(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116583970 A
(43)申请公布日 2023.08.11

(21)申请号 202180079724.8
(22)申请日 2021.10.28
(30)优先权数据
2020-197585 2020.11.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/039830 2021.10.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/113633 JA 2022.06.02
(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 小嶋力郎
(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 金世煜
(51)Int.Cl.
*H01M 4/14*(2006.01)

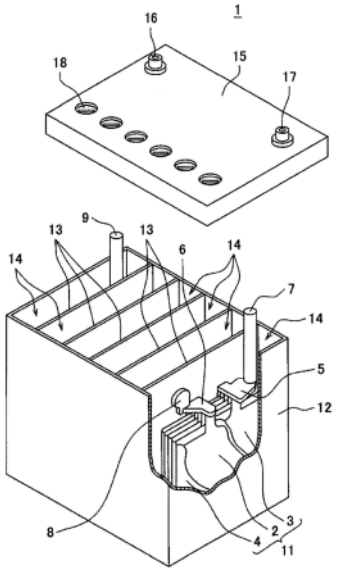
权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

铅蓄电池

(57)摘要

一种铅蓄电池,其具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池。上述极板组具备负极板、正极板、以及介于上述负极板和上述正极板之间的隔离件。上述负极板具备负极电极材料。上述负极电极材料包含在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^{1}$H－NMR谱的化学位移中在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰的聚合物化合物。上述正极板具备正极电极材料。上述正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比为1～1.4。




CN 116583970 A

1.一种铅蓄电池,其中,

所述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池,

所述极板组具备负极板、正极板、以及介于所述负极板和所述正极板之间的隔离件,

所述负极板具备负极电极材料,

所述负极电极材料包含在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^{1}$H－NMR谱的化学位移中在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰的聚合物化合物,

所述正极板具备正极电极材料,

所述正极电极材料相对于所述负极电极材料的质量比为1～1.4。

2.根据权利要求1所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含:与末端基团键合的氧原子、以及与所述氧原子键合的－$CH_2$－基和/或－CH＜基,

在所述$^{1}$H－NMR谱中,所述峰的积分值在所述峰的积分值、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占的比例为85％以上。

3.根据权利要求1或2所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构。

4.一种铅蓄电池,其中,

所述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池,

所述极板组具备负极板、正极板、以及介于所述负极板和所述正极板之间的隔离件,

所述负极板具备负极电极材料,

所述负极电极材料包含含有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物,

所述正极板具备正极电极材料,

所述正极电极材料相对于所述负极电极材料的质量比为1～1.4。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述质量比为1.1以上。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述负极电极材料中的所述聚合物化合物的含量以质量基准计为600ppm以下。

7.根据权利要求1～6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10ppm以上。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含选自具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物、所述羟基化合物的醚化物和所述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$C_{2-4}$亚烷基二醇、包含氧化$C_{2-4}$亚烷基的重复结构的共聚物、以及多元醇的聚$C_{2-4}$环氧烷加成物中的至少一种。

9.根据权利要求1～8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丙烯单元的重复结构。

10.根据权利要求8所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物具有一个以上的疏水性基团,

所述疏水性基团中至少一个是碳原子数为8以上的长链脂肪族烃基。

11.根据权利要求8或10所述的铅蓄电池,其中,所述聚合物化合物包含氧化乙烯单元的重复结构。

# 铅蓄电池

## 技术领域

[0001] 本发明涉及铅蓄电池。

## 背景技术

[0002] 铅蓄电池除了用于车载、工业之外，还在各种用途中使用。铅蓄电池包含负极板、正极板、隔离件(或毡)和电解液等。各极板具备集电体和电极材料。

[0003] 从对铅蓄电池赋予各种功能的观点出发，有时在铅蓄电池的构成构件中添加添加剂。例如，专利文献1提出了一种铅蓄电池，其特征在于，在电解液和/或电极活性物质成型体中包含含有选自聚合度30～3000的聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、或它们的酯中的任一种的高分子化合物、或该高分子化合物和胶体状硫酸钡粒子中的任一种。

[0004] 另外，铅蓄电池有时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)车的铅蓄电池在PSOC下使用。如果在PSOC下重复使用铅蓄电池，则有时进行电池上部的电解液比重变低、电池下部的电解液比重变高的分层化。如果进行分层化，则在电极板的下部容易蓄积硫酸铅。如果硫酸铅的蓄积变得显著，则发生蓄积的硫酸铅即使充电也难以还原为铅的现象(硫酸化)。另一方面，由于在电极板的上部侧容易发生充放电反应，所以在正极板的上部侧正极电极材料的软化、脱落变得显著。这些的结果是铅蓄电池的寿命降低。因此，要求提高在PSOC下使用铅蓄电池时的寿命。

[0005] 专利文献2公开了一种铅蓄电池，其具备：具有单元电池室的电解槽、设置于上述单元电池室内且具有隔离件以及介由上述隔离件而交替层叠的正极板和负极板的极板组、以及收纳于单元电池室内的电解液。上述正极板具有由正极材料构成的正极材料填充部、支撑上述正极材料填充部的正极集电体、以及设置于该集电体的上部周缘部的正极极耳部，上述负极板具有由负极材料构成的负极材料填充部、支撑负极材料填充部的负极集电体、以及设置于该集电体的上部周缘部的负极极耳部。如果将上述正极材料填充部和上述负极材料填充部的总表面积设为S1，将上述正极材料填充部和上述负极材料填充部的总表面积设为S1，将上述正极材料填充部和上述负极材料填充部的表观总体积设为V1，则S1/V1为8.9$cm^{-1}$以上，如果将上述正极材料的质量设为p1，将上述负极材料的质量设为n1，则p1/n1为1.35以上。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2000－149981号公报

[0009] 专利文献2：国际公开第2017/099144号

## 发明内容

[0010] 在以PSOC循环对铅蓄电池进行充放电的情况下，特别是硫酸化大大影响寿命。为了抑制硫酸化，有利的是减小正极电极材料相对于负极电极材料的质量比(以下也称为

PAM/NAM比)。但是,实际上即使减小PAM/NAM比,也不能显著提高PSOC寿命性能。另外,如果减小PAM/NAM比,则电解液的减少变得显著。因此,难以在确保以PSOC循环对铅蓄电池进行充放电时的高寿命性能的同时,降低电解液的减少量。

[0011] 本公开的一个方面涉及一种铅蓄电池,其中,

[0012] 上述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池,

[0013] 上述极板组具备负极板、正极板、以及介于上述负极板和上述正极板之间的隔离件,

[0014] 上述负极板具备负极电极材料,

[0015] 上述负极电极材料包含在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^{1}$H-NMR谱的化学位移中在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰的聚合物化合物,

[0016] 上述正极板具备正极电极材料,

[0017] 上述正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比为1～1.4。

[0018] 本发明的另一个方面涉及一种铅蓄电池,其中,

[0019] 上述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池,

[0020] 上述极板组具备负极板、正极板、以及介于上述负极板和上述正极板之间的隔离件,

[0021] 上述负极板具备负极电极材料,

[0022] 上述负极电极材料包含含有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物,

[0023] 上述正极板具备正极电极材料,

[0024] 上述正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比为1～1.4。

## 附图说明

[0025] 图1是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。

## 具体实施方式

[0026] 一般而言,在铅蓄电池中,如果减小PAM/NAM比,则负极电极材料的利用率降低,因此可减轻负极板中的硫酸化,能够在一定程度上提高以PSOC循环重复充放电时的寿命性能(以下有时称为PSOC寿命)。但是,由于负极板的电位向高的方向移动,氢超电压变小,因此过充电时的电解液的减少变得显著。因此,在一般的铅蓄电池中,PAM/NAM比大多设定为1.5左右。

[0027] 如果将PAM/NAM比控制为1.4以下,则可以减轻负极板中的硫酸化。但是,当PAM/NAM比为1.4以下时,受到正极限制,正极电极材料的利用率提高,由此容易进行正极电极材料的软化。当PAM/NAM比为1.4以下时,如上所述,充电时的气体产生变得显著,因此软化的正极电极材料因产生的气体而脱落并达到铅蓄电池的寿命。因此,在实际中,即使将PAM/NAM比控制为1.4以下,PSOC寿命性能也没有显著提高。

[0028] 鉴于上述情况,本发明的一个方面涉及的铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池。极板组具备负极板、正极板、以及介于负极板和正极板之间的隔离件。负极板具备负极电极材料。负极电极材料包含在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^{1}$H-NMR谱

的化学位移中在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰的聚合物化合物。正极板具备正极电极材料。正极电极材料相对于负极电极材料的质量比(PAM/NAM比)为1～1.4。

[0029] 应予说明,在上述$^{1}$H－NMR谱中,出现在3.2ppm～3.8ppm的化学位移范围的峰来自氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。

[0030] 本发明的另一个方面涉及的铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池。极板组具备负极板、正极板、以及介于负极板和正极板之间的隔离件。负极板具备负极电极材料。负极电极材料包含含有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物。正极板具备正极电极材料。正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比(PAM/NAM比)为1～1.4。

[0031] 在本发明的一个方面和另一个方面涉及的铅蓄电池中,将PAM/NAM比控制为1～1.4,并且负极电极材料包含如上所述的聚合物化合物。通过这样的构成,能够在降低电解液的减少量的同时确保高的PSOC寿命性能。降低电解液的减少量有利于延长铅蓄电池的寿命。

[0032] 在本发明的一个方面和另一个方面涉及的铅蓄电池中,能够在降低电解液的减少量的同时确保高的PSOC寿命性能,认为其原因如下所述。首先,由于氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构,聚合物化合物容易取得线状结构,因此在负极电极材料中,铅的表面被聚合物化合物薄而广泛地覆盖。在铅表面的广范围区域,通过用聚合物化合物覆盖铅的表面而氢超电压上升,不易发生充电时和过充电时产生氢气的副反应。由此,可以降低电解液的减少量。另外,当PAM/NAM比为1～1.4时,由于充放电而容易进行正极电极材料的软化,但由于聚合物化合物的作用而限制氢气的产生,由此抑制正极电极材料的脱落。因此,可以确保高的PSOC寿命性能。可以认为,由于极少量的聚合物化合物也可以得到降低电解液减少的效果,所以通过使负极电极材料中含有聚合物化合物,可以使其存在于铅的附近,由此,可以发挥氧化$C_{2-4}$亚烷基单元对铅的高吸附作用。另外,如果PAM/NAM比＜1,则在整个负极板中,难以得到由聚合物化合物引起的使氢超电压上升的效果,因此难以降低电解液的减少量。

