(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113906610 A
(43)申请公布日 2022.01.07

(21)申请号 202080040526.6
(22)申请日 2020.05.29
(30)优先权数据
2019-103305 2019.05.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/021478 2020.05.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/241881 JA 2020.12.03
(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 佐佐木绘里子 笼桥宏树
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 崔兰
(51)Int.Cl.
H01M 10/06(2006.01)
H01M 10/12(2006.01)

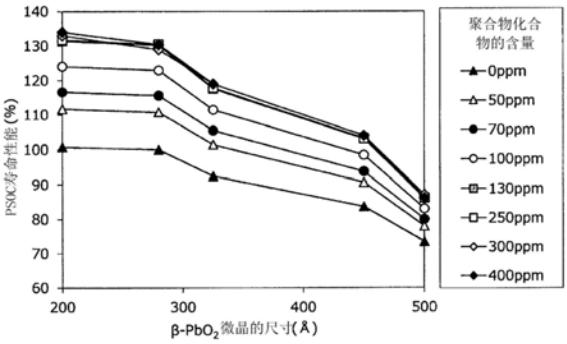
权利要求书2页 说明书38页 附图2页

(54)发明名称

铅蓄电池

(57)摘要

本发明提供一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液。上述正极板具备正极电极材料。上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶。化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上。上述负极板具备负极电极材料。上述负极电极材料包含聚合物化合物。上述聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中于3.2ppm～3.8ppm的范围有峰，或者包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构。



CN 113906610 A

1.一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液；

所述正极板具备正极电极材料，

所述正极电极材料包含β-PbO_2微晶，

化成后的所述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上，

所述负极板具备负极电极材料，

所述负极电极材料包含聚合物化合物，

所述聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中，在3.2ppm～3.8ppm的范围有峰。

2.根据权利要求1所述的铅蓄电池，其中，所述化成后的所述β-PbO_2微晶的尺寸为450Å以下。

3.根据权利要求1或2所述的铅蓄电池，其中，所述负极电极材料中的所述聚合物化合物的含量以质量基准计，为30ppm以上。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的铅蓄电池，其中，所述负极电极材料中的所述聚合物化合物的含量以质量基准计，为320ppm以下。

5.根据权利要求1～4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。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的铅蓄电池，其中，所述聚合物化合物包含键合于末端基团的氧原子、键合于所述氧原子的-CH_2-基和/或-CH＜基，

所述^{1}H-NMR谱中，在所述峰的积分值、所述-CH_2-基的氢原子的峰的积分值和所述-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中，所述峰的积分值所占的比例为85％以上。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的铅蓄电池，其中，所述聚合物化合物包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构。

8.根据权利要求7所述的铅蓄电池，其中，所述聚合物化合物包含选自具有所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种，

所述羟基化合物为选自聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、以及聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物中的至少一种。

9.根据权利要求7或8所述的铅蓄电池，其中，所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构至少包含氧化丙烯单元的重复结构。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的铅蓄电池，其中，所述聚合物化合物至少包含数均分子量为1000以上的化合物。

11.一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液；

所述正极板具备正极电极材料，

所述正极电极材料包含β-PbO_2微晶，

化成后的所述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上，

所述负极板具备负极电极材料，

所述负极电极材料含有包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的聚合物化合物。

12.根据权利要求11所述的铅蓄电池，其中，所述化成后的所述β-PbO_2微晶的尺寸为450Å以下。

13.根据权利要求11或12所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料中的所述聚合物化合物的含量以质量基准计,为30ppm以上。

14.根据权利要求11～13中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料中的所述聚合物化合物的含量以质量基准计,为320ppm以下。

15.根据权利要求11～14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。

16.根据权利要求11～15中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含键合于末端基团的氧原子、键合于所述氧原子的-CH_2-基和/或-CH＜基,

所述^{1}H-NMR谱中,在所述峰的积分值、所述-CH_2-基的氢原子的峰的积分值和所述-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中,所述峰的积分值所占的比例为85%以上。

17.根据权利要求11～16中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含选自具有所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种,

所述羟基化合物为选自聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、以及聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物中的至少一种。

18.根据权利要求11～17中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构至少包含氧化丙烯单元的重复结构。

根据权利要求7或8所述的铅蓄电池。

19.根据权利要求11～18中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物至少包含数均分子量为1000以上的化合物。

铅蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及铅蓄电池。

背景技术

[0002] 铅蓄电池除了在车载用、产业用之外，还在各种各样的用途中使用。例如，铅蓄电池具有极板组和电解液，极板组具备正极板、负极板和介于它们之间的隔离件。

[0003] 铅蓄电池也会在被称为部分充电状态(PSOC)的充电不足状态下使用。例如，搭载于怠速停止系统(ISS)车的铅蓄电池就是在PSOC下使用。如果铅蓄电池在PSOC下使用，则会逐渐地进行分层化，即，电池上部的电解液比重降低，电池下部的电解液比重升高。如果进行分层化，则在电极板的下部会蓄积硫酸铅(硫酸化)，容易产生渗透短路。另一方面，在电极板的上部侧容易产生充放电反应，因此，在正极板的上部侧的部分中，正极电极材料的软化变得显著。其结果是，铅蓄电池的寿命会降低。

[0004] 因而，正在研究使铅蓄电池的在PSOC下的寿命性能提高。例如，专利文献1中公开了一种铅蓄电池，其特征在于，具备：使正极板与负极板介由隔离件而层叠的极板组、电解液、以及收纳上述极板组的电解槽；正极汇流排或负极汇流排中至少一者的汇流排的正下方的两端的极耳的外端间的长度A比位于上述至少一者的汇流排的正下方中的两端的极板中的上部框肋部的层叠方向外端间的长度B更小，在上述隔离件与上述正极板之间或上述隔离件与上述负极板之间的至少一者上，设置有多孔质层。

[0005] 另外，从赋予寿命性能等各种功能的观点出发，也可以在铅蓄电池的构成构件中添加添加剂。例如，专利文献2中，公开了一种铅蓄电池，其特征在于，将丙烯氧化物与乙烯氧化物的共聚物与木质素磺酸盐并用，添加到负极板活性物质中。在专利文献3中，公开了一种铅蓄电池，其特征在于，将包含有机高分子的活化剂封入具有朝向电解槽内的裂开机构的小型密闭容器，将小型密闭容器安装在电解槽或盖部。在专利文献4中，公开了一种贴有纤维的毡，其包含由尺寸组合物被覆的多根纤维、粘结剂组合物、1种以上的添加剂；该添加剂包含橡胶添加剂、橡胶衍生物、醛、金属盐、乙烯-丙烯氧化物嵌段聚合物、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、聚丙烯酸、聚乙烯醇、木质素、苯酚甲醛树脂、纤维素和木粉等中的1种以上，该添加剂可以发挥减少铅蓄电池中的水分损失的功能。

[0006] 应予说明，专利文献5中，公开了一种铅蓄电池的化成方法，其特征在于，预先求出在正极化成时的正极的电池温度带来的氧产生电位的变化，将正极电位设定为得到的氧产生电位以下，进行充电化成。专利文献5的电池P～R中，记载了：β-PbO_2微晶的大小为267～279Å，电池S中，β-PbO_2微晶的大小为304Å。寿命试验中，记载了电池P～R得到了良好的结果。还记载了寿命性能的改善是因为通过使β-PbO_2结晶格子变小，从而可以抑制软化导致的劣化。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2017-188477号公报

[0010] 专利文献2:日本特开昭60-182662号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2000-149980号公报

[0012] 专利文献4:日本特表2017-525092号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2004-193097号公报(权利要求、[0063]～[0065])

发明内容

[0014] 铅蓄电池中,如果因正极电极材料的软化而导致正极板劣化,则正极电极材料所含的β-PbO_2微晶的尺寸会变大。因此,可以将β-PbO_2微晶的尺寸用作作为铅蓄电池中的正极板的劣化模式之1的正极电极材料的软化的指标。专利文献5中,启示了:β-PbO_2微晶的尺寸小到279Å以下的情况下,可以抑制由软化导致的劣化,可以改善寿命性能。如果正极电极材料的软化进行,则铅蓄电池内即便产生少许气体,也容易引起正极电极材料的脱落,使寿命缩短。如上所述,特别是在包含PSOC的充电的充放电循环(以下有时也称为PSOC循环。)中,容易进行正极电极材料的软化。因此,至今为止,为了确保PSOC循环的寿命性能(以下有时也称为PSOC寿命性能),一直认为,使用化成后的β-PbO_2微晶的尺寸尽可能小的正极电极材料是很重要的。

[0015] 本发明的一个方面涉及一种铅蓄电池,其具备正极板、负极板和电解液;

[0016] 上述正极板具备正极电极材料,

[0017] 上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶,

[0018] 化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上,

[0019] 上述负极板具备负极电极材料,

[0020] 上述负极电极材料包含聚合物化合物,

[0021] 上述聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中,在3.2ppm～3.8ppm的范围有峰。

[0022] 本发明的另一方面涉及一种铅蓄电池,其具备正极板、负极板和电解液;

[0023] 上述正极板具备正极电极材料,

[0024] 上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶,

[0025] 化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上,

[0026] 上述负极板具备负极电极材料,

[0027] 上述负极电极材料含有包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的聚合物化合物。

[0028] 即便化成后的β-PbO_2微晶的尺寸大到280Å以上,也可以确保铅蓄电池的高PSOC寿命性能。

附图说明

[0029] 图1为表示本发明的一个方面涉及的铅蓄电池的外观和内部结构的、将一部分拆开后的分解立体图。

[0030] 图2为表示β-PbO_2微晶的尺寸与表2的PSOC寿命性能的关系的坐标图。

具体实施方式

[0031] 被用作铅蓄电池的正极活物质的二氧化铅中,存在α-PbO_2和β-PbO_2这2种结晶结

构。一般来说，如果重复充放电，则α-PbO_2会减少，β-PbO_2会增加。另外，如果重复充放电，则β-PbO_2微晶的尺寸会缓缓地变大。可以认为，之所以β-PbO_2微晶的尺寸会变大，是因为过剩的溶解析出反应导致了结晶生长。对于尺寸大的β-PbO_2微晶，化成条件的控制容易，因此容易制造。但是，如果β-PbO_2微晶的尺寸变大，则容量会降低。因此，一般来说，铅蓄电池中，使用β-PbO_2微晶的尺寸小的正极电极材料才是有利的。

[0032] 铅蓄电池的PSOC循环中，一般来说，充放电反应容易不均匀，容易进行负极板中的硫酸铅的蓄积、硫酸化，或是进行正极电极材料的软化。如果进行正极电极材料的软化，则β-PbO_2微晶的尺寸会变大。因此，从抑制PSOC循环中的正极电极材料的软化的进行的观点出发，至今为止，利用的β-PbO_2微晶小的(例如，β-PbO_2微晶尺寸在化成后为279Å以下的)正极电极材料。与此相对，使用了大的(例如，化成后为280Å以上的)β-PbO_2微晶的正极电极材料中，与正极电极材料的软化进行的状态相同。在正极电极材料软化的状态下，即便铅蓄电池内少许产生气体，也容易引起正极电极材料的脱落，产生由脱落的正极电极材料引起的沉积物短路，使寿命缩短。因此，如果使用大的(例如，化成后为280Å以上的)β-PbO_2微晶，则难以确保充分的PSOC寿命性能，至今为止，基本没有利用。

[0033] 一般来说，如果在PSOC循环中使用铅蓄电池，则容易由于硫酸化而使负极板劣化。因而，为了抑制负极板的劣化，通常可以在适当的时机进行使铅蓄电池成为高SOC(例如充满电)的恢复充电。在恢复充电时，负极板有成为过充电状态的倾向，质子的还原而产生氢气。另外，除恢复充电以外，如果铅蓄电池偏向过充电状态时，负极板中会产生氢气。如果这样的气体的产生变得显著，则会与软化的正极电极材料碰撞而促进脱落，并且，脱落的正极电极材料会导致沉积物短路产生。因此，从这样的观点出发，PSOC寿命性能会大幅度降低。

[0034] 与此相对，本发明的一个方面涉及的铅蓄电池具备正极板、负极板和电解液。正极板具备正极电极材料，正极电极材料包含β-PbO_2微晶。化成后的β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上。负极板具备负极电极材料，负极电极材料包含聚合物化合物。聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中，在3.2ppm～3.8ppm的范围有峰。

[0035] 应予说明，在^{1}H-NMR谱的3.2ppm～3.8ppm的范围出现的峰来自氧化C_{2-4}烯基单元。在此，^{1}H-NMR谱是使用氘代氯仿为溶剂而测定的。

[0036] 另外，本发明的另一个方面涉及的铅蓄电池具备正极板、负极板和电解液。正极板具备正极电极材料，正极电极材料包含β-PbO_2微晶。化成后的β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上。负极板具备负极电极材料，负极电极材料含有包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的聚合物化合物。

[0037] 如此，本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，负极电极材料包含上述那样的聚合物化合物。因此，尽管化成后的正极电极材料包含了280Å以上的尺寸的β-PbO_2微晶，但仍可以确保高的PSOC寿命性能。因此，即便是要求高的PSOC寿命性能的用途(例如，ISS车等怠速停止(IS)用途等)中，也可以使用至今为止基本没有利用的大尺寸的β-PbO_2微晶。因此，铅蓄电池的制造容易，在成本上是有利的。

[0038] 通过使负极电极材料中包含聚合物化合物，从而即便正极电极材料包含280Å以上的尺寸的β-PbO_2微晶也仍能得到高的PSOC寿命性能，其理由可认为是如下所述。

[0039] 首先，使负极电极材料中包含聚合物化合物，从而减少铅蓄电池中的过充电电量。一般来说，铅蓄电池中，过充电时的反应受到铅与电解液的界面中的氢离子的还原反应的很大影响。因此，可以认为，在本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，之所以过充电电量减少，是因为：由于聚合物化合物而使作为负极活性物质的铅的表面成为被覆盖的状态，从而使氢超电压上升，阻碍了在过充电时由质子产生氢的副反应。通过减少过充电电量，从而可以抑制过充电时的氢气产生。

