

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-157663

(P2016-157663A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------|--------------|-------------|
| HO 1 M 4/62 (2006.01) | HO 1 M 4/62 | B 5H028 |
| HO 1 M 4/14 (2006.01) | HO 1 M 4/14 | Q 5H050 |
| HO 1 M 10/06 (2006.01) | HO 1 M 10/06 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-36580 (P2015-36580) | (71) 出願人 | 000004455 日立化成株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 |
| (22) 出願日 | 平成27年2月26日 (2015.2.26) | (74) 代理人 | 100139479 弁理士 皆川 一泰 |
| | | (72) 発明者 | 保坂 大祐 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日 立化成株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 木暮 耕二 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日 立化成株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 田中 伸和 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日 立化成株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】優れたサイクル特性を得ることが可能な鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】(A)負極活物質、(B)ケッチェンブラック(登録商標)、並びに(C)
(a)ビスフェノールA及びビスフェノールSと、(b)アミノベンゼンスルホン酸及び
アミノベンゼンスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、(c)ホル
ムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反
応させて得られるビスフェノール系樹脂、を含む負極材を備える鉛蓄電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 負極活物質、(B) ケッチェンブラック(登録商標)、並びに(C) (a) ビスフェノールA及びビスフェノールSと、(b) アミノベンゼンスルホン酸及びアミノベンゼンスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、(c) ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反応させて得られるビスフェノール系樹脂、を含む負極材を備える鉛蓄電池。

【請求項 2】

正極材と負極材の質量比(正極材/負極材)が0.9~1.3である請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記ケッチェンブラックの含有量が、負極材の総量を基準として0.01質量%~2質量%である請求項1又は2に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車においては、大気汚染防止又は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、例えば、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システム車(以下、「ISS車」という)、エンジンの動力によるオルタネータの発電を低減する発電制御車等のマイクロハイブリッド車が検討されている。

【0003】

ISS車では、エンジンの始動回数が多くなるため、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。また、ISS車及び発電制御車では、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ため充電が不十分となる。

【0004】

前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。鉛蓄電池は、PSOC下で使用されると、満充電状態で使用される場合よりも寿命が短くなる。

【0005】

また、近年、欧州では、マイクロハイブリッド車の制御に則した、充放電サイクル中における鉛蓄電池の充電性が重要視されており、このような形態のDCA(Dynamic Charge Acceptance)評価が規格化されつつある。つまり、前記のような鉛蓄電池の使われ方は重要視されてきている。

【0006】

これに対し、サイクル寿命特性(以下、「サイクル特性」という)及び充電性能を向上させるための手段として、下記特許文献1には、中空シェル構造を有するカーボン、及び、ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を含む負極活物質を備えた鉛蓄電池に関する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2003-338285号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、完全な充電が行われず充電が不足した状態で鉛蓄電池が使用される場合には

10

20

30

40

50

、電池内の電極（極板等）における上部と下部の間で、電解液である希硫酸の濃淡差が生じる成層化現象が起こる。これは、充電反応の際に極板上部から生じる硫酸イオンが下部に落ちることから生じる。また、完全な充電が行われる場合には、その充電末期のガス発生（ガッシング）により電解液の攪拌が行われる。しかし、部分充電ではそのようなガッシングが起こらないので、電解液の上部と下部の攪拌が不十分になることから濃度が不均一になり、成層化が更に進行する。この場合、電極下部の希硫酸の濃度が高くなりサルフェーションが発生する。サルフェーションは、放電生成物である硫酸鉛が充電状態に戻りにくい現象である。そのため、サルフェーションが発生すると、電極上部のみが集中的に反応するようになる。その結果、電極上部において、活物質間の結びつきが弱くなる等の劣化が進み集電体から活物質が剥離して早期寿命に至る。

10

【0009】

そのため、最近の鉛蓄電池においては、P S O C下で使用された場合の電池の寿命性能（以下、サイクル特性という場合もある）を向上させることが重要な課題となっている。

