



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117397069 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 12

(21) 申请号 202280021159.4

(22) 申请日 2022.03.11

(30) 优先权数据

2021-042678 2021.03.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/010953 2022.03.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/196566 JA 2022.09.22

(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 坂田亘

(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 戚郁

(51) Int.Cl.

H01M 4/75 (2006.01)

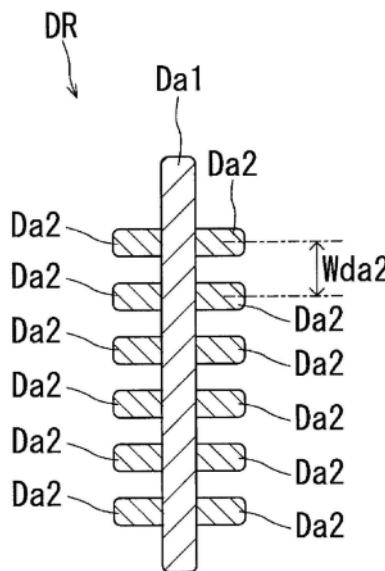
权利要求书1页 说明书23页 附图10页

(54) 发明名称

铅蓄电池

(57) 摘要

本申请的铅蓄电池包括:包含负极电极材料的负极板、电解液、以及包含正极集电体和配置于正极集电体的周围的正极电极材料的正极板。正极集电体包含含有多个枝晶臂的金属组织。该多个枝晶臂间的平均间隔为20 μ m以下。



1. 一种铅蓄电池, 包含负极板、电解液、以及正极板, 所述负极板包含负极电极材料, 所述正极板包含正极集电体、和配置于所述正极集电体的周围的正极电极材料, 所述正极集电体包含含有多个枝晶臂的金属组织, 所述多个枝晶臂间的平均间隔为 $20\mu\text{m}$ 以下。
2. 根据权利要求1所述的铅蓄电池, 其中, 所述多个枝晶臂间的平均间隔为 $1\mu\text{m}$ 以上。
3. 根据权利要求1所述的铅蓄电池, 其中, 所述多个枝晶臂间的平均间隔为 $3\mu\text{m}$ 以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述多个枝晶臂间的平均间隔为 $13\mu\text{m}$ 以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述多个枝晶臂间的平均间隔为 $6\mu\text{m}$ 以下。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述正极集电体由含有Pb和Sb的合金构成, 所述合金中的Sb的含有率为3.5质量%~10质量%。
7. 根据权利要求6所述的铅蓄电池, 其中, 所述合金中的Sb的含有率为5质量%以上。
8. 根据权利要求6或7所述的铅蓄电池, 其中, 所述合金中的Sb的含有率为8质量%以下。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述电解液在 20°C 时的比重为1.29~1.32。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述正极板是包层式的正极板, 所述正极集电体包含芯棒, 所述芯棒的直径为2.4mm以上且小于3.6mm。
11. 根据权利要求10所述的铅蓄电池, 其中, 所述芯棒的直径为2.7mm以上。
12. 根据权利要求10或11所述的铅蓄电池, 其中, 所述芯棒的直径为3.3mm以下。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 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使用氘代氯仿作为溶剂测定的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的化学位移中, 在3.2ppm~3.8ppm的范围具有峰。
14. 根据权利要求1~12中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述负极电极材料包含聚合物化合物, 所述聚合物化合物包含氧基 C_{2-4} 亚烷基单元作为重复结构。
15. 根据权利要求14所述的铅蓄电池, 其中, 所述聚合物化合物包含选自包含所述氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的所述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。
16. 根据权利要求13~15中任一项所述的铅蓄电池, 其中, 所述聚合物化合物为选自聚丙二醇、聚氧乙烯油酸酯、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇二油酸酯中的一种以上。

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、产业用以外,还在各种用途中使用。铅蓄电池包含负极板、正极板和电解液。正极板包含正极集电体和配置于正极集电体的周围的正极活性物质材料。如果反复进行充放电循环,则发生正极集电体的腐蚀。如果正极集电体被大幅腐蚀,则寿命循环性能等特性降低。

[0003] 专利文献1(日本特开昭57-061262号公报)公开了“一种铅蓄电池,其特征在于,在通过作为阳极格栅材料使用的不含铅或锑或即使含有也仅含少量的铅或锑的铅合金的铸造及之后的加工、热处理而最终确定的金属组织的晶粒中,与铅格栅体表面垂直的方向的最大长度为铅格栅体尺寸的1/2以下,构成晶粒的微晶的与格栅表面平行的方向的最小长度为该方向的粒晶粒的最大长度的1/3以上。”

[0004] 专利文献2(日本特开昭61-27067号公报)公开了“将在表面开口的间隙内填充有耐酸性塑料的具有树枝状晶结构的铅合金铸造物作为导电部的铅蓄电池。”

[0005] 专利文献3(日本特开昭52-5425号公报)公开了“一种铅蓄电池,其使用了使锑的球状固溶体相均匀地分散于铅的固溶体相中的包含5%以下的锑的铅合金格栅。”

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭57-061262号公报

[0009] 专利文献2:日本特开昭61-27067号公报

[0010] 专利文献3:日本特开昭52-5425号公报。

发明内容

[0011] 目前,要求抑制正极集电体的腐蚀。在这样的状况下,本发明的目的之一在于提供一种正极集电体的腐蚀得到抑制的铅蓄电池。

[0012] 本发明的一个方面涉及铅蓄电池。该铅蓄电池包含含有负极电极材料的负极板、电解液、以及含有正极集电体和配置在上述正极集电体的周围的正极电极材料的正极板,上述正极集电体包含含有多个枝晶臂的金属组织,上述多个枝晶臂间的平均间隔为20 μm 以下。

[0013] 根据本发明,可得到正极集电体的腐蚀得到抑制的铅蓄电池。

附图说明

[0014] 图1A是用于说明枝晶臂的一个例子的示意图。

[0015] 图1B是用于说明求出DAS的方法的示意图。

[0016] 图2A是表示正极集电体的金属组织的一个例子的金属显微镜图像。

- [0017] 图2B是表示正极集电体的金属组织的另一个例子的金属显微镜图像。
- [0018] 图2C是表示正极集电体的DAS与腐蚀量的关系的一个例子的图表。
- [0019] 图3是对于本发明的一个实施方式涉及的一个例子的铅蓄电池,示意性地表示取下了盖的状态的立体图。
- [0020] 图4A是图3所示的铅蓄电池的主视图。
- [0021] 图4B是从箭头方向观察图4A的IVB-IVB线的截面时的概略截面图。
- [0022] 图5是示意性地表示本发明的一个实施方式涉及的一个例子的包层式正极板的俯视图。
- [0023] 图6是从箭头方向观察图5的VI-VI线的截面时的概略截面图。
- [0024] 图7是表示实验例1的结果的一个例子的图表。
- [0025] 图8是表示实验例1的结果的另一个例子的图表。
- [0026] 图9是表示实验例2的结果的一个例子的图表。
- [0027] 图10是表示实验例3的结果的一个例子的图表。
- [0028] 图11是表示实验例4的结果的一个例子的图表。

具体实施方式

[0029] 以下,举例说明本发明的实施方式,但本发明并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料,但只要能够得到本发明的效果,也可以应用其他的数值、材料。另外,在本说明书中,“数值A~数值B”这一记载的范围包含数值A及数值B。

[0030] [铅蓄电池]

[0031] 本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池包含:包含负极电极材料的负极板、电解液、以及包含正极集电体和配置于正极集电体的周围的正极电极材料的正极板。正极集电体包含含有多个枝晶臂的金属组织。该多个枝晶臂间的平均间隔为 $20\mu\text{m}$ 以下。以下,有时将该多个枝晶臂的平均间隔称为“DAS”。另外,以下,有时将DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的上述金属组织称为“金属组织(M)”。

[0032] 含有枝晶臂的金属组织包含构成枝晶臂的部分和存在于枝晶臂间的部分。经过研究,本申请发明人新发现,在DAS大时,正极集电体的腐蚀容易进行。本申请发明是基于该新的见解而完成的。

[0033] DAS例如在通过铸造制造正极集电体时,能够根据流入模具的金属材料(正极集电体的材料)的冷却速度而变化。例如,通过增大冷却速度,能够减小DAS。另外,通过在成为正极集电体的金属材料中添加S(硫)、Se(硒),也能够减小DAS。另外,通过提高铸造时的压力,也能够减小DAS。

[0034] 在周围配置有正极电极材料的正极集电体的至少一部分由金属组织(M)构成。通过至少一部分由金属组织(M)构成,该至少一部分的腐蚀被抑制。其结果,可抑制正极集电体的腐蚀。

[0035] 可以是正极集电体的整体由金属组织(M)构成,也可以是正极集电体的一部分由金属组织(M)构成。例如,正极集电体的至少一部分的表面可以由金属组织(M)构成。例如,在包层式的正极板中使用的正极集电体的情况下,芯棒包含金属组织(M)。芯棒的至少一部分(例如至少一部分的表面)可以由金属组织(M)构成。芯棒的50体积%以上、70体积%以上

或90体积%以上可以由金属组织(M)构成。芯棒的表面的面积的50%以上、70%以上或90%以上可以由金属组织(M)构成。或者,芯棒的整体也可以由金属组织(M)构成。

[0036] 正极集电体中何种程度的比例由金属组织(M)构成可以通过以下的方法测定(确定)。首先,将正极集电体以成为大致相等的体积的方式等分为10个区域(10等分)。然后,对于各个区域,任意地选择1处,对于该1处的截面,通过后述的方法测定DAS。然后,求出DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的区域的比例。可以将该比例作为正极集电体中的金属组织(M)的比例。另外,能够将针对10个区域分别求出的DAS的算术平均用作一个DAS的值D1。可以认为该DAS的值D1表示正极集电体整体的DAS的值。

[0037] 金属组织(M)的DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下,可以为 $13\mu\text{m}$ 以下或 $6\mu\text{m}$ 以下。该DAS可以为 $1\mu\text{m}$ 以上或 $3\mu\text{m}$ 以上。这些下限和上限可以任意组合。例如,该DAS可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下(例如 $13\mu\text{m}$ 以下或 $6\mu\text{m}$ 以下),也可以为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下(例如 $13\mu\text{m}$ 以下或 $6\mu\text{m}$ 以下)。正极集电体整体的DAS的值(上述的值D1)可以处于作为金属组织(M)的DAS的值在此例示的范围。

[0038] 金属组织(M)包含枝晶(树枝状晶)。枝晶通常包含一次枝晶臂和二次枝晶臂。将这样的枝晶臂的一个例子示意性地示于图1A。此外,为了容易理解,在图1A中,对一次枝晶臂Da1和二次枝晶臂Da2标注了阴影线。

[0039] 图1A所示的树枝状晶体DR包含一次树枝状晶体臂Da1和二次树枝状晶体臂组。二次枝晶臂组由从一次枝晶臂Da1延伸的多个二次枝晶臂Da2构成。多个2次枝晶臂分别在与1次枝晶臂的长度方向交叉的方向上延伸。在图1A中示出相邻的2个2次枝晶臂间的臂间隔(Arm Spacing)Wda2。通过对多个2次枝晶臂群进行以下的测定,能够求出DAS。应予说明,在本说明书中,通过以下的方法求出与二次枝晶臂间的平均间隔相关的DAS,将该值视为金属组织(M)的多个枝晶臂间的平均间隔。

[0040] (DAS的测定)

[0041] 通过以下方法测定DAS。以下,对正极集电体包含芯棒的情况进行说明,但对于不包含芯棒的正极集电体,也可以用同样的方法进行测定。

[0042] 首先,将芯棒浸渍于环氧树脂等树脂而使树脂固化。接着,将芯棒与固化的树脂一起切断而使芯棒截面露出。接着,对其截面进行研磨,通过蚀刻处理使金属组织显现。蚀刻处理用乳酸和过氧化氢水的混合液进行。接着,使用金属显微镜拍摄金属组织,得到金属组织的图像。在得到的图像中,任意选择5处排列有至少3根以上的树枝状晶体臂的部位(2次树枝状晶体臂组)。然后,测定从所选择的二次枝晶臂群的一端到另一端的距离L。将用于说明测定的图示于图1B。

[0043] 图1B表示(n-1)条2次枝晶臂Da2排列而构成1个2次枝晶臂组的一个例子的一部分。在DAS的测定中,如图1B所示,在图像上描绘与(n-1)根2次枝晶臂交叉的直线S。直线S被描绘成与二次枝晶臂Da2排列的方向平行。换言之,直线S被描绘为在与2次枝晶臂各自延伸的方向实质上正交的方向上延伸。在图1B中,对直线S与2次枝晶臂的边界的交点标注1~n的编号。在排列的(n-1)根二次枝晶臂的边界与直线S的交点中,测定两端的2个交点之间的距离L。

[0044] 然后,对于如上述那样选择的5处的2次枝晶臂群,同样地测定距离L。这样,对于5个部位的2次树枝状晶体臂组的每一个,求出树枝状晶体臂的数量 $(n_i - 1)$ 和 L_i 。在此,i表示二次枝晶臂群的编号,与所选择的5处分别对应。即,在测定5处的2次枝晶臂组的情况下,i

