



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103931043 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201280055796. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 09. 21

H01M 10/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/14 (2006. 01)

2011-251330 2011. 11. 17 JP

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/74 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/006021 2012. 09. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/073091 JA 2013. 05. 23

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 安藤和成 铃木刚平

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

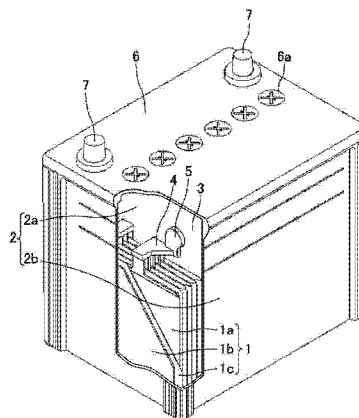
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

铅蓄电池

(57) 摘要

本发明提供一种不仅寿命长、而且即使在反复起动引擎后长时间放置也能够再次起动引擎的、在苛刻的条件下的放电特性优异的车载用的铅蓄电池。本发明的铅蓄电池是使将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板与将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末和炭黑的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板隔着隔膜对置来制成极板组的铅蓄电池,其中,上述正极格栅中的以大致菱形状开口的开口部的面积为 $50\text{mm}^2/\text{个}$ 以上且 $100\text{mm}^2/\text{个}$ 以下,上述炭黑的 DBP 吸油量为 140ml/g 以上且 340ml/g 以下。



1. 一种铅蓄电池,其特征在于,其是使将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板与将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末和炭黑的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板隔着隔膜对置而制成极板组的铅蓄电池,

所述正极格栅中的以大致菱形状开口的开口部的面积为 $50\text{mm}^2/\text{个}$ 以上且 $100\text{mm}^2/\text{个}$ 以下,

所述炭黑的 DBP 吸油量为 140ml/g 以上且 340ml/g 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的铅蓄电池,其特征在于,所述正极格栅中的以大致菱形状开口的开口部的面积为 $65\text{mm}^2/\text{个}$ 以上且 $85\text{mm}^2/\text{个}$ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的铅蓄电池,其特征在于,所述炭黑的 DBP 吸油量为 150ml/g 以上且 200ml/g 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的铅蓄电池,其特征在于,相对于负极活性物质添加 0.05 质量%以上且 0.7 质量%以下的所述炭黑。

5. 根据权利要求 4 所述的铅蓄电池,其特征在于,相对于负极活性物质添加 0.1 质量%以上且 0.5 质量%以下的所述炭黑。

6. 根据权利要求 1 所述的铅蓄电池,其特征在于,电解液的液面高于所述极板组的高度。

铅蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及铅蓄电池,特别是涉及使将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板、与将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末和炭黑的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板隔着隔膜对置而制成极板组的铅蓄电池。

背景技术

[0002] 廉价且耐久性高的铅蓄电池作为汽车用的电池起动机 (cell starter),有稳定的需要。该铅蓄电池是通过使将由铅粉构成的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板、与将由铅粉和炭黑构成的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板隔着隔膜对置而构成极板组,在将该极板组分别插入由多个电池室构成的电槽中后将邻接的极板组串联连接,注入电解液使其液面变得高于极板组的高度,并利用盖进行封口而提供的。

[0003] 作为将铅蓄电池长寿命化的方法,大多采用在负极板中添加像炭黑那样的导电剂来提高负极板的充电接受性的方法。此时支配导电性的是炭黑的表面积和其添加量。作为表示炭黑的表面积的大小的尺度,大多使用 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸油量。

[0004] 在专利文献 1~4 中,记载了通过将 DBP 吸油量(或比表面积)大的炭黑添加到负极板中从而能够将铅蓄电池长寿命化。特别是在专利文献 2 或 4 中,详细叙述了通过将 DBP 吸油量为 100~300ml/g 或 450~550ml/g 的炭黑与相对于负极活性物质为 0.1~0.6 质量%左右的木质素化合物并用,从而提高负极的充电接受性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开平 05-174825 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2002-063905 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2006-196191 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开 2007-273367 号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 但是即使导入专利文献 1~4 的技术,也获知在 SOC 为一定程度低的状态下将车放置长时间后等情况下无法起动引擎等、在特定条件下无法有效使用铅蓄电池的情况。本发明是用于解决该课题的发明,目的在于提供即使长时间放置后也能够使车的引擎起动的、在苛刻的条件下的放电特性优异的铅蓄电池。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 为了解决上述的课题,本发明的铅蓄电池的特征在于,其是使将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板与将含有以铅的氧化物作为主要成分的粉末和炭黑的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板隔着隔膜对置而制成极板组的铅蓄电池,上述正极格栅中的以大致菱形状开口的开口部的面积为 50mm^2 /个以上且

