



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114514632 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 17

(21) 申请号 202080067273.1

(22) 申请日 2020.09.24

(30) 优先权数据

2019-178093 2019.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/035916 2020.09.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/060325 JA 2021.04.01

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本京都府

(72) 发明人 沟口泰纪 辻中彬人

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 朝鲁门

(51) Int.Cl.

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/68 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

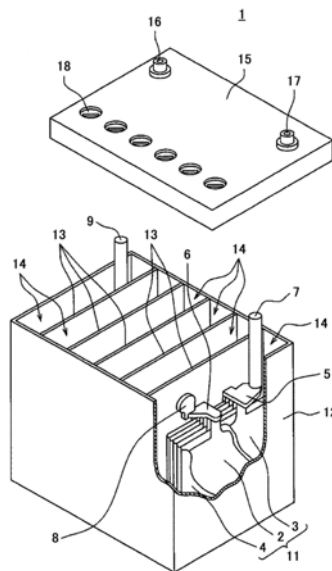
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

铅蓄电池

(57) 摘要

铅蓄电池具备正极板、负极板和电解液。上述正极板包含正极集电体和正极电极材料。上述负极板包含负极集电体和负极电极材料。上述正极集电体包含包含Ca和Sn的铅合金。上述正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下,并且Sn的含量为0.5质量%以上。上述负极电极材料包含选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的第一有机防缩剂(但不包含木质素化合物)。



1. 一种铅蓄电池,具备正极板、负极板和电解液,所述正极板包含正极集电体和正极电极材料,所述负极板包含负极集电体和负极电极材料,所述正极集电体包含包含Ca和Sn的铅合金,所述正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下,并且Sn的含量为0.5质量%以上,所述负极电极材料包含包含选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的第一有机防缩剂,但不包含木质素化合物。
2. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体的Ca的含量为0.14质量%以下。
3. 根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体中的Ca的含量为0.12质量%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体的Sn的含量为0.8质量%以上。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体中的Sn的含量为1.0质量%以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料进一步包含硫酸钡。
7. 根据权利要求6所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料中的所述硫酸钡的含量为0.6质量%以上。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述第一有机防缩剂包含所述单环式芳香族化合物的单元,所述单环式芳香族化合物的单元至少包含苯酚磺酸的单元。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述第一有机防缩剂包含所述单环式芳香族化合物的单元和双芳烃化合物的单元,所述双芳烃化合物的单元为选自双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元中的至少一种。
10. 根据权利要求9所述的铅蓄电池,其中,所述双芳烃化合物的单元至少包含双酚S化合物的单元。
11. 根据权利要求1~7中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述第一有机防缩剂包含所述双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元。
12. 根据权利要求11所述的铅蓄电池,其中,所述双酚S化合物的单元在所述第一有机防缩剂中,在所述双酚S化合物的单元和所述双酚A化合物的单元的总量中所占的摩尔比率为40摩尔%以上。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体的Ca的含量为0.01质量%以上。
14. 根据权利要求1~13中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述正极集电体的Sn的含量为5质量%以下。
15. 根据权利要求6所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料中的所述硫酸钡的含量为0.05质量%~5质量%。
16. 根据权利要求1~16中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述第一有机防缩剂包含作

为所述单环式芳香族化合物的单元的第一单元和作为其它的芳香族化合物的单元的第二单元。

17. 根据权利要求16所述的铅蓄电池, 其中, 所述第一单元在所述第一单元和所述第二单元的总量中所占的摩尔比率为10摩尔%~90摩尔%。

18. 根据权利要求11或12所述的铅蓄电池, 其中, 所述双酚S化合物的单元在所述双酚S化合物的单元和所述双酚A化合物的单元的总量中所占的摩尔比率为10摩尔%~90摩尔%。

19. 根据权利要求1~18中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述第一有机防缩剂的硫元素含量为 $300\mu\text{mol/g}$ ~ $8000\mu\text{mol/g}$ 。

20. 根据权利要求1~18中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述第一有机防缩剂的硫元素含量为 $300\mu\text{mol/g}$ 以上且小于 $2000\mu\text{mol/g}$ 。

21. 根据权利要求1~20中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述有机防缩剂的重均分子量(Mw)为7000~20000。

22. 根据权利要求1~21中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述负极电极材料进一步包含碳质材料。

23. 根据权利要求22所述的铅蓄电池, 其中, 所述负极电极材料中的所述碳质材料的含量为0.05质量%~5质量%。

铅蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铅蓄电池。

背景技术

[0002] 铅蓄电池除了车载用、产业用之外,还在各种各样的用途中使用。铅蓄电池包含负极板、正极板和电解液。负极板包含集电体和负极电极材料。在负极电极材料中添加了有机防缩剂。作为有机防缩剂,除了木质素磺酸钠等来自天然的有机防缩剂之外,还利用了合成有机防缩剂。作为合成有机防缩剂,例如可举出双酚的缩合物。

[0003] 专利文献1中记载了一种如下的铅蓄电池,其具备正极、负极和电解液的铅蓄电池,负极具有负极材料和负极集电体,负极材料包含双酚系树脂和负极活性物质,负极集电体具有耳部,耳部形成有Sn或Sn合金的表面层。

[0004] 专利文献2中记载了如下的一种液式铅蓄电池,其特征在于,是在具备以海绵状铅为主成分的负极活性物质和以二氧化铅作为主成分的正极活性物质、以及含有硫酸的流动自如的电解液的液式铅蓄电池中,负极活性物质含有选自碳、纤维素醚、多元羧酸及它们的盐中的至少一种物质和由具有磺酸基团的双酚系缩合物构成的水溶性高分子,正极活性物质含有铈。

[0005] 专利文献3中记载了如下的一种液式铅蓄电池,其特征在于,在具备以海绵状铅为主成分的负极活性物质和以二氧化铅作为主成分的正极活性物质、含有硫酸的流动自如的电解液的液式铅蓄电池中,负极活性物质在化学转化完毕的状态下按照海绵状铅100质量%,含有炭黑0.5质量%~2.5质量%、由具有磺酸基团作为取代基的双酚系缩合物构成的水溶性高分子、由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸和它们的盐构成的物质中的至少一种的多元羧酸化合物,并且电解液在化学转化完毕的状态下炭黑浓度为3质量ppm以下。

[0006] 专利文献4中记载了一种控制阀式铅蓄电池,其是具备正极板、负极板和电解液的控制阀式铅蓄电池,负极板具有负极集电体和负极电极材料,负极电极材料的密度大于 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$,负极电极材料含有有机防缩剂,有机防缩剂中的硫元素的含量大于 $600\mu\text{mol}/\text{g}$ 。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2017-79166号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2013/150754号

[0011] 专利文献3:日本特开2013-161606号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2018-18742号公报。

发明内容

[0013] 如果进行充放电循环,则有机防缩剂从负极电极材料缓缓地溶出,负极电极材料的比表面积降低,低温高倍率(HR)放电性能降低。另外,由于充放电循环,发生正极集电体的腐蚀,如果正极板的反应面积降低,则即使对置的负极板的反应面积降低,低温HR放电性

能也降低。这样的低温HR放电性能的降低特别是在高温环境下的充放电循环后很显著。

[0014] 本发明的一个侧面涉及一种铅蓄电池,具备正极板、负极板和电解液,

[0015] 上述正极板包含正极集电体和正极电极材料,

[0016] 上述负极板包含负极集电体和负极电极材料,

[0017] 上述正极集电体包含包含Ca和Sn的铅合金,

[0018] 上述正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下,并且Sn的含量为0.5质量%以上,

[0019] 上述负极电极材料包含包含选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的第一有机防缩剂(不包含木质素化合物)。

[0020] 发明效果

[0021] 能够抑制充放电循环后的铅蓄电池的低温HR放电性能的降低。

附图说明

[0022] 图1是表示本发明的一个侧面所涉及的铅蓄电池的外观和内部结构的、切开一部分的分解立体图。

具体实施方式

[0023] 本发明的一个侧面所涉及的铅蓄电池具备正极板、负极板和电解液。正极板包含正极集电体和正极电极材料。负极板包含负极集电体和负极电极材料。正极集电体包含包含Ca和Sn的铅合金。正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下,并且Sn的含量为0.5质量%以上。负极电极材料包含包含选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的第一有机防缩剂(不包含木质素化合物)。

[0024] 第一有机防缩剂是指具有选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的木质素化合物以外的有机防缩剂。第一有机防缩剂是合成有机防缩剂。用于铅蓄电池的合成有机防缩剂通常是有机缩合物(以下简称为缩合物)。缩合物是指可利用缩合反应得到的合成物。木质素化合物由于为天然材料,所以它被排出在作为合成物的缩合物(合成有机防缩剂)之外。

[0025] 一般而言,如果重复铅蓄电池的充放电,则有机防缩剂从负极电极材料缓缓地溶出,负极电极材料的比表面积降低,低温HR放电性能降低。另外,如果重复铅蓄电池的充放电,则发生正极集电体的腐蚀,正极板的反应面积降低。如果正极板的反应面积降低,则对置的负极板的反应面积也降低,因此低温HR放电性能也降低。特别是在高温环境下的充放电循环中,这样的低温HR放电性能的降低显著。