[0033] 如上所述的聚合物化合物的效果通过聚合物化合物覆盖铅的表面而发挥。因此,重要的是使聚合物化合物存在于铅的附近,由此,可以有效地发挥聚合物化合物的效果。因此,无论除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含有聚合物化合物。

[0034] 应予说明,当PAM/NAM比＞1.4时,通过负极电极材料包含聚合物化合物,可以得到降低电解液减少的效果,但与负极电极材料不包含聚合物化合物的情况相比,PSOC寿命性能降低。在负极电极材料包含聚合物化合物的情况下,容易成为在放电时生成的硫酸铅的表面也附着聚合物化合物的状态,因此有充电时的硫酸铅的溶解和从铅离子还原为铅时的电子的授受受到阻碍的倾向。当PAM/NAM比＞1.4时,受到负极限制,由于硫酸化而达到寿命。因此,认为由附着于硫酸铅表面的聚合物化合物引起的上述阻碍作用变得明显,如上所述PSOC寿命性能降低。这样,在PAM/NAM比≤1.4与PAM/NAM比＞1.4下,基于聚合物化合物的PSOC寿命性能的行为完全不同。

[0035] 从进一步降低电解液的减少量的观点出发,PAM/NAM比优选为1.1以上。

[0036] 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也可以减少氢气的产生。因此,能够在降低电解液的

减少量的同时确保优异的PSOC寿命性能。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以质量基准计优选为600ppm以下。从进一步降低电解液的减少量的观点出发，负极电极材料中的聚合物化合物的含量优选为10ppm以上。

[0037] 在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：与末端基团键合的氧原子、以及与氧原子键合的－$CH_2$－基和/或－CH＜基。在$^1$H－NMR谱中，3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值、与氧原子键合的－$CH_2$－基的氢原子的峰的积分值和与氧原子键合的－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包含大量的氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。因此，认为聚合物化合物容易吸附于铅，并且更容易取得线状结构，由此容易较薄地覆盖铅表面。因此，能够将电解液的减少量抑制得较低，并且能够确保更高的PSOC寿命性能。

[0038] 在$^1$H－NMR谱中，在3.2ppm～3.8ppm的化学位移的范围具有峰的聚合物化合物优选包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构。在使用包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物的情况下，认为聚合物化合物更容易吸附于铅，并且容易取得线状结构，由此容易较薄地覆盖铅表面。因此，能够将电解液的减少量抑制得较低，并且能够确保更高的PSOC寿命性能。

[0039] 聚合物化合物可以包含选自具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物、羟基化合物的醚化物和羟基化合物的酯化物中的至少一种。这里，羟基化合物为选自聚$C_{2-4}$亚烷基二醇、包含氧化$C_{2-4}$亚烷基的重复结构的共聚物、以及多元醇的聚$C_{2-4}$环氧烷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，能够确保更高的PSOC寿命性能。另外，能够将电解液的减少量抑制得较低。

[0040] 聚合物化合物可以包含氧化丙烯单元(－O－CH(－$CH_3$)－$CH_2$－)的重复结构。认为这样的聚合物化合物具有对铅的高吸附性且抑制较厚地附着于铅表面，它们的平衡优异。因此，能够将电解液的减少量抑制得较低，并且在确保更高的PSOC寿命性能方面是有利的。

[0041] 聚合物化合物可以具有一个以上的疏水性基团，疏水性基团中至少一个可以为碳原子数为8以上的长链脂肪族烃基。由于这样的疏水性基团的作用，可以抑制聚合物化合物对硫酸铅的过度被覆，可以确保高的充电接受性，因此可以得到更高的PSOC寿命。聚合物化合物优选包含氧化乙烯单元的重复结构。通过聚合物化合物包含具有高亲水性的氧化乙烯单元的重复结构，可以使聚合物化合物选择性地吸附于铅。通过疏水性基团与亲水性基团的平衡，能够更有效地降低电解液的减少量，能够可以得到更高的充电接受性，从而能够进一步提高PSOC寿命性能。

[0042] 应予说明，在铅蓄电池中，只要能够使负极电极材料中含有聚合物化合物即可，对负极电极材料中包含的聚合物化合物的来源没有特别限制。在制作铅蓄电池时，聚合物化合物可以含有在铅蓄电池的构成要素(例如负极板、正极板、电解液和隔离件)中的任一者中。聚合物化合物可以含有在一个构成要素中，也可以含有在两个以上的构成要素(例如负极板和电解液)中。

[0043] 铅蓄电池适合用作液式(排气式)铅蓄电池。

[0044] 本说明书中，正极电电极材料和负极电极材料各自的质量、负极电极材料中的聚合物化合物的含量是针对从满充电状态的铅蓄电池中取出的正极板或负极板求出的。

[0045] (术语的说明)

[0046] (电极材料)

[0047] 负极电极材料和正极电极材料的各电极材料通常保持在集电体上。电极材料是指极板中除了集电体以外的部分。极板上有时粘贴有毡、涂板纸等构件。这样的构件(也称为粘贴构件)与极板一体使用,因此包含在极板中。在极板包含粘贴构件(毡、涂板纸等)的情况下,电极材料是极板中除了集电体和粘贴构件以外的部分。

[0048] 应予说明,正极板中,包层式正极板具备:多个多孔管、插入各管内的芯棒(spine)、连接多个芯棒(spine)的集电部、填充于插入有芯棒(spine)的管内的正极电极材料、以及连接多个管的连接座(spine protector)。在包层式正极板中,正极电极材料是极板中除了管、芯棒(spine)、集电部和连接座(spine protector)以外的部分。在包层式正极板中,有时将芯棒(spine)和集电部合在一起称为正极集电体。

[0049] (PAM/NAM比)

[0050] PAM/NAM比是铅蓄电池的一个单元电池中包含的正极电极材料的合计质量与一个单元电池中包含的负极电极材料的合计质量之比。在铅蓄电池包含两个以上的单元电池的情况下,正极电极材料和负极电极材料的合计质量分别是对两个单元电池求出的合计质量的平均值。在铅蓄电池包含三个以上的单元电池的情况下,各平均值由位于铅蓄电池的端部的一个单元电池和位于中央附近的一个单元电池求出。

[0051] (聚合物化合物)

[0052] 聚合物化合物满足以下(i)和(ii)中的至少一个条件。

[0053] 条件(i)

[0054] 聚合物化合物在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^{1}H$-NMR谱的化学位移中,在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰。

[0055] 条件(ii)

[0056] 聚合物化合物包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构。

[0057] 在上述(i)中,3.2ppm～3.8ppm的范围的峰来自氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。即,满足条件(ii)的聚合物化合物也是满足条件(i)的聚合物化合物。满足上述(i)的聚合物化合物可以包含除氧化$C_{2-4}$亚烷基单元以外的单体单元的重复结构,只要具有一定程度的分子量即可。满足上述(i)或(ii)的聚合物化合物的数均分子量(Mn)例如可以为300以上。

[0058] (氧化$C_{2-4}$亚烷基单元)

[0059] 氧化$C_{2-4}$亚烷基单元是由-O-$R^{1}$-($R^{1}$表示$C_{2-4}$亚烷基)表示的单元。

[0060] (数均分子量)

[0061] 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。

[0062] (满充电状态)

[0063] 液式的铅蓄电池的满充电状态是根据JIS D 5301:2019的定义而确定的。更具体而言,将如下状态设为满充电状态:在25℃±2℃的水槽中,以记载为额定容量的数值(将单位设为Ah的数值)的0.2倍的电流(A),将铅蓄电池充电至每15分钟测定的充电中的端子电压(V)、或在20℃进行温度换算后的电解液密度连续三次以三位有效数字示出恒定值。

[0064] 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铅蓄电池。铅蓄电池的满充电在化成后进行即可,可以在刚化成后进行,也可以在化成后经过一段时间后进行

(例如,可以在化成后对使用中(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使用开始后没有经过多少时间且几乎没有劣化的电池。

[0065] (铅蓄电池或铅蓄电池的构成要素的上下方向)

[0066] 本说明书中,铅蓄电池或铅蓄电池的构成要素(极板、电解槽、隔离件等)的上下方向是指在使用铅蓄电池的状态下,铅蓄电池的垂直方向的上下方向。正极板和负极板的各极板具备用于与外部端子连接的极耳部。在许多铅蓄电池中,极耳部通常设置成在极板的上部向上方突出。

[0067] 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,但本发明不限定于以下实施方式。

[0068] [铅蓄电池](负极板)

[0069] 通常,负极板除了负极电极材料之外,还具备负极集电体。

[0070] (负极集电体)

[0071] 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或冲裁(冲孔)加工。如果使用板栅状的集电体作为负极集电体,则容易负载负极电极材料,因此优选。

[0072] 负极集电体中使用的铅合金可以是Pb－Sb系合金、Pb－Ca系合金、Pb－Ca－Sn系合金中的任一种。这些铅或铅合金也可以进一步包含选自Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cu等中的至少一种作为添加元素。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。表面层可以形成于负极集电体的一部分。表面层也可以形成于负极集电体的极耳部。极耳部的表面层可以含有Sn或Sn合金。

[0073] (负极电极材料)

[0074] 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(具体而言为铅或硫酸铅)。负极电极材料可以包含选自有机防缩剂、碳质材料和其他添加剂中的至少一个。作为添加剂,可举出硫酸钡、纤维(树脂纤维等)等,但不限定于这些。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。

[0075] (聚合物化合物)

[0076] 聚合物化合物在$^{1}H$－NMR谱的化学位移中,在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰。这样的聚合物化合物具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。作为氧化$C_{2-4}$亚烷基单元,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$C_{2-4}$亚烷基单元,也可以具有两种以上。

[0077] 聚合物化合物优选包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构。重复结构可以包含一种氧化$C_{2-4}$亚烷基单元,也可以包含两种以上的氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。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上述重复结构。

[0078] 具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物也包括分类为表面活性剂(更具体而言为非离子表面活性剂)的聚合物化合物。