100mm²/个以下,上述炭黑的 DBP 吸油量为 140ml/g 以上且 340ml/g 以下。

[0015] DBP 吸油量可以按照 JIS K6221(1982)6.1.2.A 法进行测定。此外,所谓主要成分是指其成分占 50%以上。所谓大致菱形状,不仅包括严格的菱形的形状,还包括在拉网金属(expand metal)中称为菱形的形状,是指将拉网金属中的结合部分不是作为边而是作为角而形成的形状。

[0016] 也可以将上述正极格栅中的以大致菱形状开口的开口部的面积设为 65mm²/个以上且 85mm²/个以下。

[0017] 也可以将上述炭黑的 DBP 吸油量设为 150ml/g 以上且 200ml/g 以下。

[0018] 也可以相对于负极活性物质添加 0.05 质量%以上且 0.7 质量%以下的上述炭黑。

[0019] 也可以相对于负极活性物质添加 0.1 质量%以上且 0.5 质量%以下的上述炭黑。

[0020] 也可以使电解液的液面高于上述极板组的高度。

[0021] 发明的效果

[0022] 若使用本发明,则可以提供不仅寿命长、而且即使在反复起动引擎后长时间放置也能够再次起动引擎的、在苛刻的条件下的放电特性优异的车载用的铅蓄电池。

附图说明

[0023] 图 1 是表示实施方式所述的铅蓄电池的主要部分的简略图。

[0024] 图 2 的 (a) 是表示实施方式所述的正极格栅的一个例子的简略图, (b) 是将正极格栅的一部分放大而得到的图。

具体实施方式

[0025] 在对实施方式进行说明前,对完成本发明的经过进行说明。

[0026] 通过在负极板中适量添加 DBP 吸油量大的(导电性高的)炭黑,确实能使负极板的充电接受性提高且铅蓄电池长寿命化。但是另一方面,可知即使与任意制作的正极板组合而构成铅蓄电池,也无法在 SOC 为一定程度低的状态下长时间放置后使车起动等、无法得到在特殊且苛刻的条件下令人满意的放电特性。发明者们进行了深入研究,结果弄清楚该不良情况的原因,从而想到了本发明。以下详细叙述其机制等。

[0027] 在锂离子二次电池或镍氢蓄电池的情况下,由于在由活性物质组成的膏糊中加入增粘剂(聚偏氟乙烯(PVDF)或羧甲基纤维素(CMC)等),所以得到流动性高且容易填充或涂布的(集电体的单位面积中的活性物质质量的不均小的)膏糊。然而在铅蓄电池的正极板的情况下,由于没有在由以氧化铅作为主要成分的铅粉和纯化水、稀硫酸组成的膏糊中加入增粘剂(只加入丙烯酸树脂纤维、或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂纤维等),所以变成像灰泥那样流动性低且难以填充或涂布的(集电体的单位面积中的活性物质质量的不均大的)膏糊。

[0028] 在铅蓄电池的正极板及负极板中,使用由铅或铅合金形成的正极格栅及负极格栅。这些格栅在具有用于连接到连接片上的耳部的上框部的下方具有由以大致菱形状开口的多个开口部构成的网眼部。进而通过将上述的膏糊填充到该网眼部中,得到正极板及负极板。

[0029] 铅蓄电池的正极膏糊如上所述与其它电池系的膏糊相比流动性低且填充困难。

将这样的膏糊以良好的精度填充到开口部的面积过小的（网眼细）格栅或开口部的面积过大的（网眼粗）格栅中是非常困难的。在由在这样的条件下填充的膏糊形成的正极板中，每单位面积的活性物质量（铅粉量）在 1 个开口部的内部或多个开口部之间变得不均。

[0030] 通过像专利文献 1～4 那样使用 DBP 吸油量大且导电性高的炭黑（此外将木质素的添加量优化），负极板不仅充电接受性提高，而且通过形成均质的导电网络而电荷转移电阻变小，对放电反应的响应性也提高。

[0031] 另一方面，由于正极板在开口部的面积过小的情况或过大的情况下活性物质无法均质地分布，所以与如上所述改善了的负极板相比，电荷转移电阻相对地变大。

[0032] 在这样的状况下发明者们发现了以下内容：使用了如上所述改善了的负极板的铅蓄电池虽然寿命长，但在通过以 SOC 为一定程度低的状态将车长时间放置从而存在暗电流放电（因保持设备的存储等所需的极其微弱的电流而产生的放电）的情况下，在正极板的内部的活性物质的分布不均造成很大的影响。判明其原因是在正极板及负极板中，充放电反应的反应分布产生不平衡，即在正极板及负极板的特定部分中不平衡地生成作为反应产物的硫酸铅（ PbSO_4 ）。

