



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I829928 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 21 日

(21) 申請案號：109115757

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 12 日

(51) Int. Cl. : H01M10/06 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30) 優先權：2019/05/31 日本

2019-103310

(71) 申請人：日商傑士湯淺國際股份有限公司 (日本) GS YUASA INTERNATIONAL LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：籠橋宏樹 KAGOHASHI, HIROKI (JP)

(74) 代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56) 參考文獻：

CN 101937996A

CN 108630900A

CN 108630937A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 93 頁

(54) 名稱

鉛蓄電池

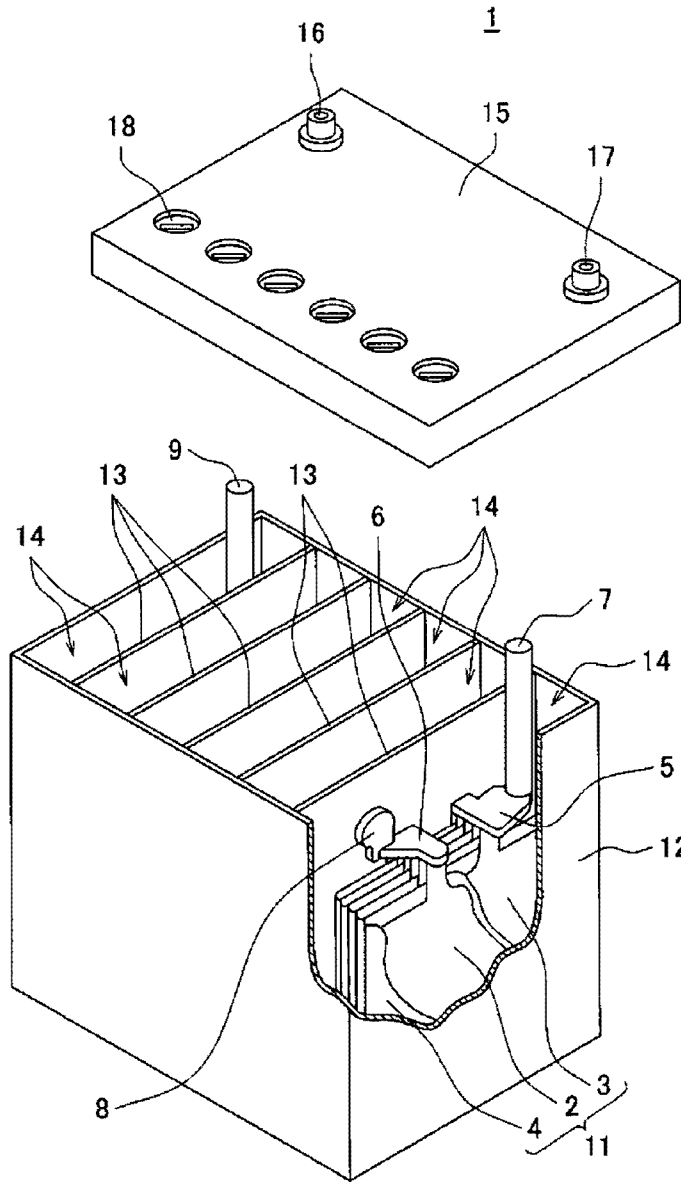
(57) 摘要

鉛蓄電池包括正極板、負極板及電解液。所述負極板包括負極電極材料。所述負極電極材料包含聚合物化合物，所述聚合物化合物於¹H-NMR 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。或者，所述負極電極材料包含具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的聚合物化合物。所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 25 ppm·m⁻²·g 以上。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:鉛蓄電池
- 2:負極板
- 3:正極板
- 4:隔離件
- 5:正極架部
- 6:負極架部
- 7:正極柱
- 8:貫通連接體
- 9:負極柱
- 11:極板群組
- 12:電池槽
- 13:隔壁
- 14:單元室
- 15:蓋
- 16:負極端子
- 17:正極端子
- 18:液口栓



【圖1】



公告本

I829928

【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池

【中文】

鉛蓄電池包括正極板、負極板及電解液。所述負極板包括負極電極材料。所述負極電極材料包含聚合物化合物，所述聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。或者，所述負極電極材料包含具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的聚合物化合物。所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 25 ppm·m⁻²·g 以上。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:鉛蓄電池
- 2:負極板
- 3:正極板
- 4:隔離件
- 5:正極架部
- 6:負極架部
- 7:正極柱
- 8:貫通連接體

9:負極柱

11:極板群組

12:電池槽

13:隔壁

14:單元室

15:蓋

16:負極端子

17:正極端子

18:液口栓

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛蓄電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鉛蓄電池。

【先前技術】

【0002】 除了車載用、產業用之外，鉛蓄電池亦於各種用途中使用。鉛蓄電池中包含負極板、正極板、隔離件（或墊）及電解液等。就賦予各種功能的觀點而言，有時會於鉛蓄電池的構成構件中添加添加劑。

【0003】 專利文獻 1 中提出有一種鉛蓄電池，其特徵在於，與木質素磺酸鹽（lignin sulfonate）併用，將環氧丙烷與環氧乙烷的共聚物添加至負極板活性物質中。

【0004】 專利文獻 2 中提出有一種鉛蓄電池，其特徵在於，將含有機高分子的活化劑封入至具有向電池槽內裂開的裂開機構的小型密閉容器，並將小型密閉容器安裝於電池槽或蓋部。

【0005】 專利文獻 3 中提出有一種貼附有纖維的墊，包含：由上漿組成物被覆的多根纖維、黏合劑組成物及一種以上的添加劑，該添加劑包含橡膠添加劑、橡膠衍生物、醛、金屬鹽、環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、聚丙烯酸、聚乙烯醇、木質素（lignin）、酚甲醛（phenol formaldehyde）樹脂、纖維素以及木粉等中的一種以上，該添加劑可如減少鉛蓄電池中

的水分損失般發揮功能。

【0006】 專利文獻 4 中提出有一種用途，其將經時穩定的液狀組成物用於鉛電池調配物的製備中，所述液狀組成物包含：分散於水性介質中的 0.2 重量%至 10 重量%的碳系奈米填料、至少一種的水溶性聚合物及 0.01 重量%至 50 重量%的選自鹼金屬或鹼土金屬陽離子及銨離子中的至少一種陽離子成分，所述用途中，碳系奈米填料是碳奈米管、石墨烯或碳奈米管與石墨烯以一切比例混合的混合物，水溶性聚合物選自：多糖類；改質纖維素等改質多糖類；聚環氧烷或聚伸烷基二醇等聚醚；木質素磺酸酯（lignosulfonate）；聚丙烯酸酯；以聚羧酸、特別是聚醚聚羧酸酯或該些的共聚物為基礎的製品；萘磺酸酯及該些的衍生物；以及該些所對應的水溶液中。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 60-182662 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2000-149980 號公報

[專利文獻 3]日本專利特表 2017-525092 號公報

[專利文獻 4]日本專利特表 2018-508961 號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

若鉛的表面由有機系添加劑覆蓋，則難以發生氫離子的還原反應，因此過充電電量有減少的傾向。另一方面，若成為鉛的表

面由有機系添加劑覆蓋的狀態，則放電時生成的硫酸鉛於充電時難以溶出，因此充電接受性下降。因此，難以使抑制充電接受性下降與降低過充電電量並存。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明的一方面是有關於一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極材料包含聚合物化合物，

所述聚合物化合物於氫-1 核磁共振 (1H nuclear magnetic resonance, ¹H-NMR) 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

【0010】 本發明的另一方面是有關於一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極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} 伸烷基單元的重複結構，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

[發明的效果]

【0011】 鉛蓄電池可在降低過充電電量的同時抑制充電接受性

的下降。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 是表示本發明的一方面的鉛蓄電池的外觀及內部結構的、將一部分切出切口的分解立體圖。

圖 2 是表示表 1 的比 C_n/S_n 與低溫高速率 (high-rate, HR) 放電性能之間的關係的曲線圖。

圖 3 是表示表 1 的比 C_n/S_n 與充電接受性之間的關係的曲線圖。

圖 4 是表示表 1 的過充電電量與充電接受性之間的關係的曲線圖。

【實施方式】

【0013】 一般而言，若鉛蓄電池的負極電極材料中包含有機系添加劑，則有機系添加劑會附著於作為活性物質的鉛的表面。若成為鉛的表面由有機系添加劑覆蓋的狀態，則放電時生成的硫酸鉛於充電時難以溶出，因此充電接受性下降。

【0014】 另外，一般而言，鉛蓄電池中，過充電時的反應受鉛與電解液的界面處的氫離子的還原反應的影響大。若鉛的表面由有機系添加劑覆蓋，則難以發生氫離子的還原反應，因此過充電電量有減少的傾向。因此，抑制充電接受性下降與降低過充電電量之間存在折衷的關係，先前難以並存。進而，若成為有機系添加劑於鉛的細孔內偏向存在的狀態，則為了確保充分的過充電電量

的降低效果，必須增加負極電極材料中的有機系添加劑的含量。但是，一般而言，若增加有機系添加劑的含量，則充電接受性大大下降。

【0015】 鉛蓄電池中，一般而言電解液使用硫酸水溶液，因此若使有機系添加劑（油、高分子、或有機防縮劑等）含有於負極電極材料中，則難以取得於電解液中的溶出與對鉛的吸附的平衡。例如，若使用對鉛的吸附性低的有機系添加劑，則容易溶出至電解液中，難以降低過充電電量。另一方面，若使用對鉛的吸附性高的有機系添加劑，則難以薄薄地附著於鉛表面，容易成為有機系添加劑偏向存在於鉛的細孔內的狀態。

【0016】 若成為於鉛的細孔內有機添加劑偏向存在的狀態，則因偏向存在的有機系添加劑的立體阻礙，離子（鉛離子及硫酸根離子等）的移動受到阻礙。因此，充放電反應容易受到阻礙，並且低溫高速率（HR）放電性能亦下降。若為了確保充分的過充電電量的降低效果而增加有機系添加劑的含量，則細孔內的離子的移動亦會進一步受到阻礙，因此充放電反應亦會進一步受到阻礙，並且低溫 HR 放電性能亦會下降。

【0017】 與此相對，本發明的一方面的鉛蓄電池包括：正極板、負極板及電解液。負極板包括負極電極材料，負極電極材料包含聚合物化合物。聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n 相對於負極電極材料的比表面積 S_n 之比

C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

再者，在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍出現的峰值源自氧基 C_{2-4} 伸烷基單元。此處， $^1\text{H-NMR}$ 光譜是使用氘代氯仿作為溶劑來測定。

【0018】 另外，本發明的另一方面的鉛蓄電池包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料。負極電極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} 伸烷基單元的重複結構。負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n 相對於負極電極材料的比表面積 S_n 之比：比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

【0019】 一般而言，若負極電極材料的比表面積變大，則容易發生過充電時的副反應，過充電電量容易變大。與此相對，本發明的一方面及另一方面的鉛蓄電池中，以 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上的比 C_n/S_n 在負極電極材料中含有如上所述的聚合物化合物。因此，可在降低過充電電量的同時抑制充電接受性的下降。

【0020】 認為過充電電量降低的原因在於，藉由成為由聚合物化合物覆蓋負極電極材料中的鉛的表面的狀態，氫過電壓上升，過充電時自質子產生氫的副反應受到阻礙。認為於負極電極材料中包含碳質材料的情況下，碳質材料的表面亦成為由聚合物化合物覆蓋的狀態，碳質材料表面的氫的產生亦受到阻礙。

【0021】 認為聚合物化合物藉由具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元而容易取得線狀結構，因此難以留在負極電極材料中，容易擴散至電解

液中。因此，預想即便使用所述聚合物化合物，亦幾乎得不到過充電電量的降低效果。但是，與此種預想相反，本發明者等人發現，實際上，即便於負極電極材料中包含極少的聚合物化合物的情況下，亦可獲得過充電電量的降低效果。根據即便為極少量的聚合物化合物，亦可獲得過充電電量的降低效果而認為，可藉由使負極電極材料中含有聚合物化合物而使其存在於鉛的附近，藉此，可發揮氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元對鉛的高吸附作用。另外，認為聚合物化合物於鉛的表面呈薄薄地擴展的狀態，於負極電極材料表面的大範圍區域，氫離子的還原反應得到抑制。其與聚合物化合物容易取得線狀結構亦不矛盾。根據本發明的一方面及另一方面，藉由使此種聚合物化合物以與負極電極材料的比表面積相對應的比例含有於負極電極材料中，過充電時的副反應受到阻礙，可有效果地降低過充電電量。另外，藉由抑制過充電時氫的產生，可減少減液，因此有利於鉛蓄電池的長壽命化。另外，於負極電極材料中包含碳質材料的情況下，認為聚合物化合物於碳質材料的表面亦呈薄薄地擴展的狀態。由此，認為亦抑制碳質材料表面的氫離子的還原反應。

【0022】 由於聚合物化合物薄薄地覆蓋鉛表面，因此放電時生成的硫酸鉛於充電時的溶出難以受到阻礙。另外，由於抑制聚合物化合物於鉛的細孔內的偏向存在，因此離子變得容易移動。就該些方面而言，可抑制充電接受性的下降。

【0023】 離子變得容易在鉛的細孔內移動，因此亦可抑制低溫

HR 放電性能的下降。進而，由於可降低過充電電量，因此可亦抑制由氫氣與負極活性物質碰撞引起的負極活性物質的結構變化。由此，即便於容易引起負極活性物質的結構變化的高溫輕負載試驗之後，亦可提高抑制低溫 HR 放電性能下降的效果。

【0024】 根據本發明的一方面及另一方面，藉由控制比 C_n/S_n ，在確保過充電電量的優異的降低效果的同時，亦容易取得過充電電量的降低效果與抑制充電接受性下降的效果之間的平衡。

【0025】 為了獲得如上所述般的聚合物化合物的效果，必須使聚合物化合物存在於鉛或硫酸鉛的附近。因此，不論負極電極材料以外的鉛蓄電池的構成元件中是否包含聚合物化合物，重要的是負極電極材料含有聚合物化合物。而且，藉由控制比 C_n/S_n ，可使負極板的氫過電壓上升，藉此可降低過充電電量，並且可抑制充電接受性的下降。另外，亦可抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能的下降。

【0026】 再者，只要可使聚合物化合物含有於負極電極材料中即可，負極電極材料中所含的聚合物化合物的來源並無特別限制。於製作鉛蓄電池時，聚合物化合物可含有於鉛蓄電池的構成元件（例如，負極板、正極板、電解液及/或隔離件等）中的任一者中。聚合物化合物可含有於一個構成元件中，亦可含有於兩個以上的構成元件（例如負極板及電解液等）中。

【0027】 負極電極材料的比表面積 S_n 是藉由利用氫氣的氣體吸附法而求出的布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）比表面積

($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。比 C_n/S_n 是藉由將負極電極材料所含的聚合物化合物的含量 C_n (ppm) 除以負極電極材料的 BET 比表面積 S_n ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 而求出。聚合物化合物的含量 C_n 按照後述的順序求出。

【0028】 再者，負極電極材料的比表面積 S_n 及負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n 分別為對於滿充電狀態的鉛蓄電池的負極板而求出者。

【0029】 鉛蓄電池可為控制閥式（密閉式）鉛蓄電池及液式（排氣式）鉛蓄電池中的任一種。

【0030】 本說明書中，液式的鉛蓄電池的滿充電狀態是藉由日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）D 5301：2006 的定義來規定。更具體而言，將如下狀態設為滿充電狀態，即，以作為額定容量（Ah）而記載的數值的 0.2 倍的電流（A），將鉛蓄電池充電至每隔 15 分鐘測定的充電中的端子電壓或溫度換算為 20℃ 的電解液密度連續三次以三位有效數字顯示一定值的狀態。另外，於控制閥式的鉛蓄電池的情況下，所謂滿充電狀態是指如下狀態，即，於 25℃ ± 2℃ 的氣槽中，以作為額定容量（Ah）而記載的數值的 0.2 倍的電流（A），進行 2.23 V/單元的定電流定電壓充電，於定電壓充電時的充電電流（A）成為額定容量（Ah）所記載的數值的 0.005 倍的時刻結束充電的狀態。再者，作為額定容量而記載的數值是將單位設為 Ah 的數值。基於作為額定容量而記載的數值所設定的電流的單位設為 A。

【0031】 滿充電狀態的鉛蓄電池是指對已進行化學轉化的鉛蓄

電池進行了滿充電者。鉛蓄電池的滿充電若為化學轉化後，則可於化學轉化後即刻進行，亦可於自化學轉化起經過時間後進行（例如，亦可於化學轉化後對使用中（較佳為使用初期）的鉛蓄電池進行滿充電）。所謂使用初期的電池，是指使用開始後未經過太長時間，幾乎沒有劣化的電池。

