



(10) **DE 11 2017 003 007 T5** 2019.02.28

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2017/217451**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 003 007.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2017/021942**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.06.2017**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.12.2017**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **28.02.2019**

(51) Int Cl.: **H01M 4/62 (2006.01)**
H01M 4/14 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2016-119490 **16.06.2016** **JP**

(71) Anmelder:
GS Yuasa International Ltd., Kyoto-shi, Kyoto, JP

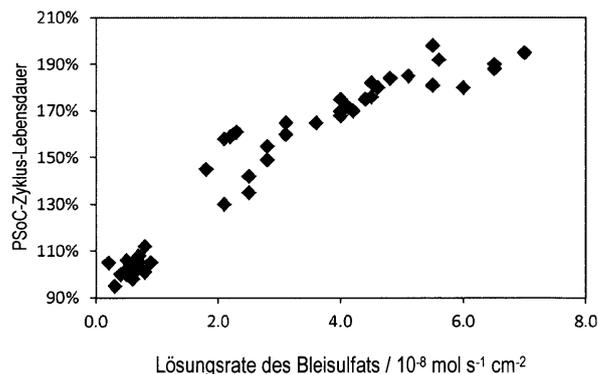
(74) Vertreter:
**isarpatent - Patentanwälte- und Rechtsanwälte
Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann &
Partner mbB, 80801 München, DE**

(72) Erfinder:
Hamano, Yasuyuki, Kyoto, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Blei-Säure-Batterie und Verfahren zur Messung der Lösungsrate von Bleisulfat**

(57) Zusammenfassung: Blei-Säure-Batterie, die mit einer negativen Elektrodenplatte, einer positiven Elektrodenplatte, einem Separator zwischen der negativen Elektrodenplatte und der positiven Elektrodenplatte und einer Elektrolytlösung ausgestattet ist, wobei die negative Elektrodenplatte mit einem negativen Elektrodenstromkollektor und einem negativen Elektrodenmaterial versehen ist, das negative Elektrodenmaterial ein elementaren Schwefel enthaltendes organisches Antischumpfmittel und eine faserige Substanz enthält, die Dichte des negativen Elektrodenmaterials 2,5 bis einschließlich 4,0 g/cm³ beträgt und der Gehalt an elementarem Schwefel in dem organischen Antischumpfmittel mehr als 3000 µmol/g beträgt.



Beschreibung

TECHNISCHER BEREICH

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Blei-Säure-Batterie und ein Verfahren zur Messung der Lösungsrate von Bleisulfat.

STAND DER TECHNIK

[0002] Ein negatives Elektrodenmaterial für eine Blei-Säure-Batterie enthält ein organisches Antischumpfmittel, wie etwa Lignin. Hierzu offenbart die Patentschrift 1 (JP-A-2013-41848) ein organisches Antischumpfmittel, das ein Kondensat aus einem Bisphenol-A-Aminobenzolsulfonsäure-Natriumsalz und Formaldehyd, das eine chemische Strukturformel [chemische Formel 1] aufweist, umfasst, wobei der Schwefelgehalt in der Verbindung 6 bis 10 Massen-% beträgt.

[0003] Beim Laden einer Blei-Säure-Batterie erfolgt eine Lösungsreaktion von Bleisulfat, bei der Bleisulfat durch die Zersetzung in ein Bleiion und ein Sulfation in einer Elektrolytlösung gelöst wird. Die Lösungsrate von Bleisulfat wurde bisher jedoch nicht gemessen, und Details über die mit dem Laden einhergehende Bleisulfat-Lösungsreaktion, die reduktive Umsetzung von Bleisulfat in das metallische Blei durch die Zuführung eines Elektrons zu dem Bleiion, die Abgaberate des Sulfations durch Poren und dergleichen sind noch unbekannt. Es ist daher nicht bekannt, in welchem Ausmaß sich die Lösungsreaktion von Bleisulfat auf die Ladungsreaktion auswirken kann.

DOKUMENT DES STANDES DER TECHNIK

PATENTSCHRIFT

[0004] Patentschrift 1: JP-A-2013-41848

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

PROBLEME, DIE DURCH DIE ERFINDUNG ZU LÖSEN SIND

[0005] Den vorliegenden Erfindern ist es gelungen, die Rate der Lösung von Bleisulfat von einer negativen Elektrodenplatte zu messen, was bisher nicht möglich war. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Lösungsreaktion von Bleisulfat ein kritischer Faktor für die Bestimmung eines Ladestroms ist. Ferner wurde auch eine Technik zur Erhöhung der Lösungsrate von Bleisulfat entdeckt.

[0006] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Blei-Säure-Batterie bereitzustellen, die eine hohe regenerative Ladungsakzeptanzleistung und eine reduzierte Ansammlung von Bleisulfat aufweist.

[0007] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Messung der Lösungsrate von Bleisulfat bereitzustellen.

MITTEL ZUM LÖSEN DER PROBLEME

[0008] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindungen ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr und ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und eine Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt (Anspruch 1). Gemäß diesem Aspekt wird es möglich, die Ladungsakzeptanzleistung zu verbessern und die Ansammlung von Bleisulfat zu verhindern.

[0009] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, und das negative Elektrodenmaterial ein synthetischen Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und der Gehalt an elementarem Schwefel in dem negativen Elektrodenmaterial 0,2 mg/cm^3 oder mehr beträgt. Gemäß diesem Aspekt wird es möglich, die Ladungsakzeptanzleistung zu verbessern und die Ansammlung von Bleisulfat zu verhindern.

[0010] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst; und die Blei-Säure-Batterie eine solche Eigenschaft aufweist, dass, wenn die Blei-Säure-Batterie einer konstanten Stromentladung bei 0,2 CA 30 Minuten lang bei 25°C ausgehend von einem vollständig geladenen Zustand unterzogen wird, anschließend 15 Minuten lang stehen gelassen wird und anschließend 20 Minuten lang mit dem Potential der eingestellten negativen Elektrode geladen wird, das auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein während der Ladung 20 Minuten lang fließender Ladestrom gemessen wird, die Rate der Lösung von Bleisulfat von der negativen Elektrode bei 25°C, die durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren bzw. die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms erhalten wird, $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt. Wenn die Lösungsrate von Bleisulfat auf $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr eingestellt ist, kann die Ladungsakzeptanzleistung verbessert und die Ansammlung von Bleisulfat verhindert werden.

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_{l_0}(t) dl_0 \quad [\text{Mathematische Formel 1}]$$

$$i_{l_0}(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \quad \text{wenn } t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM}, \text{ und}$$

$$i_{l_0}(t) = 0 \quad \text{wenn } t > \frac{l_0 \rho}{2kM}; \quad [\text{Mathematische Formel 2}]$$

$$N(l_0) = N_{\text{total}} \cdot P(l_0) = N_{\text{total}} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad [\text{Mathematische Formel 3}]$$

$i(t)$ repräsentiert einen Ladestromwert bei t Sekunden und wird durch das Produkt aus der Anzahl $N(l_0)$ von Partikeln aus Bleisulfat, deren jeweilige Partikelgröße vor der Ladung l_0 ist, und den Strom $i_{l_0}(t)$ pro Partikel ausgedrückt. z , F , M und ρ repräsentieren die Ladungszahl, die Faraday-Konstante, das Molekulargewicht von Bleisulfat bzw. die Dichte von Bleisulfat; und k , l_m und α repräsentieren die Lösungsrate von Bleisulfat und einen Skalenparameter bzw. einen Formparameter, wobei sowohl der Skalenparameter als auch der Formparameter die Partikelgrößenverteilung bestimmen. Bei der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass eine negative Elektrodenladungsreaktion durch einen Lösung-Fällungs-Mechanismus abläuft. Darüber hinaus haben die Erfinder auch festgestellt, dass es möglich wird, einen Ladestrom unter Verwendung der Pareto-Verteilung für Bleisulfat-Partikelgrößen zu analysieren, und haben auch festgestellt, dass die Messung der Lösungsrate von Bleisulfat möglich wird.

[Tabelle 1]

Tabelle 1: Liste der Parameter

Parameter	Einheit	Erklärung
l	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats
$N(l_0)$		Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
N_{total} bzw. N_{gesamt}		Gesamtzahl der Bleisulfatpartikel
$P(l_0)$		Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
l_m	μm	Skalenparameter von $P(l_0)$
α	μm	Formparameter von $P(l_0)$
i	A	Strom
z		Valenz
F	C mol^{-1}	Faraday- Konstante
k	mol s^{-1}	Lösungsrate von Bleisulfat

Parameter	Einheit	Erklärung
l_0	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats bei $t = 0$
M	g mol^{-1}	Molekulargewicht von Bleisulfat
ρ	g cm^{-3}	Dichte des Bleisulfats

[0011] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Messen einer Lösungsrate von Bleisulfat, umfassend: Unterziehen einer Blei-Säure-Batterie, die vollständig geladen ist, einer Konstantstromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten; Stehenlassen der Blei-Säure-Batterie für 15 Minuten; Laden der Blei-Säure-Batterie für 20 Minuten mit dem Potential einer negativen Elektrode, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein Ladestrom gemessen wird, der während der Ladung 20 Minuten lang fließt; und Bestimmen der Lösungsrate von Bleisulfat durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms. Gemäß diesem Aspekt wird es möglich, die Lösungsrate von Bleisulfat zu messen, und daher können die Eigenschaften der Blei-Säure-Batterie basierend auf der Lösungsrate bewertet werden. Jede dieser Erfindungen ist ein Aspekt der vorliegenden Erfindung, und daher ist es nicht beabsichtigt, sämtliche Anforderungen an die Aspekte zu erfüllen.

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_{l_0}(t) dl_0 \quad [\text{Mathematische Formel 1}]$$

$$i_{l_0}(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \quad \text{wenn } t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM}, \text{ und}$$

$$i_{l_0}(t) = 0 \quad \text{wenn } t > \frac{l_0 \rho}{2kM}; \text{ und} \quad [\text{Mathematische Formel 2}]$$

$$N(l_0) = N_{\text{total}} \cdot P(l_0) = N_{\text{total}} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad [\text{Mathematische Formel 3}]$$

[0012] [Tabelle 1]

Tabelle 1: Liste der Parameter

Parameter	Einheit	Erklärung
l	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats
$N(l_0)$		Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
N_{gesamt}		Gesamtzahl der Bleisulfatpartikel
$P(l_0)$		Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
l_m	μm	Skalenparameter von $P(l_0)$
α	μm	Formparameter von $P(l_0)$
i	A	Strom
z		Valenz
F	C mol^{-1}	Faraday-Konstante
k	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Lösungsrate von Bleisulfat
l_0	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats bei $t = 0$
M	g mol^{-1}	Molekulargewicht von Bleisulfat
ρ	g cm^{-3}	Dichte des Bleisulfats

Figurenliste

Fig. 1 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und dem Gehalt an Bariumsulfat darstellt.