[0033] 具体而言，在正极板的内部，正极格栅的重量比率大的（活性物质的重量比率小的）部位的暗电流放电反应与其它部位相比变得容易进行，由于该部位变成大的反应电阻而无法起动引擎。这样的影响是通过将添加 DBP 吸油量为 140～340ml/g 的炭黑而提高了负极板的充电接受性的铅蓄电池长时间暴露在暗电流放电中从而首次能够得知的。

[0034] 发明者们有效利用该见识，研究了容易均质地填充正极板的活性物质膏糊的正极格栅，结果得知，通过将网眼部中的开口部的面积设定为每 1 个 50～100mm²、优选 65～85mm²，可得到膏糊的填充性高且活性物质的分布不均小的正极板。通过有效利用该研究结果，能够提供寿命长、且即使在反复起动引擎等而使 SOC 降低后长时间暴露在暗电流放电中也依然能够起动引擎的铅蓄电池。

[0035] 在炭黑的 DBP 吸油量为 150～200ml/g 的情况下，效果进一步提高。这是由于，如果 DBP 吸油量为 150ml/g 以上则负极板的充电接受性高，而且如果 DBP 吸油量为 200ml/g 以下则能够牢固地保持活性物质的结构，所以寿命特性进一步提高。

[0036] 此外，在相对于负极活性物质添加 0.05～0.7 质量%、优选 0.1～0.5 质量%的炭黑的情况下，效果进一步提高。这是由于，如果添加量为 0.05 质量%以上则负极板的充电接受性高，而且如果为 0.7 质量%以下则能够牢固地保持活性物质的结构，所以寿命特性进一步提高。

[0037] 进而，在电解液的液面高于极板组的高度且极板组全体浸渍在电解液中的所谓富液式铅蓄电池的情况下，效果进一步提高。这是由于，富液式铅蓄电池反复进行引擎起动等大电流放电而使 SOC 降低的机会多（特别是怠速熄火车的电池起动机用途），而且在车载时被暗电流放电的机会多。

[0038] （实施方式）

[0039] 图 1 是表示实施方式所述的铅蓄电池的主要部分（极板组）的简略图，图 2 是表示实施方式所述的正极格栅的一个例子的简略图。形成为以下形态：使将由以氧化铅作为主要成分的铅粉和纯化水及稀硫酸组成的膏糊填充到正极格栅中而成的正极板 1a 与将由以氧化铅作为主要成分的铅粉和纯化水及稀硫酸、作为添加剂的炭黑、硫酸钡、木质素组成

的膏糊填充到负极格栅中而成的负极板 1b 隔着隔膜 1c 对置来制作极板组 1。然后在通过隔板 2a 分隔成多个电池室 3 的电槽 2 的各个电池室 3 中插入极板组 1 后,将极板组 1 与连接片 4(及连接在其上的连接部件 5)连接,并将隔着隔板 2a 邻接的不同极性的连接部件 5 连接,由此,以电池室 3 的数目将极板组 1 串联连接。另外,不同极性的连接部件 5 的不邻接的两端的连接部件 5 分别与极柱(未图示)连接。然后,用具有与两端的电池室 3 的极柱嵌合的 1 对极柱套(未图示)的盖 6 将电槽 2 封口,通过将极柱和极柱套利用焊接等进行一体化来制作 1 对端子 7。然后,由设置在各个电池室 3 的正上方的液口(未图示)注入电解液(未图示)使其液面高于极板组 1 的高度,并用液口栓 6a 封口,在规定条件下进行充电,构成实施方式所述的铅蓄电池。

[0040] 实施方式所述的正极格栅 8 由铅或铅合金构成,且在具有用于与连接部件 5 连接的耳部 9a 的上框部 9 的下方,具有由大致菱形开口部的多个开口部 10 构成的网眼部。另外在网眼部的下方,也可以进一步设置用于牢固地保持结构的下框部。此外负极格栅(未图示)也具有与正极格栅 8 同样的结构。

[0041] 本实施方式具有 2 个特征。第 1 特征为将正极格栅 8 的网眼部中的开口部 10 的面积设为每 1 个开口部为 $50 \sim 100\text{mm}^2$ 、优选 $65 \sim 85\text{mm}^2$ 。第 2 特征为将在负极板 1b 中添加的炭黑的 DBP 吸油量设为 $140 \sim 340\text{ml/g}$ 、优选 $150 \sim 200\text{ml/g}$ 。