[0040] 可以认为，聚合物化合物通过具有氧化C_{2-4}烯基单元，从而容易获得线状结构，因此，难以存留在负极电极材料中，容易扩散到电解液中。因此，可以预想到，即便使用上述聚合物化合物，也几乎不会得到减少过充电电量的效果。但是，与这样的预想相反，本发明人等发现：实际上，在负极电极材料中包含极少的聚合物化合物的情况下，也能得到减少过充电电量的效果。可以认为，由于极少量的聚合物化合物也能得到减少过充电电量的效果，因此，通过使负极电极材料中含有聚合物化合物，从而可以使其存在于铅的附近，由此，可以发挥氧化C_{2-4}烯基单元对于铅的高吸附作用。另外，可以认为聚合物化合物在铅的表面成为较薄地铺开的状态，可以在铅表面的广范围的区域中抑制氢离子的还原反应。这与聚合物化合物容易获得线状结构并不矛盾。如此，通过使负极电极材料包含聚合物化合物，从而可以减少过充电电量，抑制过充电时的氢气产生。因此可认为：在与包含280Å以上的尺寸的β-PbO_2微晶的正极电极材料组合的情况下，即便正极电极材料的软化进行，也能够抑制脱落，因此，可以确保高的PSOC寿命性能。另外，通过抑制过充电时的氢的产生，从而可以减少液体损失，因此，对于铅蓄电池的长寿命化有利。

[0041] 一般来说，铅蓄电池中，使用硫酸水溶液作为电解液，因此，如果负极电极材料中含有有机系添加剂(油、高分子、或有机防缩剂等)，则难以在向电解液的溶出与对铅的吸附之间取得平衡。例如，如果使用对铅的吸附性低的有机系添加剂，则容易溶出到电解液中，难以减少过充电电量。另一方面，如果使用对铅的吸附性高的有机系添加剂，则难以在铅表面较薄地附着，容易成为有机系添加剂在铅的细孔内分布不均的状态。

[0042] 另外，一般来说，如果铅的表面被有机系添加剂覆盖，则难以产生氢离子的还原反应，因此，存在过充电电量减少的倾向。如果成为铅的表面被有机系添加剂覆盖的状态，则放电时生成的硫酸铅会难以在充电时溶出，充电接受性能会降低。因此，充电接受性能的降低抑制与过充电电量的减少之间存在权衡的关系，在现有技术中，难以兼顾。进而，如果成为有机系添加剂在铅的细孔内分布不均的状态，则为了确保充分的降低过充电电量的效果，必须增大负极电极材料中的有机系添加剂的含量。但是，如果有机系添加剂的含量增大，那么充电接受性能会大幅度降低。另外，如果在铅的细孔内有机系添加剂成为分布不均的状态，则由于分布不均的有机系添加剂的空间位阻，会阻碍离子(铅离子和硫酸离子等)的移动，充电接受性能会降低。

[0043] 与此相对，本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，通过使负极电极材料中含有具有氧化C_{2-4}烯基单元的聚合物化合物，从而如上所述，以较薄地铺开的状态的聚合物化合物来覆盖铅表面。因此，与使用其它有机系添加剂的情况相比，即使负极电极材料中的含量为少量，也能确保优异的减少过充电电量的效果。另外，由于聚合物化合物较薄地覆盖铅表面，因此，难以阻碍放电时生成的硫酸铅的充电时的溶出。可以抑制铅的细孔内的聚合物化合物的分布不均，因此，离子容易移动。其结果是，可以减少过充电电量，并抑制充

电接受性能的降低。

[0044] 如此，本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，通过使负极电极材料中含有聚合物化合物，从而可以抑制充电接受性能的降低。另外，可以容易地抑制副反应，因此，硫酸铅的还原中容易消耗电。因此，可以抑制PSOC循环中的硫酸铅的蓄积，充放电容易更均匀地产生。因此，由于正极电极材料的软化自身也得到抑制，因而可以认为可以确保高的PSOC寿命性能。

[0045] 为了得到这样的聚合物化合物的效果，需要使聚合物化合物存在于铅、硫酸铅的附近。因此，本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，负极电极材料包含上述那样的聚合物化合物。不必拘泥于负极电极材料以外的铅蓄电池的构成要素中是否含有聚合物化合物，关键在于负极电极材料要含有聚合物化合物。然后，通过这样的构成，可以抑制氢气的产生，并且可以抑制正极电极材料的软化自身，从而可以确保高的PSOC寿命性能。

[0046] 另外，通过使铅的表面被聚合物化合物覆盖，从而可以减少自放电。

[0047] 应予说明，只要负极电极材料中能含有聚合物化合物即可，对于负极电极材料所含的聚合物化合物的来源没有特别限定。在制作铅蓄电池时，聚合物化合物可以被包含在铅蓄电池的构成要素(例如，负极板、正极板、电解液和/或隔离件等)中任一者。聚合物化合物可以被1个构成要素包含，也可以被2个以上的构成要素(例如，负极板和电解液等)包含。

[0048] 化成后的β-PbO_2微晶的尺寸优选为$450Å$以下。在该情况下，相比于β-PbO_2微晶尺寸小于$280Å$(例如，$200Å$)的情况，能够确保高的PSOC寿命性能。

[0049] β-PbO_2微晶的尺寸是对于满充电状态的铅蓄电池的正极板而求出的。

[0050] 铅蓄电池可以是控制阀式(密闭式)铅蓄电池和液式(排气式)铅蓄电池中的任一种。

[0051] 本说明书中，液式的铅蓄电池的满充电状态是根据JIS D 5301:2006的定义而决定的。更具体而言，将满充电状态定义为如下状态：以记载为额定容量(Ah)的数值的0.2倍的电流(A)，对铅蓄电池充电，直到每15分钟测定的充电中的端子电压、或在20℃进行温度换算后的电解液密度连续3次以3位有效数字示出恒定值。此外，在控制阀式铅蓄电池的情况下，满充电状态是指如下状态：在25℃±2℃的气槽中，以作为额定容量(Ah)记载的数值(Ah)的0.2倍的电流(A)进行2.23V/单体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(Ah)记载的数值的0.005倍时，结束充电。应予说明的是，作为额定容量记载的数值是以Ah为单位的数值。以作为额定容量记载的数值为基础而设定的电流的单位为A。

[0052] 满充电状态的铅蓄电池是指将已化成的铅蓄电池满充电后的电池。铅蓄电池的满充电在化成后进行即可，可以在化成后立刻进行，也可以在化成后过一段时间再进行(例如，可以对化成后、使用中(优选为使用初期)的铅蓄电池进行满充电)。使用初期的电池是指在使用开始后，没有经过太长时间，基本没有劣化的电池。

[0053] β-PbO_2微晶的尺寸可以通过X射线衍射(XRD)法，对于正极电极材料的测定用的试样和标准试样，测定PbO_2的峰宽，使用Scherrer的式子算出。

[0054] XRD的测定以下述条件进行。

[0055] 使用装置：RIGAKU株式会社制的试样水平型强力X射线衍射装置RINT TTRIII

[0056] 解析软件:RIGAKU株式会社制的综合粉末X射线解析软件PDXL2试样架的尺寸:20mm×15mm×0.5mm

[0057] 施加电力:50kW

[0058] 施加电流:300mA

[0059] 标准物质:不使用

[0060] 用于测定β-PbO_2微晶的尺寸的测定用的试样可以按照以下所述的步骤得到。首先,将充满电状态的铅蓄电池解体,对得到的正极板实施水洗和干燥,从而除去正极板中的电解液。接下来,从正极板将正极电极材料分离,得到未粉碎的试样。将该试样粉碎,制成粉末状,从而得到测定用试样。

[0061] 负极电极材料可以进一步包含碳质材料。一般来说,在负极电极材料包含碳质材料的情况下,碳质材料的表面中的气体产生变得显著。另外,电极板的上部容易向过充电侧倾斜,成为容易进行气体产生的状态。通过产生的气体导致容易产生正极电极材料的脱落,并且,脱落的正极电极材料会导致产生沉积物短路。其结果是,PSOC寿命性能会降低。根据本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池,负极电极材料包含聚合物化合物。在负极电极材料包含碳质材料的情况下,聚合物化合物薄薄地覆盖碳质材料的表面,因此,可以抑制碳质材料的表面中的气体产生,并容易维持碳质材料的导电性。因此,可以得到更高的气体产生抑制效果。另外,硫酸铅的还原中变得容易消耗电(即,充电效率变得容易提高)。因此,可以抑制PSOC循环中的硫酸铅的蓄积,充放电容易更均匀地产生。因此,可以进一步提高抑制正极电极材料的软化的效果。如此,通过使用聚合物化合物,从而即使在负极电极材料包含碳质材料的情况下,也能抑制PSOC寿命性能的降低。

[0062] 本发明的一个方面涉及的铅蓄电池中,聚合物化合物可以包含键合于键合于末端基团的氧原子、以及键合于氧原子的-CH_2-基和/或-CH<基。^{1}H-NMR谱中,3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、键合于氧原子的-CH_2-基的氢原子的峰的积分值、以及键合于氧原子的-CH<基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例优选为85%以上。这样的聚合物化合物在分子中大量包含氧化C_{2-4}烯基单元。因此,通过容易吸附在铅表面、且容易取得线状结构,从而可容易较薄地覆盖铅表面。因此,可以更有效地抑制氢气的产生。另外,可以进一步提高抑制充电接受性能降低的效果和充电效率。其结果是,可以抑制正极电极材料的软化和脱落,因此,容易确保更高的PSOC寿命性能。

[0063] ^{1}H-NMR谱中,在3.2ppm～3.8ppm的化学位移的范围有峰聚合物化合物优选包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构。在使用包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的聚合物化合物的情况下,可以认为,通过对于铅更容易吸附,并且容易取得线状结构,从而容易较薄地覆盖铅表面。因此,可以进一步提高充电接受性能的降低抑制效果,并且更有效地抑制过充电时的氢气产生,因此,容易确保更高的PSOC寿命性能。另外,这样的聚合物化合物较薄地覆盖铅表面,因此,难以阻碍放电时生成的硫酸铅的充电时的溶出,由此,可以抑制充电接受性能的降低。因此,可以减少过充电电量,并抑制充电接受性能的降低。

[0064] 本说明书中,聚合物化合物可以具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复单元和/或数均分子量(Mn)为500以上。

[0065] 应予说明,氧化C_{2-4}烯基单元是以-O-R^1-(R^1表示C_{2-4}烯基。)表示的单元。

[0066] 聚合物化合物可以包含选自具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚

化物和具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种。在此，羟基化合物为选自聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、和聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物中的至少一种。在使用这样的聚合物化合物的情况下，可以进一步抑制充电接受性能的降低。另外，由于减少过充电电量的效果高，因此，可以更有效地抑制氢气产生。因此，容易确保更高的PSOC寿命性能。

[0067] 氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构至少包含氧化丙烯单元(-O-CH(-CH_3)-CH_2-)的重复结构。这样的聚合物化合物具有对铅的高吸附性，容易在铅表面较薄地铺开，可以认为它们的平衡性优异。因此，可以进一步提高充电接受性能的降低抑制效果，并且更有效地抑制过充电时的氢气产生，因此，在确保更高的PSOC寿命性能上，是有利的。

[0068] 如此，聚合物化合物可以具有对铅的高吸附性且较薄地覆盖铅表面，因此，负极电极材料中的聚合物化合物的含量即使是少量(例如，320ppm以下)，也可以抑制充电接受性能的降低。另外，可以更有效地抑制氢气的产生。由于可以减少铅细孔内的聚合物化合物的空间位阻，因而可以抑制充电接受性能的降低。因此，可以确保更高的PSOC寿命性能。另外，可以将铅的氧化反应的电阻抑制得较低，因此，可以确保高容量。从确保更高的PSOC寿命性能的观点出发，负极电极材料中的聚合物化合物的含量优选为30ppm以上。

[0069] 聚合物化合物优选至少包含Mn为1000以上的化合物。在该情况下，聚合物化合物容易残留在负极电极材料中，除此之外，对铅的吸附性会提高，因此，可以持续地抑制充电接受性能的降低，并且进一步提高抑制氢气产生的效果，因此，可以确保更高的PSOC寿命性能。

[0070] 应予说明，负极电极材料中的聚合物化合物的含量是对于充满电状态的铅蓄电池的负极板求出的。

[0071] 本说明书中，数均分子量Mn是通过凝胶渗透色谱法(GPC)而求出的。在求出Mn时使用的标准物质为聚乙二醇。

[0072] 以下，对于本发明的实施方式涉及的铅蓄电池，按照主要的构成要件进行说明，但本发明并不限定于以下实施方式。

[0073] [铅蓄电池]

[0074] (负极板)

[0075] 通常，负极板除了负极电极材料之外，还具备负极集电体。负极板中，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，负极板中会贴附毡、涂板纸等构件。这样的构件(贴附构件)可以与负极板一体化使用，因此也包含在负极板中。此外，在负极板包含这样的构件的情况下，负极电极材料是除负极集电体和贴附构件之外的部分。其中，在隔离件贴有毡等粘贴构件的情况下，粘贴构件的厚度包含在隔离件的厚度中。

[0076] 负极集电体可以通过铅(Pb)或铅合金的铸造而形成，也可以加工铅片或铅合金片而形成。作为加工方法，例如可举出拉网加工、冲压(冲孔)加工。如果使用负极格子作为负极集电体，则易于负载负极电极材料，因此优选。

[0077] 负极集电体所使用的铅合金可以是Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金中的任一者。这些铅或铅合金也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也可以不同。表面层可以形成负极集电体的一部分。表面层可以形成负极集电体的极耳部的

一部分。极耳部的表面层可以含有Sn或Sn合金。

[0078] 负极电极材料包含上述聚合物化合物。负极电极材料进一步包含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防缩剂、碳质材料、和/或其它添加剂。作为添加剂,可举出硫酸钡、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,但未化成的负极板通常使用铅粉制作。

[0079] (聚合物化合物)

[0080] 聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中,在3.2ppm～3.8ppm的范围有峰。这样的聚合物化合物具有氧化C_{2-4}烯基单元。作为氧化C_{2-4}烯基单元,可举出氧化乙烯单元、氧化丙烯单元、氧化三亚甲基单元、氧化2-甲基-1,3-丙烯单元、氧化1,4-丁烯单元、氧化1,3-丁烯单元等。聚合物化合物可以具有一种这样的氧化C_{2-4}烯基单元,也可以具有两种以上。

[0081] 聚合物化合物优选包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构。重复结构可以包含一种氧化C_{2-4}烯基单元,也可以包含两种以上的氧化C_{2-4}烯基单元。聚合物化合物可以包含一种上述重复结构,也可以包含两种以上的重复结构。

[0082] 作为聚合物化合物,例如可举出具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物(聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物等)、它们的羟基化合物的醚化物或酯化物等。

[0083] 作为共聚物,可举出包含不同的氧化C_{2-4}烯基单元的共聚物、聚C_{2-4}烯基二醇烷基醚、羧酸的聚C_{2-4}烯基二醇酯等。共聚物可以是嵌段共聚物。

