (PbO_2) 的含有率 x_3 按照以下的程序來求出。首先，於粉碎後的正極電極材料 PM_x 的試樣 A (g) 中加入乙酸-乙酸銨溶液與 0.1 N 的硫代硫酸鈉溶液進行攪拌，使試樣 A (g) 完全溶解。向該試樣溶液中加入澱粉溶液，滴加 0.1 N 的碘溶液，以藉由碘澱粉反應顯示紫色顯色的時刻為終點，對溶液中殘留的硫代硫酸鈉離子進行滴定。亦同樣地進行空白實驗，根據滴定中使用的碘溶液的量，使用以下的式 (5) 來算出 PbO_2 的含有率 x_3 (質量%)。

$$【0044】 \quad x_3 \text{ (質量\%)} = 100 \times [0.01196 \times (b' - b) \times f] / A \cdots (5)$$

b' ：於空白實驗中滴定时消耗的碘溶液的使用量 (ml)

b ：於試樣溶液的滴定中消耗的碘溶液的使用量 (ml)

f ：碘溶液的因數

A ：試樣的質量 (g)

【0045】 正極電極材料 PM_x 中的一氧化鉛 (PbO) 的含有率 x_4 (質量%) 按照以下的程序來求出。首先，精密秤量粉碎後的正極電極材料 PM_x 的試樣，加入 6 M 的乙酸，加熱溶解後進行過濾，並向濾液中加入氨水及乙酸銨的緩衝液，將該試樣溶液的 pH 調整為 5.0~5.5。之後，將二甲酚橙作為指示劑，利用 0.01 M 的乙二胺四乙酸二鈉 (EDTA) 溶液進行滴定，從而求出一氧化鉛 (PbO) 的含有率。

【0046】 正極電極材料 PM_x 中的硫酸鉛 ($PbSO_4$) 的含有率 x_5

(質量%)按照以下的程序來求出。首先，測定粉碎後的正極電極材料 **PMx** 的試樣中包含的硫的含有率，將硫的含有率換算成硫酸鉛的含有率。例如，當使試樣於高溫下燃燒時，試樣中包含的硫被氯化以生成二氧化硫。藉由使用紅外線檢測器測定二氧化硫的氣體濃度，求出試樣中包含的硫的含有率。或者，使用硫元素分析裝置（力可（**LECO**）公司製造，**S-200** 型）來測定試樣中的硫元素的含有率。

【0047】 於求出鉛蓄電池的充電狀態的情況下，作為對象的鉛蓄電池是已化學轉化的鉛蓄電池。關於鉛蓄電池，只要是化學轉化後，可於化學轉化後不久，亦可自化學轉化起經過時間。例如，亦可為於化學轉化後使用中（較佳為使用初期）的鉛蓄電池。所謂使用初期的鉛蓄電池，是指使用開始後，時間沒有經過多久（例如自使用開始兩個月以內），幾乎無劣化的鉛蓄電池。

【0048】 以下，對本發明的實施方式的鉛蓄電池的各主要結構要件進行說明，但本發明並不限定於以下的實施方式。

【0049】 [負極]

負極包括負極電極材料與負極集電體。負極可藉由以下方式來獲得：將負極糊劑塗佈或填充於負極集電體，藉由熟化及乾燥來製作未化學轉化的負極，之後，將未化學轉化的負極化學轉化。負極糊劑例如藉由對鉛粉、視需要使用的添加劑、水及硫酸（或硫酸水溶液）進行混練而製備。亦可於高於室溫的高溫且高濕度下使未化學轉化的負極熟化。

【0050】 化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的負極的極板群組浸漬於鉛蓄電池的電池槽內的包含硫酸的電解液中的狀態下，對極板群組進行充電來進行。其中，化學轉化亦可於鉛蓄電池或極板群組的組裝前進行。藉由化學轉化而生成海綿狀鉛。

【0051】 負極電極材料包含藉由氧化還原反應而表現出容量的負極活性物質(具體而言為鉛或硫酸鉛)、與視需要使用的添加劑。

【0052】 作為添加劑，可列舉：有機防縮劑、有機聚合物化合物、脂肪酸、碳質材料、硫酸鋇、增強材料等。即，負極電極材料可包含有機防縮劑、有機聚合物化合物、脂肪酸、碳質材料、硫酸鋇、增強材料等。

【0053】 已知有機防縮劑具有提高鉛蓄電池的壽命性能，並且提高低溫時的放電性能的作用。作為有機防縮劑，可列舉：木質素、木質素衍生物、合成有機防縮劑(苯酚化合物的甲醛縮合物等)等。作為木質素衍生物，可列舉木質素磺酸或其鹽(鹼金屬鹽等)。負極電極材料可包含一種有機防縮劑，亦可包含兩種以上。

【0054】 合成有機防縮劑較佳為包含雙芳烴化合物的縮合物。於負極電極材料包含雙芳烴化合物的縮合物的情況下，負極電極材料的比表面積增加，因此有過充電電量增加的傾向。另一方面，本揭示的鉛蓄電池由於可使充電時的正極電位被維持得較低，因此即便於包含雙芳烴化合物的縮合物的情況下，亦可將過充電電量抑制得低。藉由組合雙芳烴化合物的縮合物與將假想滿充電狀態下的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的

正極電極材料，提高充電接受性，因此進一步提高 PSOC 下的充電循環中的耐久性。

【0055】 負極電極材料中的有機防縮劑的含有率例如為 0.01 質量%以上，亦可為 0.03 質量%以上。有機防縮劑的含有率例如為 1.0 質量%以下，亦可為 0.6 質量%以下。

【0056】 脂肪酸具有抑制減液的作用。作為脂肪酸，理想的是高級脂肪酸，其中理想的是碳數為 9 以上、進而分子量的大小為 16 以上的高級脂肪酸。作為此種脂肪酸，可列舉：棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合而使用。

【0057】 有機聚合物化合物具有抑制減液的作用。有機聚合物化合物可具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構，亦可為具有此種結構的脂肪酸酯。藉由組合有機聚合物化合物與將假想滿充電狀態下的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的正極電極材料，進一步抑制水的電解。

【0058】 有機聚合物化合物亦於於使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 ^1H -核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。

【0059】 藉由於負極電極材料中包含有機聚合物化合物，可期待減液量減少。其中，認為具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構的有機聚合物化合物具有相對於鉛的高的吸附作用。認為藉由鉛表面的廣範圍的區域被有機聚合物化合物覆蓋，氫過電壓上升，不

易發生由水的電解引起的氫產生，可降低減液。

【0060】 氧基 C2-4 伸烷基單元是指 -O-R1-(R1 表示 C2-4 伸烷基) 所表示的單元。具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構的有機聚合物化合物較佳為具有氧基伸丙基單元 (-O-CH(-CH₃)-CH₂-) 的重複結構。具有氧基伸丙基單元的重複結構的有機聚合物化合物可不包含氧基伸乙基單元 (-O-CH₂-CH₂-) 的重複結構。具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構的有機聚合物化合物中亦包含被分類為界面活性劑 (例如非離子界面活性劑) 的化合物。

【0061】 由於包含氧基伸丙基單元的重複結構的有機聚合物化合物容易形成線狀結構，因此認為藉由薄薄地廣泛包覆鉛表面，可減少水的電解。另外，氧基伸丙基單元的重複結構與氧基伸乙基單元的重複結構相比，疏水性高。因此，認為較包含氧基伸乙基單元的重複結構的有機聚合物化合物而言，包含氧基伸丙基單元的重複結構的有機聚合物化合物對硫酸鉛的吸附性變低，可確保更高的充電接受性。

【0062】 於有機聚合物化合物包含硫元素的情況下，存在有機聚合物化合物過度吸附於硫酸鉛的表面的傾向。因此，有機聚合物化合物較佳為不包含硫元素。藉此，容易確保高的充電接受性及 PSOC 下的充放電循環中的耐受性。

【0063】 有機聚合物化合物的數量平均分子量 (Mn) 較佳為例如 500 以上且 10000 以下、或 1000 以上且 10000 以下。於該情況下，有機聚合物化合物容易停留於負極電極材料中，可進一步減少水

的電解。另外，藉由提高抑制鉛表面的有機聚合物化合物的偏向存在的效果，可進一步提高充電接受性及 PSOC 下的充放電循環中的耐受性。

【0064】 有機聚合物化合物的 M_n 亦可為 500 以上(或 1000 以上)且 10000 以下、500 以上(或 1000 以上)且 5000 以下、500 以上(或 1000 以上)且 4000 以下、500 以上(或 1000 以上)且 3000 以下、或者 500 以上(或 1000 以上)且 2500 以下。

【0065】 負極電極材料可包含一種有機聚合物化合物，亦可包含兩種以上。另外，負極電極材料亦可使用 M_n 不同的兩種以上的有機聚合物化合物。即，有機聚合物化合物的分子量分佈可具有多個 M_n 的峰值。

【0066】 有機聚合物化合物的數量平均分子量 (M_n) 是藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 來求出。求出 M_n 時使用的標準物質設為聚乙二醇。

【0067】 就進一步提高 PSOC 下的充放電循環中的耐受性的觀點而言，較佳為將負極電極材料中的有機聚合物化合物的含有率以質量基準計設為 10000 ppm 以下。另外，就進一步抑制減液的觀點而言，較佳為將負極電極材料中的有機聚合物化合物的含有率以質量基準計設為 30 ppm 以上。