Fig. 2 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und dem Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel darstellt.

Fig. 3 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und dem Gehalt eines synthetischen Antischumpfmittels darstellt.

Fig. 4 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der Lebensdauer eines PSoC-Zyklus und dem Gehalt an Bariumsulfat darstellt.

Fig. 5 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der Lebensdauer eines PSoC-Zyklus und dem Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel darstellt.

Fig. 6 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der Lebensdauer eines PSoC-Zyklus und dem Gehalt eines synthetischen Antischumpfmittels darstellt.

Fig. 7 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der angesammelten Menge an Bleisulfat und dem Gehalt an Bariumsulfat darstellt.

Fig. 8 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der angesammelten Menge an Bleisulfat und dem Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel darstellt.

Fig. 9 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der angesammelten Menge an Bleisulfat und dem Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel darstellt.

Fig. 10 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der Lebensdauer eines PSoC-Zyklus und der Lösungsrate von Bleisulfat darstellt.

Fig. 11 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen der Dicke einer Platte und der Lösungsrate von Bleisulfat darstellt.

Fig. 12 ist ein charakteristisches Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Gehalt an elementarem Schwefel pro Volumen eines aktiven Materials und der Leistung bezüglich der regenerativen Ladungsannahme darstellt.

MODUS ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0013] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr und ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und eine Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt (Anspruch 1). Gemäß diesem Aspekt wird es möglich, die Ladungsakzeptanzleistung zu verbessern und die Ansammlung von Bleisulfat zu verhindern.

[0014] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst und das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und der Gehalt an elementarem Schwefel in dem negativen Elektrodenmaterial 0,2 mg/cm^3 oder mehr beträgt. Gemäß diesem Aspekt wird es möglich, die Ladungsakzeptanzleistung zu verbessern und die Ansammlung von Bleisulfat zu verhindern.

[0015] Das negative Elektrodenmaterial kann Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthalten. In diesem Fall können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

[0016] Die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel kann 6000 $\mu\text{mol/g}$ oder weniger betragen. In diesem Fall können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

[0017] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Blei-Säure-Batterie, wobei eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst und die Blei-Säure-Batterie eine solche Eigenschaft aufweist,

dass, wenn die Blei-Säure-Batterie einer konstanten Stromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten bei 25°C beginnend mit einem vollständig geladenen Zustand unterzogen wird, anschließend 15 Minuten lang stehen gelassen wird und anschließend 20 Minuten lang geladen wird, wobei das Potential der negativen Elektrode auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein Ladestrom, der während des Ladens 20 Minuten lang fließt, gemessen wird, die Rate der Lösung von Bleisulfat von der negativen Elektrodenplatte bei 25°C, die durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms erhalten wird,

$1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt. Gemäß diesem Aspekt kann, wenn die Lösungsrate von Bleisulfat auf $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr eingestellt ist, die Ladungsakzeptanzleistung verbessert und die Ansammlung von Bleisulfat verhindert werden.

[0018] Das negative Elektrodenmaterial kann Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthalten. In diesem Fall können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

[0019] Das negative Elektrodenmaterial kann ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthalten. In diesem Fall können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

[0020] Das negative Elektrodenmaterial kann ein synthetisches Antischumpfmittel enthalten, und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel kann 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betragen. In diesem Fall kann die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C auf $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr eingestellt werden.

[0021] Die Dicke der negativen Elektrodenplatte kann 1,0 mm oder mehr betragen. In diesem Fall kann sich die Lösungsrate von Bleisulfat erhöhen, und folglich können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat erzielt werden.

[0022] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Messen der Lösungsrate von Bleisulfat, umfassend: Unterziehen einer Blei-Säure-Batterie, die vollständig geladen ist, einer Konstantstromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten; Stehenlassen der Blei-Säure-Batterie für 15 Minuten; Laden der Blei-Säure-Batterie für 20 Minuten mit dem Potential einer negativen Elektrode, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein Ladestrom gemessen wird, der während der Ladung 20 Minuten lang fließt; und Bestimmen der Lösungsrate von Bleisulfat durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms. Gemäß diesem Aspekt kann die Lösungsrate von Bleisulfat gemessen werden, und folglich wird es möglich, die Eigenschaften der Blei-Säure-Batterie anhand der Lösungsrate zu bewerten.

1. Wenn ein negatives Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.
2. Wenn das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 2,0 Massen-% oder weniger enthält, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.
3. Wenn das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.
4. Wenn das negative Elektrodenmaterial das synthetische Antischumpfmittel in einer Menge von 0,8 Massen-% oder weniger enthält, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.
5. Das negative Elektrodenmaterial enthält Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% und das synthetische Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 bis einschließlich 0,8 Massen-%, und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel beträgt 4000 bis einschließlich 6000 $\mu\text{mol/g}$. In diesem Fall werden die Verbesserung der regenerativen Ladungs-

akzeptanzleistung und eine Wirkung des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat verglichen mit dem Fall, bei dem sämtliche der folgenden Anforderungen nicht erfüllt sind, noch deutlicher: Der Gehalt an Bariumsulfat beträgt 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-%, der Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel beträgt 0,05 bis einschließlich 0,8 Massen-% und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel beträgt 4000 bis einschließlich 6000 $\mu\text{mol/g}$.

6. In einer negativen Elektrodenplatte, in der die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt, wenn ein negatives Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

7. In einer negativen Elektrodenplatte, in der die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt, wenn ein negatives Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält, kann die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat auf einfache Weise erzielt werden.

8. In einer negativen Elektrodenplatte, in der die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt, wenn ein negatives Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt, kann die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat auf einfache Weise erzielt werden.

9. Wenn die Dicke der negativen Elektrodenplatte 1,0 mm oder mehr beträgt, kann die Lösungsrate von Bleisulfat erhöht werden, und folglich können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat auf einfache Weise erzielt werden.

[0023] In dem Abschnitt „BEISPIELE“ wurde als synthetisches Antischumpfmittel ein Bisphenolsulfonat-Formaldehyd-Kondensat verwendet. Die gleichen Ergebnisse können jedoch erzielt werden, wenn ein anderes synthetisches Antischumpfmittel, z. B. ein Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat, verwendet wird. Als elementarer Schwefel (S) kann neben einer Sulfonsäuregruppe eine Sulfonylgruppe oder dergleichen enthalten sein, und der elementare Schwefel kann in beliebiger Form vorliegen. Der Typ des Bisphenols kann ein beliebiger sein, ausgewählt aus den Typen A, F und S. In sowohl dem Fall eines Bisphenolsulfonats als auch dem Fall eines Naphthalinsulfonats ist das Kondensationsmittel beispielsweise Formaldehyd. Der Typ des Kondensationsmittels ist jedoch beliebig. Die Sulfonsäuregruppe kann direkt an eine Phenylgruppe in dem Bisphenol oder eine Naphthalingruppe in dem Naphthalinsulfonat gebunden sein oder kann an eine Phenylgruppe, eine Naphthalingruppe, eine Alkylgruppe oder dergleichen, die nicht an dem Rückgrat des Kondensationsmittels beteiligt sind, gebunden sein.

Verfahren zum Messen der Lösungsrate von Bleisulfat

[0024] In jeder der Zellen einer Blei-Säure-Batterie wird in einem Deckel ein Loch eingebracht, eine Referenzelektrode, d. h. eine $\text{Pb}|\text{PbSO}_4$ -Elektrode (die in Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C getränkt ist), wird durch das Loch hindurch verbunden. Die Batterie wird vollständig geladen und wird anschließend über Nacht bei 25°C stehen gelassen. Anschließend wird die Batterie bei 25°C und 0,2 CA (6,8 A) für 30 Minuten entladen, wird anschließend 15 Minuten lang stehen gelassen und wird anschließend geladen. Die Ladung ist eine Konstantspannungsladung und wird bei einer Spannung durchgeführt, bei der das Einzelelektrodenpotential einer negativen Elektrode in einer beliebigen Zelle -300 mV relativ zu dem Potential der Referenzelektrode beträgt. Bei diesem Vorgang kann die Spannung manuell gesteuert werden, oder es kann ein Potentiostat verwendet werden. Als Referenzelektrode können auch eine Cd-Elektrode, eine $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode und dergleichen verwendet werden. Das Laden wird 20 Minuten lang durchgeführt, und der während der Ladung erzeugte Strom wird aufgezeichnet. Die Lösungsrate von Bleisulfat kann durch Angleichen des Stroms an die unten gezeigte theoretische Formel mittels eines nichtlinearen Least-Squares-Verfahrens gemessen werden. Bei dieser Messung ist es nicht erforderlich, eine negative Elektrodenplatte oder ein negatives aktives Material aus der Blei-Säure-Batterie während der Messung in der Blei-Säure-Batterie zu entfernen. Mit anderen Worten, eine Messung, die eine Ladereaktion der Blei-Säure-Batterie korrekt wiedergibt, kann vorgenommen werden.

[0025] Die bei der Messung der Lösungsrate zu verwendenden Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass die Form eines Bleisulfatpartikels nahezu kubisch ist, und die Größe des Bleisulfatpartikels ist durch die Länge einer Seite des Bleisulfatpartikels definiert. In Tabelle 1 repräsentiert ein

mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(l_0)$ assoziierter Skalenparameter l_m den kleinsten Durchmesser eines Bleisulfatpartikels und beträgt 5×10^{-5} cm (0.5 μ m). Die mathematische Formel 3 repräsentiert die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Größe des Bleisulfatpartikels, und die Anzahl der Bleisulfatteilchen mit jeweils einer vorgegebenen Größe ist proportional zu einer Inversen der $\alpha+1$ -ten Potenz der Größe. Die mathematische Formel 3 kann bei $t = 0$ gelten, wobei unbekannte Größen ein Anfangswert der Gesamtanzahl N_{total} der Partikel und ein Formparameter sind. Die mathematische Formel 2 repräsentiert einen Lösungsstrom für ein Bleisulfatpartikel, das eine Größe von l_0 aufweist. Die mathematische Formel 1 repräsentiert einen Gesamtlösungsstrom, wobei unbekannte Größen ein Anfangswert von N_{total} , ein Formparameter α und eine Lösungsrate k von Bleisulfat sind, wenn die mathematischen Formeln 2 und 3 berücksichtigt werden. Diese drei Parameter können durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemessen werden.

