(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/042917 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/12 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/050667

(22) 国際出願日: 2011 年 1 月 17 日(17.01.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-221859 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新神戸電機株式会社(SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴原 敏夫(SHIBAHARA Toshio) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 悟(TAKAHASHI Satoru) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 荒城 裕司(ARAKI Yuuji) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 政則(SAKAI Masanori) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 箕浦 敏(MINOURA Satoshi) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称 : 鉛蓄電池

(57) **Abstract**: Provided is a valve-regulated lead storage battery which is intermittently charged, each charge being conducted for a short period, and which in a partial state of charge (PSOC) is discharged at a high rate to apply a voltage to a load. The battery shows higher charge acceptance and has better life characteristics under PSOC than conventional valve-regulated lead storage batteries. Use is made of a positive electrode plate in which the active material has a specific surface area of 5.5 m^2/g or more. Use is made of a negative electrode plate in which the charge acceptance and life performance have been improved by adding a carbonaceous conductive material and a product of condensation of a bisphenol compound, aminobenzenesulfonic acid, and formaldehyde to a negative active material. The specific gravity of an electrolytic solution is set at 1.30-1.35. Thus, the valve-regulated lead storage battery is produced.

(57) 要約: 充電が間欠的に短時間ずつ行われ、部分充電状態（ＰＳＯＣ）で負荷への高率放電が行われる制御弁式鉛蓄電池において、充電受入れ性及びＰＳＯＣ下での寿命特性を従来よりも向上させた制御弁式鉛蓄電池を提供する。活物質比表面積が５．５ｍ^2／ｇ以上の正極板を使用する。負極活物質に炭素質導電材とビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物とを添加して、充電受入れ性及び寿命性能を向上させた負極板を使用し、電解液比重を１．３０以上１．３５以下に設定して制御弁式鉛蓄電池を作製する。

WO 2012/042917 A1

明　細　書

発明の名称 ： 鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、ペースト式正負極板を用いた制御弁式鉛蓄電池に関するものである。

背景技術

[0002] 鉛蓄電池は大別して液式、制御弁式があり、安価で信頼性が高いという特徴を有するため、それぞれ、自動車始動用の動力源、ゴルフカート等の電動車両の動力源、更には無停電電源装置等の産業機器の電源として広く使用されている。

[0003] 近年、自動車においては、大気汚染防止、地球温暖化防止のため、様々な燃費向上対策が検討されている。燃費向上対策を施した自動車としては、エンジンの動作時間を少なくするアイドリングストップ車（以下、ＩＳＳ車）や、エンジンの回転を無駄なく動力に使用する発電制御車といったマイクロハイブリッド車が検討されている。

[0004] ＩＳＳ車では、エンジンの始動回数が多くなり、その都度、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。またＩＳＳ車や発電制御車では、オルタネータによる発電量が少なくなり、鉛蓄電池の充電が間欠的に行われるので充電が不十分となることが多い。そのため、この種の用途に用いられる鉛蓄電池には、短時間の間にできるだけ多くの充電を行うことができる性能、即ち、充電受入れ性を向上させることが要求される。

[0005] この用途において、制御弁式鉛蓄電池には、高温とならないトランクルームなどに搭載する必要があるが、液式鉛蓄電池と比較してメンテナンスフリー、長寿命、振動に強いなどのメリットがあり、欧州製のＩＳＳ車へ多く搭載されている。

[0006] 上記のような使われ方をする鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ（Ｐａｒｔｉａｌ　Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）と呼ばれる部分充電状態で使用されること

になる。制御弁式鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ下で使われると、完全充電状態で使用される場合よりも、寿命が短くなる傾向がある。ＰＳＯＣ下で使われると寿命が短くなる理由は、充電が不足している状態で充放電を繰り返すと、放電の際に負極板に生成される硫酸鉛が粗大化していき、硫酸鉛が充電生成物である金属鉛に戻り難くなることにあると考えられている。従って、ＰＳＯＣ下で使用される制御弁式鉛蓄電池においては、その寿命を延ばすためにも、充電受入れ性を向上させて（短時間でできるだけ多くの充電を行うことを可能にして）、充電が過度に不足している状態で充放電が繰り返されるのを防ぎ、充放電の繰り返しにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制する必要がある。

[0007] このように、最近の自動車用鉛蓄電池においては、短時間の充電で負荷への高率放電を行うことを可能にすると共に、ＰＳＯＣ下で使用された場合の電池の寿命性能を向上させるために、充電受入れ性を向上させることが極めて重要な課題となっている。

[0008] 制御弁式鉛蓄電池においては、もともと正極活物質の充電受入れ性は高いが、負極活物質の充電受入れ性が劣るため、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性を向上させるためには、負極活物質の充電受入れ性を向上させることが必須である。そのため、従来は、専ら負極活物質の充電受入れ性を向上させるための努力がされてきた。以下にこれらの先行技術を示す。

[0009] 特許文献１や特許文献２には、負極活物質に添加する炭素質導電材を増量することにより充電受入れ性を向上させ、ＰＳＯＣ下での鉛蓄電池の寿命を向上させることが提案されている。これらの提案は、制御弁式鉛蓄電池を対象としたものである。

[0010] 一方、制御弁式鉛蓄電池においては、充放電に伴って生じる負極活物質の粗大化を抑制し、負極の表面積の減少を抑制して、充放電反応の反応性を高い状態に維持するために、負極活物質の粗大化を抑制する作用をする有機化合物を負極活物質に添加することが行われている。従来、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物としては、木材の主要成分であるリグニンが用いら

れていた。しかしながら、リグニンは、複数の単位構造が複雑に結合した多種多様の構造を有し、通常、カルボニル基等の、酸化または還元され易い部分を有しているため、制御弁式鉛蓄電池の充放電に際して、この部分が酸化または還元されて分解される。そのため、負極活物質にリグニンを添加しても、充放電の繰り返しによる性能の低下を抑える効果を長期間に亘って持続させることはできなかった。またリグニンは、充電の際に硫酸鉛から溶け出す鉛イオンに吸着して鉛イオンの反応性を低下させてしまうため、負極活物質の充電反応を阻害し、充電受入れ性の向上を抑制するという副作用がある。従って、負極活物質に添加されたリグニンは、放電特性は改善するが、充電受入れ性の向上を妨げるという問題があった。

[0011] このような観点から、リグニンに代えて、リグニンの基本構造であるフェニルプロパン構造の側鎖のα位にスルホン基を導入したリグニンスルホン酸ナトリウムや、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物などを負極活物質に添加することが提案されている。

[0012] 例えば特許文献３及び特許文献４には、負極活物質にビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物と炭素質導電材とを添加することが開示されている。特に、特許文献４には、充放電に伴う硫酸鉛の粗大化を抑制する有機化合物として、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を選択して、硫酸鉛の粗大化を抑制する効果を持続させることと、充電受入れ性を向上させるために炭素質導電材を添加することとが開示されている。また、特許文献５には、負極活物質に導電性カーボンと活性炭を添加して、ＰＳＯＣ下での放電特性を改善することが開示されている。

更に、特許文献６には、正極活物質の比表面積を従来の４．５m^2／ｇからせいぜい６m^2／ｇまで大きくして、放電容量を大きくすることが開示されている。これは、リグニンを正極板化成時の電解液中に添加することにより、正極活物質を微細化し、比表面積を大きくするものである。しかし、実験によればこの特許文献６の方法には正極活物質の泥状化が進行しやすい問題が

あり、サイクル寿命に課題がある。また、特許文献６に開示されているのは電池の放電容量を大きくするための発明であり、ＩＳＳ車や発電制御車用の制御弁式鉛蓄電池に必要な充電受入れ性やＰＳＯＣ下でのサイクル特性の向上においては、大きな効果は得られない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００３－３６８８２号公報

特許文献2：特開平０７－２０１３３１号公報

特許文献3：特開平１１－２５０９１３号公報

特許文献4：特開２００６－１９６１９１号公報

特許文献5：特開２００３－０５１３０６号公報

特許文献6：特開平１０－４０９０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかし、制御弁式鉛蓄電池は電解液量を少なくし、遊離電解液を無くした上で容量を確保しているため、液式鉛蓄電池の比重：１．２８（２０℃換算以下同じ）と比較して電解液比重が高い（１．３０以上）という特徴がある。その結果、充電受入れ性を更に高めるのが困難であると言う技術的課題があった。

また、上記のように、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性の向上及びＰＳＯＣ下での寿命性能の向上を図るために、従来は専ら負極活物質の性能を改善することに着目した提案がされていた。しかしながら、負極活物質の充電受入れ性を向上させ、寿命性能を改善しただけでは、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性及びＰＳＯＣ下で使用した際の寿命性能を向上させることに限界があり、ＰＳＯＣ下で使用される制御弁式鉛蓄電池の更なる性能向上を図ることは困難である。

[0015] 本発明の目的は、充電が間欠的に短時間ずつ行われ、部分充電状態で負荷

への高率放電が行われる鉛蓄電池のうち、特に制御弁式の鉛蓄電池において、従来よりも更に充電受入れ性及びＰＳＯＣ下での使用における寿命性能を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有して、充電が間欠的に行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる制御弁式鉛蓄電池を対象とする。

[0017] 本発明においては、少なくとも、炭素質導電材と、充放電の繰り返しに伴って負極活物質が粗大化するのを抑制する作用をする有機化合物（以下「負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物」という。）とが負極活物質に添加される。また正極板として、活物質比表面積が５．５ｍ^2／ｇ以上の範囲に設定されたものを用いる。また、電解液の比重は１．３０以上１．３５以下の範囲に設定されたものを用いる。