=1~5。

[0045] 第*i*个2次树枝状晶体臂组中的2次树枝状晶体臂的间隔的平均值由 $L_i/(n_i-1)$ 求出。因此,在测定*m*处的2次枝晶臂组的情况下,DAS由以下的式(1)求出。在求出测定5处的2次枝晶臂组而得的DAS的情况下,将式(1)中的*m*替换为5即可。

[0046] [数学式1]

$$DAS = \left(\frac{L_1}{n_1-1} + \frac{L_2}{n_2-1} + \dots + \frac{L_m}{n_m-1} \right) / m$$

[0047]

$$= \left(\sum_{i=1}^m \frac{L_i}{n_i-1} \right) / m \quad (1)$$

[0048] 将铸造正极集电体时的冷却速度与DAS的关系的一个例子示于表1。应予说明,表1的冷却速度通过测定处于熔融状态(液相单相)的正极集电体的材料被冷却时的每单位时间的温度降低量而求出。

[0049] [表1]

[0050]

冷却速度($K \cdot s^{-1}$)	135.4	107.1	62.0	35.9	11.1	6.4
DAS(μm)	3	6	13	20	35	42

[0051] 将以冷却速度为 $11.1K \cdot s^{-1}$ 制造正极集电体时的金属组织的图像的一个例子示于图2A。图2A所示的金属组织的DAS约为 $35\mu m$ 。将以冷却速度 $107.1K \cdot s^{-1}$ 制造正极集电体时的金属组织的图像的一个例子示于图2B。图2B所示的金属组织的DAS约为 $6\mu m$ 。应予说明,这些图像的正极集电体的材料是Sb含有率为5质量%的Pb-Sb合金。

[0052] 另外,对于与基于DAS的正极集电体的腐蚀量(g)的关系,示于图2C。图2C的数据是由过充电腐蚀试验中的正极集电体的质量变化量求出的腐蚀量(g)。如图2C所示,通过将DAS设为 $20\mu m$ 以下,能够大幅抑制正极集电体的腐蚀量。

[0053] 在本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池中,负极板、电解液和正极板配置于电槽内。本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池可以是控制阀式(密闭式)铅蓄电池(VRLA型铅蓄电池)和液式(排气式)铅蓄电池中的任一种。本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池可以用于任意的用途,例如,可以用于机动车辆(叉车等)用的蓄电池、其他车辆(汽车、摩托车等)用的蓄电池。

[0054] 本说明书中,液式的铅蓄电池的充满电状态根据JISD 5301:2006的定义来确定。更具体而言,在 $25^\circ C \pm 2^\circ C$ 的水槽中,将铅蓄电池以作为额定容量记载的Ah的数值的0.2倍的电流(A)充电至每15分钟测定的充电中的端子电压或温度换算为 $20^\circ C$ 的电解液密度连续3次以3位有效数字显示一定值的状态设为充满电状态。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。基于作为额定容量记载的数值而设定的电流的单位设为A。

[0055] 充满电状态的铅蓄电池是指将已化成的铅蓄电池充满电而成的铅蓄电池。铅蓄电池的充满电只要是在化成后进行即可,可以在刚化成后进行,也可以在从化成起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)的铅蓄电池进行充满电)。使用初期的电池是指使用开始后没有经过太长时间、几乎没有劣化的电池。

[0056] 以下,对于本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池,按照主要的构成要件进行说明。

[0057] (正极板)

[0058] 铅蓄电池的正极板可以分为糊料式、包层式等。糊料式正极板具备正极集电体和正极电极材料。正极电极材料保持于正极集电体。在糊料式正极板中,正极电极材料是从正极板除去正极集电体后的部分。正极集电体可以使用铅合金来形成,也可以通过铅合金的铸造来形成。糊料式正极板的正极集电体可以为格栅状的集电体。

[0059] 包层式正极板的一个例子包括:多个多孔质的管、插入各管内的芯棒、连结多个芯棒的集电部、填充于各管并配置于芯棒的周围的正极电极材料(包括正极活性物质材料)、以及连结多个管的连座。包层式正极板中,正极电极材料是除了管、芯棒、集电部和连座以外的材料。在包层式正极板的说明中,有时将芯棒和集电部统称为正极集电构件。芯棒作为正极集电体发挥功能。

[0060] 有时在正极板上粘贴有垫、涂布纸等构件。这样的部件(贴附部件)与正极板一体地使用,因此包含在正极板中。另外,在正极板包含这样的部件的情况下,正极电极材料是糊料式正极板中从正极板除去正极集电体和贴附部件后的材料。

[0061] (正极集电体)

[0062] 正极集电体使用铅合金形成。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方面出发,优选Pb-Sb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。表面层的至少一部分可以由金属组织(M)构成。

[0063] 正极板中所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材料(二氧化铅或硫酸铅)。正极电极材料可以根据需要包含其它添加剂。

[0064] 未化成的糊料式正极板通过在正极集电体的周围配置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、水和硫酸混炼来制备。未化成的包层式正极板通过在插入有由集电部连结的芯棒的多孔质的管中填充铅粉或浆料状的铅粉,将多个管连座结合而形成。然后,通过对这些未化成的正极板进行化成而得到正极板。化成可以通过在铅蓄电池的电槽内的包含硫酸的电解液中浸渍包含未化成的正极板的极板组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。

[0065] 正极集电体可以由含有Pb和Sb的合金构成。该情况下,正极集电体中的Sb的含有率可以为3.5质量%以上或5质量%以上,可以为10质量%以下或8质量%以下。例如,该含有率可以为3.5质量%~10质量%,也可以为5质量%~8质量%。

[0066] 在正极集电体由含有Pb和Sb的合金构成的情况下,该合金可以包含Pb和Sb以外的微量成分。这样的微量成分的含有率可以大于0质量%且为1质量%以下(例如大于0质量%且为0.5质量%以下)。作为这样的微量成分的例子,包括As、S、Se、Sn、Ag。

[0067] 如上所述,正极板也可以是包层式的正极板。在该情况下,正极集电体可以包含芯棒。芯棒为细长地延伸的棒状(例如圆棒状)。芯棒的直径(圆棒状的芯棒的直径)可以为2.4mm以上或2.7mm以上,也可以小于3.6mm或3.3mm以下。例如,该直径可以为2.4mm以上且小于3.6mm、2.7mm以上且3.3mm以下。

[0068] 芯棒的长度没有特别限定,可根据正极板的尺寸进行选择。芯棒的长度例如可以为100mm~400mm。

[0069] (正极集电体的组成的分析方法)

[0070] 正极集电体中所含的铅以外的元素的定量可以依据JIS H 2105中记载的铅分离电感耦合等离子体发射光谱法进行分析。在对从铅蓄电池取出的正极板的正极集电体中所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而使正极电极材料从正极集电体脱落后,使用陶瓷刀将残留于正极集电体的周围的正极电极材料除去。然后,采集正极集电体中具有金属光泽的部分的一部分作为试样,测定质量。用酒石酸和稀硝酸使采集的试样溶解,得到水溶液。向得到的水溶液中加入盐酸使氯化铅沉淀,过滤,收集滤液。使用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma:ICP)发光分光分析装置(例如株式会社岛津制作所制、ICPS-8000),通过标准曲线法对滤液中的元素进行分析。由以上的分析结果求出正极集电体中的元素的含有率(质量%)。

[0071] (负极板)

[0072] 负极板包含负极集电体和负极电极材料。负极电极材料是从负极板除去负极集电体后的部分。负极电极材料可以包含有机缩合物作为有机防缩剂。

[0073] 应予说明,有时在负极板上粘贴有毡、涂布纸等构件。这样的部件(贴附部件)与负极板一体使用,因此包含在负极板中。另外,在负极板包含贴附部件的情况下,负极电极材料是除了负极集电体和贴附部件以外的材料。但是,在隔离件粘贴有垫等粘贴部件的情况下,粘贴部件的厚度包含在隔离件的厚度中。

[0074] 负极板可以如下形成:在负极集电体上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,对未化成的负极板进行化成而形成。负极糊料通过在铅粉和有机防缩剂以及根据需要的各种添加剂中加入水和硫酸并进行混炼来制作。熟化时,优选在高于室温且高湿度下使未化成的负极板熟化。

[0075] 化成可以通过在铅蓄电池的电槽内的包含硫酸的电解液中浸渍包含未化成的负极板的极板组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。通过化成产生海绵状铅。

[0076] (负极集电体)

[0077] 负极集电体可以具备:具有耳的框骨部、和与框骨部连续的格栅部。格栅部也可以具有多个四边形的网格。

[0078] 负极集电体可以通过铅(Pb)或铅合金的铸造而形成,也可以对铅片或铅合金片进行加工而形成。作为加工方法,例如可列举出扩张加工、冲裁(冲孔)加工。集电体的例子包括:通常被称为格栅(grid)的格子状的集电体、冲切成圆或椭圆的集电体、从集电体的极耳部以放射状设置有格栅的集电体等。即使是非格栅状的集电体,有时也被称为格栅。如果使用负极格栅作为负极集电体,则容易承载负极电极材料,因此优选。

[0079] 负极集电体中使用的铅合金可以为Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金中的任一种。这些铅或铅合金还可以含有选自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极耳部。极耳部的表面层可以含有Sn或Sn合金。

[0080] (负极电极材料)

[0081] 负极电极材料包含通过氧化还原反应而表现出容量的负极活性物质(铅或硫酸铅)。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,可列举硫酸

钡、纤维(树脂纤维等)等,但并不限于这些。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来制作。

[0082] 负极电极材料可以包含聚合物化合物。以下有时将该聚合物化合物称为“聚合物化合物(P)”。

[0083] 聚合物化合物(P)的第1例是在使用氘代氯仿作为溶剂测定的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的化学位移中,在 $3.2\text{ppm} \sim 3.8\text{ppm}$ 的范围具有峰的聚合物化合物。在本说明书中,只要没有特别记载, $^1\text{H-NMR}$ 谱是使用氘代氯仿作为溶剂而测定的谱。聚合物化合物(P)的第2例为包含氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物。聚合物(P)的第1例中所含的聚合物与聚合物(P)的第2例中所含的聚合物至少一部分重复。聚合物化合物(P)可以使用市售品。或者,也可利用公知的方法来合成聚合物化合物(P)。

[0084] 在铅蓄电池中,在充电时电解液中的水在负极板被电解而产生氢气。过充电电量多时,由于水的电解而电解液的减少量变多。另外,过充电电量多时,正极集电体的劣化被促进。其结果,铅蓄电池的寿命变短。因此,在铅蓄电池中,降低过充电电量特别重要。通过在负极电极材料中添加聚合物化合物(P),能够抑制过充电电量。

[0085] 认为通过聚合物化合物(P)能够降低过充电电量的原因如下。聚合物化合物(P)包含氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的重复结构等,因此容易取得线状结构。因此,添加到负极电极材料中的聚合物化合物(P)薄且广泛地覆盖负极电极材料中的铅的表面。通过用聚合物化合物(P)覆盖铅的表面,从而氢过电压上升,其结果是,过充电时不易发生产生氢的副反应。另一方面,聚合物化合物(P)的添加量多时,有时产生充电接受性的降低。本发明中,过充电时的氢气产生量多的负极板的中央部的聚合物化合物(P)的含有率高。因此,能够抑制负极板整体的聚合物化合物(P)的量,另一方面,能够有效地降低过充电电量。即,根据本发明,能够实现高的充电接受性能和低的过充电电量。

[0086] (聚合物化合物(P))

[0087] 聚合物化合物(P)在 $^1\text{H-NMR}$ 谱的化学位移中,在 $3.2\text{ppm} \sim 3.8\text{ppm}$ 的范围具有峰。此种聚合物化合物(P)具有氧基 C_{2-4} 亚烷基单元。作为氧基 C_{2-4} 亚烷基单元,可举出氧基亚乙基单元、氧基亚丙基单元、氧基三亚甲基单元、氧基2-甲基-1,3-亚丙基单元、氧基1,4-亚丁基单元、氧基1,3-亚丁基单元等。聚合物化合物(P)可以具有一种这样的氧基 C_{2-4} 亚烷基单元,也可以具有两种以上。

[0088] 聚合物化合物(P)优选包含氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的重复结构。重复结构可以包含一种氧基 C_{2-4} 亚烷基单元,也可以包含两种以上的氧基 C_{2-4} 亚烷基单元。聚合物化合物(P)中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。

[0089] 具有氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的重复结构的聚合物化合物(P)中,也包含分类为表面活性剂(更具体而言为非离子表面活性剂)的物质。

[0090] 作为聚合物化合物(P),例如可举出具有氧基 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、包含氧基 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。

[0091] 作为共聚物,可举出包含不同的氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的共聚物等。共聚物可以为嵌段共聚物。

[0092] 多元醇可以为脂肪族多元醇、脂环式多元醇、芳香族多元醇及杂环式多元醇等中

的任一种。从聚合物化合物(P)容易在铅表面薄薄地铺展的观点出发,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)等,其中优选脂肪族多元醇。作为脂肪族多元醇,可举出例如脂肪族二醇、三醇以上的多元醇(例如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖醇等)等。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_{5-14} 亚烷基二醇或 C_{5-10} 亚烷基二醇。作为糖醇,可举出例如赤藓糖醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇等。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(P)的氧基 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(P)容易取得线状结构的观点出发,多元醇优选为二醇。