【0032】 本發明的一方面的鉛蓄電池中，聚合物化合物可包含：與末端基鍵結的氧原子、以及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基及/或 $-\text{CH}<$ 基。於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中， $3.2\text{ ppm}\sim 3.8\text{ ppm}$ 的峰值的積分值於該峰值的積分值、與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例較佳為85%以上。此種聚合物化合物於分子中包含大量氧基 C_{2-4} 伸烷基單元。因此，認為容易吸附於鉛，並且藉由容易取得線狀結構而容易薄薄地覆蓋鉛表面。由此，可更有效果地降低過充電電量。另外，可進一步提高抑制充電接受性下降的效果。亦可確保低溫 HR 放電性能的優異的下降抑制效果。

【0033】 於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，在 $3.2\text{ ppm}\sim 3.8\text{ ppm}$ 的化學位移的範圍具有峰值的聚合物化合物較佳為包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構。於使用包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的聚合物化合物的情況下，認為更容易吸附於鉛，並且藉由容易取得線狀結構而容易薄薄地覆蓋鉛表面。由此，可進一步提高抑制充電接受性下降的效果，並且可更有效果地降低過充電電量。另外，即便於高溫輕負載試驗後，亦可進一步提高抑制低溫 HR 放電性能下

降的效果。

【0034】 本說明書中，聚合物化合物是指具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複單元者、及/或數量平均分子量 (Mn) 為 500 以上者。

【0035】 本說明書中，數量平均分子量 Mn 是藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 而求出者。求出 Mn 時使用的標準物質為聚乙二醇。

【0036】 再者，氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元為由 -O-R¹- (R¹ 表示 C₂₋₄ 伸烷基) 所表示的單元。

【0037】 聚合物化合物可包含選自由具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的醚化物及具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的酯化物所組成的群組中的至少一種。此處，羥基化合物為選自由聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇、包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基的重複結構的共聚物及多元醇的 C₂₋₄ 環氧烷加成物所組成的群組中的至少一種。於使用此種聚合物化合物的情況下，可進一步抑制充電接受性的下降。另外，降低過充電電量的效果高，因此可更有效果地抑制氫氣的產生，並且可獲得高的減液抑制效果。

【0038】 氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構可至少包含氧基伸丙基單元 (-O-CH(-CH₃)-CH₂-) 的重複結構。認為此種聚合物化合物具有對鉛的高吸附性，同時亦容易於鉛表面薄薄地擴展，該些的平衡優異。由此，可更有效果地降低過充電電量，並且容易確保更高的充電接受性。進而，亦可進一步提高抑制低溫 HR 放電性能下降的效果。

【0039】 如上所述，聚合物化合物具有對鉛的高吸附性，同時亦可薄薄地覆蓋鉛表面，因此即便負極電極材料中的聚合物化合物的含量為較少的量，亦可降低過充電電量。另外，即便含量為少量，亦可確保充分的過充電電量的降低效果，因此亦可抑制充電接受性的下降。進而，藉由控制比 C_n/S_n ，容易取得過充電電量的降低效果與抑制充電接受性下降的效果之間的平衡。可減小鉛細孔內的聚合物化合物的立體阻礙，並且可亦抑制由氫氣的碰撞引起的負極活性物質的結構變化，因此即便於高溫輕負載試驗後，亦可抑制低溫 HR 放電性能的下降。

【0040】 就確保更高的充電接受性的觀點而言，比 C_n/S_n 較佳為 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0041】 就抑制鉛的表面被聚合物化合物過度覆蓋、容易確保高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，比 C_n/S_n 較佳為 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0042】 負極電極材料可包含碳質材料。負極電極材料中的碳質材料的含量 C_c 較佳為 0.45 質量%以上。該情況下，抑制過充電電量的效果進一步提高，並且可獲得充電接受性的更高的下降抑制效果。

【0043】 聚合物化合物較佳為至少包含 Mn 為 1000 以上的化合物。該情況下，除了聚合物化合物容易留在負極電極材料中之外，亦提高對鉛的吸附性，因此降低過充電電量的效果進一步提高。另外，藉由降低過充電電量，可亦抑制由氫氣與負極電極材料碰

撞引起的負極活性物質的結構變化。由此，即便於容易引起負極活性物質的結構變化的高溫輕負載試驗之後，亦可提高抑制低溫 HR 放電性能下降的效果。

【0044】 負極電極材料可更包含硫元素含量為 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上的有機防縮劑（第一有機防縮劑）。於併用此種有機防縮劑與聚合物化合物的情況下，可進一步抑制充電接受性的下降。充電接受性取決於負極板的充電時的硫酸鉛的溶解速度。關於放電時生成的硫酸鉛的粒徑，於放電量相同的情況下，若使用第一有機防縮劑，則與使用硫元素含量小（例如未滿 2000 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為 1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下）的有機防縮劑（第二有機防縮劑）的情況相比變小，硫酸鉛的比表面積變大。因此，於使用第一有機防縮劑的情況下，與使用第二有機防縮劑的情況相比，硫酸鉛的表面由聚合物化合物被覆的比例變小。因此，認為硫酸鉛的溶解不易受到阻礙，抑制充電接受性的下降。

【0045】 負極電極材料可包含第二有機防縮劑。於併用第二有機防縮劑與聚合物化合物的情況下，可減小膠體的粒徑，因此可進一步提高抑制低溫 HR 放電性能下降的效果。

【0046】 負極電極材料可除了第一有機防縮劑之外，亦包含第二有機防縮劑。於併用第一有機防縮劑及第二有機防縮劑與聚合物化合物的情況下，抑制充電接受性下降的效果協同地第一有機防縮劑及第二有機防縮劑於負極電極材料中分別形成不同種類的膠體。與相同種類的膠體相接的邊界相比，於不同種類的膠體相接

的邊界，膠體間的密接性低。因此，鉛離子容易透過不同種類的膠體相接的邊界。藉此，硫酸鉛的溶解變得容易進行。結果，認為可獲得抑制充電接受性下降的協同效果。

【0047】 第一有機防縮劑可包含縮合物，所述縮合物包含具有含硫基的芳香族化合物的單元，且縮合物可包含選自由雙芳烴化合物的單元及單環式的芳香族化合物的單元所組成的群組中的至少一種作為芳香族化合物的單元。另外，縮合物亦可為包含雙芳烴化合物的單元及單環式的芳香族化合物的單元者。單環式的芳香族化合物的單元可為包含羥基芳烴化合物的單元者。此種縮合物即便經歷高於常溫的環境，低溫 HR 放電性能亦不會受損，因此於抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能的下降方面更有利。

【0048】 所謂有機防縮劑中的硫元素的含量為 $X \mu\text{mol/g}$ ，是指每 1 g 有機防縮劑中所含的硫元素的含量為 $X \mu\text{mol}$ 。

【0049】 以下，對本發明的實施形態的鉛蓄電池，按照主要的構成元件進行說明，但本發明並不限定於以下的實施形態。

【0050】 [鉛蓄電池]

(負極板)

通常，除了負極電極材料之外，負極板亦包括負極集電體。負極電極材料是自負極板去除負極集電體而得者。再者，有時於負極板貼附有墊、黏貼紙 (pasting paper) 等構件。由於此種構件 (貼附構件) 與負極板一體使用，因此視為包含於負極板中。另外，於負極板包含此種構件的情況下，負極電極材料是去除負極

集電體及貼附構件而得者。其中，於在隔離件貼附有墊等貼附構件的情況下，貼附構件的厚度包含於隔離件的厚度中。

【0051】 負極集電體可藉由鉛（Pb）或鉛合金的鑄造而形成，亦可對鉛片材或鉛合金片材進行加工而形成。作為加工方法，例如可列舉延展加工或衝壓（punching）加工。若使用負極柵格作為負極集電體，則容易擔載負極電極材料，因此較佳。

【0052】 負極集電體中使用的鉛合金可為 Pb-Sb 系合金、Pb-Ca 系合金、Pb-Ca-Sn 系合金中的任一種。該些鉛或鉛合金可更包含選自由 Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cu 等所組成的群組中的至少一種作為添加元素。負極集電體亦可包括表面層。負極集電體的表面層與內側的層可為組成不同者。表面層可形成於負極集電體的一部分。表面層亦可形成於負極集電體的耳部。耳部的表面層可為含有 Sn 或 Sn 合金者。

【0053】 負極電極材料包含所述聚合物化合物。負極電極材料更包含藉由氧化還原反應而表現出容量的負極活性物質（鉛或硫酸鉛）。負極電極材料可包含防縮劑、碳質材料、及/或其他添加劑。作為添加劑，可列舉硫酸鋇、纖維（樹脂纖維等）等，但並不限定於該些。再者，充電狀態的負極活性物質為海綿狀鉛，但未化學轉化的負極板通常是使用鉛粉來製作。

【0054】 負極電極材料的比表面積 S_n 例如為 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。就容易確保更高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，比表面積 S_n 較佳為 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上，更佳為 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。比表面積 S_n 例如為 4

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。就抑制過充電電量的效果進一步提高的觀點而言，比表面積 S_n 較佳為 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下，更佳為 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。就容易確保更高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，比表面積 S_n 進而佳為 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下或 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

【0055】 負極電極材料的比表面積 S_n 可為 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下（或 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下）、或者 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上且 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

【0056】 負極電極材料的比表面積 S_n 例如可藉由調節負極電極材料的構成成分（特別是碳質材料）的比表面積及/或含量等來調節。

【0057】 （聚合物化合物）

聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下範圍具有峰值。此種聚合物化合物具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元。作為氧基 C_{2-4} 伸烷基單元，可列舉：氧基伸乙基單元、氧基伸丙基單元、氧基三亞甲基單元、氧基 2-甲基-1,3-伸丙基單元、氧基 1,4-伸丁基單元、氧基 1,3-伸丁基單元等。聚合物化合物可具有一種此種氧基 C_{2-4} 伸烷基單元，亦可具有兩種以上。

【0058】 聚合物化合物較佳為包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構。重複結構可包含一種氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元，亦可包含兩種以上的氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元。聚合物化合物中可包含一種所述重複結構，亦可包含兩種以上的重複結構。

【0059】 作為聚合物化合物，例如可列舉：具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物（聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇、包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基的重複結構的共聚物、多元醇的 C₂₋₄ 環氧烷加成物等）、該些羥基化合物的醚化物或酯化物等。

【0060】 作為共聚物，可列舉包含不同的氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的共聚物、聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇烷基醚、羧酸的聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇酯等。共聚物可為嵌段共聚物。

【0061】 多元醇可為脂肪族多元醇、脂環式多元醇、芳香族多元醇及雜環式多元醇等中的任一種。就聚合物化合物於鉛表面容易薄薄地擴展的觀點而言，較佳為脂肪族多元醇、脂環式多元醇（例如聚羥基環己烷、聚羥基降冰片烷等）等，其中較佳為脂肪族多元醇。作為脂肪族多元醇，例如可列舉脂肪族二醇、三醇以上的多元醇（例如甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、糖醇等）等。作為脂肪族二醇，可列舉碳數為 5 以上的伸烷基二醇等。伸烷基二醇例如可為 C₅₋₁₄ 伸烷基二醇或 C₅₋₁₀ 伸烷基二醇。作為糖醇，例如可列舉赤藻糖醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇等。於多元醇的環氧烷加成物中，環氧烷相當於聚合物化合物的氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元，至少包含 C₂₋₄ 環氧烷。就聚合物化合物容易取得線狀結構

的觀點而言，多元醇較佳為二醇。

【0062】 醚化物具有 $-OR^2$ 基（式中， R^2 為有機基），該 $-OR^2$ 基是將具有所述氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的至少一部分末端的 $-OH$ 基（包含末端基的氫原子及與該氫原子鍵結的氧原子的 $-OH$ 基）醚化而成。聚合物化合物的末端中，可將一部分末端醚化，亦可將全部末端醚化。例如，可為線狀聚合物化合物的主鏈的一個末端為 OH 基，另一個末端為 $-OR^2$ 基。

【0063】 酯化物具有 $-O-C(=O)-R^3$ 基（式中， R^3 為有機基），該 $-O-C(=O)-R^3$ 基是將具有所述氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的至少一部分末端的 $-OH$ 基（包含末端基的氫原子及與該氫原子鍵結的氧原子的 $-OH$ 基）酯化而成。聚合物化合物的末端中，可將一部分末端酯化，亦可將全部末端酯化。例如，可為線狀聚合物化合物的主鏈的一個末端為 $-OH$ 基，另一個末端為 $-O-C(=O)-R^3$ 基。

【0064】 作為有機基 R^2 及有機基 R^3 ，分別可列舉烴基。烴基可為具有取代基（例如，羥基、烷氧基及/或羧基等）者。烴基可為脂肪族、脂環族及芳香族中的任一種。芳香族烴基及脂環族烴基可為具有脂肪族烴基（例如烷基、烯基、炔基等）作為取代基者。作為取代基的脂肪族烴基的碳數例如可為 1~20，亦可為 1~10，亦可為 1~6 或 1~4。

【0065】 作為芳香族烴基，例如可列舉碳數為 24 以下（例如 6~24）的芳香族烴基。芳香族烴基的碳數可為 20 以下（例如 6~

20)，亦可為 14 以下（例如 6~14）或 12 以下（例如 6~12）。作為芳香族烴基，可列舉芳基、雙芳基等。作為芳基，例如可列舉苯基、萘基等。作為雙芳基，例如可列舉與雙芳烴對應的一價基。作為雙芳烴，可列舉聯苯、雙芳基烷烴（例如，雙 C₆₋₁₀ 芳基 C₁₋₄ 烷烴（2,2-雙苯基丙烷等）等）。

【0066】 作為脂環族烴基，例如可列舉碳數為 16 以下的脂環族烴基。脂環族烴基可為交聯環式烴基。脂環族烴基的碳數可為 10 以下或 8 以下。脂環族烴基的碳數例如為 5 以上，亦可為 6 以上。

【0067】 脂環族烴基的碳數可為 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。

【0068】 作為脂環族烴基，例如可列舉環烷基（環戊基、環己基、環辛基等）、環烯基（環己烯基、環辛烯基等）等。脂環族烴基中亦包含所述芳香族烴基的氫化物。

【0069】 就聚合物化合物容易薄薄地附著於鉛表面的觀點而言，烴基中較佳為脂肪族烴基。作為脂肪族烴基，可列舉烷基、烯基、炔基、二烯基等。脂肪族烴基可為直鏈狀及支鏈狀的任一種。

【0070】 脂肪族烴基的碳數例如為 30 以下，可為 26 以下或 22 以下，亦可為 20 以下或 16 以下，亦可為 14 以下或 10 以下，亦可為 8 以下或 6 以下。關於碳數的下限，根據脂肪族烴基的種類，烷基中為 1 以上，烯基及炔基中為 2 以上，二烯基中為 3 以上。就聚合物化合物容易薄薄地附著於鉛表面的觀點而言，其中較佳

為烷基或烯基。

【0071】 作為烷基的具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、異戊基、第二戊基、3-戊基、第三戊基、正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、異癸基、月桂基、肉豆蔻基、鯨蠟基、硬脂基、二十二基等。

【0072】 作為烯基的具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、棕櫚油烯基 (palmitoleyl)、油烯基等。烯基例如可為 C_{2-30} 烯基或 C_{2-26} 烯基，亦可為 C_{2-22} 烯基或 C_{2-20} 烯基，亦可為 C_{10-20} 烯基。

【0073】 聚合物化合物中，若使用具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的醚化物及/或具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的酯化物，則可進一步提高抑制充電接受性下降的效果，因此較佳。另外，於使用該些聚合物化合物的情況下，亦可確保高的減液抑制效果。

【0074】 負極電極材料可包含一種聚合物化合物，亦可包含兩種以上。

【0075】 就可進一步提高過充電電量的降低效果，並且提高抑制充電接受性及/或低溫 HR 放電性能下降的效果的觀點而言，較佳為氧基 C_{2-4} 伸烷基的重複結構至少包含氧基伸丙基單元的重複結構。包含氧基伸丙基單元的聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的範圍具有源自氧基伸丙基單元的 $-\text{CH}<$ 及 $-\text{CH}_2-$ 的峰值。由於該些基中的氫原子的原子核周圍的電

子密度不同，因此成為峰值分裂的狀態。此種聚合物化合物於¹H-NMR 光譜的化學位移中，例如在 3.2 ppm 以上且 3.42 ppm 以下的範圍及超過 3.42 ppm 且 3.8 ppm 以下的範圍分別具有峰值。3.2 ppm 以上且 3.42 ppm 以下的範圍的峰值源自 -CH₂-，超過 3.42 ppm 且 3.8 ppm 以下的範圍的峰值源自 -CH< 及 -CH₂-。

【0076】 作為此種聚合物化合物，可列舉聚丙二醇、包含氧基伸丙基的重複結構的共聚物、所述多元醇的環氧丙烷加成物、或者該些的醚化物或酯化物等。作為共聚物，可列舉氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物（其中，氧基伸烷基為氧基伸丙基以外的 C₂₋₄ 伸烷基）、聚丙二醇烷基醚、羧酸的聚丙二醇酯等。作為氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物，可例示氧基伸丙基-氧基伸乙基共聚物、氧基伸丙基-氧基三亞甲基共聚物等。氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物可為嵌段共聚物。

