



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202224238 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：110142940

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl. : H01M4/14 (2006.01)

H01M10/08 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2020/11/27 日本

2020-197585

(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：小嶋力郎 KOJIMA, RIKIO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

鉛蓄電池

(57)摘要

鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元。所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件。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使用氘代氯仿作為溶媒而測定的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。所述正極板包括正極電極材料。所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池

【中文】

鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元。所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件。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使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。所述正極板包括正極電極材料。所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【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、產業用以外，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。各極板包括集電體與電極材料。

【0003】 就對鉛蓄電池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。例如，專利文獻 1 提出一種鉛蓄電池，其特徵在於：於電解液及/或電極活性物質成形體中含有具有包含聚合度為 30 以上且 3000 以下的聚乙烯基醇、聚乙二醇、聚乙烯基吡咯啉酮、聚丙烯酸、或該些的酯的群組中的任一者的高分子化合物、或該高分子化合物與膠體狀硫酸鋇粒子的任一者。

【0004】 另外，鉛蓄電池有時於被稱為部分荷電狀態(*partial state of charge* , *PSOC*) 的充電不足狀態下使用。例如，搭載於怠速停止起動(*idling stop start* , *ISS*) 車上的鉛蓄電池於 *PSOC* 下使用。若鉛蓄電池以 *PSOC* 反覆使用，則有時會進行電池上部的電解液比重變低、電池下部的電解液比重變高的分層化。若進行分層化，則硫酸鉛容易於電極板的下部蓄積。若硫酸鉛的蓄積變得顯著，

則會發生即便蓄積的硫酸鉛充電亦難以還原為鉛的現象（硫酸化）。另一方面，由於在電極板的上部側容易發生充放電反應，因此於正極板的上部側正極電極材料的軟化、脫落變得顯著。該些結果會導致鉛蓄電池的壽命下降。因此，要求提高以 PSOC 使用鉛蓄電池時的壽命。

【0005】 專利文獻 2 揭示一種鉛蓄電池，包括：具有單元（cell）室的電池槽、設置於所述單元室內且具有隔離件與隔著所述隔離件而交替積層的正極板及負極板的極板群組、以及收容於單元室內的電解液。所述正極板具有包含正極材料的正極材料填充部、支撐所述正極材料填充部的正極集電體、及設置於該集電體的上部周緣部的正極耳部，所述負極板具有包含負極材料的負極材料填充部、支撐負極材料填充部的負極集電體、及設置於該集電體的上部周緣部的負極耳部。若將所述正極材料填充部及所述負極材料填充部的總表面積設為 $S1$ 、將所述正極材料填充部及所述負極材料填充部的表觀總體積設為 $V1$ ，則 $S1/V1$ 為 8.9 cm^{-1} 以上，若將所述正極材料的質量設為 $p1$ 、將所述負極材料的質量設為 $n1$ ，則 $p1/n1$ 為 1.35 以上。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-149981 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2017/099144 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 於以 PSOC 循環對鉛蓄電池進行充放電的情況下，特別是硫酸化大大影響壽命。為了抑制硫酸化，有利的是減小正極電極材料相對於負極電極材料的質量比(以下，稱為 PAM/NAM 比)。但是，實際上即便減小 PAM/NAM 比，亦無法那麼提高 PSOC 壽命性能。另外，若減小 PAM/NAM 比，則電解液的減少變得顯著。因而，難以及於確保以 PSOC 循環對鉛蓄電池進行充放電時的高的壽命性能的同時，降低電解液的減少量。

[解決課題之手段]

【0008】 本揭示的一方面是有關於一種鉛蓄電池，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，
所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件，

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使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 ^1H -核磁共振 (nuclear magnetic resonance, 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，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【0009】 本發明的另一方面是有關於一種鉛蓄電池，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，

所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件，

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，所述聚合物化合物含有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元 (unit) 的重複結構，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【圖式簡單說明】

【0010】

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

【實施方式】

【0011】 一般而言，於鉛蓄電池中，若減小 PAM/NAM 比，則負極電極材料的利用率下降，因此可減輕負極板中的硫酸化，可於一定程度上提高以 PSOC 循環反覆充放電時的壽命性能（以下，有時稱為 PSOC 壽命）。但是，藉由負極板的電位向高方向偏移，氫過電壓變小，因此過充電時的電解液的減少變得顯著。因此，於一般的鉛蓄電池中，PAM/NAM 比大多設定為 1.5 左右。

【0012】 若將 PAM/NAM 比控制為 1.4 以下，則可減輕負極板中的硫酸化。然而，PAM/NAM 比為 1.4 以下時，受到正極限制，正極電極材料的利用率提高，藉此容易進行正極電極材料的軟化。PAM/NAM 比為 1.4 以下時，如所述般，充電時的氣體產生變得顯著，因此軟化的正極電極材料因產生的氣體而脫落，從而達到鉛蓄電池的壽命。因此，實際上即便將 PAM/NAM 比控制為 1.4 以下，PSOC 壽命性能亦不會那麼提高。

【0013】 鑒於所述情況，本發明的一方面的鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元。極板群組包括負極板、正極板、以及介於負極板及正極板之間的隔離件。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，所述聚合物化合物於使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。正極板包括正極電極材料。正極電極材料相對於負極電極材料的質量比（PAM/NAM 比）為 1 以上且 1.4 以下。

再者，於所述 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的化學位移的範圍出現的峰值源自氧基 C_{2-4} 伸烷基單元。

【0014】 本發明的另一方面的鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元。極板群組包括負極板、正極板、以及介於負極板及正極板之間的隔離件。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，所述聚合物化合物含有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構。正極板包括正極電極材料。所述正極電極

材料相對於所述負極電極材料的質量比（PAM/NAM 比）為 1 以上且 1.4 以下。

【0015】於本發明的一方面及另一方面的鉛蓄電池中，將 PAM/NAM 比控制為 1 以上且 1.4 以下，並且負極電極材料包含所述般的聚合物化合物。根據此種構成，可於降低電解液的減少量的同時，確保高的 PSOC 壽命性能。電解液的減少量降低有利於鉛蓄電池的長壽命化。

【0016】於本發明的一方面及另一方面的鉛蓄電池中，可於降低電解液的減少量的同時確保高的 PSOC 壽命性能被認為是由於如下的理由引起。首先，藉由氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構，聚合物化合物容易取得線狀結構，因此於負極電極材料中，鉛的表面被聚合物化合物薄薄地廣泛覆蓋。於鉛表面的廣範圍區域，因由聚合物化合物覆蓋鉛的表面而導致氫過電壓上升，難以發生充電時及過充電時產生氫氣的副反應。藉此，可降低電解液的減少量。另外，於 PAM/NAM 比為 1 以上且 1.4 以下的情況下，藉由充放電而容易進行正極電極材料的軟化，但藉由聚合物化合物的作用而限制氫氣的產生，藉此可抑制正極電極材料的脫落。因此，可確保高的 PSOC 壽命性能。即便為極少量的聚合物化合物，亦可獲得降低電解液的減少量的效果，因此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，認為可發揮氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元對鉛的高吸附作用。另外，若 PAM/NAM 比 < 1，則於負極板整體中，難以獲得由聚合物化合物引起的使氫過電壓

上升的效果，因此難以降低電解液的減少量。

【0017】 所述般的聚合物化合物帶來的效果是藉由聚合物化合物覆蓋鉛的表面來發揮。因此，重要的是使聚合物化合物存在於鉛的附近，藉此，可有效地發揮聚合物化合物的效果。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。

【0018】 再者，PAM/NAM 比 > 1.4 時，藉由負極電極材料包含聚合物化合物，可獲得降低電解液的減少量的效果，但與負極電極材料不包含聚合物化合物的情況相比，PSOC 壽命性能下降。於負極電極材料包含聚合物化合物的情況下，容易形成於放電時生成的硫酸鉛的表面亦附著有聚合物化合物的狀態，因此有充電時的硫酸鉛的溶解及自鉛離子還原為鉛時的電子的授受受到阻礙的傾向。於 PAM/NAM 比 > 1.4 的情況下，受到負極限制，由於硫酸化而達到壽命。因此，可認為由附著於硫酸鉛的表面的聚合物化合物引起的所述阻礙作用變得明顯，如所述般 PSOC 壽命性能會下降。如此，於 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 與 PAM/NAM 比 > 1.4 下，基於聚合物化合物的 PSOC 壽命性能的行為完全不同。

【0019】 就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，PAM/NAM 比較佳為 1.1 以上。

【0020】 聚合物化合物可於具有對鉛的高吸附性的同時，亦薄薄地覆蓋鉛表面，因此即便負極電極材料中的聚合物化合物的含量為少量，亦可降低氫氣的產生。因此，可於降低電解液的減少量