[0093] 醚化物具有上述具有氧基 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(由末端基的氢原子和与该氢原子键合的氧原子构成的-OH基)被醚化而成的-OR²基(式中,R²为有机基团)。聚合物化合物(P)的末端中,可以一部分末端被醚化,也可以全部末端被醚化。例如,线状的聚合物化合物(P)的主链的一个末端可以为-OH基,另一个末端可以为-OR²基。

[0094] 酯化物具有上述具有氧基 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(由末端基的氢原子和与该氢原子键合的氧原子构成的-OH基)被酯化而成的-O-C(=O)-R³基(式中,R³为有机基团)。聚合物化合物(P)的末端中,可以一部分末端被酯化,也可以全部末端被酯化。例如,线状的聚合物化合物(P)的主链的一个末端可以为-OH基,另一个末端可以为-O-C(=O)-R³基。

[0095] 作为有机基团R²和R³分别可以举出烃基。烃基可以具有取代基(例如羟基、烷氧基和/或羧基等)。烃基可以为脂肪族、脂环族及芳香族中的任一种。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、炔基等)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,也可以为1~20,也可以为1~10,也可以为1~6或1~4。

[0096] 作为芳香族烃基,例如可以举出碳原子数为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、萘基等。作为双芳基,例如可以举出与双芳烃对应的一价基团。作为双芳烃,可举出联苯、双芳基烷烃(例如,双 C_{6-10} 芳基 C_{1-4} 烷烃(2,2-二苯基丙烷等)等)。

[0097] 作为脂环族烃基,例如可以举出碳原子数为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,可以为6以上。

[0098] 脂环族烃基的碳原子数可以为5(或6)以上且16以下、5(或6)以上且10以下、或者5(或6)以上且8以下。

[0099] 作为脂环族烃基,例如可以举出环烷基(环戊基、环己基、环辛基等)、环烯基(环己烯基、环辛烯基等)等。脂环族烃基也包含上述芳香族烃基的氢化物。

[0100] 从聚合物化合物(P)容易薄薄地附着于铅表面的观点出发,烃基中,优选脂肪族烃基。脂肪族烃基可以是饱和的,也可以是不饱和的。作为脂肪族烃基,可举出烷基、烯基、炔基、具有2个碳碳双键的二烯基、具有3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。

[0101] 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,可以为8以下或6以下。关于碳原子数的下限,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(P)容易较薄地附着于铅表面的观点出发,其中优选烷基、烯基。

[0102] 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、二十二烷基等。

[0103] 作为烯基的具体例,可举出乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、顺式-9-十七碳烯-1-基、棕榈油基、油烯基等。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。

[0104] 聚合物化合物(P)中,如果使用选自具有氧基 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基 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,则能够进一步提高充电接受性的降低抑制效果,因此优选。另外,在使用这些聚合物化合物(P)的情况下,也能够降低过充电电量。另外,这样的聚合物化合物(P)中,优选具有氧基亚丙基单元的重复结构的聚合物化合物、或具有氧基亚乙基单元的重复结构的聚合物化合物等。

[0105] 聚合物化合物(P)可以具有1个以上的疏水性基团。作为疏水性基团,可以举出上述烃基中的例如芳香族烃基、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以上的基团,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(P)不易引起对铅的过度吸附,充电接受性的降低抑制效果进一步提高,因此优选。聚合物化合物(P)可以是疏水性基团的至少1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。

[0106] 长链脂肪族烃基的碳原子数可以为8以上(或12以上)且30以下、8以上(或12以上)且26以下、8以上(或12以上)且22以下、10以上且30以下(或26以下)、或者10以上且22以下。

[0107] 聚合物化合物(P)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。氧基亚乙基单元的重复结构显示出高亲水性,可成为非离子表面活性剂中的亲水性基团。因此,上述具有疏水性基团的聚合物化合物(P)优选包含氧基亚乙基单元的重复结构。这样的聚合物化合物(P)通过疏水性与由氧基亚乙基单元的重复结构带来的高亲水性的平衡,对铅选择性地吸附,并且可以抑制过度覆盖铅的表面,因此可以降低过充电电量,并且进一步提高充电接受性的降低抑制效果。这样的聚合物化合物(P)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。

[0108] 上述聚合物化合物(P)中,聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物、具有氧基亚乙基单元的重复结构的羟基化合物的醚化物和具有氧基亚乙基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。

[0109] 作为具有疏水性基团且包含氧基亚乙基单元的重复结构的聚合物化合物(P),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(P)的具体例,可举出聚乙二醇油酸酯、

聚乙二醇二油酸酯、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚氧乙烯椰子油脂肪酸山梨糖醇酐、聚氧乙烯山梨糖醇酐油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐硬脂酸酯、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十四烷基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚等,但并不限于这些。其中,若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,则能够确保更高的充电接受性,并且能够显著降低过充电电量,因此优选。

[0110] 关于聚合物化合物(P)中被分类为表面活性剂的化合物,从容易进一步降低电解液的减少量的观点出发,聚合物化合物(P)的HLB优选为4以上,更优选为4.3以上。从容易确保更高的充电接受性的观点考虑,聚合物化合物(P)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。

[0111] 聚合物化合物(P)的HLB可以为4以上(或4.3以上)且18以下、4以上(或4.3以上)且10以下。从过充电电量降低与充电接受性提高的平衡优异的观点出发,聚合物化合物(P)的HLB优选为4以上(或4.3以上)且9以下、或者4以上(或4.3以上)且8.5以下。

[0112] HLB是Hydrophile Lipophile Balance(亲水亲油平衡)的缩写,是表示表面活性剂(主要为非离子表面活性剂)的疏水性与亲水性的平衡的数值。聚合物化合物(P)的HLB值通过格里芬法确定。

[0113] 从降低过充电电量的效果进一步提高、并且容易确保更高的充电接受性的观点出发,氧基 C_{2-4} 亚烷基的重复结构至少包含氧基亚丙基单元的重复结构的情况也是优选的。该情况下,与氧基亚乙基单元的重复结构的情况相比,存在充电接受性变低的倾向,但即使在该情况下,仍可以将过充电电量抑制为较低,并且确保高的充电接受性。包含氧基亚丙基单元的聚合物化合物(P)在 1H -NMR谱的化学位移中,在3.2ppm~3.8ppm的范围具有来自氧基亚丙基单元的 $-CH<$ 和 $-CH_2-$ 的峰。由于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(P)在 1H -NMR谱的化学位移中,例如分别在3.2ppm~3.42ppm的范围和超过3.42ppm且3.8ppm以下的范围具有峰。3.2ppm~3.42ppm的范围的峰来自 $-CH_2-$,超过3.42ppm且3.8ppm以下的范围的峰来自 $-CH<$ 和 $-CH_2-$ 。

[0114] 作为至少包含氧基亚丙基单元的重复结构的聚合物化合物(P),可举出聚丙二醇、包含氧基亚丙基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、或它们的醚化物或酯化物等。作为共聚物,可举出氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物(其中,氧基亚烷基为氧基亚丙基以外的 C_{2-4} 亚烷基)等。作为氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物,可例示氧基亚丙基-氧基亚乙基共聚物、氧基亚丙基-氧基三甲基共聚物等。氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物有时称为聚氧丙烯-聚氧亚烷基共聚物(例如,聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物)。氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物可以为嵌段共聚物(例如聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物)。作为醚化物,可举出聚丙二醇烷基醚、氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物的烷基醚(聚氧丙烯-聚氧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、氧基亚丙基-氧基亚烷基共聚物的羧酸酯(聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物的羧酸酯等)等。

[0115] 作为至少包含氧基亚丙基单元的重复结构的聚合物化合物(P),例如可以举出聚丙二醇、聚氧丙烯-聚氧乙烯共聚物(聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物等)、聚氧乙烯-聚氧丙烯烷基醚(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(丁基醚等)等)、聚丙二醇羧酸酯(上述 R^3 为碳原子数10以下(或者8以下或6以下)的烷基的聚丙二醇羧酸酯(聚丙二醇乙酸酯等)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),但不限于于这些。

[0116] 在包含氧基亚丙基单元的重复结构的聚合物化合物(P)中,氧基亚丙基单元的比例例如为5mol%以上,可以为10mol%以上或20mol%以上。氧基亚丙基单元的比例例如为100mol%以下。在上述共聚物中,氧基亚丙基单元的比例可以为90mol%以下,也可以为75mol%以下或60mol%以下。

[0117] 在包含氧基亚丙基单元的重复结构的聚合物化合物(P)中,氧基亚丙基单元的比例可以为5mol%以上且100mol%以下(或90mol%以下)、10mol%以上且100mol%以下(或90mol%以下)、20mol%以上且100mol%以下(或90mol%以下)、5mol%以上且75mol%以下(或60mol%以下)、10mol%以上且75mol%以下(或60mol%以下)、或者20mol%以上且75mol%以下(或60mol%以下)。

[0118] 从提高对铅的吸附性、并且容易取得线状结构的观点出发,聚合物化合物(P)优选包含大量的氧基C₂₋₄亚烷基单元。这样的聚合物化合物(P)例如包含与末端基团键合的氧原子、和与氧原子键合的-CH₂-基和/或-CH<基。在聚合物化合物(P)的¹H-NMR谱中,3.2ppm~3.8ppm的峰的积分值在该峰的积分值、-CH₂-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。从降低过充电电量的效果进一步提高、并且容易确保更高的充电接受性的观点出发,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(P)在末端具有-OH基,并且具有与该-OH基的氧原子键合的-CH₂-基、-CH<基团的情况下,¹H-NMR光谱中,-CH₂-基、-CH<基团的氢原子的峰的化学位移处于超过3.8ppm且4.0ppm以下的范围。

[0119] 负极电极材料可以包含一种聚合物化合物(P),也可以包含两种以上。

[0120] 聚合物化合物(P)例如可包含Mn为500万以下的化合物,也可包含Mn为300万以下或200万以下的化合物,也可包含Mn为50万以下或10万以下的化合物,也可包含Mn为50000以下或20000以下的化合物。从确保更高的充电接受性的观点出发,聚合物化合物(P)优选包含Mn为10000以下的化合物,可以包含Mn为5000以下或4000以下的化合物,也可以包含Mn为3000以下或2500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。从降低过充电电量的效果进一步提高的观点考虑,这样的化合物的Mn优选为1000以上,更优选为1500以上或1800以上。作为聚合物化合物(P),可以使用Mn不同的2种以上的化合物。即,聚合物化合物(P)在分子量的分布中可以具有多个Mn的峰。

[0121] 上述化合物的Mn为300以上(或400以上)且500万以下、300以上(或400以上)且300万以下、300以上(或400以上)且200万以下、300以上(或400以上)且50万以下、300以上(或400以上)且10万以下、300以上(或400以上)且50000以下、300以上(或400以上)且20000以下、300以上(或400以上)且10000以下、300以上(或400以上)且5000以下、300以上(或400以上)且4000以下、300以上(或400以上)且3000以下、300以上(或400以上)且2500以下、500以上(或1000以上)且500万以下、500以上(或1000以上)且300万以下、500以上(或1000以上)且200万以下、500以上(或1000以上)且50万以下、500以上(或1000以上)且10万以下、500以上(或1000以上)且50000以下、500以上(或1000以上)且20000以下、500以上(或1000以上)且10000以下、500以上(或1000以上)且5000以下、500以上(或1000以上)且4000以下、500以上(或1000以上)且3000以下、500以上(或1000以上)且2500以下、1500以上(或1800以上)且500万以下、1500以上(或1800以上)且300万以下、1500以上(或1800以上)且200万以下、

1500以上(或1800以上)且50万以下、可以为1500以上(或1800以上)且10万以下、1500以上(或1800以上)且50000以下、1500以上(或1800以上)且20000以下、1500以上(或1800以上)且10000以下、1500以上(或1800以上)且5000以下、1500以上(或1800以上)且4000以下、1500以上(或1800以上)且3000以下、或者1500以上(或1800以上)且2500以下。

[0122] 负极电极材料中的聚合物化合物(P)的含量以质量基准计例如为8ppm以上,也可以为10ppm以上。从进一步提高过充电电量的降低效果的观点出发,负极电极材料中的聚合物化合物(P)的含量以质量基准计优选为20ppm以上,更优选为30ppm以上。负极电极材料中的聚合物化合物(P)的含量以质量基准计例如为1000ppm以下,可以小于1000ppm,可以为700ppm以下,可以为600ppm以下或500ppm以下。从容易确保更高的充电接受性的观点出发,负极电极材料中的聚合物化合物(P)的含量以质量基准计优选为400ppm以下,更优选为300ppm以下,可以为200ppm以下或160ppm以下,可以为150ppm以下或120ppm以下,也可以为100ppm以下。