【0077】 於包含氧基伸丙基的重複結構的聚合物化合物中，氧基伸丙基單元的比例例如為 5 mol% 以上，亦可為 10 mol% 以上或 20 mol% 以上。

【0078】 就對鉛的吸附性提高並且容易取得線狀結構的觀點而言，聚合物化合物較佳為大量包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元。此種聚合物化合物例如包含與末端基鍵結的氧原子、及與氧原子鍵結的 -CH₂- 基及/或 -CH< 基。聚合物化合物的¹H-NMR 光譜中，3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的峰值的積分值於該峰值的積分值、-CH₂- 基的氫原子的峰值的積分值及 -CH< 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所

佔的比例變大。該比例例如為 50%以上，亦可為 80%以上。就過充電電量的降低效果進一步提高、並且抑制充電接受性及/或低溫 HR 放電性能下降的效果進一步提高的觀點而言，所述比例較佳為 85%以上，更佳為 90%以上。例如，於聚合物化合物在末端具有-OH 基，並且具有與該-OH 基的氧原子鍵結的-CH₂-基或-CH<基的情況下，於 ¹H-NMR 光譜中，-CH₂-基或-CH<基的氫原子的峰值處於化學位移超過 3.8 ppm 且 4.0 ppm 以下的範圍。

【0079】 聚合物化合物可包含 Mn 為 500 以上的化合物，亦可包含 Mn 為 600 以上的化合物，亦可包含 Mn 為 1000 以上的化合物。此種化合物的 Mn 例如為 20000 以下，亦可為 15000 以下或 10000 以下。就容易於負極電極材料中保持化合物、於鉛表面更容易薄薄地擴展的觀點而言，所述化合物的 Mn 較佳為 5000 以下，亦可為 4000 以下或 3000 以下。

【0080】 所述化合物的 Mn 可為 500 以上(或 600 以上)且 20000 以下、500 以上(或 600 以上)且 15000 以下、500 以上(或 600 以上)且 10000 以下、500 以上(或 600 以上)且 5000 以下、500 以上(或 600 以上)且 4000 以下、500 以上(或 600 以上)且 3000 以下、1000 以上且 20000 以下(或 15000 以下)、1000 以上且 10000 以下(或 5000 以下)、或者 1000 以上且 4000 以下(或 3000 以下)。

【0081】 聚合物化合物較佳為至少包含 Mn 為 1000 以上的化合物。此種化合物的 Mn 可為 1000 以上且 20000 以下，亦可為 1000 以上且 15000 以下，亦可為 1000 以上且 10000 以下。就容易於負

極電極材料中保持化合物、於鉛表面更容易薄薄地擴展的觀點而言，所述化合物的 Mn 較佳為 1000 以上且 5000 以下，可為 1000 以上且 4000 以下，亦可為 1000 以上且 3000 以下。於使用具有此種 Mn 的化合物的情況下，可更容易地降低過充電電量。另外，藉由降低過充電電量，可亦抑制由氫氣與負極活性物質碰撞引起的負極活性物質的結構變化。由此，亦可提高抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能下降的效果。具有如上所述的 Mn 的化合物即便於包含於電解液中的情況下亦容易於負極電極材料中移動，因此可於負極電極材料中補充化合物，就此種觀點而言亦容易使化合物保持在負極電極材料中。作為聚合物化合物，可使用 Mn 不同的兩種以上的化合物。即，聚合物化合物可為於分子量分佈中，具有多個 Mn 的峰值者。

【0082】 比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上，較佳為 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上，亦可為 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。於比 C_n/S_n 為此種範圍的情況下，可在降低過充電電量的同時抑制充電接受性的下降。另外，容易確保高的低溫 HR 放電性能（特別是高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能）。比 C_n/S_n 為較佳為 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下，更佳為 $730 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下或 $600 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。於比 C_n/S_n 為此種範圍的情況下，容易確保更高的充電接受性。就抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能下降的效果提高的觀點而言，比 C_n/S_n 較佳為 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下，更佳為 $410 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0083】 比 C_n/S_n 可為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）

且 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $730 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $600 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $26 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $410 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $730 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $600 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）
且 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、或者 $50 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上（或 $90 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上）且 $410 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0084】 負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n 以質量基準計例如多於 8 ppm ，較佳為 10 ppm 以上或 13 ppm 以上，更佳為 15 ppm 以上，亦可為 30 ppm 以上或 40 ppm 以上。於聚合物化合物的含量 C_n 為此種範圍的情況下，更容易提高產氫電壓，可進一步提高降低過充電電量的效果。就容易確保更高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n （質量基準）可為 50 ppm 以上或 80 ppm 以上，亦可為 100 ppm 以上。負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n （質量基準）例如為 3000 ppm 以下，可為 2500 ppm 以下，亦可為 2000 ppm 以下。就藉由抑制鉛的表面被聚合物化合物過度覆蓋而容易有效果地抑制低溫 HR 放電性能的下降的觀點而言，聚合物化合物的含量 C_n （質量基準）較佳為 1000 ppm 以下，更佳為 600 ppm 以下或 500 ppm 以下，

亦可為 300 ppm 以下或 200 ppm 以下。該些下限值與上限值可任意組合。

【0085】 聚合物化合物的含量 C_n (質量基準)可為超過 8 ppm(或 10 ppm 以上)且 3000 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 2500 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 2000 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 1000 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 600 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 500 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 300 ppm 以下、超過 8 ppm (或 10 ppm 以上)且 200 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 3000 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 2500 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 2000 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 1000 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 600 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 500 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 300 ppm 以下、13 ppm 以上(或 15 ppm 以上)且 200 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 3000 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 2500 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 2000 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 1000 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 600 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 500 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 300 ppm 以下、30 ppm 以上(或 40 ppm 以上)且 200 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 3000 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm

以上)且 2500 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 2000 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 1000 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 600 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 500 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 300 ppm 以下、50 ppm 以上(或 80 ppm 以上)且 200 ppm 以下、100 ppm 以上且 3000 ppm 以下(或 2500 ppm 以下)、100 ppm 以上且 2000 ppm 以下(或 1000 ppm 以下)、100 ppm 以上且 600 ppm 以下(或 500 ppm 以下)、或者 100 ppm 以上且 300 ppm 以下(或 200 ppm 以下)。

【0086】 (碳質材料)

作為碳質材料，可列舉碳黑、石墨、硬碳、軟碳等。作為碳黑，可例示乙炔黑、科琴黑、爐黑、燈黑等。石墨只要為包含石墨型晶體結構的碳質材料即可，可為人造石墨及天然石墨的任一種。碳質材料可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0087】 再者，碳質材料中，將在拉曼光譜的 1300 cm^{-1} 以上且 1350 cm^{-1} 以下的範圍出現的峰值(D帶)與在 1550 cm^{-1} 以上且 1600 cm^{-1} 以下的範圍出現的峰值(G帶)的強度比 I_D/I_G 為 0 以上且 0.9 以下的碳質材料稱為石墨。石墨可為人造石墨、天然石墨的任一種。

【0088】 由於聚合物化合物亦覆蓋碳質材料表面，因此對鉛或硫酸鉛的被覆量亦受碳質材料的比表面積及量的影響。

【0089】 碳質材料的比表面積 S_c 例如為 $0.5\text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$ 以上，例

如亦可為 $0.8 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $1 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $2 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $20 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $25 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $50 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $70 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、 $100 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、或 $130 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上。於比表面積 S_c 為此種範圍的情況下，容易抑制聚合物化合物的含量過多，容易確保高充電接受性。比表面積 S_c 例如為 $1500 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下，可為 $1000 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下，亦可為 $700 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下或 $650 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下，亦可為 $200 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下或 $150 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下或者 $130 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下。於比表面積 S_c 為此種範圍的情況下，碳質材料的表面的氣體產生容易變得顯著，但即便於此種情況下，藉由與聚合物化合物組合亦可抑制氣體的產生。

【0090】 碳質材料的比表面積 S_c 可為 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $1500 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $1000 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $700 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $650 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $200 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $150 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 0.5 （或 0.8 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $130 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $1500 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $1000 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $700 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $650 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $200 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $150 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 1 （或 2 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $130 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 20 （或 25 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上且 $1500 (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以下、 20 （或 25 ） $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 以上

且 $1000 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $20 \text{ (或 } 25\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $700 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $20 \text{ (或 } 25\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $650 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $20 \text{ (或 } 25\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $200 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $20 \text{ (或 } 25\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $150 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $20 \text{ (或 } 25\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $130 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $1500 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $1000 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $700 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $650 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $200 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $150 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $50 \text{ (或 } 70\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $130 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $100 \text{ (或 } 130\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $1500 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $100 \text{ (或 } 130\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $1000 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $100 \text{ (或 } 130\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $700 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、 $100 \text{ (或 } 130\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下且 $650 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下、或者 $100 \text{ (或 } 130\text{)} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以上且 $200 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ 以下。

【0091】 再者，碳質材料的比表面積 S_c 是藉由利用氫氣的氣體吸附法而求出的 BET 比表面積。

【0092】 碳質材料可包含具有 $32 \text{ }\mu\text{m}$ 以上的粒徑的第一碳質材料，亦可包含具有未滿 $32 \text{ }\mu\text{m}$ 的粒徑的第二碳質材料。碳質材料亦可包含第一碳質材料及第二碳質材料兩者。第一碳質材料與第二碳質材料藉由後述順序來分離，進行區別。

【0093】 作為第一碳質材料，例如可列舉選自由石墨、硬碳及軟碳所組成的群組中的至少一種。其中，第一碳質材料較佳為至少

包含石墨。藉由使用石墨，可確保更高的部分荷電狀態(**partial state of charge** , PSOC) 壽命性能。第二碳質材料較佳為至少包含碳黑。

【0094】 於碳質材料包含第二碳質材料的情況下，第二碳質材料於碳質材料整體中所佔的比例例如為 10 質量%以上，可為 40 質量%以上，亦可為 50 質量%以上或 60 質量%以上。於第二碳質材料的比例為此種範圍的情況下，於確保更高的充電接受性的方面有利。第二碳質材料於碳質材料整體中所佔比例例如為 100 質量%以下。就容易確保更高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，可將第二碳質材料的比例設為 90 質量%以下。

【0095】 第二碳質材料於碳質材料整體中所佔比例可為 10 質量%以上（或 40 質量%以上）且 100 質量%以下、10 質量%以上（或 40 質量%以上）且 90 質量%以下、50 質量%以上（或 60 質量%以上）且 100 質量%以下、或者 50 質量%以上（或 60 質量%以上）且 90 質量%以下。

【0096】 負極電極材料中的碳質材料的含量 C_c 。例如為 0.01 質量%以上，亦可為 0.1 質量%以上。就容易確保更高的充電接受性的觀點而言，較佳為 0.2 質量%以上或 0.3 質量%以上。另外，就抑制過充電電量的效果進一步提高、並且獲得充電接受性的更高的下降抑制效果的觀點而言，含量 C_c 。較佳為 0.45 質量%以上。含量 C_c 。例如為 5 質量%以下，亦可為 3.5 質量%以下。就容易確保更高的過充電電量的觀點而言，含量 C_c 。較佳為 3 質量%以下。

【0097】 碳質材料的含量 C_c 。可為 0.01 質量%以上（或 0.1 質量%

以上) 且 5 質量%以下、0.01 質量%以上 (或 0.1 質量%以上) 且 3.5 質量%以下、0.01 質量%以上 (或 0.1 質量%以上) 且 3 質量%以下、0.2 質量%以上 (或 0.3 質量%以上) 且 5 質量%以下、0.2 質量%以上 (或 0.3 質量%以上) 且 3.5 質量%以下、0.2 質量%以上 (或 0.3 質量%以上) 且 3 質量%以下、0.45 質量%以上且 5 質量%以下 (或 3.5 質量%以下)、0.45 質量%以上且 3 質量%以下。

【0098】 (防縮劑)

負極電極材料可包含防縮劑。作為防縮劑，較佳為有機防縮劑。有機防縮劑可使用木質素類及/或合成有機防縮劑。作為木質素類，可列舉木質素、木質素衍生物等。作為木質素衍生物，可列舉木質素磺酸或其鹽 (鹼金屬鹽 (鈉鹽等) 等) 等。有機防縮劑通常大致分為木質素類及合成有機防縮劑。合成有機防縮劑亦可謂是木質素類以外的有機防縮劑。合成有機防縮劑為包含硫元素的有機高分子，一般而言於分子內包含多個芳香環，並且包含硫元素作為含硫基。含硫基中，較佳為呈穩定形態的磺酸基或磺醯基。磺酸基可以酸型存在，亦可如 Na 鹽般以鹽型存在。負極電極材料可包含一種防縮劑，亦可包含兩種以上。

【0099】 作為有機防縮劑，較佳為使用至少包含芳香族化合物的單元的縮合物。作為此種縮合物，例如可列舉芳香族化合物的利用醛化合物 (醛 (例如甲醛) 及/或其縮合物等) 所得的縮合物。有機防縮劑可包含一種芳香族化合物的單元，亦可包含兩種以上的芳香族化合物的單元。

再者，芳香族化合物的單元是指源自納入縮合物中的芳香族化合物的單元。

【0100】 作為芳香族化合物所具有的芳香環，可列舉苯環、萘環等。於芳香族化合物具有多個芳香環的情況下，多個芳香環可直接鍵結或藉由連結基（例如伸烷基（包含亞烷基（alkylidene group））、氬基等）等連結。作為此種結構，例如可列舉雙芳烴結構（聯苯、雙苯基烷烴、雙苯基氬等）。作為芳香族化合物，例如可列舉具有所述芳香環以及羥基及/或胺基的化合物。羥基或胺基可與芳香環直接鍵結，亦可以具有羥基或胺基的烷基鏈的形式鍵結。再者，羥基亦包含羥基的鹽（-OMe）。胺基亦包含胺基的鹽（與陰離子的鹽）。作為 Me，可列舉鹼金屬（Li、K、Na 等）、週期表第二族金屬（Ca、Mg 等）等。

【0101】 作為芳香族化合物，較佳為雙芳烴化合物[雙酚化合物、羥基聯苯化合物、具有胺基的雙芳烴化合物（具有胺基的雙芳基烷烴化合物、具有胺基的雙芳基氬化合物、具有胺基的聯苯化合物等）、羥基芳烴化合物（羥基萘化合物、苯酚化合物等）、胺基芳烴化合物（胺基萘化合物、苯胺化合物（胺基苯磺酸、烷基胺基苯磺酸等）等）等]。芳香族化合物亦可更具有取代基。有機防縮劑可包含一種該些化合物的殘基，亦可包含多種。作為雙酚化合物，較佳為雙酚 A、雙酚 S、雙酚 F 等。

【0102】 縮合物較佳為至少包含具有含硫基的芳香族化合物的單元。其中，若使用至少包含具有含硫基的雙酚化合物的單元的

縮合物，則可提高抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能下降的效果。就抑制減液的效果提高的觀點而言，較佳為使用具有含硫基、並且具有羥基及/或胺基的萘化合物的利用醛化合物所得的縮合物。

【0103】 含硫基可與化合物中所含的芳香環直接鍵結，例如亦可以具有含硫基的烷基鏈的形式與芳香環鍵結。作為含硫基，並無特別限制，例如可列舉磺醯基、磺酸基或其鹽等。

【0104】 另外，作為有機防縮劑，例如亦可至少使用包含選自由所述雙芳烴化合物的單元及單環式的芳香族化合物（羥基芳烴化合物及/或胺基芳烴化合物等）的單元所組成的群組中的至少一種的縮合物。有機防縮劑亦可至少包含如下縮合物，該縮合物包含雙芳烴化合物的單元及單環式芳香族化合物（其中，羥基芳烴化合物）的單元。作為此種縮合物，可列舉雙芳烴化合物與單環式的芳香族化合物的利用醛化合物所得的縮合物。作為羥基芳烴化合物，較佳為苯酚磺酸化合物（苯酚磺酸或其取代物等）。作為胺基芳烴化合物，較佳為胺基苯磺酸、烷基胺基苯磺酸等。作為單環式的芳香族化合物，較佳為羥基芳烴化合物。

【0105】 負極電極材料可包含所述有機防縮劑中例如硫元素含量為 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上的第一有機防縮劑。作為第一有機防縮劑，可列舉所述合成有機防縮劑（所述縮合物等）等。

【0106】 第一有機防縮劑的硫元素含量為 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上即可，較佳為 3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上。有機防縮劑的硫元素含量的上限並

無特別限制，就抑制減液的效果進一步提高的觀點而言，較佳為 9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下，更佳為 8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下或 7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下。該些下限值與上限值可任意組合。藉由將此種有機防縮劑與聚合物化合物組合，充電時的硫酸鉛的溶解不易受到阻礙，因此可進一步抑制充電接受性的下降。

【0107】 第一有機防縮劑的硫元素含量例如可為 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（或 3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）且 9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（或 3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）且 8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、或者 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（或 3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）且 7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

【0108】 第一有機防縮劑的重量平均分子量（Mw）例如較佳為 7000 以上。第一有機防縮劑的 Mw 例如為 100,000 以下，亦可為 20,000 以下。

【0109】 再者，本說明書中，有機防縮劑的 Mw 是藉由 GPC 而求出者。求出 Mw 時使用的標準物質為聚苯乙烯磺酸鈉。

使用下述裝置，於下述條件下測定 Mw。

GPC 裝置：構建（build-up）GPC 系統
SD-8022/DP-8020/AS-8020/CO-8020/UV-8020（東曹（股）製造）

管柱：TSKgel G4000SWXL, G2000SWXL(7.8 mm I.D.×30 cm)
（東曹（股）製造）

檢測器：UV 檢測器， $\lambda=210$ nm

洗滌液：濃度 1 mol/L 的 NaCl 水溶液：乙腈（體積比=7：3）
的混合溶液

流速：1 mL/min.