【0068】 負極電極材料中的聚合物化合物及脂肪酸的合計含有率 (質量基準) 亦可為 30 ppm 以上且 10000 ppm 以下、30 ppm 以上且 8000 ppm 以下、30 ppm 以上且 4000 ppm 以下、50 ppm 以上

且 10000 ppm 以下、50 ppm 以上且 8000 ppm 以下、50 ppm 以上
且 4000 ppm 以下、80 ppm 以上且 10000 ppm 以下、80 ppm 以上
且 8000 ppm 以下、或者 80 ppm 以上且 4000 ppm 以下。

【0069】 負極電極材料中的碳質材料由於其高的導電性而提高負極的充電接受性，因此容易抑制硫酸鉛的蓄積。此種現象由於減少過充電電量，因此亦有助於抑制正極集電體的腐蝕及電解液的減液。藉由組合碳質材料與將假想滿充電狀態下的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的正極電極材料，進一步提高充電接受性。

【0070】 作為負極電極材料中包含的碳質材料，可列舉碳黑、石墨、硬碳、軟碳等。作為碳黑，可例示乙炔黑、爐黑、燈黑等。爐黑亦包含科琴黑（Ketjen black）（商品名）。石墨只要為包含石墨型晶體結構的碳質材料即可，可為人造石墨及天然石墨的任一種。負極電極材料可包含一種碳質材料，亦可包含兩種以上。

【0071】 負極電極材料中的碳質材料的含有率為 0.45 質量%以上，可為 1.0 質量%以上，亦可為 1.2 質量%以上。碳質材料的含有率例如為 5 質量%以下，亦可為 3 質量%以下。

【0072】 負極電極材料中的硫酸鋇的含有率可為 0.05 質量%以上且 3 質量%以下，亦可為 0.1 質量%以上且 2 質量%以下。

【0073】 負極集電體可藉由鉛（Pb）或鉛合金的鑄造而形成，亦可對鉛片材或鉛合金片材進行加工而形成。作為加工方法，例如可列舉延展加工及衝壓（punching）加工。若使用柵格狀的集電體

作為負極集電體，則容易擔載負極電極材料。

【0074】 負極集電體中使用的鉛合金可為 Pb-Sb 系合金、Pb-Ca 系合金、Pb-Ca-Sn 系合金中的任一種。該些鉛或鉛合金可更包含選自由 Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cu 等所組成的群組中的至少一種作為添加元素。

【0075】 負極集電體亦可包括表面層。負極集電體的表面層及其內側的組成亦可不同。表面層亦可形成於負極集電體的一部分。表面層亦可形成於負極集電體的耳部。耳部的表面層可含有 Sn 或 Sn 合金。

【0076】 《分析》

以下，對負極電極材料中包含的添加劑的分析方法進行說明。於測定或分析之前，將實際處於滿充電狀態的鉛蓄電池拆解來獲取作為分析對象的負極。

【0077】 此處，液式的鉛蓄電池的滿充電狀態是藉由日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）D 5301：2019 的定義來規定。更具體而言，將如下狀態設為滿充電狀態，即，於 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽中，以作為額定容量而記載的數值（將單位設為 Ah 的數值）的 0.2 倍的電流（A），將鉛蓄電池充電至每隔 15 分鐘測定的充電中的端子電壓（V）或溫度換算為 20°C 的電解液密度連續三次以三位有效數字顯示一定值的狀態。另外，於控制閥式的鉛蓄電池的情況下，所謂滿充電狀態是指如下狀態，即，於 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的氣槽中，以額定容量中記載的數值（將單位設為 Ah 的數值）的 0.2

倍的電流 (A)，進行 2.23 V/單元的定電流定電壓充電，於定電壓充電時的充電電流成為額定容量中記載的數值(將單位設為 Ah 的數值)的 0.005 倍的值 (A) 的時刻結束充電的狀態。

【0078】 將所獲取的負極水洗，自負極去除硫酸。水洗進行至將 pH 試紙壓抵至已水洗的負極板表面，確認到試紙的顏色不變化為止。其中，進行水洗的時間設為 2 小時以內。已水洗的負極於減壓環境下，在 $60^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 6 小時左右。於乾燥後在負極板包含貼附構件的情況下，藉由剝離而去除貼附構件。接下來，藉由自負極分離負極電極材料來獲取試樣 (以下，稱為試樣 A)。試樣 A 視需要進行粉碎並供於分析。

【0079】 (1) 有機聚合物化合物的分析

(1-1) 有機聚合物化合物的定性分析

使用粉碎後的試樣 A。於 $100.0\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$ 的試樣 A 中加入 $150.0\text{ mL}\pm 0.1\text{ mL}$ 的氯仿，於 $20^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下攪拌 16 小時，萃取有機聚合物化合物。之後，藉由過濾而除去固體成分。藉由將溶解有機聚合物化合物的氯仿溶液乾固而獲得有機聚合物化合物。對於所獲得的有機聚合物化合物，藉由自選自紅外分光光譜、紫外可見吸收光譜、NMR 光譜、液相層析-質譜 (liquid chromatography-mass spectrum, LC-MS) 及熱分解氣相層析-質譜 (gas chromatography-mass spectrum, GC-MS) 中的至少一個獲得資訊，來確定有機聚合物化合物。

【0080】 於進行氧基 C2-4 伸烷基單元的分析的情況下，於減壓

下自溶解有機聚合物化合物的氯仿溶液中蒸餾除去氯仿，藉此回收氯仿可溶成分。使氯仿可溶成分溶解於氘代氯仿中，於下述條件下測定 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。根據該 $^1\text{H-NMR}$ 光譜來確認化學位移為 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍的峰值。根據該範圍的峰值來確定氧基 C2-4 伸烷基單元的種類。

【0081】 裝置：日本電子（股）製造，AL400 型核磁共振裝置

觀測頻率：395.88 MHz

脈波寬度：6.30 μs

脈波重覆時間：74.1411 秒

累計次數：32

測定溫度：室溫（20°C～35°C）

基準：7.24 ppm

試樣管直徑：5 mm

【0082】 （1-2）有機聚合物化合物的定量分析

使適量的所述氯仿可溶成分與以 ± 0.0001 g 的精度測定的 mr（g）的四氯乙烷（tetrachloroethane，TCE）一起溶解於氘代氯仿中，測定 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。求出化學位移存在於 3.2 ppm～3.8 ppm 的範圍的峰值的積分值（Sa）與源自 TCE 的峰值的積分值（Sr），由以下的式子求出負極電極材料中的有機聚合物化合物的質量基準的含有率 Cn（ppm）。

【0083】 $C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$

（式中，Ma 為化學位移於 3.2 ppm～3.8 ppm 的範圍顯示峰

值的結構的分子量（更具體而言，氧基 C2-4 伸烷基單元的分子量）， N_a 為與重複結構的主鏈的碳原子鍵結的氫原子的數量。 N_r 、 M_r 分別為基準物質的分子中包含的氫數、基準物質的分子量， m （g）為萃取中使用的負極電極材料的質量）

【0084】 再者，本分析中的基準物質為 TCE，因此 $N_r=2$ 、 $M_r=168$ 。另外， $m=100$ 。

【0085】 例如，於有機聚合物化合物為聚丙二醇的情況下， M_a 為 58， N_a 為 3。於聚合物化合物為聚乙二醇的情況下， M_a 為 44， N_a 為 4。於共聚物的情況下， N_a 及 M_a 為使用重複結構中包含的各單體單元的莫耳比率（莫耳%）來對各單體單元的 N_a 值及 M_a 值進行平均化而得的值。

【0086】 再者，於定量分析中， $^1\text{H-NMR}$ 光譜中的峰值的積分值使用日本電子（股）製造的資料處理軟體「ALICE（艾利斯）」來求出。

【0087】 （1-3）有機聚合物化合物的 M_n 測定

使用所述氯仿可溶成分，使用下述裝置，於下述條件下進行聚合物化合物的 GPC 測定。此外，根據標準物質的 M_n 與溶出時間的繪圖來製成校正曲線（校準曲線）。基於該校準曲線及聚合物化合物的 GPC 測定結果，算出聚合物化合物的 M_n 。其中，酯化物或醚化物等可為於氯仿可溶成分中分解的狀態。

【0088】 分析系統：20A 系統（20A system）（島津製作所（股）製造）

管柱：串聯連接兩根 GPC KF-805L（昭和（Shodex）公司製造）

管柱溫度：30°C±1°C

流動相：四氫呋喃

流速：1 mL/min.