[0123] 负极电极材料中的聚合物化合物(P)的含量(质量基准)为8ppm以上(或10ppm以上)且1000ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且小于1000ppm、8ppm以上(或10ppm以上)且700ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且600ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且500ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且400ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且300ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且200ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且160ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且150ppm以下、8ppm以上(或10ppm以上)且120ppm以下,8ppm以上(或10ppm以上)且100ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且1000ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且小于1000ppm、20ppm以上(或30ppm以上)且700ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且600ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且500ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且400ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且300ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且200ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且160ppm以下、20ppm以上(或30ppm以上)且150ppm以下,可以为20ppm以上(或30ppm以上)且120ppm以下、或者20ppm以上(或30ppm以上)且100ppm以下。

[0124] (有机防缩剂)

[0125] 如上所述,负极电极材料可以包含有机缩合物作为有机防缩剂。有机缩合物例如可以使用通过公知的方法合成的产物,也可以使用市售品。负极电极材料可以包含1种有机防缩剂,也可以包含2种以上。负极电极材料可以包含木质素化合物作为有机防缩剂,也可以包含除木质素化合物以外的有机防缩剂。

[0126] (硫酸钡)

[0127] 负极电极材料可包含硫酸钡。负极电极材料中的硫酸钡的含有率例如为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有率为3质量%以下,可以为2质量%以下。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0128] 负极电极材料中的硫酸钡的含有率可以为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%。

[0129] (碳质材料)

[0130] 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,可例示乙炔黑、炉黑、灯黑等。炉黑还包括科琴黑(商品名)。石墨只要是包含石墨型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。碳质材料可以

单独使用一种,也可以组合两种以上。

[0131] 负极电极材料中的碳质材料的含有率例如优选为0.05质量%以上,也可以为0.10质量%以上。碳质材料的含有率例如为5质量%以下,可以为3质量%以下。这些下限值和上限值可以任意组合。

[0132] 负极电极材料中的碳质材料的含有率例如可以为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%。

[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。在测定或分析之前,将充满电状态的铅蓄电池解体而获得分析对象的负极板。对所获得的负极板进行水洗,从负极板除去硫酸成分。水洗是将pH试纸按压于水洗后的负极板表面,进行至确认到试纸的颜色没有变化为止。其中,进行水洗的时间设为2小时以内。水洗后的负极板在减压环境下以 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥6小时左右。在负极板包含贴附部件的情况下,根据需要除去贴附部件。接着,通过从负极板分离负极电极材料而获得试样(以下,称为试样A)。试样A根据需要被粉碎,供于分析。

[0135] (1) 聚合物化合物(P)的分析

[0136] (1-1) 聚合物化合物(P)的定性分析

[0137] 使用粉碎的样品A。向 $100.0 \pm 0.1\text{g}$ 样品A中加入 $150.0 \pm 0.1\text{mL}$ 氯仿,并在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 下搅拌16小时以萃取聚合物(P)。然后,通过过滤除去固体成分。对于溶解有通过萃取得到的聚合物化合物(P)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(P),例如由选自红外分光光谱、紫外可见吸收光谱、NMR光谱、LC-MS和热分解GC-MS中的至少1种得到信息,由此确定聚合物化合物(P)。

[0138] 从通过萃取而得到的溶解有聚合物化合物(P)的氯仿溶液中,在减压下蒸馏除去氯仿,由此回收氯仿可溶成分。使氯仿可溶成分溶解于氘代氯仿,在下述条件下测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱。由该 $^1\text{H-NMR}$ 光谱确认到化学位移为 $3.2\text{ppm} \sim 3.8\text{ppm}$ 的范围的峰。另外,由该范围的峰确定氧基 C_{2-4} 亚烷基单元的种类。

[0139] 装置:日本电子(株)制、AL400型核磁共振装置

[0140] 观测频率:395.88MHz

[0141] 脉冲宽度:6.30 μs

[0142] 脉冲重复时间:74.1411秒

[0143] 累计次数:32

[0144] 测定温度:室温($20 \sim 35^\circ\text{C}$)

[0145] 基准:7.24ppm

[0146] 试样管直径:5mm

[0147] 由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱求出化学位移存在于 $3.2\text{ppm} \sim 3.8\text{ppm}$ 的范围的峰的积分值(V_1)。另外,对于与键合于聚合物化合物(P)的末端基团的氧原子键合的 $-\text{CH}_2-$ 基和 $-\text{CH}<$ 基的氢原子,分别求出 $^1\text{H-NMR}$ 光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($=V_1/(V_1+V_2) \times 100(\%)$)。

[0148] 应予说明,通过定性分析求出 $^1\text{H-NMR}$ 谱中的峰的积分值时,在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中,以夹着该峰的方式确定没有显著信号的2点,将连接该2点间的直线作为基线算出各积分值。例如,

对于化学位移存在于3.2ppm~3.8ppm的范围的峰,将连接光谱中的3.2ppm与3.8ppm这2点间的直线作为基线。例如,对于存在于化学位移超过3.8ppm且4.0ppm以下的范围的峰,将连接光谱中的3.8ppm与4.0ppm这2点间的直线作为基线。

[0149] (1-2) 聚合物化合物(P)的定量分析

[0150] 使适量的上述氯仿可溶成分与以 $\pm 0.0001\text{g}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ 谱。求出化学位移存在于3.2~3.8ppm的范围的峰的积分值(S_a)和源自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(P)的质量基准的含量 C_n (ppm)。

[0151]
$$C_n = S_a/S_r \times N_r/N_a \times M_a/M_r \times m_r/m \times 1000000$$

[0152] (式中, M_a 为在化学位移为3.2~3.8ppm的范围显示峰的结构分子量(更具体而言,氧基 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所含的氢数、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)。

[0153] 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, $m=100$ 。

[0154] 例如,在聚合物(P)为聚丙二醇的情况下, M_a 为58, N_a 为3。在聚合物(P)为聚乙二醇的情况下, M_a 为44, N_a 为4。 N_a 及 M_a 为使用重复结构中所含的各单体单元的摩尔比率(摩尔%)对各单体单元的 N_a 值及 M_a 值进行平均化而得到的值。

[0155] 应予说明,在定量分析中, $^1\text{H-NMR}$ 谱中的峰的积分值使用日本电子(株)制的数据处理软件“ALICE”求出。

[0156] (1-3) 聚合物化合物(P)的 M_n 测定

[0157] 使用上述的氯仿可溶成分,使用下述的装置,在下述的条件下进行聚合物化合物(P)的GPC测定。另外,由标准物质的 M_n 与洗脱时间的图制作校正曲线(标准曲线)。基于该校正曲线和聚合物化合物(P)的GPC测定结果,算出聚合物化合物(P)的 M_n 。但是,酯化物或醚化物等可以为在氯仿可溶成分中分解的状态。

[0158] 分析系统:20A system((株)岛津制作所制)

[0159] 柱:将GPC KF-805L(Shodex公司制)2根串联连接

[0160] 柱温: $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

[0161] 流动相:四氢呋喃

[0162] 流速:1mL/min.

[0163] 浓度:0.20质量%

[0164] 注入量:10 μL

[0165] 标准物质:聚乙二醇($M_n=2000000$ 、200000、200000、2000、200) 检测器:差示折射率检测器(Shodex公司制、Shodex RI-201H)

[0166] (隔离件)

[0167] 可以在负极板与正极板之间配置隔离件。作为隔离件,可使用选自无纺布和微多孔膜中的至少1种。介于负极板与正极板之间的隔离件的厚度根据极间距离选择即可。隔离件的片数根据极间数选择即可。

[0168] 无纺布是不对纤维进行编织而使其缠绕而成的毡,以纤维为主体。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。

[0169] 另一方面,微多孔膜是以纤维成分以外为主体的多孔性的片材,例如通过将包含造孔剂(聚合物粉末和/或油等)的组合物挤出成型为片状后,除去造孔剂而形成细孔而得到。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,优选聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)。

[0170] 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,隔离件根据需要可以为无纺布与微多孔膜的层叠物、将异种或同种的原材料贴合而成的物体、或在异种或同种的原材料中使凹凸啮合而成的物体等。

[0171] 隔离件可以为片状,也可以形成为袋状。也可以以在正极板与负极板之间夹着1张片状的隔离件的方式配置。另外,也可以以用折弯状态的1张片状的隔离件夹着极板的方式配置。在该情况下,可以将由折弯的片状的隔离件夹着的正极板和由折弯的片状的隔离件夹着的负极板重叠,也可以将正极板和负极板中的一方用折弯的片状的隔离件夹着,与另一方的极板重叠。另外,也可以将片状的隔离件折弯成波纹状,将正极板和负极板以隔离件介于它们之间的方式夹入波纹状的隔离件。在以折弯部沿着铅蓄电池的铅垂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,可以设为在相邻的正极板与负极板之间夹设有一层隔离件的状态)。在使用袋状的隔离件的情况下,袋状的隔离件可以收纳正极板,也可以收纳负极板。

[0172] 应予说明,本说明书中,极板的上下方向是指在设置为通常的使用状态的铅蓄电池配置有极板时的上下方向(铅垂方向)。

[0173] (电解液)

[0174] 电解液是包含硫酸的水溶液,根据需要可以使其凝胶化。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(例如硫酸根阴离子以外的阴离子(磷酸根离子等))中的至少1种。作为金属阳离子,例如可列举出选自钠离子、锂离子、镁离子和铝离子中的至少1种。

[0175] 电解液在20℃的比重例如为1.20以上,可以为1.25以上、1.28以上或1.29以上。电解液的20℃的比重为1.35以下,可以为1.32以下、或1.31以下。这些下限值和上限值可以任意组合。例如,该比重可以为1.28以上且1.32以下,也可以为1.29以上且1.31以下。这些电解液的比重是处于充满电状态的电池在20℃的电解液的比重。

[0176] 通过增大电解液的比重,能够增大铅蓄电池的放电容量。在这方面,电解液的比重优选为1.28以上,也可以为1.29以上。另一方面,电解液的比重过大时,存在正极集电体容易腐蚀的倾向。在这方面,电解液的比重优选为1.32以下,也可以为1.31以下。

[0177] 通过提高电解液的比重,能够实现铅蓄电池的高容量化。但是,如果提高电解液的比重,则正极集电体容易腐蚀。因此,以往难以兼顾提高电解液的比重所带来的高容量化和高寿命循环性能。但是,根据本实施方式的铅蓄电池,能够兼顾它们。

[0178] 铅蓄电池可以通过包括通过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而得到。在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配置。铅蓄电池的组装工序可以在将正极板、负极板和电解液收纳于电槽的

工序之后,根据需要包含对正极板和负极板中的至少一者进行化学转化的工序。正极板、负极板、电解液和隔离件分别在收纳于电槽之前准备。

[0179] 作为本发明的一个实施方式涉及的铅蓄电池的一个例子,将铅蓄电池1示于图3。图3是示意性地表示将铅蓄电池1的盖拆下的一个例子的立体图。图3的铅蓄电池1是包层式的铅蓄电池。图4A是图3的铅蓄电池的主视图。图4B是从箭头方向观察图4A的IVB-IVB线的截面时的概略截面图。

[0180] 铅蓄电池1具备收容极板组11和电解液12的电槽10。极板组11通过分别将多张负极板2和包层式的正极板3隔着隔离件4层叠而构成。在此,示出在负极板2与正极板3之间夹着片状的隔离件4的状态,但隔离件的形态没有特别限定。

[0181] 在多个负极板2各自的上部设置有向上方突出的集电用的极耳部(未图示)。在多个正极板3各自的上部也设置有向上方突出的集电用的极耳部(未图示)。而且,负极板2的极耳部彼此通过负极用汇流排5a连结而一体化。同样地,正极板3的极耳部彼此也通过正极用汇流排5b连结而一体化。在负极用汇流排5a的上部固定有负极柱6a的下端部,在正极用汇流排5b的上部固定有正极柱6b的下端部。

[0182] 将包层式的正极板3的俯视图示意性地示于图5。图6是从箭头方向观察图5的VI-VI线的截面时的概略截面图。正极板3具备多个多孔质的管31、收容于管31内的芯棒(正极集电体)32、收容于管31内的正极电极材料33、以及将多个芯棒32连结的集电部34。在各管31中收纳有一个芯棒32,多个芯棒32在排成一列的状态下,长度方向的一个端部通过集电部34连结。多个管31成为在收容有芯棒32的状态下在与管31的长度方向垂直的方向上(在另一观点中为沿着集电部34的长度方向)排列成一列的状态。而且,集电部34和多个管31的集电部34侧的一个端部被上部连座35覆盖。管31的集电部34侧的开口被芯棒32的集电部34侧的一个端部和上部连座35密封。在集电部34的长度方向的一个端部形成有用于从正极板3集电的极耳部34a。极耳部34a成为从上部连座35向外突出的状态。多个管31的长度方向的另一端部成为通过下部连座36连结的状态。各管31的另一端部侧的开口被下部连座36密封。

[0183] 以下总结记载本发明的一个方面涉及的铅蓄电池。

[0184] (1) 一种铅蓄电池,其包含负极板、电解液、以及正极板,

[0185] 上述负极板包含负极电极材料,

[0186] 上述正极板包含正极集电体、和配置于上述正极集电体的周围的正极电极材料;