[0042] 铅蓄电池的情况与锂离子二次电池或镍氢蓄电池的情况不同,由于没有在由铅粉等组成的膏糊中加入增粘剂(PVDF 或 CMC 等),所以变成像灰泥那样流动性低且难以填充或涂布的(集电体的单位面积中的活性物质质量的不均大的)膏糊。由于无法将这样的膏糊以良好的精度填充到开口部 10 的面积过小的(网眼细)或过大的(网眼粗)格栅中,所以极板的每单位面积的活性物质质量(铅粉量)在 1 个开口部 10 的内部或多个开口部 10 之间变得不均。

[0043] 可是像专利文献 1~4 那样通过在负极板 1b 中添加 DBP 吸油量大且导电性高的炭黑、此外将木质素的添加量优化,负极板 1b 不仅充电接受性提高,而且通过形成均质的导电网络而使电荷转移电阻变小,对放电反应的响应性也提高。

[0044] 另一方面,正极板 1a 由于在正极格栅 8 中的开口部 10 的面积过小的情况或过大的情况下因填充不均而使活性物质无法均质地分布,所以与如上所述改善了负极板 1b 相比,电荷转移电阻相对地变大。

[0045] 使用这样改善了负极板 1b 的铅蓄电池虽然寿命长,但是在通过以 SOC 为一定程度低的状态将车长时间放置从而存在暗电流放电的情况下,在正极板 1a 的内部活性物质的分布不均带来很大的影响。具体而言,在正极板 1a 的内部,正极格栅 8(更具体而言是构成网眼的格栅(格线))的重量比率大且活性物质的重量比率小的部位的暗电流放电反应与其它的部位相比变得容易进行,由于该部位变成大的反应电阻,因而阻碍再次起动引擎。这样的影响是通过将添加 DBP 吸油量为 $140 \sim 340\text{ml/g}$ 的炭黑而提高了负极板 1b 的充电接受性的铅蓄电池长时间暴露在暗电流放电中从而首次得知的。

[0046] 因此,作为容易均质地填充正极板 1a 的活性物质膏糊的正极格栅 8,通过将网眼部中的开口部 10 的面积设定为每 1 个为 $50 \sim 100\text{mm}^2$ 、优选 $65 \sim 85\text{mm}^2$,能够得到膏糊的填充性高且活性物质的分布不均小的正极板 1a。通过将该正极板 1a 与添加了 DBP 吸油量为 $140 \sim 340\text{ml/g}$ 的炭黑而制作的负极板 1b 组合,从而能够提供寿命长、且即使在反复起动引

擎而使 SOC 降低后长时间暴露于暗电流放电中也依然能够起动引擎的铅蓄电池。

[0047] 其中,在负极板 1b 中添加的炭黑的 DBP 吸油量优选为 150 ~ 200ml/g。这是由于,如果 DBP 吸油量为 150ml/g 以上则负极板 1b 的充电接受性高,而且如果 DBP 吸油量为 200ml/g 以下则能够牢固地保持活性物质的结构,所以寿命特性进一步提高。

[0048] 进一步优选相对于负极板 1b 的负极活性物质添加 0.05 ~ 0.7 质量%、优选 0.1 ~ 0.5 质量%的炭黑。这是由于,如果添加量为 0.05 以上则负极板 1b 的充电接受性高,而且如果为 0.7 质量%以下则能够牢固地保持活性物质的结构,所以寿命特性进一步提高。

[0049] 进一步如图 1 那样,优选为电解液的液面高于极板组 1 的高度的所谓富液式铅蓄电池。这是由于,富液式铅蓄电池反复进行引擎起动等大电流放电而使 SOC 降低的机会多(特别是怠速熄火车的电池起动机用途),而且在车载时被暗电流放电的机会多,所以容易发挥本实施方式的效果。

[0050] 另外在本实施方式中,在负极板 1b 中应该添加的木质素化合物的优选量并不像专利文献 1 ~ 4 那样相对于负极活性物质被限定为 0.1 ~ 0.6 质量%。其理由仍在深入查明中,但可以认为是由于,在正极板 1a 的对放电反应的响应性为首要事项的本实施方式中,与提高负极板 1b 的充电接受性的木质素化合物的添加量的大小相比,正极板 1a 的导电网络的好坏(正极格栅 8 的网眼部中的开口部 10 的大小)更是支配性的。

[0051] 此外如图 2 那样在网眼部的开口部 10 的面积从上框部 9 向下逐渐变化的(其中面积的最大值为最小值的 2 倍以下)情况下,可以采用其平均值作为“开口部 10 的面积”。另外,虽然仅在与上框部 9 接触的网眼部中存在具有大致菱形状的一半面积的开口部 10,但由于为少数所以影响少,因此将它们从本实施方式中的“开口部 10 的面积”的定义中除外。