濃度：0.20 質量%

注入量：10 μL

標準物質：聚乙二醇（Mn=2,000,000、200,000、20,000、2,000、200）

檢測器：示差折射率檢測器（昭和（Shodex）公司製造，Shodex RI-201H）

【0089】（2）有機防縮劑的分析

（2-1）負極電極材料中的有機防縮劑的定性分析

將粉碎後的試樣 A 浸漬於 1 mol/L 的氫氧化鈉水溶液中，萃取有機防縮劑。於包含多種有機防縮劑的情況下，視需要自萃取物中分離有機防縮劑。對於包含各有機防縮劑的分離物，分別藉由過濾來除去不溶成分，將所獲得的溶液脫鹽後加以濃縮、乾燥。脫鹽使用脫鹽管柱來進行，或藉由使溶液通過離子交換膜來進行，或者藉由將溶液放入透析管並浸於蒸餾水中來進行。藉由將其乾燥而獲得有機防縮劑的粉末試樣（以下，稱為試樣 B）。

【0090】組合由以下所獲得的資訊，確定有機防縮劑的種類：使用有機防縮劑的試樣 B 而測定的紅外分光光譜；利用蒸餾水等稀

釋試樣 B，藉由紫外可見吸光度計而測定的紫外可見吸收光譜；藉由利用重水等規定的溶媒溶解試樣 B 而獲得的溶液的 NMR 光譜；或者可獲得構成物質的各個化合物的資訊的熱分解 GC-MS 等。

【0091】 於所述萃取物包含多種有機防縮劑的情況下，其分離如下般進行。首先，藉由利用紅外分光、NMR 及/或 GC-MS 測定所述萃取物，判斷是否包含多種有機防縮劑。繼而，藉由所述萃取物的 GPC 分析來測定分子量分佈，若多種有機防縮劑能夠根據分子量來分離，則基於分子量的不同，藉由管柱層析法來分離有機防縮劑。於難以基於分子量的不同來分離的情況下，利用根據有機防縮劑所具有的官能基的種類及/或官能基的量而不同的溶解度的差異，藉由沈澱分離法來分離有機防縮劑。例如於分離兩種有機防縮劑的情況下，於使所述萃取物溶解於 NaOH 水溶液而得的混合物中滴加硫酸水溶液，調節混合物的 pH，藉此使其中一種有機防縮劑凝聚、分離。自使分離物再次溶解於 NaOH 水溶液而獲得的混合物，如所述般，藉由過濾來除去不溶成分。另外，將分離出其中一種有機防縮劑後的剩餘溶液濃縮。所獲得的濃縮物包含另一種有機防縮劑，如所述般藉由過濾而自該濃縮物除去不溶成分。

【0092】 （2-2）負極電極材料中的有機防縮劑的含有率的定量

與所述（2-1）同樣地，獲得對於包含有機防縮劑的分離物，分別藉由過濾而除去不溶成分後的溶液。對於所獲得的各溶液，測定紫外可見吸收光譜。使用各有機防縮劑的特徵性峰值的強度

與預先製成的校準曲線，求出負極電極材料中的各有機防縮劑的含有率。

【0093】 於獲取有機防縮劑的含有率未知的鉛蓄電池來測定有機防縮劑的含有率時，由於無法嚴格確定有機防縮劑的結構式，因此校準曲線有時無法使用同一有機防縮劑。於該情況下，使用紫外可見吸收光譜、紅外分光光譜及 NMR 光譜等顯示出與自該電池的負極萃取的有機防縮劑類似的形狀且可另外獲取的有機高分子來製成校準曲線，藉此使用紫外可見吸收光譜來測定有機防縮劑的含有率。

【0094】 （3）碳質材料與硫酸鋇的定量

於粉碎後的試樣 A 10 g，加入 20 質量%濃度的硝酸 50 mL，加熱約 20 分鐘，使鉛成分以鉛離子的形式溶解。過濾所獲得的溶液，將碳質材料、硫酸鋇等固體成分過濾分離。

【0095】 使所獲得的固體成分分散於水中而製成分散液後，使用篩子自分散液中去除碳質材料及硫酸鋇以外的成分（例如增強材料）。接下來，使用預先測定了質量的膜濾器對分散液實施抽吸過濾，將膜濾器與過濾分離出的試樣一起於 $110^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的乾燥器中乾燥。過濾分離出的試樣為碳質材料與硫酸鋇的混合試樣。自乾燥後的混合試樣（以下，稱為試樣 C）與膜濾器的合計質量中減去膜濾器的質量，測定試樣 C 的質量（Mm）。之後，將試樣 C 與膜濾器一起放入坩堝中，以 1300°C 以上進行灼熱灰化。剩餘的殘渣為氧化鋇。將氧化鋇的質量轉換為硫酸鋇的質量，求出硫酸鋇的

質量 (MB)。自質量 Mm 減去質量 MB 來算出碳質材料的質量。

【0096】 [正極]

正極可分類為糊劑式、包層式等。可使用任一種正極，於經怠速停止控制的車輛中，在 PSOC 中使用的鉛蓄電池一般為糊劑式正極。

【0097】 糊劑式正極包括正極電極材料與正極集電體。正極可藉由以下方式來獲得：將正極糊劑塗佈或填充於正極集電體，藉由熟化及乾燥來製作未化學轉化的正極，之後，將未化學轉化的正極化學轉化。正極糊劑例如藉由對鉛粉、視需要使用的添加劑（例如，三氧化二銻）、水及硫酸（或硫酸水溶液）進行混練而製備。亦可於高於室溫的高溫且高濕度下使未化學轉化的正極熟化。

【0098】 化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的正極的極板群組浸漬於鉛蓄電池的電池槽內的包含硫酸的電解液中的狀態下，對極板群組進行充電來進行。其中，化學轉化亦可於鉛蓄電池或極板群組的組裝前進行。

【0099】 正極電極材料包含藉由氧化還原反應而表現出容量的正極活性物質（二氧化鉛或硫酸鉛），視需要亦可包含添加劑。

【0100】 作為添加劑，可列舉銻（Sb）。即，正極電極材料可包含銻。銻由於抑制正極電極材料的軟化，因此可顯著地提高循環壽命。於組合銻與將假想滿充電狀態下的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的正極電極材料的情況下，抑制了正極的氣體產生，因此可進一步抑制正極電極材料的軟化。

【0101】 正極電極材料中的銻的含有率例如為 0.03 質量%以上，可未滿 0.5 質量%，亦可為 0.4 質量%以下，抑或可為 0.1 質量%以下。若正極電極材料中的銻含有率為 0.5 質量%以上，則銻的效果飽和，並且銻可自正極電極材料溶出。溶出於電解液中的銻有向負極移動而析出的傾向。相對於此，藉由於負極電極材料中包含有機聚合物化合物，能夠抑制銻於負極中析出。

【0102】 以下示出銻的定量分析方法。

首先，自鉛蓄電池中取出正極，藉由水洗於 2 小時以內去除硫酸，以 $60^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 藉由送風使正極乾燥。接下來，自正極採集適量的乾燥狀態的正極電極材料的試樣，測定試樣的質量。接下來，利用包含酒石酸、硝酸及過氧化氫的混合水溶液將試樣全部溶解。視需要利用離子交換水稀釋全部溶解而獲得的溶液並進行定容，之後藉由感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）發光分光法測定溶液中的 Sb 的發光強度。然後，使用預先製成的校準曲線求出溶液中包含的 Sb 的質量。求出該 Sb 質量相對於供於分析的正極活性物質的試樣的質量的比例來作為 Sb 的含有率。

【0103】 糊劑式正極的正極集電體可藉由鉛（Pb）或鉛合金的鑄造而形成，亦可對鉛片材或鉛合金片材進行加工而形成。作為加工方法，例如可列舉延展加工及衝壓（punching）加工。若使用柵格狀的集電體作為正極集電體，則容易擔載正極電極材料。正極集電體亦可包括表面層。正極集電體的表面層與其內側的組成可不同。表面層可形成於正極集電體的一部分。表面層亦可僅於正

極集電體的柵格部分、或僅於耳部分、僅於框架部分形成。

【0104】 作為正極集電體中使用的鉛合金，較佳為 Pb-Sb 系合金、Pb-Ca 系合金、Pb-Ca-Sn 系合金。

【0105】 正極集電體亦可包含錫(Sn)。藉由正極集電體包含 Sn，由於鉛的晶粒界析出的 Sn 的作用而降低正極集電體的腐蝕。於組合 Sn 與將假想滿充電狀態下的二氧化鉛的含有率控制為 70 質量%以上且 82 質量%以下的正極電極材料的情況下，可進一步抑制正極集電體的腐蝕。

【0106】 正極集電體中的錫的含有率可為 0.95 質量%以上，亦可為 1.1 質量%以上。另外，正極集電體中的 Sn 的含有率較佳為未滿 3 質量%，亦可為 2 質量%以下。再者，於 Sn 的含有率未滿 3 質量%的情況下，正極集電體的腐蝕的影響容易顯現，但於負極電極材料包含有機聚合物化合物的情況下，抑制過充電，因此可確保高溫下的充放電循環中的高的耐受性。

【0107】 以下示出正極集電體中的 Sn 的定量分析方法。

於 Sn 的定量分析之前，從自鉛蓄電池取出的正極去除正極電極材料，獲取正極集電體，採集正極集電體的一部分而準備分析用的試樣。更具體而言，於對正極施加振動而使正極電極材料自正極集電體脫落後，使用陶瓷刀去除殘存於正極集電體的周圍的正極電極材料，採集正極集電體的具有金屬光澤的部分的一部分作為試樣。於測定所採集的試樣的質量後，與酒石酸及稀硝酸混合，藉此獲得水溶液。向水溶液中加入鹽酸使氯化鉛沈澱並進行

過濾，採集濾液。使用該濾液，按照以下的程序求出正極集電體中的 Sn 的含有率。

【0108】 正極集電體中包含的 Sn 的定量依據 JIS H2105：1955 中記載的鉛分離感應耦合電漿發光分光法進行分析。更具體而言，使用 ICP 發光分光分析裝置，藉由校準曲線法分析所述濾液中的 Sn 濃度，根據該 Sn 濃度與採集的試樣的質量求出正極集電體中的 Sn 的含有率。作為 ICP 發光分光分析裝置，使用島津製作所（股）製造的 ICPS-8000。