[0026] Im Hinblick auf die Ladung der Blei-Säure-Batterie ist bekannt, dass eine Ladereaktion in einer negativen Elektrodenplatte ein die Rate bestimmender Schritt ist. Durch Analysieren des kritischen Stroms bei gleichzeitiger Variierung einer Ladespannung wurde erstmals bestätigt, dass die Lösungsreaktion von Bleisulfat die letzte Reaktion im Bleisulfat-Reduktionsprozess ist. Es wurde auch bestätigt, dass die Lösungsrate von Bleisulfat ein spezifischer Wert abhängig von der Art des Aufbaus der Blei-Säure-Batterie sein kann und der Reduktionsstrom und die Lösungsrate von Bleisulfat eine durch die mathematische Formel 1 dargestellte Beziehung aufweisen. Beim Vergleich eines Reduktionsprozesses in Schwefelsäure in negativen Elektroden verschiedener Batterien, wenn der Vergleich nur in Bezug auf den Betrag eines Ladestroms durchgeführt wurde, variierte das Größenverhältnis stark und wurde abhängig von der Zeit ab dem Beginn der Ladung manchmal umgekehrt. Es war daher nicht möglich, zu bestimmen, ob eine Batterie so ausgebildet ist, dass das restliche Bleisulfat basierend lediglich auf dem Pegel des Ladestroms minimiert wird. Anschließend wurde festgestellt, dass die Lösungsrate von Bleisulfat unter Verwendung der durch die mathematische Formel 1 dargestellten Beziehung bestimmt werden kann. Es wurde auch festgestellt, dass die Ladeigenschaften einer Blei-Säure-Batterie basierend auf der Lösungsrate von Bleisulfat bestimmt werden können.

Bewertung der regenerativen Akzeptanzleistung

[0027] Die Ladung erfolgte bei 25°C, ausgehend von dem Ladezustand (SOC) von 90% bei einer Ladespannung von 14,4 V und einem begrenzten Strom von 100 A, und die Menge der geladenen Elektrizität während der ersten 5 Sekunden wurde als Maß der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung gemessen.

SBA-IS-Lebensdauertest

[0028] Ein IS-Lebensdauertest ist in SBA S 0101:2006 definiert. Ein solcher Zyklus, bei dem eine Blei-Säure-Batterie der Entladung bei einem konstanten Strom von 45 A für 59 Sekunden in einem Luftbehälter bei 25°C, dann der Pulsentladung bei 300 A für 1 Sekunde und anschließend der Ladung bei einer konstanten Spannung von 14 V für 60 Sekunden bei einem Maximalstrom von 100 A unterzogen wird, wird wiederholt, während die Blei-Säure-Batterie alle 3600 Zyklen 40 bis 48 Stunden lang stehen gelassen wird. Es wird festgestellt, dass die Lebensdauer der Blei-Säure-Batterie beendet ist, wenn die Entladespannung bei der Pulsentladung bei 300 A für 1 Sekunde kleiner als 7,2 V wird. Eine negative Elektrodenplatte wurde aus der Bleisäurebatterie, die das Ende ihrer Lebensdauer erreicht hat, entfernt, und anschließend wurde die angesammelte Menge an Bleisulfat gemessen.

Quantifizierung des organischen Antischumpfmittels

[0029] Die Identifizierung der Spezies eines organischen Antischumpfmittels in einem negativen aktiven Material erfolgt in der folgenden Weise. Eine vollständig geladene Blei-Säure-Batterie wird auseinandergenommen, und anschließend wird eine negative Elektrodenplatte daraus entfernt, wird anschließend mit Wasser gewaschen, um eine Schwefelsäurekomponente zu entfernen, und wird dann getrocknet. Ein aktives Material wird von der negativen Elektrodenplatte getrennt, anschließend wird das aktive Material in einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l getränkt, um daraus ein organisches Antischumpfmittel zu extrahieren, und anschließend wird eine Lösung, die durch Entfernen unlöslicher Bestandteile aus der Lösung durch Filtration hergestellt wird, entsalzt und anschließend konzentriert und getrocknet, um eine pulverförmige Probe herzustellen. Die pulverförmige Probe wird mit destilliertem Wasser verdünnt, und die Spezies eines organischen Antischumpfmittels wird auf der Basis eines ultravioletten und sichtbaren Absorptionsspektrums identifiziert, das mit einem ultravioletten und sichtbaren Absorptionsspektrometer erhalten wird. Wenn die Identifizierung auf Basis des ultravioletten und sichtbaren Absorptionsspektrums unzureichend ist, wird eine pulverförmige Probe, die durch die oben genannte Konzentration und Trocknung hergestellt wird, separat

hergestellt, und es wird eine andere Analyseinrichtung verwendet, die eine Struktur analysieren kann, wie etwa die Infrarot-Absorptionsspektrometrie (IR) und NMR.

[0030] Der Gehalt eines organischen Antischumpfmittels in einem negativen aktiven Material kann wie folgt gemessen werden. Eine vollständig geladene Blei-Säure-Batterie wird auseinandergenommen, und anschließend wird eine negative Elektrodenplatte daraus entnommen, wird anschließend mit Wasser gewaschen, um einen Schwefelsäurebestandteil zu entfernen, und wird anschließend getrocknet. Ein aktives Material wird von der negativen Elektrodenplatte getrennt, anschließend werden 100 g des aktiven Materials in 300 ml einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l getränkt, um ein organisches Antischumpfmittel daraus zu extrahieren, anschließend werden unlösliche Bestandteile durch Filtration aus der Lösung entfernt, anschließend wird ein ultraviolettes und sichtbares Absorptionsspektrum gemessen, und anschließend wird der Gehalt des organischen Antischumpfmittels in dem aktiven Material unter Verwendung einer vorab erstellten Kalibrierkurve gemessen. In dem Fall, dass beim Erhalten einer Batterie beim Messen des Gehalts eines synthetischen Antischumpfmittels die Strukturformel eines organischen Antischumpfmittels nicht genau bestimmt werden kann und daher nicht das gleiche organische Antischumpfmittel für die Herstellung einer Kalibrierkurve nicht verwendet werden kann, kann das folgende Verfahren angewendet werden. Im Hinblick auf ein Verfahren zur Messung eines ultravioletten und sichtbaren Absorptionsspektrums, eines Infrarot-Absorptionsspektrometriespektrums, eines NMR-Spektrums oder dergleichen wird ein anderes verfügbares organisches Antischumpfmittel ausgewählt, das eine ähnliche Form wie ein aus der negativen Elektrode der oben genannten Batterie extrahiertes organisches Antischumpfmittel aufweist. Mit dem ausgewählten organischen Antischumpfmittel wird eine Kalibrierkurve für das ultraviolette und sichtbare Absorptionsspektrum erstellt, und der Gehalt an organischem Antischumpfmittel in der Batterie wird gemessen.

[0031] Der Gehalt an elementarem Schwefel in einem organischen Antischumpfmittel in einem negativen aktiven Material (im Folgenden auch einfach als „Gehalt an elementarem S“ bezeichnet) wird in der folgenden Weise bestimmt. Eine vollständig geladene Blei-Säure-Batterie wird auseinandergenommen, und anschließend wird eine negative Elektrodenplatte daraus entfernt, anschließend mit Wasser gewaschen, um einen Schwefelsäurebestandteil zu entfernen, und anschließend getrocknet. Ein aktives Material wird von der negativen Elektrodenplatte getrennt, anschließend wird das aktive Material in einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l getränkt, um ein organisches Antischumpfmittel daraus zu extrahieren, und anschließend wird eine Lösung, die durch Entfernen unlöslicher Bestandteile aus der Lösung durch Filtration hergestellt wird, entsalzt und anschließend konzentriert und getrocknet, um eine pulverförmige Probe herzustellen. Die erhaltene pulverförmige Probe wird einem Sauerstoff-Verbrennungskolbenverfahren unterzogen, um elementaren Schwefel in 0,1 g des organischen Antischumpfmittels in Schwefelsäure umzuwandeln, und anschließend wird ein Eluat mit Hilfe von Thorin als Indikator mit Bariumperchlorat titriert, um den Gehalt an elementarem S in dem organischen Antischumpfmittel zu bestimmen.

Verfahren zur Messung des Gehalts (mg/cm³) an synthetischem Antischumpfmittel

[0032] Die Dichte eines negativen Elektrodenmaterials kann wie folgt gemessen werden. Ein bereits gebildetes und vollständig geladenes negatives aktives Material wird mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet, und anschließend werden das sichtbare Volumen v pro 1 g und das Gesamtporenvolumen u pro 1 g des aktiven Materials in einem nicht gemahlene Zustand mittels Quecksilberporosimetrie gemessen. Das sichtbare Volumen v ist die Gesamtsumme aus dem Feststoffvolumen des negativen Elektrodenmaterials und dem Volumen geschlossener Poren.

[0033] Das negative Elektrodenmaterial in einer Masse von a wird in einem Fall gefüllt, in dem das Volumen V_1 bereits bekannt ist, und ein dem Porendurchmesser von 100 μm oder mehr entsprechendes Volumen V_2 wird mittels Quecksilberporosimetrie gemessen. Das Eindringen von Quecksilber wird fortgesetzt, und ein Gesamtporenvolumen u wird gemessen.

[0034] Die Dichte d des negativen Elektrodenmaterials wird gemäß der folgenden Formel gemessen:

$$d = 1/(v + u) = a/(V_1 - V_2)$$

wobei $(V_1 - V_2)/a - u$ ein sichtbares Volumen v ist.

[0035] Der Gehalt an elementarem Schwefel s in dem negativen Elektrodenmaterial wird aus dem Gehalt c an synthetischem Antischumpmittel und dem Gehalt an Schwefel e in dem synthetischen Antischumpmittel bestimmt gemäß der Formel: $s = Mecd$. In der Formel repräsentiert M das Atomgewicht von Schwefel.

Quantifizierung von Bariumsulfat

[0036] Ein negatives aktives Material in einer Menge von 10 g, das Waschen mit Wasser unterzogen und getrocknet wurde, wird gemahlen und wird anschließend in 50 ml Salpetersäure mit einem Verhältnis von 1:2 (konzentrierte Salpetersäure und Wasser werden in einem Mischungsverhältnis von 1:2 Vol.-% vermischt) unter Erhitzen gelöst, wird anschließend mit einem weitgehend übermäßigen Volumen einer übersättigten wässrigen Ammoniumacetatlösung vermischt, und anschließend wird die resultierende Mischung gerührt, um das Bleisulfat vollständig zu lösen. Die Lösung wird mittels eines Membranfilters mit einem Durchfluss von 0,1 μm abgesaugt, und der Rückstand wird getrocknet und anschließend auf 700°C erhitzt, um den Rückstand zu veraschen. Durch die Erhitzung bei 700°C bleibt lediglich Bariumoxid übrig. Das Bariumoxid wird gewogen, und der gewogene Wert wird in die Menge an Bariumsulfat umgerechnet.