[0084] 聚醇可以是脂肪族聚醇、脂环式聚醇、芳香族聚醇和杂环式聚醇等中的任一种。从聚合物化合物容易在铅表面较薄地铺开的观点出发,优选脂肪族聚醇、脂环式聚醇(例如,聚羟基环己烷、聚羟基降冰片烷等)等,其中,优选脂肪族聚醇。作为脂肪族聚醇,例如可举出脂肪族二醇、三醇以上的聚醇(例如,甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖醇等)等。作为脂肪族二醇,可举出碳原子数为5以上的烯基二醇等。烯基二醇例如可以是$C_{5\sim14}$烯基二醇或C_{5-10}烯基二醇。作为糖醇,例如可举出赤藓糖醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇等。在聚醇的烯基氧化物加成物中,烯基氧化物相当于聚合物化合物的氧化C_{2-4}烯基单元,至少包含C_{2-4}烯基氧化物。从聚合物化合物容易获得线状结构的观点出发,聚醇优选为二醇。

[0085] 醚化物具有-OR_2基,其中,该-OR_2基是由具有上述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的至少一部分末端的-OH基(由末端基团的氢原子与键合于该氢原子的氧原子构成的-OH基)醚化而得到的(式中,R_2为有机基团。)。在聚合物化合物的末端之中,可以是一部分末端被醚化,也可以是所有末端被醚化。例如,可以是线状的聚合物化合物的主链的一侧的末端为-OH基、另一侧末端为-OR^2基。

[0086] 酯化物具有-O-C(=O)-R^3基,其中,该-O-C(=O)-R^3基是由具有上述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的至少一部分末端的-OH基(由末端基团的氢原子与键合于该氢原子的氧原子构成的-OH基)酯化而得到的(式中,R^3为有机基团。)。在聚合物化合物的末端之中,可以是一部分末端被酯化,也可以是所有末端被酯化。例如,可以是线状的聚合物化合物的主链的一侧的末端为-OH基、另一侧末端为-O-C(=O)-R^3基。

[0087] 作为有机基团R^2和R^3,分别可举出烃基。烃基可以具有取代基(例如,羟基、烷氧基、和/或羧基等)。烃基可以是脂肪族、脂环族和芳香族中的任一种。芳香族烃基和脂环族烃基中,作为取代基,可以具有脂肪族烃基(例如,烷基、烯基、炔基等)。作为取代基的脂肪族烃

基的碳原子数例如可以是1～20、1～10、1～6或1～4。

[0088] 作为芳香族烃基，例如可举出碳原子数为24以下(例如，6～24)的芳香族烃基。芳香族烃基的碳原子数可以是20以下(例如，6～20)，也可以是14以下(例如，6～14)或12以下(例如，6～12)。作为芳香族烃基，可举出芳基、联芳基等。作为芳基，例如可举出苯基、萘基等。作为联芳基，例如可举出对应于联芳烃的一价基团。作为联芳烃，可举出联苯、联芳基烷烃(例如，双C_{6-10}芳基C_{1-4}烷烃(2,2-双苯基丙烷等)等)。

[0089] 作为脂环族烃基，例如可举出碳原子数为16以下的脂环族烃基。脂环族烃基可以是交联环式烃基。脂环族烃基的碳原子数可以是10以下或8以下。脂环族烃基的碳原子数例如为5以上，也可以是6以上。

[0090] 脂环族烃基的碳原子数可以是5(或6)～16，5(或6)～10，或5(或6)～8。

[0091] 作为脂环族烃基，例如，环烷基(环戊基、环己基、环辛基等)、环烯基(环己烯基、环辛烯基等)等。脂环族烃基中也包含上述芳香族烃基的氢化物。

[0092] 从聚合物化合物容易较薄地附着在铅表面的观点出发，在烃基之中，优选脂肪族烃基。作为脂肪族烃基，可举出烷基、烯基、炔基、二烯基等。脂肪族烃基可以是直链状和支链状中的任一种。

[0093] 脂肪族烃基的碳原子数例如可以是30以下，26以下或22以下，也可以是20以下或16以下、14以下或10以下、8以下或6以下。碳原子数的下限根据脂肪族烃基的种类，烷基为1以上、烯基和炔基为2以上、二烯基为3以上。从聚合物化合物容易较薄地附着在铅表面的观点出发，其中，优选烷基、烯基。

[0094] 作为烷基的具体例子，可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、仲戊基、3-戊基、叔戊基、正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、异癸基、月桂基、肉豆蔻基、鲸蜡基、硬脂基、山嵛基等。

[0095] 作为烯基的具体例子，可举出乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、棕榈烯基、油烯基等。烯基例如可以是C_{2-30}烯基或C_{2-26}烯基，也可以是C_{2-22}烯基或C_{2-20}烯基，还可以是C_{10-20}烯基。

[0096] 如果在聚合物化合物之中，使用具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和/或具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物，则可以进一步提高抑制充电接受性能的降低的效果，因此为优选。另外，在使用它们的聚合物化合物的情况下，也可以确保高的抑制气体产生的效果。

[0097] 负极电极材料可以包含一种聚合物化合物，也可以包含两种以上。

[0098] 从进一步提高氢气产生的抑制效果和充电接受性能的降低抑制效果的观点出发，优选：氧化C_{2-4}烯基的重复结构至少包含氧化丙烯单元的重复结构。包含氧化丙烯单元的聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中，于3.2ppm～3.8ppm的范围具有来自氧化丙烯单元的-CH＜和-CH_2-的峰。这些基团中的氢原子的原子核的周围的电子密度不同，因此，峰成为分裂状态。在^{1}H-NMR谱的化学位移中，这样的聚合物化合物例如在3.2ppm～3.42ppm的范围、大于3.42ppm且为3.8ppm以下的范围分别具有峰。3.2ppm～3.42ppm的范围的峰来自-CH_2-，大于3.42ppm且为3.8ppm以下的范围的峰来自-CH＜和-CH_2-。

[0099] 作为这样的聚合物化合物，可举出聚丙二醇、包含氧化丙烯的重复结构的共聚物、上述聚醇的丙烯氧化物加成物、或它们的醚化物或者酯化物等。作为共聚物，可举出氧化丙烯-氧化烯基共聚物(其中，氧化烯基为氧化丙烯以外的C_{2-4}烯基)、聚丙二醇烷基醚、羧酸的

聚丙二醇酯等。作为氧化丙烯-氧化烯基共聚物，可例示氧化丙烯-氧化乙烯共聚物、氧化丙烯-氧化三亚甲基共聚物等。氧化丙烯-氧化烯基共聚物也可以是嵌段共聚物。

[0100] 在包含氧化丙烯的重复结构的聚合物化合物中，氧化丙烯单元的比例例如为5mol％以上，也可以是10mol％以上或20mol％以上。

[0101] 从提高对铅的吸附性、并且容易获得线状结构的观点出发，聚合物化合物优选大量包含氧化C_{2-4}烯基单元。这样的聚合物化合物例如包含键合于末端基团的氧原子、键合于氧原子的-CH_2-基和/或-CH＜基。在聚合物化合物的^{1}H-NMR谱中，3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值的在该峰的积分值、-CH_2-基的氢原子的峰的积分值、以及-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例变大。该比例例如为50％以上，可以为80％以上。从进一步提高减少过充电电量的效果、并且进一步提高充电接受性能和/或抑制低温高倍率(HR)放电性能降低的效果的观点出发，上述比例优选为85％以上，更优选为90％以上。例如，聚合物化合物在末端具有-OH基，且具有键合于该-OH基的氧原子的-CH_2-基、-CH＜基的情况下，在^{1}H-NMR谱中，-CH_2-基、-CH＜基的氢原子的峰在化学位移大于3.8ppm且为4.0ppm以下的范围。

[0102] 聚合物化合物可以包含Mn为500以上的化合物，也可以包含Mn为600以上的化合物，还可以包含Mn为1000以上的化合物。这样的化合物的Mn例如为20000以下，可以为15000以下或10000以下。从化合物容易保持在负极电极材料中、容易在铅表面较薄地铺开的观点出发，上述化合物的Mn优选为5000以下，可以为4000以下或3000以下。

[0103] 上述化合物的Mn也可以是500(或600)～20000、500(或600)～15000、500(或600)～10000、500(或600)～5000以下、500(或600)～4000、500(或600)～3000以下、1000～20000(或15000)、1000～10000(或5000)、或1000～4000(或3000)。

[0104] 聚合物化合物优选至少包含Mn为1000以上的化合物。这样的化合物的Mn可以是1000～20000，也可以是1000～15000，还可以是1000～10000。从化合物容易保持在负极电极材料中、且容易在铅表面较薄地铺开的观点出发，上述化合物的Mn有玄武1000～5000，也可以是1000～4000，还可以是1000～3000。在使用具有这样的Mn的化合物的情况下，可以更容易地抑制氢气的产生，抑制正极电极材料的脱落。另外，通过抑制氢气产生，从而可以抑制氢气与负极活物质碰撞而引起的负极活物质的劣化，因此，对于长寿命化是有利的。具有上述那样的Mn的化合物即便在被包含于电解液中的情况下也易于在负极电极材料中移动，因此，可以在负极电极材料中补充化合物，从这样的观点出发，化合物容易保持在负极电极材料中。作为聚合物化合物，可以使用Mn不同的2种以上的化合物。即，聚合物化合物在分子量的分布中可以具有多个Mn的峰。

[0105] 负极电极材料中的聚合物化合物的含量以质量基准计，例如为10ppm以上，可以是15ppm以上，也可以是30ppm以上，还可以是40ppm以上或50ppm以上。在聚合物化合物的含量为这样的范围的情况下，更易于提高氢的产生电压，可以更容易地抑制氢气产生。负极电极材料中的聚合物化合物的含量(质量基准)例如为400ppm以下，还可以是360ppm以下或350ppm以下。在聚合物化合物的含量为这样的范围的情况下，可以抑制铅的表面被聚合物化合物过度地覆盖，因此，可以更有效地抑制充电接受性能的降低。从通过将铅的氧化反应的电阻抑制得低从而易于确保高容量的观点出发，聚合物化合物的含量优选为320ppm以下，更优选为300ppm以下，也可以是260ppm以下或250ppm以下。它们的下限值和上限值可以任意地组合。

[0106] 负极电极材料中的聚合物化合物的含量以质量基准计，可以是10ppm(或15ppm)～400ppm、10ppm(或15ppm)～360ppm、10ppm(或15ppm)～350ppm、10ppm(或15ppm)～320ppm、10ppm(或15ppm)～300ppm、10ppm(或15ppm)～260ppm、10ppm(或15ppm)～250ppm、30ppm(或40ppm)～400ppm、30ppm(或40ppm)～360ppm、30ppm(或40ppm)～350ppm、30ppm(或40ppm)～320ppm、30ppm(或40ppm)～300ppm、30ppm(或40ppm)～260ppm、30ppm(或40ppm)～250ppm、50ppm～400ppm(或360ppm)、50ppm～350ppm(或320ppm)、50ppm～300ppm(或260ppm)、或者50ppm～250ppm。

[0107] (防缩剂)

[0108] 负极电极材料可以包含防缩剂。作为防缩剂，优选为有机防缩剂。对于有机防缩剂，可以使用木质素类和/或合成有机防缩剂。作为木质素类，可举出木质素、木质素衍生物等。作为木质素衍生物，可举出木质素磺酸或其盐(碱金属盐(钠盐等)等)等。有机防缩剂通常大致分为木质素类和合成有机防缩剂。合成有机防缩剂也可以说是除木质素类以外的有机防缩剂。合成有机防缩剂为包含硫元素的有机高分子，一般在分子内包含多个芳香环且包含硫元素作为含硫基团。在含硫基团中，优选稳定形态的磺酸基或磺酰基。磺酸基可以以酸型存在，也可以像Na盐那样以盐型存在。负极电极材料可以包含一种防缩剂，也可以包含两种以上。

[0109] 作为有机防缩剂，优选使用至少包含芳香族化合物的单元的缩合物。作为这样的缩合物，例如可举出芳香族化合物的、通过醛化合物(醛(例如，甲醛)和/或其缩合物等)得到的缩合物。有机防缩剂可以包含一种芳香族化合物的单元，也可以包含两种以上的芳香族化合物的单元。

[0110] 应予说明，芳香族化合物的单元是指含于缩合物的来自芳香族化合物的单元。

[0111] 作为芳香族化合物具有的芳香环，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，多个芳香环可以直接键合，也可以以连接基团(例如，烯基(包含次烷基)、磺基等)等而连接。作为这样的结构，例如可举出联芳烃结构(联苯、联苯烷烃、联苯砜等)。作为芳香族化合物，例如可举出具有上述芳香环、羟基和/或氨基的化合物。羟基、氨基可以与芳香环直接结合，也可以作为具有羟基、氨基的烷基链而结合。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，可举出碱金属(Li、K、Na等)、周期表第2族金属(Ca、Mg等)等。

[0112] 作为芳香族化合物，优选为联芳烃化合物[联苯酚化合物、羟基联苯化合物、具有氨基的联芳烃化合物(具有氨基的联芳基烷烃化合物、具有氨基的联芳基砜化合物、具有氨基的联苯化合物等)、羟基芳烃化合物(羟基萘化合物、苯酚化合物等)、氨基芳烃化合物(氨基萘化合物、苯胺化合物(氨基苯磺酸、烷基氨基苯磺酸等)等)等]。芳香族化合物可以进一步具有取代基。有机防缩剂可以包含这些化合物的残基中的一种，也可以包含多种。作为双酚化合物，优选双酚A、双酚S、双酚F等。

[0113] 缩合物优选至少包含具有含硫基团的芳香族化合物的单元。其中，如果使用至少包含具有含硫基团的联苯酚化合物的单元的缩合物，则可以提高抑制高温轻负荷试验后的低温HR放电性能的降低的效果。从提高抑制液体损失的效果的观点出发，优选使用具有含硫基团、并且是羟基和/或具有氨基的萘化合物的由醛化合物而得到的缩合物。

[0114] 含硫基团可以与化合物包含的芳香环直接结合，例如可以作为具有含硫基团的烷

基链而与芳香环结合。作为含硫基团，没有特别限定，例如可举出磺酰基、磺酸基或其盐等。

[0115] 另外，作为有机防缩剂，例如可至少使用包含上述联芳烃化合物的单元和单环式的芳香族化合物(羟基芳烃化合物、和/或氨基芳烃化合物等)的单元中的至少一种的缩合物。有机防缩剂至少含有包含联芳烃化合物的单元和单环式芳香族化合物(特别是羟基芳烃化合物)的单元的缩合物。作为这样的缩合物，可举出联芳烃化合物与单环式的芳香族化合物的、由醛化合物而得到的缩合物。作为羟基芳烃化合物，优选苯酚磺酸化合物(苯酚磺酸或其取代物等)。作为氨基芳烃化合物，优选为氨基苯磺酸、烷基氨基苯磺酸等。作为单环式的芳香族化合物，优选为羟基芳烃化合物。