的同時，確保優異的 PSOC 壽命性能。就確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計較佳為 600 ppm 以下。就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量較佳為 10 ppm 以上。

【0021】 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 ppm~3.8 ppm 的峰值的積分值於 3.2 ppm~3.8 ppm 的峰值的積分值、與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值、以及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}<$ 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，認為聚合物化合物容易吸附於鉛，並且藉由容易取得線狀結構而容易薄薄地覆蓋鉛表面。因此，可將電解液的減少量抑制得低，並且可確保更高的 PSOC 壽命性能。

【0022】 於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，在 3.2 ppm~3.8 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，認為聚合物化合物更容易吸附於鉛，並且藉由容易取得線狀結構而容易薄薄地覆蓋鉛表面。因此，可將電解液的減少量抑制得低，並且可確保更高的 PSOC 壽命性能。

【0023】 聚合物化合物可包含選自由具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的

重複結構的羥基化合物、羥基化合物的醚化物、及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、及多元醇的聚 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，可確保更高的 PSOC 壽命性能。另外，可將電解液的減少量抑制得低。

【0024】 聚合物化合物可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於具有對鉛的高吸附性的同時，亦抑制厚厚地附著於鉛表面，該些的平衡優異。因此，就可將電解液的減少量抑制得低，並且確保更高的 PSOC 壽命性能的方面而言有利。

【0025】 聚合物化合物可具有一個以上的疏水性基，疏水性基的至少一個可為碳數為 8 以上的長鏈脂肪族烴基。藉由此種疏水性基的作用，可抑制聚合物化合物對硫酸鉛的過度的被覆，可確保高的充電接受性，因此可獲得更高的 PSOC 壽命。聚合物化合物較佳為包含氧基伸乙基單元的重複結構。藉由聚合物化合物包含具有高親水性的氧基伸乙基單元的重複結構，可使聚合物化合物選擇性地吸附於鉛上。藉由疏水性基與親水性基的平衡，可更有效果地降低電解液的減少量，並且藉由獲得更高的充電接受性，可進一步提高 PSOC 壽命性能。

【0026】 再者，於鉛蓄電池中，只要可使聚合物化合物含有於負極電極材料中即可，負極電極材料中包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、及隔離件）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）中。

【0027】 鉛蓄電池適於用作液式（排氣式）鉛蓄電池。

【0028】 本說明書中，關於正極電極材料及負極電極材料的各自的質量、負極電極材料中的聚合物化合物的含量，是對自滿充電狀態的鉛蓄電池中取出的正極板或負極板求出。

【0029】 （用語的說明）

（電極材料）

負極電極材料及正極電極材料的各電極材料通常被保持於集電體。電極材料是指自極板除去集電體而得的部分。有時於極板貼附有墊、黏貼紙（pasting paper）等構件。由於此種構件（亦稱為貼附構件）與極板一體使用，因此包含於極板中。於極板包含貼附構件（墊、黏貼紙等）的情況下，電極材料是自極板除去集電體及貼附構件而得的部分。

【0030】 再者，正極板中，包層式正極板包括：多個多孔質的管、插入各管內的芯棒（spine）、連結多個芯棒（spine）的集電部、填充於插入有芯棒（spine）的管內的正極電極材料、以及連結多個管的連結座（spine protector）。於包層式正極板中，正極電極材料是自極板除去管、芯棒（spine）、集電部、及連結座（spine protector）而得的部分。於包層式正極板中，有時將芯棒（spine）與集電部

合起來稱為正極集電體。

【0031】 （PAM/NAM 比）

PAM/NAM 比是鉛蓄電池的一個單元中包含的正極電極材料的合計質量相對於一個單元中包含的負極電極材料的合計質量的比。於鉛蓄電池包含兩個以上的單元的情況下，正極電極材料及負極電極材料的合計質量分別是對兩個單元求出的合計質量的平均值。於鉛蓄電池包含三個以上的單元的情況下，各平均值是根據位於鉛蓄電池的端部的一個單元與位於中央附近的一個單元求出。

【0032】 （聚合物化合物）

聚合物化合物滿足下述的 (i) 及 (ii) 中的至少一個條件。

條件 (i)

聚合物化合物於使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值。

條件 (ii)

聚合物化合物包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構。

【0033】 於所述 (i) 中，3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍的峰值源自氧基 C_{2-4} 伸烷基單元。即，滿足條件 (ii) 的聚合物化合物亦為滿足條件 (i) 的聚合物化合物。滿足所述 (i) 的聚合物化合物可包含氧基 C_{2-4} 伸烷基單元以外的單體單元的重複結構，只要具有一定程度的分子量即可。滿足所述 (i) 或 (ii) 的聚合物化合物的數量平均分子量 (M_n) 例如可為 300 以上。

【0034】（氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元）

氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元為由 -O-R¹-（R¹ 表示 C₂₋₄ 伸烷基）表示的單元。

【0035】（數量平均分子量）

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。求出 Mn 時使用的標準物質設為聚乙二醇。

【0036】（滿充電狀態）

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 5301：2019 的定義來規定。更具體而言，將如下狀態設為滿充電狀態，即，於 25°C±2°C 的水槽中，以作為額定容量而記載的數值（將單位設為 Ah 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（V）或溫度換算為 20°C 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。

【0037】 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的鉛蓄電池。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。

【0038】（鉛蓄電池或鉛蓄電池的構成元件的上下方向）

本說明書中，鉛蓄電池或鉛蓄電池的構成元件（極板、電池槽、隔離件等）的上下方向是指於使用鉛蓄電池的狀態下，鉛蓄電池的鉛垂方向上的上下方向。正極板及負極板的各極板包括用於與外部端子連接的耳部。於多數鉛蓄電池中，耳部通常設置成於極板的上部向上方突出。

【0039】 以下，對本發明的實施方式的鉛蓄電池，按照主要的構成要件進行說明，但本發明並不限定於以下的實施方式。

【0040】 [鉛蓄電池]

（負極板）

負極板通常除了包括負極電極材料以外，亦包括負極集電體。

【0041】 （負極集電體）

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。若使用柵格狀的集電體作為負極集電體，則容易擔載負極電極材料，因此較佳。

【0042】 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的組成可不同。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。耳部的表面層可含有 Sn 或 Sn 合金。

【0043】（負極電極材料）

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（具體而言為鉛或硫酸鉛）。負極電極材料亦可包含選自由有機防縮劑、碳質材料及其他添加劑所組成的群組中的至少一種。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。

【0044】（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。

【0045】 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。重複結構可包含一種氧基 C_{2-4} 伸烷基單元，亦可包含兩種以上的氧基 C_{2-4} 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所述重複結構。

【0046】 具有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構的聚合物化合物中亦包含分類為界面活性劑（更具體而言為非離子界面活性劑）的聚合物化合物。

【0047】 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、多元醇的聚 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。

【0048】 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等。共聚物可為嵌段共聚物。

【0049】 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，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元醇、三元醇以上的多元醇（例如，甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、糖或糖醇）。作為脂肪族二元醇，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。作為糖或糖醇，例如可列舉：蔗糖、赤藻糖醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇。糖或糖醇可為鏈狀結構及環狀結構中的任一種。於多元醇的聚環氧烷加成物中，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，多元醇較佳為二元醇。

【0050】 醚化物具有 -OR² 基（式中，R² 為有機基），該 -OR² 基是將具有所述氧基 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-OR² 基。

【0051】 酯化物具有-O-C(=O)-R³ 基(式中，R³ 為有機基)，該-O-C(=O)-R³ 基是將具有所述氧基 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)-R³ 基。

【0052】 作為有機基 R² 及有機基 R³，分別可列舉烴基。烴基可具有取代基(例如，羥基、烷氧基、及/或羧基)。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具有脂肪族烴基(例如，烷基、烯基、炔基)作為取代基。作為取代基的脂肪族烴基的碳數例如可為 1~30，亦可為 1~20 或 1~10，亦可為 1~6 或 1~4。

【0053】 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。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，例如可列舉聯苯、雙芳基烷烴(例如，雙 C₆₋₁₀ 芳基

C₁₋₄ 烷烴（2,2-雙苯基丙烷）。

【0054】 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。

【0055】 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。

【0056】 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）。脂環族烴基中亦包含所述芳香族烴基的氫化物。

【0057】 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。脂肪族烴基可為飽和，亦可為不飽和。作為脂肪族烴基，可列舉烷基、烯基、炔基、具有兩個碳碳雙鍵的二烯基、具有三個碳碳雙鍵的三烯基等。脂肪族烴基可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種。

【0058】 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，三烯基中為 4 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，其中較佳為烷基及烯基。