濃度：10 mg/mL

注入量：10 μ L

標準物質：聚苯乙烯磺酸 Na (Mw=275,000、35,000、12,500、7,500、5,200、1,680)

【0110】 負極電極材料例如可包含硫元素含量未滿 2000 μ mol/g 的第二有機防縮劑。作為第二有機防縮劑，可列舉所述有機防縮劑中的木質素類、合成有機防縮劑（特別是木質素類）等。第二有機防縮劑的硫元素含量較佳為 1000 μ mol/g 以下，亦可為 800 μ mol/g 以下。第二有機防縮劑中的硫元素含量的下限並無特別限制，例如為 400 μ mol/g 以上。藉由併用第二有機防縮劑與聚合物化合物，可減小膠體的粒徑，因此可進一步提高抑制低溫 HR 放電性能下降的效果。

【0111】 第二有機防縮劑的 Mw 例如未滿 7000。第二有機防縮劑的 Mw 例如為 3000 以上。

【0112】 於併用第一有機防縮劑與第二有機防縮劑的情況下，該些的質量比可任意選擇。就容易確保抑制充電接受性下降的協同效果的觀點而言，第一有機防縮劑於第一有機防縮劑與第二有機防縮劑的總量中所佔的比率較佳為 20 質量%以上，亦可為 25 質量%以上。就同樣的觀點而言，第一有機防縮劑於第一有機防縮劑與第二有機防縮劑的總量中所佔的比率較佳為 80 質量%以下，亦可為 75 質量%以下。

【0113】 第一有機防縮劑於第一有機防縮劑與第二有機防縮劑的總量中所佔的比率可為 20 質量%以上且 80 質量%以下（或 75 質量%以下）、或者 25 質量%以上且 80 質量%以下（或 75 質量%以下）。

【0114】 負極電極材料中所含的有機防縮劑的含量例如為 0.01 質量%以上，亦可為 0.05 質量%以上。有機防縮劑的含量例如為 1.0 質量%以下，亦可為 0.5 質量%以下。該些下限值與上限值可任意組合。

【0115】 負極電極材料中所含的有機防縮劑的含量可為 0.01 質量%以上且 1.0 質量%以下、0.05 質量%以上且 1.0 質量%以下、0.01 質量%以上且 0.5 質量%以下、或 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下。

【0116】 （硫酸鋇）

負極電極材料中的硫酸鋇的含量例如為 0.05 質量%以上，亦可為 0.10 質量%以上。負極電極材料中的硫酸鋇的含量為 3 質量%以下，亦可為 2 質量%以下。該些下限值與上限值可任意組合。

【0117】 負極電極材料中的硫酸鋇的含量可為 0.05 質量%以上且 3 質量%以下、0.05 質量%以上且 2 質量%以下、0.10 質量%以上且 3 質量%以下、或 0.10 質量%以上且 2 質量%以下。

【0118】 （負極電極材料的構成成分的分析）

以下，對負極電極材料或其構成成分的分析方法進行說明。在分析之前，將化學轉化後的鉛蓄電池滿充電後拆解，獲取分析

對象的負極板。將所獲取的負極板水洗，自負極板除去硫酸成分。水洗進行至將 pH 試紙壓抵至已水洗的負極板表面，確認到試紙的顏色不變化為止。其中，進行水洗的時間設為 2 小時以內。已水洗的負極板於減壓環境下，在 $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 6 小時左右。於乾燥後包含附加構件的情況下，藉由剝離而自負極板除去附加構件。接著，藉由自負極板分離負極電極材料而獲得試樣（以下亦稱為試樣 A）。試樣 A 根據需要進行粉碎，供於分析。

【0119】（1）聚合物化合物的分析

（1-1）聚合物化合物的定性分析

於已粉碎的 100.0 ± 0.1 g 的試樣 A 中加入 150.0 ± 0.1 mL 的氯仿，在 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下攪拌 16 小時，提取聚合物化合物。之後，藉由過濾而去除固體成分。對於溶解有藉由提取而獲得的聚合物化合物的氯仿溶液或藉由將氯仿溶液乾固而獲得的聚合物化合物，藉由自紅外分光光譜、紫外可見吸收光譜、NMR 光譜、液相層析-質譜（liquid chromatography-mass spectrum, LC-MS）及/或熱分解氣相層析-質譜（gas chromatography-mass spectrum, GC-MS）等獲得資訊，來確定聚合物化合物。

【0120】於減壓下自溶解有藉由提取而獲得的聚合物化合物的氯仿溶液中蒸餾除去氯仿，藉此回收氯仿可溶成分。使氯仿可溶成分溶解於氘代氯仿中，於下述條件下測定 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。根據該 $^1\text{H-NMR}$ 光譜來確認化學位移為 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍的峰值。另外，根據該範圍的峰值來確定氧基 C_{2-4} 伸烷基單

元的種類。

【0121】 裝置：日本電子（股）製造，AL400 型核磁共振裝置

觀測頻率：395.88 MHz

脈波寬度：6.30 μ s

脈波重覆時間：74.1411 秒

累計次數：32

測定溫度：室溫（20 $^{\circ}$ C ~ 35 $^{\circ}$ C）

基準：7.24 ppm

試樣管直徑：5 mm

【0122】 根據 $^1\text{H-NMR}$ 光譜求出化學位移存在於 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍的峰值的積分值（ V_1 ）。另外，對於與聚合物化合物的末端基所鍵結的氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基及 $-\text{CH}<$ 基的氫原子，分別求出 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中的峰值的積分值的合計（ V_2 ）。而且，根據 V_1 及 V_2 求出 V_1 在 V_1 及 V_2 的合計中所佔的比例（ $=V_1/(V_1+V_2) \times 100$ （%））。

【0123】 再者，於藉由定性分析來求出 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中的峰值的積分值時，於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，如夾隔相應的峰值般決定出不存在有意義的訊號的兩點，以將該兩點間連結的直線為基線來算出各積分值。例如，對於化學位移存在於 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的範圍的峰值，將連結光譜中的 3.2 ppm 與 3.8 ppm 的兩點間的直線作為基線。例如，對於化學位移存在於超過 3.8 ppm 且 4.0 ppm 以下的範圍的峰值，以將光譜中的 3.8 ppm 與 4.0 ppm 的兩點間連結的直

線為基線。

【0124】 (1-2) 聚合物化合物的定量分析

使適量的所述氯仿可溶成分與以 ± 0.0001 g 的精度測定的 m_r (g) 的四氯乙烷 (tetrachloroethane, TCE) 一起溶解於氘代氯仿中，測定 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。求出化學位移存在於 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的範圍的峰值的積分值 (S_a) 與源自 TCE 的峰值的積分值 (S_r)，由下式求出負極電極材料中的聚合物化合物的質量基準的含量 C_n (ppm)。

$$\text{【0125】 } C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$$

(式中， M_a 為化學位移在 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的範圍顯示峰值的結構的分子量 (更具體而言，氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的分子量)， N_a 為與重複結構的主鏈的碳原子鍵結的氫原子的數量。 N_r 、 M_r 分別為基準物質的分子中所含的氫數、基準物質的分子量， m (g) 為提取中使用的負極電極材料的質量)

再者，本分析中的基準物質為 TCE，因此 $N_r=2$ 、 $M_r=168$ 。另外， $m=100$ 。

【0126】 例如，於聚合物化合物為聚丙二醇的情況下， M_a 為 58， N_a 為 3。於聚合物化合物為聚乙二醇的情況下， M_a 為 44， N_a 為 4。於共聚物的情況下， N_a 為使用重複結構中所含的各單體單元的莫耳比率 (莫耳%) 來對各單體單元的 N_a 值進行平均化而得的值， M_a 根據各單體單元的種類來決定。

【0127】 再者，定量分析中，¹H-NMR 光譜中的峰值的積分值使用日本電子（股）製造的資料處理軟體「ALICE（艾利斯）」來求出。

【0128】 （1-3）聚合物化合物的 Mn 測定

使用下述裝置，在下述條件下進行聚合物化合物的 GPC 測定。此外，根據標準物質的 Mn 與溶出時間的繪圖來製作校正曲線（標準曲線）。基於該標準曲線及聚合物化合物的 GPC 測定結果，算出聚合物化合物的 Mn。

【0129】 分析系統：20A 系統（20A system）（島津製作所（股）製造）

管柱：串聯連接兩根 GPC KF-805L（昭和（Shodex）公司製造）

管柱溫度：30℃

流動相：四氫呋喃

流速：1 mL/min.

濃度：0.20 質量%

注入量：10 μL

標準物質：聚乙二醇（Mn=200,000、20,000、20,000、2,000、200）

檢測器：差示折射率檢測器（昭和（Shodex）公司製造、Shodex RI-201H）

【0130】 （2）碳質材料的分析

(2-1) 碳質材料的分離及定量

分解滿充電狀態的鉛蓄電池，取出已化學轉化的負極板，藉由水洗而除去硫酸，於真空下或惰性氣體氛圍下乾燥。接著，自乾燥的負極板採集負極電極材料，進行粉碎。每 5 g 粉碎試樣中加入 60 質量%濃度的硝酸水溶液 30 mL，在 70°C 下加熱。進而，對每 5 g 粉碎試樣，加入乙二胺四乙酸二鈉 10 g、28 質量%濃度的氨水 30 mL 及水 100 mL，繼續加熱，使可溶成分溶解。藉由過濾來回收以所述方式進行了前處理的試樣。利用孔徑 500 μm 的篩子對回收的試樣進行篩選，除去增強材料等尺寸大的成分，將通過篩子的成分作為碳質材料回收。

【0131】 再者，負極電極材料中的碳質材料的含量 C_c 是藉由測量按照所述順序而分離出的各碳質材料的質量，並算出該質量的合計在粉碎試樣中所佔的比率（質量%）來求出。

【0132】 於分離第一碳質材料與第二碳質材料的情況下，按照下述順序進行分離。

當使用孔徑 32 μm 的篩子以濕式對回收的碳質材料進行篩選時，將不通過篩孔而留在篩子上的材料作為第一碳質材料，將通過篩孔的材料作為第二碳質材料。即，各碳質材料的粒徑以篩子的孔徑的尺寸為基準。關於濕式的篩分，可參照 JIS Z8815:1994。

【0133】 具體而言，將碳質材料置於孔徑 32 μm 的篩子上，一邊噴灑離子交換水，一邊輕搖篩子 5 分鐘進行篩分。對於留在篩子上的第一碳質材料，流過離子交換水而自篩子回收，並藉由過濾

而自離子交換水分離。對於通過篩子的第二碳質材料，使用硝化纖維素製的膜濾器（孔徑 $0.1 \mu\text{m}$ ），藉由過濾來回收。所回收的第一碳質材料及第二碳質材料分別在 100°C 的溫度下乾燥 2 小時。作為孔徑 $32 \mu\text{m}$ 的篩子，使用具有 JIS Z 8801-1：2006 中規定的標稱孔徑為 $32 \mu\text{m}$ 的篩網者。

【0134】 第二碳質材料於碳質材料整體中所佔的比例是藉由算出所測定的第二碳質材料的質量於碳質材料的質量中所佔的比率（質量%）來求出。

【0135】 （2-2）碳質材料的 BET 比表面積 S_c

碳質材料的 BET 比表面積 S_c 是使用按照所述（2-1）的順序分離出的碳質材料，藉由氣體吸附法，利用 BET 式來求出。為了除去水分，藉由在氬氣流中，在 150°C 的溫度下加熱 1 小時來對碳質材料進行前處理。使用進行了前處理的碳質材料，利用下述裝置，根據下述條件求出碳質材料的 BET 比表面積。

測定裝置：麥克默瑞提克（Micromeritics）公司製造的三星（TriStar）3000

吸附氣體：純度 99.99% 以上的氬氣

吸附溫度：液氮沸點溫度（77 K）

BET 比表面積的計算方法：依據 JIS Z 8830：2013 的 7.2

【0136】 （3）負極電極材料的 BET 比表面積 S_n

負極電極材料的 BET 比表面積 S_n 是使用試樣 A，藉由氣體吸附法，利用 BET 式來求出。藉由在氬氣流中，在 150°C 的溫度

下加熱 1 小時來對負極電極材料進行前處理。使用進行了前處理的負極電極材料，藉由與 (2-2) 同樣的裝置及條件，求出負極電極材料的 BET 比表面積 S_n 。

【0137】 (4) 有機防縮劑的分析

(4-1) 負極電極材料中的有機防縮劑的定性分析

將試樣 A 浸漬於 1 mol/L 的氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液中，提取有機防縮劑。接著，自提取物中分離第一有機防縮劑與第二有機防縮劑。對於包含各有機防縮劑的分離物，分別藉由過濾來去除不溶成分，將所得的溶液脫鹽後加以濃縮、乾燥。脫鹽使用脫鹽柱來進行，或藉由使溶液通過離子交換膜來進行，或者藉由將溶液放入透析管並浸於蒸餾水中來進行。藉由將其乾燥而獲得有機防縮劑的粉末試樣 (以下亦稱為粉末試樣 B)。

【0138】 組合使用由以下所獲得的資訊，確定有機防縮劑種類：使用以所述方式獲得的有機防縮劑的粉末試樣而測定的紅外分光光譜；或利用蒸餾水等來稀釋粉末試樣，藉由紫外可見吸光度計而測定的紫外可見吸收光譜；利用重水等規定的溶劑進行溶解而獲得的溶液的 NMR 光譜等。

【0139】 再者，第一有機防縮劑與第二有機防縮劑自所述提取物的分離以如下方式進行。首先，藉由紅外分光、NMR 及/或 GC-MS 來測定所述提取物，藉此判斷是否包含多種有機防縮劑。繼而，藉由所述提取物的 GPC 分析來測定分子量分佈，若多種有機防縮劑可根據分子量來分離，則基於分子量的不同，藉由管柱層析法

來分離有機防縮劑。於難以基於分子量的不同來分離的情況下，利用根據有機防縮劑所具有的官能基的種類及/或官能基的量而不同的溶解度的差異，藉由沈澱分離法來分離其中一種有機防縮劑。具體而言，於使所述提取物溶解於 NaOH 水溶液而得的混合物中滴加硫酸水溶液，藉由調節混合物的 pH，使其中一種有機防縮劑凝聚、分離。自使分離物再次溶解於 NaOH 水溶液而得者，如上所述，藉由過濾來去除不溶成分。另外，將分離出其中一種有機防縮劑後的剩餘溶液濃縮。所獲得的濃縮物包含另一種有機防縮劑，如上所述藉由過濾而自該濃縮物去除不溶成分。

【0140】 (4-2) 負極電極材料中有機防縮劑的含量的定量

與所述 (4-1) 同樣地，對於包含有機防縮劑的分離物，分別獲得藉由過濾來去除不溶成分後的溶液。對所得的各溶液，測定紫外可見吸收光譜。使用各有機防縮劑的特徵性峰值的強度及預先製作的標準曲線，求出負極電極材料中的各有機防縮劑的含量。

【0141】 再者，於獲取有機防縮劑的含量未知的鉛蓄電池來測定有機防縮劑的含量時，由於無法嚴格確定有機防縮劑的結構式，因此標準曲線有時無法使用同一有機防縮劑。於該情況下，使用紫外可見吸收光譜、紅外分光光譜及 NMR 光譜等顯示出與自該電池的負極提取的有機防縮劑類似的形狀的可另外獲取的有機高分子來製作標準曲線，藉此使用紫外可見吸收光譜來測定有機防縮劑的含量。

【0142】 (4-3) 有機防縮劑中的硫元素的含量

與所述 (4-1) 同樣地，獲得有機防縮劑的粉末試樣後，利用氧燃燒燒瓶法將 0.1 g 的有機防縮劑中的硫元素轉換為硫酸。此時，藉由使粉末試樣在裝有吸附液的燒瓶內燃燒，獲得硫酸根離子溶入至吸附液的溶出液。接著，以鈾試劑 (thorin) 為指示劑，利用過氯酸鉬來滴定溶出液，藉此求出 0.1 g 的有機防縮劑中的硫元素的含量 (C1)。接著，將 C1 乘以 10 倍，算出每 1 g 有機防縮劑中的硫元素的含量 ($\mu\text{mol/g}$)。

【0143】 (5) 硫酸鉬的定量

將未粉碎的初期試樣粉碎，對於 10 g 的已粉碎的初期試樣，加入 20 質量%濃度硝酸 50 ml，加熱約 20 分鐘，使鉛成分作為硝酸鉛溶解。接著，過濾包含硝酸鉛的溶液，將碳質材料、硫酸鉬等固體成分過濾分離。