[0079] 作为聚合物化合物,例如可举出具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物(聚$C_{2-4}$亚烷基二醇、包含氧化$C_{2-4}$亚烷基的重复结构的共聚物、多元醇的聚$C_{2-4}$环氧烷加

成物等)、这些羟基化合物的醚化物或酯化物等。

[0080] 作为共聚物,可举出包含不同的氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的共聚物等。共聚物可以是嵌段共聚物。

[0081] 多元醇可以为脂肪族多元醇、脂环式多元醇、芳香族多元醇和杂环式多元醇等中的任一种。从聚合物化合物容易在铅表面较薄地铺开的观点出发,优选脂肪族多元醇、脂环式多元醇(例如聚羟基环己烷、聚羟基降冰片烷)等,其中,优选脂肪族多元醇。作为脂肪族多元醇,例如可举出脂肪族二醇、三醇以上的多元醇(例如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖或糖醇)。作为脂肪族二醇,可举出碳原子数为5以上的亚烷基二醇等。亚烷基二醇例如可以为$C_{5\sim14}$亚烷基二醇或$C_{5-10}$亚烷基二醇。作为糖或糖醇,例如可举出蔗糖、赤藓糖醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇。糖或糖醇可以为链状结构和环状结构中的任一种。在多元醇的聚环氧烷加成物中,环氧烷相当于聚合物化合物的氧化$C_{2-4}$亚烷基单元,至少包含$C_{2-4}$环氧烷。从聚合物化合物容易取得线状结构的观点出发,多元醇优选为二醇。

[0082] 醚化物具有$-OR^2$基(式中,$R^2$为有机基团),其中,该$-OR^2$基是由具有上述氧化$C_{2-4}$亚烷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和与该氢原子键合的氧原子构成的-OH基)醚化而得的。聚合物化合物的末端中,可以是一部分末端被醚化,也可以是全部末端被醚化。例如,可以是线状的聚合物化合物的主链的一个末端为-OH基、另一个末端为$-OR^2$基。

[0083] 酯化物具有$-O-C(=O)-R^3$基(式中,$R^3$为有机基团),其中,该$-O-C(=O)-R^3$基是由具有上述氧化$C_{2-4}$亚烷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和与该氢原子键合的氧原子构成的-OH基)酯化而得的。聚合物化合物的末端中,可以是一部分末端被酯化,也可以是全部末端被酯化。例如,可以是线状的聚合物化合物的主链的一个末端为-OH基、另一个末端为$-O-C(=O)-R^3$基。

[0084] 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)。烃基可以为脂肪族、脂环族和芳香族中的任一种。芳香族烃基和脂环族烃基可以具有脂肪族烃基(例如烷基、烯基、炔基)作为取代基。作为取代基的脂肪族烃基的碳原子数例如可以为1～30,可以为1～20或1～10,也可以为1～6或1～4。

[0085] 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为20以下(例如6～20),也可以为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、双芳基等。作为芳基,例如可举出苯基、萘基。作为双芳基,例如可举出与双芳烃对应的一价基团。作为双芳烃,例如可举出联苯、双芳基烷烃(例如双$C_{6-10}$芳基$C_{1-4}$烷烃(2,2-双苯基丙烷))。

[0086] 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。脂环族烃基可以为交联环式烃基。脂环族烃基的碳原子数可以为10以下或8以下。脂环族烃基的碳原子数例如为5以上,也可以为6以上。

[0087] 脂环族烃基的碳原子数可以为5(或6)～16、5(或6)～10、或者5(或6)～8。

[0088] 作为脂环族烃基,例如可举出环烷基(环戊基、环己基、环辛基等)、环烯基(环己烯基、环辛烯基等)。脂环族烃基也包括上述芳香族烃基的氢化物。

[0089] 从聚合物化合物容易较薄地附着于铅表面的观点出发,在烃基中优选脂肪族烃基。脂肪族烃基可以为饱和,也可以为不饱和。作为脂肪族烃基,可举出烷基、烯基、炔基、具

有两个碳碳双键的二烯基、具有三个碳碳双键的三烯基等。脂肪族烃基可以为直链状和支链状中的任一种。

[0090] 脂肪族烃基的碳原子数例如为30以下，可以为26以下或22以下，可以为20以下或16以下，可以为14以下或10以下，也可以为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，三烯基为4以上。从聚合物化合物容易较薄地附着于铅表面的观点出发，其中，优选烷基和烯基。

[0091] 作为烷基的具体例，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、正壬基、正癸基、异癸基、十一烷基、月桂基(十二烷基)、十三烷基、肉豆蔻基、十五烷基、鲸蜡基、十七烷基、硬脂基、二十烷基、二十一烷基、山萮基。

[0092] 作为烯基的具体例，可举出乙烯基、1－丙烯基、烯丙基、顺式－9－十七烯－1－基、棕榈油烯基、油烯基。烯基例如可以为$C_{2-30}$烯基或$C_{2-26}$烯基，可以为$C_{2-22}$烯基或$C_{2-20}$烯基，也可以为$C_{10-20}$烯基。

[0093] 聚合物化合物中，如果使用选自具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物的酯化物中的至少一种，则可以进一步提高PSOC寿命性能，因此优选。另外，在使用这些聚合物化合物的情况下，也可以降低电解液的减少量。这样的聚合物化合物中，优选具有氧化丙烯单元的重复结构的聚合物化合物或具有氧化乙烯单元的重复结构的聚合物化合物等。

[0094] 聚合物化合物可以具有一个以上的疏水性基团。作为疏水性基团，可举出上述烃基中例如芳香族烃基、脂环族烃基、长链脂肪族烃基。作为长链脂肪族烃基，可举出上述脂肪族烃基(烷基、烯基等)中碳原子数为8以上的脂肪族烃基。脂肪族烃基的碳原子数优选为12以上，更优选为16以上。其中，具有长链脂肪族烃基的聚合物化合物不易发生对铅的过度吸附，可以抑制充电接受性的降低，进一步提高PSOC寿命性能，因此优选。聚合物化合物可以为疏水性基团中至少一个为长链脂肪族烃基的聚合物化合物。长链脂肪族烃基的碳原子数可以为30以下、26以下或22以下。

[0095] 长链脂肪族烃基的碳原子数可以为8(或12)～30、8(或12)～26、8(或12)～22、10～30(或26)、或者10～22。

[0096] 聚合物化合物中，具有亲水性基团和疏水性基团的聚合物化合物相当于非离子表面活性剂。聚氧化乙烯单元的重复结构显示出高亲水性，可以成为非离子表面活性剂中的亲水性基团。因此，具有上述疏水性基团的聚合物化合物优选包含氧化乙烯单元的重复结构。这样的聚合物化合物通过疏水性与基于氧化乙烯单元的重复结构的高亲水性的平衡，可以在选择性地吸附于铅的同时也抑制过度覆盖铅的表面，因此可以在降低电解液的减少量的同时确保更高的PSOC寿命性能。这样的聚合物化合物即使为较低分子量(例如Mn为1000以下)，也能够确保对铅的高吸附性。

[0097] 上述聚合物化合物中，聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物、具有氧化乙烯单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有氧化乙烯单元的重复结构的羟基化合物的酯化物等相当于非离子表面活性剂。

[0098] 在聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物等中，氧化乙烯单元的重复结构相当于亲水性基团，氧化丙烯单元的重复结构相当于疏水性基团。这样的共聚物也包括在具有疏水

性基团的聚合物化合物中。

[0099] 作为具有疏水性基团且包含氧化乙烯单元的重复结构的聚合物化合物，可举出聚乙二醇的醚化物(烷基醚等)、聚乙二醇的酯化物(羧酸酯等)、上述多元醇的聚环氧乙烷加成物的醚化物(烷基醚等)、上述多元醇(三醇以上的多元醇等)的聚环氧乙烷加成物的酯化物(羧酸酯等)等。作为这样的聚合物化合物的具体例，可举出油酸聚乙二醇、二油酸聚乙二醇、二月桂酸聚乙二醇、二硬脂酸聚乙二醇、聚氧化乙烯椰子油脂肪酸山梨糖醇酐、油酸聚氧化乙烯山梨糖醇酐、硬脂酸聚氧化乙烯山梨糖醇酐、聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯十四烷基醚、聚氧化乙烯鲸蜡基醚。但是，聚合物化合物不限定于这些。其中，如果使用聚乙二醇的酯化物、上述多元醇的聚环氧乙烷加成物的酯化物等，则可以确保更高的PSOC寿命性能，并且可以显著地降低电解液的减少量，因此优选。

[0100] 对于分类为表面活性剂的聚合物化合物，从更容易降低电解液的减少量的观点出发，聚合物化合物的HLB优选为4以上，更优选为4.3以上。从容易确保更高的PSOC寿命性能的观点出发，聚合物化合物的HLB优选为18以下，更优选为10以下或9以下，进一步优选为8.5以下。

[0101] 聚合物化合物的HLB可以为4(或4.3)～18、4(或4.3)～10。从抑制电解液的减少与提高PSOC寿命性能的平衡优异的观点出发，聚合物化合物的HLB优选为4(或4.3)～9、或者4(或4.3)～8.5。

[0102] 应予说明，HLB是Hydrophile Lipophile Balance的缩写，是表示非离子表面活性剂的疏水性与亲水性的平衡的数值。

[0103] 也优选氧化$C_{2-4}$亚烷基的重复结构至少包含氧化丙烯单元的重复结构的情况。在这种情况下，与氧化乙烯单元的重复结构的情况相比，有充电接受性变低的倾向，但即使在这种情况下，也可以在将电解液的减少量抑制得较低的同时确保高的PSOC寿命性能。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，在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，因此成为峰分裂的状态。这样的聚合物化合物在$^1$H－NMR谱的化学位移中，例如在3.2ppm～3.42ppm的范围、超过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－$CH_2$－，超过3.42ppm且为3.8ppm以下的范围的峰来自－CH＜和－$CH_2$－。