【0059】 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、正壬基、正癸基、異癸基、十一烷基、月桂基（十二烷基）、十三烷基、肉豆蔻基、十五烷基、鯨蠟基、十七烷基、硬脂基、二十烷基、二十一烷基、山箭基。

【0060】 作為烯基的具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、順式-9-十七烯-1-基、棕櫚油烯基（palmitoleyl）、油烯基。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。

【0061】 聚合物化合物中，若使用選自由具有氧基 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所組成的群組中的至少一種，則可進一步提高 PSOC 壽命性能，因此較佳。另外，於使用該些聚合物化合物的情況下，亦可降低電解液的減少量。此種聚合物化合物中，較佳為具有氧基伸丙基單元的重複結構的聚合物化合物、或具有氧基伸乙基單元的重複結構的聚合物化合物等。

【0062】 聚合物化合物可具有一個以上的疏水性基。作為疏水性基，可列舉所述羥基中例如芳香族羥基、脂環族羥基、長鏈脂肪族羥基。作為長鏈脂肪族羥基，可列舉所述脂肪族羥基（烷基、烯基等）中碳數為 8 以上的脂肪族羥基。脂肪族羥基的碳數較佳為 12 以上，更佳為 16 以上。其中，具有長鏈脂肪族羥基的聚合物化合物不易發生對於鉛而言的過度的吸附，可抑制充電接受性的下降，進一步提高 PSOC 壽命性能，因此較佳。聚合物化合物

亦可為疏水性基的至少一個為長鏈脂肪族烴基的聚合物化合物。
長鏈脂肪族烴基的碳數可為 30 以下、26 以下、或 22 以下。

【0063】 長鏈脂肪族烴基的碳數可為 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。

【0064】 聚合物化合物中，具有親水性基與疏水性基的聚合物化合物相當於非離子界面活性劑。聚氧基伸乙基單元的重複結構顯示出高親水性，可成為非離子界面活性劑中的親水性基。因此，具有所述疏水性基的聚合物化合物較佳為包含氧基伸乙基單元的重複結構。此種聚合物化合物藉由疏水性、與基於氧基伸乙基單元的重複結構的高親水性的平衡，可於選擇性地吸附於鉛的同時，亦抑制過度覆蓋鉛的表面的情況，因此可於降低電解液的減少量的同時，確保更高的 PSOC 壽命性能。此種聚合物化合物即便分子量較低（例如， M_n 為 1000 以下），亦可確保對鉛的高吸附性。

【0065】 所述聚合物化合物中，聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基嵌段共聚物、具有氧基伸乙基單元的重複結構的烴基化合物的醚化物及具有氧基伸乙基單元的重複結構的烴基化合物的酯化物等相當於非離子界面活性劑。

【0066】 於聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基嵌段共聚物等中，氧基伸乙基單元的重複結構相當於親水性基，氧基伸丙基單元的重複

結構相當於疏水性基。此種共聚物亦包含於具有疏水性基的聚合物化合物中。

【0067】 作為具有疏水性基、包含氧基伸乙基單元的重複結構的聚合物化合物，可列舉：聚乙二醇的醚化物（烷基醚等）、聚乙二醇的酯化物（羧酸酯等）、所述多元醇的聚環氧乙烷加成物的醚化物（烷基醚等）、所述多元醇（三元醇以上的多元醇等）的聚環氧乙烷加成物的酯化物（羧酸酯等）等。作為此種聚合物化合物的具體例，可列舉：油酸聚乙二醇、二油酸聚乙二醇、二月桂酸聚乙二醇、二硬脂酸聚乙二醇、聚氧基伸乙基椰子油脂肪酸山梨糖醇酐、油酸聚氧基伸乙基山梨糖醇酐、硬脂酸聚氧基伸乙基山梨糖醇酐、聚氧基伸乙基月桂基醚、聚氧基伸乙基十四烷基醚、聚氧基伸乙基鯨蠟基醚。但是，聚合物化合物並不限定於該些。其中，若使用聚乙二醇的酯化物、所述多元醇的聚環氧乙烷加成物的酯化物等，則可確保更高的 PSOC 壽命性能，並且可顯著地降低電解液的減少量，因此較佳。

【0068】 關於分類為界面活性劑的聚合物化合物，就更容易降低電解液的減少量的觀點而言，聚合物化合物的 HLB 較佳為 4 以上，更佳為 4.3 以上。就容易確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，聚合物化合物的 HLB 較佳為 18 以下，更佳為 10 以下或 9 以下，進而佳為 8.5 以下。

【0069】 聚合物化合物的 HLB 可為 4 以上（或 4.3 以上）且 18 以下、4 以上（或 4.3 以上）且 10 以下。就抑制電解液的減少與

提高 PSOC 壽命性能的平衡優異的觀點而言，聚合物化合物的 HLB 較佳為 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。

【0070】 再者，HLB 是親水親油平衡（Hydrophile Lipophile Balance）的縮寫，是表示非離子界面活性劑的疏水性與親水性的平衡的數值。

【0071】 亦較佳為氧基 C₂₋₄ 伸烷基的重複結構至少包含氧基伸丙基單元的重複結構的情況。該情況下，與氧基伸乙基單元的重複結構的情況相比，充電接受性有變低的傾向，但即便為該情況，亦可於將電解液的減少量抑制得低的同時，確保高的 PSOC 壽命性能。包含氧基伸丙基單元的聚合物化合物於 ¹H-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 -CH< 及 -CH₂- 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 以下的範圍與超過 3.42 ppm 且為 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 且為 3.8 ppm 以下的範圍的峰值源自 -CH< 及 -CH₂-。

【0072】 作為至少包含氧基伸丙基單元的重複結構的聚合物化合物，可列舉：聚丙二醇、包含氧基伸丙基單元的重複結構的共聚物、所述多元醇的聚環氧丙烷加成物、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) 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-氧基伸烷基共聚物有時稱為聚氧基伸丙基-聚氧基伸烷基共聚物(例如，聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基共聚物)。氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物可為嵌段共聚物(例如，聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基嵌段共聚物)。作為醚化物，可列舉聚丙二醇烷基醚、氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物的烷基醚(聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基共聚物的烷基醚等)等。作為酯化物，可列舉羧酸的聚丙二醇酯、氧基伸丙基-氧基伸烷基共聚物的羧酸酯(聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基共聚物的羧酸酯等)等。

【0073】 作為至少包含氧基伸丙基單元的重複結構的聚合物化合物，例如可列舉：聚丙二醇、聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基共聚物(聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基嵌段共聚物等)、聚丙二醇烷基醚(所述 R² 為碳數 10 以下(或者 8 以下或 6 以下)的烷基的烷基醚(甲基醚、乙基醚、丁基醚等)等)、聚氧基伸乙基-聚氧基伸丙基烷基醚(所述 R² 為碳數 10 以下(或者 8 以下或 6 以下)的烷基的烷基醚(丁基醚、羥基己基醚等)等)、羧酸聚丙二醇(所述 R³ 為碳數 10 以下(或者 8 以下或 6 以下)的烷基的羧酸聚丙二醇(乙酸聚丙二醇等)等)、三元醇以上的多元醇的聚環氧丙烷加成物(甘油的聚環氧丙烷加成物等)。但是，聚合物化合物並不限定於該些。

【0074】 就提高聚合物化合物對鉛的吸附性，並且聚合物化合物容易取得線狀結構的觀點而言，聚合物化合物較佳為包含大量氧基 C_{2-4} 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、以及與氧原子鍵結的 $-CH_2-$ 基及/或 $-CH<$ 基。於聚合物化合物的 ^1H-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、 $-CH_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值、以及 $-CH<$ 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。就可進一步降低電解液的減少量、並且容易確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，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 $-CH_2-$ 基及/或 $-CH<$ 基的情況下，於 ^1H-NMR 光譜中， $-CH_2-$ 基及 $-CH<$ 基的各自的氫原子的峰值處於化學位移超過 3.8 ppm 且為 4.0 ppm 以下的範圍。

【0075】 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。

【0076】 聚合物化合物例如可包含 M_n 為 500 萬以下的化合物，亦可包含 100 萬以下或 10 萬以下的化合物，亦可包含 20000 以下的化合物。就確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，聚合物化合物較佳為包含 M_n 為 10000 以下的化合物，可包含 5000 以下或 3000 以下的化合物，亦可包含 2500 以下或 2000 以下的化合物。此種化合物的 M_n 可為 300 以上或 400 以上，亦可為 500 以上。作