[0026] 第一有机防缩剂与来自天然的木质素化合物和双酚A化合物的缩合物不同,分子内不易形成具有平面结构的部分。因此,第一有机防缩剂相对于负极电极材料中包含的铅和硫酸铅的吸附性高。因此,即使在高温环境下进行了充放电,也可抑制有机防缩剂的溶出,从而抑制负极电极材料的比表面积的降低。对此,木质素化合物具有复杂的三维网筛结构。另外,双酚A化合物的缩合物具有连结双酚A化合物的2个苯环的亚甲基从苯环的表面脱离的结构。因此,木质素化合物和双酚A化合物的缩合物与第一有机防缩剂相比相对于负极电极材料中包含的铅和硫酸铅的吸附性劣化。

[0027] 另外,如果使用第一有机防缩剂,与木质素化合物和双酚A化合物的缩合物的情况相比,充电时的负极板的过电压减少,因此额定电压充电时的正极板的过电压增加。如果正极板的过电压增加,则不易进行正极集电体的腐蚀,正极板的有效反应面积减少。如果正极板的有效反应面积减少,则对置的负极板的有效反应面积也减少。因此,难以充分发挥由第一有机防缩剂带来的负极电极材料的比表面积降低的抑制效果。

[0028] 在本发明的一个侧面所涉及的铅蓄电池中,控制正极集电体中的Ca和Sn的含量,并且负极电极材料使用第一有机防缩剂。通过控制正极集电体中的Ca和Sn的含量,抑制正极集电体的腐蚀,抑制正极板和负极板的有效反应面积的减少。因此,充分发挥由第一有机防缩剂带来的负极电极材料的比表面积的降低抑制效果。这些结果是能够有效地抑制充放电循环后的低温HR放电性能的降低。

[0029] 本说明书中,充放电循环后的铅蓄电池的低温HR放电性能是指将满充电状态的铅蓄电池在规定的条件下反复充放电后的低温HR放电性能。更具体而言,在 $60^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的水槽内配置满充电状态的铅蓄电池,以25A放电4分钟,接着将电流的上限作为25A,以2.47V/电池充电10分钟。将该放电和充电的循环作为1次循环,重复960次循环后,测定低温HR放电性能。

[0030] 应予说明,本说明书中,液式的铅蓄电池的满充电状态是指根据JIS D 5301:2006的定义确定。更具体而言,在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽中,对铅蓄电池以作为额定容量(Ah)记载的数值的0.2倍的电流(A)充电到每15分钟测定的充电中的端子电压或温度换算成 20°C 的电解液密度连续3次其有效数字为3位地示出恒定值为止的状态,将该状态作为满充电状态。另外,在为控制阀式的铅蓄电池的情况下,满充电状态是指如下的状态:在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的气槽中,对铅蓄电池以作为额定容量(Ah)记载的数值的0.2倍的电流(A),进行2.23V/电池的恒电流恒电压充电,在恒电压充电时的充电电流(A)成为作为额定容量记载的数值的0.005倍的时刻结束充电。应予说明,作为额定容量记载的数值是将单位设为Ah的数值。将作为额定容量记载的数值作为基础设定的电流的单位为A。

[0031] 满充电状态的铅蓄电池是指将已化学转化的铅蓄电池进行满充电的铅蓄电池。如果铅蓄电池的满充电在化学转化后,则可以是在刚化学转化后,也可以是在从化学转化开始经过一段时间后进行。例如在化学转化后,可以对使用中(优选为使用初始)的铅蓄电池进行满充电。使用初始的电池是指使用开始后,没有经过多长时间,几乎没有劣化的电池。

[0032] 本说明书中,木质素化合物中包含木质素和木质素衍生物。木质素衍生物中包含具有类似木质素的三维结构的化合物。作为木质素衍生物,例如可举出选自改性木质素、木质素磺酸、改性木质素磺酸以及它们的盐(碱金属盐(钠盐等)、镁盐、钙盐等)中的至少一种。

[0033] 铅蓄电池可以是控制阀式(封闭式)铅蓄电池和液式(排气式)铅蓄电池中的一种。

[0034] 以下,对于本发明的实施方式所涉及的铅蓄电池和负极板,按照主要的构成要件进行说明,本发明并不限于以下的实施方式。

[0035] [铅蓄电池]

[0036] (负极板)

[0037] 负极板具备负极集电体和负极电极材料。负极电极材料是负极板中除负极集电体之外的部分。应予说明,有时负极板中贴附有垫、涂板纸等构件。这样的构件(贴附构件)与

负极板一体地使用,因此包含于负极板。另外,在负极板包含贴附构件的情况下,负极电极材料是负极板中除负极集电体和贴附构件之外的部分。其中,在隔离件贴附有贴附构件(垫、涂板纸等)的情况下,贴附构件的厚度包含于隔离件的厚度。

[0038] 负极集电体可以通过铅(Pb)或铅合金的铸造形成,也可以对铅片或铅合金片进行加工而形成。作为加工方法,例如可举出拉网加工或冲压(冲裁)加工。如果作为负极集电体使用格栅状的集电体时,则容易承载负极电极材料,因此是优选的。

[0039] 用于负极集电体的铅合金可以是Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金中的任一种。这些铅或铅合金可以进一步包含选自Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cu等中的至少1种作为添加元素。负极集电体可以具备表面层。负极集电体的表面层与内侧的层的组成可以不同。表面层可以形成于负极集电体的一部分。表面层可以形成于负极集电体的耳部。耳部的表面层可以含有Sn或Sn合金。

[0040] 负极电极材料包含第一有机防缩剂。负极电极材料进一步包含通常通过氧化还原反应而表现容量的负极活性物质(铅或者硫酸铅)。负极电极材料可以包含其它的有机防缩剂(以下有时称为第二有机防缩剂)、碳质材料以及其它的添加剂中的至少一种。作为添加剂,可以举出硫酸钡、纤维(树脂纤维等)等,但不限于这些。应予说明,充电状态的负极活性物质为海绵状铅,但未化学转化的负极板通常使用铅粉制作。

[0041] (有机防缩剂)

[0042] 负极电极材料包含有机防缩剂。有机防缩剂是指具有重复铅蓄电池的充放电时抑制作为负极活性物质的铅的收缩的功能的化合物中的有机化合物。负极电极材料如已经说明在有机防缩剂中包含第一有机防缩剂作为必须成分,根据需要可以进一步包含第二有机防缩剂。第二有机防缩剂是指第一有机防缩剂以外的有机防缩剂。有机防缩剂例如可以使用利用公知的方法合成的有机防缩剂,也可以使用市售品。

[0043] 作为各有机防缩剂,例如可举出有机缩合物(以下简称为缩合物)。缩合物是合成物,通常也称为合成有机防缩剂。缩合物可以包含芳香族化合物的单元(以下,也称为芳香族化合物单元)。芳香族化合物单元是指来自含于缩合物的芳香族化合物的单元。即,芳香族化合物单元是芳香族化合物的残基。缩合物可以包含一种芳香族化合物的单元,也可以包含二种以上。

[0044] 应予说明,有机防缩剂中也包含上述的木质素化合物。

[0045] 作为缩合物,例如可举出由芳香族化合物的醛化合物得到的缩合物。这样的缩合物可以通过使芳香族化合物与醛化合物反应而合成。这里,通过在亚硫酸盐的存在下进行芳香族化合物与醛化合物的反应、或者通过使用包含硫元素的芳香族化合物(例如双酚S)作为芳香族化合物,从而能够得到包含硫元素的缩合物。例如通过调节亚硫酸盐的量和包含硫元素的芳香族化合物的量中的至少一方,从而可以调节缩合物中的硫元素含量。在使用其他原料的情况下,可以依据该方法得到。为了得到缩合物进行缩合的芳香族化合物可以为一种,也可以为二种以上。应予说明,醛化合物可以为醛(例如甲醛),也可以为醛的缩合物(或聚合物)等。作为醛缩合物(或者聚合物),可举出多聚甲醛、三噁烷、四聚甲醛等。醛化合物可以单独使用一种,也可以并用二种以上。从与芳香族化合物的反应性高的观点考虑,优选为甲醛。

[0046] 芳香族化合物可以具有含硫基团。即,缩合物可以是在分子内包含多个芳香环和

作为含硫基团的硫元素的有机高分子。含硫基团可以与芳香族化合物所具有的芳香环直接键合,例如可以作为具有含硫基团的烷基链与芳香环键合。含硫基团中,优选为作为稳定形态的磺酸基团或磺酰基。磺酸基团可以以酸型存在,也可以如Na盐那样以盐型存在。

[0047] 含硫基团是负的极性强的官能团。这样的官能团在电解液中与水分子、氢离子、硫酸氢离子形成稳定的键合,因此有在缩合物的表面不均匀分布官能团的趋势。不均匀分布在表面的这样的官能团具有负电荷,因此在缩合物的缩合物间发生静电排斥。因此,缩合物的胶体粒子的缔合或凝集受到限制,胶体粒径容易变小。其结果认为负极电极材料的细孔径小,并且负极电极材料的相对电阻容易减少。因此,在使用具有含硫基团的缩合物的情况下,能够进一步确保高的防缩效果,容易得到优异的低温HR放电性能和充电可接受性。

[0048] 作为芳香族化合物所具有的芳香环,可举出苯环、萘环等。在芳香族化合物具有多个芳香环的情况下,多个芳香环可以以直接键合或连结基团(例如亚烷基(包含烷叉基)、磺酸基团)等连结。作为这样的结构,例如可举出双芳烃结构(联苯、联苯基烷烃、联苯砜等)。