[0104] 作为至少包含氧化丙烯单元的重复结构的聚合物化合物，可举出聚丙二醇、包含氧化丙烯单元的重复结构的共聚物、上述多元醇的聚环氧丙烷加成物、或者它们的醚化物或酯化物等。作为共聚物，可举出氧化丙烯－氧化亚烷基共聚物(其中，氧化亚烷基为除氧化丙烯以外的$C_{2-4}$亚烷基)等。作为氧化丙烯－氧化亚烷基共聚物，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－氧化亚烷基共聚物有时称为聚氧化丙烯－聚氧化亚烷基共聚物(例如聚氧化丙烯－聚氧化乙烯共聚物)。氧化丙烯－氧化亚烷基共聚物可以为嵌段共聚物(例如聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物)。作为醚化物，可举出聚丙二醇烷基醚、氧化丙烯－氧化亚烷基共聚物的烷基醚(聚氧化丙烯－聚氧化乙烯共聚物的烷基醚等)等。作为酯化物，可举出羧酸的聚丙二醇酯、氧化丙烯－氧化亚烷基共聚物的羧酸酯(聚氧化丙烯－聚氧化乙烯共聚物的羧酸酯等)等。

[0105] 作为至少包含氧化丙烯单元的重复结构的聚合物化合物，例如可举出聚丙二醇、

聚氧化丙烯－聚氧化乙烯共聚物(聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物等)、聚丙二醇烷基醚(上述$R^2$为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的烷基醚(甲醚、乙醚、丁醚等)等)、聚氧化乙烯－聚氧化丙烯烷基醚(上述R2为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的烷基醚(丁醚、羟基己醚等)等)、羧酸聚丙二醇(上述$R^3$为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的羧酸聚丙二醇(乙酸聚丙二醇等)等)、三醇以上的多元醇的聚环氧丙烷加成物(甘油的聚环氧丙烷加成物等)。但是,聚合物化合物不限定于这些。

[0106] 从提高聚合物化合物对铅的吸附性、并且聚合物化合物容易取得线状结构的观点出发,聚合物化合物优选大量包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元。这样的聚合物化合物例如包含与末端基团键合的氧原子以及与氧原子键合的－$CH_2$－基和/或－CH＜基。在聚合物化合物的$^1$H－NMR谱中,3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、－$CH_2$－基的氢原子的峰的积分值和－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,也可以为80％以上。从可以进一步降低电解液的减少量、并且容易确保更高的PSOC寿命性能的观点出发,上述比例优选为85％以上,更优选为90％以上。例如,在聚合物化合物在末端具有－OH基且具有与该－OH基的氧原子键合的－$CH_2$－基和/或－CH＜基的情况下,在$^1$H－NMR谱中,－$CH_2$－基和－CH＜基各自的氢原子的峰位于化学位移超过3.8ppm且为4.0ppm以下的范围。

[0107] 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。

[0108] 聚合物化合物例如可以包含Mn为500万以下的化合物,可以包含100万以下或10万以下的化合物,也可以包含20000以下的化合物。从确保更高的PSOC寿命性能的观点出发,聚合物化合物优选包含Mn为10000以下的化合物,可以包含5000以下或3000以下的化合物,也可以包含2500以下或2000以下的化合物。这样的化合物的Mn可以为300以上或400以上,也可以为500以上。作为聚合物化合物,可以使用Mn不同的两种以上的化合物。即,聚合物化合物在分子量的分布中可以具有多个Mn的峰。

[0109] 上述化合物的Mn可以为300～500万(或100万)、400～500万(或100万)、500～500万(或100万)、300～10万(或20000)、400～10万(或20000)、500～10万(或20000)、300～10000(或5000)、400～10000(或5000)、500～10000(或5000)、300～3000(或2500)、400～3000(或2500)、500～3000(或2500)、300～(或400)2000、或者500～2000。

[0110] 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8ppm以上。从进一步降低电解液的减少量的观点出发,负极电极材料中的聚合物化合物的含量以质量基准计优选为10ppm以上,优选为20ppm以上,更优选为30ppm以上。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1000ppm以下,可以小于1000ppm,也可以为700ppm以下。从容易确保更高的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以质量基准计优选为600ppm以下,更优选为550ppm以下,进一步优选为500ppm以下或400ppm以下。

[0111] 负极电极材料中的聚合物化合物的含量(质量基准)可以为8ppm(或10ppm)～1000ppm、8ppm(或10ppm以上)且小于1000ppm、8ppm(或10ppm)～700ppm、8ppm(或10ppm)～600ppm、8ppm(或10ppm)～550ppm、8ppm(或10ppm)～500ppm、8ppm(或10ppm)～400ppm、20ppm(或30ppm)～1000ppm、20ppm以上(或30ppm以上)且小于1000ppm、20ppm(或30ppm)～700ppm、20ppm(或30ppm)～600ppm、20ppm(或30ppm)～550ppm、20ppm(或30ppm)～500ppm、或者20ppm(或30ppm)～400ppm。

[0112] (有机防缩剂)

[0113] 有机防缩剂是具有在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。有机防缩剂通常大致分为木质素化合物和合成有机防缩剂。合成有机防缩剂也可以说是除木质素化合物以外的有机防缩剂。作为负极电极材料中包含的有机防缩剂,可举出木质素化合物和合成有机防缩剂等。负极电极材料可以包含一种有机防缩剂,也可以包含两种以上。

[0114] 作为木质素化合物,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。

[0115] 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。

[0116] 作为有机防缩剂,可以至少使用木质素化合物。在使用木质素化合物的情况下,与使用合成有机防缩剂的情况相比,有充电接受性变低的倾向。但是,通过负极电极材料包含特定的聚合物化合物,即使在使用木质素化合物作为有机防缩剂的情况下,也可以抑制充电接受性的降低,确保高的PSOC寿命性能。

[0117] 作为有机防缩剂,也优选使用至少包含芳香族化合物的单元的缩合物的情况。作为这样的缩合物,例如可举出芳香族化合物的、利用醛化合物(选自醛(例如甲醛)及其缩合物中的至少一种等)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。

[0118] 应予说明,芳香族化合物的单元是指掺入缩合物的来自芳香族化合物的单元。

[0119] 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,多个芳香环可以直接键合或通过连接基团(例如亚烷基(包括烷亚基(alkylidene group))、砜基)等连接。作为这样的结构,例如可举出双芳烃结构(联苯、双苯基烷烃、双苯基砜等)。作为芳香族化合物,例如可举出具有上述芳香环以及选自羟基和氨基中的至少一种的化合物。羟基或氨基可以与芳香环直接键合,也可以作为具有羟基或氨基的烷基链而键合。应予说明,羟基也包括羟基的盐(—OMe)。氨基也包括氨基的盐(具体而言为与阴离子的盐)。作为Me,可举出碱金属(Li、K、Na等)、元素周期表第二族金属(Ca、Mg等)等。

[0120] 作为芳香族化合物,优选双芳烃化合物[双酚化合物、羟基联苯化合物、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)、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一种这些化合物的残基,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。

[0121] 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双酚化合物的单元的缩合物,则在可以得到高的充电接受性、确保更高的PSOC寿命性能方面是有利的。从进一步降低电解液的减少量的观点出发,也优选使用具有含硫基团并且具有选自羟基和氨基中的至少一种的萘化合物的利用醛化合物得到的缩合物。

[0122] 含硫基团可以与化合物中包含的芳香环直接键合，例如也可以作为具有含硫基团的烷基链而与芳香环键合。作为含硫基团，没有特别限制，例如可举出磺酰基、磺酸基或其盐。

[0123] 另外，作为有机防缩剂，例如可以至少使用包含选自上述双芳烃化合物的单元和单环芳香族化合物(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。有机防缩剂可以至少包含含有双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，可举出双芳烃化合物与单环芳香族化合物的利用醛化合物得到的缩合物。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，优选氨基苯磺酸、烷基氨基苯磺酸等。作为单环芳香族化合物，优选羟基芳烃化合物。

[0124] 负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量例如为0.005质量％以上，也可以为0.01质量％以上。在有机防缩剂的含量为这样的范围的情况下，容易顺利地进行放电反应。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。从抑制充电接受性的降低且容易确保更高的PSOC寿命性能的观点出发，有机防缩剂的含量优选为0.3质量％以下，更优选为0.25质量％以下。

[0125] 负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量可以为0.005质量％(或0.01质量％)～1.0质量％、0.005质量％(或0.01质量％)～0.5质量％、0.005质量％(或0.01质量％)～0.3质量％、或者0.005质量％(或0.01质量％)～0.25质量％。

[0126] (碳质材料)

[0127] 作为负极电极材料中包含的碳质材料，可以使用炭黑、石墨、硬碳、软碳等。作为炭黑，可例示乙炔黑、炉法炭黑、灯黑。炉法炭黑也包括科琴黑(商品名)。石墨只要是包含石墨型的晶体结构的碳质材料即可，可以是人造石墨和天然石墨中的任一种。负极电极材料可以包含一种碳质材料，也可以包含两种以上。

[0128] 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。

[0129] 负极电极材料中的碳质材料的含量可以为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％。

[0130] (硫酸钡)

[0131] 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0.10质量％以上。负极电极材料中的硫酸钡的含量例如为3质量％以下，也可以为2质量％以下。

[0132] 负极电极材料中的硫酸钡的含量可以为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％。

[0133] (负极电极材料或构成成分的分析)

[0134] 以下，对负极电极材料或其构成成分的分析方法进行说明。

[0135] (1)负极电极材料的定量

[0136] 将满充电状态的铅蓄电池拆解，得到分析对象的负极板。将得到的负极板水洗，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在60±5℃下干燥6小时左右。在干燥后在负极板包含粘贴构件的情况下，通过剥离来除去粘

贴构件。测定干燥物(负极板)的质量。接下来,从负极集电体刮取负极电极材料,进行分离,由此得到试样(以下称为试样A)。试样A根据需要进行粉碎,供给于负极电极材料的构成成分的分析。

[0137] 使负极电极材料从负极集电体落下,利用刷子等摩擦负极集电体,除去附着于负极集电体的负极电极材料。对得到的负极集电体进行水洗,使其干燥,然后测定负极集电体的质量。通过从负极板的质量减去负极集电体的质量,求出负极电极材料的质量。对于单元电池中的所有负极板,通过合计负极电极材料的质量,求出单元电池中的负极电极材料的质量。

[0138] (2)聚合物化合物的分析

[0139] (2－1)聚合物化合物的定性分析

[0140] (a)氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的分析

[0141] 使用已粉碎的试样A。在100.0±0.1g的试样A中加入150.0±0.1mL的氯仿,在20±5℃下搅拌16小时,萃取聚合物化合物。然后,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通过将氯仿溶液干燥固化而得到的聚合物化合物,从选自红外分光光谱、紫外可见吸收光谱、NMR谱、LC－MS和热分解GC－MS中的至少一个得到信息,由此确定聚合物化合物。