【0109】 [電解液]

電解液是包含硫酸的水溶液，視需要亦可凝膠化。亦可於電解液中包含所述聚合物化合物。

【0110】 電解液視需要亦可包含陽離子（例如，金屬陽離子）及/或陰離子（例如，硫酸根陰離子以外的陰離子（磷酸根離子等））。作為金屬陽離子，例如可列舉選自由 Na 離子、Li 離子、Mg 離子、及 Al 離子所組成的群組中的至少一種。

【0111】 [隔離件]

作為於負極與正極之間配置的隔離件，例如可使用選自不織布及微多孔膜中的至少一種。

【0112】 不織布是包括纏繞而非編織的纖維的墊，以纖維為主體。例如，不織布的 60 質量%以上由纖維形成。作為纖維，可使用玻璃纖維、聚合物纖維（聚烯烴纖維、丙烯酸纖維、聚酯纖維（聚對苯二甲酸乙二酯纖維等）等）、紙漿纖維等。其中，較佳為

玻璃纖維。不織布亦可包含耐酸性的無機粉體、作為黏結劑的聚合物等作為纖維以外的成分。

【0113】 微多孔膜是以纖維成分以外為主體的多孔性片材，例如可藉由將包含造孔劑的組成物擠出成形為片材狀後，去除造孔劑而形成細孔來獲得。微多孔膜較佳為包含具有耐酸性的材料，較佳為以聚合物成分為主體。作為聚合物成分，較佳為聚烯烴（聚乙烯、聚丙烯等）。作為造孔劑，可列舉聚合物粉末、油等。

【0114】 隔離件可僅由不織布構成，亦可僅由微多孔膜構成。隔離件亦可為不織布與微多孔膜的積層物、貼合有不同種類或相同種類的原材料的積層物、或者使在不同種類或相同種類的原材料中形成的凹凸嚙合的積層物等。

【0115】 隔離件可為片材狀，亦可形成為袋狀。可於正極與負極之間夾持一張片材狀的隔離件來配置。亦可利用彎折的片材狀的隔離件夾持極板。可使彎折的片材狀的隔離件所夾持的正極與彎折的片材狀的隔離件所夾持的負極重疊，亦可利用彎折的片材狀的隔離件夾持正極及負極中的其中一者，並與另一極板重疊。於使用袋狀的隔離件的情況下，袋狀的隔離件可收容正極，亦可收容負極。

【0116】 再者，本說明書中，鉛蓄電池或鉛蓄電池的構成元件（極板群組、電池槽等）的上下方向是指於使用鉛蓄電池的狀態下，鉛蓄電池的鉛垂方向上的上下方向。正極及負極的各極板包括用於與外部端子連接的耳部。於臥式控制閥式鉛蓄電池等中，亦有

時耳部設置成於極板的側部向側方突出，但於多數鉛蓄電池中，耳部通常設置成於極板的上部向上方突出。

【0117】 極板群組通常包含多個正極、多個負極、以及介於正極與負極之間的隔離件。正極及負極隔著隔離件交替積層。極板群組的寬度方向（以下，稱為「x 方向」）是與正極、負極及隔離件的積層方向（以下，稱為「y 方向」）正交且與上下方向（鉛垂方向）正交的方向。將上下方向（鉛垂方向）設為 z 方向。

【0118】 鉛蓄電池的製造方法的一例包括：將包括極板群組與電解液的未化學轉化的單元組裝的步驟；以及將未化學轉化的單元化學轉化的步驟。正極包含正極集電體與糊劑式的正極電極材料，正極電極材料包含二氧化鉛，電解液包含水與硫酸。正極、負極、電解液及隔離件分別於極板群組的組裝之前準備。將未化學轉化的單元組裝的步驟可具有於電池槽的單元室中收容未化學轉化的極板群組與電解液的步驟。鉛蓄電池的各單元包括收容於各單元室的極板群組及電解液。

【0119】 於將未化學轉化的單元化學轉化的步驟中，亦可以化學轉化後的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率成為 70 質量%以上且 82 質量%以下（較佳為未滿 80 質量%或 75 質量%以下）的方式將正極化學轉化。於該情況下，當並非化學轉化後的電解液的比重為基準值的狀態時，亦可更具有將電解液的比重調整成為基準值的步驟。於將電解液的比重調整為基準值的步驟中，電解液中的硫酸濃度被稀釋、或提高。

【0120】 為了抑制分層化，有效的是增加極板群組內包含的硫酸量。為了使極板群組保持盡可能多的電解液，理想的是使極板群組的外側的空間變窄。

【0121】 正極電極材料中的二氧化鉛的含有率根據化學轉化時的條件而有如以下般的傾向。①化學轉化時的充電電量越多則二氧化鉛的含有率越多。②化學轉化時的溫度越高則二氧化鉛的含有率越多。③化學轉化時的電流值越低則二氧化鉛的含有率越多。④化學轉化時的電解液比重越低則二氧化鉛的含有率越多。

藉由調整化學轉化時的充電電量、化學轉化時的溫度、化學轉化時的電流值、化學轉化時的電解液比重等，可製作二氧化鉛的含有率為規定的值的電池。

【0122】 於藉由調整化學轉化時的充電電量而使二氧化鉛的含有率為規定的值的情況下，可如以下般。首先，於僅改變化學轉化時的充電電量的若干條件下進行化學轉化，根據對該些電池進行分析而獲得的二氧化鉛的含有率來製成化學轉化時的充電電量與二氧化鉛的含有率的關係式。由該關係式，可獲得成為規定的二氧化鉛的含有率的化學轉化時的充電電量。藉由以由該關係式獲得的化學轉化時的充電電量進行化學轉化，可製作具有規定的二氧化鉛的含有率的電池。

另外，於藉由調整化學轉化時的溫度而使二氧化鉛的含有率為規定的值的情況下，同樣地製成化學轉化時的溫度與二氧化鉛的含有率的關係式，並以此為基礎來選擇化學轉化時的溫度，藉

此可製作具有規定的二氧化鉛的含有率的電池。

進而，於藉由調整化學轉化時的電流值而使二氧化鉛的含有率為規定的值的情況下，同樣地製成化學轉化時的電流值與二氧化鉛的含有率的關係式，並以此為基礎來選擇化學轉化時的電流值，藉此可製作具有規定的二氧化鉛的含有率的電池。

於藉由調整化學轉化時的電解液比重而使二氧化鉛的含有率為規定的值的情況下，同樣地製成化學轉化時的電解液比重與二氧化鉛的含有率的關係式，並以此為基礎來選擇化學轉化時的電解液比重，藉此可製作具有規定的二氧化鉛的含有率的電池。

【0123】 電池槽具有底部、自底部的周緣立起的側壁、以及堵塞側壁的開口端部的蓋部。電池槽內亦可由隔壁分割成多個空間。電池槽內例如亦可由相互並行的隔壁分割成多個（例如六個）空間。多個隔壁亦可相互交叉地分割成多個（例如四個以上）的空間。多個空間（單元室）例如形成為 x 方向（極板群組的寬度方向）的尺寸 X 大於極板群組的 y 方向（積層方向）的尺寸（群組長） Y 。以下，各參數亦可於多個單元室的各個單元室中求出來算出平均值。

【0124】 極板群組的 x 方向的尺寸 X 及 z 方向的尺寸 Z 由極板的 x 方向的尺寸（ x ）及 z 方向的尺寸（ z ）限制。極板群組的尺寸 X 可視為極板的尺寸（ x ）。正極的 x 方向的尺寸（ $x1$ ）與負極的 x 方向的尺寸（ $x2$ ）通常實質上相同。於（ $x1$ ）與（ $x2$ ）不同的情況下，將（ $x1$ ）與（ $x2$ ）的平均值設為（ x ）即可。極板群組的 y

方向的尺寸 Y 對應於配設於積層方向的最外側的兩個構件（正極、負極或隔離件）配置於積層方向上的最外側的部位間的間隔。極板群組的剖面積 S_g 由 $X \times Y$ 表示。

【0125】 其中，於電池槽的與極板群組相向的面上有肋，於積層方向的最外側配設有隔離件，於該隔離件的與電池槽相向的面上有肋，於群組長 Y 大於電池槽的相互相向的肋的前端間距離的情況下，將肋的前端間距離設為群組長 Y 。

【0126】 此處，於鉛蓄電池的與電池槽的底部平行的剖面 CS 中，存在於較極板群組的外緣更靠外側處的電解液的剖面積（ S_e ）相對於極板群組的剖面積（ S_g ）之比率 R_a 被限制為 0.20 以下。即，於極板群組的周圍，電池槽的側壁或隔壁接近，電解液能夠滯留的體積受到限制。比率 R_a 可為 0.15 以下，亦可為 0.12 以下。

【0127】 極板群組的剖面積（ S_g ）亦可換言之為相對於電池槽的底部而言的極板群組的正投影像的面積。於在正極或負極與隔離件之間存在空間的情況下，該空間的正投影像的面積亦包含於極板群組的正投影像的面積中。

【0128】 再者，鉛蓄電池的與電池槽的底部平行的剖面 CS 設為距電池槽的底部背面（外表面）為 2 cm 的高度處的鉛蓄電池的剖面。於電池槽的高度方向上單元室的尺寸發生變化的情況下亦相同。就提高於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的循環耐久性的方面而言，重要的是控制距電池槽的底部背面（外表面）為 2 cm 的高度處、即較電池槽的上部更靠下部處所存在的電解液。