【0010】

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、優れたサイクル特性を得ることが可能な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明者らの鋭意検討の結果、前記特許文献1に記載の鉛蓄電池を用いた場合に十分なサイクル特性が得られないことが明らかとなった。これに対し、本発明者らは、（A）負極活物質、（B）ケッチェンブラック（登録商標）、並びに（C）（a）ビスフェノールA及びビスフェノールSと、（b）アミノベンゼンスルホン酸及びアミノベンゼンスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、（c）ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反応させて得られるビスフェノール系樹脂、を含む負極材を備える鉛蓄電池を用いることにより、前記課題を解決し、アイドリングストップ車用途に特に優れた効果を得られることを見出した。

20

【0012】

すなわち、本発明に係る鉛蓄電池は、（A）負極活物質、（B）ケッチェンブラック（登録商標）、並びに（C）（a）ビスフェノールA及びビスフェノールSと、（b）アミノベンゼンスルホン酸及びアミノベンゼンスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、（c）ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反応させて得られるビスフェノール系樹脂、を含む負極材を備える鉛蓄電池である。

30

【0013】

本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れたサイクル特性を得ることができる。また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れたサイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性等の電池性能を両立することができる。

【0014】

前記鉛蓄電池において、正極材と負極材の質量比（正極材/負極材）が0.9~1.3であることが好ましい。これにより、更に優れたサイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性等の電池性能を得ることができる。

40

【0015】

また、前記ケッチェンブラックの含有量は、負極材の総量を基準として0.01質量%~2質量%であることが好ましい。

【発明の効果】**【0016】**

本発明によれば、優れたサイクル特性を得ることができる。また、本発明によれば、優れたサイクル特性と、他の優れた電池性能（放電特性、充電受け入れ性等）とを両立することができる。本発明に係る鉛蓄電池は、充電が間欠的に行われ、P S O C下で高率放電が行われる液式鉛蓄電池として、I S S車、マイクロハイブリッド車等において好適に用

50

いることができる。

【0017】

本発明によれば、過酷な環境で使用されるマイクロハイブリッド車、I S S車等の用途として充分満足し得る鉛蓄電池を提供することができる。本発明によれば、マイクロハイブリッド車への鉛蓄電池の応用を提供できる。本発明によれば、I S S車への鉛蓄電池の応用を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、比重は、温度によって変化するため、本明細書においては20で換算した比重と定義する。

10

【0019】

<鉛蓄電池>

本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電極（電極板等）、電解液（硫酸等）及びセパレータを備えている。電極は、正極（正極板等）及び負極（負極板等）を有している。本実施形態に係る鉛蓄電池としては、液式鉛蓄電池、制御弁式鉛蓄電池等が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。正極は、集電体（正極集電体）と、当該集電体に保持された正極材と、を有している。負極は、集電体（負極集電体）と、当該集電体に保持された負極材と、を有している。本実施形態において正極材及び負極材は、例えば、化成後（例えば満充電状態）の電極材である。電極材が未化成である場合、電極材（未化正極材及び未化負極材）は、電極活物質（正極活物質及び負極活物質）の原料等を含んでいる。集電体は、電極材からの電流の導電路を構成する。従来の鉛蓄電池と同様の構成を用いることができる。

20

【0020】

本実施形態において負極材は、（A）負極活物質、（B）ケッチェンブラック（登録商標）、並びに（C）（a）ビスフェノールA及びビスフェノールSと、（b）アミノベンゼンスルホン酸及びアミノベンゼンスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、（c）ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反応させて得られるビスフェノール系樹脂、を少なくとも含有し、必要に応じて添加剤を更に含有していてもよい。

【0021】

（正極材）

[正極活物質]

正極材は、正極活物質を含有している。正極活物質は、正極活物質の原料を含む正極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成活物質を得た後に化成することで得ることができる。化成後の正極活物質は、 PbO_2 を含むことが好ましく、 PbO_2 を更に含んでいてもよい。正極活物質の原料としては、特に制限はなく、例えば鉛粉が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又は Barton Pott 式鉛粉製造機によって製造される鉛粉（ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分 PbO の粉体と鱗片状金属鉛の混合物）が挙げられる。正極活物質の原料として鉛丹（ Pb_3O_4 ）を用いてもよい。未化成の正極材は、主成分として、三塩基性硫酸鉛を含む未化成正極活物質を含有することが好ましい。