[0116] 在上述有机防缩剂之中，负极电极材料例如可以包含硫元素含量为2000μmol/g以上的有机防缩剂(第1有机防缩剂)。在并用第1有机防缩剂和聚合物化合物的情况下，可以进一步抑制充电接受性能的降低。充电接受性能受到负极板中的充电时的硫酸铅的溶解速度支配。对于放电时生成的硫酸铅的粒径，在放电量相同的情况下，如果使用第1有机防缩剂，则与使用硫元素含量小(例如，小于2000μmol/g，优选为1000μmol/g以下)的有机防缩剂(第2有机防缩剂)的情况相比会变小，且比表面积会变大。因此，使用第1有机防缩剂的情况与使用第2有机防缩剂的情况相比，硫酸铅不易被聚合物化合物被覆。因此，可以认为不易阻碍硫酸铅的溶解，能进一步抑制充电接受性能的降低。作为第1有机防缩剂，可举出上述合成有机防缩剂(上述缩合物等)等。

[0117] 第1有机防缩剂的硫元素含量为2000μmol/g以上即可，优选为3000μmol/g以上。有机防缩剂的硫元素含量的上限没有特别限定，从进一步提高抑制液体损失的效果的观点出发，优选为9000μmol/g以下，更优选为8000μmol/g以下或7000μmol/g以下。这些下限值和上限值可以任意组合。通过组合这样的有机防缩剂和聚合物化合物，从而不易阻碍充电时的硫酸铅的溶解，因此，可以进一步抑制充电接受性能的降低。

[0118] 第1有机防缩剂的硫元素含量例如可以为2000μmol/g(或3000μmol/g)～9000μmol/g、2000μmol/g(或3000μmol/g)～8000μmol/g、或者2000μmol/g(或3000μmol/g)～7000μmol/g。

[0119] 第1有机防缩剂含有包含具有含硫基团的芳香族化合物的单元的缩合物，缩合物可以至少包含联苯酚化合物的单元来作为芳香族化合物的单元。这样的缩合物即便经历常温更高的环境，也能使低温HR放电性能不受损害，因此，在抑制高温轻负荷试验后的低温HR放电性能的降低这一点上更为有利。应予说明，如果在铅的细孔内有机系添加剂成为分布不均的状态，则由于分布不均的有机系添加剂的空间位阻，会阻碍离子(铅离子和硫酸离子等)的移动。因此，低温HR放电性能也会降低。为了确保充分的减少过充电电量的效果，如果使有机系添加剂的含量增大，则细孔内的离子的移动会被进一步阻碍，低温HR放电性能也会进一步降低。本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池中，由于使用上述聚合物化合物，因此，可以抑制聚合物化合物的不均存在。因此，通过组合聚合物化合物与上述缩合物，从而可以有效地抑制低温HR性能的降低。

[0120] 第1有机防缩剂的重均分子量(Mw)例如优选为7000以上。第1有机防缩剂的Mw例如为100000以下，可以是20000以下。

[0121] 应予说明，本说明书中，有机防缩剂的Mw是通过GPC而求出的。在求出Mw时使用的标准物质为聚苯乙烯磺酸钠。

[0122] Mw使用下述装置,以下述条件测定。

[0123] GPC装置:Build Up GPC系统SD-8022/DP-8020/AS-8020/CO-8020/UV-8020(东曹株式会社制)

[0124] 柱:TSKgel G4000SWXL,G2000SWXL(7.8mmI.D.×30cm)(东曹株式会社制)

[0125] 检测器:UV检测器、λ=210nm

[0126] 洗脱液:浓度1mol/L的NaCl水溶液:乙腈(体积比=7:3)的混合溶液

[0127] 流速:1mL/min.

[0128] 浓度:10mg/mL

[0129] 进样量:10μL

[0130] 标准物质:聚苯乙烯磺酸Na(Mw=275000、35000、12500、7500、5200、1680)

[0131] 负极电极材料例如可以包含硫元素含量小于2000μmol/g的有机防缩剂(第2有机防缩剂)。作为第2有机防缩剂,在上述有机防缩剂之中,可举出木质素类、合成有机防缩剂(特别是木质素类)等。第2有机防缩剂的硫元素含量优选为1000μmol/g以下,可以为800μmol/g以下。第2有机防缩剂中的硫元素含量的下限没有特别限定,例如为400μmol/g以上。在并用第2有机防缩剂和聚合物化合物的情况下,可以减小胶体的粒径,因此,可以进一步提高抑制低温HR放电性能的降低的效果。

[0132] 第2有机防缩剂的Mw例如小于7000。第2有机防缩剂的Mw例如为3000以上。

[0133] 应予说明,有机防缩剂中的硫元素的含量为Xμmol/g是指,每1g有机防缩剂所含的硫元素的含量为Xμmol。

[0134] 负极电极材料除包含第1有机防缩剂之外,还可以包含第2有机防缩剂。在并用第1有机防缩剂和第2有机防缩剂与聚合物化合物的情况下,可以协同地提高抑制充电接受性能的降低的效果。第1有机防缩剂和第2有机防缩剂在负极电极材料中分别形成不同种类的胶体。在不同种类的胶体相接的边界上,与相同种类的胶体相接的边界相比,胶体间的密合性低。因此,铅离子容易透过不同种类的胶体相接的边界。由此,硫酸铅的溶解容易进行。可以认为,其结果是可得到抑制充电接受性能的降低的协同效果。

[0135] 在并用第1有机防缩剂和第2有机防缩剂的情况下,它们的质量比可以任意选择。从容易确保抑制充电接受性能的降低的协同效果的观点出发,第1有机防缩剂占第1有机防缩剂和第2有机防缩剂的总量的比率优选为20质量%以上,可以为25质量%以上。从同样的观点出发,第1有机防缩剂占第1有机防缩剂和第2有机防缩剂的总量的比率优选为80质量%以下,可以为75质量%以下。

[0136] 第1有机防缩剂占第1有机防缩剂和第2有机防缩剂的总量的比率也可以是20质量%～80质量%(或75质量%)、或者25质量%～80质量%(或75质量%)。

[0137] 负极电极材料中所含的有机防缩剂的含量例如为0.01质量%以上,也可以是0.05质量%以上。有机防缩剂的含量例如为1.0质量%以下,可以为0.5质量%以下。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0138] 负极电极材料中所含的有机防缩剂的含量也可以是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%。

[0139] (碳质材料)

[0140] 作为负极电极材料中包含的碳质材料,可举出炭黑、石墨、硬碳、软碳等。作为炭

黑，可例示乙炔黑、炉法炭黑(包含科琴黑(注册商标))、灯黑等。石墨只要是包含石墨型的结晶构造的碳质材料即可，可以是人造石墨和天然石墨中的任一种。碳质材料可以单独使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0141] 负极电极材料中的碳质材料的含量例如为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。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0142] 负极电极材料中的碳质材料的含量也可以是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％。

[0143] (硫酸钡)

[0144] 负极电极材料中的硫酸钡的含量例如为0.05质量％以上，也可以是0.10质量％以上。负极电极材料中的硫酸钡的含量为3质量％以下，也可以是2质量％以下。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0145] 负极电极材料中的硫酸钡的含量也可以是0.05质量％～3质量％、0.05质量％～2质量％、0.10质量％～3质量％、或0.10质量％～2质量％。

[0146] (负极电极材料的构成成分的分析)

[0147] 以下，对负极电极材料或其构成成分的分析方法进行说明。在分析前，将化成后的铅蓄电池满充电后解体，得到分析对象的负极板。对得到的负极板进行水洗，从负极板除去硫酸成分。在水洗过的负极板表面放上pH试纸，直到能确认试纸的颜色没有变化为止进行水洗。但是，进行水洗的时间设为2小时以内。水洗过的负极板在减压环境下于60±5℃干燥6小时左右。在干燥后包含附加构件的情况下，通过剥离从负极板除去附加构件。接下来，通过从负极板分离负极电极材料，从而得到试样(以下也称为试样A。)。试样A可以根据需要进行粉碎，供于分析。

[0148] (1)聚合物化合物的分析

[0149] (1-1)聚合物化合物的定性分析

[0150] 在粉碎的100.0±0.1g的试样A中加入150.0±0.1mL的氯仿，在20±5℃搅拌16小时，萃取聚合物化合物。其后，通过过滤而除去固体成分。对于溶解有通过萃取而得到的聚合物化合物的氯仿溶液、或将氯仿溶液干燥而得到的聚合物化合物，从红外分光光谱、紫外可见吸收光谱、NMR谱、LC-MS和/或热解GC-MS等得到信息，从而鉴定聚合物化合物。

[0151] 通过在减压下，从溶解有通过萃取而得到的聚合物化合物的氯仿溶液蒸馏除去氯仿，从而可以回收氯仿可溶成分。将氯仿可溶成分溶解于氘代氯仿，以下述条件测定^{1}H-NMR谱。由该^{1}H-NMR谱确认化学位移为3.2ppm～3.8ppm的范围的峰。另外，由该范围的峰确定氧化C_{2-4}烯基单元的种类。

[0152] 装置：日本电子株式会社制、AL400型核磁共振装置

[0153] 观测频率：395.88MHz

[0154] 脉冲宽度：6.30μs

[0155] 脉冲重复时间：74.1411秒

[0156] 积分次数：32

[0157] 测定温度：室温(20～35℃)

[0158] 基准：7.24ppm

[0159] 试样管直径:5mm

[0160] 由^{1}H-NMR谱求出存在于化学位移为3.2ppm～3.8ppm的范围的峰的积分值(V_1)。另外,对于与聚合物化合物的键合于末端基团的氧原子键合的-CH_2-基和-CH＜基的氢原子,分别求出^{1}H-NMR谱中的峰的积分值的合计(V_2)。然后,由V_1和V_2求出V_1在V_1和V_2的合计中所占的比例(＝V_1/(V_1+V_2)×100(%))。

[0161] 应予说明,在定性分析中,在求出^{1}H-NMR谱中的峰的积分值时,在^{1}H-NMR谱中,确定没有夹所属峰的显著信号的2个点,将连接该2点间的直线作为基线,算出各积分值。例如,对于存在于化学位移为3.2ppm～3.8ppm的范围的峰,以连接光谱中的3.2ppm与3.8ppm这2点间的直线为基线。例如,对于存在于化学位移大于3.8ppm且为4.0ppm以下的范围的峰,以连接光谱中的3.8ppm与4.0ppm这2点间的直线为基线。

[0162] (1-2)聚合物化合物的定量分析

[0163] 将上述氯仿可溶成分的适量与以±0.0001g的精度而测定的m_r(g)的四氯乙烷(TCE)一起溶解在氘代氯仿中,测定^{1}H-NMR谱。求出存在于化学位移为3.2～3.8ppm的范围的峰的积分值(S_a)和来自TCE的峰的积分值(S_r),由下式求出负极电极材料中的聚合物化合物的质量基准的含量C_n(ppm)。

[0164] $C_n＝S_a/S_r×N_r/N_a×M_a/M_r×m_r/m×1000000$

[0165] (式中,M_a为在化学位移为3.2～3.8ppm的范围显示峰的结构的分子量(更具体来说,是氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的分子量),N_a为键合于重复结构的主链的碳原子的氢原子的数量。N_r、M_r分别为基准物质的分子所含的氢的数量,基准物质的分子量,m(g)为萃取中使用的活负极电极材料的质量。)

[0166] 应予说明,本分析中的基准物质为TCE,因此,N_r＝2,M_r＝168。另外,m＝100。

[0167] 例如,在聚合物化合物为聚丙二醇的情况下,M_a为58,N_a为3。在聚合物化合物为聚乙二醇的情况下,M_a为44,N_a为4。在共聚物的情况下,N_a为使用重复结构所含的各单体单元的摩尔比率(摩尔%)而将各单体单元的N_a值平均化后的值,M_a根据各单体单元的种类而确定。

[0168] 应予说明,定量分析中,^{1}H-NMR谱中的峰的积分值是使用日本电子株式会社制的数据处理软件“ALICE”而求出。

[0169] (1-3)聚合物化合物的Mn测定

[0170] 聚合物化合物的GPC测定是使用下述装置,在下述条件下进行的。另外根据标准物质的Mn与溶出时间的坐标图制作校正曲线(校准曲线)。基于该校准曲线和聚合物化合物的GPC测定结果,算出聚合物化合物的Mn。

[0171] 分析系统:20A system(岛津制作所株式会社制)

[0172] 柱:GPC KF-805L(Shodex公司制)2根,串联连接

[0173] 柱温度:30℃。

[0174] 流动相:四氢呋喃

[0175] 流速:1mL/min.