[0018] 本発明者は、正極活物質の活物質比表面積を向上させると正極活物質の充電反応における反応過電圧を低下させて充電反応の進行を容易にし、正極活物質の充電受入れ性を向上させることができること、及びこのようにして充電受入れ性を向上させた正極板を、少なくとも炭素質導電材と、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とが負極活物質に添加されることにより充電受入れ性が改善され、寿命性能が改善された負極板（以下「性能が改善された負極板」という。）と共に用いると、制御弁式鉛蓄電池全体の充電受入れ性を従来の制御弁式鉛蓄電池よりも更に向上させ、ＰＳＯＣ下で使用された場合の寿命性能を更に改善することができることを見出した。

[0019] 正極活物質の活物質比表面積を５．５ｍ^2／ｇ未満とした場合には、制御弁式鉛蓄電池全体の充電受入れ性を向上させる効果を顕著に得ることはできないが、正極活物質の活物質比表面積を５．５ｍ^2／ｇ以上とすれば、制御弁式鉛蓄電池全体の充電受入れ性を向上させる効果を顕著に得ることができる。

制御弁式鉛蓄電池全体の充電受入れ性を向上させることができれば、ＰＳＯＣ下での負荷への高率放電を支障なく行わせることができ、また充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを抑制することができるため、ＰＳＯＣ下で使用された場合の電池の寿命性能を向上させることができる。

ただし、制御弁式鉛蓄電池において上記の効果を得ることが出来るのは、後述のように、電解液である硫酸の比重が１．３５以下であることが必要である。

[0020] 正極活物質の活物質比表面積を過度に高くすると、正極活物質が微細になり過ぎて、充放電の繰り返しにより活物質の構造が崩壊し、所謂泥状化と呼ばれる現象が起るため、正極板の寿命が短くなり、実用に耐える鉛蓄電池を得ることができなくなる。従って、正極活物質の放電反応に関する活物質比表面積は、むやみに高くすればよいと言うわけではない。実験によれば、正極活物質の活物質比表面積が５．５m^2／ｇ以上にある時には、電池の充電受入れ性及び寿命性能が改善される。正極活物質の活物質比表面積が大きくなりすぎると正極活物質が泥状化するおそれがあることを勘案すると、正極活物質の活物質比表面積を１３m^2／ｇを超える大きさとすることは避けることが好ましい。従って、放電反応に関する正極活物質の活物質比表面積の上限は１３m^2／ｇとするのが好ましい。

一方、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性は、充電反応の原理上、電解液への硫酸鉛の溶解速度が律速となる。すなわち、電解液である硫酸の比重が高くなるほど電解液への硫酸鉛の溶解度が減少するため、充電受入れ性は低下する。そのため、実験によれば、本発明の正負極板を用いた制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性は、比重１．３５を超えると従来品（比重１．３０）以上の充電受入れ性を得ることができなくなる。従って、従来品（比重１．３０）以上の充電受入れ性を得るためには比重を１．３５以下にする。

[0021] 即ち、負極活物質に、少なくとも、炭素質導電材と、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とが添加されることにより性能が改善さ

れた負極板と、放電反応に関する正極活物質の活物質比表面積が５．５ｍ²／ｇ以上、好ましくは、１３ｍ²／ｇ以下の範囲に設定された正極板とを用いて、電解液比重を１．３０以上１．３５以下に設定した制御弁式鉛蓄電池を組み立てると、専ら負極の性能を向上させることにより充電受入れ性を向上させていた従来の制御弁式鉛蓄電池よりも更に充電受入れ性を向上させて、ＰＳＯＣ下での負荷への高率放電を可能にするとともに、充電が不足する状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、ＰＳＯＣ下で使用される場合の寿命性能を向上させた制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。

[0022] 本発明において、負極活物質の充電受入れ性を改善するために負極活物質に添加する炭素質導電材は、カーボン系の導電材であって、従来から知られている、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる炭素質導電材群の中から選択された少なくとも１つであればよい。炭素質導電材は、好ましくは黒鉛であり、さらに好ましくは、鱗片状黒鉛である。鱗片状黒鉛の粒径は、好ましくは、１００μｍ以上である。

ここでいう鱗片状黒鉛とは、ＪＩＳ Ｍ ８６０１（２００５）記載のものを指す。鱗片状黒鉛の電気抵抗率は、０．０２Ω・ｃｍ以下で、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類の０．１Ω・ｃｍ前後より一桁小さい。従って、従来の鉛蓄電池で用いられているカーボンブラック類に代えて鱗片状黒鉛を用いることにより、負極活物質の電気抵抗を下げて、充電受入れ性能を改善することができる。

ここで、鱗片状黒鉛の平均一次粒子径は、ＪＩＳＭ８５１１（２００５）記載のレーザ回折・散乱法に準拠して求める。レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製：マイクロトラック９２２０ＦＲＡ）を用い、分散剤として市販の界面活性剤ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（例えば、ロシュ・ダイアグノスティックス株式会社製：トリトンＸ－１００）を０．５ｖｏｌ％含有する水溶液に鱗片状黒鉛試料を適量投入し、撹拌しながら４０Ｗの超音波を１８０秒照射した後、測定を行なう。求められ

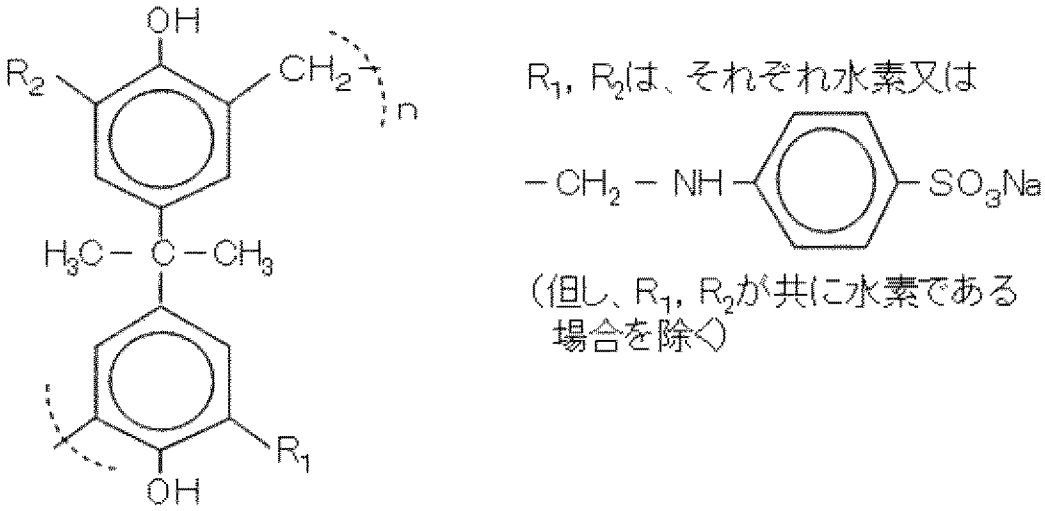
た平均粒子径（メディアン径：Ｄ５０）の値を平均一次粒子径とする。

[0023] 負極活物質の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度に依存し、鉛イオンが多いほど充電受入れ性が高くなる。負極活物質に添加する炭素質導電材は、放電の際に負極活物質に生成される硫酸鉛を微細に分散させる作用がある。充電不足の状態で充放電サイクルを繰り返すと、放電生成物である硫酸鉛の粗大化を招き、硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度が低下して充電受入れ性が低下するが、負極活物質に炭素質導電材を添加しておくと、硫酸鉛の粗大化を抑制して硫酸鉛を微細な状態に維持し、硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度を高い状態に維持することができるため、長期間に亘って負極の充電受入れ性を高い状態に維持することができる。

[0024] 充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制するために負極活物質に添加する有機化合物としては、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を主成分とするものを用いることが好ましい。

[0025] この場合、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物としては、以下の化１の化学構造式で示されるビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を用いると好結果が得られることが、実験で確認されている。

[0026] [化1]



[0027] ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物は、リグニンと同様に、負極活物質の粗大化を抑制する作用をする上に、制

御弁式鉛蓄電池の充放電に際して酸化または還元されやすい部分を有しないため、同縮合物を負極活物質に添加しておくと、充放電により負極活物質が粗大化するのを抑える効果を持続させることができる。またリグニンは充電の際に硫酸鉛から溶け出す鉛イオンに吸着して鉛イオンの反応性を低下させてしまうため、負極活物質の充電反応を阻害し、充電受入れ性の向上を抑制するという副作用があるが、上記縮合物は、リグニンに比べて、鉛イオンに吸着する量が少ないため、充電反応を阻害する副作用が少ない。従って、負極活物質に炭素質導電材とともにビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を添加すると、負極活物質の改善された充電受入れ性を維持するとともに、充放電の繰り返しにより充放電の反応性が低下するのを抑制して、負極板の充電受入れ性及び寿命性能を向上させることができる。

一方、本発明者の実験によれば、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を添加した負極板は水素過電圧が低くなる弊害がある。そのためＰＳＯＣ下ではない通常の自動車始動用の制御弁式鉛蓄電池では、充電時の減液量が多くなり、元々電解液量が少なく制限されていることから短寿命となってしまい使用することが出来ない。本発明のようにＰＳＯＣ下での使用では、水素発生の電位まで充電されないためこのような問題は起こらない。すなわち本発明は、請求項で限定されるように、充電が間欠的に行われ、ＰＳＯＣ下で負荷への高率放電が行われる制御弁式鉛蓄電池に限定される。

[0028] 本発明は、正極活物質の放電反応に関する活物質比表面積を適正な範囲に設定した正極板を、性能（充電受入れ性及び寿命性能）が改善された負極板と組み合わせて用い、電解液比重を適正な範囲に設定することにより、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性及びＰＳＯＣ下使用時の寿命性能を向上させる効果が顕著に得られることを明らかにしたものである。負極板としては、充電受入れ性及び寿命性能ができるだけ高いものを用いることが好ましい。本発明においては、負極板の充電受入れ性を改善するために負極活物質に添加