[0037] Im Folgenden werden am meisten bevorzugte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Anmeldung beschrieben. In der Praxis der Erfindung der vorliegenden Anmeldung können die Beispiele gemäß dem allgemeinen Wissen der Fachleute und den im Stand der Technik offenbarten Inhalten entsprechend modifiziert werden. In den Beispielen wird ein „negatives Elektrodenmaterial“ manchmal als „negatives aktives Material“ bezeichnet, und ein „positives Elektrodenmaterial“ wird manchmal als „positives aktives Material“ bezeichnet. Eine negative Elektrodenplatte besteht aus einem negativen Elektrodenstromkollektor (einem negativen Elektrodengitter) und einem negativen Elektrodenmaterial (einem negativen aktiven Material), eine positive Elektrodenplatte besteht aus einem positiven Elektrodenstromkollektor (einem positiven Elektrodengitter) und einem positiven Elektrodenmaterial (einem positiven aktiven Material), und andere Feststoffkomponenten außer den Stromkollektoren gehören zur Kategorie der Elektrodenmaterialien.

Beispiel der Herstellung einer Blei-Säure-Batterie

[0038] Als synthetisches Antischumpmittel wurde ein Bisphenolsulfonat-Formaldehydkondensat verwendet. Ein Bleipulver, das synthetische Antischumpmittel, Kohlenstoff, Bariumsulfat und ein synthetisches Faserverstärkungsmaterial wurden mit Wasser und Schwefelsäure vermischt, um eine Paste aus negativem aktivem Material herzustellen. Kohlenstoff und das synthetische Faserverstärkungsmaterial wurden in Mengen von 0,3 Massen-% bzw. 0,1 Massen-% bezogen auf die Menge des gebildeten negativen aktiven Materials (d. h. des negativen Elektrodenmaterials) zugegeben, der Gehalt an Kohlenstoff und an synthetischem Faserverstärkungsmaterial ist jedoch beliebig. Die Paste aus negativem aktivem Material wurde in ein aus einer Pb-Ca-Sn-Basislegierung gebildetes negatives Elektrodengitter gefüllt und wurde anschließend getrocknet und ausgehärtet, um eine ungeformte negative Elektrodenplatte herzustellen. Die Art des Bleipulvers, die Bedingungen für die Herstellung, die Art des Gitters und dergleichen sind beliebig, und das negative aktive Material kann ferner andere Bestandteile als die oben genannten Bestandteile enthalten.

[0039] Ein Bleipulver und ein synthetisches Faserverstärkungsmaterial (0,1 Massen-% bezogen auf die Menge eines gebildeten positiven aktiven Materials) wurden mit Wasser und Schwefelsäure vermischt, um eine Paste aus positivem aktivem Material herzustellen. Die Paste wurde in ein positives Elektrodengitter aus einer Pb-Ca-Sn-basierten Legierung gefüllt und wurde anschließend getrocknet und ausgehärtet, um eine ungeformte positive Elektrodenplatte herzustellen.

[0040] Die ungeformte negative Elektrodenplatte wurde in einen beutelförmigen Separator aus mikroporösem Polyethylen eingebracht. Fünf Stück der ungeformten positiven Elektrodenplatten und sechs Stück der ungeformten negativen Elektrodenplatten pro Zelle wurden in einen Behälter verbracht, während sie den Elektrodenplatten gegenüberlagen, und anschließend wurde eine Elektrolytlösung zugegeben, um einen Batteriebehälter zu bilden, wodurch eine geflutete Blei-Säure-Batterie vom Typ 44B20 hergestellt wurde. Die Dicke der negativen Elektrodenplatte, d. h. die Dicke des negativen aktiven Materials, wurde nach der Bildung in dem Bereich von 1,0 bis 1,8 mm variiert. Wenn die Dicke mehr als 1,6 mm betrug, entstand das Problem, dass der Plattenabstand zu schmal war. Die Blei-Säure-Batterie kann ventilgeregelt sein, und ein Rückgrat, wie etwa eine Sb-basierte Legierung, kann anstelle des Gitters als Stromkollektor für die positive Elektrode verwendet werden.

Ergebnisse

[0041] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 und den **Fig. 1** bis **Fig. 12** gezeigt. Jedes der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung, einer PSoC-Zyklus-Lebensdauer und einer angesammelten Menge an Bleisulfat nach einem PSoC-Zyklus wird in einem relativen Wert bezogen auf den Wert (100%) der Probe Nr. 1 in Tabelle 2 ausgedrückt. Die Einheit eines Gehalts oder dergleichen ist Massen-%, und das organische Antischumpfmittel mit dem Gehalt an elementarem S von 600 $\mu\text{mol/g}$ ist Lignin, und die anderen organischen Antischumpfmittel sind synthetische Antischumpfmittel.

[Tabelle 2]

Table 2: Liste der Messergebnisse

Nr.	Negative Elektrode				Losungsrate von Bleisulfat / 10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2}	Regenerative Akzeptanzleistung	PSoC-Zyklus-Lebensdauer	Menge an Bleisulfat nach PSoC-Zyklus
	Gehalt an Bariumsulfat	Plattendicke / mm	Organisches Antischumpfmittel					
			Gehalt an elementarem S / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Gehalt				
Nr. 1	0,10%	1,3	600	0,10%	0,6	100%	100%	59%
Nr. 2	0,20%	1,3	600	0,10%	0,5	101%	100%	58%
Nr. 3	0,50%	1,3	600	0,10%	0,6	102%	105%	58%
Nr. 4	1,00%	1,3	600	0,10%	0,7	105%	105%	56%
Nr. 5	2,00%	1,3	600	0,10%	0,8	108%	112%	54%
Nr. 6	2,50%	1,3	600	0,10%	0,7	103%	108%	58%
Nr. 7	0,10%	1,3	4000	0,10%	0,9	101%	105%	58%
Nr. 8	0,20%	1,3	4000	0,10%	2,5	125%	142%	40%
Nr. 9	0,50%	1,3	4000	0,10%	3,1	140%	160%	33%
Nr. 10	1,00%	1,3	4000	0,10%	5,5	175%	198%	17%
Nr. 11	2,00%	1,3	4000	0,10%	5,6	168%	192%	21%
Nr. 12	2,50%	1,3	4000	0,10%	2,1	120%	130%	45%
Nr. 13	0,10%	1,3	6000	0,10%	0,5	98%	100%	65%
Nr. 14	0,20%	1,3	6000	0,10%	2,1	130%	158%	35%
Nr. 15	0,50%	1,3	6000	0,10%	4,4	153%	175%	26%
Nr. 16	1,00%	1,3	6000	0,10%	6,5	165%	188%	22%
Nr. 17	2,00%	1,3	6000	0,10%	7,0	173%	195%	18%
Nr. 18	2,50%	1,3	6000	0,10%	2,5	125%	135%	42%
Nr. 19	0,10%	1,3	7000	0,10%	0,6	100%	98%	62%
Nr. 20	0,20%	1,3	7000	0,10%	1,8	128%	145%	40%

Nr.	Negative Elektrode				Losungsrate von Bleisulfat / 10^{-8} mol s ⁻¹ cm ⁻²	Regenerative Akzeptanzleistung	PSoC-Zyklus-Lebensdauer	Menge an Bleisulfat nach PSoC-Zyklus
	Gehalt an Bariumsulfat	Plattendicke / mm	Organisches Antischumpfmittel					
			Gehalt an elementarem S / μ mol g ⁻¹	Gehalt				
Nr. 21	0,50%	1,3	7000	0,10%	4,0	148%	175%	25%
Nr. 22	1,00%	1,3	7000	0,10%	6,0	160%	180%	21%
Nr. 23	2,00%	1,3	7000	0,10%	6,5	165%	190%	20%
Nr. 24	2,50%	1,3	7000	0,10%	2,8	130%	155%	38%
Nr. 25	0,50%	1,3	3500	0,10%	0,3	103%	95%	68%
Nr. 26	0,50%	1,3	4500	0,10%	4,2	147%	170%	32%
Nr. 27	0,50%	1,3	5000	0,10%	4,8	160%	184%	23%
Nr. 28	0,50%	1,3	5500	0,10%	4,6	156%	180%	27%
Nr. 29	0,50%	1,3	6500	0,10%	4,4	150%	175%	25%
Nr. 30	0,50%	1,3	7500	0,10%	0,2	105%	105%	55%
Nr. 31	0,50%	1,3	600	0,03%	0,4	105%	100%	59%
Nr. 32	0,50%	1,3	600	0,05%	0,5	106%	101%	58%
Nr. 33	0,50%	1,3	600	0,20%	0,8	107%	101%	58%
Nr. 34	0,50%	1,3	600	0,80%	0,8	107%	101%	58%
Nr. 35	0,50%	1,3	600	1,00%	0,6	108%	102%	57%
Nr. 36	0,50%	1,3	4000	0,03%	0,5	106%	101%	58%
Nr. 37	0,50%	1,3	4000	0,05%	2,3	135%	161%	33%
Nr. 38	0,50%	1,3	4000	0,20%	4,5	154%	176%	27%
Nr. 39	0,50%	1,3	4000	0,80%	4,0	145%	170%	30%
Nr. 40	0,50%	1,3	4000	1,00%	0,6	110%	105%	55%
Nr. 41	0,50%	1,3	6000	0,03%	0,4	105%	100%	59%

Nr.	Negative Elektrode				Losungsrate von Bleisulfat / 10^{-8} mol s ⁻¹ cm ⁻²	Regenerative Akzeptanzleistung	PSoC-Zyklus-Lebensdauer	Menge an Bleisulfat nach PSoC-Zyklus
	Gehalt an Bariumsulfat	Plattendicke / mm	Organisches Antischumpfmittel					
			Gehalt an elementarem S / μ mol g ⁻¹	Gehalt				
Nr. 42	0,50%	1,3	6000	0,05%	2,2	130%	159%	35%
Nr. 43	0,50%	1,3	6000	0,20%	5,5	165%	181%	16%
Nr. 44	0,50%	1,3	6000	0,80%	4,1	149%	172%	23%
Nr. 45	0,50%	1,3	6000	1,00%	0,5	106%	102%	58%
Nr. 46	0,50%	1,3	7000	0,03%	0,6	107%	102%	58%
Nr. 47	0,50%	1,3	7000	0,05%	3,1	137%	165%	32%
Nr. 48	0,50%	1,3	7000	0,20%	5,1	165%	185%	28%
Nr. 49	0,50%	1,3	7000	0,80%	4,5	163%	182%	29%
Nr. 50	0,50%	1,3	7000	1,00%	0,5	111%	106%	51%
Nr. 51	0,50%	1,0	4000	0,10%	2,8	135%	149%	35%
Nr. 52	0,50%	1,6	4000	0,10%	3,6	142%	165%	33%
Nr. 53	0,50%	1,8	4000	0,10%	4,0	148%	168%	26%
Nr. 54	0,50%	1,0	7000	0,10%	3,5	143%	160%	32%
Nr. 55	0,50%	1,6	7000	0,10%	4,5	150%	170%	27%
Nr. 56	0,50%	1,8	7000	0,10%	5,1	158%	178%	20%