[0049] 作为芳香族化合物,例如可举出具有上述的芳香环和官能团(羟基、氨基等)的化合物。官能团可以与芳香环直接键合,也可以作为具有官能团的烷基链键合。应予说明,羟基中也包含羟基的盐(-OMe)。氨基中也包含氨基的盐(与阴离子的盐)。作为Me,可举出键金属(Li、K、Na等)、周期表第二族金属(Ca、Mg等)等。芳香族化合物可以在芳香环中具有含硫基团和上述的官能团以外的取代基(例如烷基、烷氧基)。

[0050] 成为芳香族化合物单元的基础的芳香族化合物可以为选自双芳烃化合物和单环式芳香族化合物中的至少一种。

[0051] 作为双芳烃化合物,可举出具有羟基的双芳烃化合物(双酚化合物、羟基联苯化合物等)、具有氨基的双芳烃化合物(具有氨基的双芳基烷烃化合物、具有氨基的双芳基砜化合物、具有氨基的联苯化合物等)。其中,优选为具有羟基的双芳烃化合物(特别是,双酚化合物)。

[0052] 作为双酚化合物,优选为双酚A、双酚S、双酚F等。例如双酚化合物可以包含选自双酚A和双酚S中的至少1种。通过使用双酚A或双酚S,对负极电极材料容易得到更高的防缩效果。

[0053] 双酚化合物具有双酚骨架即可,双酚骨架可以具有取代基。即,双酚A具有双酚A骨架即可,其骨架可以具有取代基。双酚S具有双酚S骨架即可,其骨架可以具有取代基。

[0054] 作为单环式芳香族化合物,优选为羟基单烯烃化合物、具有氨基的单环式芳香族化合物(氨基单烯烃化合物)等。其中,优选为羟基单烯烃化合物。

[0055] 作为羟基单烯烃化合物,可举出羟基萘化合物、酚化合物等。例如优选使用作为酚化合物的苯酚磺酸化合物(苯酚磺酸或其置换体等)。此外,如已经论述地,在酚性羟基中也包含酚性羟基的盐(-OMe)。

[0056] 作为氨基单烯烃化合物,可举出氨基萘化合物、苯胺化合物(氨基苯磺酸、烷基氨基苯磺酸等)。

[0057] 木质素化合物以外的有机防缩剂的硫元素含量例如可以是 $2000\mu\text{mol/g}$ 以上,也可以是 $3000\mu\text{mol/g}$ 以上。如果使用具有这样的硫元素含量的有机防缩剂,则有机防缩剂的胶体粒径容易变小,也容易确保循环后的高低温HR放电性能。

[0058] 有机防缩剂中的硫元素含量为 $X\mu\text{mol/g}$ 是指有机防缩剂每1g中包含的硫元素的含

量为 $X\mu\text{mol}$ 。

[0059] 木质素化合物以外的有机防缩剂的硫元素含量的上限没有特别限制,例如可以为 $9000\mu\text{mol/g}$ 以下,可以为 $8000\mu\text{mol/g}$ 以下,也可以为 $7000\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0060] 应予说明,木质素化合物以外的有机防缩剂中也包含硫元素含量小于 $2000\mu\text{mol/g}$ 的物质。这样的有机缩剂的硫元素含量可以为 $300\mu\text{mol/g}$ 以上。

[0061] 木质素化合物以外的有机防缩剂的硫元素含量例如可以为 $2000\mu\text{mol/g}$ (或 $3000\mu\text{mol/g}$) $\sim 9000\mu\text{mol/g}$ 、 $2000\mu\text{mol/g}$ (或 $3000\mu\text{mol/g}$) $\sim 8000\mu\text{mol/g}$ 、 $2000\mu\text{mol/g}$ (或 $3000\mu\text{mol/g}$) $\sim 7000\mu\text{mol/g}$ 、 $300\mu\text{mol/g}\sim 9000\mu\text{mol/g}$ (或 $8000\mu\text{mol/g}$)、或者 $300\mu\text{mol/g}\sim 7000\mu\text{mol/g}$ (或小于 $2000\mu\text{mol/g}$)。

[0062] 木质素化合物以外的有机防缩剂的重均分子量(M_w)例如优选为7000以上。有机防缩剂的 M_w 例如为100000以下,也可以为20000以下。

[0063] 木质素化合物的硫元素含量例如小于 $2000\mu\text{mol/g}$,也可以为 $1000\mu\text{mol/g}$ 以下或者 $800\mu\text{mol/g}$ 以下。木质素化合物的硫元素含量的下限没有特别限制,例如为 $400\mu\text{mol/g}$ 以上。

[0064] 木质素化合物的 M_w 例如小于7000。木质素化合物的 M_w 例如为3000以上。

[0065] 应予说明,本说明书中,有机防缩剂的 M_w 通过凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography:GPC)求出。求出 M_w 时使用的标准物质是指聚苯乙烯磺酸钠。

[0066] M_w 使用下述的装置,按照下述的条件测定。

[0067] GPC装置:BUILD UP GPC系统SD-8022/DP-8020/AS-8020/CO-8020/UV-8020(东曹(株)制)

[0068] 柱:TSKgel G4000SWXL,G2000SWXL(7.8mm I.D. \times 30cm)(东曹(株)制)

[0069] 检测器:UV检测器, $\lambda=210\text{nm}$

[0070] 溶离液:浓度 1mol/L 的NaCl水溶液:乙腈(体积比=7:3)的混合溶液

[0071] 流速: 1mL/min 。

[0072] 浓度: 10mg/mL

[0073] 注入量: $10\mu\text{L}$

[0074] 标准物质:聚苯乙烯磺酸Na($M_w=275,000,35,000,12,500,7,500,5,200,1,680$)

[0075] 有机防缩剂中第一有机防缩剂是包含上述芳香族化合物的单元中选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的有机防缩剂(例如缩合物)。单环式芳香族化合物中优选为具有羟基(特别是酚性羟基)的单环式化合物(羟基单烯烃化合物等)。由具有酚性羟基的单环式芳香族化合物的醛化合物得到的缩合物主要是对酚性羟基以邻位和对位的至少一方(特别是邻位)缩合的状态。另一方面,由具有氨基的单环式化合物的醛化合物得到的缩合物是经由氨基缩合的状态。因此,在使用具有酚性羟基的单环式化合物的情况下,与使用具有氨基的单环式化合物的情况相比,有机防缩剂分子的芳香环彼此的扭转少,认为通过更容易得到平面结构,容易对铅和硫酸铅起作用。另外,酚性羟基与氨基等情况相比,第一有机防缩剂容易带负电,因此容易得到对铅高的吸附性。

[0076] 优选使用单环式芳香族化合物的单元中包含苯酚磺酸化合物的单元的第一有机防缩剂。这样的第一有机防缩剂具有酚性羟基和磺酸基团。酚性羟基和磺酸基团的负极性,与金属的亲合性也高。因此,通过苯酚磺酸,缩合物容易获取平面结构。因此,包含苯酚磺酸化合物的单元的缩合物对铅和硫酸铅具有更高的吸附性。因此,如果使用这样的缩合

物,则能够更有效地抑制缩合物从负极电极材料的溶出。

[0077] 第一有机防缩剂可以包含单环式芳香族化合物的单元(以下有时也称为第一单元)与其它的芳香族化合物的单元(以下有时称为第二单元的情况)。作为第二单元,例如可举出双芳烃化合物的单元。作为第二单元,例如可举出选自双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元中的至少一种。在包含第二单元的有机防缩剂中,一般芳香环在 π 电子间相互作用,容易获得刚性。然而,第一有机防缩剂中,通过第一单元,第二单元的 π 电子间相互作用受到阻碍,因此能够提高分子的柔软性。另外,有机防缩剂中通常包含大量的具有负极性的官能团。第一有机防缩剂中,认为通过提高分子的柔软性,第一有机防缩剂中包含的具有负极性的官能团容易不均匀分布在分子表面。因此,进一步抑制第一有机防缩剂从负极电极材料中的溶出,因此能够进一步抑制充放电循环后的低温HR放电性能的降低。

[0078] 在第一有机防缩剂包含第一单元和第二单元的情况下,这些单元的总量中所占的第一单元的摩尔比率例如为10摩尔%以上,可以为20摩尔%以上,也可以为40摩尔%以上或50摩尔%以上。在摩尔比率为这样的范围的情况下,第1防缩剂更容易获得平面结构。因此,为了减少从负极电极材料的溶出,因此可得到充放电循环后的高低温HR放电性能。第一单元的摩尔比率例如为90摩尔%以下,也可以为80摩尔%以下。在第一单元的摩尔比率为这样的范围的情况下,缩合物容易带负电。因此,由于从负极电极材料的溶出减少,因此能够确保充放电循环后的高低温HR放电性能。

[0079] 第一单元的摩尔比率可以为10摩尔%(或20摩尔%)~90摩尔%、10摩尔%~(或20摩尔%)80摩尔%、40摩尔%(或50摩尔%)~90摩尔%、或者40摩尔%(或50摩尔%)~80摩尔%。