[0187] 上述正极集电体包含含有多个枝晶臂的金属组织,

[0188] 上述多个枝晶臂间的平均间隔为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0189] 上述多个枝晶臂间的平均间隔可以为 $13\mu\text{m}$ 以下或 $6\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $1\mu\text{m}$ 以上或 $3\mu\text{m}$ 以上。

[0190] (2) 在上述(1)的铅蓄电池中,上述正极集电体可以由含有Pb和Sb的合金构成,上述合金中的Sb的含有率可以为3.5质量%~10质量%。

[0191] 上述正极集电体中的Sb的含有率可以为5质量%以上,也可以为8质量%以下。

[0192] (3) 在上述(1)或(2)的铅蓄电池中,电解液在 20°C 时的比重可以为 $1.29\sim 1.32$ 。

[0193] (4) 在上述(1)~(3)中任一项的铅蓄电池中,上述正极板可以为包层式的正极板。该情况下,上述正极集电体可以包含芯棒,上述芯棒的直径可以为 2.4mm 以上且小于 3.6mm 。

[0194] 所述芯棒的直径可以为2.7mm以上,也可以为3.3mm以下。

[0195] (5) 在上述(1)~(4)中任一项的铅蓄电池中,上述负极电极材料可以包含聚合物化合物,上述聚合物化合物可以在使用氘代氯仿作为溶剂测定的¹H-NMR谱的化学位移中,在3.2ppm~3.8ppm的范围具有峰。

[0196] (6) 在上述(1)~(5)中任一项的铅蓄电池中,上述负极电极材料可以包含聚合物化合物,上述聚合物化合物可以包含氧基C₂₋₄亚烷基单元作为重复结构。

[0197] (7) 在上述(6)所述的铅蓄电池中,上述聚合物化合物可以包含选自包含上述氧基C₂₋₄亚烷基单元的上述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。

[0198] (8) 在(1)~(7)所述的铅蓄电池中,上述聚合物化合物可以包含选自聚丙二醇、聚氧乙烯油酸酯、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇二油酸酯中的至少一种。

[0199] [实施例]

[0200] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0201] (实验例1)

[0202] 实验例1中,使用DAS不同的正极集电体制作6种铅蓄电池(铅蓄电池A1~A4、CA1、CA2),测定其特性。6种铅蓄电池通过以下的方法制作。

[0203] 《铅蓄电池A1》

[0204] (a) 负极板的制作

[0205] 将原料的铅粉、硫酸钡、炭黑和作为有机防缩剂的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,以负极电极材料中的硫酸钡的含有率成为1.5质量%、炭黑的含有率成为0.3质量%、有机防缩剂的含有率成为0.1质量%的方式将各成分混合。将负极糊料填充于作为负极集电体的Pb-Sb合金制的铸造格栅的网眼部,进行熟化干燥,得到未化成的负极板。

[0206] (b) 正极板的制作

[0207] 首先,通过铸造制作多个芯棒和连结多个芯棒的集电部一体化的正极集电构件。正极集电构件包含15根芯棒。各个芯棒的一端与集电部一体化。集电部包含极耳部。正极集电构件的材料使用Sb含有率为5质量%的Pb-Sb合金。芯棒具有直径为3mm的圆棒状的形状。正极集电体通过在大气压下将材料熔融并流入模具中并进行冷却来制造。此时,通过调整冷却速度来控制正极集电体的DAS(在以下的实验例中也同样)。进而,在与铅蓄电池的制作中使用的正极集电构件同样的条件下,制作DAS测定用的正极集电构件。对于该测定用的正极集电构件的芯棒(正极集电体),用上述的方法测定DAS(以下的实验例中也同样)。具体而言,在DAS的测定中,以成为大致相等的体积的方式将芯棒等分为多个区域(具体而言为10等分),针对各个区域测定DAS。然后,将对10个区域分别求出的DAS的算术平均作为正极集电体整体的DAS(上述的值D1)。以下所示的DAS是正极集电体整体的DAS的值。

[0208] 接着,将正极集电构件的多个芯棒分别收容于多个管内。通过以成为极耳部露出的方式用树脂覆盖集电部和管的集电部侧的长度方向的一个端部的状态,从而形成树脂制的上部连座。作为管,使用玻璃纤维制的多孔质管。

[0209] 通过将铅粉(包含氧化铅80质量%和金属铅20质量%)、铅丹、水和稀硫酸混炼来

制备正极浆料。从管的长度方向的另一端部的开口填充该正极浆料。铅粉与铅丹的质量比设为8:2。接着,将管的另一端部的开口用下部连座密封,使其干燥。这样,制作未化成的包层式正极板。

[0210] (c) 试验电池的制作

[0211] 制作额定电压2V、额定5小时率容量165Ah的液式电池。试验电池的极板组由3片正极板和夹持其的4片负极板构成。将正极板和负极板以在它们之间夹着聚乙烯制隔离件的方式层叠,形成极板组。将极板组与电解液(硫酸水溶液)一起收容于合成树脂制的电槽。接着,将电槽盖上盖子,在电槽内实施化成,制作液式的铅蓄电池A1。化成后的电解液的20℃的比重为1.32。电池的高度为426mm(从电槽的底部到液面的高度为338mm),电解液的液量为1700mL。

[0212] 《铅蓄电池A2~A4、CA1、CA2》

[0213] 改变正极集电构件的制造条件,制作具有与铅蓄电池A1的正极集电构件同样的形状的5种正极集电构件。具体而言,改变铸造正极集电构件时的冷却速度来制作正极集电构件。进而,在与铅蓄电池的制作中使用的正极集电构件同样的条件下,制作DAS测定用的正极集电构件。对于该测定用的正极集电构件的芯棒(正极集电体),用上述的方法测定DAS。

[0214] 接着,除了使用上述的正极集电构件以外,利用与铅蓄电池A1同样的方法制作铅蓄电池A2~A4、CA1和CA2。

[0215] [电池特性的评价]

[0216] 对于实验例1~4中制作的电池,通过以下的方法进行评价。

[0217] (i) 充放电循环试验

[0218] 首先,准备充满电的电池,对该电池实施在 $15^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽中反复进行放电和充电的充放电循环试验。放电和充电在以下条件下进行。

[0219] 放电:以0.25C(A)的电流放电3小时。在此,C是以安培小时(Ah)为单位表示额定容量时的额定容量的数值(以下的试验中也同样)。

[0220] 充电:以0.18C(A)的电流充电放电电量的120%的电量。

[0221] 充放电循环试验开始前、以及每进行100次充放电循环时,进行以下的(ii)容量试验、以及(iii)高倍率放电性能试验。应予说明,在各个试验后,将电池充满电。另外,通过以下(iv)的方法判定寿命循环性能。

[0222] (ii) 容量试验

[0223] 容量试验在将电池配置于 $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽的状态下进行。以0.2C(A)的电流值进行放电直至终止电压达到1.7(V),测定放电电量(放电容量)。

[0224] (iii) 高倍率放电性能试验

[0225] 高倍率放电性能试验在将电池配置于 $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽的状态下进行。在放电电流为1.0C(A)、终止电压为1.4(V)的条件下进行放电,测定放电持续时间。

[0226] (iv) 寿命循环性能的判定

[0227] 将评价对象的电池满足以下的(a)和(b)的条件中的至少一者时的循环数判定为该电池的寿命循环数。寿命循环数的数值越大,表示铅蓄电池的特性越良好。

[0228] (a) 在上述(i)的充放电循环试验中,放电末期电压低于1.5V。

[0229] (b) 在上述(ii)的容量试验中,测定的容量低于充放电循环开始前的容量(初始容

量)的80%。

[0230] (v) 容量维持率

[0231] 通过下式求出容量维持率。

[0232] 容量维持率(%) = $100 \times X(600) / X(0)$

[0233] 在此, X(600)是在上述(i)的充放电循环试验中经过600个循环后的放电容量, X(0)是充放电循环试验开始前的放电容量。放电容量是上述(ii)的容量试验中测定的放电容量的值。

[0234] 将上述电池的正极集电体的DAS和评价结果示于表2。表2所示的寿命循环数(相对值)是将铅蓄电池A4的寿命循环数设为100时的相对值。

[0235] [表2]

铅蓄电池	A1	A2	A3	A4CA1CA2
DAS (μm)	3	6	13	203542
寿命循环数(相对值)	147	140	128	1007968

[0237] 将表2的结果示于图7的图表。如图7所示,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的情况下,寿命循环性能大幅提高。DAS越小,寿命循环性能越提高。

[0238] 另外,对于铅蓄电池A1、A4和CA1,通过上述方法评价初期和充放电循环后的高倍率放电性能。将评价结果示于图8。图8所示的数据是将初始的高倍率放电容量设为100%时的值。如图8所示,通过使DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下,即使在600个循环后也能够实现良好的高倍率放电性能。

[0239] (实验例2)

[0240] 实验例2中,除了改变正极集电构件的材料和制造时的铸造条件以外,利用与铅蓄电池A1同样的方法制作12种铅蓄电池。将正极集电构件的材料Sb含有率设为图9所示的量。进而,在与铅蓄电池的制作中使用的正极集电构件同样的条件下,制作DAS测定用的正极集电构件。对于该测定用的正极集电构件的芯棒(正极集电体),用上述的方法测定DAS。

[0241] 对于12种铅蓄电池,通过上述的方法测定容量维持率。将它们的铅蓄电池容量维持率和DAS示于图9。容量维持率越高,铅蓄电池的特性越良好。如图9所示,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的情况下,即使改变Sb含有率,也能够实现高的容量维持率。

[0242] (实验例3)

[0243] 实验例3中,除了改变电解液的比重和正极集电构件的制造时的铸造条件以外,以与铅蓄电池A1同样的方法制作15种铅蓄电池。通过改变硫酸水溶液的浓度来改变电解液(硫酸水溶液)的比重。正极集电构件与铅蓄电池A1的正极集电体同样地使用5质量%的Pb-Sb合金制作。正极集电构件的铸造条件与实验例1同样地变化。在实验例3中制造的正极集电构件的芯棒的DAS为 $3\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以及 $35\mu\text{m}$ 。

[0244] 对于15种铅蓄电池,通过上述方法评价寿命循环性能。关于这些蓄电池,将电解液的比重和DAS与寿命循环性能的关系示于图10。如上所述,电解液的比重是处于充满电状态的铅蓄电池在 20°C 的电解液的比重。图10的图表的纵轴的寿命循环性能表示将电解液的比重为1.28且DAS为 $20\mu\text{m}$ 的电池的寿命循环数设为100时的各电池的寿命循环数的相对值。

[0245] 如图10所示,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现高寿命循环性能。特别是在DAS为 $35\mu\text{m}$ 的情况下,如果电解液的比重为1.29以上,则寿命循环性能大幅降低。但是,DAS为20

μm 以下的情况下,即使电解液的比重为1.29以上(具体而言为1.29~1.32),寿命循环性能的降低也小。

[0246] (实验例4)

[0247] 实验例4中,除了变更正极集电构件的芯棒的尺寸和正极集电构件的铸造条件以外,利用与实验例1的铅蓄电池A1同样的方法制作10种铅蓄电池。在实验例4中,将芯棒的直径设为图11所示的直径。另外,变更正极集电构件的铸造时的冷却条件,使DAS为 $3\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 。另外,将电解液的比重设为1.32。

[0248] 对于所制作的10种铅蓄电池,通过上述方法测定容量维持率。对于这些铅蓄电池,将芯棒的直径和DAS与容量维持率的关系示于图11。

[0249] 如图11所示,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下的情况下,实现高容量维持率。进而,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下且芯棒的直径为 2.4mm 以上且小于 3.6mm (例如 2.4mm ~ 3.3mm)的情况下,实现更高的容量维持率。另外,在DAS为 $20\mu\text{m}$ 以下且芯棒的直径为 2.7mm ~ 3.3mm 的情况下,实现特别高的容量维持率。

[0250] [电池特性的评价]

[0251] 对于实验例5~7中制作的电池,通过以下的方法进行评价。

[0252] (I) 充放电循环试验

[0253] 除了将配置电池的水槽的温度设为 $75^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、以及在充电时以放电电量的130%的电量进行充电以外,在与上述(i)的充放电循环试验相同的条件下实施充放电循环试验。

[0254] 充放电循环试验开始前、以及每进行100次充放电循环时,进行以下的(II)容量试验、以及(III)低温高倍率放电性能试验。应予说明,在各个试验后,将电池充满电。

[0255] 另外,通过以下(IV)的方法判定寿命循环性能。

[0256] (II) 容量试验

[0257] 容量试验在与上述(ii)的容量试验相同的条件下进行。

[0258] (III) 低温高倍率放电性能试验

[0259] 低温高倍率放电性能试验在 $-15\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽中配置有电池的状态下进行。在放电电流为 1.0C(A) 、终止电压为 1.0(V) 的条件下进行放电,测定放电持续时间。

[0260] (IV) 寿命循环性能的判定

[0261] 以与上述(iv)的寿命循环性能的判定相同的基准评价寿命循环性能(寿命循环数)。

[0262] (实验例5)