する炭素質導電材の量及び充放電による負極活物質の粗大化を抑制するために負極活物質に添加する有機化合物の量を特に規定しないが、本発明を実施するに当って、負極板の性能を可能な限り向上させるように、上記添加物の添加量を設定することは当然である。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、放電反応に関する正極活物質の活物質比表面積を５．５m^2／ｇ以上、好ましくは、１３m^2／ｇ以下として充電受入れ性を向上させた正極板と、負極活物質に炭素質導電材と負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とを添加して充電受入れ性及び寿命性能を改善した負極板とを組み合わせ、電解液比重を１．３０以上１．３５以下に設定して用いたことにより、制御弁式鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を、専ら負極板を改善することにより充電受入れ性を向上させていた従来の制御弁式鉛蓄電池よりも向上させることができる。従って、ＰＳＯＣ下での負荷への高率放電を可能にすることができるだけでなく、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、ＰＳＯＣ下での使用時の寿命性能を向上させることができる。

[0030] 特に、本発明において、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制するために負極活物質に添加する有機化合物として、充電反応を阻害する副作用を低減されたビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を主成分とするものを用いた場合には、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性及び寿命性能を大きく改善することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]充電電圧を１４Ｖ（一定）として、開回路電圧が１２Ｖの自動車用制御弁式鉛蓄電池を充電する場合の充電電流と負極板及び正極板の電位との関係を示した線図である。

[図2]負極に添加した［化２］を化成後の負極板から抽出し、ＮＭＲ分光法により測定したスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明に係わる制御弁式鉛蓄電池は、充電が間欠的に行われ、ＰＳＯＣ下で負荷への高率放電が行われる制御弁式鉛蓄電池で、ＩＳＳ車などのマイクロハイブリッド車等で用いるのに好適なものである。本発明に係わる制御弁式鉛蓄電池は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをリテーナを介して積層して構成した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有する。これらの基本構成は、従来の制御弁式鉛蓄電池と同様である。

[0033] これまで、制御弁式鉛蓄電池においては、充電受入れ性を向上させるために、専ら負極の充電受入れ性を向上させる努力がなされていたが、本発明では、負極だけでなく、正極の充電受入れ性をも向上させ、充電受入れ性が改善された負極板と、充電受入れ性が改善された正極板とを組み合わせて用いることにより、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性の更なる向上を図り、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、寿命性能の更なる向上を図る。本発明の実施例を説明するのに先立ち、本発明の基本的な技術思想について説明する。

[0034] 本発明者は、充電時の正極板の電位の変化と充電電流との関係及び負極板の電位の変化と充電電流との関係を分析した結果、反応過電圧を低下させて充電受入れ性を向上させた負極板を用いる場合に、正極板の充電受入れ性を向上させると、制御弁式鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を、負極板の充電受入れ性のみを向上させていた従来の制御弁式鉛蓄電池よりも更に向上させ得ることを見出した。充電受入れ性を向上させることができれば、ＰＳＯＣ下での負荷への高率放電を支障なく行わせることができるだけでなく、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより硫酸鉛が粗大化するのを抑制して、寿命性能を向上させことができる。

[0035] 図１は、充電電圧を１４Ｖ（一定）として、開回路電圧が１２Ｖの自動車用制御弁式鉛蓄電池を充電する場合の充電電流と負極板及び正極板の電位との関係を示したものである。図１において、縦軸は充電電流を示し、横軸は標準水素電極を基準にして測定された正極板及び負極板の電位（ｖｓ．ＳＨ

Ｅ）を示している。図中Ｎ１及びＮ２は負極板の充電電流対電位曲線を示し、Ｐ１及びＰ２は、正極板の充電電流対電位曲線を示している。なお本来であれば、負極板の充電電流対電位曲線は、直交座標系の第３象限に図示されるべきであるが、図１においては、説明の便宜上、負極板の充電電流対電位曲線を、電位及び電流の極性を反転させて正極板の充電電流対電位曲線と共に第１象限に図示している。

[0036] 図１において、Ｎ１はＮ２に比べて負極板で行われる充電反応の過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線を示している。充電反応の過電圧が高い場合、負極板の充電電流対電位曲線は、図示のＮ１のように大きく外側に膨らんだ形になるが、過電圧が低い場合には、Ｎ２のように、Ｎ１よりも起立した曲線になる。

[0037] またＰ１はＰ２に比べて正極板で行われる充電反応の過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線を示している。過電圧が高い場合の充電電流対電位曲線Ｐ１は、反応過電圧が低い場合の充電電流対電位曲線Ｐ２よりも外側に膨らんだ形になり、反応過電圧が低い場合には、Ｐ１よりも起立した曲線になる。

[0038] ここで充電反応の過電圧η（ギリシャ文字：エータ）は、開回路の状態で充電電圧を印可した際に各電極で生じる電位の変化分であり、過電圧ηは、充電電圧を印可した際の各電極の電位と平衡電位（開回路電圧）との差の絶対値、即ち、η＝｜充電電圧を印可した際の電極電位－平衡電位｜で表わされる。

[0039] 負極活物質の充電受入れ性を向上させる工夫が特にされていない負極板の充電電流対電位曲線は、図１のＮ１のように外側に膨らんだ形をとるが、負極活物質に炭素質導電材及び充放電に伴って生じる負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物が適量添加されて充電受入れ性が改善された負極板の充電電流対電位曲線は、Ｎ２のように起立した形をとる。

[0040] 正極活物質の充電受入れ性を向上させる工夫が特にされていない正極板の充電電流対電位曲線は、図１のＰ１のような形をとる。Ｐ１は従来の制御弁

式鉛蓄電池で用いられていた正極板の充電電流対電位曲線であり、Ｎ１に比べて起立した曲線となっている。このことは、制御弁式鉛蓄電池においては、もともと負極板の充電受入れ性が低く、正極板の充電受入れ性が高いことを意味している。正極活物質の充電反応の過電圧を低下させて正極板の充電受入れ性を向上させた場合、正極板の充電電流対電位曲線は、図１のＰ２のようにＰ１よりも更に起立した形をとる。

[0041] 今、充電電流対電位特性曲線がそれぞれＮ１及びＰ１である負極板及び正極板を用いて制御弁式鉛蓄電池を組み立てたとすると、開回路電圧（１２Ｖ）の状態から１４Ｖの充電電圧を印加したときに流れる充電電流はＩ１１となる。開回路電圧は、正極電位と負極電位との差であり、印加する１４Ｖも両極電位の差である。

[0042] 次に充電電流対電位特性曲線がＮ２となるように充電反応の過電圧を低下させて充電受入れ性を改善した負極板と、充電電流対電位曲線がＰ１となる正極板とを組み合わせて制御弁式鉛蓄電池を構成したとすると、１４Ｖの充電電圧を印加したときに流れる充電電流はＩ２１（＞Ｉ１１）となる。このことから、正極板の充電電流対電位曲線がＰ１のままであっても（正極板の性能を特に改善しなくても）、充電電流を大きく増大させることができることが分かる。即ち、充電電流対電位特性曲線がＮ２となるように負極活物質の充電受入れ性を改善すれば、正極板の充電受入れ性を特に改善しなくても、制御弁式鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を大きく向上させることができる。

[0043] 次に、充電電流対電位曲線がＰ２となるように反応過電圧を低下させた正極板を、充電電流対電位曲線がＮ１である負極板と組み合わせて制御弁式鉛蓄電池を組み立てたとすると、１４Ｖの充電電圧を印加したときに流れる充電電流はＩ１２（＞Ｉ１１）となり、充電電流対電位曲線がＰ１の正極板と、充電電流対電位曲線がＮ１の負極板を用いた場合よりも充電受入れ性を向上させることができる。しかし、充電電流対電位曲線がＰ１の正極板と充電電流対電位曲線がＮ２の負極板とを組み合わせた場合ほどの充電受入れ性の

向上を図ることはできない。

[0044] ところが、充電電流対電位曲線がＮ２となるように過電圧を低下させた（充電受入れ性を向上させた）負極板と、充電電流対電位曲線がＰ２となるように過電圧を低下させた（充電受入れ性を向上させた）正極板とを組み合わせて制御弁式鉛蓄電池を組み立てると、１４Ｖの充電電圧を印加した際に流れる充電電流をＩ２２（＞Ｉ１１）まで増大させることができ、制御弁式鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を、負極板の充電受入れ性のみを向上させた場合に比べて、大幅に向上させることができる。

[0045] 本発明者は、上記のように、正極板の充電受入れ性を改善することができると、当該正極板を充電受入れ性が改善された負極板と組み合わせて用いることにより、制御弁式鉛蓄電池全体としての充電受入れ性を、負極板の充電受入れ性のみを向上させていた従来の制御弁式鉛蓄電池よりも大幅に向上させ得ることに着目した。

[0046] そこで、正極板の充電受入れ性を向上させるためにとるべき手段を種々検討し、実験を行った結果、正極活物質の活物質比表面積を増大させれば、充電電流対電位曲線が図１のＰ２のように起立した曲線となるように、正極板の充電受入れ性を改善することができることを見出した。そして、正極活物質の活物質比表面積を５．５ｍ^2／ｇ以上の範囲に設定することにより充電受入れ性を改善した正極板を、炭素質導電材と充放電に伴って生じる負極活物質の粗大化を抑制する作用をする有機化合物とを負極活物質に添加して充電受入れ性及び寿命性能を改善した負極板と組み合わせ、電解液比重を１．３０以上１．３５以下に設定して制御弁式鉛蓄電池を組み立てることにより、負極板の充電受入れ性のみを改善することにより電池全体としての充電受入れ性を改善していた従来の制御弁式鉛蓄電池よりも、電池全体としての充電受入れ性を更に向上させ、ＰＳＯＣ下での使用時の寿命性能を更に改善することができることを見出した。