[0052] 开口部 10 的面积如果为图 2(b) 的情况,则可以以 $A \times B$ 算出。此外,对于开口部 10 的面积,在利用铸造法来制作正极格栅 8 的情况下通过调整铸型、在利用拉网工法来制作正极格栅 8 的情况下通过调整对作为原材料的铅合金片实施的下刀宽度(切割宽度)和展开尺寸,可以分别自由地使其变化。

[0053] 此外,炭黑的 DBP 吸油量可以仅使用 1 种材料来限定数值(例如仅使用 DBP 吸油量为 178ml/g 的 Cabot 制“VULCAN XC-72(商标)”(以下,简记为 BK))而设为 178ml/g),也可以使用多种材料而使数值发生变化(例如将 BK 与 DBP 吸油量为 350ml/g 的 Lion 制“Ketjen Black EC(商标)”(以下,简记为 KB)适当混合来造出 178 ~ 350ml/g 之间的任意的值)。

[0054] 实施例

[0055] (实施例 1)

[0056] 通过在以往复方式将铅-钙合金制的压延片进行拉网展开时调整下刀宽度(切割宽度)和展开尺寸,制作网眼部中的以大致菱形状开口的开口部 10 的面积为 50mm^2 /个的正极格栅 8 的连续体。通过在其中填充将以氧化铅作为主要成分的铅粉用硫酸和纯化水进行混炼而制作的膏糊,切割成规定尺寸后使其干燥,由此制作具有耳部 9a 和上框部 9 的正极板 1a。

[0057] 另一方面,将铅-锡-钙合金制的压延片以往复方式进行拉网展开而制作负极格栅的连续体。通过在该负极格栅中填充对以氧化铅作为主要成分的铅粉添加 0.15 质量%

的木质素化合物、1.0 质量%的硫酸钡、0.3 重量%的通过将 BK 与 KB 混合而将 DBP 吸油量的平均值设为 185ml/g 的炭黑、并用硫酸和纯化水进行混炼而制作的膏糊，切断成规定尺寸后使其干燥，制作具有耳部 9a 和上框部 9 的负极板 1b。

[0058] 使上述的正极板 1a 及负极板 1b 隔着主要由聚乙烯树脂形成的微孔性的隔膜 1c 对置，制作极板组 1。将 6 个极板组 1 收纳在通过隔板 2a 分隔成 6 个电池室 3 的聚丙烯 (PP) 制的电槽 2 的各个电池室 3 中，使用连接片 4 及连接部件 5 将极板组 1 彼此串联连接，两端的极板组 1 以一个极性与极柱连接。

[0059] 然后用具有极柱套的 PP 制的盖 6 将电槽 2 封口，将极柱嵌合到极柱套中并通过焊接进行一体化来制作 1 对端子 7。进而从设置在各个电池室 3 的正上方的液口注入规定的稀硫酸（电解液）使其液面高于极板组 1 的高度并用液口栓 6a 封口，在规定条件下进行充电，由此制作 JIS D5103（起动用铅蓄电池）中规定的 80D26。

[0060] （实施例 2～5）

[0061] 相对于实施例 1，除了将正极格栅 8 的网眼部中的开口部 10 的面积设为 65mm²/个（实施例 2）、75mm²/个（实施例 3）、85mm²/个（实施例 4）、100mm²/个（实施例 5）以外，全部与实施例 1 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0062] （比较例 1、2）

[0063] 相对于实施例 1，除了将正极格栅 8 的网眼部中的开口部 10 的面积设为 45mm²/个（比较例 1）、110mm²/个（比较例 2）以外，全部与实施例 1 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0064] （比较例 3）

[0065] 使用实施例 3 的正极格栅 8，作为在负极膏糊中添加的炭黑，通过将 DBP 吸油量为 115ml/g 的电气化学工业制“Denka Black（商标）”（以下，简记为 DB）与 BK 混合使用，从而将炭黑的 DBP 吸油量的平均值设为 130ml/g，除此以外，全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0066] （实施例 6～8）

[0067] 使用实施例 3 的正极格栅 8，作为在负极膏糊中添加的炭黑，通过将 DB 与 BK 混合来使用，将炭黑的 DBP 吸油量的平均值设为 140ml/g（实施例 6）、150ml/g（实施例 7）、170ml/g（实施例 8），除此以外全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0068] （实施例 9～11）