[0080] 第二单元至少优选为双酚S化合物的单元。第一有机防缩剂中作为第二单元可以包含双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元。双酚S骨架具有将2个苯环以磺酰基连结的结构。双酚A骨架具有以二亚甲基将2个苯环连结的结构。磺酰基与二亚甲基相比从苯环平面的脱离少。因此,与双酚A化合物的单元的情况相比,双酚S化合物的单元的一方其第一有机防缩剂更容易获得平面结构。另外,由于磺酰基的存在,双酚S化合物的单元的一方与双酚A化合物的单元的情况相比第一有机防缩剂容易带负电。因此,如果作为第二单元使用至少具有双酚S化合物的单元的第一有机防缩剂,则第一有机防缩剂对铅的吸附性进一步提高。

[0081] 另外,作为第一有机防缩剂,可以使用至少包含双酚S化合物的单元的有机防缩剂(缩合物)。双酚S化合物如上述那样,由于磺酰基的存在,第一有机防缩剂容易带负电。因此,如果使用至少具有双酚S化合物的单元的第一有机防缩剂,则能够进一步提高第一有机防缩剂对铅的吸附性。另外,作为第一有机防缩剂,可以使用包含双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元的物质(缩合物)。具有这些单元的第一有机防缩剂仅与双酚S的缩合物相比胶体粒径小,可得到更高的防缩效果。

[0082] 在第一有机防缩剂包含双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元的情况下,这些单元的总量中所占的双酚S化合物的单元的摩尔比率例如为10摩尔以上,可以为20摩尔%以上。从容易确保由双酚S化合物带来的高吸附性的观点考虑,双酚S化合物的单元的摩尔比率优选为40摩尔%以上,也可以为50摩尔%以上。从更容易生成微细的胶体粒子的观点考虑,双酚S化合物的单元的摩尔比率例如为90摩尔%以下,也可以为80摩尔%以下。

[0083] 在第一有机防缩剂包含双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元的情况下,这些单元的总量中所占的双酚S化合物的单元的摩尔比率为10摩尔%(或20摩尔%以上)~90摩尔%、40摩尔%(或50摩尔%以上)~90摩尔%、10摩尔%~(或20摩尔%)80摩尔%、或者40摩尔%(或50摩尔%)~80摩尔%。

[0084] 第一有机防缩剂的硫元素含量和Mw可以分别从上述的范围中选择。

[0085] 第一有机防缩剂可以一种单独使用,也可以二种以上组合使用。

[0086] 作为上述的有机防缩剂中的第二有机防缩剂,例如可以举出由木质素化合物、双酚A化合物的醛化合物带来的缩合物。

[0087] 第二有机防缩剂可以一种单独使用,也可以二种以上组合使用。

[0088] 木质素化合物的硫元素含量例如小于 $2000\mu\text{mol/g}$,也可以为 $1000\mu\text{mol/g}$ 以下或 $800\mu\text{mol/g}$ 以下。木质素化合物的硫元素含量的下限没有特别限制,例如为 $400\mu\text{mol/g}$ 以上。

[0089] 木质素化合物的Mw例如小于7000。木质素化合物的Mw例如为3000以上。

[0090] 在将第一有机防缩剂和第二有机防缩剂并用的情况下,第一有机防缩剂和第二有机防缩剂的质量比可以任意地选择。即使在并用第二有机防缩剂的情况下,也可以根据第一有机防缩剂的质量比得到充放电循环后的低温HR放电性能的减少抑制效果。从确保充放电循环后的更高低温HR放电性能的观点考虑,有机防缩剂整体(即第一有机防缩剂与第二有机防缩剂的总量)中所占的第一有机防缩剂的比率优选为50质量%以上,可以为80质量%以上,也可以为90质量%以上或95质量%以上。

[0091] 负极电极材料中所包含的有机防缩剂的含量例如为0.01质量%以上,也可以为0.05质量%以上。有机防缩剂的含量例如为1.0质量%以下,也可以为0.5质量%以下。

[0092] 负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量为0.01质量%~1.0质量%、0.05质量%~1.0质量%、0.01质量%~0.5质量%,或0.05质量%~0.5质量%。

[0093] (硫酸钡)

[0094] 负极电极材料可以包含硫酸钡。如果使用第一有机防缩剂,则铅的表面由第一有机防缩剂覆盖,有充电可接受性降低的趋势。通过负极电极材料中使用硫酸钡,能够减少充电可接受性的降低。

[0095] 负极电极材料中的硫酸钡的含量例如为0.05质量%以上,也可以为0.1质量%以上或0.5质量%以上。从在充放电循环后确保更低的低温HR放电性能的观点考虑,优选将硫酸钡的含量设为0.6质量%以上,更优选设为0.8质量%以上。在硫酸钡的含量为这样的范围的情况下,放电时硫酸钡作为结晶核动作,生成大量的微细且容易反应的硫酸铅。因此,放电反应在负极板整体变得更均匀,负极电极材料的收缩收到抑制,维持大的比表面积。另外,由于大量的第一有机防缩剂在充放电循环后残存于负极电极材料,所以负极电极材料的表面利用第一有机防缩剂稳定化,维持较大的比表面积。据此能够确保充放电循环后的更高低温HR放电性能。

[0096] 另外,在第一有机防缩剂包含第一单元的情况下,与木质素化合物或双酚A的缩合物相比,放电时生成的硫酸铅的结晶容易变大,因此有充电可接受性略微变低的趋势。因此,在使用包含第一单元的第一有机防缩剂的情况下,使硫酸铅微细化,从确保更高的充电可接受性的观点考虑,优选将硫酸钡的含量设为0.6质量%以上,更优选为设为0.8质量%以上。

[0097] 负极电极材料中的硫酸钡的含量为5质量%以下,也可以为3质量%以下。

[0098] 负极电极材料中的硫酸钡的含量可以为0.05质量%(或0.1质量%)~5质量%、0.05质量%(或0.1质量%)~3质量%、0.5质量%(或0.6质量%)~5质量%、0.5质量%(或0.6质量%)~3质量%、或者0.8质量%~5质量%(或3质量%)。

[0099] (碳质材料)

[0100] 负极电极材料可以包含碳质材料。作为碳质材料,可以使用炭黑、石墨、硬碳、软碳等。作为炭黑,可例示乙炔碳、炉黑、灯黑等。炉黑中也包含科琴黑(商品名)。石墨可以是包含石墨型的结晶结构的碳质材料,也可以是人工石墨和天然石墨中的任一种。碳质材料可以一种单独使用,也可以组合二种以上。

[0101] 负极电极材料中的碳质材料的含量例如优选为0.05质量%以上,也可以为0.10质量%以上。碳质材料的含量例如为5质量%以下,也可以为3质量%以下。

[0102] 负极电极材料中的碳质材料的含量例如可以为0.05质量%~5质量%、0.05质量%~3质量%、0.10质量%~5质量%或0.10质量%~3质量%。

[0103] (负极电极材料的构成成分的分析)

[0104] 以下,对负极电极材料或其构成成分的分析方法进行说明。负极电极材料的构成成分的分析针对满充电状态的铅蓄电池的负极板进行。在构成成分的分析之前,从将化学转化后的铅蓄电池满充电后进行解体而得到分析对象的负极板。

[0105] 将得到的负极板进行水洗,从负极板除去硫酸成分。水洗是在水洗的负极板表面按压pH试验纸,进行到确认试验纸的颜色没有变化为止。其中,进行水洗的时间为2小时以内。水洗的负极板在减压环境下在 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥6小时左右。干燥后,在负极板包含贴附构件的情况下,通过剥离从负极板除去贴附构件。接下来通过从负极板分离负极电极材料,得到试样(以下也称为试样A)。试样A根据需要进行粉碎,供于分析。

[0106] (1) 有机防缩剂的分析

[0107] (1-1) 负极电极材料中的有机防缩剂的定性分析

[0108] 将粉碎的试样A浸渍于1mol/L的氢氧化钠(NaOH)水溶液,提取有机防缩剂。如果在提取物中包含多个有机防缩剂,则接下来,从提取物分离各有机防缩剂。对于各自的包含各有机防缩剂的分离物,能够过滤除去不溶成分,将得到的溶液脱盐后进行浓缩、干燥。脱盐使用脱盐柱进行,或使溶液通过离子交换膜而进行,或者将溶液置入透析管并浸渍在蒸馏水中而进行。通过将其干燥而得到有机防缩剂的粉末试样(以下也称为试样B)。

[0109] 将由使用这样得到的有机防缩剂的试样B测定的红外分光光谱、用蒸馏水等稀释试样B、用紫外可视吸光度计测定的紫外可视吸收光谱、或者用重水等规定的溶剂溶解试样B溶解得到的溶液的NMR光谱等得到的信息组合使用,确定有机防缩剂种类。

[0110] 应予说明,在上述提取物包含多个有机防缩剂的情况下,它们的分离如下进行。

[0111] 首先,通过利用红外分光、NMR和GC-MS中的至少一个测定上述提取物,从而判断是否包含多种有机防缩剂。接着,通过上述提取物的GPC分析测定分子量分布,如果多种有机防缩剂能够根据分子量进行分离,则基于分子量的不同,根据柱层析分离有机防缩剂。

[0112] 如果有机防缩剂中在官能团的种类和官能团的量中的至少一方不同,则溶解度不同。在难以根据分子量的不同分离有机防缩剂的情况下,利用这样的溶解度的不同,利用沉淀分离法分离一方的有机防缩剂。例如在包含2种有机防缩剂的情况下,在使上述提取物溶