為聚合物化合物，可使用 M_n 不同的兩種以上的化合物。即，聚合物化合物於分子量的分佈中可具有多個 M_n 的峰值。

【0077】 所述化合物的 M_n 可為 300 以上且 500 萬以下（或 100 萬以下）、400 以上且 500 萬以下（或 100 萬以下）、500 以上且 500 萬以下（或 100 萬以下）、300 以上且 10 萬以下（或 20000 以下）、400 以上且 10 萬以下（或 20000 以下）、500 以上且 10 萬以下（或 20000 以下）、300 以上且 10000 以下（或 5000 以下）、400 以上且 10000 以下（或 5000 以下）、500 以上且 10000 以下（或 5000 以下）、300 以上且 3000 以下（或 2500 以下）、400 以上且 3000 以下（或 2500 以下）、500 以上且 3000 以下（或 2500 以下）、300 以上（或 400 以上）且 2000 以下、或者 500 以上且 2000 以下。

【0078】 負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計例如為 8 ppm 以上。就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計較佳為 10 ppm 以上，更佳為 20 ppm 以上，進而佳為 30 ppm 以上。負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計例如為 1000 ppm 以下，可未滿 1000 ppm，亦可為 700 ppm 以下。就容易確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計較佳為 600 ppm 以下，更佳為 550 ppm 以下，進而佳為 500 ppm 以下或 400 ppm 以下。

【0079】 負極電極材料中的聚合物化合物的含量（質量基準）可為 8 ppm 以上（或 10 ppm 以上）且 1000 ppm 以下、8 ppm 以上

(或 10 ppm 以上) 且未滿 1000 ppm、8 ppm 以上 (或 10 ppm 以上) 且 700 ppm 以下、8 ppm 以上 (或 10 ppm 以上) 且 600 ppm 以下、8 ppm 以上 (或 10 ppm 以上) 且 550 ppm 以下、8 ppm 以上 (或 10 ppm 以上) 且 500 ppm 以下、8 ppm 以上 (或 10 ppm 以上) 且 400 ppm 以下、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 1000 ppm 以下、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且未滿 1000 ppm、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 700 ppm 以下、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 600 ppm 以下、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 550 ppm 以下、20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 500 ppm 以下、或者 20 ppm 以上 (或 30 ppm 以上) 且 400 ppm 以下。

【0080】 (有機防縮劑)

有機防縮劑是如下化合物中的有機化合物，所述化合物具有於反覆進行鉛蓄電池的充放電時抑制作為負極活性物質的鉛的收縮的功能。有機防縮劑通常大致分為木質素化合物與合成有機防縮劑。合成有機防縮劑亦可謂是木質素化合物以外的有機防縮劑。作為負極電極材料中包含的有機防縮劑，可列舉木質素化合物及合成有機防縮劑等。負極電極材料可包含一種有機防縮劑，亦可包含兩種以上。

【0081】 作為木質素化合物，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。

【0082】 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。

【0083】 作為有機防縮劑，可至少使用木質素化合物。於使用木質素化合物的情況下，若與使用合成有機防縮劑的情況相比，則有充電接受性變低的傾向。但是，藉由負極電極材料包含特定的聚合物化合物，即便於使用木質素化合物作為有機防縮劑的情況下，亦可抑制充電接受性的下降，可確保高的 PSOC 壽命性能。

【0084】 作為有機防縮劑，亦較佳為使用至少包含芳香族化合物的單元的縮合物的情況。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（選自由醛（例如，甲醛）及其縮合物所組成的群組中的至少一種等）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。

【0085】 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））、氫基）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、雙苯基氫等）。作為芳香族化合物，例如可列舉具有所述芳香環與選自由羥基及胺基所組成的群組中的至少

一種的化合物。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（具體而言為與陰離子的鹽）。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。

【0086】 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、具有胺基的雙芳基磺化合物、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。

【0087】 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，則就可獲得高的充電接受性、確保更高的 PSOC 壽命性能的方面而言有利。就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，亦較佳為具有含硫基、並且具有選自由羥基及胺基所組成的群組中的至少一種的萘化合物的利用醛化合物所得的縮合物。

【0088】 含硫基可與化合物中包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。

【0089】 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（經基芳烴化合物、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與單環式芳香族化合物（其中，經基芳烴化合物）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。作為經基芳烴化合物，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，較佳為經基芳烴化合物。

【0090】 負極電極材料中包含的有機防縮劑的含量例如為 0.005 質量%以上，亦可為 0.01 質量%以上。於有機防縮劑的含量為此種範圍的情況下，容易順利地進行放電反應。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。就抑制充電接受性的下降且容易確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，有機防縮劑的含量較佳為 0.3 質量%以下，更佳為 0.25 質量%以下。

【0091】 負極電極材料中包含的有機防縮劑的含量可為 0.005 質量%以上（或 0.01 質量%以上）且 1.0 質量%以下、0.005 質量%以上（或 0.01 質量%以上）且 0.5 質量%以下、0.005 質量%以上（或 0.01 質量%以上）且 0.3 質量%以下、或者 0.005 質量%以上（或 0.01 質量%以上）且 0.25 質量%以下。

【0092】 （碳質材料）

作為負極電極材料中包含的碳質材料，可使用碳黑、石墨、硬碳、軟碳等。作為碳黑，可例示乙炔黑、爐黑、燈黑。爐黑亦包含科琴黑（**Ketjen black**）（商品名）。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。負極電極材料可包含一種碳質材料，亦可包含兩種以上。

【0093】 負極電極材料中的碳質材料的含量例如為 0.05 質量%以上，亦可為 0.10 質量%以上。碳質材料的含量例如為 5 質量%以下，亦可為 3 質量%以下。

【0094】 負極電極材料中的碳質材料的含量可為 0.05 質量%以上且 5 質量%以下、0.05 質量%以上且 3 質量%以下、0.10 質量%以上且 5 質量%以下、或 0.10 質量%以上且 3 質量%以下。

【0095】 （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例如為 3 質量%以下，亦可為 2 質量%以下。

【0096】 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。

【0097】 （負極電極材料或構成成分的分析）

以下，對負極電極材料或其構成成分的分析方法進行說明。

（1）負極電極材料的定量

將滿充電狀態的鉛蓄電池拆解，獲取分析對象的負極板。將

所獲取的負極板水洗，自負極板去除硫酸成分。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 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 6 小時左右。於乾燥後在負極板包含貼附構件的情況下，藉由剝離而去除貼附構件。測定乾燥物（負極板）的質量。接下來，藉由自負極集電體刮取負極電極材料並加以分離來獲取試樣（以下，稱為試樣 A）。試樣 A 視需要進行粉碎並供於負極電極材料的構成成分的分析。

【0098】 使負極電極材料自負極集電體上落下，利用刷子等摩擦負極集電體，去除附著於負極集電體上的負極電極材料。將所獲得的負極集電體水洗使其乾燥後，測定負極集電體的質量。藉由自負極板的質量減去負極集電體的質量，求出負極電極材料的質量。對於單元中的全部的負極板，藉由合計負極電極材料的質量，求出單元中的負極電極材料的質量。

【0099】 (2) 聚合物化合物的分析

(2-1) 聚合物化合物的定性分析

(a) 氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的分析

使用已粉碎的試樣 A。於 $100.0 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ 的試樣 A 中加入 $150.0 \text{ mL} \pm 0.1 \text{ mL}$ 的氯仿，於 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下攪拌 16 小時，萃取聚合物化合物。之後，藉由過濾而除去固體成分。對於溶解有藉由萃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，藉由自選自紅外分光光譜、紫外可見吸收光譜、NMR

光譜、液相層析-質譜 (liquid chromatography-mass spectrum , LC-MS) 及熱分解氣相層析-質譜 (gas chromatography-mass spectrum , GC-MS) 中的至少一個獲得資訊，來確定聚合物化合物。

【0100】 於減壓下自溶解有藉由萃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。

【0101】 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 μs

脈波重覆時間：74.1411 秒

累計次數：32

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

基準：7.24 ppm

試樣管直徑：5 mm

【0102】 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 於 V_1 及 V_2 的合計中所佔的比例 ($=V_1/(V_1+V_2)$)

×100 (%)。

【0103】 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 且為 4.0 ppm 以下的範圍的峰值，將連結光譜中的 3.8 ppm 與 4.0 ppm 的兩點間的直線作為基線。

【0104】 (b) 酯化物中的疏水性基的分析

於聚合物化合物為羥基化合物的酯化物的情況下，於所述(a)中，採集規定量的藉由將溶解有藉由萃取而獲得的聚合物化合物的氯仿溶液乾固而獲得的聚合物化合物，添加氫氧化鉀水溶液。藉此，酯化物被皂化，生成脂肪酸鉀鹽與羥基化合物。所述水溶性鉀水溶液添加至皂化完成為止。藉由向所獲得的混合物中加入甲醇及三氟化硼的溶液進行混合，將脂肪酸鉀鹽轉換為脂肪酸甲酯。藉由利用熱分解 GC-MS 於下述條件下對所獲得的混合物進行分析，鑑定出酯化物中包含的疏水性基。