【0129】 利用以下的方法來求出剖面 CS 中的被電池槽的內緣包圍的區域的面積 (S)、極板群組的剖面積 (S_g)、以及存在於較極板群組的外緣更靠外側處的電解液的剖面積 (S_e)。再者，面積 (S) 是收容一個極板群組的空間 (單元室) 的剖面積。其中，面積 (S) 是收容該極板群組的空間 (單元室) 的剖面積。

【0130】 <面積 (S)>

於收容極板群組的空間 (單元室) 中，至距電池槽的底部背面為 2 cm 的高度處為止放入水。接下來，將水加到高度 3 cm 處。由所加的水量求出面積 (S)。於假設所加的水量為 10 cm³ 的情況下，電池槽的剖面積為 10 cm²。

【0131】 <剖面積 (S_g)>

分別利用游標卡尺測定相當於距電池槽的底部背面為 2 cm 的高度的正極板、負極板及隔離件的厚度。隔離件的厚度為總厚。於隔離件具有肋的情況下，總厚是包含肋與肋以外的部分 (基部) 的厚度。於隔離件不具有肋的情況下，總厚是基部的厚度。極板群組的 y 方向 (積層方向) 的尺寸 (群組長 Y) 由下式求出。

【0132】 Y=正極板的厚度×正極板的數量

+負極板的厚度×負極板的數量

+極板間的數量×隔離件的厚度 (總厚)

+與電池槽或電池槽的肋相接的隔離件的數量×隔離件的基部的厚度

【0133】 其中，於群組長 Y 大於電池槽的相互相向的肋的前端間

距離的情況下，將肋的前端間距離設為群組長 Y 。接下來，利用量尺測定極板的 x 方向的尺寸 (x) (極板的寬度)。剖面積 S_g 為「 $S_g = \text{群組長 } Y \times \text{極板的寬度 } (x) = Y \times X$ 」的計算值。

【0134】 距電池槽的底部背面為 2 cm 的高度處的鉛蓄電池的剖面的被電池槽的內緣包圍的面積 S_1 、距電池槽的液面為 2 cm 的深度處的鉛蓄電池的剖面的被電池槽的內緣包圍的面積 S_2 、以及電池槽的液面的中間深度處的鉛蓄電池的剖面的被電池槽的內緣包圍的面積 S_3 可實質上相同。於該情況下，可於整個電池槽的上部及下部對電解液的流動進行控制，可提高使於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的循環耐久性提高的效果。再者，所謂 S_1 、 S_2 以及 S_3 實質上相同，是指滿足 $0.95 \leq S_1/S_2 \leq 1.05$ 且 $0.95 \leq S_2/S_3 \leq 1.05$ 且 $0.95 \leq S_3/S_1 \leq 1.05$ 的情況。此處，所謂電池槽的液面，是指理想高度的液面，是指刻印於電池槽上的上限水準的高度。

【0135】 存在於較極板群組的外緣更靠外側處的電解液的剖面積 S_e 為被電池槽的內緣包圍的區域的面積 (S) (收容該極板群組的空間 (單元室) 的剖面積)、與極板群組的剖面積 ($S_g = Y \times (x)$) 之差 ($S_e = S - Y \times (x)$)。即，比率 R_a 由 $(S - Y \times (x)) / (Y \times (x)) = S_e/S_g$ 表示。再者，由於側壁及隔壁是電池槽的構成構件，因此所謂電池槽的內緣是指側壁或隔壁的內緣。關於面積 S ，若距電池槽的底部背面為 2 cm 的高度處的被電池槽的內緣包圍的區域 (單元室) 為矩形，則由其 x 方向的尺寸 X_s 與 y 方向的尺寸 Y_s 之積 ($X_s \times Y_s$) 表示。

【0136】 另外，於距電池槽的底部背面為 2 cm 的高度處，正極的剖面面積相對於被電池槽的內緣包圍的區域的面積（ S ）之比率 R_b 為 0.30 以上。關於正極的剖面面積（ S_p ），使用正極的 x 方向的尺寸（ x_1 ）、正極的厚度（ d ）、以及一個極板群組中包含的正極的張數（ n ），由 $S_p = x_1 \times d \times n$ 表示。即，比率 R_b 由 S_p/S 表示。如此，正極於極板群組中所佔的體積被設計成盡可能大。

【0137】 為了增大比率 R_b ，亦可使構成極板群組的多個正極的張數與多個負極的張數相同，或者較負極多一張。例如，亦可於極板群組的積層方向上的其中一個端部配置正極，於另一個端部配置負極。或者，亦可於極板群組的積層方向上的兩個端部配置正極。正極亦可內包於袋狀的隔離件中。再者，一般而言，為了確保低溫高速率性能，負極大多配置於極板群組的積層方向上的兩個端部。

【0138】 即便於向極板群組施加厚度方向的壓力的情況下，於極板群組與電池槽之間亦可存在間隙。例如，配設於最外側的構件為隔離件，其外表面有肋，肋面向電池槽的側壁或隔壁的情況下，隔離件的肋的高度不包含於極板群組的 y 方向上的尺寸中。另一方面，於肋的前端與側壁或隔壁接觸的情況下，肋的高度限制電解液的剖面面積 S_e 的 y 方向上的尺寸。由於隔離件的肋具有某程度上的柔軟性，因此有時會被側壁或隔壁推壓而變形。於該情況下，變形後的肋的高度限制電解液的剖面面積 S_e 的 y 方向上的尺寸。

【0139】 同樣地，於求出電解液的剖面面積 S_e 的 y 方向的尺寸的

情況下，於電池槽的側壁或隔壁有肋時，肋的高度不包含於 y 方向的尺寸中。於側壁或隔壁與隔離件兩者具有肋且彼此的肋的前端與側壁或隔壁接觸的情況下，隔離件的肋的高度（於變形的情況下為變形後的肋的高度）與側壁或隔壁的肋的高度的合計限制電解液的剖面積 S_e 的 y 方向上的尺寸。

【0140】 藉由所述結構，可顯著地提高於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的循環耐久性。認為其理由是因為抑制充電時發生的電解液的沈降引起的分層化，結果由於分層化，壽命變得不受限制。即，於抑制分層化時，有效的是將存在於極板群組的下部周圍的電解液量減量至滿足 $Ra \leq 0.20$ 為止，進而使保持於正極內的硫酸量增加至滿足 $0.3 \leq Rb$ 為止。

【0141】 認為分層化藉由以下的機制來進行。例如於正極內部，充電時硫酸鉛被氧化而產生硫酸。接下來，硫酸於正極內部移動至到達正極與電解液的界面，硫酸自界面向正極的外部釋放。之後，硫酸因由電解液的密度差引起的自然對流而發生沈降。

【0142】 對於所述機制，認為於滿足 $Ra \leq 0.20$ 的情況下，可抑制由電解液的密度差引起的自然對流，充電時產生的硫酸不易沈降的狀態會持續。另外，正極的內部結構微細，因此與負極及隔離件相比，於正極內部硫酸難以移動。因此，若越滿足 $0.3 \leq Rb$ 則正極於極板群組中所佔的佔有率越大，則釋放至極板群組周圍的電解液中的硫酸量大幅降低。認為藉由抑制於正極內部及外部兩條路徑中的硫酸的移動，可顯著地抑制分層化。為了使正極保

持盡可能多的硫酸，理想的是盡可能增大正極於可收容電解液的空間中的佔有體積。為了滿足 $Ra \leq 0.20$ 且 $0.3 \leq Rb$ ，例如亦可盡可能增大極板群組的 x 方向上的尺寸 X ，盡可能減小單元室的剖面面積（ S ）的 x 方向上的尺寸 X_s 。

【0143】 被電池槽的內緣包圍的區域（單元室）的 x 方向上的尺寸 X_s 與極板群組的 x 方向上的尺寸 X 之差 Δx 例如理想的是 14 mm 以下，亦可為 12 mm 以下。於該情況下，自極板群組的 x 方向上的其中一個端部至電池槽的內緣的距離例如理想的是 7 mm 以下，亦可為 6 mm 以下。另外， $\Delta x/X_s$ 理想的是 0.12 以下，可為 0.10 以下，亦可為 0.08 以下。換言之，於剖面 CS 中，於極板群組的寬度方向上的電池槽的內緣和電極群組之間的間隙（ Δx ）、與極板群組的寬度方向上的電池槽的內緣間的距離（ X_s ）之比可為 0.12 以下，亦可為 0.10 以下，抑或可為 0.08 以下。

【0144】 被電池槽的內緣包圍的區域（單元室）的 y 方向上的尺寸 Y_s 與極板群組的 y 方向上的尺寸 Y 之差 Δy 例如理想的是 2.5 mm 以下，亦可為 2.0 mm 以下。於該情況下，自極板群組的 y 方向上的其中一個端部至電池槽的內緣的距離例如理想的是 1.25 mm 以下，亦可為 1.0 mm 以下。另外， $\Delta y/Y_s$ 理想的是 0.07 以下，可為 0.05 以下，亦可為 0.04 以下。換言之，於剖面 CS 中，於極板群組的厚度方向上的電池槽的內緣和電極群組之間的間隙（ Δy ）、與極板群組的厚度方向上的電池槽的內緣間的距離（ Y_s ）之比可為 0.07 以下，亦可為 0.05 以下，亦可為 0.04 以下。