解于NaOH水溶液的混合物中,滴下硫酸水溶液,调节混合物的pH,从而使一方的有机防缩剂凝集,分离。在不易进行因凝集导致的分离的情况下,利用官能团的种类和量中的至少一方的不同,根据离子交换色谱或者亲和层析色谱,分离有机防缩剂。由于使分离物再次溶解于NaOH水溶液,所以如上述那样通过过滤除去不溶成分。另外,将分离一方的有机防缩剂后的剩余的溶液浓缩。得到的浓缩物包含其它的有机防缩剂,由该浓缩物如上述那样通过过滤除去不溶成分。

[0113] (1-2) 负极电极材料中的有机防缩剂的含量的定量

[0114] 与上述(1-1)同样地针对各自的包含有机防缩剂的分离物,得到通过过滤除去不溶成分后的溶液。对于得到的各溶液,测定紫外可视吸收光谱。使用对各有机防缩剂有特征峰的强度和预先作成的标准曲线,求出负极电极材料中的各有机防缩剂的含量。

[0115] 应予说明,在有机防缩剂的含量获得未知的铅蓄电池测定有机防缩剂的含量时,由于无法精确地确定有机防缩剂的结构式,所以存在无法使用标准曲线相同的有机防缩剂。在这种情况下,使用由该电池的负极提取的有机防缩剂、紫外可视吸收光谱、红外分光光谱和NMR光谱等显示类似的形状的、能够从其他途径获得的有机高分子,制作标准曲线,从而使用紫外可视吸收光谱,测定有机防缩剂的含量。

[0116] (1-3) 有机防缩剂中的硫元素的含量

[0117] 与上述(1-1)同样地得到有机防缩剂的试样B后,根据氧燃烧烧瓶法,将0.1g的有机防缩剂中的硫元素变换为硫酸。此时,通过在置入了吸附液的烧瓶内使试样B燃烧,从而得到硫酸离子溶入吸附液的溶出液。接下来,将钍试剂(thorin)作为指示剂,通过过氯酸钡滴定溶出液,从而求出0.1g的有机防缩剂中的硫元素的含量(C0)。接下来,将C0设为10倍,计算每1g的有机防缩剂中的硫元素的含量($\mu\text{mol/g}$)。

[0118] (1-4) 有机防缩剂的构成单元的摩尔比的计算

[0119] 首先,将与上述(1-1)同样地分离的有机防缩剂(测定对象的有机防缩剂)的试样B溶解于氢氧化钠的重水溶液(pH10~13),制备测定用样品,使用该测定用样品,测定 $^1\text{H-NMR}$ 。由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的峰,识别有机防缩剂中包含的单元。在该 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,求出来自于各单元的峰的峰值强度的比(第1比)。

[0120] 接下来,合成包含与确定的结构相同的单元,并且各单元的摩尔分率已知的有机防缩剂(参照用有机防缩剂)。测定参照用有机防缩剂的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱。在该 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,求出来自于各单元的峰的峰强度的比(第2比)。

[0121] 使用参照用有机防缩剂制作铅蓄电池,形成满充电状态。由从满充电状态的铅蓄电池取出的负极板,与上述同样地采取试样A。使用该试样A,与上述(1-1)同样地得到试样B。将得到的试样B溶解于氢氧化钠的重水溶液(pH10~13),制备测定用样品,使用该测定用样品,测定 $^1\text{H-NMR}$ 。在该 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中,求出来自于各单元的峰的峰强度的比(第3比)。

[0122] 第3比与表示实际的摩尔分率的第2比存在偏差。因此,为了矫正,求出第2比和第3比与上述已知的摩尔分率的关系。该关系表示各单元的实际的摩尔分率与由铅蓄电池取出的情况下的有机防缩剂的各单元的峰的峰强度比的关系。该关系中通过应用第1比,从而由第1比求出测定对象的有机防缩剂的各单元的摩尔分率。并且,计算各单元的摩尔分率的合计中所占的各个单元的摩尔分率的比率(摩尔%),设为上述的各单元的摩尔比率。

[0123] 例如在第一有机防缩剂为由苯酚磺酸和双酚S的甲醛带来的缩合物的情况下,

$^1\text{H-NMR}$ 光谱中,在6.5ppm~6.6ppm的范围看到来自于双酚S单元的峰(P_{bs}),在比6.6ppm大且7.0ppm以下的范围看到来自于苯酚磺酸单元的峰(P_{ps})。双酚S单元和苯酚磺酸单元的摩尔分率由已知的第一有机防缩剂的 $^1\text{H-NMR}$ 求出峰 P_{bs} 的峰强度 I_{bs} 与峰 P_{ps} 的峰强度 I_{ps} 之比(第2比和第3比)。接着,求出第2比和第3比与已知的摩尔分率的关系。通过在该关系中应用摩尔分率未知的第一有机防缩剂的 $^1\text{H-NMR}$ 的峰 P_{bs} 的峰强度 I_{bs} 与峰 P_{ps} 的峰强度 I_{ps} 之比(第1比),从而求出该第一有机防缩剂的双酚S单元的摩尔分率 m_{bs} 和苯酚磺酸单元的摩尔分率 m_{ps} 。并且,计算摩尔分率 m_{bs} 与摩尔分率 m_{ps} 的合计中所占的苯酚磺酸单元的摩尔分率 m_{ps} 的比率(摩尔%),设为苯酚磺酸单元的摩尔比率。

[0124] (2) 碳质材料和硫酸钡的定量

[0125] 相对于被粉碎的试样A10g,加入50ml的20质量%浓度的硝酸,约加热20分钟,使铅成分作为硝酸铅溶解。接下来,过滤包含硝酸铅的溶液,滤出碳质材料、硫酸钡等固体成分。

[0126] 使得到的固体成分分散在水中并形成分散液后,使用筛从分散液除去碳质材料和硫酸钡以外的成分(例如为加强材料)。接下来对分散液,使用预先测定了质量的膜过滤器实施吸滤,将滤出的试样和膜过滤器一同在 $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的干燥器中进行干燥。得到的试样是碳质材料与硫酸钡的混合试样(以下称为试样C)。由干燥后的试样C与膜过滤器的合计质量减去膜过滤器的质量,测定试样C的质量(M_m)。其后,将干燥后的试样C与膜过滤器一起置入坩埚中,以 700°C 以上使其灼热灰化。残留的残渣是氧化钡。将氧化钡的质量变换为硫酸钡的质量而求出硫酸钡的质量(M_B)。从质量 M_m 减去质量 M_B ,计算碳质材料的质量。

[0127] (其他)

[0128] 负极板通过在负极集电体中涂布或填充负极浆料,通过熟成和干燥,制作未化学转化的负极板,其后可以通过对未化学转化的负极板进行化学转化而形成。负极浆料根据铅粉和有机防缩剂和根据需要在各种添加剂中加入水和硫酸进行混炼而制作。优选在熟成时以比室温高的温度且高的湿度,使未化学转化的负极板熟成。

[0129] 化学转化可以在包含铅蓄电池的电槽内的硫酸的电解液中,使包含未化学转化的负极板的极板组浸渍的状态下通过对极板组进行充电而进行。其中,化学转化可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。通过化学转化,生成海绵状铅。

[0130] (正极板)

[0131] 铅蓄电池的正极板通常包含正极集电体和正极电极材料。正极电极材料保持于正极集电体。铅蓄电池的正极板可以分为糊料式、包层式等。可以使用糊料式和包层式中的任意正极板。

[0132] 糊料式正极板中,正极电极材料是正极板中除正极集电体之外的部分。有时对正极板赋予垫块、垫纸等构件。这样的构件(贴附构件)与正极板一体使用,因此包含于正极板。另外,在正极板包含贴附构件(垫块、垫纸等)的情况下,正极电极材料是针对糊料式正极板在正极板中不包含正极集电体和贴附构件的部分。

[0133] 正极集电体可以通过铅合金的铸造形成,也可以加工铅片材或铅合金片材而形成。作为加工方法,例如可举出拉网加工或冲压(冲裁:punching)加工。如果作为正极集电体使用格栅状的集电体时,则容易承载正极电极材料,因而是优选的。

[0134] 正极集电体由包含Ca和Sn的铅合金构成。通过控制正极集电体中的Ca和Sn的含量,抑制由充放电循环带来的正极集电体的腐蚀,有效发挥第一有机防缩剂的效果。作为用

于正极集电体的铅合金,例如可举出Pb—Ca—Sn系合金。

[0135] 正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下。如果Ca的含量超过0.2质量%,则Pb合金的晶界大量析出富含Ca的相,晶界腐蚀显著,因此循环后的低温HR放电性能显著降低。从确保正极集电体的更高的腐蚀抑制效果的观点考虑,Ca的含量优选为0.14质量%以下或0.12质量%以下。在Ca的含量为这样的范围的情况下,可得到充放电循环后的更高的低温HR放电性能。Ca的含量例如为0.01质量%以上,也可以为0.03质量%以上或0.04质量%以上。

[0136] 正极集电体中的Ca的含量可以为0.01质量%(或0.03质量%)~0.2质量%、0.01质量%以上(或0.03质量%)~0.14质量%、0.01质量%(或0.03质量%)~0.12质量%、0.04质量%~0.2质量%(或0.14质量%)、或者0.04质量%~0.12质量%。