分析裝置：島津製作所（股）製造，高性能通用氣相層析

GC-2014

管柱：DEGS（二乙二醇琥珀酸酯）2.1 m

烘箱溫度：180°C ~ 120°C

注入口溫度：240°C

檢測器溫度：240°C

載氣：He（流量：50 mL/min）

注入量：1 μ L ~ 2 μ L

【0105】 （c）醚化物中的疏水性基的分析

於聚合物化合物為羥基化合物的醚化物的情況下，於所述（a）中，採集規定量的藉由將溶解有藉由萃取而獲得的聚合物化合物的氯仿溶液乾固而獲得的聚合物化合物，添加碘化氫。藉此，生成聚合物化合物的醚部分的有機基（所述 R^3 ）所對應的碘化物（ R^3I ），並且生成與氧基 C_{2-4} 伸烷基單元對應的二碘 C_{2-4} 烷烴。所述碘化氫添加對於完成醚化物向碘化物及二碘 C_{2-4} 烷烴的轉換而言充分的量。藉由利用熱分解 GC-MS 於與所述（b）相同的條件下對所獲得的混合物進行分析，鑑定出醚化物中包含的疏水性基。

【0106】 （2-2）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 1H -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 ），由以下的式子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）。

$$\text{【0107】 } C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$$

第 33 頁，共 58 頁(發明說明書)

(式中， M_a 為化學位移於 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包含的氫數、基準物質的分子量， m (g) 為萃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， $m=100$ 。

【0108】 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 及 M_a 分別為使用重複結構中包含的各單體單元的莫耳比率 (莫耳%) 來對各單體單元的 N_a 值及 M_a 值進行平均化而得的值。

【0109】 再者，於定量分析中， 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。

【0110】 (2-3) 聚合物化合物的 M_n 測定

使用所述氯仿可溶成分，使用下述裝置，於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 M_n 與溶出時間的繪圖來製成校正曲線 (校準曲線)。基於該校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 M_n 。其中，酯化物或醚化物等可為於氯仿可溶成分中分解的狀態。

【0111】 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°C±1°C

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=2,000,000、200,000、20,000、2,000、200）

檢測器：示差折射率檢測器（昭和（Shodex）公司製造，Shodex RI-201H）

【0112】 （3）有機防縮劑的分析

（3-1）負極電極材料中的有機防縮劑的定性分析

將已粉碎的試樣 A 浸漬於 1 mol/L 的氫氧化鈉水溶液中，萃取出有機防縮劑。接下來，藉由過濾自萃取物中除去不溶成分，將所獲得的溶液脫鹽後加以濃縮、乾燥。脫鹽使用脫鹽管柱來進行，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，稱為試樣 B）。

【0113】 組合使用由以下所獲得的資訊，確定有機防縮劑的種

類：使用以所述方式獲得的有機防縮劑的試樣 B 而測定的紅外分光光譜；利用蒸餾水等稀釋試樣 B，藉由紫外可見吸光度計而測定的紫外可見吸收光譜；藉由利用重水等規定的溶媒溶解試樣 B 而獲得的溶液的 NMR 光譜；或者可獲得構成物質的各個化合物的資訊的熱分解 GC-MS 等。

【0114】 (3-2) 負極電極材料中的有機防縮劑的含量的定量

與所述 (3-1) 同樣地，獲得藉由過濾自萃取物中除去不溶成分後的溶液。對於所獲得的各溶液，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與預先製成的校準曲線，求出負極電極材料中的有機防縮劑的含量。

【0115】 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，因此校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萃取的有機防縮劑類似的形狀且可另外獲取的有機高分子來製成校準曲線，藉此使用紫外可見吸收光譜來測定有機防縮劑的含量。

【0116】 (4) 碳質材料與硫酸鋇的定量

於已粉碎的試樣 A 10 g，加入 20 質量%濃度的硝酸 50 ml，加熱約 20 分鐘，使鉛成分以鉛離子的形式溶解。過濾所獲得的溶液，將碳質材料、硫酸鋇等固體成分過濾分離。

【0117】 使所獲得的固體成分分散於水中而製備分散液，使用篩

子自分散液中去除碳質材料及硫酸鋇以外的成分（例如增強材料）。接下來，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於 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的乾燥器中乾燥。過濾分離出的試樣為碳質材料與硫酸鋇的混合試樣。自乾燥後的混合試樣（以下，稱為試樣 C）與膜濾器的合計質量中減去膜濾器的質量，測定試樣 C 的質量（ M_m ）。之後，將試樣 C 與膜濾器一起放入坩堝中，以 1300°C 以上進行灼熱灰化。剩餘的殘渣為氧化鋇。將氧化鋇的質量轉換為硫酸鋇的質量，求出硫酸鋇的質量（ M_B ）。自質量 M_m 減去質量 M_B 來算出碳質材料的質量。

【0118】（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，之後，將未化學轉化的負極板化學轉化。負極糊劑例如藉由向鉛粉、聚合物化合物、視需要的選自由有機防縮劑、碳質材料、其他添加劑所組成的群組中的至少一種中加入水及硫酸（或硫酸水溶液）進行混練而製作。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。

【0119】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。藉由化學轉化而生成海綿狀鉛。

【0120】（正極板）

鉛蓄電池的正極板可分類為糊劑式、包層式等。可使用糊劑式及包層式中的任一種正極板。糊劑式正極板具備正極集電體與正極電極材料。包層式的正極板的構成如所述般。

【0121】 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。

【0122】 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方面而言，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的組成可不同。表面層可形成於正極集電體的一部分。表面層亦可僅於正極集電體的柵格部分、僅於耳部分、或僅於框架部分形成。

【0123】 正極板中包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）。正極電極材料視需要可包含其他添加劑。

【0124】 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、及硫酸混練而製備。未化學轉化的包層式正極板藉由在插入有由集電部連結的芯棒（spine）的多孔質的管中填充鉛粉或漿狀的鉛粉，利用連結座（spine protector）將多個管結合而形成。之後，藉由將該些未化學轉化的正極板化學轉化而獲得正

極板。

【0125】 化學轉化可藉由在使包含未化學轉化的正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。

【0126】 於鉛蓄電池中，PAM/NAM 比為 1.4 以下。就確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，PAM/NAM 比較佳為 1.35 以下，亦可設為 1.3 以下或 1.25 以下。PAM/NAM 比為 1 以上。就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，PAM/NAM 比較佳為 1.1 以上。

【0127】 PAM/NAM 比可為 1 以上（或 1.1 以上）且 1.4 以下、1 以上（或 1.1 以上）且 1.35 以下、1 以上（或 1.1 以上）且 1.3 以下、或者 1 以上（或 1.1 以上）且 1.25 以下。

【0128】 PAM/NAM 比例如可藉由調節各極板中的電極材料的填充量來調節。

【0129】 PAM/NAM 比是藉由正極電極材料的質量除以負極電極材料的質量來求出。正極電極材料的質量是使用從自滿充電狀態的鉛蓄電池中取出的正極板採集的正極電極材料進行。正極電極材料的質量藉由以下的程序進行測定。

【0130】 將滿充電狀態的鉛蓄電池拆解，獲取分析對象的正極板。藉由將所獲取的正極板水洗 3 小時～4 小時，除去正極板中的電解液。將已水洗的正極板於 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的恆溫槽中乾燥 5 小時以上。於乾燥後在正極板包含貼附構件的情況下，藉由剝離而自正

極板去除貼附構件。測定乾燥物（正極板）的質量。接下來，使正極電極材料自正極集電體上落下，藉由甘露醇處理來去除附著於正極集電體上的正極電極材料。將所獲得的正極集電體水洗使其乾燥後，測定正極集電體的質量。藉由自正極板的質量減去正極集電體的質量，求出正極電極材料的質量。對於單元中的全部的正極板，藉由合計正極電極材料的質量，求出單元中的正極電極材料的質量。

【0131】（隔離件）

於負極板與正極板之間可配置隔離件。作為隔離件，可使用選自不織布、及微多孔膜中的至少一種等。

【0132】 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、聚酯纖維（聚對苯二甲酸乙二酯纖維等）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。

【0133】 另一方面，微多孔膜是以纖維成分以外為主體的多孔性的片材，例如可藉由將包含造孔劑的組成物擠出成型為片材狀後，去除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的微多孔膜。作為聚合物成分，較佳為聚烯烴（聚乙烯、聚丙烯等）。作為造孔劑，可列舉選自由聚合物粉末及油所組成的群組中的至少一種等。