[0263] 实验例5中,在负极电极材料中添加聚合物化合物(P)而制作铅蓄电池。具体而言,除了改变负极电极材料中添加的聚合物化合物(P)的量以外,采用与实验例1的铅蓄电池A2同样的条件和方法制作10种铅蓄电池(电池E1~E10)。即,这些电池的正极集电体的DAS为 $6\mu\text{m}$ 。聚合物化合物(P)使用聚丙二醇(PPG)。对于制作的铅蓄电池和电池A2,用上述(IV)的方法评价寿命循环性能。评价结果示于表3。表3中,PPG含量为聚丙二醇在负极电极材料中所占的比例(质量基准)。表3的寿命循环性能是将电池A2的寿命循环数设为100时的、各电池的寿命循环数的相对值。该数值越高,表示寿命循环性能越优异。

[0264] [表3]

电池	PPG含量 (ppm)	寿命循环数 (相对值)
A2	0	100
E1	10	102
E2	20	122
E3	30	189
[0265] E4	50	215
E5	100	222
E6	200	228
E7	300	231
E8	400	222
E9	500	198
E10	600	127

[0266] 如表3所示,PPG(聚合物化合物(P))的含量优选在30ppm~500ppm的范围内,更优选在50~400ppm的范围内。

[0267] (实验例6)

[0268] 实验例6中,在负极电极材料中添加聚合物化合物(P)而制作铅蓄电池。具体而言,除了改变负极电极材料中添加的聚合物化合物(P)的种类以外,采用与实验例1的铅蓄电池A2同样的方法制作10种铅蓄电池(电池F1~F5)。聚合物化合物(P)在负极电极材料中所占的含量设为300ppm(质量基准)。使用的聚合物化合物(P)记载于表4。对于制作的电池,将上述(IV)的寿命循环性能的评价结果示于表4。表4的相对值是将电池A2的寿命循环数设为100时的各电池的寿命循环数的相对值。

[0269] [表4]

电池	聚合物化合物(P)的种类	寿命循环数 (相对值)
A2	无	100
[0270] F1	聚丙二醇	241
F2	聚氧乙烯油酸酯	255
F3	聚乙二醇二月桂酸酯	245
F4	聚乙二醇二硬脂酸酯	248
F5	聚乙二醇二油酸酯	248

[0271] 表4的相对值的值越大,表示循环性能越优异。如表4所示,即使改变聚合物化合物(P)的种类,与不使用聚合物化合物(P)的情况相比,也能够大幅提高循环性能。

[0272] 进而,对于上述电池,测定由充放电循环引起的电解液的减少量。将由上述(I)的充放电循环试验100次循环引起的电解液的减少量示于表5。表5的相对值是将电池A2的电解液的减少量(质量基准)设为100时的、各电池的电解液的减少量(质量基准)的相对值。

[0273] [表5]

电池	聚合物化合物 (P) 的种类	电解液的减少量 (相对值)
A2	无	100
[0274] F1	聚丙二醇	57
F2	聚氧乙烯油酸酯	44
F3	聚乙二醇二月桂酸酯	48
F4	聚乙二醇二硬脂酸酯	45
F5	聚乙二醇二油酸酯	46

[0275] 表5的电解液的减少量(相对值)越低越优选。如表5所示,通过在负极电极材料中添加聚合物化合物(P),能够抑制电解液的减少。在使用聚C₂₋₄亚烷基二醇的酯化物的电池F2~F5中,特别能够抑制电解液的减少。

[0276] (实验例7)

[0277] 实验例7中,在负极电极材料中添加聚合物化合物(P)而制作铅蓄电池。具体而言,除了在负极电极材料中添加聚合物化合物(P)以外,采用与实验例1的铅蓄电池A2和CA1同样的条件和方法制作电池G1和CG1。即,电池G1的正极集电体的DAS为6 μm ,电池CG1的正极集电体的DAS为35 μm 。聚合物化合物(P)使用聚丙二醇。聚合物化合物(P)在负极电极材料中所占的含量设为300ppm(质量基准)。对于所制作的电池G1和CG1、以及电池A2和CA1,进行上述(I)充放电循环试验和(II)容量试验。容量测试的结果示于表6中。

[0278] [表6]

电池	A2	G1	CA1	CG1
DAS (μm)	6	6	35	35
PPG(ppm)	0	300	0	300
循环数	放电容量 (%)			
0	100.0	100.0	100.0	100.0
100	92.9	98.6	90.4	95.2
[0279] 200	89.2	97.2	85.6	91.9
300	84.6	95.9	79.6	89.3
400	79.4	95.0	—	85.5
500	—	94.2	—	80.3
600	—	93.2	—	—
700	—	91.1	—	—
800	—	86.7	—	—
900	—	80.1	—	—

[0280] 表6的放电容量(%)是将各电池的充放电循环试验开始前的放电容量设为100%时的相对值。应予说明,在放电容量达到初始容量的约80%的情况下,判断为达到寿命,不进行之后的充放电循环。如表6所示,在DAS为20 μm 以下的情况下,由聚合物化合物(P)的添

加带来的效果好。

[0281] 对于上述电池G1和CG1、以及电池A2和CA1,将上述充放电循环进行300个循环,然后,实施上述(III)低温高倍率放电性能试验。将试验结果示于表7。表7的低温高倍率放电容量是将电池CA1的低温高倍率放电容量设为100%时的相对值。

[0282] [表7]

电池	A2	G1	CA1	CG1
DAS (μm)	6	6	35	35
PPG(ppm)	0	300	0	300
低温高倍率放电容量 (%、相对值)	102	116	100	106

[0284] 如表7所示,通过将聚合物化合物(P)添加到负极电极材料中,能够提高充放电循环后的低温高倍率放电性能。

[0285] 产业上的可利用性

[0286] 本发明能够用于铅蓄电池。

[0287] 符号说明

[0288] 1:铅蓄电池

[0289] 2:负极板

[0290] 3:正极板

[0291] 4:隔离件

[0292] 10:电槽

[0293] 11:极板组

[0294] 12:电解液

[0295] 31:管

[0296] 32:芯棒(正极集电体)

[0297] 33:正极电极材料

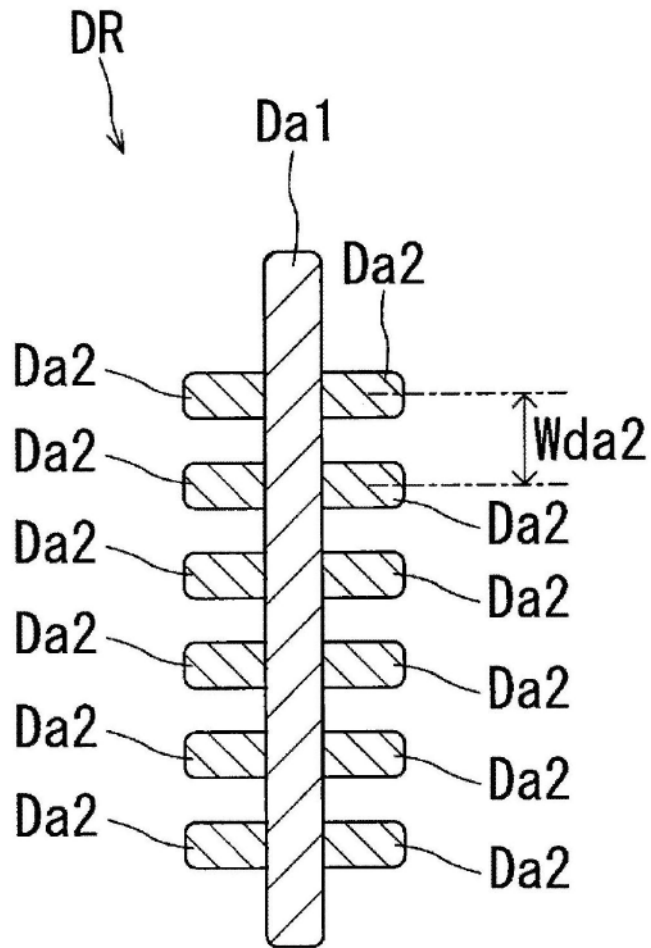


图1A

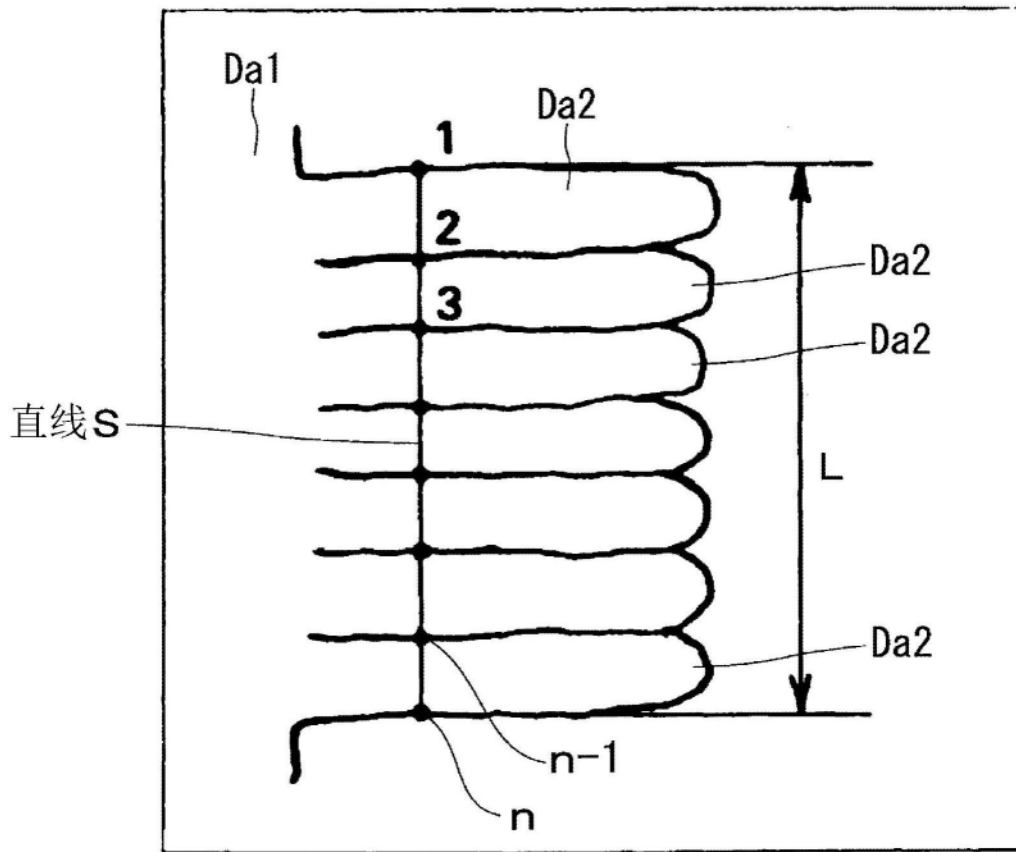
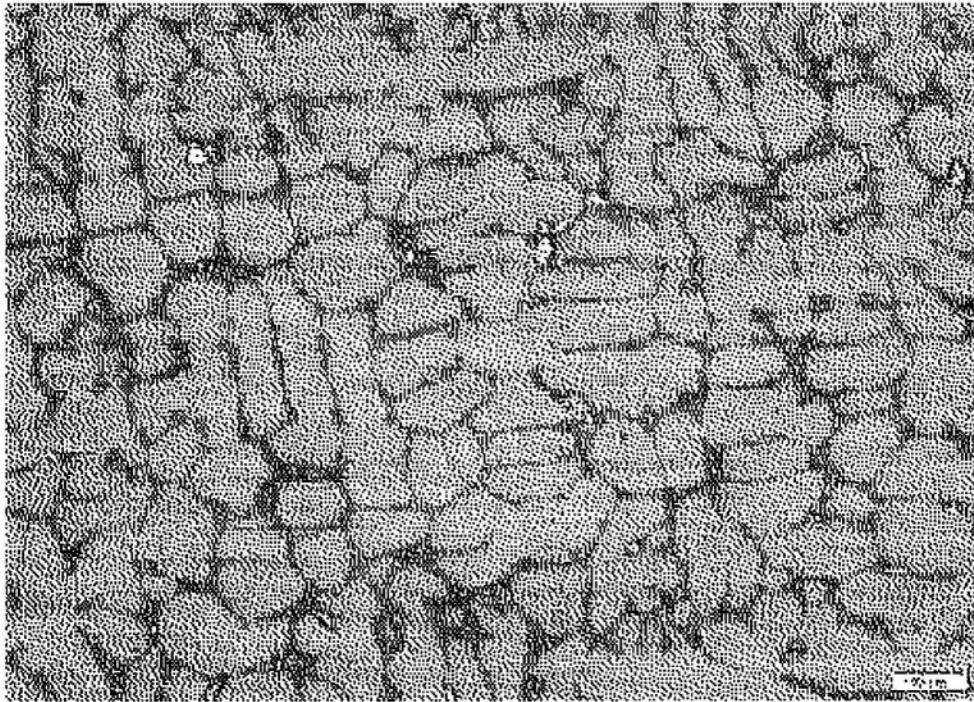
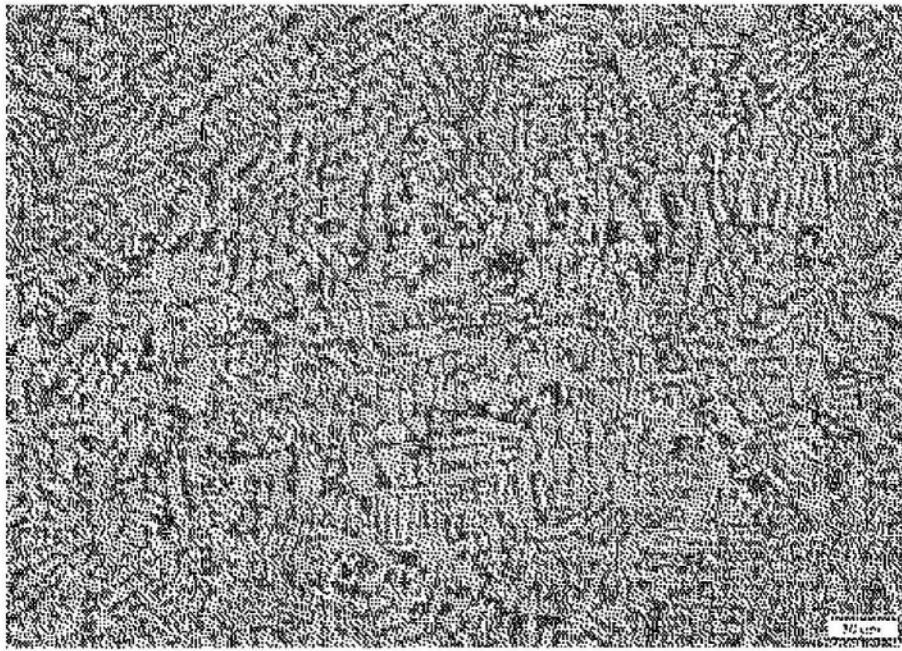