30

40

【0022】

正極活物質の平均粒径は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。正極活物質の平均粒径は、サイクル特性が更に向上する観点から、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。正極活物質の前記平均粒径は、化成後の正極材における正極活物質の平均粒径である。正極活物質の平均粒径は、例えば、化成後の正極中央部の正極材における縦 $10\ \mu\text{m}$ ×横 $10\ \mu\text{m}$ の範囲の走査型電子顕微鏡写真（1000倍）の画像内における全ての活物質粒子の長辺長さ（最大粒径）の値を算術平均化した数値として得ることができる。

50

【0023】

正極活物質の含有量は、電池特性（容量、低温高率放電性能、充電受け入れ性、サイクル特性等）に更に優れる観点から、正極材の全質量を基準として、95質量%以上が好ましく、97質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましい。

【0024】

[正極添加剤]

正極材は、添加剤を更に含有していてもよい。添加剤としては、炭素材料（炭素質導電材）、補強用短繊維等が挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーンブラック（ケッチェンブラック（登録商標）等）、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等が挙げられる。補強用短繊維としては、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等が挙げられる。

10

【0025】

[正極材の物性]

正極材の比表面積は、充電受け入れ性及びサイクル特性に更に優れる観点から、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。正極材の比表面積は、充電受け入れ性及びサイクル特性に更に優れる観点から、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。正極材の前記比表面積は、化成後の正極材の比表面積である。正極材の比表面積は、例えば、正極材ペーストを作製する際の硫酸及び水の添加量を調整する方法、未化成活物質の段階で活物質を微細化させる方法、化成条件を変化させる方法等により調整することができる。

20

【0026】

正極材の比表面積は、例えば、BET法で測定することができる。BET法は、一つの分子の大きさが既知の不活性ガス（例えば窒素ガス）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とから表面積を求める方法であり、比表面積の一般的な測定手法である。

【0027】

(負極材)

[(A)成分：負極活物質]

負極活物質は、負極活物質の原料を含む負極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成活物質を得た後に化成することで得ることができる。化成後の負極活物質としては、海綿状鉛（Spongy lead）等が挙げられる。前記海綿状鉛は、電解液中の硫酸と反応して、次第に硫酸鉛（ PbSO_4 ）に変わる傾向がある。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又は Bartonポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉（ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分 PbO の粉体と鱗片状金属鉛の混合物）が挙げられる。未化成の負極活物質は、例えば、塩基性硫酸鉛及び金属鉛、並びに、低級酸化物から構成される。

30

【0028】

負極活物質の平均粒径は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。負極活物質の平均粒径は、サイクル特性が更に向上する観点から、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。負極活物質の前記平均粒径は、化成後の負極材における負極活物質の平均粒径である。負極活物質の平均粒径は、例えば、化成後の負極中央部の負極材における縦 $10\text{ }\mu\text{m}$ ×横 $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の走査型電子顕微鏡写真（1000倍）の画像内における全ての活物質粒子の長辺長さ（最大粒径）の値を算術平均化した数値として得ることができる。

40

【0029】

負極活物質の含有量は、電池特性（容量、低温高率放電性能、充電受け入れ性、サイクル特性等）に更に優れる観点から、負極材の全質量を基準として、93質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上が更に好ましい。

50

【0030】

〔(B)成分：ケッチェンブラック（登録商標）〕

ケッチェンブラックは、中空シェル状の構造を有し、単位質量あたりの一次粒子数が多く、比表面積が大きい特徴を有する。

【0031】

ケッチェンブラックのDBP吸油量は、100～600mL/100gが好ましく、300～600mL/100gがより好ましい。このような範囲のDBP吸油量のケッチェンブラックは、導電性に優れると共に、負極材中で導電網を形成しやすくなり、充電受け入れ性を更に向上できる。なお、DBP吸油量はASTM D2414に従って測定することができる。