[Tabelle 3]

Tabelle 3: Messergebnisse

Nr.	Negative Elektrode				Menge an S pro Volumen des aktiven Materials / mg cm^{-3}	Losungsrate von Bleisulfat / $10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Regenerative Akzeptanzleistung	PSoC-Zyklus-Lebensdauer	Menge an Bleisulfat nach PSoC-Zyklus
	Gehalt an Bariumsulfat	Plattendicke / mm	Organisches Antischumpfmittel						
			Gehalt an elementarem S / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Gehalt					
Nr. 31	0,50%	1,3	600	0,03%	0,020	0,4	105%	100%	59%
Nr. 32	0,50%	1,3	600	0,05%	0,034	0,5	106%	101%	58%
Nr. 33	0,50%	1,3	600	0,20%	0,135	0,8	107%	101%	58%
Nr. 36	0,50%	1,3	4000	0,03%	0,135	0,5	106%	101%	58%
Nr. 37	0,50%	1,3	4000	0,05%	0,224	2,3	135%	161%	33%
Nr. 38	0,50%	1,3	4000	0,20%	0,898	4,5	154%	176%	27%
Nr. 41	0,50%	1,3	6000	0,03%	0,202	0,4	105%	100%	59%
Nr. 42	0,50%	1,3	6000	0,05%	0,337	2,2	130%	159%	35%
Nr. 43	0,50%	1,3	6000	0,20%	1,347	5,5	165%	181%	16%
Nr. 46	0,50%	1,3	7000	0,03%	0,236	0,6	107%	102%	58%
Nr. 47	0,50%	1,3	7000	0,05%	0,393	3,1	137%	165%	32%
Nr. 48	0,50%	1,3	7000	0,20%	1,571	5,1	165%	185%	28%

[0042] Wie in **Fig. 1** und **Fig. 2** gezeigt, wurde eine hohe regenerative Ladungsakzeptanzleistung erzielt, wenn der Gehalt an Bariumsulfat 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug. Wie in **Fig. 3** gezeigt, wurde eine hohe regenerative Ladungsakzeptanzleistung erzielt, wenn der Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel in einem negativen Material 0,05 Massen-% oder mehr, insbesondere 0,2 bis einschließlich 0,8 Massen-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug.

[0043] Wie in den **Fig. 4** und **Fig. 5** gezeigt, wurde eine lange PSoC-Zyklus-Lebensdauer erreicht, wenn der Gehalt an Bariumsulfat 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug. Wie in **Fig. 6** gezeigt, wurde eine lange PSoC-Zyklus-Lebensdauer erzielt, wenn der Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel in einem negativen aktiven Material 0,05 Massen-% oder mehr, insbesondere 0,2 bis einschließlich 0,8 Masse-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug.

[0044] Die angesammelte Menge an Bleisulfat in einer negativen Elektrode nach einer PSoC-Zyklus-Lebensdauer verringerte sich mit der Erhöhung der PSoC-Zyklus-Lebensdauer und erhöhte sich mit der Verringerung der PSoC-Zyklus-Lebensdauer. Wie in den **Fig. 7** und **Fig. 8** gezeigt, war die angesammelte Menge an Bleisulfat gering, wenn der Gehalt an Bariumsulfat 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug. Wie in **Fig. 9**

gezeigt, war die angesammelte Menge an Bleisulfat gering, wenn der Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel in einem negativen aktiven Material 0,05 Massen-% oder mehr, insbesondere 0,2 bis einschließlich 0,8 Massen-% betrug und der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr betrug.

[0045] In **Fig. 10** ist der Zusammenhang zwischen einer Lösungsrate von Bleisulfat und einer Lebensdauer des PSoC-Zyklus dargestellt. Die PSoC-Zyklus-Lebensdauer verlängerte sich mit der Erhöhung der Lösungsrate. Wenn die Lösungsrate weniger als $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ betrug, wurde der Wert der PSoC-Zyklus-Lebensdauer in einer kleineren Wertezone konzentriert, und wurde stark erhöht, wenn die Lösungsrate $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ überschritt, wie in der linken unteren Ecke in **Fig. 10** dargestellt.

[0046] Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurde die regenerative Ladungsakzeptanzleistung verbessert, und die angesammelte Menge an Bleisulfat nach einem PSoC-Zyklus verringerte sich mit der Zunahme der Lösungsrate. Blei-Säure-Batterien wurden in verschiedene Gruppen hinsichtlich aller der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung, der PSoC-Zyklus-Lebensdauer und der angesammelten Menge an Bleisulfat nach einem PSoC-Zyklus eingeteilt, je nachdem, ob die Lösungsrate weniger als $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr betrug. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Tatsache, dass die Lösungsrate $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt, bedeutsam ist, und sie beträgt bevorzugt $1,8 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr, am meisten bevorzugt $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr. In Tabelle 2 wurde die regenerative Ladungsakzeptanzleistung nur um bis zu ungefähr 80% variiert, obwohl die Lösungsrate von Bleisulfat um das bis zu 20-Fache variiert wurde. Es wird davon ausgegangen, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass der maximale Strom bei regenerativer Ladung begrenzt ist und dergleichen.

[0047] Obwohl keine Daten gezeigt wurden, wurde die Lösungsrate von Bleisulfat durch einen anderen Faktor als den Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel, den Gehalt an elementarem Schwefel und den Gehalt an Bariumsulfat beeinflusst. Auch wenn der Gehalt an synthetischem Antischumpfmittel, der Gehalt an elementarem Schwefel und der Gehalt an Bariumsulfat bestimmt werden, kann daher die Löslichkeit von Bleisulfat nicht immer sofort bestimmt werden. Die Lösungsrate von Bleisulfat erhöht sich mit der Zunahme der Dicke der negativen Elektrodenplatte oder der Umgebungstemperatur. Die Lösungsrate von Bleisulfat wurde auch von einem Gehalt an elementarem Schwefel pro Volumen eines negativen aktiven Materials (d. h. einem Verhältnis von (einem Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel)/(Volumen eines negativen aktiven Materials)) beeinflusst. Im Gegensatz dazu verringerte sich die Lösungsrate mit der Zunahme der Dichte eines negativen aktiven Materials oder einer Schwefelsäurekonzentration. Die Lösungsrate von Bleisulfat wurde auch von Natriumionen, Lithiumionen, Aluminiumionen oder dergleichen in einer Elektrolytlösung beeinflusst. Unter diesen Ionen tendierten Natriumionen dazu, die Verringerung der Lösungsrate zu bewirken. Dies deutet daraufhin, dass die Lösungsreaktion von Bleisulfat an verschiedenen Faktoren für Blei-Säure-Batterien beteiligt ist und dass das Verhalten dieser Faktoren aus der Lösungsrate von Bleisulfat abgeleitet werden kann.

[0048] **Fig. 11** zeigt den Zusammenhang zwischen der Dicke einer negativen Elektrodenplatte und der Lösungsrate von Bleisulfat, wenn die Dichte eines negativen aktiven Materials konstant war, wobei sich die Lösungsrate mit der Zunahme der Dicke der Platte erhöhte. Die bevorzugte Dicke der negativen Elektrodenplatte beträgt jedoch 1,0 bis einschließlich 1,6 mm, da der Abstand zwischen den Elektroden zu gering ist, wenn die Dicke der Platte auf 1,8 mm eingestellt ist.

[0049] Tabelle 3 und **Fig. 12** zeigen die Ergebnisse, die erzielt wurden, wenn der Gehalt an elementarem Schwefel pro Volumen eines negativen aktiven Materials variiert wurde. Der Gehalt an elementarem Schwefel pro Volumen eines negativen aktiven Materials wurde variiert, indem der Gehalt an elementarem Schwefel in einem synthetischen Antischumpfmittel und die Konzentration eines synthetischen Antischumpfmittels variiert wurde, während der Gehalt an Bariumsulfat konstant gehalten wurde. Blei-Säure-Batterien wurden bezüglich der Lösungsrate von Bleisulfat, der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung, der PSoC-Zyklus-Lebensdauer und der angesammelten Menge an Bleisulfat nach einem PSoC-Zyklus in zwei Gruppen eingeteilt, je nachdem, ob der Gehalt an elementarem Schwefel pro Volumen eines negativen aktiven Materials $0,2 \text{ mg cm}^{-3}$ oder mehr oder weniger als $0,2 \text{ mg cm}^{-3}$ betrug.

[0050] Die vorliegende Erfindung kann in den folgenden Aspekten durchgeführt werden.

1. Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr und ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel $4000 \mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt.

Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

2. Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst und das negative Elektrodenmaterial ein elementaren Schwefel enthaltendes synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und der Gehalt an elementarem Schwefel in dem negativen Elektrodenmaterial 0,2 mg/cm³ oder mehr beträgt. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

3. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 2, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

4. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 2,0 Massen-% oder weniger enthält. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

5. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei das negative Elektrodenmaterial das synthetische Antischumpfmittel in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

6. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei das negative Elektrodenmaterial das synthetische Antischumpfmittel in einer Menge von 0,8 Massen-% oder weniger enthält. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

7. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 6000 µmol/g oder weniger beträgt. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

8. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 1 oder 2, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% und das synthetische Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 bis einschließlich 0,8 Massen-% enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 bis einschließlich 6000 µmol/g beträgt. Gemäß diesem Aspekt können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

9. Blei-Säure-Batterie, wobei: eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst; und die Blei-Säure-Batterie mit einer negativen Elektrodenplatte versehen ist, die eine solche Eigenschaft aufweist, dass, wenn die Blei-Säure-Batterie einer konstanten Stromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten bei 25°C ausgehend von einem vollständig geladenen Zustand unterzogen wird, anschließend 15 Minuten lang stehen gelassen wird und anschließend 20 Minuten lang mit dem Potential einer negativen Elektrode geladen wird, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein während der Ladung 20 Minuten lang fließender Ladestrom gemessen wird, die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C, die durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms erhalten wird, $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt. Wenn die Lösungsrate von Bleisulfat $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr beträgt, können die Verbesserung der regenerativen Ladungsakzeptanzleistung und ein Effekt des Verhinderns/Reduzierens der Ansammlung von Bleisulfat in signifikanter Weise erzielt werden.

10. Verfahren zum Messen einer Lösungsrate von Bleisulfat, umfassend:

Unterziehen einer Blei-Säure-Batterie, die vollständig geladen ist, einer Konstantstromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten; Stehenlassen der Blei-Säure-Batterie für 15 Minuten; Laden der Blei-Säure-Batterie für 20 Minuten mit dem Potential einer negativen Elektrode, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, wäh-

rend ein während der Ladung für 20 Minuten fließender Ladestrom gemessen wird; und Bestimmen der Lösungsrate von Bleisulfat durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 unter Verwendung des Ladestroms. Wenn die Lösungsrate von Bleisulfat gemessen werden kann, können die Eigenschaften der Blei-Säure-Batterie auf einfache Weise ausgewertet werden.

11. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält.

12. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 2,0 Massen-% oder mehr enthält.

13. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält.

14. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,8 Massen-% oder weniger enthält.

15. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt.

16. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpfmittel enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 6000 $\mu\text{mol/g}$ oder weniger beträgt.

17. Blei-Säure-Batterie gemäß Aspekt 9 oder 10, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 bis einschließlich 2,0 Massen-% und ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 bis einschließlich 0,8 Massen-% enthält und die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt. Gemäß diesem Aspekt kann die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C auf $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ oder mehr eingestellt werden.

18. Blei-Säure-Batterie gemäß einem der Aspekte 1 bis 9 und 11 bis 17, wobei die Dicke der negativen Elektrodenplatte 1,0 mm oder mehr beträgt.

19. Blei-Säure-Batterie nach einem der Aspekte 1 bis 9 und 11 bis 17, wobei die Dicke der negativen Elektrodenplatte 1,6 mm oder weniger beträgt.

20. Blei-Säure-Batterie gemäß einem der Aspekte 1 bis 9 und 11 bis 17, wobei die Dicke der negativen Elektrodenplatte 1,0 bis 1,6 mm beträgt. Gemäß diesem Aspekt kann die Lösungsrate von Bleisulfat weiter erhöht werden.

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_{l_0}(t) dl_0 \quad [\text{Mathematische Formel 1}]$$

$$i_{l_0}(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \quad \text{wenn } t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM}, \text{ und}$$

$$i_{l_0}(t) = 0 \quad \text{wenn } t > \frac{l_0 \rho}{2kM}; \text{ und} \quad [\text{Mathematische Formel 2}]$$

$$N(l_0) = N_{\text{total}} \cdot P(l_0) = N_{\text{total}} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad [\text{Mathematische Formel 3}]$$

wobei Parameter in den mathematischen Formeln 1 bis 3 wie in Tabelle 1 definiert sind.
[Tabelle 1]

Tabelle 1: Liste der Parameter

Parameter	Einheit	Erklärung
l	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats
$N(l_0)$		Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt

Parameter	Einheit	Erklärung
N_{gesamt}		Gesamtzahl der Bleisulfatpartikel
$P(l_0)$		Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
l_m	μm	Skalenparameter von $P(l_0)$
α	μm	Formparameter von $P(l_0)$
i	A	Strom
z		Valenz
F	C mol^{-1}	Faraday- Konstante
k	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Lösungsrate von Bleisulfat
l_0	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats bei $t = 0$
M	g mol^{-1}	Molekulargewicht von Bleisulfat
ρ	g cm^{-3}	Dichte des Bleisulfats

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2013 A [0002]
- JP 41848 [0002]
- JP 2013041848 A [0004]

Patentansprüche

1. Blei-Säure-Batterie, wobei:
eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst,
das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr und ein synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält, und
eine Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt.
2. Blei-Säure-Batterie, wobei:
eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, und
das negative Elektrodenmaterial ein elementaren Schwefel enthaltendes synthetisches Antischumpfmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält und ein Gehalt an elementarem Schwefel in dem negativen Elektrodenmaterial 0,2 mg/cm^3 oder mehr beträgt.
3. Blei-Säure-Batterie nach Anspruch 2, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält.
4. Blei-Säure-Batterie nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpfmittel 6000 $\mu\text{mol/g}$ oder weniger beträgt.
5. Blei-Säure-Batterie, wobei
eine negative Elektrodenplatte ein negatives Elektrodenmaterial umfasst, und
die Blei-Säure-Batterie mit einer negativen Elektrodenplatte versehen ist, die eine solche Eigenschaft aufweist, dass, wenn die Blei-Säure-Batterie einer konstanten Stromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten bei 25°C ausgehend von einem vollständig geladenen Zustand unterzogen wird, anschließend 15 Minuten lang stehen gelassen wird und anschließend 20 Minuten lang mit dem Potential einer negativen Elektrode geladen wird, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C)-Elektrode eingestellt ist, während ein während der Ladung 20 Minuten lang fließender Ladestrom gemessen wird, die Lösungsrate von Bleisulfat bei 25°C durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3 erhalten wird:

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_{l_0}(t) dl_0 \quad [\text{Mathematische Formel 1}]$$

$$i_{l_0}(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \quad \text{wenn } t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM}, \text{ und}$$

$$i_{l_0}(t) = 0 \quad \text{wenn } t > \frac{l_0 \rho}{2kM}; \quad [\text{Mathematische Formel 2}]$$

$$N(l_0) = N_{\text{total}} \cdot P(l_0) = N_{\text{total}} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad [\text{Mathematische Formel 3}]$$

Tabelle 1: Liste der Parameter

Parameter	Einheit	Erklärung
l	μm	Länge einer Seite des Bleisulfats
N (l_0)		Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
N _{gesamt}		Gesamtzahl der Bleisulfatpartikel
P(l_0)		Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l_0 beträgt
l _m	μm	Skalenparameter von P (l_0)
α	μm	Formparameter von P (l_0)
i	A	Strom

Parameter	Einheit	Erklärung
z		Valenz
F	C mol ⁻¹	Faraday- Konstante
k	mol s ⁻¹ cm ⁻²	Lösungsrate von Bleisulfat
l ₀	µm	Länge einer Seite des Bleisulfats bei t = 0
M	g mol ⁻¹	Molekulargewicht von Bleisulfat
ρ	g cm ⁻³	Dichte des Bleisulfats

6. Verfahren zur Messung einer Lösungsrate von Bleisulfat, umfassend:
 Unterziehen einer Blei-Säure-Batterie, die vollständig geladen ist, einer Konstantstromentladung bei 0,2 CA für 30 Minuten;
 Stehenlassen der Blei-Säure-Batterie für 15 Minuten;
 Laden der Blei-Säure-Batterie für 20 Minuten mit dem Potential einer negativen Elektrode, die auf -300 mV relativ zu dem Potential einer Pb|PbSO₄ (Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,30 bei 25°C) -Elektrode eingestellt ist, während ein Ladestrom gemessen wird, der während der Ladung 20 Minuten lang fließt; und
 Bestimmen der Lösungsrate von Bleisulfat durch ein nichtlineares Least-Squares-Verfahren gemäß den mathematischen Formeln 1 bis 3:

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_{l_0}(t) dl_0 \quad \text{[Mathematische Formel 1]}$$

$$i_{l_0}(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \quad \text{wenn } t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM}, \text{ und}$$

$$i_{l_0}(t) = 0 \quad \text{wenn } t > \frac{l_0 \rho}{2kM}; \text{ und} \quad \text{[Mathematische Formel 2]}$$

$$N(l_0) = N_{\text{total}} \cdot P(l_0) = N_{\text{total}} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad \text{[Mathematische Formel 3]}$$

[Tabelle 1]

Tabelle 1: Liste der Parameter

Parameter	Einheit	Erklärung
l	µm	Länge einer Seite des Bleisulfats
N(l ₀)		Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l ₀ beträgt
N _{gesamt}		Gesamtzahl der Bleisulfatpartikel
P(l ₀)		Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Bleisulfatteilchen, wobei jeweils die Länge einer Seite l ₀ beträgt
l _m	µm	Skalenparameter von P(l ₀)
α	µm	Formparameter von P(l ₀)
i	A	Strom
z		Valenz
F	C mol ⁻¹	Faraday- Konstante
k	mol s ⁻¹ cm ⁻²	Lösungsrate von Bleisulfat
l ₀	µm	Länge einer Seite des Bleisulfats bei t = 0
M	g mol ⁻¹	Molekulargewicht von Bleisulfat
ρ	g cm ⁻³	Dichte des Bleisulfats

7. Blei-Säure-Batterie nach Anspruch 5 oder 6, wobei das negative Elektrodenmaterial Bariumsulfat in einer Menge von 0,2 Massen-% oder mehr enthält.
8. Blei-Säure-Batterie nach Anspruch 5 oder 6, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpmittel in einer Menge von 0,05 Massen-% oder mehr enthält.
9. Blei-Säure-Batterie nach Anspruch 5 oder 6, wobei das negative Elektrodenmaterial ein synthetisches Antischumpmittel enthält und eine Konzentration an elementarem Schwefel in dem synthetischen Antischumpmittel 4000 $\mu\text{mol/g}$ oder mehr beträgt.
10. Blei-Säure-Batterie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei eine Dicke der negativen Elektrodenplatte 1,0 mm oder mehr beträgt.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