【0145】 其中，藉由減小 $\Delta x/X_s$ ，認為可有效效果地抑制電解液的自然對流。特別是於 $\Delta y/Y_s$ 被限制為 0.07 或 0.06 以下的情況下，電解液的移動目的地容易集中於空間上比較富餘的極板群組的 x 方向上的端部與電池槽的間隙。於如所述般限制 $\Delta x/X_s$ 的情況下，電解液的此種移動亦受到大幅限制，因此認為可更顯著地抑制分層化。

【0146】 圖 1 表示本發明的一實施方式的鉛蓄電池的一例的外觀。鉛蓄電池 1 具備收容極板群組 11 與電解液（未圖示）的電池槽 12。電池槽 12 內，藉由隔壁 13 而分隔出多個單元室 14。於各單元室 14 各收納有一個極板群組 11。電池槽 12 的開口部由具備正極端子 16 及負極端子 17 的蓋 15 關閉。蓋 15 針對每個單元室設置有液口栓 18。於補水時，取下液口栓 18 來補給補水液。液口栓 18 亦可具有將單元室 14 內產生的氣體排出至電池外的功能。

【0147】 極板群組 11 藉由將多張的負極板 3 及多張的正極板 2 隔著隔離件 4 交替地積層而構成。隔離件 4 為袋狀，逐片地包裝正極板 2。於位於電池槽 12 的其中一個端部的單元室 14 中，將並聯連接多個正極板 2 的耳部 2a 的正極架部 6 連接於貫通連接體 8，將並聯連接多個負極板 3 的耳部 3a 的負極架部 5 連接於負極柱 7。負極柱 7 連接於蓋 15 的外部的負極端子 17。於位於電池槽 12 的另一個端部的單元室 14 中，在正極架部 6 連接正極柱 9，在負極架部 5 連接貫通連接體 8。正極柱 9 與蓋 15 的外部的正極端子 16 連接。各個貫通連接體 8 穿過設置於隔壁 13 的貫通孔，將鄰接的

單元室 14 的極板群組 11 彼此串聯連接。

【0148】 正極架部 6 藉由將各正極板 2 的上部所設置的耳部 2a 彼此以澆鑄帶（cast on strap）方式或燃燒（burning）方式焊接而形成。負極架部 5 亦依照正極架部 6 的情況，藉由將各負極板 3 的上部所設置的耳部 3a 彼此焊接而形成。

【0149】 圖示例的鉛蓄電池的蓋 15 為單層結構（單蓋），但不限於此。蓋 15 例如亦可為包括中蓋與外蓋（或上蓋）的兩層結構。具有兩層結構的蓋亦可於中蓋與外蓋之間包括回流結構，所述回流結構用於使電解液自設置於中蓋的回流口返回至電池內（中蓋的內側）。

【0150】 鉛蓄電池亦可具有觸媒部，所述觸媒部包含促進由氫的氧化引起的水的生成反應的觸媒，並使生成的水返回至電解液。觸媒部是與收容電解液的空間連通的空間，以使生成的水的至少一部分返回至電池槽內或電解液的方式配置即可。觸媒部可組入至所述回流結構中。觸媒部提高於 PSOC 中使用的鉛蓄電池的耐減液特性，提高循環耐久性。

【0151】 觸媒部所具有的觸媒促進由氫及氧生成水的反應。觸媒部可為內置有此種觸媒的觸媒栓。觸媒栓例如包括觸媒、以及使電池內生成的氫與氧滯留並且收容觸媒的外容器。外容器例如具有向觸媒供給氫及氧的供給口、以及使生成水流入電池內的回水口。外容器可具有向外部排出未反應的氫及氧的排氣口。觸媒栓亦可作為於鉛蓄電池的蓋上按單元室設置的液口栓來設置。向觸

媒供給氫及氧的供給口、以及使生成水回流至電池內的回水口可為共通。即，供給口與回水口未必區分。供給口及回水口亦可被使氫、氧及水透過的多孔質膜覆蓋。

【0152】 一般而言，觸媒栓的結構大致有旁通式與強制通氣式（直接連接式）。於前者中，於外容器的一部分設置不與觸媒直接連接的適當的排氣口，根據條件，電池內產生的氣體的一部分不與觸媒接觸而被排氣。該結構適於在產生大量氣體的情況下自主地限制反應量，保護觸媒栓免受反應熱的損傷。於後者中，電池內產生的氣體必須與觸媒接觸。該方式的氣體向水的回流效率高。作為觸媒，並無特別限定，可使用擔載於氧化鋁載體上的鈀觸媒等。

【0153】 本說明書中，（a）PSOC 循環耐久性、（b）正極集電體的腐蝕量、及（c）減液量分別藉由以下的程序來評價。

【0154】 （a）PSOC 循環耐久性

於 $40^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的氣槽內，對於以下的表 2 所示的步驟 1～步驟 10，將端子間電壓於每單個單元達到 1.2 V 為止的循環數作為 PSOC 循環耐久性的指標。表 2 中，CC 放電是指恆定電流放電，CV 充電是指恆定電壓充電。本說明書中，1 CA 是與電池的標稱容量（Ah）相同數值的電流值（A）。例如，若是標稱容量為 30 Ah 的電池，則 1 CA 為 30 A，1 mCA 為 30 mA。

【0155】 [表 2]

步驟	內容	試驗條件		氣槽溫度
		電流、電壓或重覆次數	中斷條件	
1	CC 放電	1 CA	59 秒	40°C
2	CC 放電	300 A	1 秒	
3	CV 充電	2.4 V/單元、最大 50 A	10 秒	
4	CC 放電	1 CA	5 秒	
5	重覆步驟 3、步驟 4	5 次	-	
6	重覆步驟 1~步驟 5	50 次	-	
7	CV 充電	2.4 V/單元、最大 50 A	900 秒	
8	重覆步驟 1~步驟 7	72 次	-	
9	休止	15 小時	-	
10	返回至步驟 1	-	-	

【0156】 (b) 正極集電體的腐蝕量

於 PSOC 循環耐久性的試驗後，將電池分解，對正極進行水洗並去除硫酸後，去除正極電極材料而僅設為正極集電體。將該正極集電體浸入甘露醇的鹼溶液中約 12 小時，去除存在於正極集電體的表面的腐蝕層。根據 PSOC 循環耐久性的試驗前後的重量變化來算出腐蝕量。

【0157】 (c) 減液量

於 PSOC 循環耐久性的試驗後，測定電解液的量。根據化學轉化後的電池質量或必要時化學轉化後將電解液的比重調整為基準值的步驟後的電池質量、與試驗後的電池質量之差，來算出電解液的減少量。將減少量除以循環數，求出每一循環的減液量，將其作為減液量的指標。

【0158】 以下一併記載本發明的鉛蓄電池。

【0159】 (1) 一種鉛蓄電池（較佳為液式的鉛蓄電池），包括正

極、負極、以及電解液，

所述正極包含正極集電體與正極電極材料，

所述負極包含負極集電體與負極電極材料，

所述正極電極材料包含二氧化鉛，

所述電解液包含水與硫酸，

於假設所述鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，
所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下（較佳為未滿 80 質量%或 75 質量%以下）。

【0160】（2）如所述（1）所述的鉛蓄電池，其中所述假想滿充電狀態是所述電解液的比重為基準值的狀態。

【0161】（3）如所述（2）所述的鉛蓄電池，其中所述基準值的比重於 20°C 下為 1.28。

【0162】（4）如所述（1）至（3）中任一項所述的鉛蓄電池，其中於所述鉛蓄電池的充電狀態為 X （%）時，由 X （%） $=100 \times W2/W4$ 表示，

$W2$ 為所述電解液中的實測硫酸量（g），

$W4$ 為所述電解液的比重為所述基準值時的所述電解液中的硫酸量（g）。

【0163】（5）如所述（1）至（4）中任一項所述的鉛蓄電池，其於 PSOC 中使用。

【0164】（6）如所述（5）所述的鉛蓄電池，其搭載於經怠速停止控制的車輛上。

【0165】 (7) 如所述 (1) 至 (6) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中於所述負極電極材料中包含合成有機防縮劑。

【0166】 (8) 如所述 (1) 至 (7) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料包含選自由有機聚合物化合物及脂肪酸所組成的群組中的至少一種。

【0167】 (9) 如所述 (1) 至 (8) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述有機聚合物化合物具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構。

【0168】 (10) 如所述 (1) 至 (9) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料包含碳質材料 (較佳為石墨)，

所述負極電極材料中的所述碳質材料的含有率為 0.3 質量%以上、或 0.45 質量%以上。

【0169】 (11) 如所述 (1) 至 (10) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述正極電極材料包含銻，

所述正極電極材料中的所述銻的含有率為 0.01 質量%以上、或 0.03 質量%以上。

【0170】 (12) 如所述 (1) 至 (11) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述正極集電體包含錫，

所述正極集電體中的所述錫的含有率為 0.95 質量%以上。

【0171】 (13) 如所述 (1) 至 (12) 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述鉛蓄電池包括收容極板群組與所述電解液的電池槽，

所述極板群組包含所述正極、所述負極、以及介於所述正極

與所述負極之間的隔離件，

存在於較所述極板群組的正投影像的外緣更靠外側處的所述電解液向所述平面（投影平面）的正投影像的面積相對於所述極板群組向與所述電池槽的底部平行的平面的正投影像的面積之比率為 0.2 以下（較佳為 0.05 以上且 0.18 以下）。