【0134】 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，隔離件視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。

【0135】 隔離件可為片材狀，亦可形成為袋狀。可以於正極板與負極板之間夾持一張片材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材狀的隔離件夾持極板的方式配置。該情況下，可使彎折的片材狀的隔離件所夾持的正極板與彎折的片材狀的隔離件所夾持的負極板重疊，亦可利用彎折的片材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，亦可將片材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。於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。於正極板及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，可於其中一個主面側的凹部收容正極板，於另一個主面

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。

【0136】（電解液）

電解液是包含硫酸的水溶液，視需要亦可凝膠化。

亦可於電解液中包含所述聚合物化合物。

【0137】 電解液視需要亦可包含陽離子（例如，金屬陽離子）、及/或陰離子（例如，硫酸根陰離子以外的陰離子（磷酸根離子等））。作為金屬陽離子，例如可列舉選自由 Na 離子、Li 離子、Mg 離子、及 Al 離子所組成的群組中的至少一種。

【0138】 滿充電狀態的鉛蓄電池中的電解液於 20°C 下的比重例如為 1.20 以上，亦可為 1.25 以上。電解液於 20°C 下的比重為 1.35 以下，較佳為 1.32 以下。

【0139】 電解液於 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。

【0140】（其他）

鉛蓄電池可藉由包括將極板群組與電解液收容於電池槽的單元室中的步驟的製造方法來獲得。鉛蓄電池的各單元包括收容於各單元室中的極板群組及電解液。極板群組是於收容至單元室之前，藉由將正極板、負極板、及隔離件以隔離件介於正極板與負極板之間的方式進行積層而組裝。正極板、負極板、電解液、及

隔離件分別於極板群組的組裝之前準備。鉛蓄電池的製造方法亦可包括於將極板群組及電解液收容於單元室的步驟之後，視需要將正極板及負極板的至少一者化學轉化的步驟。

【0141】 一個單元中包含的極板群組中的各極板可為一張，亦可為兩張以上。於求出 PAM/NAM 比的單元中，於極板群組包括兩張以上的負極板的情況下，較佳為於至少一張負極板中，滿足負極電極材料包含所述聚合物化合物，且該單元的 PAM/NAM 比為所述範圍的條件。該情況下，對於該負極板可抑制充電接受性的下降，根據該負極板的張數，可獲得提高 PSOC 壽命性能的效果及降低電解液的減少量的效果。就確保更高的 PSOC 壽命性能，並且進一步降低電解液的減少量的觀點而言，較佳為極板群組中包含的負極板的張數的 50%以上（更佳為 80%以上或 90%以上）包含所述聚合物化合物。極板群組中包含的負極板中，包含所述聚合物化合物的負極板的比率為 100%以下。極板群組中包含的負極板全部可包含所述聚合物化合物。

【0142】 於鉛蓄電池具有兩個以上的單元的情況下，至少求出 PAM/NAM 比的單元的極板群組包括包含所述聚合物化合物的負極板即可。就確保更高的 PSOC 壽命性能，並且進一步降低電解液的減少量的觀點而言，較佳為於鉛蓄電池中包含的單元的個數的 50%以上(更佳為 80%以上或 90%以上)中，包括含有 PAM/NAM 比為所述範圍、且包含聚合物化合物的負極板的極板群組。鉛蓄電池中包含的單元中，包括含有 PAM/NAM 比為所述範圍、且包

含聚合物化合物的負極板的極板群組的單元的比率為 100%以下。較佳為鉛蓄電池中包含的極板群組全部包括含有 PAM/NAM 比為所述範圍、且包含聚合物化合物的負極板的極板群組。

【0143】 圖 1 表示本發明的一實施方式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 與電解液（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。

【0144】 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。於位於電池槽 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。於位於電池槽 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。

【0145】 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 亦依照正極架部 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。

【0146】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 例如亦可具有包括中蓋與外蓋 (或上蓋) 的兩層結構。具有兩層結構的蓋亦可於中蓋與外蓋之間包括回流結構，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) 。

【0147】本說明書中，PSOC 壽命性能及電解液的減少量可分別藉由以下的程序來評價。用於評價的試驗電池的額定電壓為 12 V，額定 20 小時率容量為 60 Ah。

【0148】 (a) PSOC 壽命性能

使用試驗電池，依據 EN 50342-6，於怠速停止條件下進行 PSOC 試驗。具體而言，於 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水槽中，對於鉛蓄電池，進行下述的 (放電 1) 後，將下述的 (充電 1) 及 (放電 2) 設為一個循環，反覆 85 個循環。於放電末電壓達到 10 V 以下的時刻結束充放電，求出此時的循環數。於至 85 個循環為止未達到 10 V 以下的情況下，依序進入下述的 (充電 2)、(放電 3)、及 (充電 3) 的步驟，返回至 (放電 1)。反覆進行此種操作直至放電末電壓達到 10 V 以下為止。藉由將鉛蓄電池 C1 的循環數設為 100 時的比率 (%) 來評價 PSOC 壽命性能。

(放電 1) 以 12 A 的電流值進行 2.5 小時的調整放電。

(充電 1) 以 14.4 V 的電壓 (最大電流 21 A) 充電 40 分鐘。
於 (放電 2) 中以 21 A 的電流值進行 30 分鐘放電。

(充電 2) 以 16.0 V 的電壓 (最大電流 6 A) 進行 18 h 充電。

(放電 3) 以 3 A 的電流進行放電直至達到 10.5 V 為止。

(充電 3) 以 16.0 V 的定電壓 (最大電流 15 A) 進行 24 h 充電。

【0149】 (b) 電解液的減少量

測定試驗電池的質量 (M_0)。於 $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的水槽中，對於試驗電池，以最大電流 50 A 進行 84 天的 14.4 V 的定電壓充電。於充電後，將自水槽取出的試驗電池放置至室溫 ($20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$) 為止後，測定試驗電池的質量 (M_1)。藉由自 M_0 減去 M_1 ，求出電解液的減少量。

【0150】 以下一併記載本發明的一方面的鉛蓄電池。

【0151】 (1) 一種鉛蓄電池，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，
所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及
所述正極板之間的隔離件，

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
使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的化學位移中，在
3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【0152】 (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，

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、以及所述 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例可為 85% 以上。

【0153】 (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。

【0154】 (4) 一種鉛蓄電池，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，
所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件，

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，所述聚合物化合物含有氧基 C_{2-4} 伸烷基單元的重複結構，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 以下。

【0155】 (5) 於所述 (1) ~ (4) 中任一項中，所述質量比可為 1.1 以上。

【0156】 (6) 於所述 (1) ~ (5) 中任一項中，所述質量比可為 1.35 以下、1.3 以下、或 1.25 以下。

【0157】 (7) 於所述 (1) ~ (6) 中任一項中，負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計可為 8 ppm 以上、10 ppm 以上、20 ppm 以上、30 ppm 以上。

【0158】 (8) 於所述 (1) ~ (7) 中任一項中，負極電極材料中的聚合物化合物的含量以質量基準計可為 1000 ppm 以下、未滿 1000 ppm、700 ppm 以下、600 ppm 以下、550 ppm 以下、500 ppm 以下、或 400 ppm 以下。

【0159】 (9) 於所述 (1) ~ (8) 中任一項中，聚合物化合物可包含 Mn 為 500 萬以下、100 萬以下、10 萬以下、20000 以下、10000 以下、5000 以下、3000 以下、2500 以下、或 2000 以下的化合物。

【0160】 (10) 於所述 (9) 中，化合物的 Mn 可為 300 以上、400 以上、或 500 以上。

【0161】 (11) 於所述 (1) ~ (10) 中任一項中，所述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、所述羥基化合物的醚化物及所述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、及多元醇的聚 C₂₋₄ 環氧烷加成物所組成的群組中的至少一種。

【0162】 (12) 於所述 (1) ~ (11) 中任一項中，所述聚合物化合物可包含氧基伸丙基單元的重複結構。

【0163】 (13) 於所述 (12) 中，所述聚合物化合物可包含選自由聚丙二醇、聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基共聚物（聚氧基伸丙基-聚氧基伸乙基嵌段共聚物等）、聚丙二醇烷基醚（所述 R^2 為碳數 10 以下（或者 8 以下或 6 以下）的烷基的烷基醚（甲基醚、乙基醚、丁基醚等）等）、聚氧基伸乙基-聚氧基伸丙基烷基醚（所述 R^2 為碳數 10 以下（或者 8 以下或 6 以下）的烷基的烷基醚（丁基醚、經基己基醚等）等）、羧酸聚丙二醇（所述 R^3 為碳數 10 以下（或者 8 以下或 6 以下）的烷基的羧酸聚丙二醇（乙酸聚丙二醇等）等）、及三元醇以上的多元醇的聚環氧丙烷加成物（甘油的聚環氧丙烷加成物等）所組成的群組中的至少一種。