【0144】 使所得的固體成分分散於水中而製成分散液後，使用篩子自分散液中除去碳質材料及硫酸鉬以外的成分 (例如增強材料)。接著，使用預先測定了質量的膜濾器對分散液實施抽吸過濾，將膜濾器與過濾分離出的試樣一起在 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的乾燥器中乾燥。過濾分離出的試樣為碳質材料與硫酸鉬的混合試樣。自乾燥後的混合試樣與膜濾器的合計質量中減去膜濾器的質量，測定混合試樣的質量。然後，將乾燥後的混合試樣與膜濾器一起放入坩堝中，以 700°C 以上進行灼熱灰化。剩餘的殘渣為氧化鉬。將氧化鉬的質量轉換為硫酸鉬的質量，求出硫酸鉬的質量。

【0145】 (其他)

負極板可藉由以下方式來形成：將負極糊劑塗佈或填充於負極集電體，藉由熟化及乾燥來製作未化學轉化的負極板，然後，將未化學轉化的負極板化學轉化。負極糊劑是藉由於鉛粉、有機防縮劑及根據需要的各種添加劑中加入水及硫酸進行混煉而製作。熟化時，較佳為於高於室溫的高溫且高濕度下使未化學轉化的負極板熟化。

【0146】 化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的負極板的極板群組浸漬於鉛蓄電池的電池槽內的含硫酸的電解液中的狀態下，對極板群組進行充電來進行。其中，化學轉化亦可於鉛蓄電池或極板群組的組裝前進行。藉由化學轉化而產生海綿狀鉛。

【0147】 （正極板）

鉛蓄電池的正極板可分類為糊劑式、包層式等。糊劑式正極板具備正極集電體及正極電極材料。正極電極材料保持於正極集電體。糊劑式正極板中，正極電極材料是自正極板去除正極集電體而得者。正極集電體可藉由鉛（Pb）或鉛合金的鑄造而形成，亦可對鉛片材或鉛合金片材進行加工而形成。作為加工方法，例如可列舉延展加工或衝壓（punching）加工。若使用柵格狀的集電體作為正極集電體，則容易擔載正極電極材料，因此較佳。包層式正極板具備多個多孔質的管、插入至各管內的芯棒、連結多個芯棒的集電部、填充於插入有芯棒的管內的正極電極材料、以及連結多個管的連結座。包層式正極板中，正極電極材料是去除管、芯棒、集電部及連結座而得者。包層式正極板中，有時將芯棒及

集電部合起來稱為正極集電體。

【0148】 於正極板有時貼附有墊、黏貼紙等構件。由於此種構件（貼附構件）與正極板一體使用，因此視為包含於正極板中。另外，於正極板包含此種構件的情況下，正極電極材料於糊劑式正極板中是自正極板去除正極集電體及貼附構件而得者。

【0149】 作為正極集電體中使用的鉛合金，就耐腐蝕性及機械強度的觀點而言，較佳為 Pb-Sb 系合金、Pb-Ca 系合金、Pb-Ca-Sn 系合金。正極集電體亦可包括表面層。正極集電體的表面層與內側的層可為組成不同者。表面層可形成於正極集電體的一部分。表面層亦可僅在正極集電體的柵格部分或僅在耳部分、僅在框架部分形成。

【0150】 正極板所含的正極電極材料包含藉由氧化還原反應而表現出容量的正極活性物質（二氧化鉛或硫酸鉛）。根據需要，正極電極材料亦可包含其他添加劑。

【0151】 未化學轉化的糊劑式正極板是藉由將正極糊劑填充於正極集電體，進行熟化、乾燥而獲得。正極糊劑是藉由將鉛粉、添加劑、水及硫酸混煉而製備。未化學轉化的包層式正極板是藉由在插入有由集電部連結的芯棒的多孔質管中填充鉛粉或漿狀的鉛粉，利用連結座將多個管結合而形成。然後，藉由將該些未化學轉化的正極板化學轉化而獲得正極板。化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的負極板的極板群組浸漬於鉛蓄電池的電池槽內的含硫酸的電解液中的狀態下，對極板群組進行充電來進行。其中，

化學轉化亦可於鉛蓄電池或極板群組的組裝前進行。

【0152】 化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的負極板的極板群組浸漬於鉛蓄電池的電池槽內的含硫酸的電解液中的狀態下，對極板群組進行充電來進行。其中，化學轉化亦可於鉛蓄電池或極板群組的組裝前進行。

【0153】 （隔離件）

在負極板與正極板之間可配置隔離件。作為隔離件，可使用不織布及/或微多孔膜等。介於負極板與正極板之間的隔離件的厚度及張數只要根據極間距離來選擇即可。

【0154】 不織布是將纖維纏繞而不進行編織而成的墊，以纖維為主體。不織布中，例如不織布的 60 質量%以上由纖維形成。作為纖維，可使用玻璃纖維、聚合物纖維（聚烯烴纖維、丙烯酸纖維、聚對苯二甲酸乙二酯纖維等聚酯纖維等）、紙漿纖維等。其中，較佳為玻璃纖維。不織布亦可包含纖維以外的成分，例如耐酸性的無機粉體、作為黏結劑的聚合物等。

【0155】 另一方面，微多孔膜是以纖維成分以外為主體的多孔性片材，例如可藉由將包含造孔劑（聚合物粉末及/或油等）的組成物擠出成型為片狀後，除去造孔劑而形成細孔來獲得。微多孔膜較佳為包含具有耐酸性的材料，較佳為以聚合物成分為主體者。作為聚合物成分，較佳為聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴。

【0156】 隔離件例如可僅由不織布構成，亦可僅由微多孔膜構成。另外，隔離件根據需要亦可為不織布與微多孔膜的積層物、

貼合有不同種類或相同種類的原材料的物質、或者在不同種類或相同種類的原材料中使凹凸嚙合的物質等。

【0157】 隔離件可為片狀，亦可形成為袋狀。可以在正極板與負極板之間夾持一張片狀的隔離件的方式配置。另外，亦可以利用彎折狀態的一張片狀的隔離件來夾持極板的方式配置。於該情況下，可使彎折的片狀的隔離件所夾持的正極板與彎折的片狀的隔離件所夾持的負極板重疊，亦可利用彎折的片狀的隔離件來夾持正極板及負極板中的其中一者，並與另一極板重疊。另外，亦可將片狀的隔離件彎折為蛇腹狀，將正極板及負極板夾入至蛇腹狀的隔離件，使隔離件介於該些之間。於使用彎折為蛇腹狀的隔離件的情況下，可以彎折部沿著鉛蓄電池的水平方向的方式（例如，以彎折部與水平方向平行的方式）配置隔離件，亦可以沿著鉛垂方向的方式（例如，以彎折部與鉛垂方向平行的方式）配置隔離件。彎折為蛇腹狀的隔離件中，在隔離件的兩個主面側交替地形成凹部。於正極板或負極板的上部通常形成有耳部，因此於以彎折部沿著鉛蓄電池的水平方向的方式配置隔離件的情況下，僅在隔離件的其中一個主面側的凹部配置正極板及負極板（即，成為兩層的隔離件介於鄰接的正極板與負極板之間的狀態）。於以彎折部沿著鉛蓄電池的鉛垂方向的方式配置隔離件的情況下，可在其中一個主面側的凹部收容正極板，在另一個主面側的凹部收容負極板（即，可設為隔離件單層地介於鄰接的正極板與負極板之間的狀態）。於使用袋狀的隔離件的情況下，袋狀的隔離件可收容正

極板，亦可收容負極板。

【0158】 再者，本說明書中，極板的上下方向是指鉛蓄電池的鉛垂方向上的上下方向。

【0159】 （電解液）

電解液是含硫酸的水溶液，根據需要亦可凝膠化。

亦可於電解液中包含所述聚合物化合物。與負極電極材料的情況同樣地，電解液中所含的聚合物化合物的來源亦無特別限制。

【0160】 電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計例如可為 500 ppm 以下，亦可為 300 ppm 以下或 200 ppm 以下。如上所述，即便於電解液中所含的聚合物化合物的量為少量的情況下，亦可降低過充電電量，並且可抑制充電接受性及低溫 HR 放電性能的下降。電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 1 ppm 以上，亦可為 5 ppm 以上。該些上限值與下限值可任意組合。

【0161】 電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 1 ppm 以上且 500 ppm 以下、1 ppm 以上且 300 ppm 以下、1 ppm 以上且 200 ppm 以下、5 ppm 以上且 500 ppm 以下、5 ppm 以上且 300 ppm 以下、或 5 ppm 以上且 200 ppm 以下。

【0162】 另外，電解液中的聚合物化合物的濃度為 100 ppm 以上的情況亦較佳。此時，聚合物化合物較佳為至少包含 Mn 為 1000 以上且 5000 以下的化合物。Mn 為 5000 以下的聚合物化合物於電解液中容易溶解，且容易於電解液中移動，因此可進一步提高移動至負極電極材料中來降低過充電電量的效果。由於亦抑制氫氣

所引起的負極活性物質的結構變化，因此亦可抑制高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能的下降。若為 Mn 為 1000 以上的聚合物化合物，則認為對鉛的吸附性更高，可進一步提高過充電電量的降低效果。若長時間使用鉛蓄電池，則負極活性物質的結構變化徐徐進行，有聚合物化合物容易自負極板溶出的傾向。但是，藉由電解液包含一定程度的濃度的聚合物化合物，可抑制聚合物化合物自負極板的溶出，可於負極電極材料中保持聚合物化合物，並且可自電解液中向負極板補充聚合物化合物。

【0163】 電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計例如可為 100 ppm 以上，亦可為 200 ppm 以上或 500 ppm 以上，亦可高於 500 ppm，亦可為 600 ppm 以上。聚合物化合物較佳為至少包含 Mn 為 1000 以上且 5000 以下（例如 4000 以下或 3000 以下）的化合物。藉由負極電極材料中包含聚合物化合物，並且電解液包含一定程度的濃度的聚合物化合物，可抑制聚合物化合物自負極板的溶出，並且可自電解液中向負極板補充聚合物化合物。

【0164】 電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計例如為 5000 ppm 以下，可為 4000 ppm 以下，亦可為 3000 ppm 以下，亦可為 2500 ppm 以下或 2400 ppm 以下。

【0165】 電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 100 ppm 以上（或 200 ppm 以上）且 5000 ppm 以下、100 ppm 以上（或 200 ppm 以上）且 4000 ppm 以下、100 ppm 以上（或 200 ppm 以上）且 3000 ppm 以下、100 ppm 以上（或 200 ppm 以上）且 2500

ppm 以下、100 ppm 以上（或 200 ppm 以上）且 2400 ppm 以下、500 ppm 以上（或高於 500 ppm）且 5000 ppm 以下、500 ppm 以上（或高於 500 ppm）且 4000 ppm 以下、500 ppm 以上（或高於 500 ppm）且 3000 ppm 以下、500 ppm 以上（或高於 500 ppm）且 2500 ppm 以下、500 ppm 以上（或高於 500 ppm）且 2400 ppm 以下、600 ppm 以上且 5000 ppm 以下（或 4000 ppm 以下）、600 ppm 以上且 3000 ppm 以下（或 2500 ppm 以下）、或者 600 ppm 以上且 2400 ppm 以下。

【0166】 電解液中的聚合物化合物的濃度為對於滿充電狀態的鉛蓄電池而求出者。

【0167】 關於電解液中的聚合物化合物的濃度，於自己化學轉化的滿充電狀態的鉛蓄電池取出的規定量（ m_1 (g)）的電解液中加入氯仿進行混合，靜置而分離為兩層後，僅取出氯仿層。重覆該作業數次後，於減壓下蒸餾除去氯仿，獲得氯仿可溶成分。將適量的氯仿可溶成分與 0.0212 ± 0.0001 g 的 TCE 一起溶解於氘代氯仿中，測定 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。求出化學位移存在於 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的範圍的峰值的積分值（ S_a ）及源自 TCE 的峰值的積分值（ S_r ），由下式求出電解液中的聚合物化合物的含量 C_e 。

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

（式中， M_a 及 N_a 分別與所述相同）

【0168】 電解液根據需要亦可包含陽離子（例如，鈉離子、鋰離子、鎂離子及/或鋁離子等金屬陽離子）及/或陰離子（例如，磷酸根離子等除硫酸根陰離子以外的陰離子）。

【0169】 滿充電狀態的鉛蓄電池中的電解液在 20°C 下的比重例如為 1.20 以上，亦可為 1.25 以上。電解液在 20°C 下的比重為 1.35 以下，較佳為 1.32 以下。該些下限值與上限值可任意組合。電解液在 20°C 下的比重亦可為 1.20 以上且 1.35 以下、1.20 以上且 1.32 以下、1.25 以上且 1.35 以下，或 1.25 以上且 1.32 以下。

【0170】 鉛蓄電池可藉由以下製造方法而獲得，所述製造方法包括藉由將正極板、負極板及電解液收容於電池槽來組裝鉛蓄電池的步驟。於鉛蓄電池的組裝步驟中，隔離件通常以介於正極板與負極板之間的方式配置。在將正極板、負極板及電解液收容於電池槽的步驟之後，鉛蓄電池的組裝步驟根據需要亦可包括將正極板及/或負極板化學轉化的步驟。正極板、負極板、電解液及隔離件分別在收容於電池槽之前準備。

【0171】 圖 1 示出本發明的一實施形態的鉛蓄電池的一例的外觀。

鉛蓄電池 1 具備收容極板群組 11 及電解液（未圖示）的電池槽 12。電池槽 12 內，藉由隔壁 13 而分隔出多個單元室 14。於各單元室 14 各收納有一個極板群組 11。電池槽 12 的開口部由具備負極端子 16 及正極端子 17 的蓋 15 關閉。蓋 15 針對每個單元室設置有液口栓 18。於補水時，取下液口栓 18 來補給補水液。液口

栓 18 亦可具有將單元室 14 內產生的氣體排出至電池外的功能。

【0172】 極板群組 11 藉由將各有多張的負極板 2 及正極板 3 隔著隔離件 4 積層而構成。此處，示出收容負極板 2 的袋狀的隔離件 4，但隔離件的形態並無特別限定。位於電池槽 12 的其中一個端部的單元室 14 中，將並聯連接多個負極板 2 的負極架部 6 連接於貫通連接體 8，將並聯連接多個正極板 3 的正極架部 5 連接於正極柱 7。正極柱 7 連接於蓋 15 的外部的正極端子 17。位於電池槽 12 的另一個端部的單元室 14 中，在負極架部 6 連接負極柱 9，在正極架部 5 連接貫通連接體 8。負極柱 9 與蓋 15 的外部的負極端子 16 連接。各個貫通連接體 8 穿過設置於隔壁 13 的貫通孔，將鄰接的單元室 14 的極板群組 11 彼此串聯連接。

【0173】 正極架部 5 藉由將各正極板 3 的上部所設置的耳部彼此以澆鑄帶 (cast on strap) 方式或燃燒 (burning) 方式焊接而形成。負極架部 6 亦按照正極架部 5 的情況，藉由將各負極板 2 的上部所設置的耳部彼此焊接而形成。

【0174】 再者，鉛蓄電池的蓋 15 為單層結構 (單蓋)，但不限於圖示例的情況。蓋 15 例如亦可為具有包括中蓋及外蓋 (或上蓋) 的兩層結構者。具有兩層結構的蓋亦可為在中蓋與外蓋之間具備回流結構者，所述回流結構用於使電解液自設置於中蓋的回流口返回至電池內 (中蓋的內側)。

【0175】 以下匯總記載本發明的一方面的鉛蓄電池。

【0176】 (1) 一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極材料包含聚合物化合物，

所述聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

【0177】 (2) 於所述 (1) 中，所述聚合物化合物可包含：與末端基鍵結的氧原子、以及與所述氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基及/或 $-\text{CH}<$ 基，且於所述 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，所述峰值的積分值於所述峰值的積分值、所述 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值及所述 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例可為 50% 以上、80% 以上、85% 以上或 90% 以上。

【0178】 (3) 於所述 (1) 或 (2) 中，所述聚合物化合物可包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構。

【0179】 (4) 一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極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} 伸烷基單元的重複結構，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上。

【0180】 (5) 於所述 (3) 或 (4) 中，所述聚合物化合物可包含選自由具有所述氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物

的醚化物及具有所述氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的酯化物所組成的群組中的至少一種，

所述羥基化合物可為選自由聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇、包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基的重複結構的共聚物及多元醇的 C₂₋₄ 環氧烷加成物所組成的群組中的至少一種。

【0181】 (6) 一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極材料包含聚合物化合物，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 25 ppm·m⁻²·g 以上，

所述聚合物化合物包含選自由具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的醚化物及具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的酯化物所組成的群組中的至少一種，

所述羥基化合物為選自由聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇、包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基的重複結構的共聚物及多元醇的 C₂₋₄ 環氧烷加成物所組成的群組中的至少一種。

【0182】 (7) 於所述 (5) 或 (6) 中，所述醚化物可具有將所述羥基化合物的至少一部分末端的-OH 基醚化而成的-OR² 基（式中，R² 為有機基），所述有機基 R² 可為烴基。