【0172】（13-2）一種鉛蓄電池，包括收容極板群組與電解液的電池槽，

所述極板群組包含正極、負極、以及隔離件，

於所述鉛蓄電池的與所述電池槽的底部平行的剖面中，

存在於較所述極板群組的外緣更靠外側處的所述電解液的剖面面積相對於所述極板群組的剖面面積之比率 R_a 為 0.20 以下。

【0173】（13-3）如所述（13-2）所述的鉛蓄電池，其中所述正極的剖面面積相對於被所述電池槽的內緣包圍的區域的面積之比率 R_b 為 0.3 以上。

【0174】（13-4）如所述（13-2）至（13-3）所述的鉛蓄電池，其中於所述剖面中，

所述極板群組的寬度方向上的所述電池槽的內緣與所述電極群組之間的間隙（ Δx ）、和

所述極板群組的寬度方向上的所述電池槽的內緣間的距離（ X ）之比： $\Delta x/X$

為 0.12 以下，

所述極板群組的厚度方向上的所述電池槽的內緣與所述電極

群組之間間隙 (Δy)、和

所述極板群組的厚度方向上的所述電池槽的內緣間的距離 (Y) 之比： $\Delta y/Y$

為 0.07 以下。

【0175】 (13-5) 如所述 (13-2) 至 (13-4) 所述的鉛蓄電池，其中於所述剖面中，

距所述電池槽的底部背面為 2 cm 的高度處的所述鉛蓄電池的剖面的被所述電池槽的內緣包圍的面積 $S1$ 、

距所述電池槽的液面為 2 cm 的深度處的所述鉛蓄電池的剖面的被所述電池槽的內緣包圍的面積 $S2$ 、以及

所述電池槽的液面的中間深度處的所述鉛蓄電池的剖面的被所述電池槽的內緣包圍的面積 $S3$ 實質上相同。

【0176】 (14) 如所述 (13) 所述的鉛蓄電池，其中所述正極向所述投影平面的正投影像的面積相對於所述電解液向所述投影平面的正投影像的外緣所包圍的區域的面積之比率為 0.3 以上(較佳為 0.32 以上且 0.45 以下)。

【0177】 (15) 如所述 (1) 至 (14) 中任一項所述的鉛蓄電池，具有觸媒部，所述觸媒部包含促進由氫的氧化引起的水的生成反應的觸媒，並使生成的水返回至所述電解液。

【0178】 (16) 一種鉛蓄電池的製造方法，包括：

組裝包括正極、負極、以及電解液的未化學轉化的單元的步驟；以及

對所述未化學轉化的單元進行化學轉化的步驟，

所述正極包含正極集電體與糊劑式的正極電極材料，

所述正極電極材料包含二氧化鉛，

所述電解液包含水與硫酸，

所述化學轉化後的所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下（較佳為未滿 80 質量%或 75 質量%以下）。

【0179】（17）如所述（16）所述的鉛蓄電池的製造方法，更具有於並非所述化學轉化後的所述電解液的比重為基準值的狀態時，將所述電解液的比重調整為基準值的步驟。

【0180】（18）一種使用方法，是使用如所述（1）所述的鉛蓄電池的方法，

所述使用方法具有於 PSOC 下對搭載於經怠速停止控制的車輛上的所述鉛蓄電池進行充放電的步驟。

[實施例]

【0181】以下，基於實施例及比較例來具體地說明本發明，但本發明並不限定於以下的實施例。

【0182】《鉛蓄電池 A1～鉛蓄電池 A4 及鉛蓄電池 R1～鉛蓄電池 R3》

（1）鉛蓄電池的準備

（a）負極的製作

將作為原料的鉛粉、木質素（具體而言為木質素磺酸鈉）（有

機防縮劑)、硫酸鋇、碳黑與適量的硫酸水溶液混合，獲得負極糊劑。以藉由所述程序而求出的負極電極材料中的木質素磺酸鈉的含有率為 0.1 質量%、硫酸鋇的含有率為 0.4 質量%、碳黑的含有率為 0.2 質量%的方式將各成分混合。以化學轉化後的滿充電狀態的鉛蓄電池中包含的負極電極材料的密度為 3.6 g/cm^3 的方式調節硫酸水溶液的濃度及量。將負極糊劑填充於作為負極集電體的 Pb-Ca-Sn 合金製的延展柵格 (Sn 含有率：1.0 質量%) 的網眼部，進行熟化乾燥，獲得未化學轉化的負極。

【0183】 (b) 正極的製作

將作為原料的鉛粉與硫酸水溶液混合，獲得正極糊劑。將正極糊劑填充於作為正極集電體的 Pb-Ca-Sn 合金製的延展柵格 (Sn 含有率：1.2 質量%) 的網眼部，進行熟化乾燥，獲得未化學轉化的正極。

【0184】 (c) 試驗電池的製作

試驗電池的額定電壓為 2V/單元，額定 20 小時率容量為 60 Ah。關於試驗電池的極板群組，將正極板收容於袋狀隔離件中，包括七張正極板與八張負極板。作為袋狀隔離件，使用由聚乙烯製的微多孔膜形成者。將極板群組與電解液 (硫酸水溶液) 一起收容於聚丙烯製的電池槽中。

【0185】 接下來，以按照與求出正極電極材料 PM_x 中的二氧化鉛 (PbO_2) 的含有率 $x3$ 的情況相同的程序求出的、化學轉化後的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率成為表 3 所示的的方式，

於電池槽內實施化學轉化，製作液式的鉛蓄電池。此處，藉由調整化學轉化時的充電電量的方法使二氧化鉛的含有率變化。之後，將電解液於 20°C 下的比重調整為 1.28，完成用於試驗的鉛蓄電池 A1～鉛蓄電池 A4 及鉛蓄電池 B1～鉛蓄電池 B3。鉛蓄電池 A1～鉛蓄電池 A4 對應於實施例 1～實施例 4，鉛蓄電池 B1～鉛蓄電池 B 對應於比較例 1～比較例 3。

【0186】 此處，將存在於較極板群組的正投影像的外緣更靠外側處的電解液向投影平面的正投影像的面積相對於極板群組向投影平面的正投影像的面積之比率 $R_{L/G}$ （存在於較極板群組的外緣更靠外側處的電解液的剖面面積相對於極板群組的剖面面積之比率 R_a ）設為 0.17，將正極向投影平面的正投影像的面積相對於電解液向投影平面的正投影像的外緣所包圍的區域的面積之比率 $R_{P/L}$ （正極的剖面面積相對於被電池槽的內緣包圍的區域的面積之比率 R_b ）設為 0.30。

（2）評價

藉由所述程序分別評價（a）PSOC 循環耐久性、（b）正極集電體的腐蝕量、及（c）減液量。各電池的結果以將鉛蓄電池 B1 的結果的數值設為 100% 時的相對值（%）示於表 3。數值越大，PSOC 循環耐久性越優異，數值越小，正極集電體的腐蝕量及減液量越優異。

【0187】 [表 3]

	PbO ₂ 含有率[%]	腐蝕量[%]	減液量[%]	循環耐久性[%]
B1	95	100	100	100
A1	70	84	86	109
A2	75	82	84	111
A3	80	84	82	110
A4	82	86	88	112
B2	90	95	96	103
B3	65	84	84	80

【0188】 《鉛蓄電池 A5～鉛蓄電池 A8》

於負極的製作中，使用表 4 所示的有機防縮劑與添加劑，除此以外與鉛蓄電池 A3 同樣地製作實施例 5～實施例 8 的鉛蓄電池 A5～鉛蓄電池 A8，並實施評價。藉由所述程序求出的負極電極材料中的有機防縮劑的含有率設為 0.1 質量%，添加劑（有機聚合物化合物或脂肪酸）的含有率設為 500 ppm。表 4 中，PPG 是指聚丙二醇，數量平均分子量 Mn 為 1500，於 PPG 的 ¹H-NMR 光譜中，於 3.2 ppm～3.8 ppm 的化學位移的範圍內觀察到峰值。各電池的結果以將鉛蓄電池 B1 的結果的數值設為 100%時的相對值（%）示於表 4。

【0189】 [表 4]

	PbO ₂ 含有率[%]	有機防縮劑	添加劑	腐蝕量[%]	減液量[%]	循環耐久性[%]
A5	80	雙酚類縮合物	無	83	86	117
A6	80	木質素	PPG	79	75	113
A7	80	木質素	油酸	78	76	112
A8	80	雙酚類縮合物	PPG	80	78	121

【0190】 《鉛蓄電池 A9》

於正極的製作中，以藉由所述程序求出的正極電極材料中的錫的含有率成為 0.05 質量%的方式，於正極糊劑中添加三氧化二

銻。另外，將作為正極集電體的 Pb-Ca-Sn 合金製的延展柵格的 Sn 的含有率設為 1.3 質量%。另外，於負極的製作中，將藉由所述程序求出的負極電極材料中的碳黑的含有率設為 1.3 質量%。另外，將存在於較極板群組的外緣更靠外側處的電解液的剖面積相對於極板群組的剖面積之比率 R_a （存在於較極板群組的正投影像的外緣更靠外側處的電解液向投影平面的正投影像的面積相對於極板群組向投影平面的正投影像的面積之比率 $R_{L/G}$ ）設為 0.13，將正極的剖面積相對於被電池槽的內緣包圍的區域的面積之比率 R_b （正極向投影平面的正投影像的面積相對於電解液向投影平面的正投影像的外緣所包圍的區域的面積之比率 $R_{P/L}$ ）設為 0.36。除所述以外，與鉛蓄電池 A3 同樣地製作實施例 9 的鉛蓄電池 A9，並實施評價。將結果以將鉛蓄電池 B1 的結果的數值設為 100%時的相對值（%）示於表 5。