[0142] 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中蒸馏除去氯仿,回收氯仿可溶成分。使氯仿可溶成分溶解于氘代氯仿,在下述条件下测定$^1$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$C_{2-4}$亚烷基单元的种类。

[0143] 装置:日本电子株式会社制、AL400型核磁共振装置

[0144] 观测频率:395.88MHz

[0145] 脉冲宽度:6.30μs

[0146] 脉冲重复时间:74.1411秒

[0147] 累计次数:32

[0148] 测定温度:室温(20～35℃)

[0149] 基准:7.24ppm

[0150] 试样管直径:5mm

[0151] 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与末端基团键合的氧原子键合的－$CH_2$－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(＝$V_1/(V_1+V_2)\times100$(%))。

[0152] 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,以夹住该峰的方式确定没有显著信号的两点,以连接该两点间的直线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这两点间的直线为基线。例如,对于存在于化学位移超过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这两点间的直线为基线。

[0153] (b)酯化物中的疏水性基团的分析

[0154] 在聚合物化合物为羟基化合物的酯化物的情况下,采集规定量的在上述(a)中通

过将溶解有通过萃取而得到的聚合物化合物的氯仿溶液干燥固化而得到的聚合物化合物，添加氢氧化钾水溶液。由此，酯化物被皂化，生成脂肪酸钾盐和羟基化合物。添加上述水溶性钾水溶液直到皂化完成。通过在得到的混合物中加入甲醇和三氟化硼的溶液进行混合，将脂肪酸钾盐转化为脂肪酸甲酯。通过利用热分解GC－MS在下述条件下对得到的混合物进行分析，鉴定酯化物中包含的疏水性基团。

[0155] 分析装置：株式会社岛津制作所制、高性能通用气相色谱GC－2014柱：DEGS(二乙二醇琥珀酸酯)2.1m

[0156] 烘箱温度：180～120℃

[0157] 注入口温度：240℃

[0158] 检测器温度：240℃

[0159] 载气：He(流量：50mL/分钟)

[0160] 注入量：1μL～2μL

[0161] (c)醚化物中的疏水性基团的分析

[0162] 在聚合物化合物为羟基化合物的醚化物的情况下，采集规定量的在上述(a)中通过将溶解有通过萃取而得到的聚合物化合物的氯仿溶液干燥固化而得到的聚合物化合物，添加碘化氢。由此，生成与聚合物化合物的醚部分的有机基团(上述$R^3$)对应的碘化物($R^3I$)，并且生成与氧化$C_{2-4}$亚烷基单元对应的二碘$C_{2-4}$烷烃。上述碘化氢添加足以完成醚化物向碘化物和二碘$C_{2-4}$烷烃的转化的量。通过利用热分解GC－MS在与上述(b)相同的条件下对得到的混合物进行分析，鉴定醚化物中包含的疏水性基团。

[0163] (2－2)聚合物化合物的定量分析

[0164] 使适量的上述氯仿可溶成分与以±0.0001g的精度测定的$m_r$(g)的四氯乙烷(TCE)一起溶解于氘代氯仿，测定$^1H$－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)。

[0165] $C_n＝S_a/S_r×N_r/N_a×M_a/M_r×m_r/m×1000000$

[0166] (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(更具体而言为氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的分子量)，$N_a$为与重复结构的主链的碳原子键合的氢原子的数量。$N_r$、$M_r$分别为基准物质的分子中包含的氢的数量、基准物质的分子量，m(g)为萃取中使用的负极电极材料的质量。)

[0167] 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。

[0168] 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，$N_a$和$M_a$分别为使用重复结构中包含的各单体单元的摩尔比率(摩尔%)对各单体单元的$N_a$值和$M_a$值进行平均化而得的值。

[0169] 应予说明，定量分析中，$^1H$－NMR谱中的峰的积分值使用日本电子株式会社制的数据处理软件“ALICE”求出。

[0170] (2－3)聚合物化合物的Mn测定

[0171] 使用上述氯仿可溶成分，使用下述装置，在下述条件下进行聚合物化合物的GPC测定。另外根据标准物质的Mn与洗脱时间的图表制作校正曲线(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。其中，酯化物或醚化物等可以为

在氯仿可溶成分中分解的状态。

[0172] 分析系统:20A system(株式会社岛津制作所制)

[0173] 柱:串联连接两根GPC KF－805L(Shodex公司制),

[0174] 柱温:30℃±1℃

[0175] 流动相:四氢呋喃

[0176] 流速:1mL/min.

[0177] 浓度:0.20质量%

[0178] 进样量:10μL

[0179] 标准物质:聚乙二醇(Mn＝2000000、200000、20000、2000、200)检测器:差示折射率检测器(Shodex公司制、Shodex RI－201H)

[0180] (3)有机防缩剂的分析

[0181] (3－1)负极电极材料中的有机防缩剂的定性分析

[0182] 将已粉碎的试样A浸渍于1mol/L的氢氧化钠水溶液,萃取有机防缩剂。接下来,通过过滤从萃取物除去不溶成分,将得到的溶液脱盐后进行浓缩并干燥。脱盐使用脱盐柱进行,或者通过将溶液通过离子交换膜来进行,或者通过将溶液放入透析管并浸渍于蒸馏水中来进行。通过将其干燥而得到有机防缩剂的粉末试样(以下称为试样B)。

[0183] 组合由以下得到的信息,确定有机防缩剂的种类:使用这样得到的有机防缩剂的试样B而测定的红外分光光谱;用蒸馏水等稀释试样B,用紫外可见吸光度计测定的紫外可见吸收光谱;通过用重水等规定的溶剂溶解试样B而得到的溶液的NMR谱;或者可以得到构成物质的各化合物的信息的热分解GC－MS等。

[0184] (3－2)负极电极材料中的有机防缩剂的含量的定量

[0185] 与上述(3－1)同样地,得到通过过滤从萃取物除去不溶成分后的溶液。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有机防缩剂的含量。

[0186] 应予说明,在得到有机防缩剂的含量未知的铅蓄电池来测定有机防缩剂的含量时,由于无法严格确定有机防缩剂的结构式,所以在校准曲线中有时无法使用相同的有机防缩剂。在这种情况下,使用紫外可见吸收光谱、红外分光光谱和NMR谱等显示与从该电池的负极萃取的有机防缩剂类似形状的、可以另外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测定有机防缩剂的含量。

[0187] (4)碳质材料和硫酸钡的定量

[0188] 在已粉碎的试样A10g中加入20质量%浓度的硝酸50ml,加热约20分钟,使铅成分以铅离子的形式溶解。将得到的溶液过滤,将碳质材料、硫酸钡等固体成分过滤分离。

[0189] 使得到的固体成分分散于水中而制备分散液,使用筛子从分散液中除去碳质材料和硫酸钡以外的成分(例如加强材料)。接下来,使用预先测定了质量的膜滤器对分散液实施抽滤,将膜滤器与过滤分离出的试样一起在110℃±5℃的干燥器中干燥。过滤分离出的试样为碳质材料与硫酸钡的混合试样。从干燥后的混合试样(以下称为试样C)与膜滤器的合计质量减去膜滤器的质量,测定试样C的质量($M_m$)。然后,将试样C与膜滤器一起放入坩埚中,在1300℃以上进行灼热灰化。剩余的残渣为氧化钡。将氧化钡的质量转换为硫酸钡的质量,求出硫酸钡的质量($M_B$)。从质量$M_m$减去质量$M_B$,算出碳质材料的质量。

[0190] (其他)

[0191] 负极板可以通过以下方式形成:对负极集电体涂布或填充负极糊料,进行熟化和干燥,由此制作未化成的负极板,然后将未化成的负极板化成。负极糊料例如通过在铅粉、聚合物化合物、以及根据需要选自有机防缩剂、碳质材料、其他添加剂中的至少一种中加入水和硫酸(或硫酸水溶液)进行混炼来制作。在熟化时,优选在比室温更高温且高湿度下,使未化成的负极板熟化。

[0192] 化成可以通过在使包含未化成的负极板的极板组浸渍在铅蓄电池的电解槽内的包含硫酸的电解液中的状态下对极板组进行充电来进行。但是,化成也可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。通过化成而生成海绵状铅。

[0193] (正极板)

[0194] 铅蓄电池的正极板可以分类为糊料式、包层式等。可以使用糊料式和包层式中的任一种正极板。糊料式正极板具备正极集电体和正极电极材料。包层式的正极板的构成如上所述。

[0195] 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或冲裁(冲孔)加工。如果使用板栅状的集电体作为正极集电体,则容易负载正极电极材料,因此优选。

[0196] 作为正极集电体中使用的铅合金,从耐腐蚀性和机械强度的观点出发,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可以不同。表面层可以形成于正极集电体的一部分。表面层也可以仅形成于正极集电体的板栅部分、仅形成于极耳部分或仅形成于框架部分。

[0197] 正极板中包含的正极电极材料包含通过氧化还原反应而表现出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可以包含其他添加剂。

[0198] 未化成的糊料式正极板通过在正极集电体中填充正极糊料并进行熟化、干燥而得到。正极糊料通过将铅粉、添加剂、水和硫酸混炼而制备。未化成的包层式正极板通过在插入有由集电部连接的芯棒(spine)的多孔管中填充铅粉或浆料状的铅粉,利用连接座(spine protector)将多个管结合而形成。然后,通过将这些未化成的正极板化成而得到正极板。

[0199] 化成可以通过在使包含未化成的正极板的极板组浸渍在铅蓄电池的电解槽内的包含硫酸的电解液中的状态下对极板组进行充电来进行。但是,化成也可以在铅蓄电池或极板组的组装前进行。

[0200] 在铅蓄电池中,PAM/NAM比为1.4以下。从确保更高的PSOC寿命性能的观点出发,PAM/NAM比优选为1.35以下,也可以为1.3以下或1.25以下。PAM/NAM比为1以上。从进一步降低电解液的减少量的观点出发,PAM/NAM比优选为1.1以上。