[0137] 正极集电体中的Sn的含量为0.5质量%以上。如果Sn的含量小于0.5质量%,则容易进行晶界腐蚀,因此循环后的低温HR放电性能显著降低。从确保正极集电体的更高的腐蚀抑制效果的观点考虑,Sn的含量优选为0.8质量%以上或1.0质量%以上。Sn的含量例如为5质量%以下,可以为3质量%以下。

[0138] 正极集电体中的Sn的含量可以为0.5质量%~5质量%(或3质量%)、0.8质量%~5质量%(或3质量%)、或者可以为1.0质量%~5质量%(或3质量%)。

[0139] 正极集电体中包含的Ca和Sn的定量可以根据例如JIS H2105所记载的铅分离电感耦合等离子体发光分光法来分析。对从铅蓄电池取出的正极板的正极集电体中包含的元素的含量进行分析的情况下,首先对正极板施加振动并使正极电极材料从正极集电体脱落后,使用陶瓷刀除去残存在正极集电体的周围的正极电极材料,将具有金属光泽的部分的一部分作为试样采取。利用酒石酸和稀硝酸分解所采取的试样,得到水溶液。对水溶液施加盐酸,使氯化铅沉淀,过滤,采取滤液。使用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma:ICP)发光分光分析装置(例如(株)岛津制作所制ICPS-8000),通过标准曲线法,分析滤液中的Ca浓度和Sn浓度,换算为正极集电体的单位质量的Ca含量和Sn含量。

[0140] 正极集电体可以具备表面层。正极集电体的表面层与内侧的层的组成可以不同。表面层可以形成于正极集电体的一部分。表面层可以仅形成于正极集电体的格栅部分、耳部分、或框骨部分。

[0141] 正极板中包含的极电极材料包含由氧化还原反应显示容量的正极活性物质(二氧化铅或者硫酸铅)。正极电极材料根据需要可以包含其它的添加剂。

[0142] 未化学转化的糊料式正极板通过在正极集电体中填充正极糊料,熟成并干燥而得到。正极糊料通过对铅粉、添加剂、水和硫酸进行混炼而调制。

[0143] 通过对未化学转化的正极板进行化学转化而得到正极板。化学转化可以通过在包含铅蓄电池的电槽内的硫酸的电解液中,使包含未化学转化的正极板的极板组浸渍的状态下对极板组进行充电而进行。其中,化学转化可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。

[0144] (隔离件)

[0145] 在负极板与正极板之间,可以配置隔离件。作为隔离件,例如可以使用选自无纺布和微多孔膜中的至少一个。夹杂于负极板与正极板之间的隔离件的厚度可以根据极间距离选择。隔离件的片数可以根据极间数选择。

[0146] 无纺布是无需纺织纤维而缠绕的垫,以纤维作为主体。对于无纺布,例如无纺布的

60质量%以上由纤维形成。作为纤维,可以使用玻璃纤维、聚合物纤维(聚烯烃纤维、丙烯酸纤维、聚酯纤维(聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等)等)、纸浆纤维等。其中,优选为玻璃纤维。无纺布可以包含纤维以外的成分(例如耐酸性的无机粉体、作为粘结剂的聚合物)。

[0147] 另一方面,微多孔膜为以纤维成分以外作为主体的多孔性的片材,例如将包含造孔剂(聚合物粉末和油中的至少一方等)的组合物挤出成型为片状后,除去造孔剂而形成细孔得到。微多孔膜优选为由具有耐酸性的材料构成,优选为以聚合物成分作为主体构成。作为聚合物成分,优选为聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)。

[0148] 隔离件例如可以仅由无纺布构成,也可以仅由微多孔膜构成。另外,隔离件可以根据需要是无纺布与微多孔膜的层叠物、使不同种类或同种类的材料贴合的物质、或者在不同种类或同种类的材料中将凹凸咬合的物质等。

[0149] 隔离件可以是片状,也可以是形成于袋状。可以在正极板与负极板之间夹持1张片状的隔离件的方式配置。另外,可以由折弯的状态的1张片状的隔离件夹持极板的方式配置。在该情况下,可以将通过折弯的片状的隔离件夹持的正极板和由折弯的片状的隔离件夹持的负极板重叠,由将正极板和负极板中的一方折弯的片状的隔离件夹持,可以与其它极板重叠。另外,可以将片状的隔离件折弯成蛇腹状,将正极板和负极板以在它们之间夹设有隔离件的方式夹入蛇腹状的隔离件。在使用折弯成蛇腹状的隔离件的情况下,可以以折弯部沿着铅蓄电池的水平方向的方式(例如以折弯部与水平方向平行的方式)配置隔离件,也可以以沿着铅直方向的方式(例如以折弯部与铅直方向平行的方式)配置隔离件。在折弯成蛇腹状的隔离件中,在隔离件的两个主面侧交替地形成有凹部。由于在正极板和负极板的各自的上部通常形成有耳部,因此在折弯部以沿着铅蓄电池的水平方向的方式配置隔离件的情况下,仅在隔离件的一个主面侧的凹部配置有正极板和负极板(即成为在邻接的正极板与负极板之间夹设有双重隔离件的状态)。在以折弯部沿着铅蓄电池的铅直方向的方式配置隔离件的情况下,可以在一个主面侧的凹部收纳正极板,在另一个主面侧的凹部收纳负极板(即可以在邻接的正极板与负极板之间夹设一层隔离件的状态)。在使用袋状的隔离件的情况下,袋状的隔离件可以收容正极板,也可以收容负极板。

[0150] 应予说明,本说明书中,在极板中,将设置有耳部的一侧设为上侧,将与耳部相反一侧作为下侧,确定上下方向。极板的上下方向可以与铅蓄电池的铅直方向的上下方向相同,也可以不同。即,铅蓄电池可以是纵置和横置中的任一者。

[0151] (电解液)

[0152] 电解液是包含硫酸的水溶液,可以根据需要使其凝胶化。电解液可以根据需要包含选自阳离子(例如金属阳离子)和阴离子(例如硫酸阴离子以外的阴离子(磷酸离子等))中的至少一个。作为金属阳离子,例如可以举出选自钠离子、锂离子、镁离子和铝离子中的至少一个。

[0153] 在满充电状态的铅蓄电池的电解液在20℃下的比重例如为1.20以上,可以为1.25以上。电解液的20℃下的比重为1.35以下,优选为1.32以下。

[0154] 满充电状态的铅蓄电池的电解液的20℃下的比重可以为1.20~1.35、1.20~1.32、1.25~1.35、或者1.25~1.32以下。

[0155] 铅蓄电池可以通过包含在电槽中收纳正极板、负极板和电解液来组装铅蓄电池的工序的制造方法得到。在铅蓄电池的组装工序中,隔离件通常以夹设于正极板与负极板之

间的方式配置。铅蓄电池的组装工序在将正极板、负极板和电解液收纳于电槽的工序后,根据需要包含将正极板和负极板中的至少一方化学转化的工序。正极板、负极板、电解液和隔离件分别在收纳于电槽前准备。

[0156] 图1表示本发明的一实施方式所涉及的铅蓄电池的一个例子的外观。

[0157] 铅蓄电池1具备收纳极板组11和电解液(未图示)的电槽12。电槽12内根据隔壁13分割成多个电池室14。在各电池室14中各收纳一个极板组11。电槽12的开口部由具备负极端子16和正极端子17的盖15封闭。在盖15以电池室为单位设置有液口栓18。补水时卸去液口栓18,供给补水液。液口栓18可以具有将在电池室14内产生的气体排出到电池外的功能。

[0158] 极板组11通过分别将多片负极板2和正极板3隔着隔离件4层叠而构成。这里,虽然示出了收纳负极板2的袋状的隔离件4,但隔离件的形态没有特别限定。在位于电槽12的一个端部的电池室14中,将多个负极板2并列连接的负极顶部6连接于贯通连接体8,将多个正极板3并列连接的正极顶部5与正极柱7连接。正极柱7与盖15的外部的正极端子17连接。位于电槽12的另一个端部的电池室14中,在负极顶部6连接有负极柱9,在正极顶部5连接有贯通连接体8。负极柱9与盖15的外部的负极端子16连接。各个贯通连接体8通过设置于隔壁13的贯通孔,将邻接的电池室14的极板组11彼此以串联的方式连接。

[0159] 正极顶部5通过利用将设置于各正极板3的上部的耳部彼此利用汇流排铸焊方法或燃料方式焊接而形成。负极顶部6通过根据正极顶部5的情况将设置于各负极板2的上部的耳部彼此进行焊接而形成。

[0160] 应予说明,铅蓄电池的盖15为单层结构(单盖),但并不限于图示例的情况。盖15例如可以具有具备中盖和外盖(或上盖)的双层结构。具有双层结构的盖可以在中盖与外盖之间具备将电解液从设置于中盖的环流口返回到电池内(中盖的内侧)的环流结构。