图1B



DAS:约35 μm

图2A



DAS:约6 μm

图2B

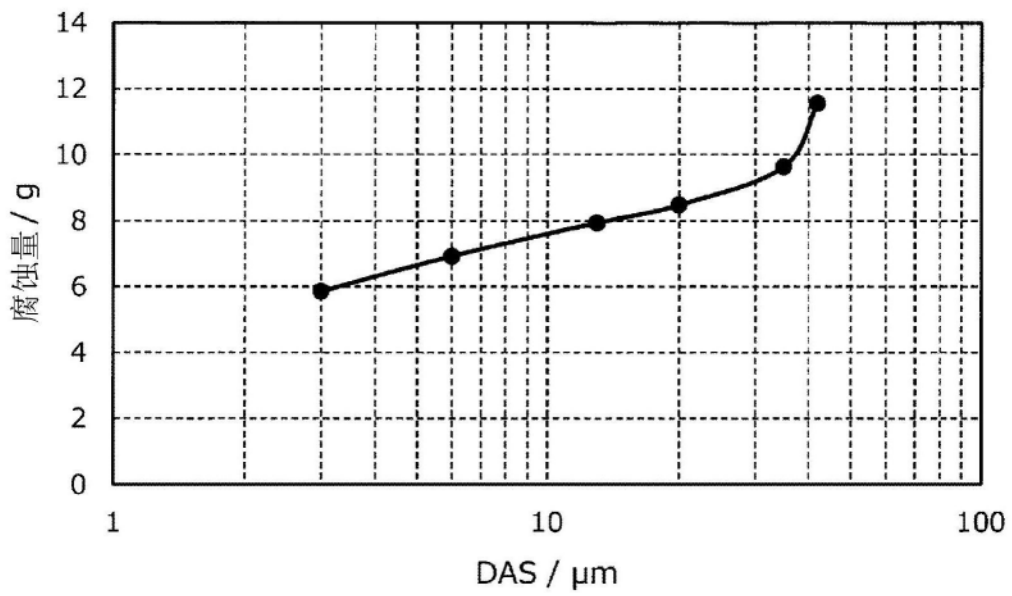


图2C

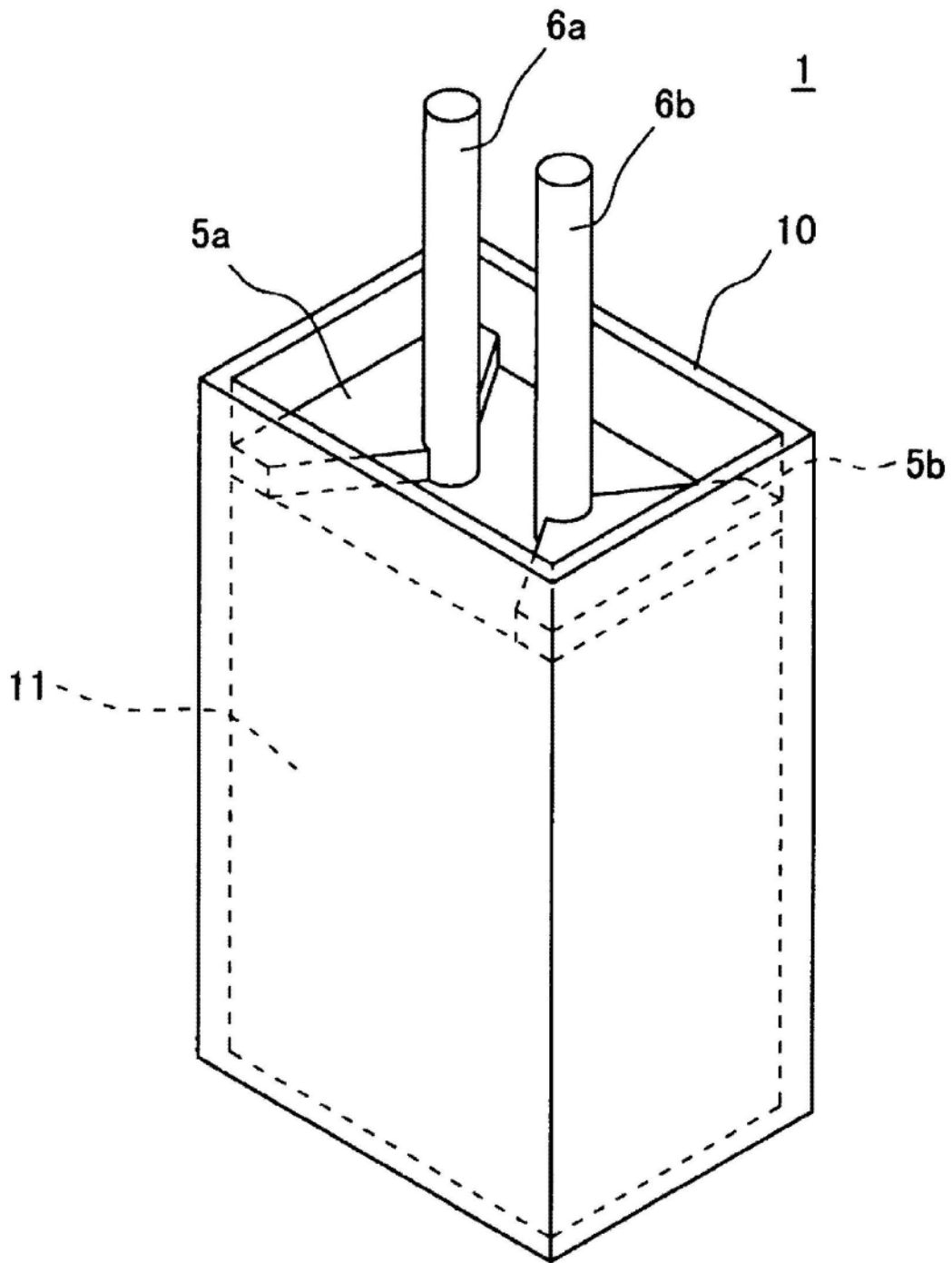


图3

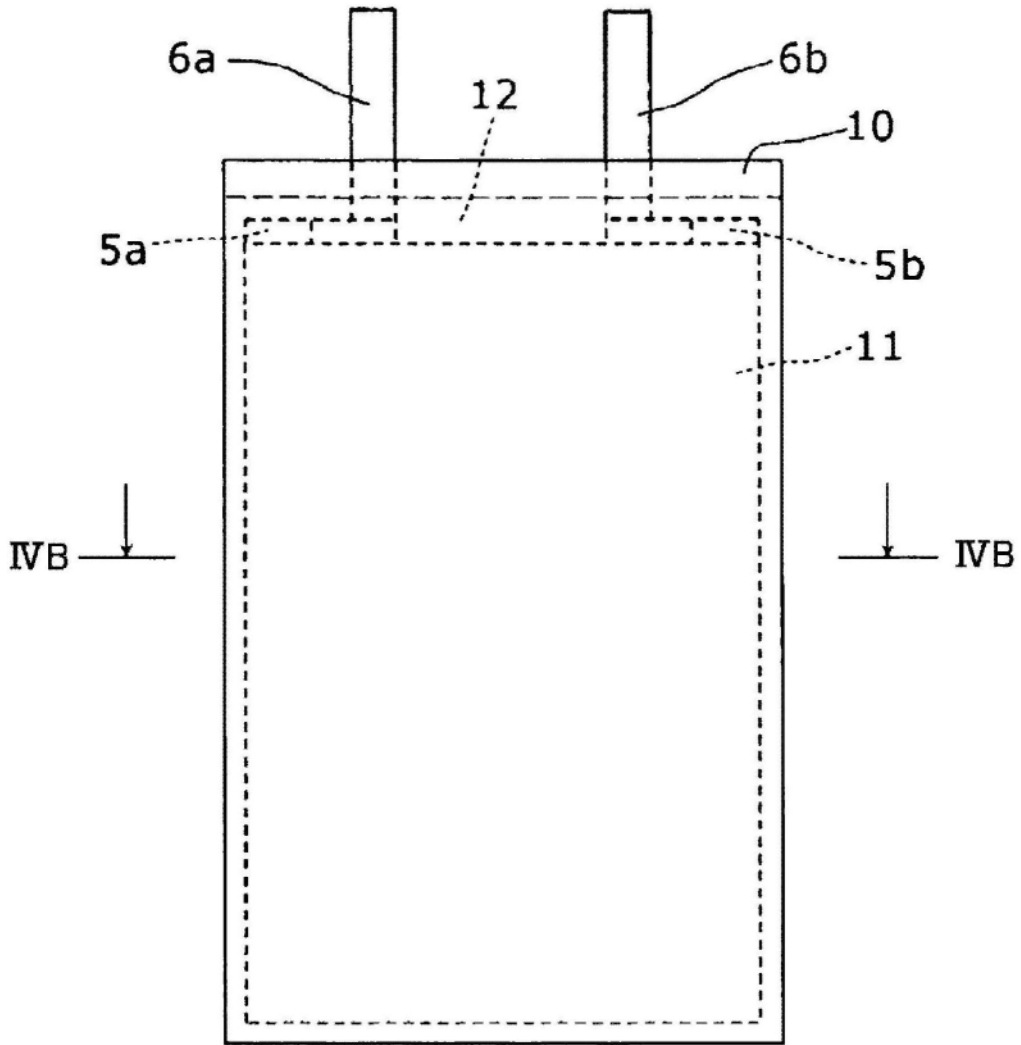


图4A

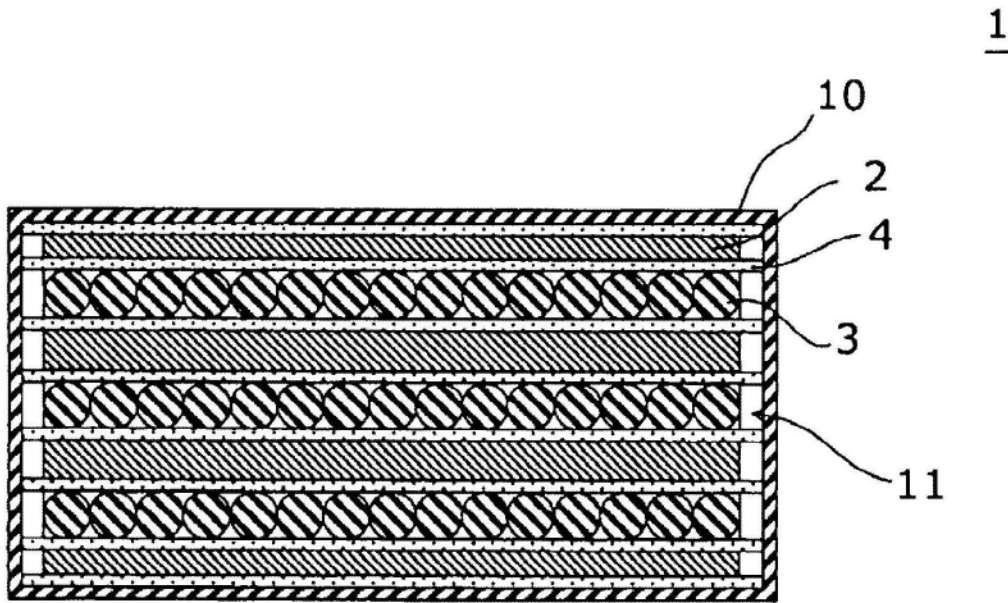


图4B

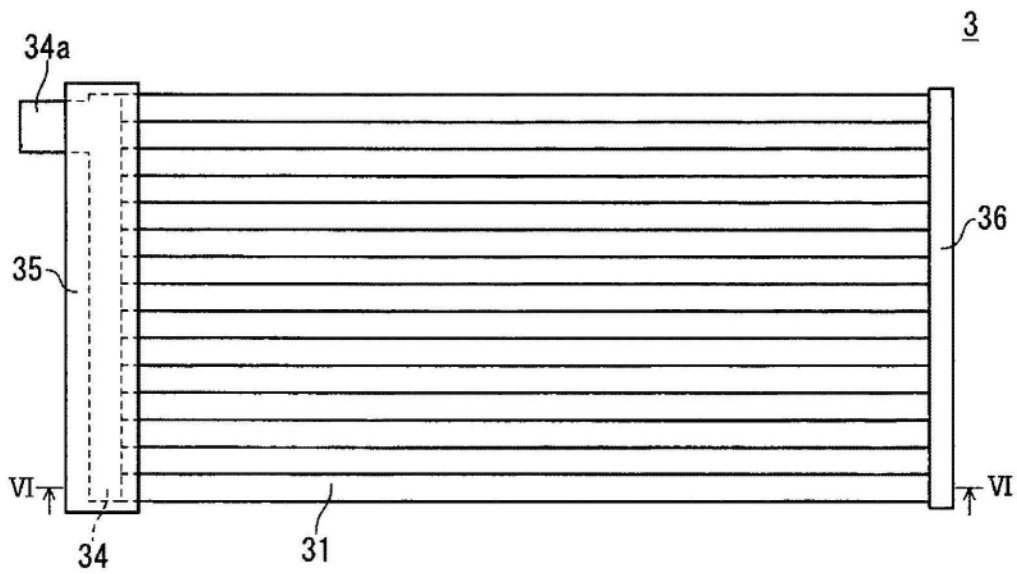


图5