[0047] 本明細書においては、正極活物質の活物質比表面積を次のように定義する。即ち、すなわち、窒素ガス吸着法により測定する。ひとつの分子の大きさ

のわかっている不活性ガスを測定試料の表面に吸着させ、その吸着量と不活性ガスの占有面積から表面積を求める方法であり、比表面積測定の一般的な手法である。具体的には、以下のＢＥＴ式に基づいて測定する。

[0048] 式（１）の関係式は、Ｐ／Ｐｏが０．０５～０．３５の範囲でよく成立する。式（１）を変形して（左辺の分子分母をＰで割る）、式（２）を得る。

測定に用いる比表面積計では、試料に吸着占有面積のわかったガス分子を吸着させその吸着量（Ｖ）と相対圧力（Ｐ／Ｐｏ）の関係を測定する。測定したＶとＰ／Ｐｏより、式（２）の左辺とＰ／Ｐｏをプロットする。ここで、勾配をｓとし、式（２）より式（３）を導く。

切片をｉとすると、切片ｉ、勾配ｓは、それぞれ式（４）、式（５）のとおりとなる。式（４）、式（５）を変形すると、それぞれ式（６）、式（７）となり、単分子層吸着量Ｖｍを求める式（８）が得られる。

すなわち、ある相対圧力Ｐ／Ｐｏにおける吸着量Ｖを数点測定し、プロットの傾きと切片を求めると、単分子層吸着量Ｖｍが求まる。試料の全表面積Ｓｔｏｔａｌは式（９）で求められ、比表面積Ｓは全表面積Ｓｔｏｔａｌより式（１０）で求められる。

[0049] [数1]

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{C-1}{V_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \qquad \text{式（1）}$$

[0050] Ｐ：一定温度で吸着平衡状態であるときの吸着平衡圧

Ｐｏ：吸着温度における飽和蒸気圧

Ｖ：吸着平衡圧Ｐにおける吸着量

Ｖｍ：単分子層吸着量（気体分子が固定表面で単分子層を形成したときの吸着量）

Ｃ：ＢＥＴ定数（固体表面と吸着物質と間の相互作用に関するパラメータ）

[0051]

[数2]

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}=\left(\frac{C-1}{V_mC}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{V_mC} \qquad \text{式（2）}$$

[0052] [数3]

$$s=\frac{C-1}{V_mC}=\frac{C}{V_mC}-\frac{1}{V_mC}=\frac{1}{V_m}-\frac{1}{V_mC} \qquad \text{式(3)}$$

[0053] [数4]

$$i=\frac{1}{V_mC} \qquad \text{式(4)}$$

[0054] [数5]

$$s=\frac{1}{V_m}-i \qquad \text{式(5)}$$

[0055] [数6]

$$s\times V_m=1-i\times V_m \qquad \text{式(6)}$$

[0056] [数7]

$$(s+i)V_m=1 \qquad \text{式(7)}$$

[0057] [数8]

$$V_m=\frac{1}{s+i} \qquad \text{式(8)}$$

[0058] [数9]

$$S_{total}=(V_m\times N\times A_{CS})M \qquad \text{式(9)}$$

[0059] S_{total}：全表面積（m^2）

V_m：単分子層吸着量（－）

Ｎ：アボガドロ数(－)

A_{CS}：吸着断面積(m²)

Ｍ：分子量(－)

[0060] [数10]

$$S = \frac{S_{total}}{w} \quad \text{式(10)}$$

[0061] Ｓ：比表面積(m²／ｇ)

ｗ：サンプル量(ｇ)

正極活物質の活物質比表面積が高いことは、放電反応の反応種である水素イオン（H^+）や硫酸イオン（SO_4^{2-}）の拡散移動が速やかに行われる状態を長く維持して、放電反応を長時間に亘って継続させることができることを意味する。反応種の拡散が長時間に亘って維持されることは、反応種の拡散パスが多く存在していることを意味している。

[0062] 一方、充電反応においては、充電反応の進行に伴って生成してくる水素イオンや硫酸イオンの拡散パスが必要になるが、正極活物質比表面積を高くしておくと、充電反応を行わせる際に生成してくる水素イオンや硫酸イオンの拡散パスを多く存在させて、生成物を極板の反応表面に蓄積させることなく速やかに拡散させることができ、これにより、充電反応を極板全体に亘って円滑に行わせて、充電反応の進行を容易にし、正極板の充電受入れ性を向上させることができるものと思われる。

[0063] 無論、上記の改善メカニズムは、充電反応が、硫酸鉛の溶解速度で律速とならない比重１．３５以下の範囲で成立するものである。

[0064] 本発明では、負極板の性能を改善するために、負極活物質に少なくとも、炭素質導電材と、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とを添加する。

[0065] 炭素質導電材は、好ましくは、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる材料群の中から選択される。炭素質導電材の添加量は、満充電状態の負極活物質（海綿状金属鉛）１００質量部に

対し０．１～３質量部の範囲とするのが好ましい。好ましくは、黒鉛を選択し、さらに好ましくは、鱗片状黒鉛を選択する。鱗片状黒鉛の平均一次粒子径は、好ましくは、１００μｍ以上とする。

[0066] ＩＳＳ車や発電制御車などのマイクロハイブリッド車両に搭載される制御弁式鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ下で使用される。このような状況下で使用される制御弁式鉛蓄電池においては、放電の際に負極活物質に生成される絶縁体である硫酸鉛が充放電の繰り返しに伴って粗大化していく、サルフェーションと呼ばれる現象が早期に生じる。サルフェーションが起ると、負極活物質の充電受入れ性及び放電性能が著しく低下する。

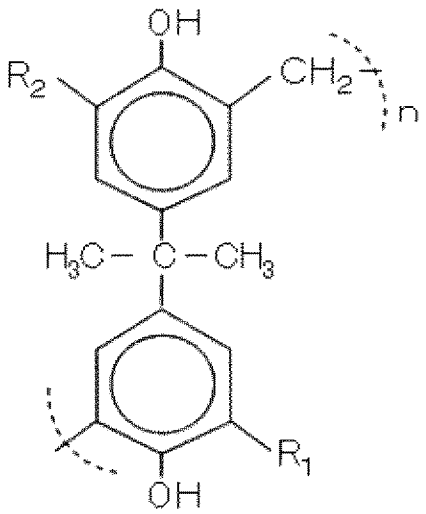
[0067] 負極活物質に添加された炭素質導電材は、硫酸鉛の粗大化を抑制し、硫酸鉛を微細な状態に維持して、硫酸鉛から溶け出す鉛イオンの濃度が低下するのを抑制し、充電受入れ性が高い状態を維持する作用をする。

[0068] また充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物を負極活物質に添加すると、その添加量を最適化しておくことにより、充放電の反応性が長期間損なわれることがなく、充電受入れ性が高い状態を長期間維持することができる負極板を得ることができる。

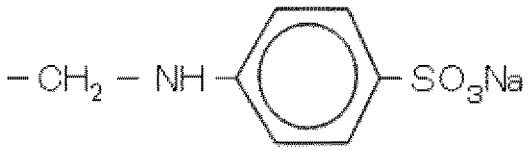
[0069] 上記のように炭素質導電材と負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とを負極活物質に添加して負極板の性能を改善するだけでも、電池全体としての充電受入れ性を向上させることが可能であるが、この負極板を前述した正極板と組み合せることにより、電池全体としての充電受入れ性を更に向上させることができる。

[0070] 負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物としては、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を用いることが好ましい。上記ビスフェノール類は、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等である。上記縮合物のうち、特に好ましいのは、以下に、［化２］の化学構造式で示すビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物である。この場合、正極活物質の比表面積を９．４ｍ^2／ｇ以上１３ｍ^2／ｇ以下とすることが更に好ましい。

[0071] [化2]



R1, R2は、それぞれ水素又は



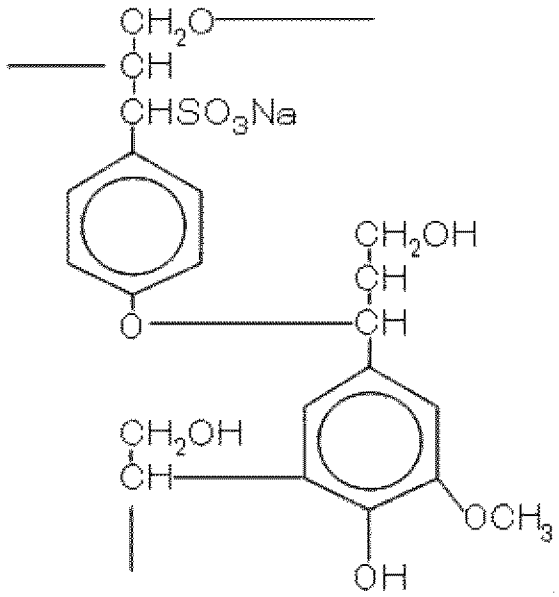
（但し、R1, R2が共に水素である場合を除く）

[0072] 前述のように、負極活物質の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度に依存し、鉛イオンが多いほど充電受入れ性が高くなる。充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制するために負極活物質に添加する有機化合物として広く用いられているリグニンは、鉛イオンに吸着して鉛イオンの反応性を低下させてしまうため、負極活物質の充電反応を阻害し、充電受入れ性の向上を抑制するという副作用がある。これに対し、上記［化２］の化学構造式をはじめとするビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物は、鉛イオンへの吸着力が弱く、吸着量も少ないことから、リグニンに代えて上記の縮合物を用いると、充電受入れ性を妨げることが少なくなり、炭素質導電材の添加による充電受入れ性の維持を妨げることが少なくなる。

[0073] 本発明は、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、以下に、［化３］の化学構造式（部分構造）で示すリグニンスルホン酸ナトリウム等を選択することを妨げるものではない。リグニンスルホン酸ナトリウムは、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として多用されているが、鉛イオンへの吸着力が強く、充電反応を抑制する副作用が強いという難点がある。これに対し、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物は、鉛イオンへの吸着力が弱く、鉛イオンに吸着される量が少ないため、充電反応を阻害することがほとんどなく、充電受入れ性