【0183】 (8) 於所述 (5) 或 (6) 中，所述酯化物可具有將所述羥基化合物的至少一部分末端的-OH 基酯化而成的-O-C(=O)-R³ 基（式中，R³ 為有機基），所述有機基 R³ 可為烴基。

【0184】 (9) 於所述 (7) 或 (8) 中，所述烴基可為脂肪族烴基。

【0185】 (10) 於所述 (9) 中，所述脂肪族烴基可為直鏈狀及支鏈狀的任一種。

【0186】 (11) 於所述 (9) 或 (10) 中，所述脂肪族烴基的碳數例如為 30 以下，可為 26 以下或 22 以下，亦可為 20 以下或 16 以下，亦可為 14 以下或 10 以下，亦可為 8 以下或 6 以下。

【0187】 (12) 於所述 (9) ~ (11) 中任一項中，所述脂肪族烴基可為烷基或烯基。

【0188】 (13) 於所述 (12) 中，所述烷基的碳數可為 1 以上，且所述烯基的碳數可為 2 以上。

【0189】 (14) 於所述 (12) 或 (13) 中，所述烷基可為選自由甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、異戊基、第二戊基、3-戊基、第三戊基、正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、異癸基、月桂基、肉豆蔻基、鯨蠟基、硬脂基及二十二基所組成的群組中的至少一種。

【0190】 (15) 於所述 (12) 或 (13) 中，所述烯基例如可為 C_{2-30} 烯基或 C_{2-26} 烯基，亦可為 C_{2-22} 烯基或 C_{2-20} 烯基，亦可為 C_{10-20} 烯基。

【0191】 (16) 於所述 (12)、(13) 或 (15) 中，所述烯基可為選自由乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、棕櫚油烯基及油烯基所組成

的群組中的至少一種。

【0192】 (17) 於所述 (3) ~ (16) 中任一項中，所述氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構可至少包含氧基伸丙基單元的重複結構。

【0193】 (18) 於所述 (17) 中，所述聚合物化合物（一分子）中的所述氧基伸丙基單元的比例可為 5 mol% 以上、10 mol% 以上或 20 mol% 以上。

【0194】 (19) 於所述 (1) ~ (18) 中任一項中，所述聚合物化合物可包含 M_n 為 500 以上的化合物，亦可包含 M_n 為 600 以上的化合物，亦可包含 M_n 為 1000 以上的化合物。

【0195】 (20) 於所述 (19) 中，所述化合物的 M_n 可為 20000 以下、15000 以下、10000 以下、5000 以下、4000 以下、或 3000 以下。

【0196】 (21) 於所述 (1) ~ (18) 中任一項中，所述聚合物化合物可至少包含 M_n 為 1000 以上的化合物。

【0197】 (22) 於所述 (21) 中，所述化合物的 M_n 可為 1000 以上且 20000 以下、1000 以上且 15000 以下、1000 以上且 10000 以下、1000 以上且 5000 以下、1000 以上且 4000 以下、或 1000 以上且 3000 以下。

【0198】 (23) 於所述 (1) ~ (22) 中任一項中，所述比 C_n/S_n 可為 25 ppm·m⁻²·g 以上、26 ppm·m⁻²·g 以上、50 ppm·m⁻²·g 以上、或 90 ppm·m⁻²·g 以上。

【0199】 (24) 於所述 (1) ~ (23) 中任一項中，所述比 C_n/S_n

可為 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $730 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $600 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下、或 $410 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0200】 (25) 於所述 (1) ~ (24) 中任一項中，所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 以質量基準計可多於 8 ppm，亦可為 10 ppm 以上、13 ppm 以上、15 ppm 以上、30 ppm 以上、40 ppm 以上、50 ppm 以上、80 ppm 以上、或 100 ppm 以上。

【0201】 (26) 於所述 (1) ~ (25) 中任一項中，所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 以質量基準計可為 3000 ppm 以下、2500 ppm 以下、2000 ppm 以下、1000 ppm 以下、600 ppm 以下、500 ppm 以下、300 ppm 以下、或 200 ppm 以下。

【0202】 (27) 於所述 (1) ~ (26) 中任一項中，所述負極電極材料的比表面積 S_n 可為 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、或 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

【0203】 (28) 於所述 (1) ~ (27) 中任一項中，所述負極電極材料的比表面積 S_n 可為 $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、或 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

【0204】 (29) 於所述 (1) ~ (28) 中任一項中，所述負極電極材料可包含碳質材料。

【0205】 (30) 於所述 (29) 中，所述負極電極材料中的所述碳質材料的含量 C_c 可為 0.01 質量%以上、0.1 質量%以上、0.2 質量%以上、0.3 質量%以上、或 0.45 質量%以上。

【0206】 (31) 於所述 (29) 或 (30) 中，所述負極電極材料中的所述碳質材料的含量 C_c 可為 5 質量%以下、3.5 質量%以下、或 3 質量%以下。

【0207】 (32) 於所述 (29) ~ (31) 中任一項中，所述碳質材料可包含具有未滿 32 μm 的粒徑的第二碳質材料。

【0208】 (33) 於所述 (32) 中，所述第二碳質材料於所述碳質材料整體中所佔的比例可為 10 質量%以上、40 質量%以上、50 質量%以上、或 60 質量%以上。

【0209】 (34) 於所述 (32) 或 (33) 中，所述第二碳質材料於所述碳質材料整體中所佔的比例可為 100 質量%以下、或 90 質量%以下。

【0210】 (35) 於所述 (1) ~ (34) 中任一項中，所述負極電極材料可更包含有機防縮劑。

【0211】 (36) 於所述 (35) 中，所述有機防縮劑（或所述負極電極材料）可包含硫元素含量為 2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上或 3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上的第一有機防縮劑。

【0212】 (37) 於所述 (36) 中，所述第一有機防縮劑的硫元素含量可為 9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下，亦可為 8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下或 7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下。

【0213】 (38) 於所述 (36) 或 (37) 中，所述第一有機防縮劑可包含縮合物，所述縮合物包含具有含硫基的芳香族化合物的單元，且所述縮合物可包含選自由雙芳烴化合物的單元及單環式的

芳香族化合物的單元所組成的群組中的至少一種作為所述芳香族化合物的單元。

【0214】 (39) 於所述 (38) 中，所述縮合物可包含所述雙芳烴化合物的單元及所述單環式的芳香族化合物的單元。

【0215】 (40) 於所述 (38) 或 (39) 中，所述單環式的芳香族化合物的單元可包含羥基芳烴化合物的單元。

【0216】 (41) 於所述 (38) 中，所述含硫基可包含選自由磺酸基及磺醯基所組成的群組中的至少一種。

【0217】 (42) 於所述 (35) 中，所述有機防縮劑 (或所述負極電極材料) 可包含硫元素含量未滿 2000 $\mu\text{mol/g}$ (或 1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下或者 800 $\mu\text{mol/g}$ 以下) 的第二有機防縮劑。

【0218】 (43) 於所述 (36) ~ (41) 中任一項中，所述有機防縮劑(或所述負極電極材料)可更包含硫元素含量未滿 2000 $\mu\text{mol/g}$ (或 1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下或者 800 $\mu\text{mol/g}$ 以下) 的第二有機防縮劑。

【0219】 (44) 於所述 (42) 或 (43) 中，所述第二有機防縮劑的硫元素含量可為 400 $\mu\text{mol/g}$ 以上。

【0220】 (45) 於所述 (43) 中，所述第一有機防縮劑於所述第一有機防縮劑與所述第二有機防縮劑的總量中所佔的比率可為 20 質量%以上或 25 質量%以上。

【0221】 (46) 於所述 (43) 或 (45) 中，所述第一有機防縮劑於所述第一有機防縮劑與所述第二有機防縮劑的總量中所佔的比率可為 80 質量%以下或 75 質量%以下。

【0222】 (47) 於所述 (35) ~ (46) 中任一項中，所述負極電極材料中所含的所述有機防縮劑的含量可為 0.01 質量%以上或 0.05 質量%以上。

【0223】 (48) 於所述 (35) ~ (47) 中任一項中，所述負極電極材料中所含的所述有機防縮劑的含量可為 1.0 質量%以下或 0.5 質量%以下。

【0224】 (49) 於所述 (1) ~ (48) 中任一項中，所述電解液可包含所述聚合物化合物。

【0225】 (50) 於所述 (49) 中，所述電解液中的所述聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 500 ppm 以下、300 ppm 以下、或 200 ppm 以下。

【0226】 (51) 於所述 (49) 或 (50) 中，所述電解液中的聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 1 ppm 以上、或 5 ppm 以上。

【0227】 (52) 於所述 (49) 中，所述電解液中的所述聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 100 ppm 以上，亦可為 200 ppm 以上或 500 ppm 以上，亦可高於 500 ppm，亦可為 600 ppm 以上。

【0228】 (53) 於所述 (52) 中，所述電解液中的所述聚合物化合物的濃度以質量基準計可為 5000 ppm 以下、4000 ppm 以下、3000 ppm 以下、2500 ppm 以下、或 2400 ppm 以下。

【0229】 (54) 於所述 (52) 或 (53) 中，所述聚合物化合物可至少包含 Mn 為 500 以上（或 600 以上，較佳為 1000 以上）的化合物。

【0230】 (55) 於所述 (54) 中，所述化合物的 Mn 可為 5000 以下，亦可為 4000 以下或 3000 以下。

【0231】 (56) 於所述 (1) ~ (55) 中任一項中，所述負極電極材料可包含硫酸鋇。

【0232】 (57) 於所述 (56) 中，所述負極電極材料中的所述硫酸鋇的含量可為 0.05 質量%以上或 0.10 質量%以上。

【0233】 (58) 於所述 (56) 或 (57) 中，所述負極電極材料中的所述硫酸鋇的含量可為 3 質量%以下或 2 質量%以下。

【0234】 [實施例]

以下，基於實施例及比較例來具體地說明本發明，但本發明並不限定於以下實施例。

【0235】 《鉛蓄電池 E1~鉛蓄電池 E12 及鉛蓄電池 R1》

(1) 鉛蓄電池的準備

(a) 負極板的製作

將作為原料的鉛粉、硫酸鋇、碳質材料、聚合物化合物（聚丙二醇，Mn=2000）及有機防縮劑 e1 與適量的硫酸水溶液混合，獲得負極糊劑。此時，以均按照所述順序求出的比 C_n/S_n 及負極電極材料（負極糊劑的固體成分）中的碳質材料的含量 C_c 為表 1 所示的值，並且硫酸鋇的含量為 0.6 質量%、有機防縮劑的含量為 0.1 質量%的方式將各成分混合。比 C_n/S_n 可藉由調節按照所述順序求出的負極電極材料的比表面積 S_n 及負極電極材料（負極糊劑的固體成分）中的聚合物化合物的含量 C_n 來調節。將所得的負極糊劑

填充至 Pb-Ca-Sn 合金製的延展柵格的網眼部，進行熟化乾燥，獲得未化學轉化的負極板。作為有機防縮劑 e1，使用導入有磺酸基的雙酚化合物的利用甲醛所得的縮合物（硫元素含量：5000 $\mu\text{mol/g}$ 、 $M_w=9600$ ）。再者，鉛蓄電池 R1 中不使用聚合物化合物，鉛蓄電池 E12 中不使用碳質材料地製作負極板。

【0236】 (b) 正極板的製作

將作為原料的鉛粉與硫酸水溶液混合，獲得正極糊劑。將正極糊劑填充至 Pb-Ca-Sn 合金製的延展柵格的網眼部，進行熟化乾燥，獲得未化學轉化的正極板。

【0237】 (c) 試驗電池的製作

試驗電池的額定電壓為 2 V，額定 5 小時率容量為 32 Ah。試驗電池的極板群組包括 7 張正極板及 7 張負極板。負極板收容於由聚乙烯製的微多孔膜所形成的袋狀隔離件中，與正極板交替積層，形成極板群組。將極板群組與電解液（硫酸水溶液）一起收容於聚丙烯製的電池槽中，於電池槽內實施化學轉化，製作液式的鉛蓄電池。化學轉化後的電解液的比重為 1.28（20°C 換算）。再者，鉛蓄電池 E1～鉛蓄電池 E11 中，按照所述順序求出的電解液中的聚合物化合物的濃度為 300 ppm 以下。

【0238】 再者，按照所述順序測定的聚合物化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，於 3.2 ppm 以上且 3.42 ppm 以下的化學位移的範圍觀察到源自氧基伸丙基單元的 $-\text{CH}_2-$ 的峰值，於超過 3.42 ppm 且 3.8 ppm 以下的化學位移的範圍觀察到源自氧基伸丙基單元的 $-\text{CH}$ 及

-CH₂-的峰值。另外，於 ¹H-NMR 光譜中，3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的峰值的積分值於該峰值的積分值、與氧原子鍵結的-CH₂-基的氫原子的峰值的積分值、與氧原子鍵結的-CH<基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例為 98.1%。

【0239】 (2) 評價

(a) 過充電電量

使用所述鉛蓄電池，於以下條件下實施。

為了較 JIS D5301 中指定的通常的 4 分鐘-10 分鐘試驗而言成為過充電條件，於 75°C ± 3°C 下實施放電 1 分鐘-充電 10 分鐘的試驗（1 分鐘-10 分鐘試驗）（高溫輕負載試驗）。於高溫輕負載試驗中，藉由將充放電反覆循環 1220 次來進行高溫輕負載試驗。將至循環 1220 次為止的各循環中的過充電電量（充電電量-放電電量）合計，並進行平均化，藉此求出每一循環的過充電電量（Ah）。藉由將鉛蓄電池 R1 的每一循環的過充電電量（Ah）設為 100 時的比率（%）來評價過充電電量。

放電：25 A、1 分鐘

充電：2.47 V/單元、25 A、10 分鐘

水槽溫度：75°C ± 3°C

【0240】 (b) 充電接受性

使用滿充電後的試驗電池，測定第 10 秒的電量。具體而言，將試驗電池以 6.4 A 放電 30 分鐘，放置 16 小時。然後，將電流的上限設為 200 A，以 2.42 V/單元對試驗電池進行定電壓充電，測

定此時的 10 秒鐘的累計電量（第 10 秒的電量）。所有作業均於 25 °C 的水槽中進行。

【0241】 (c) 輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能

於 $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下，將所述 (a) 中的高溫輕負載試驗後的滿充電後的試驗電池以放電電流 150 A 放電至端子電壓達到 1.0 V/單元，求出此時的放電時間(輕負載試驗後的低溫 HR 放電持續時間) (s)。放電持續時間越長，低溫 HR 放電性能越優異。藉由將鉛蓄電池 R1 的放電持續時間設為 100 時的比率 (%) 來評價各電池的低溫 HR 放電性能。

【0242】 將鉛蓄電池 E1～鉛蓄電池 E12 及鉛蓄電池 R1 的結果示於表 1 中。

【0243】 [表 1]

電池 No.	碳質材料		負極電極材料的比面積 S_n ($m^2 \cdot g^{-1}$)	聚合物化合物		過充電電量 (%)	充電接受性 (%)	低溫 HR 放電性能 (%)
	比表面積 S_c ($m^2 \cdot g^{-1}$)	負極電極材料 中的含量 (質量%)		負極電極材料 中的含量 C_n (質量 ppm)	比 C_n/S_n (質量 ppm· m^{-2} ·g)			
R1	70	0.3	0.71	0	0	100	100	100
E1	70	0.3	0.71	200	282	62	84	125
E2	70	0.6	0.92	200	217	68	95	127
E3	2	0.3	0.506	50	99	87	93	123
E4	2	1	0.52	200	385	49	87	113
E5	130	0.3	0.89	100	112	81	92	125
E6	130	0.5	1.15	500	435	41	85	104
E7	25	0.3	0.575	15	26	95	97	107
E8	25	0.8	0.7	200	286	55	91	121
E9	650	0.3	2.45	1000	408	44	77	110
E10	650	0.45	3.425	2000	584	36	83	88
E11	650	0.45	3.425	2500	730	31	81	16
E12	-	0	0.5	20	40	90	93	112

【0244】 如表 1 所示，藉由在負極電極材料中含有聚合物化合物，並且使比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上，可在降低過充電電量的同時亦抑制充電接受性的下降。即便於過充電電量降低至約 30% 或約 40% 的情況下，亦可確保 77% 以上的高充電接受性。認為過充電電量降低的原因在於，鉛的表面藉由聚合物化合物的吸附而被覆蓋，藉此負極板中的氫過電壓上升。另外，認為充電接受性的下降得到抑制的原因在於，藉由鉛表面由聚合物化合物薄薄地覆蓋，難以阻礙硫酸鉛的溶出。認為充電接受性的下降亦可藉由抑制聚合物化合物在鉛的細孔內的偏向存在、離子變得容易移動來抑制。