[0201] PAM/NAM比可以为1(或1.1)～1.4、1(或1.1)～1.35、1(或1.1)～1.3、或者1(或1.1)～1.25。

[0202] PAM/NAM比例如可以通过调节各极板中的电极材料的填充量来调节。

[0203] PAM/NAM比通过正极电极材料的质量除以负极电极材料的质量来求出。正极电极材料的质量使用从满充电状态的铅蓄电池中取出的正极板采集的正极电极材料进行。正极电极材料的质量按照以下步骤进行测定。

[0204] 将满充电状态的铅蓄电池拆解，得到分析对象的正极板。通过将得到的正极板水洗3～4小时，除去正极板中的电解液。将已水洗的正极板在60℃±5℃的恒温槽中干燥5小时以上。在干燥后在正极板包含粘贴构件的情况下，通过剥离从正极板除去粘贴构件。测定干燥物(正极板)的质量。接着，使正极电极材料从正极集电体落下，通过甘露醇处理来除去附着于正极集电体的正极电极材料。将得到的正极集电体水洗使其干燥后，测定正极集电体的质量。通过从正极板的质量减去正极集电体的质量，求出正极电极材料的质量。对于单元电池中的所有正极板，通过合计正极电极材料的质量，求出单元电池中的正极电极材料的质量。

[0205] (隔离件)

[0206] 在负极板与正极板之间可以配置隔离件。作为隔离件，可以使用选自无纺布和微多孔膜中的至少一种等。

[0207] 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，优选玻璃纤维。无纺布也可以包含除纤维以外的成分(例如耐酸性的无机粉体、作为粘结剂的聚合物)等。

[0208] 另一方面，微多孔膜是以除纤维成分以外为主体的多孔性的片，例如通过将包含造孔剂的组合物挤出成型为片状后，除去造孔剂而形成细孔来得到。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的微多孔膜。作为聚合物成分，优选聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)。作为造孔剂，可举出选自聚合物粉末和油中的至少一种等。

[0209] 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，隔离件根据需要也可以为无纺布与微多孔膜的层叠物、将不同种类或相同种类的原材料贴合的隔离件、或者在不同种类或相同种类的原材料中使凹凸嵌合的隔离件等。

[0210] 隔离件可以为片状，也可以形成为袋状。可以配置为在正极板与负极板之间夹住一张片状的隔离件。另外，也可以配置为以弯折状态的一张片状的隔离件夹住极板。在这种情况下，可以将以弯折的片状的隔离件夹住的正极板与以弯折的片状的隔离件夹住的负极板重叠，也可以将正极板和负极板中的一个以弯折的片状的隔离件夹住，并与另一个极板重叠。另外，也可以将片状的隔离件弯折为蛇腹状，将正极板和负极板夹入至蛇腹状的隔离件，使隔离件介于它们之间。在使用弯折成蛇腹状的隔离件的情况下，可以以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)配置隔离件，也可以以沿着垂直方向的方式(例如弯折部与垂直方向平行)配置隔离件。在弯折成蛇腹状的隔离件中，在隔离件的两个主面侧交替地形成凹部。在正极板和负极板的上部通常形成有极耳部，因此在以弯折部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正极板和负极板(即成为二重隔离件介于邻接的正极板与负极板之间的状态)。在以弯折部沿着铅蓄电池的垂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(即可以成为隔离件一重地介于邻接的正极板与负极板之间的状态)。在使用袋状隔离件的情况下，袋状隔离件可以收纳正极板，也可以收纳负极板。

[0211] (电解液)

[0212] 电解液是包含硫酸的水溶液，根据需要可以凝胶化。

[0213] 电解液中可以包含上述聚合物化合物。

[0214] 电解液根据需要可以包含阳离子(例如金属阳离子)和/或阴离子(例如除硫酸根阴离子以外的阴离子(磷酸根离子等))。作为金属阳离子,例如可举出选自Na离子、Li离子、Mg离子和Al离子中的至少一种。

[0215] 满充电状态的铅蓄电池中的电解液在20℃下的比重例如为1.20以上,也可以为1.25以上。电解液在20℃下的比重为1.35以下,优选为1.32以下。

[0216] 电解液在20℃下的比重可以为1.20～1.35、1.20～1.32、1.25～1.35、或1.25～1.32。

[0217] (其他)

[0218] 铅蓄电池可以通过包括在电解槽的单元电池室中收纳极板组和电解液的工序的制造方法来得到。铅蓄电池的各单元电池具备收纳于各单元电池室的极板组和电解液。极板组在收纳于单元电池室之前通过将正极板、负极板和隔离件以隔离件介于正极板与负极板之间的方式层叠而组装。正极板、负极板、电解液和隔离件分别在极板组的组装之前准备。铅蓄电池的制造方法可以包括在将极板组和电解液收纳于单元电池室的工序之后,根据需要将正极板和负极板中的至少一者化成的工序。

[0219] 一个单元电池中包含的极板组中的各极板可以为一张,也可以为两张以上。在求出PAM/NAM比的单元电池中,在极板组具备两张以上的负极板的情况下,优选满足如下条件:在至少一张负极板中,负极电极材料包含上述聚合物化合物,该单元电池的PAM/NAM比为上述范围。在这种情况下,对于该负极板可以得到抑制充电接受性的降低、根据该负极板的张数,提高PSOC寿命性能的效果和降低电解液的减少量的效果。从确保更高的PSOC寿命性能且进一步降低电解液的减少量的观点出发,优选极板组中包含的负极板的张数的50%以上(更优选为80%以上或90%以上)包含上述聚合物化合物。极板组中包含的负极板中,包含上述聚合物化合物的负极板的比率为100%以下。极板组中包含的全部负极板可以包含上述聚合物化合物。

[0220] 在铅蓄电池具有两个以上的单元电池的情况下,至少求出PAM/NAM比的单元电池的极板组具备包含上述聚合物化合物的负极板即可。从确保更高的PSOC寿命性能且进一步降低电解液的减少量的观点出发,优选在铅蓄电池中包含的单元电池的个数的50%以上(更优选为80%以上或90%以上)中,具备包含PAM/NAM比为上述范围且包含聚合物化合物的负极板的极板组。铅蓄电池中包含的单元电池中,具备包含PAM/NAM比为上述范围且包含聚合物化合物的负极板的极板组的单元电池的比率为100%以下。优选铅蓄电池中包含的极板组全部具备包含PAM/NAM比为上述范围且包含聚合物化合物的负极板的极板组。

[0221] 图1表示本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池的一个例子的外观。

[0222] 铅蓄电池1具备收纳极板组11和电解液(未图示)的电解槽12。电解槽12内被隔壁13分割为多个单元电池室14。各单元电池室14中,每个收纳有一个极板组11。电解槽12的开口部被具有负极端子16和正极端子17的盖15封闭。盖15中,每个单元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也可以具有将单元电池室14内产生的气体排出到电池外的功能。

[0223] 极板组11各自由多张负极板2和正极板3介由隔离件4层叠而构成。这里,示出了收纳负极板2的袋状隔离件4,但隔离件的形态没有特别限定。在位于电解槽12的一个端部的

单元电池室14中，并联连接多个负极板2的负极架部6与贯通连接体8连接，并联连接多个正极板3的正极架部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。在位于电解槽12的另一个端部的单元电池室14中，负极柱9与负极架部6连接，贯通连接体8与正极架部5连接。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，将邻接的单元电池室14的极板组11彼此串联连接。

[0224] 正极架部5通过将设置于各正极板3的上部的极耳部彼此以铸焊汇流排方式或焚烧方式焊接而形成。负极架部6也依据正极架部5的情况，通过将设置于各负极板2的上部的极耳部彼此焊接而形成。

[0225] 应予说明，铅蓄电池的盖15为一重结构(单盖)，但不限于图示例的情况。盖15例如也可以具有具备中盖和外盖(或上盖)的二重结构。具有二重结构的盖可以在中盖与外盖之间具备回流结构，该回流结构用于使电解液从设置于中盖的回流口返回电池内(中盖的内侧)。

[0226] 本说明书中，PSOC寿命性能和电解液的减少量分别通过以下步骤来评价。用于评价的试验电池的额定电压为12V，额定20小时率容量为60Ah。

[0227] (a)PSOC寿命性能

[0228] 使用试验电池，依据EN 50342－6，以怠速停止条件进行PSOC试验。具体而言，在25℃±2℃的水槽中，对于铅蓄电池，进行下述(放电1)后，将下述(充电1)和(放电2)作为一个循环，重复85个循环。在放电末电压为10V以下时结束充放电，求出此时的循环数。在到85个循环为止没有成为10V以下的情况下，依次进行下述(充电2)、(放电3)和(充电3)的步骤，返回(放电1)。重复这样的操作直到放电末电压为10V以下。以将铅蓄电池C1的循环数设为100时的比率(%)评价PSOC寿命性能。

[0229] (放电1)以12A的电流值进行2.5小时调整放电。

[0230] (充电1)以14.4V的电压(最大电流21A)进行40分钟充电。

[0231] (放电2)以21A的电流值进行30分钟放电。

[0232] (充电2)以16.0V的电压(最大电流6A)进行18h充电。

[0233] (放电3)以3A的电流进行放电，直至10.5V。

[0234] (充电3)以16.0V的恒电压(最大电流15A)进行24h充电。

[0235] (b)电解液的减少量

[0236] 测定试验电池的质量($M_0$)。在60℃±5℃的水槽中，对于试验电池，以最大电流50A进行84天的14.4V的恒电压充电。充电后，将从水槽取出的试验电池放置至室温(20～35℃)，然后测定试验电池的质量($M_1$)。通过从$M_0$减去$M_1$，求出电解液的减少量。

[0237] 将本发明的一个方面涉及的铅蓄电池总结记载于下。

[0238] (1)一种铅蓄电池，其中，

[0239] 上述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池，

[0240] 上述极板组具备负极板、正极板、以及介于上述负极板和上述正极板之间的隔离件，

[0241] 上述负极板具备负极电极材料，

[0242] 上述负极电极材料包含在使用氘代氯仿作为溶剂而测定的$^1$H－NMR谱的化学位移中在3.2ppm～3.8ppm的范围具有峰的聚合物化合物，

[0243] 上述正极板具备正极电极材料，

[0244] 上述正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比为1～1.4。

[0245] (2)在上述(1)中，上述聚合物化合物可以包含：与末端基团键合的氧原子、以及与上述氧原子键合的－$CH_2$－基和/或－CH＜基，

[0246] 在上述$^1$H－NMR谱中，上述峰的积分值在上述峰的积分值、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所占的比例可以为85％以上。