10

【0032】

ケッチェンブラックの平均粒径（平均一次粒径）の上限は、2μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましく、0.5μm以下が更に好ましく、0.1μm以下が特に好ましい。ケッチェンブラックの平均粒径の下限は、特に制限はないが、実用的な観点から、10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上が更に好ましい。一般的に、市販のケッチェンブラックは、一次粒子が凝集した状態（二次粒子）である。ケッチェンブラックの一次粒子が凝集した状態である場合、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更に向上する観点から、負極材ペーストを調製する前に、平均粒径が2μm以下になるまで粉碎することが好ましい。

【0033】

ケッチェンブラックの平均粒径（平均一次粒径）は、例えば、ケッチェンブラックの粒子を基板に蒸着させた後、前記基板の中央部の縦100μm×横100μmの範囲の走査型電子顕微鏡写真の画像内における全ての粒子の長辺長さ（最大粒径）の値を算術平均化した数値として得ることができる。なお、平均粒径が小さい場合（平均粒径が0.1μm以下と予想できる場合）は、縦1μm×横1μmの範囲の走査型電子顕微鏡写真の画像内における全ての粒子の長辺長さの値を算術平均化した数値として得ることができる。また、平均粒径を自動的に求める方法として、二次元画像の画像解析ソフト（住友金属テクノロジー製、粒子解析Ver3.5）を用いることもできる。

20

【0034】

ケッチェンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。ケッチェンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の全質量を基準として、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。ケッチェンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の全質量を基準として、0.01～2質量%が好ましく、0.03～1.5質量%がより好ましく、0.03～0.5質量%が更に好ましい。

30

【0035】

〔(C)成分：ビスフェノール系樹脂〕

本実施形態の負極材には、充電受け入れ性及び放電特性の両立の観点から、(a)ビスフェノールA及びビスフェノールSと、(b)アミノアリアルスルホン酸及びアミノアリアルスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、(c)ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種とを反応させて得られるビスフェノール系樹脂を含む。以下にビスフェノール系樹脂について詳細を説明する。

40

【0036】

(a)成分としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)及びビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)の両方を用いる。前記ビスフェノールAとビスフェノールSの配合割合は、サイクル特性、放電特性

50

及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、ビスフェノール A / ビスフェノール S = 99 / 1 ~ 70 / 30 が好ましく、98 / 2 ~ 75 / 25 がより好ましく、97 / 3 ~ 80 / 20 が更に好ましい。

【0037】

また、本実施形態においては、ビスフェノール A 及びビスフェノール S 以外のビスフェノール系化合物を含んでもよい。ビスフェノール A 及びビスフェノール S 以外のビスフェノール系化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

10

【0038】

((b)成分：アミノベンゼンスルホン酸及びアミノベンゼンスルホン酸誘導体)

アミノベンゼンスルホン酸としては、2-アミノベンゼンスルホン酸(別名オルタニル酸)、3-アミノベンゼンスルホン酸(別名メタニル酸)、4-アミノベンゼンスルホン酸(別名スルファニル酸)等が挙げられる。

【0039】

アミノベンゼンスルホン酸誘導体としては、アミノベンゼンスルホン酸の一部の水素原子がアルキル基(例えば炭素数1~5のアルキル基)等で置換された化合物、アミノベンゼンスルホン酸のスルホ基(-SO₃H)の水素原子がアルカリ金属(例えばナトリウム、カリウム)で置換された化合物等が挙げられる。アミノベンゼンスルホン酸の一部の水素原子がアルキル基で置換された化合物としては、4-(メチルアミノ)ベンゼンスルホン酸、3-メチル-4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4-メチルベンゼンスルホン酸、4-(エチルアミノ)ベンゼンスルホン酸、3-(エチルアミノ)-4-メチルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。アミノベンゼンスルホン酸のスルホ基の水素原子がアルカリ金属で置換された化合物としては、2-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-アミノベンゼンスルホン酸カリウム、3-アミノベンゼンスルホン酸カリウム、4-アミノベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。