【0245】 將表 1 的比 C_n/S_n 與低溫 HR 放電性能之間的關係示於圖 2 中。如表 1 及圖 2 所示，鉛蓄電池 E1~鉛蓄電池 E9 中，儘管負極電極材料包含聚合物化合物，但出乎預料獲得了高的低溫 HR 放電性能。認為其原因在於：藉由抑制聚合物化合物在細孔內的偏向存在，離子變得容易移動；以及抑制過充電時的氫氣的產生，減少了由氫氣的碰撞引起的負極活性物質的結構變化。若鉛的表面被聚合物化合物過度覆蓋，則有低溫 HR 放電性能下降的傾向。因此，就確保更高的低溫 HR 放電性能的觀點而言，比 C_n/S_n 較佳為 $450 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下，更佳為 $410 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【0246】 將表 1 的比 C_n/S_n 與充電接受性之間的關係示於圖 3 中。將表 1 的過充電電量與充電接受性之間的關係示於圖 4 中。於圖 3 及圖 4 中，分開表示負極電極材料中的碳質材料的含量 C_c 。

為 0.45 質量%以上的情況及未滿 0.45 質量%的情況。如圖 3 所示，於碳質材料為 0.45 質量%以上的情況下，與未滿 0.45 質量%的情況相比，抑制充電接受性下降的效果顯著變高。圖 4 中可知，於碳質材料為 0.45 質量%以上的情況下，與未滿 0.45 質量%的情況相比，可將過充電電量維持得低，同時亦獲得更高的充電接受性。認為此種效果的原因在於，藉由使負極電極材料中含有容易薄薄地覆蓋鉛的表面的聚合物化合物，並且控制比 C_n/S_n ，而容易取得兩特性的平衡。

【0247】 《鉛蓄電池 E13-1～鉛蓄電池 E16-1、鉛蓄電池 E13-2～鉛蓄電池 E16-2、及鉛蓄電池 E15-3～鉛蓄電池 E15-5》

使用具有表 2 所示的 Mn 的聚合物化合物（聚丙二醇）。以按照所述順序求出的負極電極材料（負極糊劑的固體成分）中的聚合物化合物的含量 C_n 為表 2 所示的的方式，將負極糊劑的構成成分混合。除該些以外，以與鉛蓄電池 E1 相同的方式製作試驗電池，並進行評價。E13-2～E16-2 中使用的聚合物化合物分別與 E13-1～E16-1 中使用的聚合物化合物相同。E15-3～E15-5 中使用的聚合物化合物分別與 E15-1 及 E15-2 中使用的聚合物化合物相同。

【0248】 再者，關於聚合物化合物，於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，3.2 ppm～3.8 ppm 的峰值的積分值於該峰值的積分值、與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例為 90.8%～98.7%。

【0249】 將鉛蓄電池 E13-1～鉛蓄電池 E16-1、鉛蓄電池 E13-2～鉛蓄電池 E16-2 及鉛蓄電池 E15-3～鉛蓄電池 E15-5 的結果示於表 2 中。表 2 中亦一併示出鉛蓄電池 R1 的結果。

【0250】 [表 2]

	R1	E13-1	E14-1	E15-1	E16-1	E13-2	E14-2	E15-2	E16-2	E15-3	E15-4	E15-5
負極電極材料中的聚合物化合物化合物的含量 C _n (質量 ppm)	-	82		350		800						
比 C _n /S _n (質量 ppm·m ² ·g)	-	117		493		1127		327		114		
聚合物化合物的 Mn	-	400	1000	2000	3000	400	1000	2000	3000			
過充電量 (%)	100	95	81	76	74	57	51	48	45	25	58	80
充電接受性 (%)	100	96	94	92	91	58	57	55	54	30	77	105
輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能 (%)	100	101	123	131	134	82	90	94	96	8	113	128

【0251】 如表 2 所示，若聚合物化合物的 M_n 為 1000 以上，則降低過充電電量的效果提高。認為其原因在於，聚合物化合物容易留在負極電極材料中。進而，若 M_n 為 1000 以上，則可確保優異的高溫輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能。認為其原因在於，藉由過充電電量變低，而抑制由氫氣與負極活性物質碰撞引起的負極活性物質的結構變化。

【0252】 《鉛蓄電池 E17-1～鉛蓄電池 E20-1 及鉛蓄電池 E17-2～鉛蓄電池 E20-2》

將具有表 3 所示的 M_n 的聚合物化合物（聚丙二醇）添加至負極電極材料及電解液中。以按照所述順序求出的負極電極材料（負極糊劑的固體成分）中的聚合物化合物的含量 C_n 為表 3 所示的的方式，調節負極糊劑的組成。以按照所述順序求出的電解液中的聚合物化合物的濃度為表 3 所示的的方式，於電解液中添加聚合物化合物。除該些以外，以與鉛蓄電池 E1 相同的方式製作試驗電池，進行過充電電量的評價。E17-1～E20-1 中使用的聚合物化合物分別與 E13-1～E16-1 中使用的聚合物化合物相同。E17-2～E20-2 中使用的聚合物化合物亦分別與 E13-1～E16-1 中使用的聚合物化合物相同。

將鉛蓄電池 E17-1～鉛蓄電池 E20-1 及鉛蓄電池 E17-2～鉛蓄電池 E20-2 的結果示於表 3 中。表 3 中亦一併示出鉛蓄電池 R1 的結果。

【0253】 [表 3]

	R1	E17-1	E18-1	E19-1	E20-1	E17-2	E18-2	E19-2	E20-2
負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n (質量 ppm)	-	31				62			
比 C_n/S_n (質量 ppm·m ² ·g)	-	44				44			
電解液中的聚合物化合物的濃度 (質量 ppm)	-	1200				2400			
負極電極材料中及電解液中的聚合物化合物的 Mn	-	400	1000	2000	3000	400	1000	2000	3000
過充電電量 (%)	100	96	77	85	83	83	77	79	51

【0254】 如表 3 所示，若聚合物化合物的 Mn 為 1000 以上，則降低過充電電量的效果顯著提高。認為其原因在於，對鉛的吸附性提高。另外認為，藉由於電解液中以一定程度的濃度包含聚合物化合物，亦抑制聚合物化合物自負極板的溶出。

【0255】 《鉛蓄電池 E21～鉛蓄電池 E23 及鉛蓄電池 R2～鉛蓄電池 R4》

使用具有表 4 所示硫 (S) 元素含量的有機防縮劑。另外，以按照所述順序求出的負極電極材料 (負極糊劑的固體成分) 中的聚合物化合物的含量 C_n 為表 4 所示的值的的方式，將負極糊劑的構成成分混合。除該些以外，以與鉛蓄電池 E1 相同的方式製作試驗電池，並進行過充電電量及充電接受性的評價。另外，使用鉛蓄電池，按照下述 (d) 的順序進行初期的低溫 HR 放電性能的評價。

【0256】 作為有機防縮劑，使用下述物質。

(e2): 木質素磺酸鹽 (硫元素含量: 600 $\mu\text{mol/g}$, $M_w=5500$)

(e3): 導入有磺酸基的雙酚化合物的利用甲醛所得的縮合物 (硫元素含量: 3000 $\mu\text{mol/g}$ 、 $M_w=9000$)

(e4): 導入有磺酸基的雙酚化合物的利用甲醛所得的縮合物 (硫元素含量: 7000 $\mu\text{mol/g}$ 、 $M_w=9000$)

再者，關於有機防縮劑中的硫元素含量 ($\mu\text{mol/g}$)，拆解鉛蓄電池來提取各有機防縮劑而測定的值與製備負極電極材料前的值實質上並無差異。

【0257】 (d) 初期的低溫 HR 放電性能

於 $-15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下，將滿充電後的試驗電池以放電電流 150 A 放電至端子電壓達到 1.0 V/單元，求出此時的放電時間(初期的低溫 HR 放電持續時間)(s)。放電持續時間越長，低溫 HR 放電性能越優異。

【0258】 另外，關於鉛蓄電池 R1 及鉛蓄電池 E15-1，亦按照所述來進行初期的低溫 HR 放電性能及充電接受性的評價。

鉛蓄電池 E21、鉛蓄電池 E22、鉛蓄電池 E15-1、及鉛蓄電池 E23 的過充電電量及初期的低溫 HR 放電性能分別藉由將使用相同硫元素含量的有機防縮劑的鉛蓄電池 R2、鉛蓄電池 R3、鉛蓄電池 R1、及鉛蓄電池 R4 的資料設為 100 時的比率 (%) 來進行評價。

【0259】 鉛蓄電池 E21、鉛蓄電池 E22、鉛蓄電池 E15-1、及鉛蓄電池 E23 的充電接受性分別藉由將使用相同硫元素含量的有機防縮劑的鉛蓄電池 R2、鉛蓄電池 R3、鉛蓄電池 R1、及鉛蓄電池 R4 的第 10 秒的電量設為 100 時的比率 (%) 來進行評價。

【0260】 將鉛蓄電池 E21~鉛蓄電池 E23 及鉛蓄電池 R2~鉛蓄電池 R4 的結果示於表 4 中。表 4 中亦一併示出鉛蓄電池 R1 及鉛蓄電池 E15-1 的結果。

【0261】 [表 4]

	R2	E21	R3	E22	R1	E15-1	R4	E23
負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n (質量 ppm)	0	82	0	82	0	82	0	82
比 C_n/S_n (質量 ppm·m ² ·g)	0	117	0	117	0	117	0	117
有機防縮劑	e2		e3		e1		e4	
有機防縮劑的 S 元素含量 (μmol/g)	600		3000		5000		7000	
過充電電量 (%)	100	75	100	75	100	76	100	75
充電接受性 (%)	100	85	100	92	100	92	100	95
初期的低溫 HR 放電性能 (%)	100	113	100	107	100	105	100	104

【0262】 如表 4 所示，若併用聚合物化合物與第一有機防縮劑(較佳為硫元素含量為 3000 μmol/g 以上的有機防縮劑)，則進一步抑制充電接受性的下降。若使用第一有機防縮劑，則與使用硫元素含量少的有機防縮劑的情況相比，放電時生成的硫酸鉛的粒子尺寸小，比表面積變大，因此硫酸鉛不易被聚合物化合物被覆。認為其結果，於使用第一有機防縮劑的情況下，與使用硫元素含量少的有機防縮劑的情況相比，抑制充電接受性的下降。

【0263】 另外，若併用木質素磺酸鹽等硫元素含量少的第二有機防縮劑與聚合物化合物，則初期的低溫 HR 放電性能大大提高。認為其原因在於，藉由聚合物化合物的界面活性作用，第二有機防縮劑在硫酸中形成的膠體的粒徑與不使用聚合物化合物的情況相比變小，藉此放電反應變得容易進行。另一方面，關於硫元素含量多的第一有機防縮劑，即便於不使用聚合物化合物的情況下，生成的膠體的粒徑亦小，因此伴隨聚合物化合物的添加的粒徑的變化小。因此，認為低溫 HR 放電性能的提高效果變小。

【0264】 《鉛蓄電池 E24～鉛蓄電池 E28》

對於具有表 5 所示的硫 (S) 元素含量的第一有機防縮劑及/

或第二有機防縮劑，以按照所述順序求出的各有機防縮劑的含量為表 5 所示的的方式將各成分混合。除該些以外，以與鉛蓄電池 E1 相同的方式製作試驗電池，並進行充電接受性的評價。再者，作為第一有機防縮劑，使用與鉛蓄電池 E1 相同的 (e1)，作為第二有機防縮劑，使用與 E20 相同的木質素磺酸鹽 (e2)。再者，關於有機防縮劑中的硫元素含量 ($\mu\text{mol/g}$)，拆解鉛蓄電池來提取各有機防縮劑而測定的值與製備負極電極材料前的值實質上並無差異。

鉛蓄電池 E24～鉛蓄電池 E28 的充電接受性藉由將鉛蓄電池 E24 的第 10 秒的電量設為 100 時的比率 (%) 來進行評價。

【0265】 將鉛蓄電池 E24～鉛蓄電池 E28 的結果示於表 5 中。

【0266】 [表 5]

	E24	E25	E26	E27	E28
負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C_n (質量 ppm)	82				
比 C_n/S_n (質量 ppm·m ² ·g)	117				
第一有機防縮劑 (S 元素含量 5000 $\mu\text{mol/g}$) (質量%)	0	0.05	0.1	0.15	0.2
第二有機防縮劑 (S 元素含量 600 $\mu\text{mol/g}$) (質量%)	0.2	0.15	0.1	0.05	0
充電接受性 (%)	100	105	111	108	103

【0267】 如表 5 所示，於使用聚合物化合物的情況下，藉由併用兩種的有機防縮劑而獲得高的充電接受性。併用第一有機防縮劑與第二有機防縮劑的情況下的結果，較根據單獨使用各有機防縮劑的情況而設想的充電接受性的值更優異。據此可謂，於使用聚合物化合物的情況下，藉由使用第一有機防縮劑及第二有機防縮劑，可獲得協同效果。

【0268】 《鉛蓄電池 E29》

使用有機防縮劑 e5 (導入有磺酸基的雙酚 S 化合物與苯酚磺酸的利用甲醛所得的縮合物 (硫元素含量 : 4000 $\mu\text{mol/g}$ 、 $M_w=8000$))。除此之外，以與鉛蓄電池 E15-1 相同的方式製作試驗電池，並進行評價。

【0269】 《鉛蓄電池 R5-1、鉛蓄電池 R5-2、鉛蓄電池 R6-1 及鉛蓄電池 R6-2》

於將負極糊劑的構成成分混合時，以負極電極材料中的含量為表 6 所示的的方式添加木質素磺酸鹽 (硫元素含量為 600 $\mu\text{mol/g}$ 、 $M_w=5500$) 或油來代替聚合物化合物。除此以外，以與鉛蓄電池 E15-1 相同的方式製作試驗電池，並進行評價。作為油，使用石蠟系油。石蠟系油及木質素磺酸鹽均於將氘代氯仿用作溶劑而測定的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍不具有峰值。

【0270】 將鉛蓄電池 E29、鉛蓄電池 R5-1、鉛蓄電池 R5-2、鉛蓄電池 R6-1 及鉛蓄電池 R6-2 的結果示於表 6 中。表 6 中亦一併示出鉛蓄電池 R1 及鉛蓄電池 E15-1 的結果。

【0271】 [表 6]

	R1	E15-1	E29	R5-1	R5-2	R6-1	R6-2
負極電極材料中的聚合物化合物的含量 C _n (質量 ppm)	0	82	82	0		0	0
比 C _n /S _n (質量 ppm·m ⁻² ·g)	0	117	117	0		0	0
有機防縮劑 (負極電極材料中的含量 (質量%))	e1 (0.1)	e1 (0.1)	e5 (0.1)	e1 (0.1)		e1 (0.1)	e1 (0.1)
添加劑	-	-	-	木質素磷酸鹽		油	
(負極電極材料中的含量)	100	76	74	82 質量 ppm	0.1 質量%	82 質量 ppm	0.1 質量%
過充電電量 (%)	100	92	93	100	86	101	82
充電接受性 (%)	100	92	93	100	87	99	90
輕負載試驗後的低溫 HR 放電性能 (%)	100	131	128	-	136	-	109

【0272】 如表 6 所示，鉛蓄電池 E15-1 及鉛蓄電池 E29 中，即便負極電極材料中的聚合物化合物的含量極少而為 82 ppm，亦可有效果地降低過充電電量。另一方面，使用木質素磺酸鹽或油的鉛蓄電池 R5-1 或鉛蓄電池 R6-1 中，與使用聚合物化合物的鉛蓄電池 E15-1 及鉛蓄電池 E29 不同，完全看不到降低過充電電量的效果。據此認為，於負極電極材料中，聚合物化合物處於對鉛或硫酸鉛的吸附作用等相互作用與木質素磺酸鹽或油不同的狀態。如上所述，即便代替聚合物化合物而使用現有的有機系添加劑（具體而言，於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍不具有峰值者），亦無法獲得降低過充電電量的效果。因此，鉛蓄電池 R5-1 及鉛蓄電池 R6-1 中，抑制過充電時氫的產生的效果小，減液抑制效果小。

【0273】 另外，如 R5-2 及 R6-2 所示，即便為使用木質素磺酸鹽或油的情況，於負極電極材料中的含量多的情況下，亦以一定程度獲得過充電電量的降低效果。但是，若以獲得過充電電量的降低效果的程度添加木質素磺酸鹽或油，則充電接受性亦下降。即，現有的有機系添加劑中，難以在降低過充電電量的同時，抑制充電接受性的下降。與此相對，鉛蓄電池 E15-1 及鉛蓄電池 E29 中，儘管獲得過充電電量的高的降低效果，但亦抑制充電接受性的下降，可確保高的充電接受性。據此認為，負極電極材料中，成為鉛或硫酸鉛的表面的大部分由聚合物化合物薄薄地覆蓋的狀態，負極板中的氫過電壓上升。另外認為，藉由鉛表面由聚合物化合

物薄薄地覆蓋，難以阻礙硫酸鉛的溶出，因此鉛蓄電池 E15-1 及鉛蓄電池 E29 中抑制充電接受性的下降。因此，與使用木質素磺酸鹽或油等其他有機系添加劑的情況相比，於使用聚合物化合物的情況下，可謂使降低過充電電量的效果及抑制充電接受性下降的效果並存的效果提高。