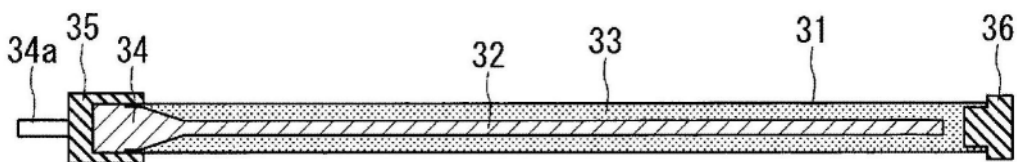


图6

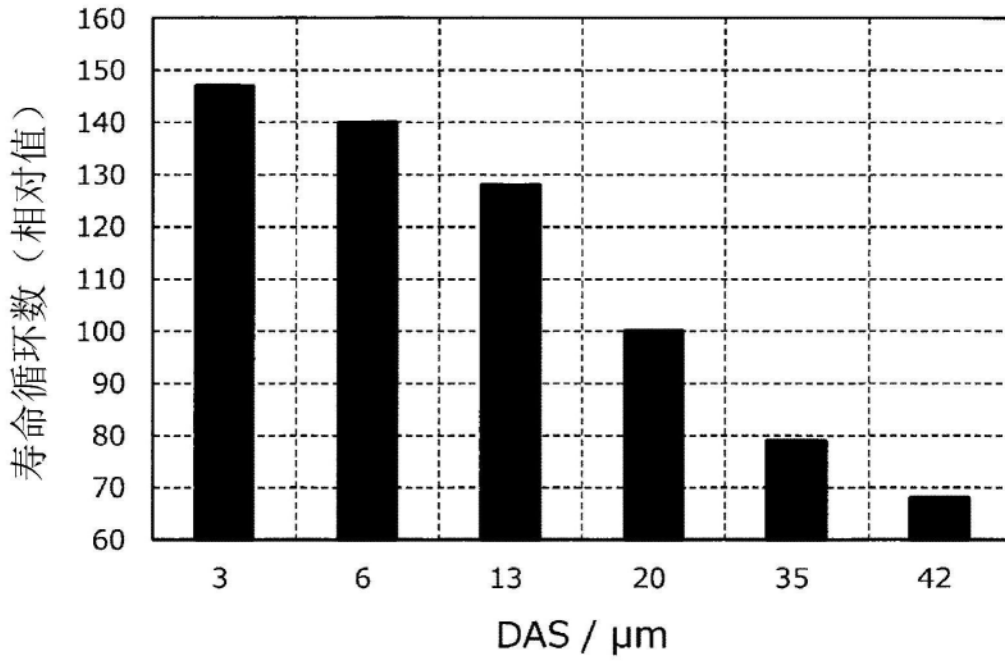


图7

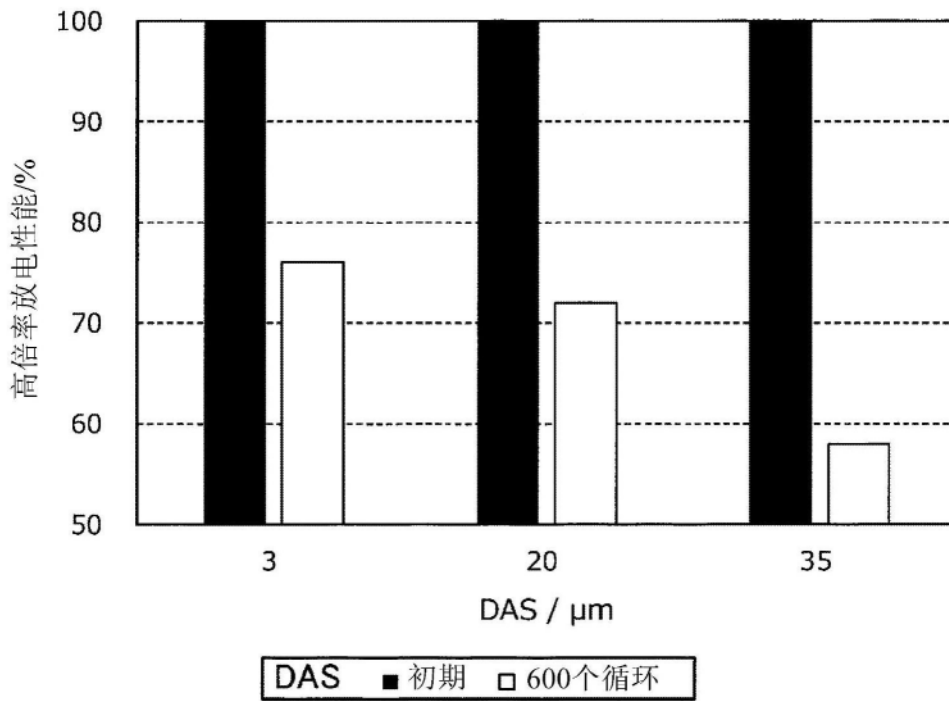


图8

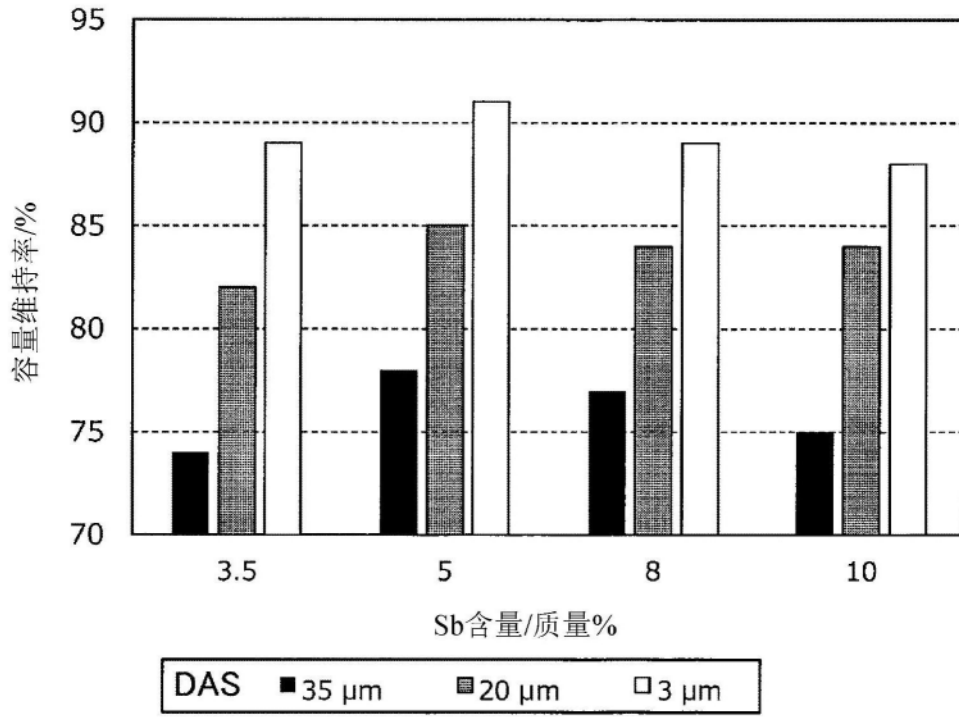


图9

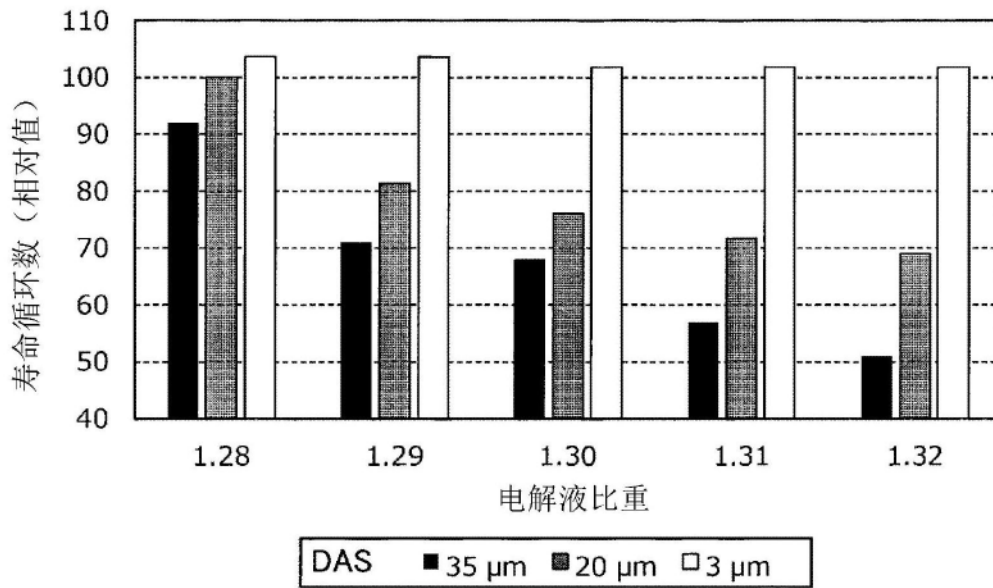


图10

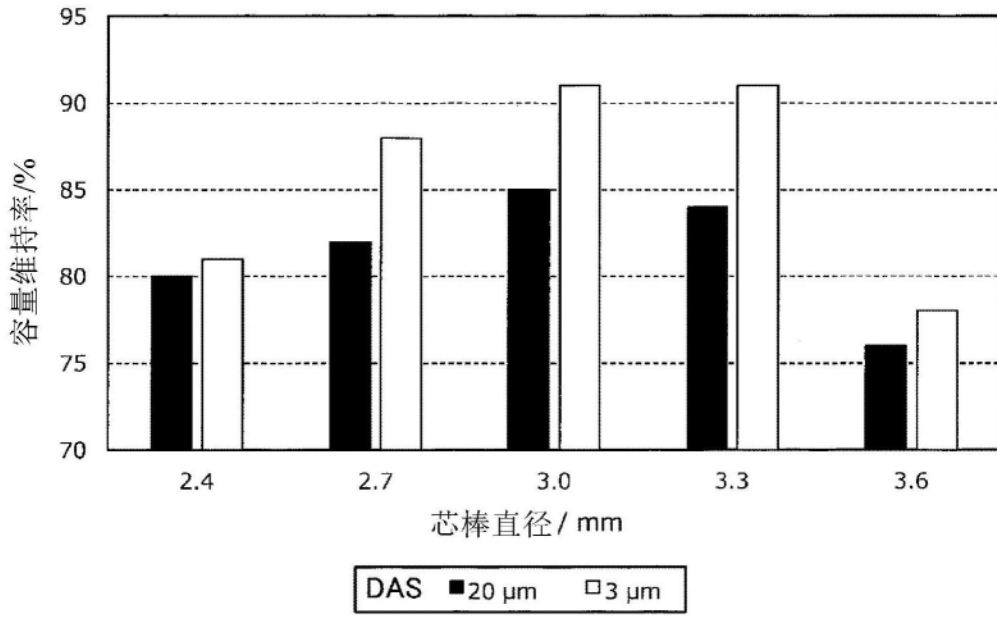


图11