20

30

【0040】

((b)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。((b)成分としては、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、4-アミノベンゼンスルホン酸が好ましい。

【0041】

ビスフェノール系樹脂を得るための((b)成分の配合量は、放電特性が更に向上する観点から、((a)成分1.00モルに対して、0.50モル以上が好ましく、0.60モル以上がより好ましく、0.80モル以上が更に好ましく、0.90モル以上が特に好ましい。((b)成分の配合量は、放電特性及びサイクル特性が更に向上しやすくなる観点から、((a)成分1.00モルに対して、1.30モル以下が好ましく、1.20モル以下がより好ましく、1.10モル以下が更に好ましい。

40

【0042】

((c)成分：ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体)

ホルムアルデヒドとしては、ホルマリン(例えばホルムアルデヒド37質量%の水溶液)中のホルムアルデヒドを用いてもよい。前記ホルマリンは、重合を防ぐために10~15質量%のメタノールを含有することが一般的である。このようなホルマリンを用いて得られたビスフェノール系樹脂を含む樹脂組成物のアルコール量が0.5質量%を超える場合には、サイクル特性が低下する。

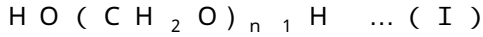
【0043】

50

ホルムアルデヒド誘導体としては、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、トリオキサン等が挙げられる。(c)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。ホルムアルデヒドとホルムアルデヒド誘導体とを併用してもよい。

【0044】

(c)成分としては、優れたサイクル特性が得られやすくなる観点から、ホルムアルデヒド誘導体が好ましく、パラホルムアルデヒドがより好ましい。パラホルムアルデヒドは、例えば下記のような構造を有する。



[式(I)中、nは1は2~100の整数を示す。]

10

【0045】

ビスフェノール系樹脂を得るための(c)成分のホルムアルデヒド換算の配合量は、(b)成分の反応性を向上できる観点から、(a)成分1.00モルに対して、2.00モル以上が好ましく、2.20モル以上がより好ましく、2.40モル以上が更に好ましい。(c)成分のホルムアルデヒド換算の配合量は、得られるビスフェノール系樹脂の溶媒への溶解性に優れる観点から、(a)成分1.00モルに対して、3.50モル以下が好ましく、3.20モル以下がより好ましく、3.00モル以下が更に好ましい。