[0247] (3)在上述(1)或(2)中，上述聚合物化合物可以包含氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构。

[0248] (4)一种铅蓄电池，其中，

[0249] 上述铅蓄电池具备至少一个具备极板组和电解液的单元电池，

[0250] 上述极板组具备负极板、正极板、以及介于上述负极板和上述正极板之间的隔离件，

[0251] 上述负极板具备负极电极材料，

[0252] 上述负极电极材料包含含有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物，

[0253] 上述正极板具备正极电极材料，

[0254] 上述正极电极材料相对于上述负极电极材料的质量比为1～1.4。

[0255] (5)在上述(1)～(4)中任一项中，上述质量比可以为1.1以上。

[0256] (6)在上述(1)～(5)中任一项中，上述质量比可以为1.35以下、1.3以下或1.25以下。

[0257] (7)在上述(1)～(6)中任一项中，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为8ppm以上、10ppm以上、20ppm以上、30ppm以上。

[0258] (8)在上述(1)～(7)中任一项中，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为1000ppm以下、小于1000ppm、700ppm以下、600ppm以下、550ppm以下、500ppm以下或400ppm以下。

[0259] (9)在上述(1)～(8)中任一项中，聚合物化合物可以包含Mn为500万以下、100万以下、10万以下、20000以下、10000以下、5000以下、3000以下、2500以下或2000以下的化合物。

[0260] (10)在上述(9)中，化合物的Mn可以为300以上、400以上或500以上。

[0261] (11)在上述(1)～(10)中任一项中，上述聚合物化合物可以包含选自具有氧化$C_{2-4}$亚烷基单元的重复结构的羟基化合物、上述羟基化合物的醚化物和上述羟基化合物的酯化物中的至少一种，

[0262] 上述羟基化合物可以为选自聚$C_{2-4}$亚烷基二醇、包含氧化$C_{2-4}$亚烷基的重复结构的共聚物、以及多元醇的聚$C_{2-4}$环氧烷加成物中的至少一种。

[0263] (12)在上位(1)～(11)中任一项中，上述聚合物化合物可以包含氧化丙烯单元的重复结构。

[0264] (13)在上述(12)中，上述聚合物化合物可以为选自聚丙二醇、聚氧化丙烯－聚氧化乙烯共聚物(聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物等)、聚丙二醇烷基醚(上述$R^2$为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的烷基醚(甲醚、乙醚、丁醚等)等)、聚氧化乙烯－聚氧化丙烯烷基醚(上述$R^2$为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的烷基醚(丁醚、

羟基己醚等)等)、羧酸聚丙二醇(上述$R^3$为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的羧酸聚丙二醇(乙酸聚丙二醇等)等)、以及三醇以上的多元醇的聚环氧丙烷加成物(甘油的聚环氧丙烷加成物等)中的至少一种。

[0265] (14)在上述(1)～(11)中任一项中,上述聚合物化合物可以具有一个以上的疏水性基团,上述疏水性基团中至少一个可以为碳原子数为8以上的长链脂肪族烃基。

[0266] (15)在上述(14)中,上述长链脂肪族烃基的碳原子数可以为12以上或16以上。

[0267] (16)在上述(14)或(15)中,上述长链脂肪族烃基的碳原子数可以为30以下、26以下或22以下。

[0268] (17)在上述(11)和(14)～(16)中任一项中,上述聚合物化合物可以包含氧化乙烯单元的重复结构。

[0269] (18)在上述(17)中,上述聚合物化合物可以包含选自聚乙二醇的醚化物(烷基醚等)、聚乙二醇的酯化物(羧酸酯等)、上述多元醇的聚环氧乙烷加成物的醚化物(烷基醚等)和多元醇(三醇以上的多元醇等)的聚环氧乙烷加成物的酯化物(羧酸酯等)中的至少一种。

[0270] (19)在上述(17)或(18)中,上述聚合物化合物可以包含选自油酸聚乙二醇、二油酸聚乙二醇、二月桂酸聚乙二醇、二硬脂酸聚乙二醇、聚氧化乙烯椰子油脂肪酸山梨糖醇酐、油酸聚氧化乙烯山梨糖醇酐、硬脂酸聚氧化乙烯山梨糖醇酐、聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯十四烷基醚和聚氧化乙烯鲸蜡基醚中的至少一种。

[0271] (20)在上述(17)～(19)中任一项中,上述聚合物化合物的HLB可以为4以上或4.3以上。

[0272] (21)在上述(17)～(20)中任一项中,上述聚合物化合物的HLB可以为18以下、10以下、9以下或8.5以下。

[0273] (22)在上述(1)～(21)中任一项中,负极电极材料中包含的有机防缩剂的含量可以为0.005质量%以上或0.01质量%以上。

[0274] (23)在上述(1)～(22)中任一项中,负极电极材料中的有机防缩剂的含量可以为1.0质量%以下、0.5质量%以下、0.3质量%以下或0.25质量%以下。

[0275] (24)在上述(1)～(23)中任一项中,负极电极材料中的碳质材料的含量可以为0.05质量%以上或0.10质量%以上。

[0276] (25)在上述(1)～(24)中任一项中,负极电极材料中的碳质材料的含量可以为5质量%以下或3质量%以下。

[0277] (26)在上述(1)～(25)中任一项中,上述负极电极材料可以进一步包含硫酸钡。

[0278] (27)在上述(26)中,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%以上或0.10质量%以上。

[0279] (28)在上述(26)或(27)中,上述负极电极材料中的上述硫酸钡的含量可以为3质量%以下或2质量%以下。

[0280] (29)在上述(1)～(28)中任一项中,满充电状态的铅蓄电池中的电解液在20℃下的比重可以为1.20以上或1.25以上。

[0281] (30)在上述(1)～(29)中任一项中,满充电状态的铅蓄电池中的电解液在20℃下的比重可以为1.35以下或1.32以下。

[0282] [实施例]

[0283] 以下,基于实施例和比较例来具体地说明本发明,但本发明不限定于以下实施例。

[0284] 《铅蓄电池E1～E20、R1～R2和C1～C5》

[0285] (1)铅蓄电池的准备

[0286] (a)负极板的制作

[0287] 将原料的铅粉、硫酸钡、炭黑、表1～表4所示的聚合物化合物、木质素磺酸钠与适量的硫酸水溶液混合,得到负极糊料。此时,混合各成分,使得全部的由已述步骤求出的负极电极材料中的聚合物化合物成为表1～表4所示的值,并且木质素磺酸钠成为0.1质量%,硫酸钡的含量成为0.4质量%,炭黑的含量成为0.2质量%。将负极糊料填充到Pb－Ca－Sn合金制的拉网板栅的网眼部,进行熟化干燥,得到未化成的负极板。

[0288] 应予说明,对于化成后满充电的铅蓄电池,以由已述步骤求出的PAM/NAM比成为表所示的值的方式,调节负极糊料的填充量。

[0289] (b)正极板的制作

[0290] 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合金制的拉网板栅的网眼部,进行熟化干燥,得到未化成的正极板。

[0291] 应予说明,对于化成后满充电的铅蓄电池,以由已述步骤求出的PAM/NAM比成为表所示的值的方式,调节正极糊料的填充量。

[0292] (c)试验电池的制作

[0293] 试验电池的额定电压为12V、额定20小时率容量为60Ah。试验电池的极板组由正极板7张和负极板8张构成。负极板收纳于由聚乙烯制的微多孔膜形成的袋状隔离件,与正极板交替层叠,形成极板组。将极板组与电解液(硫酸水溶液)一起收纳于聚丙烯制的电解槽,在电解槽内实施化成,制作液式的铅蓄电池。满充电状态的铅蓄电池中的电解液在20℃下的比重为1.28。

[0294] 应予说明,在聚合物化合物具有氧化乙烯单元的重复结构的情况下,在由已述步骤测定的聚合物化合物的$^{1}$H－NMR谱中,在3.2ppm～3.8ppm的化学位移的范围观察到来自氧化乙烯单元的－$CH_2$－的峰。在聚合物化合物具有氧化丙烯单元的重复结构的情况下,在由已述步骤测定的聚合物化合物的$^{1}$H－NMR谱中,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,在超过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3.2ppm～3.8ppm的峰的积分值、与氧原子键合的－$CH_2$－基的氢原子的峰的积分值、以及与氧原子键合的－CH＜基的氢原子的峰的积分值的合计中所占的比例为96～100%。

[0295] (2)评价

[0296] (a)评价1:PSOC寿命性能

[0297] 使用上述铅蓄电池,通过已述步骤进行PSOC试验。以将铅蓄电池C1的循环数设为100时的各铅蓄电池的循环数的比率(%)来评价PSOC寿命性能。

[0298] (b)评价2:电解液的减少量

[0299] 使用上述铅蓄电池,通过已述步骤求出电解液的减少量。以将铅蓄电池C1的电解液的减少量设为100时的比率(%)来评价电解液的减少量。

[0300] 将结果示于表1～表4。表中还示出聚合物化合物的Mn和HLB。应予说明,表中所示

的醚化物或酯化物的Mn是在负极电极材料的制备中使用的醚化物或酯化物的Mn。表2中所示的PPG的Mn是由已述步骤求出的Mn。E1～E20为实施例。R1～R2为参考例。C1～C5为比较例。

[0301] [表1]

[0302]

| 电池No. | PAM / NAM比 | 聚合物化合物 | | | | PSOC寿命性能(%) | 电解液的减少量(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 种类 | Mn | HLB | 含量(质量ppm) | | |
| C1 | 1.50 | - | - | - | 0 | 100 | 100 |
| C2 | 1.40 | - | - | - | 0 | 123 | 139 |
| C3 | 1.25 | - | - | - | 0 | 120 | 172 |
| C4 | 1.20 | - | - | - | 0 | 115 | 190 |
| C5 | 1.10 | - | - | - | 0 | 105 | 220 |
| R1 | 1.50 | 油酸PEG | 500 | 8.4 | 200 | 95 | 57 |
| E1 | 1.40 | 油酸PEG | 500 | 8.4 | 200 | 134 | 65 |
| E2 | 1.35 | | | | | 150 | 70 |
| E3 | 1.25 | | | | | 165 | 75 |
| E4 | 1.10 | | | | | 170 | 90 |
| E5 | 1.00 | | | | | 168 | 97 |