【0164】 (14) 於所述 (1) ~ (11) 中任一項中，所述聚合物化合物可具有一個以上的疏水性基，所述疏水性基的至少一個可為碳數為 8 以上的長鏈脂肪族烴基。

【0165】 (15) 於所述 (14) 中，所述長鏈脂肪族烴基的碳數可為 12 以上或 16 以上。

【0166】 (16) 於所述 (14) 或 (15) 中，所述長鏈脂肪族烴基的碳數可為 30 以下、26 以下或 22 以下。

【0167】 (17) 於所述 (11) 及 (14) ~ (16) 中任一項中，所述聚合物化合物可包含氧基伸乙基單元的重複結構。

【0168】 (18) 於所述 (17) 中，所述聚合物化合物可包含選自

由聚乙二醇的醚化物（烷基醚等）、聚乙二醇的酯化物（羧酸酯等）、所述多元醇的聚環氧乙烷加成物的醚化物（烷基醚等）、及多元醇（三元醇以上的多元醇等）的聚環氧乙烷加成物的酯化物（羧酸酯等）所組成的群組中的至少一種。

【0169】（19）於所述（17）或（18）中，所述聚合物化合物可包含選自由油酸聚乙二醇、二油酸聚乙二醇、二月桂酸聚乙二醇、二硬脂酸聚乙二醇、聚氧基伸乙基椰子油脂肪酸山梨糖醇酐、油酸聚氧基伸乙基山梨糖醇酐、硬脂酸聚氧基伸乙基山梨糖醇酐、聚氧基伸乙基月桂基醚、聚氧基伸乙基十四烷基醚、及聚氧基伸乙基鯨蠟基醚所組成的群組中的至少一種。

【0170】（20）於所述（17）～（19）中任一項中，所述聚合物化合物的 HLB 可為 4 以上、或 4.3 以上。

【0171】（21）於所述（17）～（20）中任一項中，所述聚合物化合物的 HLB 可為 18 以下、10 以下、9 以下、或 8.5 以下。

【0172】（22）於所述（1）～（21）中任一項中，負極電極材料中包含的有機防縮劑的含量可為 0.005 質量%以上、或 0.01 質量%以上。

【0173】（23）於所述（1）～（22）中任一項中，負極電極材料中的有機防縮劑的含量可為 1.0 質量%以下、0.5 質量%以下、0.3 質量%以下、或 0.25 質量%以下。

【0174】（24）於所述（1）～（23）中任一項中，負極電極材料中的碳質材料的含量可為 0.05 質量%以上、或 0.10 質量%以上。

【0175】 (25) 於所述 (1) ~ (24) 中任一項中，負極電極材料中的碳質材料的含量可為 5 質量%以下、或 3 質量%以下。

【0176】 (26) 於所述 (1) ~ (25) 中任一項中，所述負極電極材料可更包含硫酸鋇。

【0177】 (27) 於所述 (26) 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。

【0178】 (28) 於所述 (26) 或 (27) 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。

【0179】 (29) 於所述 (1) ~ (28) 中任一項中，滿充電狀態的鉛蓄電池中的電解液於 20°C 下的比重可為 1.20 以上或 1.25 以上。

【0180】 (30) 於所述 (1) ~ (29) 中任一項中，滿充電狀態的鉛蓄電池中的電解液於 20°C 下的比重可為 1.35 以下或 1.32 以下。

【0181】 [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的實施例。

【0182】 《鉛蓄電池 E1~鉛蓄電池 E20、鉛蓄電池 R1~鉛蓄電池 R2、及鉛蓄電池 C1~鉛蓄電池 C5》

(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、碳黑、表 1~表 4 中所示的聚

合物化合物、及木質素磺酸鈉、與適量的硫酸水溶液混合，獲得負極糊劑。此時，以均藉由所述程序而求出的負極電極材料中的聚合物化合物成為表 1～表 4 中所示的值、並且木質素磺酸鈉成為 0.1 質量%、硫酸鋇的含量成為 0.4 質量%、碳黑的含量成為 0.2 質量%的方式，將各成分混合。將負極糊劑填充於 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。

【0183】 再者，對於化學轉化後滿充電的鉛蓄電池，以藉由所述程序而求出的 PAM/NAM 比成為表中所示的的方式調節負極糊劑的填充量。

【0184】 (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。將正極糊劑填充於 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。

【0185】 再者，對於化學轉化後滿充電的鉛蓄電池，以藉由所述程序而求出的 PAM/NAM 比成為表中所示的的方式調節正極糊劑的填充量。

【0186】 (c) 試驗電池的製作

試驗電池的額定電壓為 12 V，額定 20 小時率容量為 60 Ah。試驗電池的極板群組包括 7 張正極板與 8 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。滿充電狀態的鉛蓄電池中的電解液於 20°C 下的比重為 1.28。

【0187】 再者，於聚合物化合物具有氧基伸乙基單元的重複結構的情況下，於藉由所述程序而測定的聚合物化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，於 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的化學位移的範圍觀察到源自氧基伸乙基單元的 $-\text{CH}_2-$ 的峰值。於聚合物化合物具有氧基伸丙基單元的重複結構的情況下，於藉由所述程序而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 且為 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 $-\text{CH}_2-$ 的峰值。另外，於 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的峰值的積分值於 3.2 ppm ~ 3.8 ppm 的峰值的積分值、與氧原子鍵結的 $-\text{CH}_2-$ 基的氫原子的峰值的積分值、以及與氧原子鍵結的 $-\text{CH}<$ 基的氫原子的峰值的積分值的合計中所佔的比例為 96% ~ 100%。

【0188】 (2) 評價

(a) 評價 1：PSOC 壽命性能

使用所述鉛蓄電池，藉由所述程序進行 PSOC 試驗。藉由將鉛蓄電池 C1 的循環數設為 100 時的各鉛蓄電池的循環數的比率 (%) 來評價 PSOC 壽命性能。

【0189】 (b) 評價 2：電解液的減少量

使用所述鉛蓄電池，藉由所述程序求出電解液的減少量。藉

由將鉛蓄電池 C1 的電解液的減少量設為 100 時的比率 (%) 來評價電解液的減少量。

【0190】 將結果示於表 1~表 4。表中亦示出了聚合物化合物的 Mn 及 HLB。再者，表中所示的醚化物或酯化物的 Mn 是負極電極材料的製備中所使用的醚化物或酯化物的 Mn。表 2 中所示的 PPG 的 Mn 是藉由所述程序而求出的 Mn。E1~E20 是實施例。R1~R2 是參考例。C1~C5 是比較例。

【0191】 [表 1]

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

PEG：聚乙二醇

【0192】 如表 1 所示，PAM/NAM 比 > 1.4 時，藉由負極電極材料包含聚合物化合物，電解液的減少量下降，但 PSOC 壽命性能下降 (C1 與 R1 的比較)。認為其是於 R1 中，聚合物化合物成為亦附著於硫酸鉛的表面的狀態，藉此與 C1 相比，硫酸鉛更容易蓄積，PSOC 壽命性能下降。

【0193】 於負極電極材料不包含聚合物化合物的情況下，

PAM/NAM 比 ≤ 1.4 時，若與 PAM/NAM 比 > 1.4 相比，則 PSOC 壽命性能稍許提高，但電解液的減少量變得顯著（C1 與 C2~C5 的比較）。與此相對，於 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 、且負極電極材料包含聚合物化合物的情況下，電解液的減少量得到降低，並且 PSOC 壽命性能大大提高（C2~C5 與 E1~E5 的比較）。電解液的減少量降低被認為是由如下引起，即藉由聚合物化合物包含於負極電極材料中，提高氫過電壓，可抑制充電時及過充電時的氫氣的產生。另外，與負極電極材料不包含聚合物化合物的情況相比，包含聚合物化合物時，即便 PAM/NAM 比變小，電解液的減少量的增加亦變得緩慢。

【0194】 如此，於 PAM/NAM 比 > 1.4 與 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 時，根據聚合物化合物的有無，PSOC 壽命性能的行為完全不同。其暗示於 PAM/NAM 比 > 1.4 與 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 時，鉛蓄電池達到壽命的模式不同。於 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 以下時，受到正極限制，壽命模式成為正極電極材料的軟化及脫落。因此，認為於 E1~E5 中，利用聚合物化合物抑制氣體產生，藉此可抑制正極電極材料的脫落，因此 PSOC 壽命性能大大提高。就進一步降低電解液的減少量的觀點而言，PAM/NAM 比較佳為 1.1 以上。