[0176] 浓度:0.20质量%

[0177] 进样量:10μL

[0178] 标准物质:聚乙二醇(Mn＝2000000、200000、20000、2000、200)

[0179] 检测器:示差折射率检测器(Shodex公司制、Shodex RI-201H)

[0180] (2)有机防缩剂的分析

[0181] (2-1)负极电极材料中的有机防缩剂的定性分析

[0182] 将试样A浸渍于1mol/L的氢氧化钠(NaOH)水溶液,萃取有机防缩剂。接下来,从萃取物分离第1有机防缩剂和第2有机防缩剂。对于包含各有机防缩剂的分离物,分别以过滤去除不溶成分,将得到的溶液脱盐后,进行浓缩并干燥。脱盐可以使用脱盐柱进行,或是通过将溶液通过离子交换膜而进行,或是将滤液放入透析管并浸渍于蒸馏水中而进行。通过将其干燥,可以得到有机防缩剂的粉末试样粉末试样(以下也称为粉末试样B。)。

[0183] 根据使用如此而得到的有机防缩剂的粉末试样而测定的红外分光光谱、将粉末试样用蒸馏水等稀释并且用紫外可见吸光度计测定的紫外可见吸收光谱、用重水等规定的溶剂溶解而得到的溶液的NMR谱等,从而得到信息,将得到的信息组合使用,鉴定有机防缩剂种类。

[0184] 应予说明,从上述萃取物分离第1有机防缩剂和第2有机防缩剂是如下进行的。首先,将上述萃取物用红外分光、NMR、和/或GC-MS进行测定,判断是否包含多种有机防缩剂。接下来,通过上述萃取物的GPC分析测定分子量分布,如果多种有机防缩剂可以根据分子量而分离,就可以基于分子量的不同,利用柱色谱分离有机防缩剂。在难以根据分子量的不同进行分离的情况下,根据有机防缩剂具有的官能团的种类和/或官能团的量,会导致溶解度的不同,利用不同的溶解度,通过沉淀分离法将一种有机防缩剂分离。具体来说,在将上述萃取物溶解于NaOH水溶液的混合物中滴加硫酸水溶液,调节混合物的pH,从而使一种有机防缩剂凝集并分离。将分离物再度溶解于NaOH水溶液,从其中如上述那样地将不溶成分通过过滤去除。另外,将分离了一种有机防缩剂后的剩余溶液进行浓缩。得到的浓缩物包含另一种有机防缩剂,从该浓缩物中如上述那样地将不溶成分通过过滤去除。

[0185] (2-2)负极电极材料中的有机防缩剂的含量的定量

[0186] 与上述(2-1)同样地,对于包含有机防缩剂的分离物,分别得到将不溶成分通过过滤去除后的溶液。对于得到的各溶液,测定紫外可见吸收光谱。使用各有机防缩剂中特征峰的强度和预先制作的校准曲线,求出负极电极材料中的各有机防缩剂的含量。

[0187] 应予说明,对于有机防缩剂的含量,在得到了未知的铅蓄电池而测定有机防缩剂的含量时,由于无法严密地鉴定有机防缩剂的结构式,因此,在校准曲线中有时无法使用相同的有机防缩剂。该情况下,使用从该电池的负极萃取的有机防缩剂、紫外可见吸收光谱、红外分光光谱、和NMR谱等显示出类似的形状的、能从别处得到的有机高分子来制作校准曲线,由此,使用紫外可见吸收光谱来测定有机防缩剂的含量。

[0188] (2-3)有机防缩剂中的硫元素的含量

[0189] 与上述(2-1)同样地,在得到有机防缩剂的粉末试样后,通过氧瓶燃烧法,将0.1g的有机防缩剂中的硫元素变换为硫酸。此时,在放入吸附液的烧瓶内使粉末试样燃烧,从而得到硫酸离子溶到吸附液中的溶出液。接下来,以吐啉(thorin)为指示剂,用高氯酸钡对溶出液进行滴定,从而求出0.1g的有机防缩剂中的硫元素的含量(C1)。接下来,使C1为10倍,算出每1g的有机防缩剂中的硫元素的含量(μmol/g)。

[0190] (3)碳质材料与硫酸钡的定量

[0191] 将未粉碎的试样A粉碎,对粉碎的试样A10g加入20%质量浓度的硝酸50ml,加热约

20分钟，使铅成分溶解为硝酸铅。接下来，将包含硝酸铅的溶液过滤，过滤分离出碳质材料、硫酸钡等固体成分。

[0192] 使得到的固体成分在水中分散，制成分散液后，使用筛子从分散液中除去碳质材料和硫酸钡以外的成分(例如补强材料)。接下来，使用预先测定质量的膜过滤器，对分散液施加吸滤，将过滤分离过的试样与膜过滤器一起在110℃±5℃的干燥器中干燥。过滤分离过的试样为碳质材料与硫酸钡的混合试样。用干燥后的混合试样和膜过滤器的合计质量减去膜过滤器的质量，测定混合试样的质量(M_m)。其后，将干燥后的混合试样与膜过滤器一起放入坩埚，在700℃以上灼热灰化。剩余的残渣为氧化钡。将氧化钡的质量换算为硫酸钡的质量，求出硫酸钡的质量(M_B)。用质量M_m减去质量M_B，算出碳质材料的质量。

[0193] (其它)

[0194] 通过对负极集电体涂布或填充负极糊料，进行熟成和干燥而制作未化成的负极板，其后，将未化成的负极板化成，从而可以形成负极板。负极糊料通过在铅粉和铅粉和有机防缩剂和根据需要的各种添加剂中加入水和硫酸进行混炼而制作。在熟成时，优选在比室温更高温且高湿度下，使未化成的负极板熟成。

[0195] 化成可以使包含未化成的负极板的极板组浸渍在铅蓄电池电解槽内的包含硫酸的电解液中的状态下，对极板组充电，从而进行。但是，化成也可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。通过化成生成海绵状铅。

[0196] (正极板)

[0197] 铅蓄电池的正极板可以分类为糊料式、覆盖式等。糊料式正极板具备正极集电体和正极电极材料。正极电极材料保持在正极集电体上。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。正极集电体可以通过铅(Pb)或铅合金的铸造而形成，也可以加工铅片或铅合金片而形成。作为加工方法，例如可举出拉网加工、冲压(冲孔)加工。如果使用格子状的集电体作为正极集电体，则易于负载正极电极材料，因此优选。覆盖式正极板具备多个多孔质的管、插入各管内的芯金属、连接多个芯金属的集电部、填充在插入芯金属的管内的正极电极材料、以及连接多个管的连接座。覆盖式正极板中，正极电极材料是除管、芯金属、集电部和连接座之外的部分。覆盖式正极板中，也存在将芯金属和集电部合称为正极集电体的情况。

[0198] 正极板中会贴附毡、涂板纸等构件。这样的构件(贴附构件)可以与正极板一体化使用，因此也包含在正极板中。此外，在正极板包含这样的构件的情况下，如果是糊料式正极板，则正极电极材料是正极板中除正极集电体和贴附构件之外的部分。

[0199] 作为正极集电体使用的铅合金，基于耐腐蚀性和机械强度的点，优选Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金。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也可以不同。表面层可以形成正极集电体的一部分。表面层也可以仅形成正极集电体的格子部分，仅形成极耳部分，或仅形成框肋部分。

[0200] 正极板所含的正极电极材料包含通过氧化还原反应而表现容量的正极活性物质(二氧化铅或硫酸铅)。正极电极材料根据需要，也可以包含其它添加剂。

[0201] 正极电极材料中、化成后的β-PbO_2微晶的尺寸为$280Å$以上即可，也可以是$300Å$以上或$325Å$以上。在β-PbO_2微晶的尺寸为这样的范围的情况下，通常PSOC寿命性能会变

低，但负极电极材料通过包含聚合物化合物，从而可以确保高的PSOC寿命性能。因此，即便是这样的尺寸的微晶，也能用在正极电极材料上。化成后的β-PbO_2微晶的尺寸例如为500Å以下。另外，可以使化成后的β-PbO_2微晶的尺寸为460Å以下或450Å以下。在该情况下，相比于β-PbO_2微晶尺寸小于280Å(例如，200Å)的情况，能够确保高的PSOC寿命性能。

[0202] 化成后的β-PbO_2微晶的尺寸可以为280Å～500Å(或460Å)、300Å～500Å(或460Å)、325Å～500Å(或460Å)、280Å(或300Å)～450Å、或者325Å～450Å。

[0203] 未化成的糊料式正极板可以通过对正极集电体填充正极糊料，进行熟成、干燥，从而得到。正极糊料通过将铅粉、添加剂、水、和硫酸等混炼而制备。未化成的覆盖式正极板可通过对插入了连接集电部的芯金属的多孔质的管填充铅粉或浆料状的铅粉，将多个管用连接座结合，从而形成。其后，通过对这些未化成的正极板进行化成，从而可以得到正极板。化成可以使包含未化成的正极板的极板组浸渍在铅蓄电池电解槽内的包含硫酸的电解液中的状态下，对极板组充电，从而进行。但是，化成也可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。

[0204] β-PbO_2微晶的尺寸可以通过控制化成的条件而调节。例如，通过控制化成时的电解液的温度、化成时施加的电流、化成时间、和/或电解液的比重等，从而可以调节β-PbO_2微晶的尺寸，但不限于这些条件。

[0205] 可以将化成时的电解液的温度(最高温度)控制在例如40℃～80℃的范围内。

[0206] 化成可以使包含未化成的正极板的极板组浸渍在铅蓄电池电解槽内的包含硫酸的电解液中的状态下，对极板组充电，从而进行。但是，化成也可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。

[0207] (隔离件)

[0208] 负极板与正极板之间可以配置隔离件。作为隔离件，可以使用无纺布、和/或微多孔膜等。介于负极板与正极板之间的隔离件的厚度、张数可以根据极间距离而选择。

[0209] 无纺布是不编织纤维而交缠的毡，以纤维为主体。在无纺布中，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、聚对苯二甲酸乙二酯纤维等聚酯纤维等)、纸浆纤维等。其中，优选玻璃纤维。无纺布也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等。

[0210] 另一方面，微多孔膜是以除纤维成分以外的成分为主体的多孔性的片，例如，将包含造孔剂(聚合物粉末和/或油等)的组合物挤出成型为片状后，除去造孔剂，形成细孔，从而得到。微多孔膜优选由具有耐酸性的材料构成，优选以聚合物成分为主体。作为聚合物成分，优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃。

[0211] 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。此外，隔离件根据需要也可以是无纺布与微多孔膜的层叠物、将不同种类或相同种类的素材贴合的隔离件、或在不同种类或相同种类的素材中使凹凸嵌合的隔离件等。

[0212] 隔离件可以是片状，也可以形成袋状。可以按在正极板和负极板之间夹住1张片状的隔离件的方式进行配置。此外，也可以按以弯折状态的1张片状的隔离件夹住极板的方式进行配置。在该情况下，可以把用弯折的片状的隔离件夹住的正极板与用弯折的片状的隔

离件夹住的负极板进行重叠，也可以将正极板和负极板中的一方用弯折的片状的隔离件夹住，再与其它极板重叠。此外，还可以将片状的隔离件弯折成蛇腹状，以隔离件插入正极板和负极板之间的方式，用蛇腹状的隔离件夹住正极板和负极板。在使用弯折成蛇腹状的隔离件的情况下，可以按弯折部沿着铅蓄电池的水平方向的方式(例如弯折部与水平方向平行的方式)来配置隔离件，也可以按沿着垂直方向的方式(例如弯折部与垂直方向平行的方式)来配置隔离件。在弯折成蛇腹状的隔离件中，在隔离件两面的主面侧上交互地形成凹部。在正极板、负极板的上部，通常会形成极耳部，因此，在弯折部沿着铅蓄电池的水平方向的方式来配置隔离件的情况下，可以仅在隔离件一面的主面侧的凹部配置正极板和负极板(即，成为在邻接的正极板与负极板之间插有二重隔离件的状态)。在弯折部沿着铅蓄电池的垂直方向来配置隔离件的情况下，可以在一面的主面侧的凹部收纳正极板，另一面的主面侧的凹部收纳负极板(即，可以是在邻接的正极板与负极板之间插有一重隔离件的状态。)。在使用袋状的隔离件的情况下，袋状的隔离件可以收纳正极板，也可以收纳负极板。

[0213] 应予说明，本说明书中，极板中的上下方向是指铅蓄电池的垂直方向中的上下方向。

[0214] (电解液)

[0215] 电解液是包含硫酸的水溶液，根据需要也可以凝胶化。

[0216] 电解液中可以包含上述聚合物化合物。与负极电极材料的情况同样，对于电解液中所含的聚合物化合物的来源没有特别限定。

[0217] 电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，例如可以为500ppm以下，也可以是300ppm以下或200ppm以下。如此，即使在电解液所含的聚合物化合物的量为少量的情况下，仍可以抑制氢气产生，并且抑制充电接受性能的降低。电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，可以为1ppm以上，也可以为5ppm以上。这些上限值和下限值可以任意组合。

[0218] 电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，可以为1ppm～500ppm，1ppm～300ppm，1ppm～200ppm，5ppm～500ppm，5ppm～300ppm，或5ppm～200ppm。

[0219] 另外，优选电解液中的聚合物化合物的浓度为100ppm以上的情况。此时，聚合物化合物优选至少包含Mn为1000～5000的化合物。Mn为5000以下的聚合物化合物容易溶解在电解液中，容易在电解液中移动，因此，在负极电极材料中移动，可以进一步提高抑制氢气产生的效果。在Mn为1000以上的聚合物化合物中，可认为对铅的吸附性进一步提高，可以进一步提高抑制氢气产生的效果。如果长时间使用铅蓄电池，则负极活性物质的结构变化会逐渐地进行，存在聚合物化合物容易从负极板溶出的倾向。但是，通过使电解液包含一定程度浓度的聚合物化合物，从而可以抑制聚合物化合物从负极板溶出，可以将聚合物化合物保持在负极电极材料中，并且从电解液中将聚合物化合物补充到负极板。

[0220] 电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，例如可以为100ppm以上，也可以为200ppm以上或500ppm以上，也可以高于500ppm，还可以为600ppm以上。聚合物化合物优选至少包含Mn为1000以上且5000以下(例如4000以下或3000以下)的化合物。如果负极电极材料中包含聚合物化合物，并使电解液包含一定程度浓度的聚合物化合物，从而可以抑制聚合物化合物从负极板溶出，并且从电解液中将聚合物化合物补充到负极板。

[0221] 电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，例如为5000ppm以下，可以为4000ppm以下，也可以为3000ppm以下，还可以为2500ppm以下或2400ppm以下。

[0222] 电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，可以是100ppm(或200ppm)～5000ppm，100ppm(或200ppm)～4000ppm，100ppm(或200ppm)～3000ppm，100ppm(或200ppm)～2500ppm，100ppm(或200ppm)～2400ppm，500ppm以上(或高于500ppm)且5000ppm以下，500ppm以上(或高于500ppm)且4000ppm以下，500ppm以上(或高于500ppm)且3000ppm以下，500ppm以上(或高于500ppm)且2500ppm以下，500ppm以上(或高于500ppm)且2400ppm以下，600ppm～5000ppm(或4000ppm)、600ppm～3000ppm(或2500ppm)、或600ppm～2400ppm。

[0223] 电解液中的聚合物化合物的浓度是对于充满电状态的铅蓄电池而求出的。

[0224] 电解液中的聚合物化合物的浓度如下求出：在从已化成的充满电状态的铅蓄电池取出的规定量(m_1(g))的电解液中加入氯仿，进行混合，静置而分离为两层后，仅取出氯仿层。在重复数次该操作后，在减压下蒸馏除去氯仿，得到氯仿可溶成分。将适量氯仿可溶成分与TCE0.0212±0.0001g一起溶解于氘代氯仿，测定^{1}H-NMR谱。求出存在于化学位移为3.2～3.8ppm的范围的峰的积分值(S_a)和来自TCE的峰的积分值(S_r)，由下式求出电解液中的聚合物化合物的含量C_e。

[0225] $C_e=S_a/S_r\times N_r/N_a\times M_a/M_r\times m_r/m_1\times 1000000$

[0226] (式中，M_a和N_a分别与上述相同。)

[0227] 电解液根据需要，可以包含阳离子(例如，钠离子、锂离子、镁离子、和/或铝离子等金属阳离子)、和/或阴离子(例如，磷酸离子等硫酸阴离子以外的阴离子)。

[0228] 满充电状态的铅蓄电池中的电解液在20℃时的比重例如为1.20以上，可以为1.25以上。电解液的在20℃时的比重为1.35以下，优选为1.32以下。通过控制电解液的比重，从而可以调节β-PbO_2微晶的尺寸。