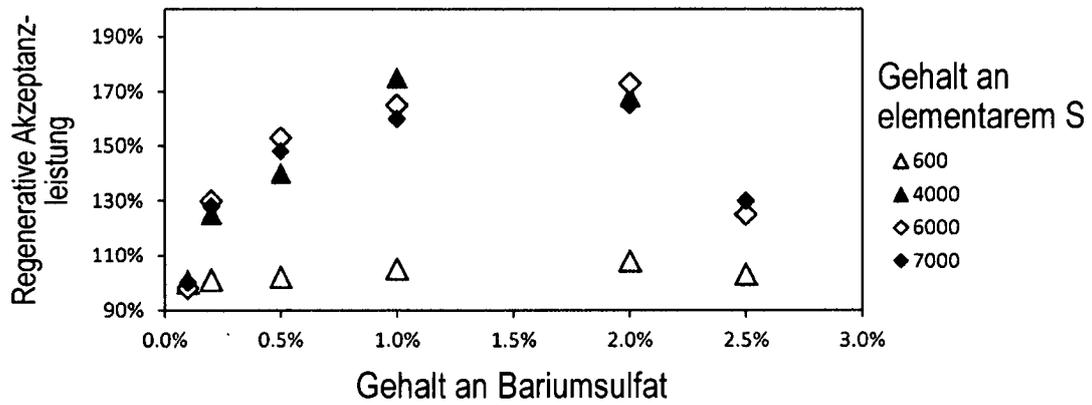


Fig. 2

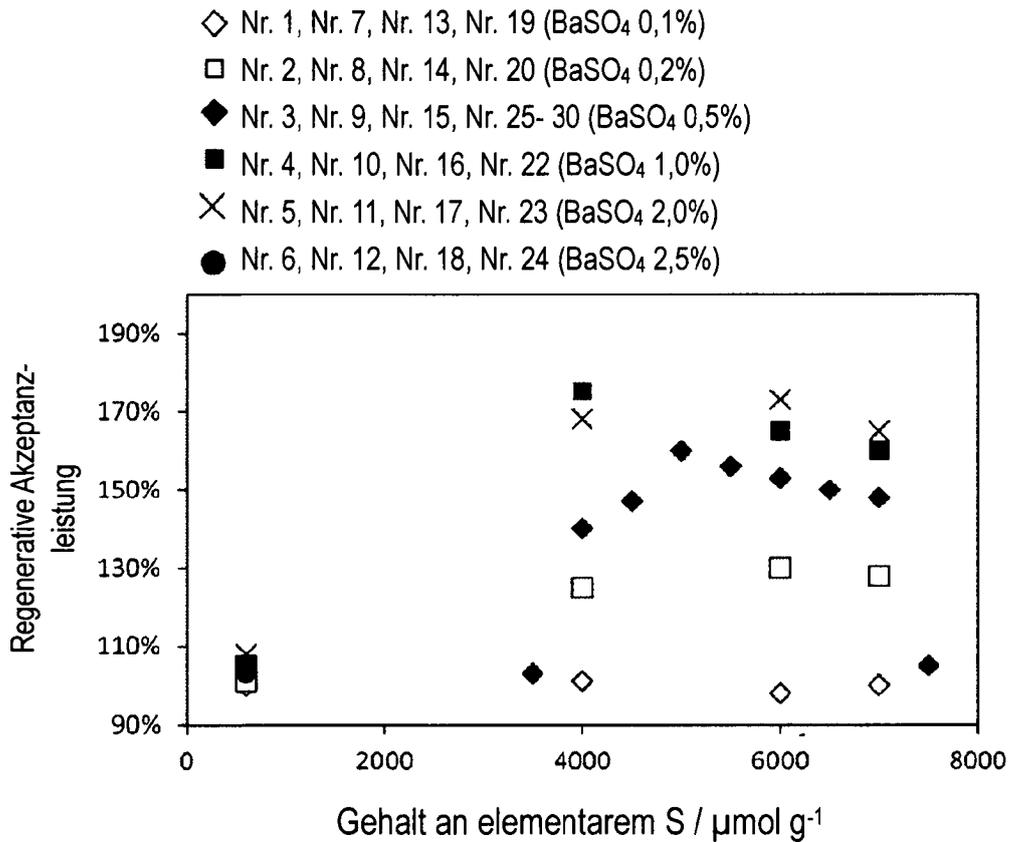


Fig. 3

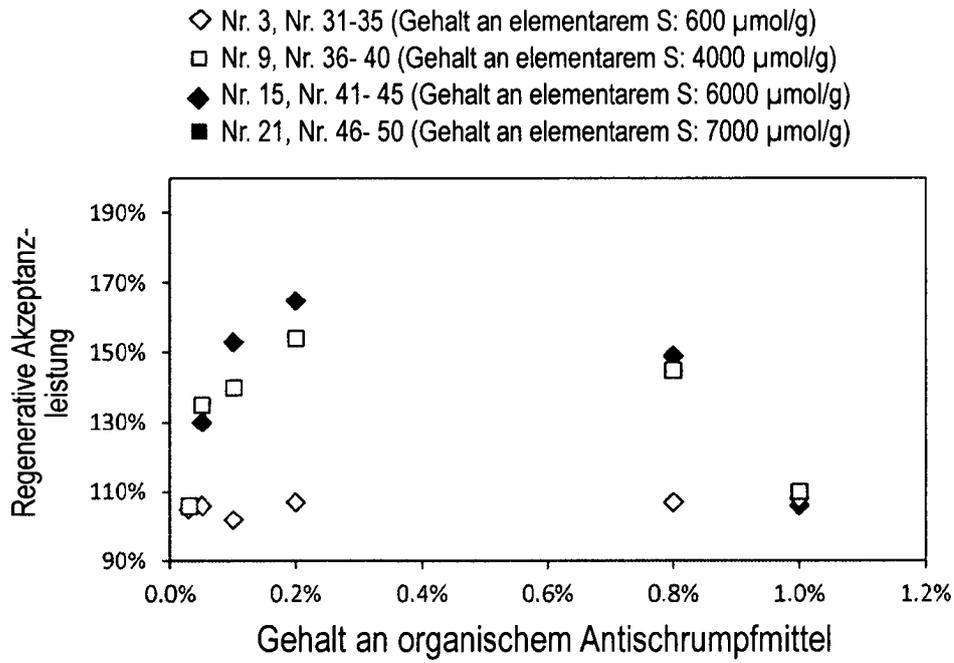


Fig. 4

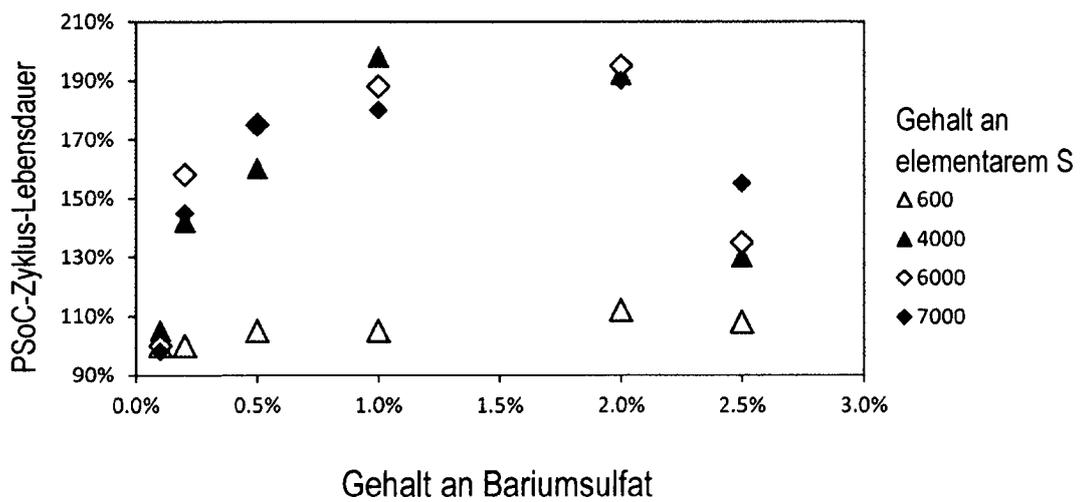


Fig. 5

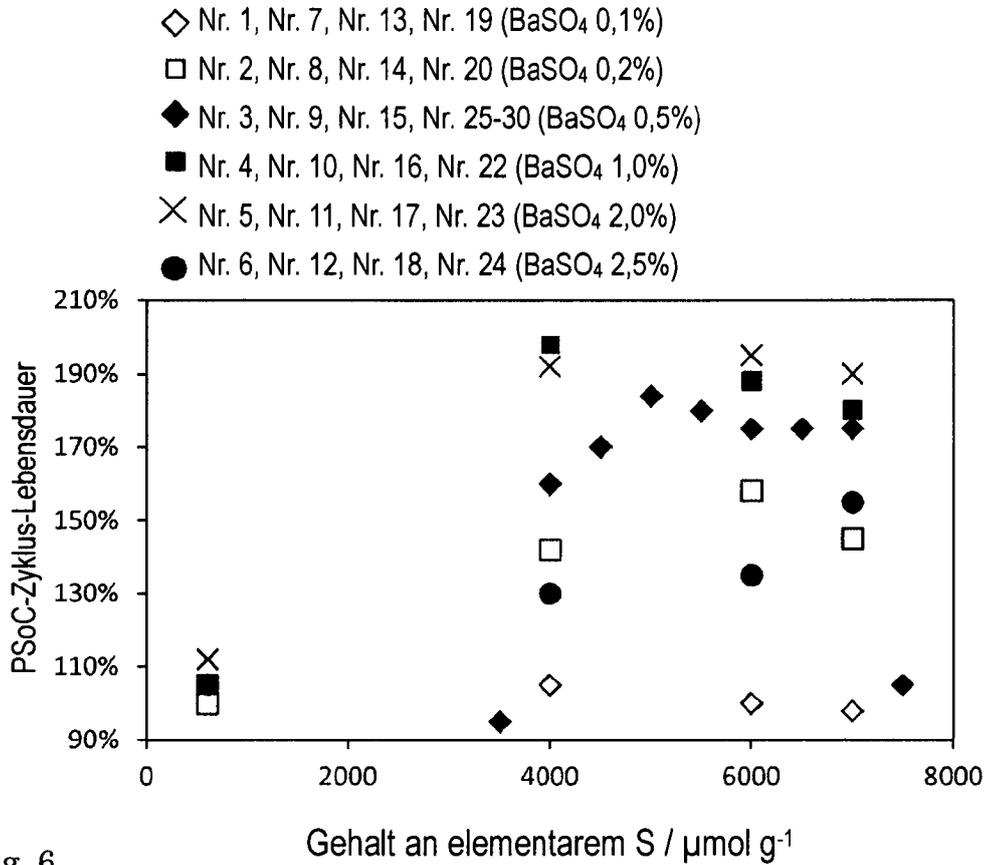


Fig. 6

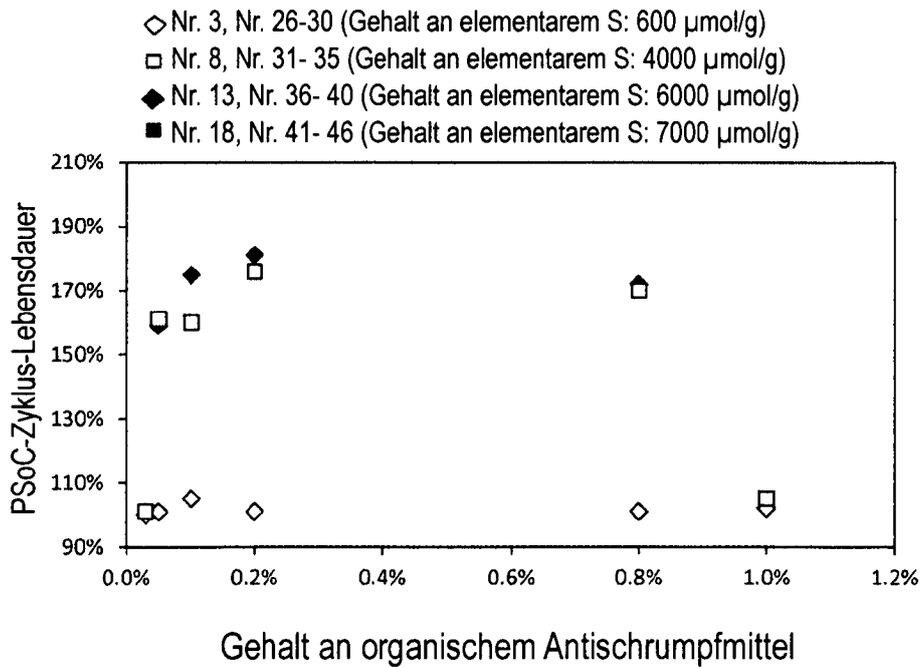