[0161] 以下集中记载本发明的一个侧面所涉及的铅蓄电池。

[0162] (1) 一种铅蓄电池,具备正极板、负极板和电解液,

[0163] 上述正极板包含正极集电体和正极电极材料,

[0164] 上述负极板包含负极集电体和负极电极材料,

[0165] 上述正极集电体包含包含Ca和Sn的铅合金,

[0166] 上述正极集电体中的Ca的含量为0.2质量%以下,并且Sn的含量为0.5质量%以上,

[0167] 上述负极电极材料包含包含选自单环式芳香族化合物的单元和双酚S化合物的单元中的至少一种的第一有机防缩剂(不包含木质素化合物)。

[0168] (2) 在上述(1)中,上述正极集电体中的Ca的含量为0.14质量%以下或者0.12质量%以下。

[0169] (3) 在上述(1)或(2)中,上述正极集电体中的Ca的含量可以为0.01质量%以上、0.03质量%以上、或者0.04质量%以上。

[0170] (4) 在上述(1)~(3)中的任一项,上述正极集电体中的Sn的含量为0.8质量%以上,或者1.0质量%以上。

[0171] (5) 在上述(1)~(4)中的任一项,上述正极集电体中的Sn的含量可以为5质量%以下,或者3质量%以下。

[0172] (6) 在上述(1)~(5)中的任一项,上述负极电极材料可以进一步包含硫酸钡。

[0173] (7) 在上述 (6), 上述负极电极材料中的上述硫酸钡的含量可以为0.05质量%以上、0.1质量%以上、0.5质量%以上、0.6质量%以上、或者0.8质量%以上。

[0174] (8) 在上述 (6) 或 (7), 上述负极电极材料中的上述硫酸钡的含量可以为5质量%以下, 或者3质量%以下。

[0175] (9) 在上述 (1) ~ (8) 中的任一项, 上述第一有机防缩剂可以包含上述单环式芳香族化合物的单元 (第一单元) 和其它的芳香族化合物的单元 (第二单元)。

[0176] (10) 在上述 (9) 中, 上述第二单元可以包含至少包含双芳烃化合物的单元, 上述双芳烃化合物的单元可以为选自双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元中的至少一种。

[0177] (11) 在上述 (10) 中, 上述双芳烃化合物的单元至少可以包含双酚S化合物的单元。

[0178] (12) 在上述 (1) ~ (11) 中的任一项, 上述单环式芳香族化合物的单元可以至少包含苯酚磺酸的单元。

[0179] (13) 在上述 (11) ~ (13) 中的任一项, 在上述第一单元和上述第二单元的总量所占的上述第一单元的摩尔比率可以为10摩尔%以上、20摩尔%以上、40摩尔%以上或者50摩尔%以上。

[0180] (14) 在上述 (11) ~ (13) 中的任一项, 在上述第一单元和上述第二单元的总量所占的上述第一单元的摩尔比率可以为90摩尔%以下、或者80摩尔%以下。

[0181] (15) 在上述 (1) ~ (8) 中任一项, 上述第一有机防缩剂可以包含上述双酚S化合物的单元和双酚A化合物的单元。

[0182] (16) 在上述 (15) 中, 上述第一有机防缩剂的、在上述双酚S化合物的单元和上述双酚A化合物的单元的总量所占的上述双酚S化合物的单元的摩尔比率可以为40摩尔%以上。

[0183] (17) 在上述 (15) 或者 (16) 中, 上述双酚S化合物的单元和上述双酚A化合物的单元的总量所占的上述双酚S化合物的单元的摩尔比率可以为10摩尔%以上、20摩尔%以上、40摩尔%以上或者50摩尔%以上。

[0184] (18) 在上述 (15) ~ (17) 中的任一项, 在上述双酚S化合物的单元和上述双酚A化合物的单元的总量所占的上述双酚S化合物的单元的摩尔比率可以为90摩尔%以下、或者80摩尔%以下。

[0185] (19) 在上述 (1) ~ (18) 中的任一项, 上述第一有机防缩剂的硫元素含量可以为300 $\mu\text{mol/g}$ 以上、2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上、或者3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上。

[0186] (20) 在上述 (1) ~ (19) 中的任一项, 上述第一有机防缩剂的硫元素含量可以为8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0187] (21) 在上述 (1) ~ (18) 中的任一项, 上述第一有机防缩剂的硫元素含量可以为小于2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0188] (22) 在上述 (21), 上述第一有机防缩剂的硫元素含量可以为300 $\mu\text{mol/g}$ 以上。

[0189] (23) 在上述 (1) ~ (22) 中的任一项, 上述有机防缩剂的重均分子量 (M_w) 可以为7000以上。

[0190] (24) 在上述 (1) ~ (23) 中的任一项, 上述有机防缩剂的重均分子量 (M_w) 为100000以下, 或者可以为20000以下。

[0191] (25) 在上述 (1) ~ (24) 中的任一项, 上述负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量 (上述第一有机防缩剂和上述第一有机防缩剂以外的有机防缩剂 (第二有机防缩剂) 的含

量的合计)可以为0.01质量%~0.05质量%。

[0192] (26)在上述(1)~(25)中的任一项,上述负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量(上述第一有机防缩剂和上述第一有机防缩剂以外的有机防缩剂(第二有机防缩剂)的含量的合计)可以为1.0质量%以下、或者0.5质量%以下。

[0193] (27)在上述(1)~(26)中的任一项,上述负极电极材料可以进一步包含碳质材料。

[0194] (28)在上述(27),上述负极电极材料中的上述碳质材料的含量可以为0.05质量%、或者0.10质量%以上。

[0195] (29)在上述(27)或者(28),上述负极电极材料中的上述碳质材料的含量可以为5质量%以下、或者3质量%以下。

[0196] (30)在上述(1)~(29)中的任一项,满充电状态的上述铅蓄电池的电解液的在20℃下的比重可以为1.20以上、或者1.25以上。

[0197] (31)在上述(1)~(30)中的任一项,满充电状态的上述铅蓄电池的电解液的在20℃下的比重可以为1.35以下、或者1.32以下。

[0198] [实施例]

[0199] 以下,基于实施例和比较例具体说明本发明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0200] 《铅蓄电池A1-1~A3-12、R1-1~R3-2和B1-1~B2》

[0201] (1)铅蓄电池的制作

[0202] (a)负极板的制作

[0203] 将铅粉、水、稀硫酸、炭黑、有机防缩剂、根据需要的硫酸钡进行混合得到负极浆料。此时,均按照已叙述的顺序求出的负极电极材料中的有机防缩剂的含量和炭黑的含量分别以成为0.10质量%、0.30质量%的方式将各成分混合。另外,硫酸钡按照已叙述的顺序求出的硫酸钡含量以成为表1所示的值的方式与其它的成分一起混合。将负极浆料填充到作为负极集电体的Pb-Ca-Sn系合金制的拉网格栅的网眼部,熟成并干燥,得到未化学转化的负极板。

[0204] 作为有机防缩剂,使用表1所示的缩合物。表1所示的缩合物如下所述。应予说明,各有机防缩剂的单体的摩尔比相当于按照已叙述的顺序求出的单元的摩尔比率。

[0205] a1:双酚S与苯酚磺酸(=2:8(摩尔比))的甲醛缩合物(硫元素含量:4000 $\mu\text{mol/g}$, Mw:8000)

[0206] a2:双酚A与苯酚磺酸(=2:8(摩尔比))的甲醛缩合物(硫元素含量:4000 $\mu\text{mol/g}$, Mw:8000)

[0207] a3:在亚硫酸钠的存在下使双酚S与双酚A(=4:6(摩尔比))和甲醛缩合而成的缩合物(硫元素含量:5000 $\mu\text{mol/g}$, Mw:9000)

[0208] b1:木质素磺酸钠(硫元素含量:600 $\mu\text{mol/g}$, Mw:5500)

[0209] b2:在亚硫酸钠的存在下使双酚A与甲醛缩合的缩合物(硫元素含量:3000 $\mu\text{mol/g}$, Mw:9000)

[0210] (b)正极板的制作

[0211] 将原料的铅粉与硫酸水溶液混合,得到正极糊料。将正极糊料填充于作为正极集电体的铅合金格栅的网眼部,进行熟成干燥,得到未化学转化的正极板。应予说明,作为正极集电体,使用按照已叙述的顺序求出的Ca含量和Sn含量为表1所示的值的Pb-Ca-Sn

合金制的拉网格栅。

[0212] (c) 铅蓄电池的制作

[0213] 将未化学转化的负极板收纳在由聚乙烯制的微多孔膜形成的袋状隔离件,由未化学转化的负极板5张和未化学转化的正极板4张来形成极板组。

[0214] 将极板组插入到电槽内,注液电解液,在电槽内实施化学转化,制作铅电池的额定电压为12V,额定容量为30Ah(5小时率)的液式的铅蓄电池E1~E3和R1~R5。作为电解液,使用化学转化后的比重为1.28(20℃)的硫酸水溶液。应予说明,利用上述的化学转化,铅蓄电池成为满充电状态。

[0215] (2) 评价

[0216] (2-1) 初始性能

[0217] (a) 低温HR放电性能

[0218] 将所制作的铅蓄电池在放电电流150A下放电到在 $-15^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 下端子电压到达1V/电池,求出此时的放电时间(放电持续时间)(s)。将铅蓄电池B1-3的放电持续时间设为100时的比率(%)作为低温HR放电性能的指标。

[0219] (b) 充电可接受性

[0220] 使用所制作的铅蓄电池,测定第10秒的电量。具体而言,对铅蓄电池以7.2A放电30分钟。接着,对铅蓄电池将电流的上限作为100A,以2.4V/电池进行恒电流恒电压充电,测定此时的10秒钟的累计电量(第10秒电量)。任一作业在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 的水槽中进行。