[0069] 使用实施例 3 的正极格栅 8，作为在负极膏糊中添加的炭黑，通过将 BK 与 KB 混合使用，将炭黑的 DBP 吸油量的平均值设为 200ml/g（实施例 9）、270ml/g（实施例 10）、340ml/g（实施例 11），除此以外全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0070] （比较例 4）

[0071] 使用实施例 3 的正极格栅 8，作为在负极膏糊中添加的炭黑，通过仅使用 KB，将炭黑的 DBP 吸油量设为 350ml/g，除此以外全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0072] （实施例 12～17）

[0073] 使用实施例 3 的正极格栅 8，将向负极膏糊中添加的炭黑的添加量设为相对于氧化铅粉（负极活性物质）为 0.03 质量%（实施例 12）、0.05 质量%（实施例 13）、0.1 质量%（实施例 14）、0.5 质量%（实施例 15）、0.7 质量%（实施例 16）、0.8 质量%（实施例 17），除此以外，全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0074] (实施例 18)

[0075] 使用实施例 3 的正极格栅, 将向负极膏糊中添加的木质素化合物的添加量设为 0.05 质量%, 除此以外, 全部与实施例 3 同样地操作来制作铅蓄电池。

[0076] 对这些铅蓄电池, 进行了假设并组合暗电流放电和引擎起动的复合循环寿命试验。具体而言, 将 JIS D5103 “轻负荷寿命试验”的 4 分钟放电变更为 2 分钟放电, 在 80°C 的恒温槽中予以实施。即, 将 25A 放电 2 分钟和 14.8V 恒定电压 (最大电流 25A) 10 分钟每重复 480 个循环, 就在 25°C 的恒温槽中以 0.1A 放电 2 周后进行 490A、30 秒钟的判断放电, 若放电末期电压达到 7.2V 以下则判断为达到寿命。将构成条件和结果一并记在 (表 1) 中。

[0077] 表 1

		开口部面积 (mm ² /个)	炭黑		木质素添加量 (质量%)	寿命特性 (循环数)
			DBP吸油量(ml/g)	添加量(质量%)		
实施例	1	50	185	0.3	0.15	5760
实施例	2	65	185	0.3	0.15	6240
实施例	3	75	185	0.3	0.15	7200
实施例	4	85	185	0.3	0.15	6240
实施例	5	100	185	0.3	0.15	5760
实施例	6	75	140	0.3	0.15	5760
实施例	7	75	150	0.3	0.15	6240
实施例	8	75	170	0.3	0.15	6240
实施例	9	75	200	0.3	0.15	6240
实施例	10	75	270	0.3	0.15	5760
实施例	11	75	340	0.3	0.15	5760
实施例	12	75	185	0.03	0.15	5760
实施例	13	75	185	0.05	0.15	6240
实施例	14	75	185	0.1	0.15	6720
实施例	15	75	185	0.5	0.15	6720
实施例	16	75	185	0.7	0.15	6240
实施例	17	75	185	0.8	0.15	5760
实施例	18	75	185	0.3	0.05	6720
比较例	1	45	185	0.3	0.15	4320
比较例	2	110	185	0.3	0.15	4320
比较例	3	75	130	0.3	0.15	3840
比较例	4	75	350	0.3	0.15	3840

[0078] [0079] 正极格栅 8 的开口部 10 的面积为 45mm²/ 个的比较例 1 和该面积为 110mm²/ 个的比较例 2 的结果均为暗电流放电后的起动力性差。这样可知, 在负极板 1b 内部的导电网络良好的情况下, 若由于开口部 10 过小或过大而导致由活性物质组成的膏糊的填充程度 (活性物质的分布) 不均, 则在从低的 SOC 进行暗电流放电时的耐受性降低。

[0080] 此外, 炭黑的 DBP 吸油量低于 140ml/g 的比较例 3 和该值超过 340ml/g 的比较例 4 的结果均为寿命特性差。这样, 为了提高负极的充电接受性而提高寿命特性, 必须将炭黑的 DBP 吸油量设定在适当范围。这是由于, 若该值过小则负极板 1b 内部的导电网络不足, 若过大则负极板 1b 内部的活性物质保持力降低。

[0081] 相对于这些比较例, 开口部 10 的面积为 50 ~ 100mm²/ 个且炭黑的 DBP 吸油量为 140 ~ 340ml/g 的各实施例的寿命特性、暗电流放电后的起动力性的结果均良好。该效果在开口部 10 的面积为 65 ~ 85mm²/ 个且炭黑的 DBP 吸油量为 150 ~ 200ml/g 的情况下更为显著。