Fig. 7

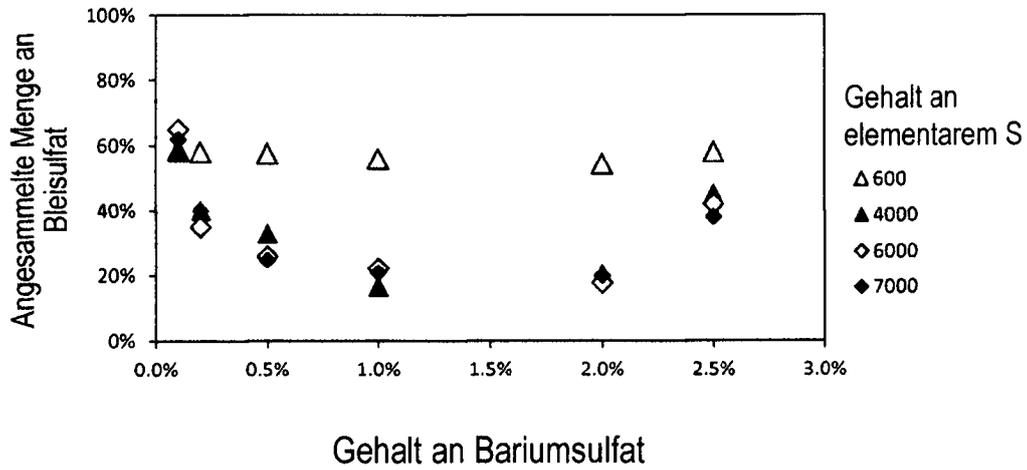


Fig. 8

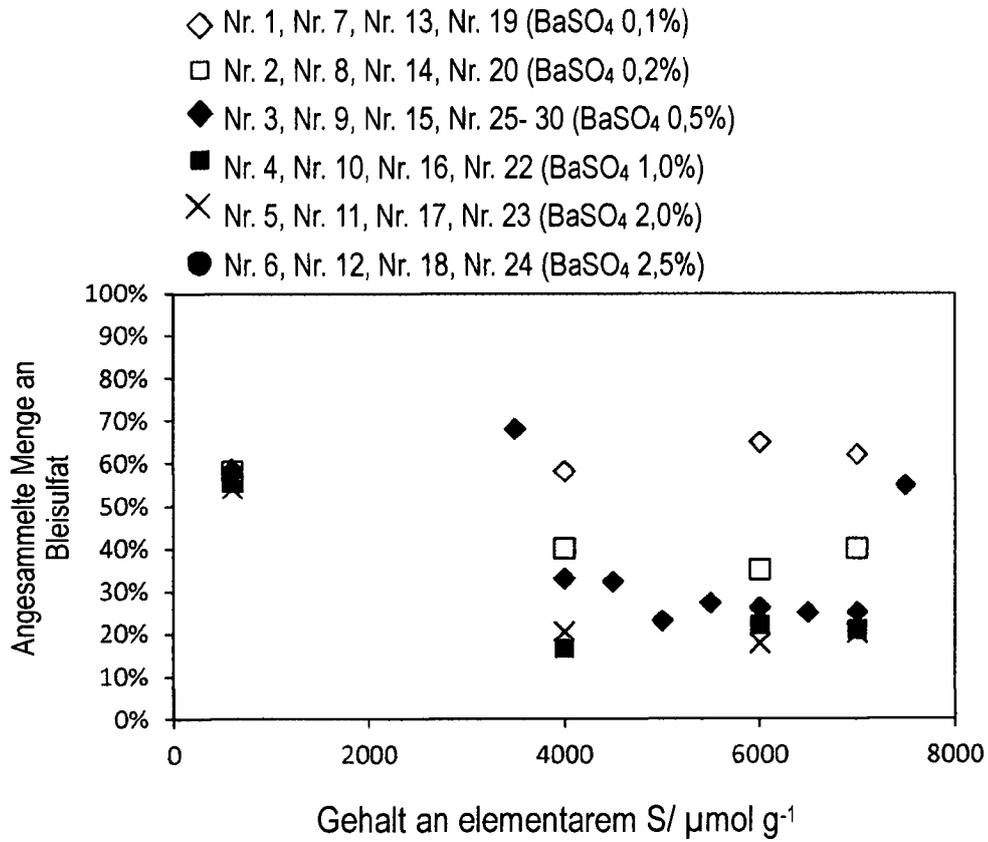


Fig. 9

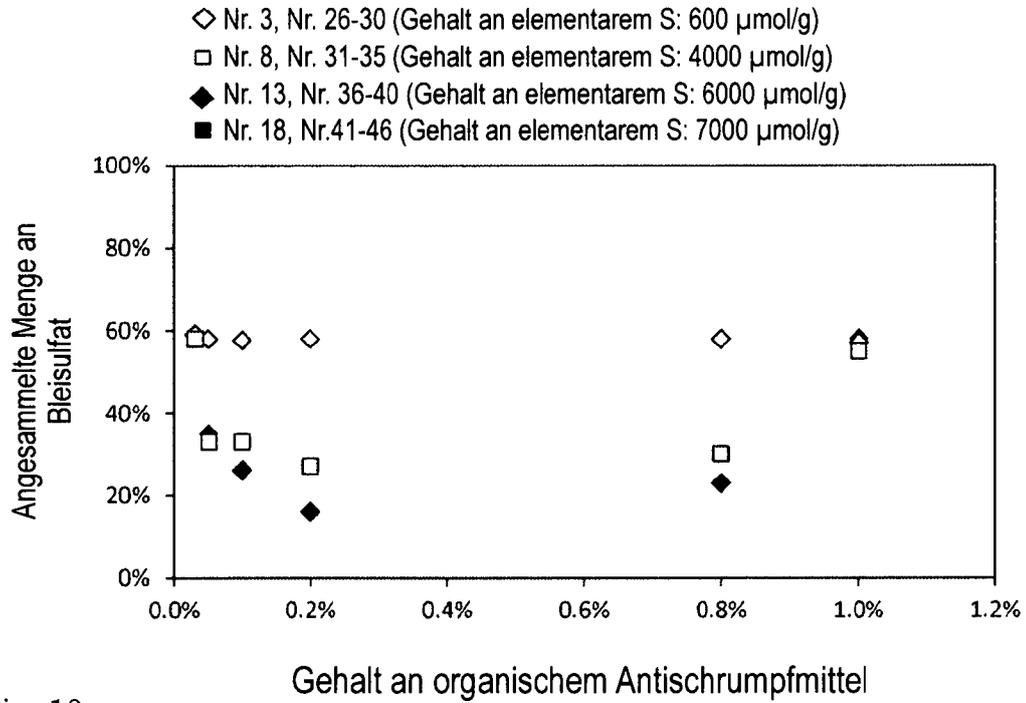


Fig. 10

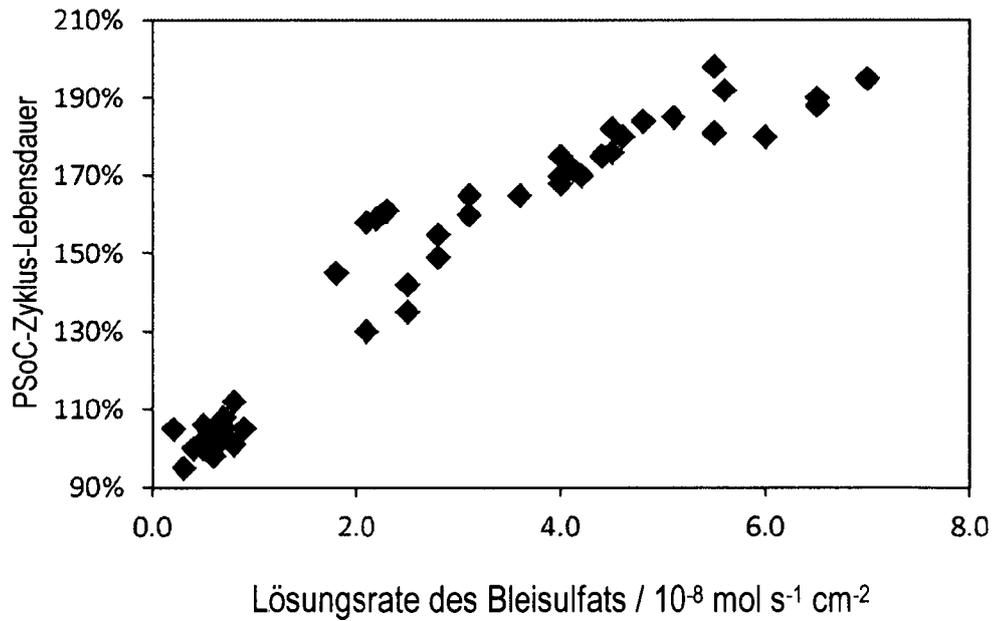


Fig. 11

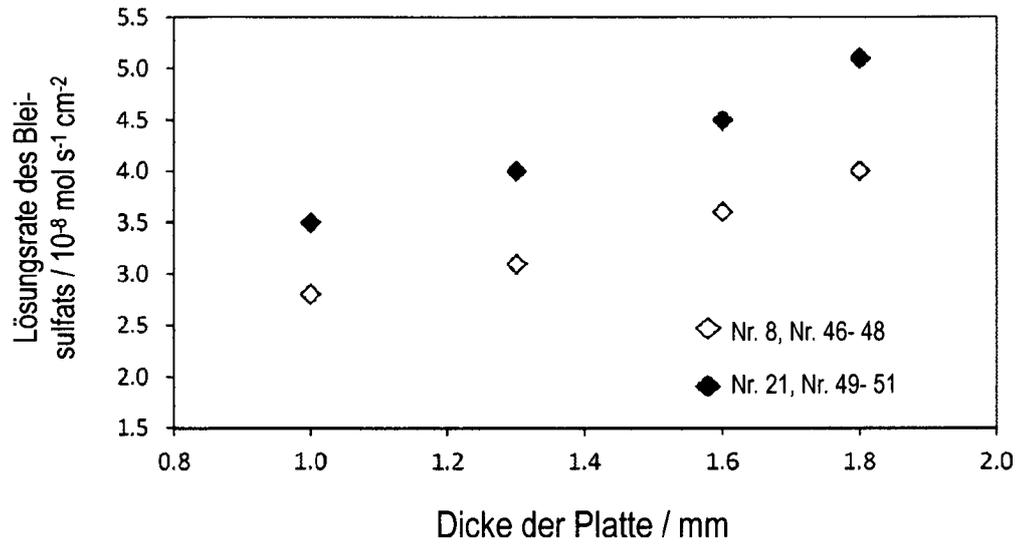


Fig. 12