を阻害することがない。

[0074] [化3]



実施例

[0075] 日本では自動車用の鉛蓄電池は液式が一般的であり、制御弁式鉛蓄電池については、エンジン始動用鉛蓄電池のＪＩＳ規格（ＪＩＳ　Ｄ　５３０１）は制定されていない。そのため、本実施例では、一例として液式のＪＩＳ規格で規定されているＢ２０サイズの電槽を用いて１２Ｖ制御弁式鉛蓄電池を作製したが、本発明は電池の規格（構成）にとらわれない。すなわちどのような規格（構成）の制御弁式鉛蓄電池であっても、従来の正負極活物質及び電解液比重の範囲を本発明に置き換えることで、本発明の所期の目的を達成することができる。

[0076] 初めに未化成の正極板を作製した。酸化鉛と鉛丹とカットファイバ（ポリエチレンテレフタレート短繊維、以下同）との混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、正極用活物質ペーストを製造した。この活物質ペーストを、鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に充填し、４０℃、湿度９５％の雰囲気で２４時間熟成し、その後乾燥して未化成の正極板を作製した。

[0077] 放電反応に関する比表面積が種々異なる正極活物質を有する正極板は、後述する電槽化成の条件の変更により作製した。

[0078] 次に、未化成の負極板を作製した。酸化鉛と、カットファイバと、硫酸バリウムと、炭素質導電材と、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物との混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、負極用活物質ペーストを作製した。この活物質ペーストを、鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド式集電体に充填し、４０℃、湿度９５%の雰囲気で２４時間熟成し、その後乾燥して未化成の負極板を作製した。ここで、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物、炭素質導電材を異ならせて、以下に示す負極板Ａ、Ｂ、Ｃ及びＢ’を作成した。

[0079] 負極板Ａ：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、上記［化３］に示したリグニンスルホン酸ナトリウムを主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、重油を原料としたカーボンブラック（比表面積２６０m^2／ｇ）を用い、その添加量を活物質１００質量部に対し０．２質量部としたもの。ここで、活物質１００質量部とは、満充電状態における活物質（海綿状金属鉛）１００質量部を言う。以下同様である。

[0080] 負極板Ｂ：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、上記［化２］に示したビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物（分子量１．７万～２．０万，化合物中のイオウ含有量は６～１１質量%）を主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、上記カーボンブラックを用い、その添加量を活物質１００質量部に対し０．２質量部としたもの。

[0081] 負極板Ｃ：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、上記［化２］に示したビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物（分子量１．７万～２．０万，化合物中のイオウ含有量は６～１１質量%）を

主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、天然鱗片状黒鉛（粒径１８０μｍ）を用い、その添加量を活物質１００質量部に対し２質量部としたもの。

[0082] 負極板Ｂ’：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、上記［化２］に示したビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物（分子量１．７万～２．０万，化合物中のイオウ含有量は６～１１質量%）を主成分とするものを選択し、炭素質導電材は添加しなかったもの。

[0083] 次に、上記正極板と負極板Ａ、Ｂ、Ｃ及びＢ’ を一般的に制御弁式鉛蓄電池に使用されているリテーナとを組み合わせて、遊離液を有しない制御弁式鉛蓄電池を組み立てた。電池の組み立ては、正極板と負極板とをリテーナを介して交互に積層し、正極板５枚、負極板６枚の極板群を構成し、キャストオンストラップ（ＣＯＳ）方式で同極の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。

[0084] 次に電槽化成を行った。希硫酸を電槽内に注入し、活物質量に基づく理論容量の２００%の電気量を通電して充電し、制御弁式鉛蓄電池を完成した。正極活物質は、化成時の温度、電流密度、電解液比重によって、活物質の特性が変化する。正極活物質比表面積は、化成温度を高くすると減少し、電解液比重を高くすると増加させることができる。そこで、電槽化成時の温度、電解液比重を調整し、正極板の活物質比表面積が異なる各種鉛蓄電池を準備した。正極活物質比表面積の調整は、前記の化成条件以外にも、例えば、鉛粉出発原料、鉛粉練合条件、極板熟成条件等を適宜選択することにより実現できる。正極活物質比表面積を調整する手段が異なっても、結果として、活物質比表面積が本発明の範囲内であれば、本発明所定の効果を得ることができる。

更に、電解液比重の影響を確認するため、化成後の制御弁式鉛蓄電池の電解液に比重１．５の硫酸を適量添加し、ガッシング充電を行い、電解液比重が異なる電池を作成した。なお遊離した余剰の電解液は弁筒からチューブで

吸引し排出した。

正極活物質比表面積は、上記の電槽化成後に電池を解体して正極板を取り出し、前述した定義に従って測定した。

[0085] ［化２］に示すビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物が負極活物質中に存在していることを、核磁気共鳴（Ｎｕｃｌｅａｒ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ、以下ＮＭＲ）分光法により確認した。日本電子株式会社製のＮＭＲ分光装置（型式：ＥＣＡ－５００ＦＴ－ＮＭＲ）を用い、以下のとおり分析を実施した。

まず、化成終了後の実施例１の鉛蓄電池を解体し、負極板を取出す。取出した負極板を水洗して硫酸分を洗い流す。化成後の負極活物質は多孔質の金属鉛である。負極活物質の酸化を防ぐために、負極板の乾燥を窒素などの不活性ガス中で行なう。乾燥させた負極板から負極活物質を分離し粉砕する。前記粉砕物を１０%水酸化ナトリウム溶液に投入し、生成する沈殿物（水酸化鉛）を除いた抽出液を前記装置で分析・測定した。測定条件は表１のとおりである

[0086] [表1]

測定核種	^{1}H
磁場強度	１１．７４７Ｔ（^{1}H核にて５００ＭＨｚ）
観測範囲	－３ｐｐｍ～－１５ｐｐｍ
データ点数	１６３８４ｐｏｉｎｔ
測定モード	ノンデカップリング法
パルス待ち時間	７ｓｅｃ．
積算回数	１２８回
測定溶媒	重水
測定温度	室温

[0087] 図２に、ＮＭＲ分光法により測定したスペクトルを示す。横軸は化学シフト（ｐｐｍ）を示し、縦軸はピーク強度を示している。

[0088] 化学シフト６．７ｐｐｍと７．５ｐｐｍに二重丸で示すように、［化２］に示すビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物のｐ－アミノベンゼンスルホン酸基に由来するピークが認められた。さらに、化学シフト０．５ｐｐｍ～２．５ｐｐｍの領域に三角で示すように、

［化２］に示すビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物のビスフェノールＡ骨格に由来するピークが認められた。

[0089] 上記の結果から、負極活物質中に［化２］に示すビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物が存在することを確認できた。

[0090] 本実施例において作製した極板群の構成は、次の５タイプである。

タイプ１から４は正極活物質比表面積及び負極活物質添加剤の影響を比較したものである。タイプ５は電解液比重の影響を比較したものである。

なお本実施例において、正極活物質比表面積ならびにカーボンブラックの比表面積の測定は、前述した窒素ガス吸着法によった。即ち、前述の［数１０］により求められるＳを、正極活物質比表面積ならびにカーボンブラックの比表面積とした。

タイプ１

正極板：正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇから１４．１m^2／ｇまで７段階に変化させたもの。

[0091] 負極板：比表面積が２６０m^2／ｇである重油を原料としたカーボンブラックの添加量を活物質１００質量部に対し０．２質量部とし、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化２］の縮合物を用いた負極板Ｂ。

[0092] 電解液比重：一定（１．３０）とした。

タイプ２

正極板：正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇから１４．１m^2／ｇまで７段階に変化させたもの。

[0093] 負極板：上記カーボンブラックの添加量を活物質１００質量部に対し質０．２量部とし、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化３］のリグニンスルホン酸ナトリウムを主成分とするものを選択した負極板Ａ。

[0094] 電解液比重：一定（１．３０）とした。

タイプ３

正極板：正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇから１４．１m^2／ｇまで７

段階に変化させたもの。

[0095] 負極板：上記天然鱗片状黒鉛の添加量を活物質１００質量部に対し２質量部とし、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化２］の縮合物を用いた負極板Ｃ。

[0096] 電解液比重：一定（１．３０）とした。

タイプ４

正極板：正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇから１４．１m^2／ｇまで７段階に変化させたもの。

[0097] 負極板：カーボンブラックを添加せず、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として上記［化２］の縮合物を用いた負極板Ｂ’。

[0098] 電解液比重：一定（１．３０）とした。

タイプ５

正極板：正極活物質比表面積を１１．０m^2／ｇとした。

[0099] 負極板：上記負極板Ａ、Ｂ又はＣ。

[0100] 電解液比重：１．２５、１．３０、１．３３、１．３５、１．４０、１．４６の６段階に変化させた。

[0101] タイプ１から５の制御弁式鉛蓄電池について、充電受入れ性の測定と、サイクル特性の測定とを行った。まず、充電受入れ性の測定は次のようにして行なった。組立て初期の鉛蓄電池を、２５℃の恒温槽の中でＳＯＣ（充電状態）を満充電状態の９０％に調整し、１４Ｖの充電電圧の印加（但し、１４Ｖに達する前の電流を１００Ａに制限）開始時から５秒目の充電電流値（５秒目充電電流値）を計測した。５秒目充電電流値が高い場合ほど初期の充電受入れ性が高いことを意味する。また、４０℃の恒温槽の中で、充電電圧１４．８Ｖ（但し、１４．８Ｖに達する前の電流を２５Ａに制限），充電時間１０分の充電と、２５Ａ定電流放電，放電時間４分の放電を１サイクルとしたサイクル試験を５０００サイクル繰り返した後、上記の初期と同様の条件で充電受入れ性の測定を行った。すなわち、５０００サイクル後の５秒目充電電流値が高いほど初期の良好な充電受入れ性をその後も維持していること