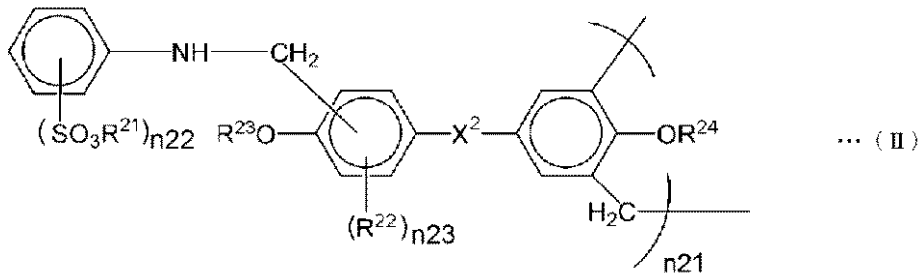
【0046】

ビスフェノール系樹脂は、例えば、下記一般式(II)で表される構造単位、及び、下記一般式(III)で表される構造単位の少なくとも一方を有することが好ましい。

20

【0047】

【化1】

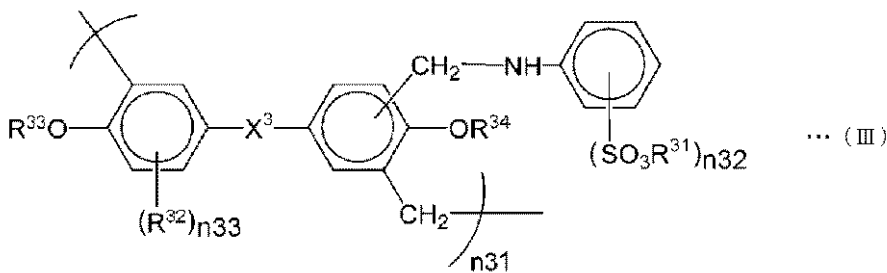


30

[式(II)中、X²は、イソプロピリデン基(-C(CH₃)₂-)又はスルホニル基(-S(=O)₂-)を示し、R²¹、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立にアルカリ金属又は水素原子を示し、R²²は、メチロール基(-CH₂OH)を示し、n₂₁は、1~150の整数を示し、n₂₂は、1~3の整数を示し、n₂₃は、0又は1を示す。また、ベンゼン環を構成する炭素原子に直接結合している水素原子は、炭素数1~5のアルキル基で置換されていてもよい。]

【0048】

【化2】



40

[式(III)中、X³は、イソプロピリデン基(-C(CH₃)₂-)又はスルホニル基(-S(=O)₂-)を示し、R³¹、R³³及びR³⁴は、それぞれ独立にアルカリ金属又は水素原子を示し、R³²は、メチロール基(-CH₂OH)を示し、n₃₁は、

50

1 ~ 150の整数を示し、 n_{32} は、1 ~ 3の整数を示し、 n_{33} は、0又は1を示す。また、ベンゼン環を構成する炭素原子に直接結合している水素原子は、炭素数1 ~ 5のアルキル基で置換されていてもよい。]

【0049】

式(II)で表される構造単位、及び、式(III)で表される構造単位の比率は、特に制限はなく、合成条件等によって変化し得る。(C)ビスフェノール系樹脂としては、式(II)で表される構造単位、及び、式(III)で表される構造単位のいずれか一方のみを有する樹脂を用いてもよい。

【0050】

前記 X^2 及び X^3 は、フッ素原子等のハロゲン原子により置換されていてもよい。

10

【0051】

R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} のアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。 n_{21} 及び n_{31} は、サイクル特性及び溶媒への溶解性に更に優れる観点から、1 ~ 150が好ましく、10 ~ 150がより好ましい。 n_{22} 及び n_{32} は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、1又は2が好ましく、1がより好ましい。 n_{23} 及び n_{33} は、製造条件により変化するが、サイクル特性及び(C)成分の保存安定性に更に優れる観点から、0が好ましい。

【0052】

(C)成分の重量平均分子量は、鉛蓄電池において電極から(C)成分が電解液に溶出することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、15000以上が好ましく、30000以上がより好ましく、40000以上が更に好ましく、50000以上が特に好ましい。(C)成分の重量平均分子量は、電極活物質に対する吸着性が低下して分散性が低下することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、70000以下が好ましく、65000以下がより好ましく、62000以下が更に好ましい。

20

【0053】

(C)成分の重量平均分子量は、例えば、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)により測定することができる。

(GPC条件)

30

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus (日本分光株式会社製)

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光光度計UV-2075 (: 254 nm)

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel Super AW (4000)、TSK gel Super AW (3000)、TSK gel Super AW (2500) (東ソー株式会社製)

カラム温度：40

溶離液：LiBr (10 mM) 及びトリエチルアミン (200 mM) を含有するメタノール溶液

40

流速：0.6 mL / 分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール (分子量：1.10 × 10⁶、5.80 × 10⁵、2.55 × 10⁵、1.46 × 10⁵、1.01 × 10⁵、4.49 × 10⁴、2.70 × 10⁴、2.10 × 10⁴ ; 東ソー株式会社製)、ジエチレングリコール (分子量：1.06 × 10² ; キシダ化学株式会社製)、ジブチルヒドロキシトルエン (分子量：2.20 × 10² ; キシダ化学株式会社製)

【0054】

ビスフェノール系樹脂は、例えば、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を反応溶媒中で反応させることにより得ることができる。反応溶媒は、水(例えばイオン交換水)であることが好ましい。反応を促進させるために、有機溶媒、触媒、添加剤等を用いてもよ