【0191】 [表 5]

	PbO ₂ 含有率[%]	腐蝕量[%]	減液量[%]	循環耐久性[%]
A9	80	78	65	131

【0192】 鉛蓄電池 A9 具有面積的比率 R_a 為 0.13、比率 R_b 為 0.36、顯著地抑制電解液的分層化的結構。因此，藉由將滿充電狀態時的正極電極材料中的二氧化鉛的含有率控制為 80 質量%，顯著地表現出提高循環耐久性的效果。正極集電體的腐蝕量與電解液的減液亦顯著地抑制。根據以上內容，可以說比率 R_b 理想的是超過 0.3，且理想的是 0.33 以上，更理想的是 0.35 以上。

[產業上之可利用性]

【0193】 本發明的鉛蓄電池例如適於作為於 PSOC 條件下充放電的 IS 用鉛蓄電池來用於怠速停止車。另外，鉛蓄電池例如可較佳地用作車輛（汽車、摩托車等）的啟動用電源、或產業用蓄電裝置（例如，電動車輛（堆高機（forklift）等）等的電源）等。再者，該些用途僅為示例，並不限定於該些用途。

【符號說明】

【0194】

1:鉛蓄電池

2:正極板

2a:耳部

3:負極板

3a:耳部

4:隔離件

5:負極架部

6:正極架部

7:負極柱

8:貫通連接體

9:正極柱

11:極板群組

12:電池槽

13:隔壁

- 14:單元室
- 15:蓋
- 16:正極端子
- 17:負極端子
- 18:液口栓

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鉛蓄電池，包括正極、負極、以及電解液，

所述正極包含正極集電體與正極電極材料，

所述負極包含負極集電體與負極電極材料，

所述正極電極材料包含二氧化鉛，

所述電解液包含水與硫酸，

於假設所述鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，
所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的鉛蓄電池，其中所述假想滿充電狀態是所述電解液的比重為基準值的狀態。

【請求項3】 如請求項 2 所述的鉛蓄電池，其中所述基準值的比重於 20°C下為 1.28。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中於所述鉛蓄電池的充電狀態為 $X(\%)$ 時，由 $X(\%) = 100 \times W2/W4$ 表示，

$W2$ 為所述電解液中的實測硫酸量 (g)，

$W4$ 為所述電解液的比重為所述基準值時的所述電解液中的硫酸量 (g)。

【請求項5】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其於部分荷電狀態中使用。

【請求項6】 如請求項 5 所述的鉛蓄電池，其搭載於經怠速停止

控制的車輛上。

【請求項7】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中於所述負極電極材料中包含合成有機防縮劑。

【請求項8】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料包含選自由有機聚合物化合物及脂肪酸所組成的群組中的至少一種。

【請求項9】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述有機聚合物化合物具有氧基 C2-4 伸烷基單元的重複結構。

【請求項10】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料包含碳質材料，

所述負極電極材料中的所述碳質材料的含有率為 0.45 質量%以上。

【請求項11】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述正極電極材料包含銻，

所述正極電極材料中的所述銻的含有率為 0.03 質量%以上。

【請求項12】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述正極集電體包含錫，

所述正極集電體中的所述錫的含有率為 0.95 質量%以上。

【請求項13】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述鉛蓄電池包括收容極板群組與所述電解液的電池槽，

所述極板群組包含所述正極、所述負極、以及介於所述正極與所述負極之間的隔離件，

於所述鉛蓄電池的與所述電池槽的底部平行的剖面中，

存在於較所述極板群組的外緣更靠外側處的所述電解液的剖面面積相對於所述極板群組的剖面面積之比率 R_a 為 0.2 以下。

【請求項14】 如請求項 13 所述的鉛蓄電池，其中所述正極的剖面面積相對於被所述電池槽的內緣包圍的區域的面積之比率 R_b 為 0.3 以上。

【請求項15】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，具有觸媒部，所述觸媒部包含促進由氫的氧化引起的水的生成反應的觸媒，並使生成的水返回至所述電解液。

【請求項16】 一種鉛蓄電池的製造方法，包括：

組裝包括正極、負極、以及電解液的未化學轉化的單元的步驟；以及

對所述未化學轉化前的單元進行化學轉化的步驟，

所述正極包含正極集電體與糊劑式的正極電極材料，

所述正極電極材料包含二氧化鉛，

所述電解液包含水與硫酸，

所述化學轉化後的所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 82 質量%以下。

【請求項17】 如請求項 16 所述的鉛蓄電池的製造方法，更具有於並非所述化學轉化後的所述電解液的比重為基準值的狀態時，將所述電解液的比重調整為基準值的步驟。

【請求項18】 一種使用方法，是使用如請求項 1 所述的鉛蓄電

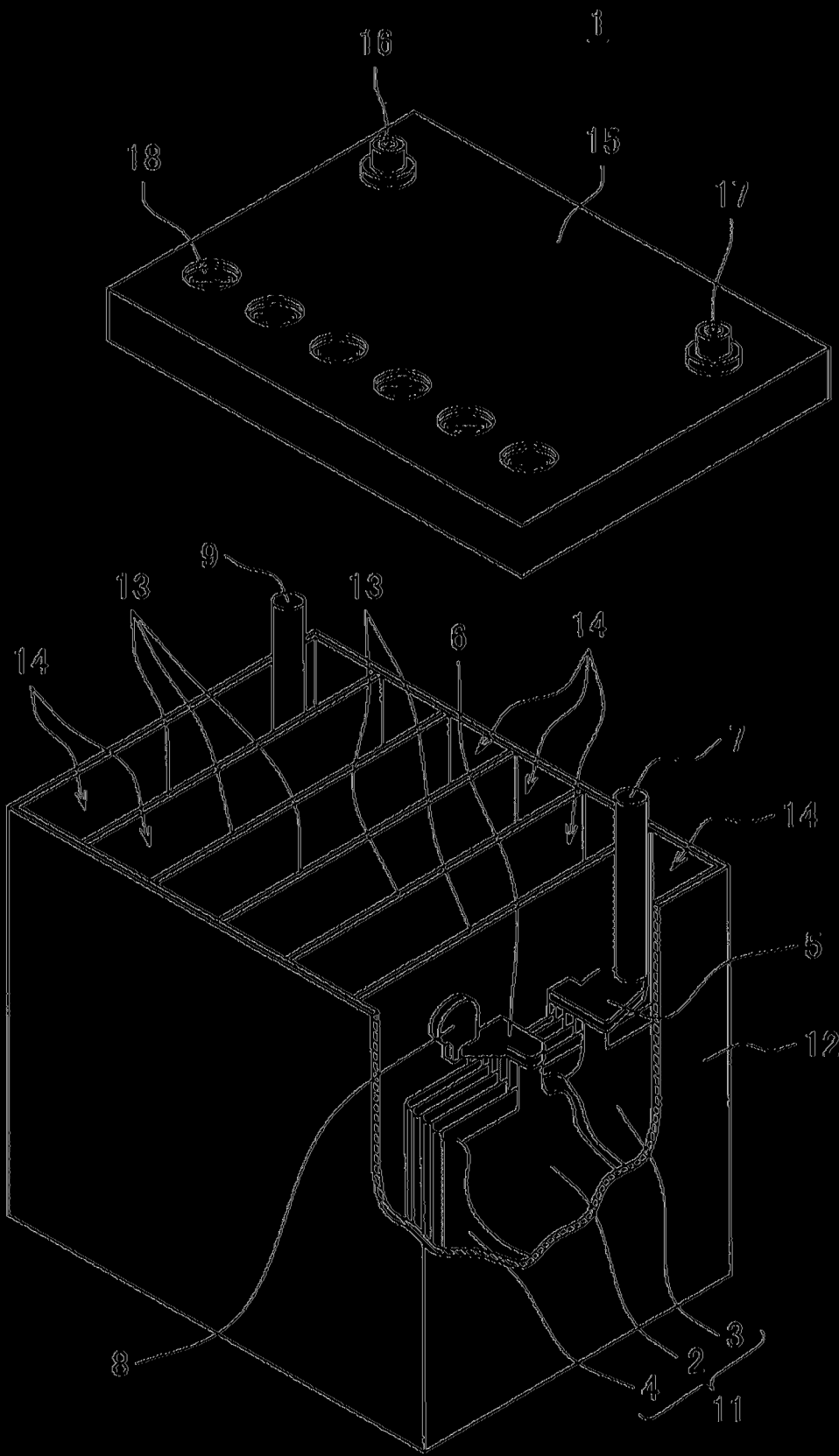
池的方法，

所述使用方法具有於部分荷電狀態下對搭載於經怠速停止控制的車輛上的所述鉛蓄電池進行充放電的步驟。

【請求項19】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中於假設所述鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且未滿 80 質量%。

【請求項20】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的鉛蓄電池，其中於假設所述鉛蓄電池為滿充電狀態時的假想滿充電狀態下，所述正極電極材料中的二氧化鉛的含有率為 70 質量%以上且 75 質量%以下。

[(發明圖式)]



[(圖1)]