を意味する。

[0102] サイクル特性の測定（寿命試験）は次のように行なった。電池温度が２５℃になるように雰囲気温度を調整し、４５Ａ－５９秒間、３００Ａ－１秒間の定電流放電を行った後、１００Ａ－１４Ｖ－６０秒間の定電流・定電圧充電を１サイクルとする寿命試験を行なった。この試験はＩＳＳ車での制御弁式鉛蓄電池の使われ方を模擬したサイクル試験である。この寿命試験では、放電量に対して充電量が少ないため、充電が完全に行なわれないと徐々に充電不足になり、その結果、放電電流を３００Ａとして１秒間放電した時の１秒目電圧が徐々に低下する。即ち、定電流・定電圧充電時に負極が分極して早期に定電圧充電に切り替わると、充電電流が減衰して充電不足になる。この寿命試験では、３００Ａ放電時の１秒目電圧が７．２Ｖを下回ったときを、その電池の寿命と判定した。

充放電サイクル中も高い充電受入れ性を維持しなければ、充電不足の状態が継続し、サイクル特性は悪くなる。上記の５秒目充電電流値の充放電サイクルに伴う変化とサイクル特性を評価することで、充放電サイクル中の充電受入れ性の良否を適正に評価することになる。

上記の試験により、充電が間欠的に行われ、ＰＳＯＣ下で負荷への高率放電が行われるときの充電受入れ性と耐久性とを評価できる。

[0103] タイプ１から４の極板群構成の制御弁式鉛蓄電池について行った５秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果とをそれぞれ表２ないし５に示した。表２及び表３においては、正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇとした場合を従来例とし、表４においては、正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇとした場合を参考例とし、負極活物質に炭素質導電材を添加しなかった表５においては、正極活物質比表面積を４．５m^2／ｇから１４．１m^2／ｇまでとしたすべての例を比較例とした。各表に示された５秒目充電電流及びサイクル特性は、表３の従来例を１００（５秒目充電電流にあっては、初期を１００）として評価したものである。なお、表中の評価欄は基準となる表３の従来例より優れている場合を○、特に優れている場合を◎で示した。

[0104] [表2]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	5秒目充電電流		サイクル特性	評価	備考
				初期	5000サイクル後			
1	4.5㎡/g	B	1.30	120	95	185	—	従来例
2	5.5			145	101	192	○	実施例
3	7.5			160	104	197	○	
4	9.4			178	108	202	◎	
5	11.0			190	113	205	◎	
6	13.0			196	114	207	◎	
7	14.1			203	114	180	○	

[0105] 上記の結果から、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化２］の縮合物を主成分としたものを用いると、放電反応に関する正極活物質比表面積が４．５ｍ²／ｇである場合でも、表３の従来例よりも、５秒目充電電流（充電受入れ性）及びサイクル特性（ＰＳＯＣ下での寿命性能）を大きく向上させることができることが分る。また正極活物質比表面積を５．５ｍｍ²／ｇ以上とすることにより、同比表面積を４．５ｍ²／ｇとした場合よりも明らかに５秒目充電電流及びサイクル特性を向上させることができる。５秒目充電電流及びサイクル特性は正極活物質比表面積を増大させるにつれて頭打ちになっていき、正極活物質比表面積が１４．１ｍ²／ｇとなると、正極活物質比表面積が１３．０ｍｍ²／ｇの場合よりサイクル特性が低下する傾向にある。

[0106] 正極活物質比表面積を、９．４ｍ²／ｇ以上１３ｍ²／ｇ以下とすることにより、５秒目充電電流及びサイクル特性が最も良好な結果となっている。

[0107] [表3]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	5秒目充電電流		サイクル特性	評価	備考
				初期	5000サイクル後			
1	4.5㎡/g	A	1.30	100	50	100	基準	従来例
2	5.5			101	52	105	○	実施例
3	7.5			102	54	108	○	
4	9.4			103	55	110	○	
5	11.0			104	56	115	○	
6	13.0			104	56	109	○	
7	14.1			104	56	100	○	

[0108] 上記の結果から、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化３

]のリグニンスルホン酸ナトリウムを主成分としたものを用いた場合も、正極活物質比表面積を５．５ｍ²／ｇ以上とすることにより、同比表面積を４．５ｍ²／ｇとした場合よりも５秒目充電電流及びサイクル特性が改善されることが分かる。この場合も、５秒目充電電流及びサイクル特性は、正極活物質比表面積を増大させるにつれて頭打ちになる傾向がある。

[0109] [表4]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	５秒目充電電流		サイクル特性	評価	備考
				初期	5000サイクル後			
1	4.5m²/g	C	1.30	121	99	225	—	参考例
2	5.5			144	105	232	◎	実施例
3	7.5			161	109	237	◎	
4	9.4			177	112	241	◎	
5	11.0			191	117	244	◎	
6	13.0			195	118	246	◎	
7	14.1			203	118	219	◎	

[0110] 表２と表４を比較すると、負極に添加する炭素質導電材の影響を見ることが出来る。すなわち、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化２］の縮合物を主成分としたものを用いた条件において、表４は天然鱗片状黒鉛を２質量部、表２はカーボンブラックを０．２質量部添加した結果である。

[0111] 天然鱗片状黒鉛は、添加量を増やしてもペースト物性の変化（硬化）がない特徴を持っているため増量が容易であり、本実施例では２質量部添加した場合を示している。

[0112] 天然鱗片状黒鉛を２質量部添加した場合、初期の５秒目充電電流には大差が無いが、５０００サイクル後の５秒目充電電流とサイクル特性は、カーボンブラックを０．２質量部添加した場合よりも更に大きく改善できることが示されている。

[0113] この違いは、炭素質導電材の抵抗値がカーボンブラックよりも天然鱗片状黒鉛の方が低く、また添加量も多く出来るため、充電がより入りやすくなった結果と考えられる。

[0114] この場合も、正極活物質比表面積を５．５ｍ²／ｇ以上とすることにより、同比表面積を４．５ｍ²／ｇとした場合よりも５秒目充電電流及びサイクル特

性を向上させることができるが、５秒目充電電流及びサイクル特性は、正極活物質比表面積を増大させるにつれて頭打ちになっていき、正極活物質比表面積が１４．１ｍ²／ｇとなると、正極活物質比表面積が１３．０ｍ²／ｇの場合よりサイクル特性が低下する傾向にある。

[0115] [表5]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	５秒目充電電流		サイクル特性	備考
				初期	5000サイクル後		
1	4.5m²/g	B´炭素質導電材非添加	1.30	１１８	５３	１１２	比較例
2	5.5			１４３	５５	１１４	
3	7.5			１５８	５６	１１６	
4	9.4			１７６	５７	１１９	
5	１１.０			１８８	５８	１２１	
6	１３.０			１９４	５８	１１６	
7	１４.１			２０１	５８	１０９	

[0116] 表５は、比較例として、炭素質導電材非添加の例を示している。上記の結果から、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として［化２］の縮合物を主成分としたものを用いると、負極活物質に炭素質導電材を添加しない場合でも、初期においては、従来例よりも５秒目充電電流及びサイクル特性を大幅に改善できることが分かる。またこの場合も、正極活物質比表面積を５．５ｍ²／ｇ以上とすることにより、同比表面積を４．５ｍ²／ｇとした場合よりも５秒目充電電流及びサイクル特性を向上させることができるが、５秒目充電電流及びサイクル特性は、正極活物質比表面積を増大させるにつれて頭打ちになる傾向がある。

[0117] また、初期の５秒目充電電流値は、表２、表４の場合と大差は無い。しかし、放電の際に負極活物質に生成される硫酸鉛を微細に分散させる作用がある炭素質導電材を負極活物質に添加していないので、サイクル特性は表２、表４の場合と比べると著しく悪い。すなわち、初期の充電受入れ性は良好であるが、その良好な状態を充放電サイクル中に亘って維持することができず、充放電サイクルの経過に伴って充電受入れ性が低下したために、サイクル特性が悪くなった。炭素質導電材を添加しないと、正極板の活物質比表面積を適正に調整しても、サイクル特性を向上させることはできない。

[0118] 表２ないし表５に示した結果から、放電反応に関する正極活物質比表面積を５．５ｍ²／ｇ以上とすると、程度の違いはあるが、正極活物質比表面積を４．５ｍ²／ｇとした場合に比べて５秒目充電電流を改善できることが分った。

[0119] 一方では、正極活物質比表面積が高くなるに従って、徐々にサイクル数が低下する傾向があり、正極活物質比表面積が１３ｍ²／ｇを超えると、サイクル数が短くなった。これは、活物質の多孔度が高くなり過ぎたために、充放電の繰り返しにより活物質の構造が崩壊する、泥状化と呼ばれる現象が起こったためである。このことから、放電反応に関する正極活物質比表面積は１３ｍ²／ｇ以下の範囲にあることが好ましいと考えられる。

[0120] 上記の正極活物質の泥状化について更に確認するために、これまでに説明した負極活物質の粗大化やサルフェーションに起因する寿命モードの試験ではなく、重負荷サイクル試験（０．２Ｃ電流で１時間放電し、その後０．２Ｃ電流で１．２５時間充電することを１サイクルとしたサイクル試験）を、表２、表３及び表４の各制御弁式鉛蓄電池に対して実施した。これは、正極活物質泥状化が原因で放電不能となり寿命となるサイクル試験である。放電１時間目の電圧が１０．２Ｖを下回ったときを寿命とした。表６に、比表面積４．５ｍ²／ｇの正極板を使用したときの寿命を１００として試験結果を示す。

試験結果は、負極板Ａ，Ｂ，Ｃのいずれを使用する場合も、同様であった。

[0121] [表6]