[0303] PEG:聚乙二醇

[0304] 如表1所示,当PAM/NAM比＞1.4时,通过负极电极材料包含聚合物化合物,电解液的减少量降低,但PSOC寿命性能降低(C1与R1的比较)。认为这是在R1中,聚合物化合物成为也附着于硫酸铅的表面的状态,由此与C1相比,硫酸铅更容易蓄积,PSOC寿命性能降低。

[0305] 在负极电极材料不包含聚合物化合物的情况下,当PAM/NAM比≤1.4时,与PAM/NAM比＞1.4相比,PSOC寿命性能稍微提高,但电解液的减少量变得显著(C1与C2～C5的比较)。与此相对,当PAM/NAM比≤1.4时,在负极电极材料包含聚合物化合物的情况下,电解液的减少量降低,并且PSOC寿命性能大大提高(C2～C5与E1～E5的比较)。认为电解液的减少量降低是因为通过聚合物化合物包含于负极电极材料中,氢超电压提高,抑制充电时和过充电时的氢气的产生。另外,与负极电极材料不包含聚合物化合物的情况相比,包含聚合物化合物时,即使PAM/NAM比变小,电解液的减少量的增加也变得缓慢。

[0306] 这样,当PAM/NAM比＞1.4和PAM/NAM比≤1.4时,根据有无聚合物化合物,PSOC寿命性能的行为完全不同。这启示了当PAM/NAM比＞1.4和PAM/NAM比≤1.4时,铅蓄电池达到寿命的模式不同。当PAM/NAM比≤1.4以下时,受到正极限制,寿命模式成为正极电极材料的软化和脱落。因此,认为在E1～E5中,利用聚合物化合物抑制气体产生,由此抑制正极电极材料的脱落,因此PSOC寿命性能大大提高。从进一步降低电解液的减少量的观点出发,PAM/NAM比优选为1.1以上。

[0307] [表2]

[0308]

| 电池No. | PAM / NAM比 | 聚合物化合物 | | | PSOC寿命性能(%) | 电解液的减少量(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 种类 | Mn | 含量(质量ppm) | | |
| C1 | 1.50 | - | - | 0 | 100 | 100 |
| R2 | 1.50 | PPG | 2000 | 370 | 94 | 64 |
| E6 | 1.40 | PPG | 2000 | 370 | 129 | 74 |
| E7 | 1.25 | | | | 141 | 83 |
| E8 | 1.10 | | | | 143 | 96 |
| E9 | 1.25 | | | 320 | 146 | 95 |

[0309] PPG:聚丙二醇

[0310] 如表2所示,在使用聚丙二醇作为聚合物化合物的情况下,也可以得到与使用油酸聚乙二醇的表1的情况同样的或类似的效果。更具体而言,在PAM/NAM比＞1.4的情况下,即使当负极电极材料包含聚合物化合物时,PSOC寿命性能也降低(R2与C1的比较)。与此相对,当PAM/NAM比≤1.4时,可以在降低电解液的减少量的同时确保高的PSOC寿命性能(C1和R2与E6～E9的比较)。

[0311] [表3]

[0312]

| 电池No. | PAM / NAM比 | 聚合物化合物 | | | | PSOC寿命性能(%) | 电解液的减少量(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 种类 | Mn | HLB | 含量(质量ppm) | | |
| C1 | 1.50 | - | - | - | 0 | 100 | 100 |
| E3 | 1.25 | 油酸PEG | 500 | 8.4 | 200 | 165 | 75 |
| E10 | | 二月桂酸PEG | 630 | 6.6 | | 168 | 77 |
| E11 | | 二硬脂酸PEG | 800 | 7.3 | | 167 | 76 |
| E12 | | 二油酸PEG | 880 | 8.4 | | 170 | 75 |
| E13 | | 油酸POE山梨糖醇酐 | 400 | 4.3 | | 167 | 76 |

[0313] PEG:聚乙二醇

[0314] POE:聚氧化乙烯

[0315] 如表3所示,在负极电极材料包含其他聚合物化合物的情况下,也与表1或表2同样地,可以在降低电解液的减少量的同时确保高的PSOC寿命性能。表3所示的聚合物化合物区分为非离子表面活性剂。从抑制电解液的减少与提高PSOC寿命性能的平衡优异的观点出发,聚合物化合物的HLB优选为4(或4.3)～9、或者4(或4.3)～8.5。

[0316] [表4]

[0317]

| 电池No. | PAM / NAM比 | 聚合物化合物 | | | | PSOC寿命性能(%) | 电解液的减少量(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 种类 | Mn | HLB | 含量(质量ppm) | | |
| C1 | 1.50 | - | - | - | 0 | 100 | 100 |
| C3 | 1.25 | - | - | - | 0 | 120 | 172 |
| E14 | 1.25 | 油酸PEG | 500 | 8.4 | 20 | 135 | 92 |
| E15 | | | | | 30 | 160 | 90 |
| E16 | | | | | 50 | 163 | 85 |
| E17 | | | | | 200 | 165 | 75 |
| E18 | | | | | 400 | 162 | 55 |
| E19 | | | | | 500 | 150 | 49 |
| E20 | | | | | 550 | 130 | 47 |

[0318] PEG:聚乙醇

[0319] 从将电解液的减少量抑制得更低的观点出发,负极电极材料中的聚合物化合物的含量优选为10ppm以上,更优选为20pm以上或30ppm以上。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600ppm以下或550ppm以下,更优选为500ppm以下或400ppm以下。

[0320] 工业上的可利用性

[0321] 本发明的一个方面和另一个方面涉及的铅蓄电池例如作为在PSOC条件下充放电的IS用铅蓄电池,适合用于怠速停止车。另外,铅蓄电池例如可以适合用作车辆(汽车、摩托车等)的启动用电源、工业用蓄电装置(例如电动车辆(叉车等)等的电源)。应予说明,这些用途仅为例示,铅蓄电池的用途不限定于这些。

[0322] 符号说明

[0323] 1:铅蓄电池

[0324] 2:负极板

[0325] 3:正极板

[0326] 4:隔离件

[0327] 5:正极架部

[0328] 6:负极架部

[0329] 7:正极柱

[0330] 8:贯通连接体

[0331] 9:负极柱

[0332] 11:极板组

[0333] 12:电解槽

[0334] 13:隔壁

[0335] 14:单元电池室

[0336] 15:盖

[0337] 16:负极端子

[0338] 17:正极端子

[0339] 18:液口栓

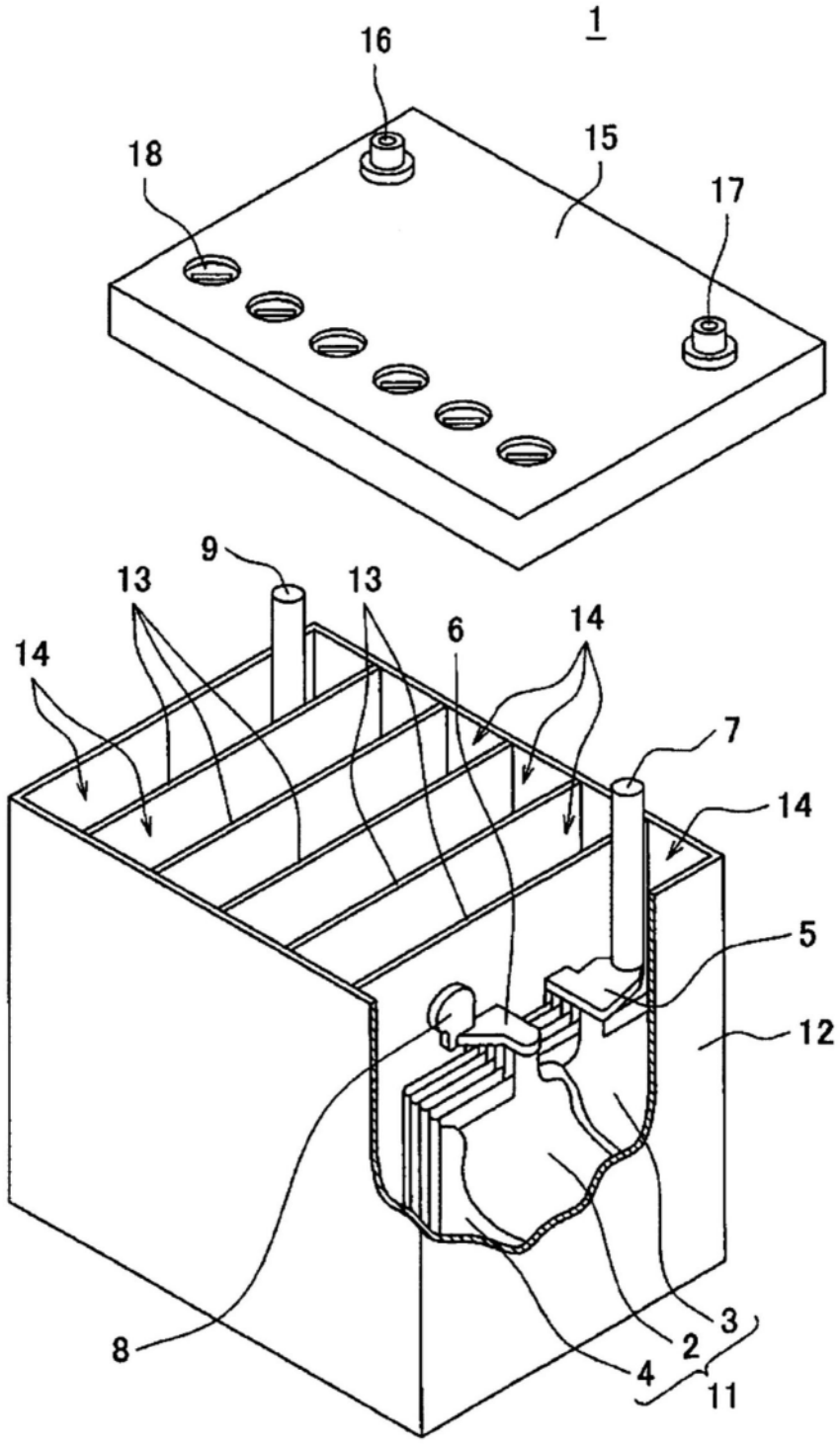



图1