[0229] 电解液的在20℃时的比重为1.20～1.35，1.20～1.32，1.25～1.35，或1.25～1.32。

[0230] 铅蓄电池可以通过包含下述工序的制造方法而得到：在电解槽中收容正极板、负极板和电解液，从而组装铅蓄电池。铅蓄电池的组装工序中，隔离件通常以介于正极板与负极板之间的方式而配置。铅蓄电池的组装工序在将正极板、负极板和电解液收容到电解槽的工序后，可以根据需要包含对正极板和/或负极板进行化成的工序。正极板、负极板、电解液和隔离件可以在收容于电解槽前分别准备。

[0231] 图1示出本发明的实施方式涉及的铅蓄电池的一个例子的外观。

[0232] 铅蓄电池1具备收容极板组11和电解液(未图示)的电解槽12。电解槽12内被隔壁13分割为多个单体电池室14。各单体电池室14中，每个收纳有1个极板组11。电解槽12的开口部被具备负极端子16和正极端子17的盖15封闭。盖15中，每个单体电池室设置有液口栓18。在补水时，取下液口栓18，补给补水液。液口栓18可以具有将单体电池室14内产生的气体排出电池外的功能。

[0233] 极板组11各自由多张负极板2和正极板3经由隔离件4层叠而构成。在此，示出了收容负极板2的袋状的隔离件4，但隔离件的形态没有特别限定。位于电解槽12的一侧端部的单体电池室14中，并联多个负极板2的负极架部6与贯通连接体8相连接，并联多个正极板3的正极架部5与正极柱7相连接。正极柱7与盖15外部的正极端子17相连接。位于电解槽12的另一侧的端部的单体电池室14中，负极架部6与负极柱9相连接，正极架部5与贯通连接体8相连接。负极柱9与盖15外部的负极端子16相连接。各贯通连接体8通过设置于隔壁13的贯

通孔，邻接的单体电池室14的极板组11彼此串联连接。

[0234] 正极架部5以将设置在各正极板3的上部的极耳部彼此以铸焊汇流排方式、焚烧方式而焊接，由此形成。负极架部6也依据正极架部5的情况，将设置在各负极板2的上部的极耳部彼此焊接，由此形成。

[0235] 将本发明的一个方面涉及的铅蓄电池总结记载于下。

[0236] (1)一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液；

[0237] 上述正极板具备正极电极材料，

[0238] 上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶，

[0239] 化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上，

[0240] 上述负极板具备负极电极材料，

[0241] 上述负极电极材料包含聚合物化合物，

[0242] 上述聚合物化合物在^{1}H-NMR谱的化学位移中，在3.2ppm～3.8ppm的范围有峰。

[0243] (2)上述(1)中，上述聚合物化合物包含键合于末端基团的氧原子、以及键合于上述氧原子的-CH_2-基和/或-CH＜基，上述^{1}H-NMR谱中，在上述峰的积分值、上述-CH_2-基的氢原子的峰的积分值和上述-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中，上述峰的积分值所占的比例为50％以上、80％以上、85％以上、或90％以上。

[0244] (3)上述(1)或(2)中，上述聚合物化合物可以包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构。

[0245] (4)一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液；

[0246] 上述正极板具备正极电极材料，

[0247] 上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶，

[0248] 化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上，

[0249] 上述负极板具备负极电极材料，

[0250] 上述负极电极材料含有包含氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的聚合物化合物。

[0251] (5)上述(3)或(4)中，上述聚合物化合物包含选自具有上述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有上述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种，

[0252] 上述羟基化合物可以为选自聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、和聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物中的至少一种。

[0253] (6)一种铅蓄电池，具备正极板、负极板和电解液；

[0254] 上述正极板具备正极电极材料，

[0255] 上述正极电极材料包含β-PbO_2微晶，

[0256] 化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸为280Å以上，

[0257] 上述负极板具备负极电极材料，

[0258] 上述负极电极材料包含聚合物化合物，

[0259] 上述聚合物化合物包含选自具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种，

[0260] 上述羟基化合物为选自聚C_{2-4}烯基二醇、包含氧化C_{2-4}烯基的重复结构的共聚物、和聚醇的C_{2-4}烯基氧化物加成物中的至少一种。

[0261] (7)上述(5)或(6)中，上述醚化物具有上述羟基化合物的至少一部分末端的-OH基被醚化而得的-OR^2基(式中，R^2为有机基团。)，上述有机基团R^2为烃基。

[0262] (8)上述(5)或(6)中，上述酯化物具有上述羟基化合物的至少一部分末端的-OH基被酯化而得的-O-C(=O)-R^3基(式中，R^3为有机基团。)，上述有机基团R^3为烃基。

[0263] (9)上述(7)或(8)中，上述烃基为脂肪族烃基。

[0264] (10)上述(9)中，上述脂肪族烃基为直链状和支链状中的任一种。

[0265] (11)上述(9)或(10)中，上述脂肪族烃基的碳原子数例如可以是30以下，26以下或22以下，也可以是20以下或16以下、14以下或10以下、8以下或6以下。

[0266] (12)上述(9)～(11)的任1者中，上述脂肪族烃基为烷基或烯基。

[0267] (13)上述(12)中，上述烷基的碳原子数为1以上，上述烯基的碳原子数为2以上。

[0268] (14)上述(12)或(13)中，上述烷基为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、仲戊基、3-戊基、叔戊基、正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、异癸基、月桂基、肉豆蔻基、鲸蜡基、硬脂基和山嵛基中的至少一种。

[0269] (15)上述(12)或(13)中，上述烯基例如可以是C_{2-30}烯基或C_{2-26}烯基，也可以是C_{2-22}烯基或C_{2-20}烯基，还可以是C_{10-20}烯基。

[0270] (16)上述(12)、(13)或(15)中，上述烯基为乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、棕榈烯基和油烯基中的至少一种。

[0271] (17)上述(3)～(16)的任1者中，上述氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构可以至少包含氧化丙烯单元的重复结构。

[0272] (18)上述(17)中，上述聚合物化合物(1分子)中的上述氧化丙烯单元的比例为5mol％以上、10mol％以上、或20mol％以上。

[0273] (19)上述(1)～(18)的任1者中，上述聚合物化合物可以包含Mn为500以上的化合物，也可以包含Mn为600以上的化合物，还可以包含Mn为1000以上的化合物。

[0274] (20)上述(19)中，上述化合物的Mn为20000以下、15000以下、10000以下、5000以下、4000以下、或3000以下。

[0275] (21)上述(1)～(18)的任1者中，上述聚合物化合物至少包含Mn为1000以上的化合物。

[0276] (22)上述(21)中，上述化合物的Mn为1000～20000，1000～15000，1000～10000，1000～5000，1000～4000，或1000～3000。

[0277] (23)上述(1)～(22)的任1者中，上述化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸可以为300Å以上或325Å以上。

[0278] (24)上述(1)～(23)的任1者中，上述化成后的上述β-PbO_2微晶的尺寸可以为500Å以下、460Å以下、或450Å以下。

[0279] (25)上述(1)～(24)的任1者中，上述负极电极材料可以进一步包含碳质材料。

[0280] (26)在上述(25)中，上述负极电极材料中的上述碳质材料的含量可以是0.05质量％以上、或0.10质量％以上。

[0281] (27)在上述(25)或(26)中，上述负极电极材料中的上述碳质材料的含量可以是5质量％以下、或3质量％以下。

[0282] (28)上述(1)～(27)的任1者中，上述负极电极材料中的上述聚合物化合物的含量以质量基准计，可以为10ppm以上、15ppm以上、30ppm以上、40ppm以上、或50ppm以上。

[0283] (29)上述(1)～(28)的任1者中，上述负极电极材料中的上述聚合物化合物的含量以质量基准计，可以为400ppm以下、360ppm以下、350ppm以下、320ppm以下、300ppm以下、260ppm以下、或250ppm以下。

[0284] (30)上述(1)～(29)的任1者中，上述负极电极材料可以进一步包含有机防缩剂。

[0285] (31)上述(30)中，上述有机防缩剂(或上述负极电极材料)可以包含硫元素含量为2000μmol/g以上或3000μmol/g以上的第1有机防缩剂。

[0286] (32)上述(31)中，上述第1有机防缩剂的硫元素含量可以为9000μmol/g以下、8000μmol/g以下或7000μmol/g以下。

[0287] (33)上述(31)或(32)中，上述第1有机防缩剂含有包含具有含硫基团的芳香族化合物的单元的缩合物，上述缩合物至少包含选自联芳烃化合物的单元和单环式的芳香族化合物的单元中的至少一种来作为上述上述芳香族化合物的单元。

[0288] (34)上述(33)中，上述缩合物可以包含上述联芳烃化合物的单元、以及上述单环式的芳香族化合物的单元。

[0289] (35)上述(33)或(34)中，上述单环式的芳香族化合物的单元可以包含羟基芳烃化合物的单元。

[0290] (36)上述(33)中，上述含硫基团可以包含磺酸基和磺酰基中的至少一种。

[0291] (37)上述(30)中，上述有机防缩剂(或上述负极电极材料)可以包含硫元素含量小于2000μmol/g(或1000μmol/g以下或者800μmol/g以下)的第2有机防缩剂。

[0292] (38)上述(31)～(36)的任1者中，上述有机防缩剂(或上述负极电极材料)可以进一步包含硫元素含量小于2000μmol/g(或1000μmol/g以下或者800μmol/g以下)的第2有机防缩剂。

[0293] (39)上述(37)或(38)中，上述第2有机防缩剂的硫元素含量为400μmol/g以上。

[0294] (40)上述(38)中，上述第1有机防缩剂在上述第1有机防缩剂和上述第2有机防缩剂的总量中所占的比率为20质量%以上或25质量%以上。

[0295] (41)上述(38)或(40)中，上述第1有机防缩剂在上述第1有机防缩剂和上述第2有机防缩剂的总量中所占的比率为80质量%以下或75质量%以下。

[0296] (42)上述(30)～(41)的任1者中，上述负极电极材料中所包含的上述有机防缩剂的含量可以是0.01质量%以上、或0.05质量%以上。

[0297] (43)上述(30)～(42)的任1者中，上述负极电极材料中所含的上述有机防缩剂的含量为1.0质量%以下或0.5质量%以下。

[0298] (44)上述(1)～(43)的任1者中，上述电解液可以包含上述聚合物化合物。

[0299] (45)上述(44)中，上述电解液中的上述聚合物化合物的浓度以质量基准计，为500ppm以下、300ppm以下、或200ppm以下。

[0300] (46)上述(44)或(45)中，上述电解液中的聚合物化合物的浓度以质量基准计，可以为1ppm以上、或5ppm以上。

[0301] (47)上述(44)中，上述电解液中的上述聚合物化合物的浓度以质量基准计，可以为100ppm以上，也可以为200ppm以上或500ppm以上，也可以高于500ppm，还可以为600ppm以

上。

[0302] (48)上述(47)中，上述电解液中的上述聚合物化合物的浓度以质量基准计，为5000ppm以下、4000ppm以下、3000ppm以下、2500ppm以下、或2400ppm以下。

[0303] (49)上述(47)或(48)中，上述聚合物化合物可以至少包含Mn为500以上(或600以上，优选为1000以上)的化合物。

[0304] (50)上述(49)中，上述化合物的Mn可以为5000以下，也可以为4000以下或3000以下。

[0305] (51)在上述(1)～(50)的任一项中，上述负极电极材料可以包含硫酸钡。

[0306] (52)上述(51)中，上述负极电极材料中的上述硫酸钡的含量为0.05质量％以上或0.10质量％以上。

[0307] (53)上述(51)或(52)中，上述负极电极材料中的上述硫酸钡的含量为3质量％以下或2质量％以下。

[0308] [实施例]

[0309] 以下，基于实施例和比较例，对本发明进行具体的说明，但本发明不限于以下的实施例。

[0310] 《铅蓄电池E1～E4和R1》

[0311] (1)铅蓄电池的准备

[0312] (a)负极板的制作

[0313] 将原料的铅粉、硫酸钡、炭黑、聚合物化合物(聚丙二醇、Mn＝2000)、有机防缩剂e1与适量的硫酸水溶液混合，得到负极糊料。此时，将各成分混合，使得所有已述步骤求出的、负极电极材料中的聚合物化合物的含量成为250ppm，并且硫酸钡的含量成为0.6质量％，炭黑的含量成为0.8质量％、有机防缩剂的含量成为0.1质量％。将负极糊料填充到Pb-Ca-Sn合金制的拉网格子的网眼部，进行熟成干燥，得到未化成的负极板。作为有机防缩剂e1，可以使用导入了磺酸基的联苯酚化合物的由甲醛而得的缩合物(硫元素含量：5000μmol/g、Mw＝9600)。

[0314] (b)正极板的制作

[0315] 将原料的铅粉与硫酸水溶液混合，得到正极糊料。将正极糊料填充到Pb-Ca-Sn合金制的拉网格子的网眼部，进行熟成干燥，得到未化成的正极板。

[0316] (c)试验电池的制作

[0317] 试验电池的额定电压为2V、额定5小时率容量为32Ah。试验电池的极板组由正极板7张和负极板7张构成。负极板收容在由聚乙烯制的微多孔膜形成的袋状隔离件中，与正极板交互层叠，形成极板组。将极板组与电解液(硫酸水溶液)一起收容在聚丙烯制的电解槽，在电解槽内实施化成，制作液式的铅蓄电池。此时，以按已述的步骤求出的β-PbO_2微晶的尺寸为表2的值的方式，调节化成时的电解液的温度。化成后的电解液的比重为1.28(20℃换算)。应予说明，铅蓄电池E1～E4中，由已述的步骤求出的电解液中的聚合物化合物的浓度为300ppm以下。

[0318] 应予说明，在由既述的步骤测定的聚合物化合物的^{1}H-NMR谱中，可以在3.2ppm～3.42ppm的化学位移的范围观察到来自氧化丙烯单元的-CH_2-的峰，在大于3.42ppm且为3.8ppm以下的化学位移的范围观察到来自氧化丙烯单元的-CH＜和-CH_2-的峰。另外，在^{1}H-

NMR谱中，3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、键合于氧原子的-CH_2-基的氢原子的峰的积分值、以及键合于氧原子的-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例为98.1％。

[0319] (2)评价

[0320] (a)PSOC寿命性能

[0321] 使用上述铅蓄电池，在表1所示的图案中进行充放电。将端子电压到达每单体电池单元1.2V为止的循环数设为PSOC寿命性能的指标。PSOC寿命性能以将后述的铅蓄电池R4的结果作为100时的比率(％)表示。

[0322] [表1]

[0323]