Ｎｏ．	正極活物質比表面積	サイクル特性
1	４．５ｍ²／ｇ	１００
2	５．５	１００
3	７．５	１００
4	９．４	９９
5	１１．０	９７
6	１３．０	９５
7	１４．１	７９

[0122] 上記の結果から、正極物質比表面積が１３ｍ²／ｇを超えるとサイクル特性

の低下が大きくなることが分かる。このことと、表２ないし４の結果を総合すると、重負荷使用の面からも、正極活物質比表面積は１３ｍ²／ｇ以下にあることが好ましいと考えられる。

表２ないし４の各表に示したサイクル特性は、正極活物質比表面積が低い側では、主として負極活物質の粗大化やサルフェーションに起因する寿命モードとなっており、活物質比表面積が高くなるに従って、正極活物質の泥状化に起因する寿命モードに移行していると判断できる。

[0123] しかしながら、負極板Ｂ、Ｃを用いる場合、正極活物質比表面積が１３ｍ²／ｇを超えても、負極板の充電受入れ性の向上の効果と相俟って、従来例よりも約２倍（表２及び表４）のサイクル特性に達している。以上のように、充電受入れ性を向上させた負極板を使用し、放電反応に関する正極板の活物質比表面積を高めることにより、電池の充電受入れ性及び寿命性能を向上させることができることが明らかになった。

[0124] タイプ５の極板群構成の制御弁式鉛蓄電池について行った５秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果とを表７に示した。表７においては、電解液比重を１．３０ないし１．３５とした場合を実施例とし、電解液比重を１．２５ならびに１．４０ないし１．４６とした場合を比較例とした。表７に示された５秒目充電電流及びサイクル特性は、表３の従来例を１００（５秒目充電電流にあっては、初期を１００）として評価したものである。

[0125]

[表7]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	５秒目充電電流		ｻｲｸﾙ特性	5HR容量（Ａｈ）	評価	備考
				初期	5000ｻｲｸﾙ後				
1	4.5 m^2/g	A	１．３０	１００	５０	１００	２３	基準	従来例
2	11.0 m^2/g	A	１．２５	１１０	５８	１１８	２１	×	比較例
3			１．３０	１０４	５６	１１５	２４	○	実施例
4			１．３３	１０２	４９	１００	２５	○	
5			１．３５	１００	４２	８５	２６	○	
6			１．４０	５４	３０	４３	２５	×	比較例
7			１．４６	２０	２４	３０	２４	×	
8		B	１．２５	１９５	１１６	２０８	２１	×	比較例
9			１．３０	１９０	１１３	２０５	２４	◎	実施例
１０			１．３３	１４８	１０８	１５８	２５	◎	
１１			１．３５	１０５	１０３	１１０	２６	◎	
１２			１．４０	６２	６６	６４	２５	×	比較例
１３			１．４６	２１	２５	３０	２４	×	
１４		C	１．２５	１９６	１２０	２４７	２１	×	比較例
１５			１．３０	１９１	１１７	２４４	２４	◎	実施例
１６			１．３３	１４９	１１２	１９８	２５	◎	
１７			１．３５	１０６	１０７	１５０	２６	◎	
１８			１．４０	６１	６７	７０	２５	×	比較例
１９			１．４６	２１	２５	３０	２４	×	

[0126] 上記の結果から、負極板Ａ、ＢならびにＣのいずれを使用した場合も、電解液比重が１．３０ないし１．３５の場合は、５秒目充電電流及びサイクル特性が基準よりも優れていることが分かる。電解液比重が１．３５を超えると、５秒目充電電流が大きく低下するため評価が×となる。これは、上述したように、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性は、充電反応の原理上、電解液への硫酸鉛の溶解速度が律速となり、電解液である硫酸の比重が高くなるほど電解液への硫酸鉛の溶解度が減少し、充電受入れ性が低下するためである。

なお、電解液比重が１．３０未満になると、充電受入れ性とサイクル特性は向上するが、容量が低下し、本実施例の基準とした初期性能（５ＨＲ容量２３Ａｈ）を満足できない問題があるため評価が×となる。

[0127] ビスフェノール類のベンゼン核にｐ－アミノベンゼンスルホン酸基が結合した基本構造単位の縮合物が特に効果が高いが、スルホン酸基がビスフェノール類のベンゼン核に結合した縮合物で同等の効果が得られる。

[0128] 次に、表４のＮｏ．５のタイプの鉛蓄電池において、天然鱗片状黒鉛の平

均一次粒子径を変えて、その平均一次粒子径が電池特性に及ぼす影響を確認した。

天然鱗片状黒鉛の平均一次粒子径を、８０μｍ，１００μｍ，１２０μｍ，１４０μｍ，１８０μｍ，２２０μｍと変化させ、そのほかは表４のＮｏ．５のタイプの極板群構成と同様とした。５秒目充電電流とサイクル特性を評価した結果を、表８に示す。表に示された５秒目充電電流及びサイクル特性は、表２ないし５と同様に表３の従来例を１００（５秒目充電電流にあっては、初期を１００）として評価したものである。

[0129] [表8]

No.	正極活物質比表面積	負極種別	電解液比重	黒鉛の平均一次粒子径（μｍ）	５秒目充電電流		サイクル特性	備考
					初期	５０００サイクル後		
1	１１．０ m^2/g	C	１．３０	８０	１６０	５２	９７	実施例
2				１００	１７１	７４	１７０	
3				１２０	１７６	８３	１８８	
4				１４０	１８１	９５	２０７	
5				１８０	１９１	１１７	２４４	
6				２２０	１９１	１１７	２４４	

[0130] 表８の結果から、黒鉛の平均一次粒子径が大きいほど初期の５秒目充電電流が大きくなり、サイクル特性も向上することがわかる。この傾向は黒鉛の平均一次粒子径が１００μｍ以上の範囲で顕著であり、８０μｍでは効果が小さい。これは黒鉛の平均一次粒子径が小さいとその接点で電気抵抗が増すためで、平均一次粒子径が大きいほど電気抵抗が低くなり、充電特性とサイクル寿命が向上する。

これらの結果から天然鱗片状黒鉛の平均一次粒子径は、１００μｍ以上の範囲が好ましい。しかし、鱗片状黒鉛の平均一次粒子径が２２０μｍより大きくなると、充電受入れ性については効果が得られるものの、集電体と負極活物質との結合が弱くなり、集電体から負極活物質が脱落しやすくなる。従って、実用的には、平均一次粒子径が２２０μｍ以下の鱗片状黒鉛を用いることが好ましい。さらに、１８０μｍより大きい平均一次粒子径は、天然物であるため収率が悪く、入手も難かしくなってくることから、最適な平均一

次粒子径は１８０μｍである。

[0131] 従来の制御弁式鉛蓄電池では、充電受入れ性を改善するに当って、専ら負極板の充電受入れ性及び寿命性能を改善することにより力が注がれ、正極板の性能を改善することにより充電受入れ性を改善するとの考え方はとられていなかった。そのため、従来は負極の充電受入れ性により制御弁式鉛蓄電池全体の充電受入れ性が決まっており、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性を向上させる上で限界があった。本発明では、この限界を打破するために正極活物質の性能に着目し、正極活物質の性能を改善することにより、電池全体としての充電受入れ性を従来よりも更に改善することを可能にした。

[0132] 従来技術では、負極板の特性を改良することによってのみで充電受入れ性の向上を図っていたが、本発明では、放電反応に関する正極活物質比表面積を高くすることにより、正極板の充電受入れ性を改良し、これにより、電池全体の充電受入れ性を従来よりも更に改善することを可能にして、ＰＳＯＣ下でのさらなる高率放電を可能にした。また本発明によれば、制御弁式鉛蓄電池の充電受入れ性を改善できることにより、充電不足の状態で充放電が繰り返されるのを防ぐことができるため、充電不足の状態で充放電が繰り返されることにより放電生成物である硫酸鉛が粗大化するのを防ぐことができ、ＰＳＯＣ下での制御弁式鉛蓄電池の寿命性能を改善することができる。これは、ＰＳＯＣ下で使用される制御弁式鉛蓄電池にとって大きな前進であり、マイクロハイブリッド車等に搭載される制御弁式鉛蓄電池の性能の向上に大きく寄与するものである。

産業上の利用可能性

[0133] 以上のように本発明は、充電受入れ性及びＰＳＯＣ下での寿命性能が従来より向上した制御弁式鉛蓄電池を提供することを可能にするものであり、ＩＳＳ車や発電制御車などのマイクロハイブリッド車等の普及に寄与するものである。従って、本発明は、自動車の燃費向上により炭酸ガスの排出量の低減を図り、地球温暖化を抑制するという地球規模の課題の解決に役立つものであり、産業上の利用可能性が大である。

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液と共に電槽内に収容した構成を有して、充電が間欠的に行われ、部分充電状態で負荷への高率放電が行われる制御弁式鉛蓄電池であって、

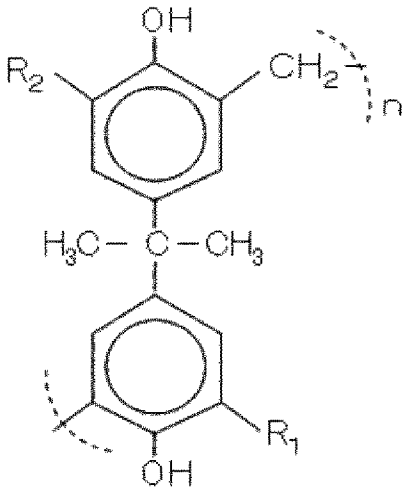
少なくとも、炭素質導電材と、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とが前記負極活物質に添加され、前記正極板は、活物質比表面積が５．５m^2／ｇ以上の正極板で構成され、電解液の比重は１．３０以上１．３５以下の範囲に設定されていることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