【0274】 另外，與鉛蓄電池 R1 相比，鉛蓄電池 E15-1 及鉛蓄電池 E29 中，即便於高溫輕負載試驗後，亦可確保高的低溫 HR 放電性能。認為其原因在於：藉由抑制聚合物化合物在鉛的細孔內的偏向存在，離子變得容易移動；以及抑制過充電時的氫氣的產生，減少了由氫氣的碰撞引起的負極活性物質的結構變化。

另外，由表 4 的結果可知，於使用有機防縮劑 e2～有機防縮劑 e4 的情況下，亦可獲得與鉛蓄電池 E15-1 或鉛蓄電池 E29 類似的效果。

【0275】 《鉛蓄電池 E30～鉛蓄電池 E36》

使用表 7 所示者作為聚合物化合物。另外，以按照所述順序求出的負極電極材料（負極糊劑的固體成分）中的聚合物化合物的含量 C_n 為表 7 所示的的方式，將負極糊劑的構成成分混合。除該些以外，以與鉛蓄電池 E1 相同的方式製作試驗電池，並進行評價。再者，關於聚合物化合物，於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，3.2 ppm～3.8 ppm 的峰值的積分值於該峰值的積分值、與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例為 97.6%～99.7%。

將鉛蓄電池 E30～鉛蓄電池 E36 的結果示於表 7 中。表 7 中亦一併示出鉛蓄電池 R1 的結果。

【0276】 [表 7]

	負極電極材料中的 聚合物化合物的含量 C_n (質量 ppm)	比 C_n/S_n (質量 ppm·m ⁻² ·g)	聚合物化合物		過充電電量 (%)	充電接受性 (%)
			種類	Mn		
R1	0	282	-	-	100	100
E30	300		聚丙二醇	2000	44	58
E31	300		聚氧基伸乙基聚氧基伸丙基丁基醚 (氧基伸丙基單元 43 mol%)	1800	44	81
E32	300		聚氧基伸丙基丁基醚	2390	55	85
E33	300		聚氧基伸乙基聚氧基伸丙基己二醇醚 (氧基伸丙基單元 20 mol%)	14000	37	54
E34	300		聚氧基伸丙基甲基醚	1800	45	78
E35	300		聚氧基伸丙基乙基醚	2200	45	77
E36	300		聚氧基伸丙基乙酸酯	1900	45	76

【0277】 如表 7 所示，於使用具有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的醚化物或酯化物的情況下，亦在降低過充電電量的同時抑制充電接受性的下降。

[產業上之可利用性]

【0278】 本發明的一方面的鉛蓄電池例如可較佳地用作車輛（汽車、摩托車等）的啟動用電源、電動車輛（堆高機（forklift）等）等產業用蓄電裝置等的電源。再者，該些用途僅為例示，並不限定於該些用途。

【符號說明】

【0279】

- 1:鉛蓄電池
- 2:負極板
- 3:正極板
- 4:隔離件
- 5:正極架部
- 6:負極架部
- 7:正極柱
- 8:貫通連接體
- 9:負極柱
- 11:極板群組
- 12:電池槽
- 13:隔壁

14:單元室

15:蓋

16:負極端子

17:正極端子

18:液口栓

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，
所述負極板包括負極電極材料，
所述負極電極材料包含聚合物化合物，
所述聚合物化合物的 M_n 為 500 以上且 20000 以下，
所述聚合物化合物於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，
在 3.2 ppm 以上且 3.42 ppm 以下的範圍具有源自氧基伸丙基單元的 $-\text{CH}_2-$ 峰值，

在超過 3.42 ppm 且 3.8 ppm 以下的範圍具有源自氧基伸丙基單元的 $-\text{CH}<$ 及 $-\text{CH}_2-$ 峰值，

所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 $25 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以上且 $800 \text{ ppm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$ 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物包含：與末端基鍵結的氧原子、以及與所述氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基及/或 $-\text{CH}<$ 基，且

於所述 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，所述峰值的積分值於所述峰值的積分值、所述 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值及所述 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例為 85% 以上。

【請求項3】 如請求項 2 所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構。

【請求項4】 一種鉛蓄電池，包括：正極板、負極板及電解液，

所述負極板包括負極電極材料，

所述負極電極材料包含聚合物化合物，所述聚合物化合物包含氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構，

所述聚合物化合物的 Mn 為 500 以上且 20000 以下，所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量 C_n 相對於所述負極電極材料的比表面積 S_n 之比 C_n/S_n 為 25 ppm·m⁻²·g 以上且 800 ppm·m⁻²·g 以下。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述比 C_n/S_n 為 450 ppm·m⁻²·g 以下。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述比 C_n/S_n 為 90 ppm·m⁻²·g 以上且 410 ppm·m⁻²·g 以下。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述比表面積 S_n 為 0.5 m²·g⁻¹ 以上。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料包含碳質材料，

所述負極電極材料中的所述碳質材料的含量 C_c 為 0.45 質量% 以上。

【請求項9】 如請求項 3 或請求項 4 所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物包含選自由具有所述氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的醚化物及具有所述氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構的羥基化合物的酯化物所組成的群組中的至少一種，

所述羥基化合物為選自由聚 C₂₋₄ 伸烷基二醇、包含氧基 C₂₋₄

伸烷基的重複結構的共聚物及多元醇的 C₂₋₄ 環氧烷加成物所組成的群組中的至少一種。

【請求項10】 如請求項 3 或請求項所述的鉛蓄電池，其中所述氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構至少包含氧基伸丙基單元的重複結構。

【請求項11】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物至少包含數量平均分子量為 1000 以上的化合物。

【請求項12】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料更包含硫元素含量為 2000 μmol/g 以上的第一有機防縮劑。

【請求項13】 如請求項 12 所述的鉛蓄電池，其中所述第一有機防縮劑包含縮合物，所述縮合物包含具有含硫基的芳香族化合物的單元，且

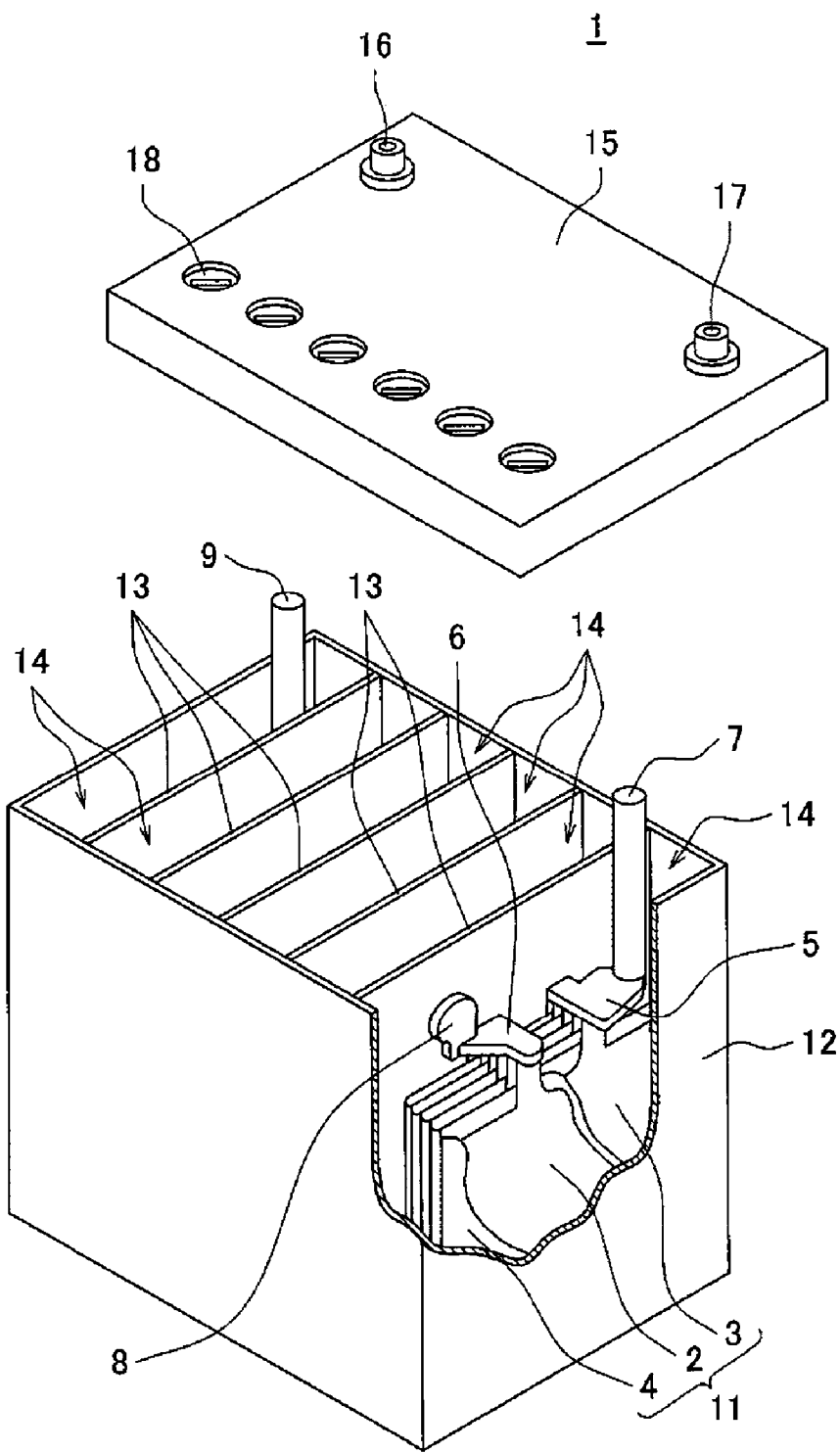
所述縮合物包含選自由雙芳烴化合物的單元及單環式的芳香族化合物的單元所組成的群組中的至少一種作為所述芳香族化合物的單元。

【請求項14】 如請求項 13 所述的鉛蓄電池，其中所述縮合物包含所述雙芳烴化合物的單元及所述單環式的芳香族化合物的單元。

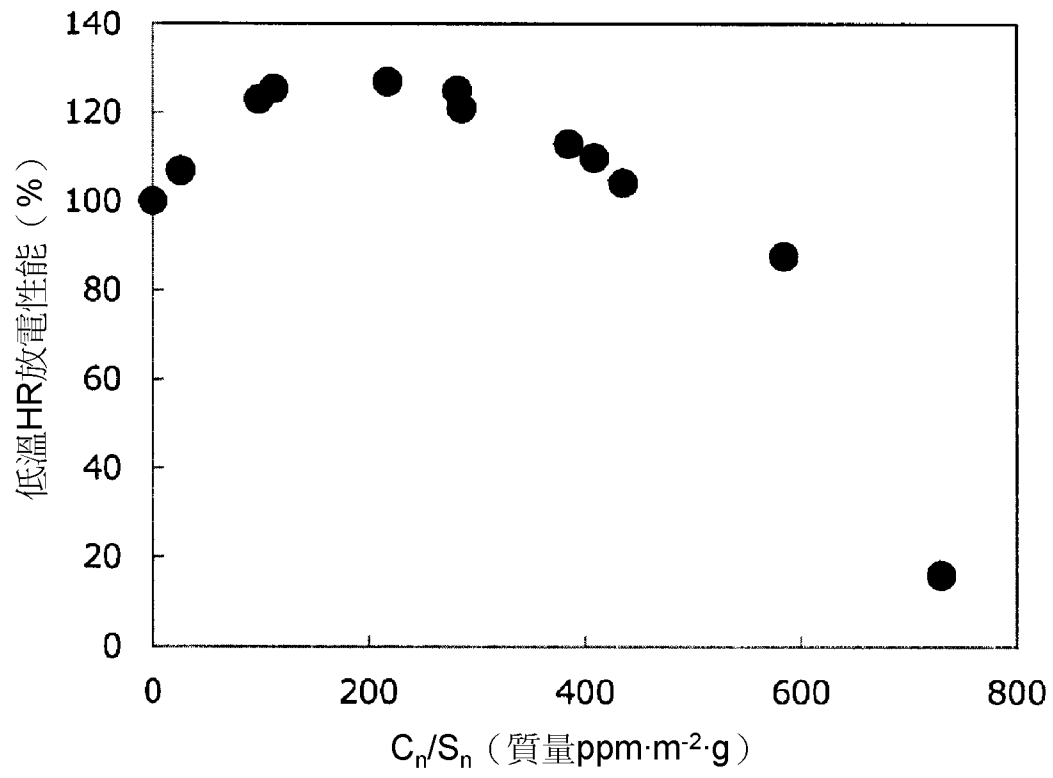
【請求項15】 如請求項 13 所述的鉛蓄電池，其中所述單環式的芳香族化合物的單元包含羥基芳烴化合物的單元。

【請求項16】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料更包含硫元素含量未滿 2000 $\mu\text{mol/g}$ 的第二有機防縮劑。

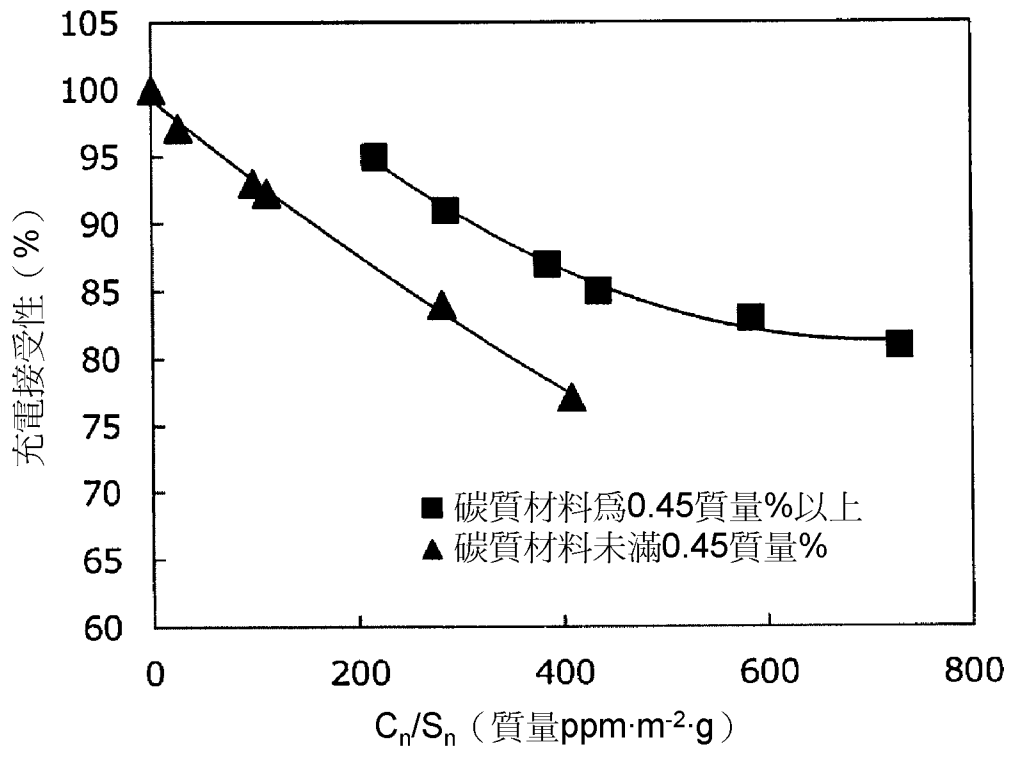
【發明圖式】



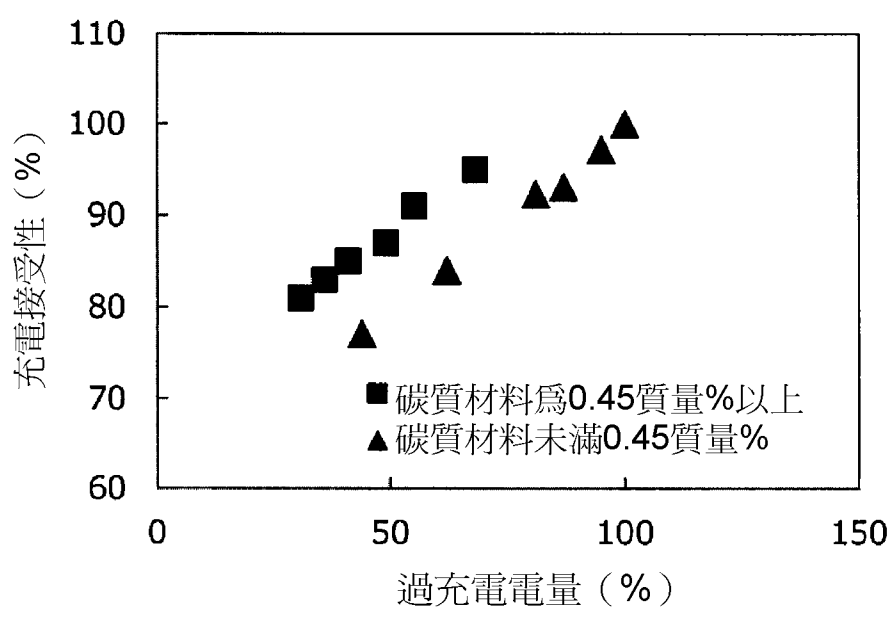
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】