[0221] (2-2) 充放电循环后的低温HR放电性能

[0222] 将制作的铅蓄电池以25A放电4分钟。接着,对铅蓄电池将电流的上限设为25A,在2.47V/电池充电10分钟。将该放电和充电的循环设为1循环,重复960次循环。任一作业在 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的水槽中进行。

[0223] 重复上述的放电和充电的循环后,按照上述(2-1)(a)的顺序求出放电持续时间。将铅蓄电池B1-2的放电持续时间设为100时的比率(%)作为低温HR放电性能的指标。

[0224] 将结果示于表1。

[0225] 表1

[0226]

电池	有机防缩剂	硫酸Ba含量 (质量%)	正极集电体		初期性能		充放电循环后		
			Ca含量 [mass%]	Sn含量 [mass%]	低温HR放电性能 [%]	充电可接受性能 [%]	低温HR放电性能 [%]		
A1-12	a1	0	0.075	2.0	126	88	116		
A1-11		0.6			135	96	133		
A1-1		0.8			137	102	142		
A1-2		1.0			139	103	146		
A1-3		1.5			141	105	150		
A1-4		3.0			140	106	150		
A1-5		0.8			0.04	136	101	142	
A1-6			0.12	137	102	140			
A1-7			0.075	1.0	137	101	138		
A1-8			0.075	3.0	138	102	141		
A1-9			0.18	2.0	138	102	118		
A1-10			0.075	0.5	135	100	122		
R1-1			0.23	2.0	138	102	99		
R1-2			0.075	0.2	134	100	99		
A2-1			a2	0.8	0.075	2.0	112	101	132
A2-2				3.0			115	105	145
A3-12		a3	0	0.075	2.0	103	93	110	
A3-11	0.6		108			101	120		
A3-1	0.8		109			103	125		
A3-2	1.0		110			104	128		
A3-3	1.5		111			105	131		
A3-4	3.0		111			105	130		
A3-5	0.8		0.04			110	100	126	
A3-6			0.12	111	101	121			
A3-7			0.075	1.0	110	101	120		
A3-8			0.075	3.0	110	102	124		
A3-9			0.18	2.0	110	100	108		
A3-10			0.075	0.5	107	101	110		
R3-1			0.23	2.0	109	100	97		
R3-2			0.075	0.2	107	100	98		
B1-1			b1	0	0.075	2.0	98	91	96
B1-2				0.6			100	100	100
B1-3	0.8			101			101	101	
B1-4	1.0	101		102			103		
B1-5	1.5	102		103			104		
B1-6	3.0	102		104			103		
B1-7	0.8	0.04		101			101	102	
B1-8		0.12		102	100	100			
B1-9		0.075		1.0	101	102	100		
B1-10		0.075		3.0	102	101	102		
B1-11		0.18		2.0	102	101	97		
B1-12		0.075		0.5	99	102	99		
B1-13		0.23		2.0	102	102	90		
B1-14		0.075		0.2	99	101	95		
B2	b2	0.8		0.075	2.0	105	103	119	

[0227] 如表1所示,在使用第一有机防缩剂a1~a3的铅蓄电池中,与使用木质素磺酸钠或双酚A的缩合物的铅蓄电池比较,充放电循环后的低温HR放电性能格外提高。在使用木质素磺酸钠的铅蓄电池中,即使变更正极集电体中的Ca含量、Sn含量或者硫酸钡的含量,充放电循环后的低温HR放电性能的变化为4%以下。对此,在使用第一有机防缩剂的铅蓄电池中,充放电循环后的低温HR放电性能大幅度提高到8%~50%。

[0228] 另外,与正极集电体中的Ca含量超过0.2质量%的情况相比,在为0.2质量%以下的情况下,循环后的低温HR放电性能格外提高。相同地与正极集电体中的Sn含量小于0.5质量%的情况比较,在为0.5质量%以上的情况下,循环后的低温HR放电性能也格外提高。另外,这样的提高效果可以说在使用木质素磺酸钠的情况下无法得到,对第一有机防缩剂是特有的效果。

[0229] 在使用木质素磺酸钠的情况下,充电可接受性和充放电循环后的低温HR放电性能即使硫酸钡的含量从0.6质量%增加到0.8质量%,也几乎没有变化。然而,在使用第一有机防缩剂的情况下,如果硫酸钡的含量从0.6质量%变为0.8质量%,则充电可接受性和充放电循环后的低温HR放电性能大幅度增加。因此,从确保进一步高的充电可接受性和充放电循环后的低温HR放电性能的观点考虑,硫酸钡的含量优选为0.8质量%以上。

[0230] 产业上的利用可能性

[0231] 本发明的一个侧面所涉及的负极板和铅蓄电池可以应用到控制阀式和液式的铅蓄电池。铅蓄电池例如可以作为汽车或自行车等启动用的电源、自然能量的储藏装置和电动车辆(叉车等)等产业用蓄电装置的电源优选地利用。应予说明,这些用途仅是例示,并不限于这些用途。

[0232] 符号说明

[0233] 1:铅蓄电池,2:负极板,3:正极板,4:隔离件,5:正极顶部,6:负极顶部,7:正极柱,8:贯通连接体,9:负极柱,11:极板组,12:电槽,13:隔壁,14:电池室,15:盖,16:负极端子,17:正极端子,18:液口栓

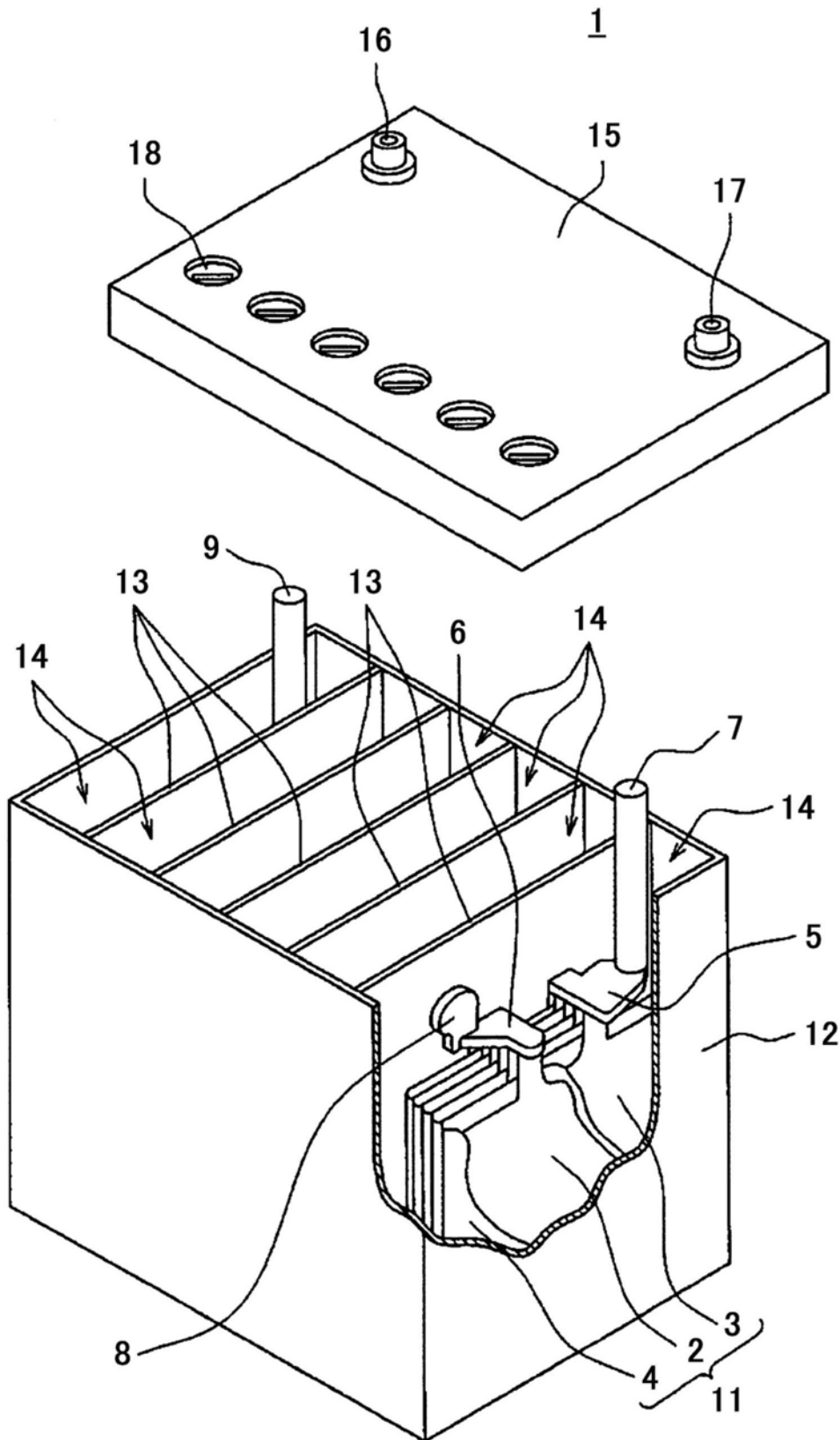


图1