[請求項2] 前記充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物は、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を主成分とする有機化合物である請求項１に記載の制御弁式鉛蓄電池。

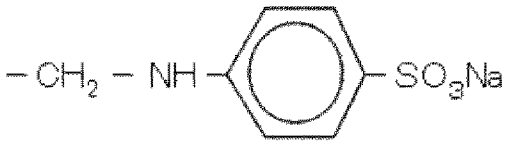
[請求項3] 前記正極板は、活物質比表面積が１３m^2／ｇ以下である請求項１又は２に記載の制御弁式鉛蓄電池。

[請求項4] 前記充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物は、以下の化１の化学構造式で示されるビスフェノールＡ・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物であり、かつ前記正極板は、活物質比表面積が９．４m^2／ｇ以上１３m^2／ｇ以下の範囲に設定されている請求項２に記載の制御弁式鉛蓄電池。

[化1]



R1, R2は、それぞれ水素又は



（但し、R1, R2が共に水素である場合を除く）

[請求項5] 前記炭素質導電材は、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる材料群から選択された少なくとも１つである請求項２に記載の鉛蓄電池。

[請求項6] 前記炭素質導電材は、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維及びカーボンナノチューブからなる材料群から選択された少なくとも１つである請求項４に記載の鉛蓄電池。

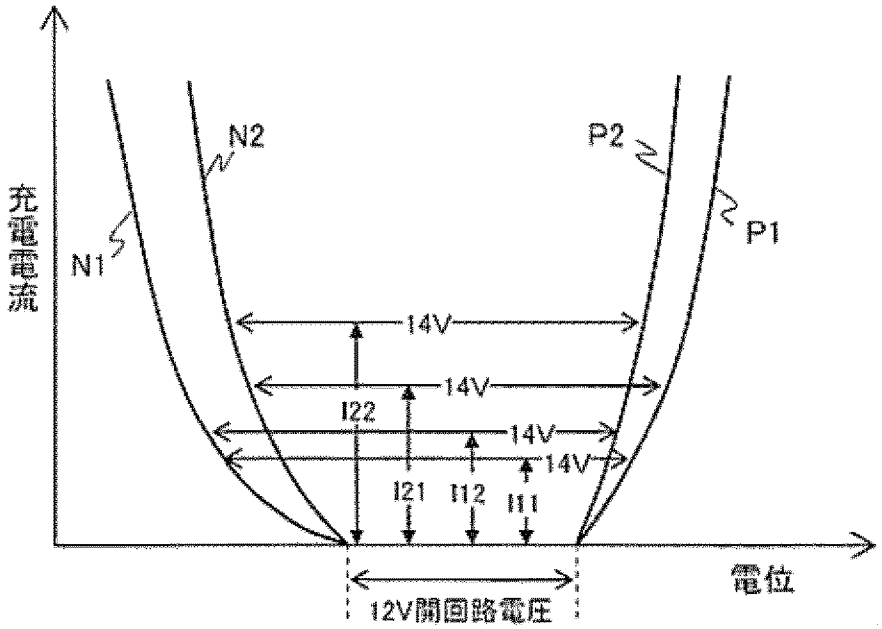
[請求項7] 前記炭素質導電材は、鱗片状黒鉛である請求項５に記載の鉛蓄電池。

[請求項8] 前記炭素質導電材は、鱗片状黒鉛である請求項６に記載の鉛蓄電池。

[請求項9] 前記鱗片状黒鉛の平均一次粒子径が１００μｍ以上２２０μｍである請求項７または８に記載の鉛蓄電池。

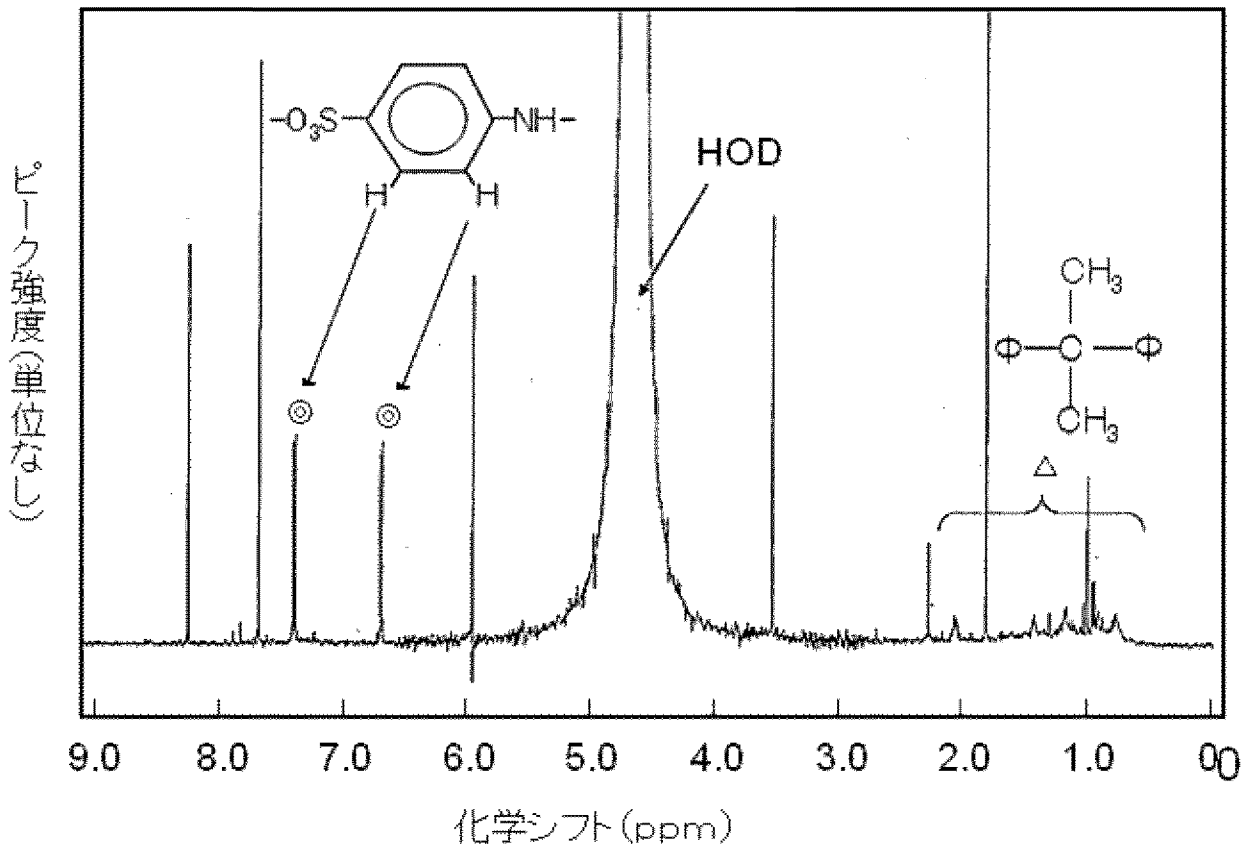
[図1]

図1


充電電流
N1
N2
P2
P1
14V
14V
14V
14V
I22
I21
I12
I11
電位
12V開回路電圧

[図2]

図2


ピーク強度(単位なし)
HOD
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
化学シフト(ppm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/050667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/12(2006.01)i, *H01M4/14*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/12, H01M4/14, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Shuhei TAKESHIMA, Tomoki KOURAKATA, Takeyuki MATSUMOTO, Hirofumi SHIMIZU, Shuichi YABUKI, "Development of Compact VRLA 'FT7C-HEV' for HEV-type Passenger Mini-car", FB Technical News, no.60, 2004.12, pages 13 to 17	1-9
Y	JP 6-104006 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 April 1994 (15.04.1994), paragraphs [0010] to [0013]; fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 3-15162 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 23 January 1991 (23.01.1991), page 5, upper left column, line 13 to page 7, lower left column, line 16 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 April, 2011 (04.04.11)	12 April, 2011 (12.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/050667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-76815 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 18 March 1994 (18.03.1994), claims; paragraphs [0021] to [0035]; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-9
Y	JP 11-250913 A (Aisin Seiki Co., Ltd., Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 17 September 1999 (17.09.1999), claims; paragraphs [0020] to [0036]; fig. 1 to 4 (Family: none)	2-9
Y	JP 2002-231247 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 16 August 2002 (16.08.2002), paragraphs [0002] to [0015] (Family: none)	5-9
Y	JP 2002-141066 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 May 2002 (17.05.2002), claims (Family: none)	9
A	JP 2004-127585 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５０６６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/12(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/12, H01M4/14, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	竹島修平、小浦方智樹、松本健之、清水博文、矢吹修一，「ハイブリッド軽乗用車用ＶＲＬＡ電池の開発」，ＦＢテクニカルニュース，No.60，2004.12，p.13～17	1-9
Y	JP 6-104006 A（新神戸電機株式会社）1994.04.15，【0010】～【0013】，【図1】（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 3-15162 A（湯浅電池株式会社）1991.01.23，第5頁左上欄第13行～第7頁左下欄第16行（ファミリーなし）	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０４．２０１１	国際調査報告の発送日 １２．０４．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　８４１４ 小川　進 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 6-76815 A（新神戸電機株式会社）1994.03.18，特許請求の範囲，【0021】～【0035】，【図1】～【図7】（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 11-250913 A（アイシン精機株式会社；日本製紙株式会社）1999.09.17，特許請求の範囲，【0020】～【0036】，【図1】～【図4】（ファミリーなし）	2-9
Y	JP 2002-231247 A（新神戸電機株式会社）2002.08.16，【0002】～【0015】（ファミリーなし）	5-9
Y	JP 2002-141066 A（新神戸電機株式会社）2002.05.17，特許請求の範囲（ファミリーなし）	9
A	JP 2004-127585 A（新神戸電機株式会社）2004.04.22，（ファミリーなし）	1-9