[0082] 关于炭黑的添加量,若对照寿命特性的结果,则可知相对于负极活性物质若为 0.05 ~ 0.7 质量%则优选,若为 0.1 ~ 0.5 质量%则更加优选。由添加量引起的对寿命特性的影响可以推测为与炭黑的 DBP 吸油量的值的大小相同的机制。

[0083] 另一方面,在木质素化合物的添加量相对于负极活性物质为 0.15 质量%的实施例 3 和为 0.05 质量%的实施例 18 中,暗电流放电后的起动性为相同水平。即可知在本实施方式中,调整正极板 1a 与负极板 1b 的导电网络的平衡为首要事项,不易受到与其没有直接关系的(仅对充电接受性发挥效果)木质素化合物的影响。

[0084] 产业上的可利用性

[0085] 本发明的铅蓄电池可以以车载的电池起动机用途为中心而广泛采用,所以在工业上极其有用。

[0086] 符号的说明

[0087] 1 极板组

[0088] 1a 正极板

[0089] 1b 负极板

[0090] 1c 隔膜

[0091] 2 电槽

[0092] 2a 隔板

[0093] 2b 侧壁

[0094] 3 电池室

[0095] 4 连接片

[0096] 5 连接部件

[0097] 6 盖

[0098] 6a 液口栓

[0099] 7 端子

[0100] 8 正极格栅

[0101] 9 上框部

[0102] 9a 耳部

[0103] 10 开口部

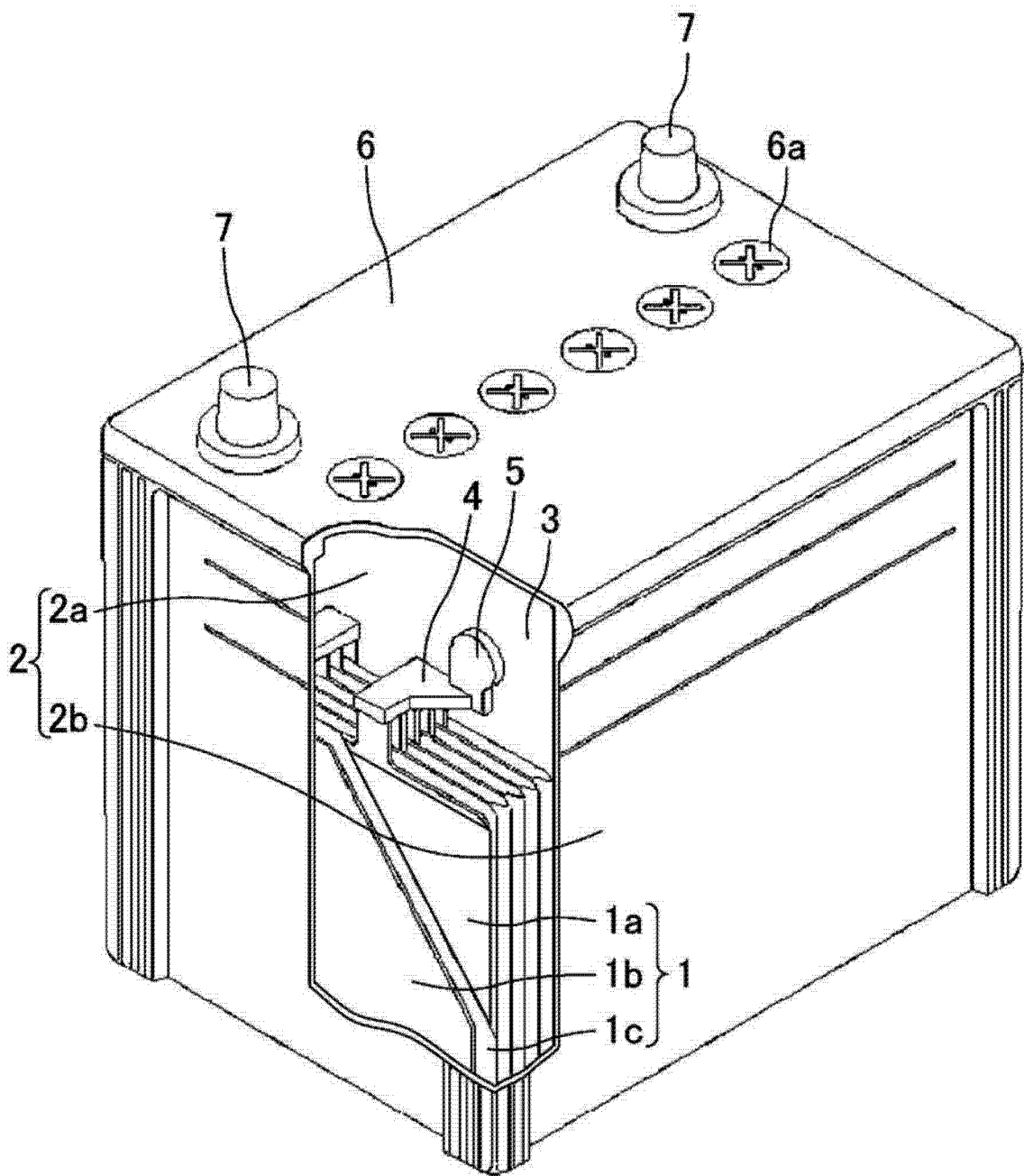


图 1

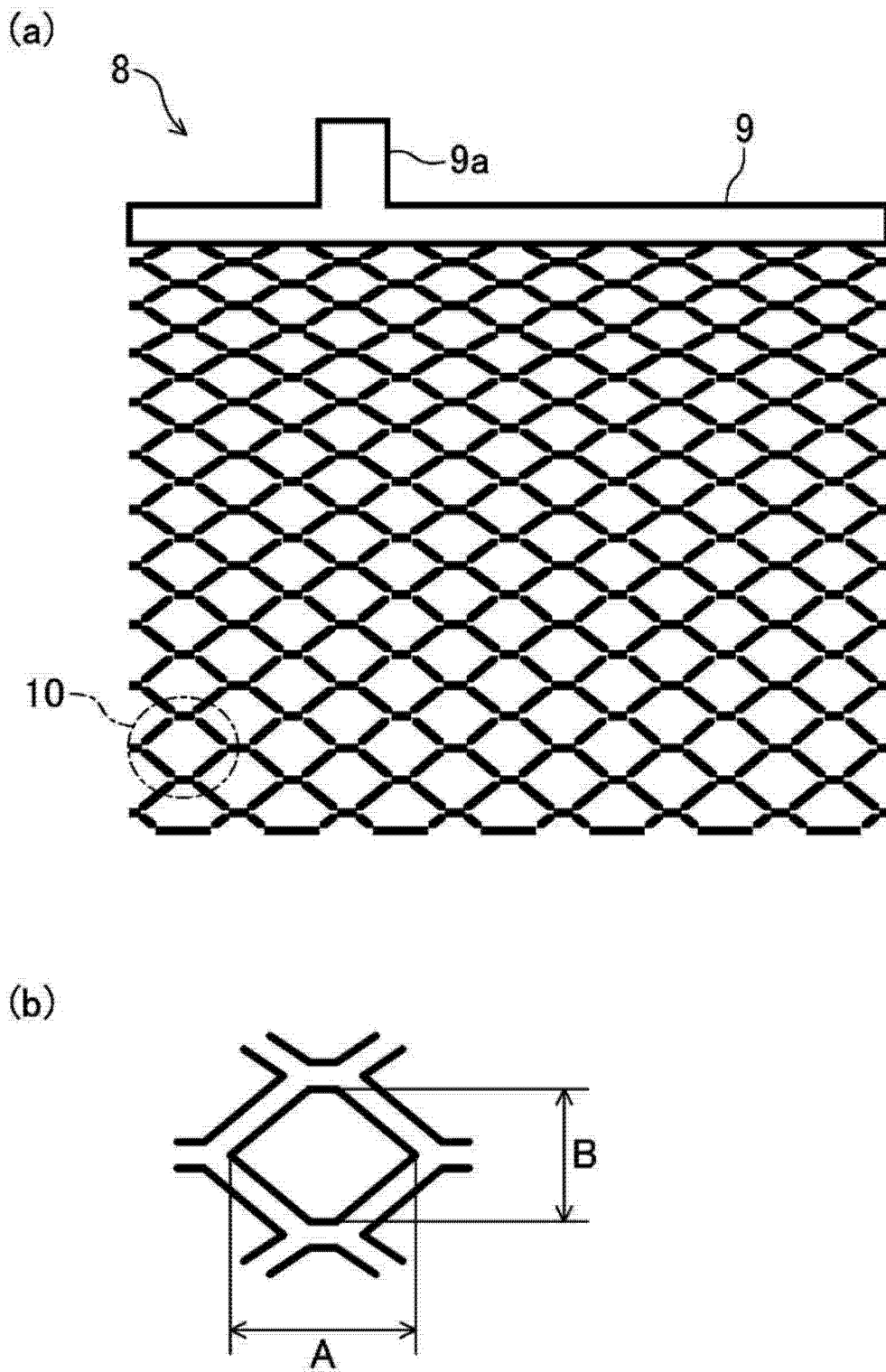


图 2