工序	内容	试验条件		气温(℃)
		电流、电压、或重复次数	停止条件	
1	CC放电	1CA	59秒	40
2	CC放电	300A	1秒	
3	CV充电	2.4V/单体电池、最大50A	10秒	
4	CC放电	1CA	5秒	
5	重复工序3、4	5次	–	
6	重复工序1～5	50次	–	
7	CV 充电	2.4V/单体电池、最大50A	900秒	
8	重复工序1～7	72次	–	
9	终止	15小时	–	
10	返回工序1	–	–	

[0324] ※CC放电：恒电流放电

[0325] CC充电：恒电压充电

[0326] (b)自放电

[0327] 将上述刚制作后的铅蓄电池在30℃±2℃的气槽内静置60天。比较这期间的电压(OCV)降低量。以后述的铅蓄电池R4中的电压的降低量为100时的比率(％)来评价自放电。比率越大，表示自放电越少。应予说明，在从制作起经过了一段时间铅蓄电池、或不明确是否是刚制作后的情况下，可以使铅蓄电池为满充电状态后，供于自放电的评价。

[0328] 《铅蓄电池R2～R6》

[0329] 不使用聚合物化合物，制备负极糊料。以按已述的步骤求出的β-PbO_2微晶的尺寸为表2的值的方式，调节化成时的电解液的温度。除此以外，与铅蓄电池E1同样地进行，制作试验电池，进行评价。

[0330] 铅蓄电池E1～E4和R1～R6的结果示于表2。

[0331] [表2]

[0332]

	β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	聚合物化合物的含量(质量ppm)	PSOC寿命性能(%)	自放电(%)
R2	200	0	101	130
R3	280		100	100
R4	325		92	83
R5	450		84	36
R6	500		73	34
R1	200	250	132	111
E1	280		130	85
E2	325		118	70
E3	450		103	30
E4	500		86	29

[0333] 如表2所示那样，在负极电极材料不含聚合物化合物的情况下，在β-PbO_2微晶尺寸为280Å以上的情况下，尺寸越大，PSOC寿命性能越是降低(R3～R6)。与此相对，在负极电极材料包含聚合物化合物的情况下，PSOC寿命性能大幅度提高(E1～E4与R3～R6的比较)。即便微晶尺寸为280Å以上，仍然可以确保比200Å的R2的PSOC寿命性能更高的PSOC寿命性能(E1～E3)。如此，通过在负极电极材料中使用聚合物化合物，从而可以利用至今为止尚未得到利用的、包含尺寸为280Å以上的β-PbO_2微晶的正极电极材料。从确保比微晶尺寸为200Å的R2更高的PSOC寿命性能的观点出发，β-PbO_2微晶的尺寸优选为460Å以下或450Å以下。另外，通过使负极电极材料包含聚合物化合物，从而可以抑制自放电(R2～R6与R1和E1～E4的比较)。

[0334] 《铅蓄电池E5～E28和R7～R12》

[0335] 在制作负极板时，以负极电极材料中的聚合物化合物的含量成为表3的值的方式，混合各成分。在化成极板组时，以β-PbO_2微晶的尺寸为表2的值的方式，调节化成时的电解液的温度。除此以外，与铅蓄电池E1同样地进行，制作试验电池，进行评价(a)。另外，使用β-PbO_2微晶的尺寸为325Å情况下的试验电池，以下述(c)所示的步骤测定初期容量。

[0336] (c)初期容量(20小时率容量)

[0337] 基于SBA S 0101:2014，以下述步骤测定20小时率容量。

[0338] 1)在整个试验期间，将铅蓄电池放在25℃±2℃的水槽中。水面设为从蓄电池上表面朝向下方的15mm～25mm之间。在数个蓄电池放在相同的水槽中的情况下，相互间的距离和到水槽壁为止的距离设为最低25mm。

[0339] 2)在满充电结束并经过约1小时后，确认：位于中央的任一单体电池的电解液温度为25±2℃。在电解液温度的确认后，使铅蓄电池以20小时率电流I_{20}(额定容量所记载的数值的1/20的电流)放电，使端子电压降低到10.50±0.05V为止，将放电持续时间t以小时单位进行记录。

[0340] 3)铅蓄电池的20小时率容量$C_{2,e}$通过下述式求出。

[0341] $C_{20,e}=I_{20}\times t$

[0342] 将铅蓄电池E5～E28和R7～R12的结果示于表3。表3，一并示出铅蓄电池E1～E4和

R1～R6的结果。PSOC寿命性能和初期容量以将铅蓄电池R4的结果作为100时的比率(%)表示。

[0343] [表3]

[0344]

	聚合物化合物的含量（质量ppm）	β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	PSOC寿命性能(%)	初期容量(%)
R2	0	200	101	
R3		280	100	
R4		325	92	107
R5		450	84	
R6		500	73	
R1	50	200	112	
E1		280	111	
E2		325	101	105
E3		450	91	
E4		500	78	
R7	70	200	117	
E5		280	116	
E6		325	105	104
E7		450	94	
E8		500	80	
R8	100	200	124	
E9		280	123	
E10		325	112	103
E11		450	98	
E12		500	83	
R9	130	200	131	
E13		280	130	
E14		325	118	102
E15		450	103	
E16		500	86	
R10	250	200	132	
E17		280	130	
E18		325	118	97
E19		450	103	
E20		500	86	
R11	300	200	133	
E21		280	129	
E22		325	119	80
E23		450	104	
E24		500	87	
R12	400	200	134	
E25		280	130	
E26		325	119	46
E27		450	104	
E28		500	86	

[0345] 就表3的PSOC寿命性能的结果示于图2。从表3和图2可知，通过使负极电极材料包含聚合物化合物，从而使PSOC寿命性能大幅度提高。从提高PSOC寿命性能的提高效果的观点出发，负极电极材料中的聚合物化合物的含量优选为30ppm以上，更优选为40ppm以上或50ppm以上。根据表2，从确保高初期容量的观点出发，负极电极材料中的聚合物化合物的含量优选为320ppm以下，更优选为300ppm以下，进一步优选为260ppm以下或250ppm以下。

[0346] 《铅蓄电池E29～E32》

[0347] 使用表4所示的具有Mn的聚合物化合物(聚丙二醇)，除此以外，依据铅蓄电池R4的情况，制作试验电池。应予说明，对于聚合物化合物，在^{1}H-NMR谱中，3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、键合于氧原子的-CH_2-基的氢原子的峰的积分值、以及键合于氧原子的-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例为90.8％～98.7％。

[0348] 对于试验电池，进行下述(d)～(f)的评价。

[0349] (d)过充电电量

[0350] 使用铅蓄电池，按以下的条件实施。

[0351] 为了实现高于JIS D5301指定的通常的4分钟-10分钟试验的过充电条件，在75℃±3℃实施放电1分钟-充电10分钟的试验(1分钟-10分钟试验)(高温轻负荷试验)。高温轻负荷试验中，重复1220个循环的充放电，从而进行高温轻负荷试验。合计1220个循环为止的各循环中的过充电电量(充电电量-放电电量)，进行平均化，从而求出每1个循环的过充电电量(Ah)。以将铅蓄电池R4的每1个循环的过充电电量(Ah)设为100时的比率(％)来评价过充电电量。

[0352] 放电：25A、1分钟

[0353] 充电：2.47V/单体电池、25A、10分钟

[0354] 水槽温度：75℃±3℃

[0355] (e)高温轻负荷试验后的低温HR放电性能

[0356] 以放电电流150A，于-15℃±1℃使上述(d)中的高温轻负荷试验后的充满电后的试验电池放电，直到端子电压到达1.0V/单体电池为止，求出此时的放电时间(高温轻负荷试验后的低温HR放电持续时间)(s)。放电持续时间越长，低温HR放电性能越优异。以将铅蓄电池R4的放电持续时间设为100时的比率(％)来评价各电池的低温HR放电性能。

[0357] (f)充电接受性能

[0358] 使用充满电后的试验电池，测定第10秒的电量。具体来说，将试验电池以6.4A放电30分钟，放置16小时。其后，将电流的上限设为200A，以2.42V/单体电池对试验电池进行恒电流恒电压充电，测定此时的第10秒的积分电量(第10秒电量)。所有操作均在25℃±2℃的水槽中进行。

[0359] 将铅蓄电池E29～E32的结果示于表4。对于R4，与上述同样地进行评价，将其结果一并示于表4。

[0360] [表4]

[0361]

	R4	E29	E30	E31	E32
β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	325	325			
负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	–	82			
聚合物化合物的Mn	–	400	1000	2000	3000
过充电电量(%)	100	95	81	76	74
充电接受性能(%)	100	96	94	92	91
高温轻负荷试验后的低温HR放电性能(%)	100	101	123	131	134

[0362] 如表4所示那样，如果聚合物化合物的Mn为1000以上，则可以抑制过充电时的氢气产生，提高减少过充电电量的效果。可以认为，这是因为聚合物化合物容易留存在负极电极材料中。进而，如果Mn为1000以上，则可以确保优异的高温轻负荷试验后的低温HR放电性能。可以认为，这是因为通过使过充电电量变低，从而可以抑制氢气与负极活性物质碰撞而引起的负极活性物质的结构变化。

[0363] 《铅蓄电池E33-1～E36-1和E33-2～E36-2》

[0364] 将表5所示的具有Mn的聚合物化合物(聚丙二醇)添加到负极电极材料和电解液中。调节负极糊料的组成，使得由已述的步骤求出的负极电极材料中的聚合物化合物的含量为表5所示的值。在电解液中添加聚合物化合物，使得由已述的步骤求出的电解液中的聚合物化合物的浓度为表5所示的值。除此以外，与铅蓄电池R4同样地进行，制作试验电池，进行过充电电量的评价。E33-1～E36-1中使用的聚合物化合物分别与E29～E32中使用的聚合物化合物相同。E33-2～E36-2中使用的聚合物化合物分别与E29～E32中使用的聚合物化合物相同。

[0365] 将铅蓄电池E33-1～E36-1和E33-2～E36-2的结果示于表5。表5中也一并示出铅蓄电池R4的结果。

[0366]

表5

	R4	E33-1	E34-1	E35-1	E36-1	E33-2	E34-2	E35-2	E36-2
β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	325	325				325			
负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	–	31				62			
电解液中的聚合物化合物的浓度（质量ppm）	–	1200				2400			
负极电极材料中和电解液中的聚合物化合物的Mn	–	400	1000	2000	3000	400	1000	2000	3000
过充电电量（%）	100	96	77	85	83	83	77	79	51

[0367] 如表5所示那样，如果聚合物化合物的Mn为1000以上，则减少过充电电量的效果会显著提高。可以认为，这是由于对铅的吸附性得到提高。另外，可以认为通过使电解液中以

一定程度的浓度包含聚合物化合物，从而可以抑制聚合物化合物从负极板溶出。

[0368] 《铅蓄电池E37～E40和R13～R15》

[0369] 使用具有表6所示的硫(S)元素含量的有机防缩剂。另外，混合负极糊料的构成成分，使得由已述的步骤求出的负极电极材料中的聚合物化合物的含量为表6所示的值。评价初期的低温HR放电性能和充电接受性能。除此以外，与铅蓄电池E31同样地进行，制作试验电池，进行评价。应予说明，初期的低温HR放电性能按下述(g)的步骤评价。

[0370] 作为有机防缩剂，使用下述有机防缩剂。

[0371] (e2)：木质素磺酸盐(硫元素含量：600μmol/g、Mw＝5500)

[0372] (e3)：导入了磺酸基的联苯酚化合物的由甲醛而得的缩合物(硫元素含量：3000μmol/g、Mw＝9000)

[0373] (e4)：导入了磺酸基的联苯酚化合物的由甲醛而得的缩合物(硫元素含量：7000μmol/g、Mw＝9000)

[0374] 应予说明，对于有机防缩剂中的硫元素含量(μmol/g)，制备负极电极材料前的值与将铅蓄电池解体并萃取各有机防缩剂而测定的值实质上没有差别。

[0375] (g)初期的低温HR放电性能

[0376] 以放电电流150A，于-15℃±1℃使充满电后的试验电池放电，直到端子电压到达1.0V/单体电池为止，求出此时的放电时间(初期的低温HR放电持续时间)(s)。放电持续时间越长，低温HR放电性能越优异。

[0377] 另外，对于铅蓄电池R4，也按照上述进行初期的低温HR放电性能和充电接受性能的评价。

[0378] 对于铅蓄电池E37、E38、E39和E40的过充电电量和初期的低温HR放电性能，分别以使用相同的硫元素含量的有机防缩剂的铅蓄电池R13、R14、R4、和R15的数据为100时的比率(%)进行评价。

[0379] 对于铅蓄电池E37、E38、E39、和E40的充电接受性能，分别以使用相同的硫元素含量的有机防缩剂的铅蓄电池R13、R14、R4、和R15的第10秒电量为100时的比率(%)进行评价。

[0380] 将铅蓄电池E37～E40和R13～R15的结果示于表6。表6中也一并示出铅蓄电池R4的结果。

[0381]

表6

	R13	E37	R14	E38	R4	E39	R15	E40
β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	325		325		325		325	
负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	0	82	0	82	0	82	0	82
有机防缩剂	e2		e3		e1		e4	
有机防缩剂的S元素含量(μmol/g)	600		3000		5000		7000	
过充电电量(%)	100	75	100	75	100	76	100	75
充电接受性能 (%)	100	85	100	92	100	92	100	95
初期的低温HR放电性能 (%)	100	113	100	107	100	105	100	104

[0382] 如表6所示那样，如果并用聚合物化合物和第1有机防缩剂(优选为硫元素含量为3000μmol/g以上的有机防缩剂)，则可以进一步抑制充电接受性能的降低。如果使用第1有机防缩剂，则与使用硫元素含量少的有机防缩剂的情况相比，放电时生成的硫酸铅的粒子

尺寸变小，比表面积变大，因此，硫酸铅不易被覆聚合物化合物。其结果是，可认为在使用第1有机防缩剂的情况下，与使用硫元素含量少的有机防缩剂的情况相比，可以抑制充电接受性能的降低。

[0383] 另外，如果并用木质素磺酸盐等硫元素含量少的第2有机防缩剂和聚合物化合物，则初期的低温HR放电性能会大幅度提高。可以认为，这是因为：由于聚合物化合物的界面活性作用，第2有机防缩剂在硫酸中形成的胶体的粒径与不使用聚合物化合物的情况下相比变小，从而放电反应容易进行。另一方面，硫元素含量多的第1有机防缩剂即使在不使用聚合物化合物的情况下，生成的胶体的粒径也小，因此，粒径伴随聚合物化合物的添加的变化小。因此，可认为低温HR放电性能的提高效果变小。