【0195】 [表 2]

電池 No.	PAM/NAM 比	聚合物化合物			PSOC 壽命性能 (%)	電解液的減少量 (%)
		種類	Mn	含量 (質量 ppm)		
C1	1.50	-	-	0	100	100
R2	1.50	PPG	2000	370	94	64
E6	1.40	PPG	2000	370	129	74
E7	1.25				141	83

第 55 頁，共 58 頁(發明說明書)

E8	1.10				143	96
E9	1.25			320	146	95

PPG：聚丙二醇

【0196】 如表 2 所示，於使用聚丙二醇作為聚合物化合物的情況下，亦可獲得與使用油酸聚乙二醇的表 1 的情況相同的或類似的效果。更具體而言，於 PAM/NAM 比 > 1.4 的情況下，即便當負極電極材料包含聚合物化合物時，PSOC 壽命性能亦下降（R2 與 C1 的比較）。與此相對，於 PAM/NAM 比 ≤ 1.4 的情況下，可於降低電解液的減少量的同時，確保高的 PSOC 壽命性能（C1 及 R2 與 E6~E9 的比較）。

【0197】 [表 3]

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

PEG：聚乙二醇

POE：聚氧基伸乙基

【0198】 如表 3 所示，於負極電極材料包含其他聚合物化合物的情況下，亦與表 1 或表 2 同樣地，可於降低電解液的減少量的同時，確保高的 PSOC 壽命性能。表 3 所示的聚合物化合物區分為非離子界面活性劑。就抑制電解液的減少與提高 PSOC 壽命性能的平衡優異的觀點而言，聚合物化合物的 HLB 較佳為 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。

【0199】 [表 4]

電池 No.	PAM/NAM	聚合物化合物	PSOC 壽命	電解液的減
--------	---------	--------	---------	-------

第 56 頁，共 58 頁(發明說明書)

115924.tif

	比	種類	Mn	HLB	含量 (質量 ppm)	性能 (%)	少量 (%)
C1	1.50	-	-	-	0	100	100
C3	1.25	-	-	-	0	120	172
E14	1.25	油酸 PEG	500	8.4	20	135	92
E15					30	160	90
E16					50	163	85
E17					200	165	75
E18					400	162	55
E19					500	150	49
E20					550	130	47

PEG：聚乙二醇

【0200】 就將電解液的減少量抑制得更低的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量較佳為 10 ppm 以上，更佳為 20 ppm 以上或 30 ppm 以上。就確保更高的 PSOC 壽命性能的觀點而言，負極電極材料中的聚合物化合物的含量較佳為 600 ppm 以下或 550 ppm 以下，更佳為 500 ppm 以下或 400 ppm 以下。

[產業上之可利用性]

【0201】 本發明的一方面及另一方面的鉛蓄電池例如適於作為於 PSOC 條件下充放電的 IS 用鉛蓄電池來用於怠速停止起動車。另外，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、產業用蓄電裝置（例如，電動車輛（堆高機（forklift）等）等）的電源。再者，該些用途僅為例示，鉛蓄電池的用途並不限定於該些用途。

【符號說明】

【0202】

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，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，
所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及
所述正極板之間的隔離件，

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
使用氘代氯仿作為溶媒而測定的 ^1H -核磁共振光譜的化學位移
中，在 3.2 ppm 以上且 3.8 ppm 以下的範圍具有峰值，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以
上且 1.4 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，

於所述 ^1H -核磁共振光譜中，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、以及所述 $-\text{CH}$
 $<$ 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 1 或請求項 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，所述鉛蓄電池中，

所述鉛蓄電池具備包括極板群組及電解液的至少一個單元，

所述極板群組包括負極板、正極板、以及介於所述負極板及所述正極板之間的隔離件，

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，所述聚合物化合物含有氧基 C₂₋₄ 伸烷基單元的重複結構，

所述正極板包括正極電極材料，

所述正極電極材料相對於所述負極電極材料的質量比為 1 以上且 1.4 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，其中所述質量比為 1.1 以上。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量以質量基準計為 600 ppm 以下。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述負極電極材料中的所述聚合物化合物的含量以質量基準計為 10 ppm 以上。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的鉛蓄電池，其中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、所述羥基化合物的醚化物及所述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、及多元醇的聚 C₂₋₄ 環氧烷加成物所

組成的群組中的至少一種。

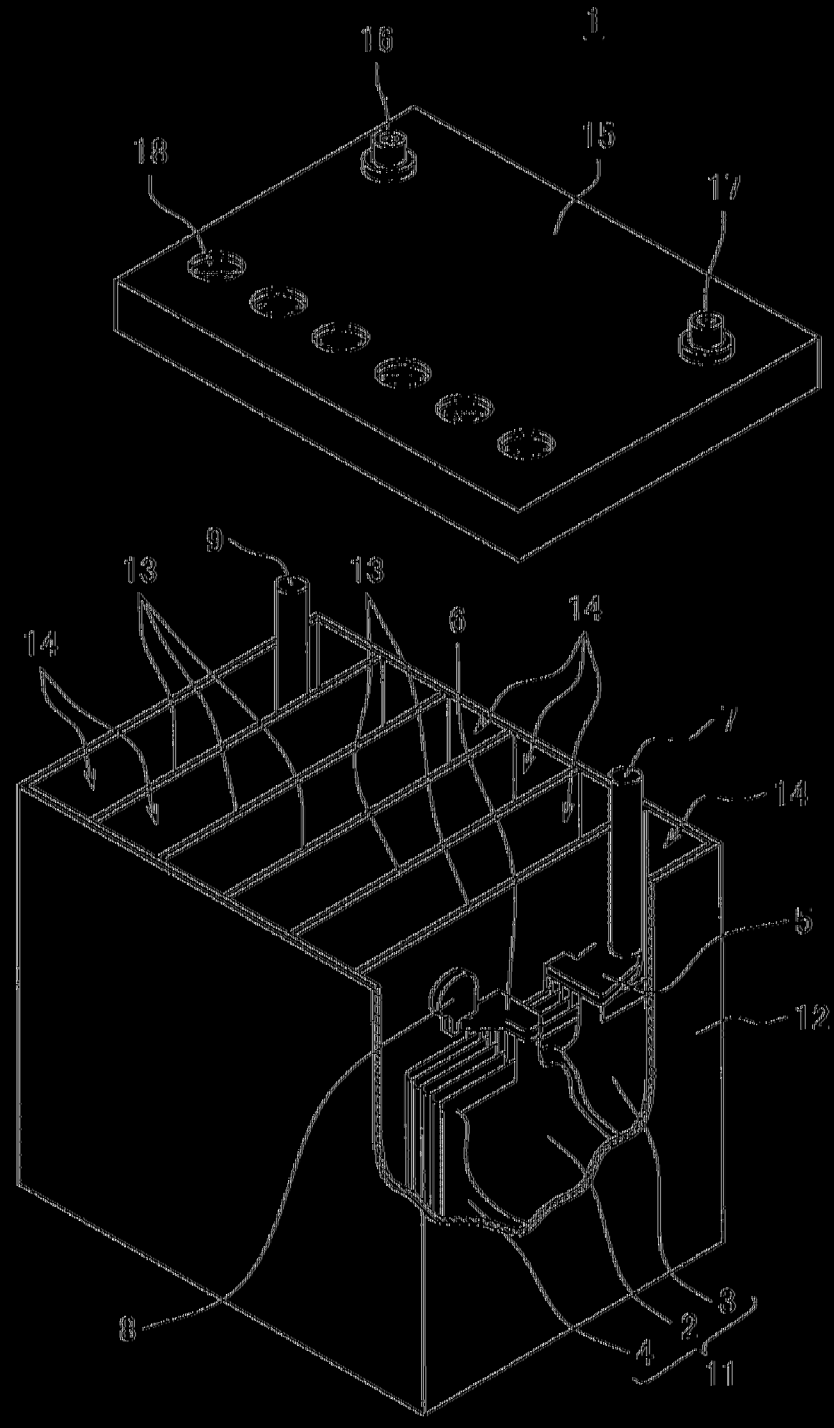
【請求項9】 如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物包含氧基伸丙基單元的重複結構。

【請求項10】 如請求項 8 所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物具有一個以上的疏水性基，

所述疏水性基的至少一個為碳數為 8 以上的長鏈脂肪族烴基。

【請求項11】 如請求項 8 或請求項 10 所述的鉛蓄電池，其中所述聚合物化合物包含氧基伸乙基單元的重複結構。

〔發明圖式〕



〔圖1〕