[0384] 《铅蓄电池E41～E45》

[0385] 将具有表7所示的硫(S)元素含量的第1有机防缩剂和/或第2有机防缩剂与各成分混合，使得由已述的步骤求出的各有机防缩剂的含量为表7所示的值。此时，使得按已述的步骤求出的负极电极材料中的聚合物化合物的含量成为82ppm。除此以外，与铅蓄电池E2同样地进行，制作试验电池，进行充电接受性能的评价。应予说明，作为第1有机防缩剂，使用与铅蓄电池E2相同的(e1)，作为第2有机防缩剂，使用与E37相同的木质素磺酸盐(e2)。应予说明，对于有机防缩剂中的硫元素含量(μmol/g)，制备负极电极材料前的值与将铅蓄电池解体并萃取各有机防缩剂而测定的值实质上没有差别。

[0386] 以将铅蓄电池E41的第10秒电量设为100时的比率(%)来评价铅蓄电池E42～E45的充电接受性能。

[0387] 将铅蓄电池E41～E45的结果示于表7。

[0388] [表7]

[0389]

	E41	E42	E43	E44	E45
β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	325				
负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	82				
第1有机防缩剂(S元素含量5000 μmol g^{-1})(质量%)	0	0.05	0.1	0.15	0.2
第2有机防缩剂(S元素含量600 μmol g^{-1})(质量%)	0.2	0.15	0.1	0.05	0
充电接受性能(%)	100	105	111	108	103

[0390] 如表7所示那样，在使用聚合物化合物的情况下，通过并用两种有机防缩剂，从而可以得到高的充电接受性能。对于在并用第1有机防缩剂和第2有机防缩剂的情况下的结果，其比根据单独使用各有机防缩剂的情况所推测的充电接受性能的值更优异。由此，可以说：在使用聚合物化合物的情况下，通过使用第1有机防缩剂和第2有机防缩剂，从而可以得到协同效果。

[0391] 《铅蓄电池E46》

[0392] 使用有机防缩剂e5，可以使用导入了磺酸基的联苯酚S与苯酚磺酸的由甲醛而得的缩合物(硫元素含量：4000μmol/g、Mw＝8000)。除此以外，与铅蓄电池E31同样地进行，制作试验电池，进行评价。

[0393] 《铅蓄电池R16-1、R16-2、R17-1和R17-2》

[0394] 在混合负极糊料的构成成分时，以负极电极材料中的含量为表8所示的值的方式来添加木质素磺酸盐(硫元素含量为600μmol/g、Mw＝5500)或油，来代替聚合物化合物。除此以外，与铅蓄电池E31同样地进行，制作试验电池，进行评价。作为油，使用链烷烃系油。链烷烃系油和木质素磺酸盐在将氘代氯仿用作溶剂而测定的^{1}H-NMR谱的化学位移中，在3.2ppm～3.8ppm的范围均没有峰。

[0395] 将铅蓄电池E46、R16-1、R16-2、R17-1、和R17-2的结果示于表8。

[0396] 表8中，一并示出铅蓄电池R4和E31的结果。

[0397]

表8

	R4	E31	E46	R16-1	R16-2	R17-1	R17-2
β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	325	325	325	325		325	
负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	0	82	82	0		0	
有机防缩剂(负极电极材料中的含量(质量%))	e1 (0.1)	e1 (0.1)	e5 (0.1)	e1 (0.1)		e1 (0.1)	
添加剂(负极电极材料中的含量)	-	-	-	木质素磺酸盐		油	
				82质量ppm	0.1质量%	82质量ppm	0.1质量%
过充电电量 (%)	100	76	74	100	86	101	82
充电接受性能(%)	100	92	93	100	87	99	90
高温轻负荷试验后的低温HR放电性能(%)	100	131	128	-	136	-	109

[0398] 如表8所示那样,在铅蓄电池E31和E46中,即便负极电极材料中的聚合物化合物的含量仅仅是82ppm这样的微量,仍然能够有效地减少过充电电量。另一方面,使用木质素磺

酸盐、油的铅蓄电池R16-1或R17-1中，与使用聚合物化合物的铅蓄电池E31和E46不同，完全看不到减少过充电电量的效果。由此，可认为在负极电极材料中，聚合物化合物与木质素磺酸盐、油在对于铅、硫酸铅的吸附作用等的相互作用上为不同状态。如此，代替聚合物化合物，即便使用现有的有机系添加剂(具体来说，在^{1}H-NMR谱的化学位移中，于3.2ppm～3.8ppm的范围没有峰)，也无法得到减少过充电电量的效果。因此，铅蓄电池R16-1和R17-1中，抑制过充电时的氢的产生的效果小，液体损失抑制效果小。

[0399] 另外，如R16-2和R17-2所示那样，即使在使用木质素磺酸盐、油的情况下，如果负极电极材料中的含量多，则还是可以在一定程度上得到减少过充电电量的效果。但是，如果添加木质素磺酸盐、油到了可以减少过充电电量的效果的程度，充电接受性能也会降低。即，现有的有机系添加剂中，难以在减少过充电电量的同时抑制充电接受性能的降低。与此相对，铅蓄电池E31和E46中，尽管得到了高的减少过充电电量的效果，但是仍然可以抑制充电接受性能的降低，确保高的充电接受性能。由此，可以认为，在负极电极材料中，铅、硫酸铅的表面的大部分成为被聚合物化合物较薄地覆盖的状态，负极板中的氢超电压上升。另外，可以认为通过使铅表面被聚合物化合物较薄地覆盖，从而难以阻碍硫酸铅的溶出，因此，铅蓄电池E31和E46中，可以抑制充电接受性能的降低。因此，可以说，与使用木质素磺酸盐、油等其它有机系添加剂的情况下相比，在使用聚合物化合物的情况下，兼顾减少过充电电量的效果与抑制充电接受性能的降低的效果的效果提高了。

[0400] 另外，铅蓄电池E31和E46中，与铅蓄电池R4相比，即使在高温轻负荷试验后，也能确保高的低温HR放电性能。可以认为，这是由于:通过抑制铅的细孔内的聚合物化合物的分布不均，从而离子容易移动，并且，可以抑制过充电时的氢气的产生，减少因氢气的碰撞所导致的负极活性物质的结构变化。

[0401] 另外，根据表6的结果可知，在使用有机防缩剂e2～e4的情况下，可以得到与铅蓄电池E31、E46类似的效果。

[0402] 《铅蓄电池E47～E52》

[0403] 作为聚合物化合物，使用表9所示的聚合物化合物。另外，混合负极糊料的构成成分，使得由已述的步骤求出的负极电极材料中的聚合物化合物的含量为表9所示的值。除此以外，与铅蓄电池E22同样地进行，制作试验电池，进行评价。应予说明，对于聚合物化合物，在^{1}H-NMR谱中，3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、键合于氧原子的-CH_2-基的氢原子的峰的积分值、以及键合于氧原子的-CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例为97.6％～99.7％。

[0404] 将铅蓄电池E47～E52的结果示于表9。表9中，一并示出铅蓄电池R4和E22的结果。

[0405]

表9

	β-PbO_2微晶的尺寸(Å)	负极电极材料中的聚合物化合物的含量（质量ppm）	聚合物化合物		过充电电量(%)	充电接受性能(%)
			种类	Mn		
R4	325	0	-	-	100	100
E22		300	聚丙二醇	2000	44	58
E47		300	聚氧乙烯聚氧丙烯丁醚（氧化丙烯单元43mol%）	1800	44	81
E48		300	聚氧丙烯丁醚	2390	55	85
E49		300	聚氧乙烯聚氧丙烯己二醚（氧化丙烯单元20mol%）	14000	37	54
E50		300	聚氧丙烯甲醚	1800	45	78
E51		300	聚氧丙烯乙醚	2200	45	77
E52		300	聚氧丙烯乙酸酯	1900	45	76

[0406] 如表9所示那样，在使用具有氧化C_{2-4}烯基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物、酯化物的情况下，可以减少过充电电量、抑制充电接受性能的降低。

[0407] 产业上的可利用性

[0408] 本发明的一个方面和另一方面涉及的铅蓄电池作为在PSOC条件下充放电的IS用铅蓄电池是有用的。IS用铅蓄电池适合于怠速停止车。另外，铅蓄电池也可优选用作车辆(汽车、摩托车等)的启动用电源，电动车(叉车等)等产业用蓄电装置等的电源。应予说明，这些用途仅为例示，并不限定于这些用途。

[0409] 附图标记说明

[0410] 1:铅蓄电池

[0411] 2:负极板

[0412] 3:正极板

[0413] 4:隔离件

[0414] 5:正极架部

[0415] 6:负极架部

[0416] 7:正极柱

[0417] 8:贯通连接体

[0418] 9:负极柱

[0419] 11:极板组

[0420] 12:电解槽

[0421] 13:隔壁

[0422] 14:单体电池室

[0423] 15:盖

[0424] 16:负极端子

[0425] 17:正极端子

[0426] 18:液口栓

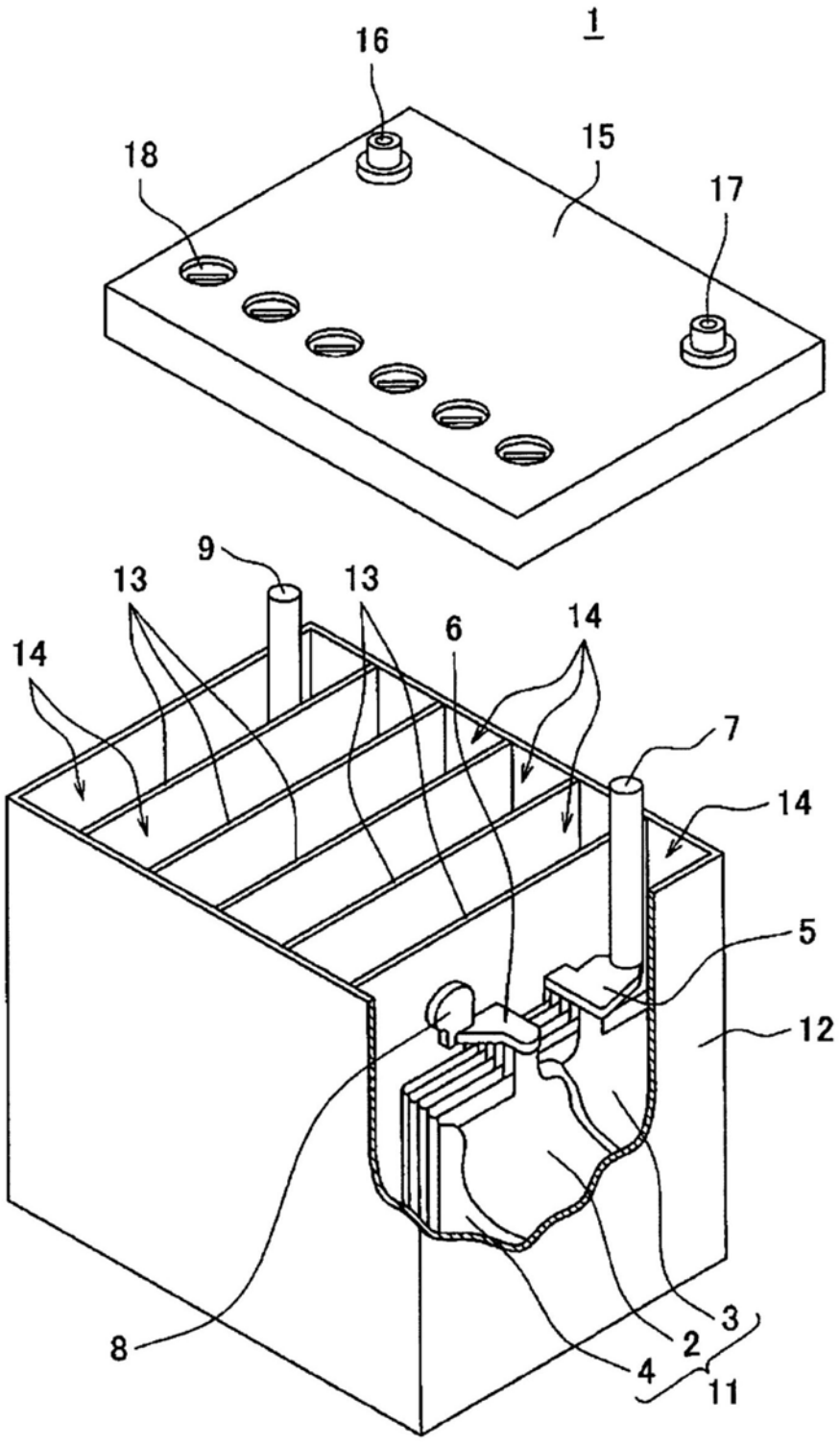


图1

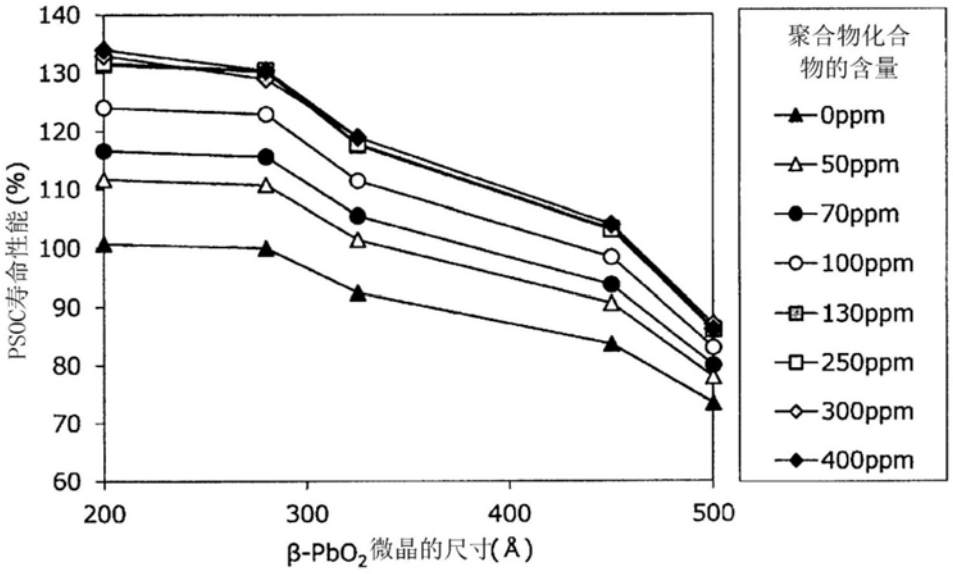

140
130
120
110
100
90
80
70
60
PSOC寿命性能(%)
200
300
400
500
β-PbO2微晶的尺寸(Å)
聚合物化合物的含量
0ppm
50ppm
70ppm
100ppm
130ppm
250ppm
300ppm
400ppm

图2