50

い。

【0055】

樹脂製造工程は、サイクル特性を更に向上できる観点から、(b)成分の配合量が(a)成分1.00モルに対して0.50~1.30モルであり、且つ、(c)成分の配合量が(a)成分1.00モルに対してホルムアルデヒド換算で2.00~3.50モルである態様が好ましい。(b)成分及び(c)成分の好ましい配合量は、(b)成分及び(c)成分の配合量のそれぞれについて上述した範囲である。

【0056】

ビスフェノール系樹脂は、充分量のビスフェノール系樹脂が得られやすい観点から、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を塩基性条件(アルカリ性条件)で反応させることにより得ることが好ましい。塩基性条件に調整するためには、塩基性化合物を用いてもよい。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。塩基性化合物の中でも、反応性に優れる観点から、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。

10

【0057】

反応時の反応溶液が中性($\text{pH} = 7.0$)である場合、ビスフェノール系樹脂の生成反応が進行しにくい場合があり、反応溶液が酸性($\text{pH} < 7.0$)である場合、副反応が進行する場合がある。そのため、反応時の反応溶液の pH は、ビスフェノール系樹脂の生成反応を進行させつつ副反応が進行することを抑制する観点から、7.1以上が好ましく、7.2以上がより好ましい。反応溶液の pH は、ビスフェノール系樹脂の(b)成分に由来する基の加水分解が進行することを抑制する観点から、12.0以下が好ましく、10.0以下がより好ましく、9.0以下が更に好ましい。反応溶液の pH は、例えば株式会社堀場製作所製のツイン pH メーター AS-212で測定することができる。 pH は25における pH と定義する。

20

【0058】

上記のような pH に調整しやすいことから、強塩基性化合物の配合量は、(b)成分1.00モルに対して、1.01モル以上が好ましく、1.02モル以上がより好ましく、1.03モル以上が更に好ましい。同様の観点から、強塩基性化合物の配合量は、(b)成分1.00モルに対して、1.10モル以下が好ましく、1.08モル以下がより好ましく、1.07モル以下が更に好ましい。強塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

30

【0059】

樹脂組成物の pH は、ビスフェノール系樹脂の溶媒(水等)への溶解性に優れる観点から、7.1以上が好ましい。樹脂組成物の pH は、未反応の(b)成分の含有量を低減できる観点から、10.0以下が好ましく、9.0以下がより好ましく、8.5以下が更に好ましい。特に、樹脂製造工程において得られる組成物を樹脂組成物として用いる場合、樹脂組成物の pH は、上記範囲であることが好ましい。樹脂組成物の pH は、例えば株式会社堀場製作所製のツイン pH メーター AS-212で測定することができる。 pH は25における pH と定義する。

40

【0060】

ビスフェノール系樹脂の合成反応は、次のように二段階で行うことが好ましい。第一段階の反応では、例えば、(b)成分、溶媒(水等)及び塩基性化合物を仕込んだ後に攪拌し、(b)成分におけるスルホ基の水素原子をアルカリ金属等で置換して(b)成分のアルカリ金属塩等を得る。これにより、後述の縮合反応において副反応を抑制しやすくなる。反応系の温度は、(b)成分の溶媒(水等)への溶解性に優れる観点から、0以上が好ましく、25以上がより好ましい。反応系の温度は、副反応を抑制する観点から、80以下が好ましく、70以下がより好ましく、65以下が更に好ましい。反応時間は、例えば30分である。

【0061】

50

第二段階の反応では、例えば、第一段階で得られた反応物に (a) 成分及び (c) 成分を加えて縮合反応させることによりビスフェノール系樹脂を得る。反応系の温度は、(a) 成分、(b) 成分及び (c) 成分の反応性に優れる観点から、75 以上が好ましく、85 以上がより好ましく、87 以上が更に好ましい。反応系の温度は、副反応を抑制する観点から、100 以下が好ましく、95 以下がより好ましく、93 以下が更に好ましい。反応時間は、例えば5 ~ 20時間である。

【0062】

[負極材の物性]

負極材の比表面積は、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能(放電特性、サイクル特性等)とを更に良好に両立する観点から、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が好ましく、 $0.55 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が更に好ましい。負極材の比表面積は、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能(放電特性、サイクル特性等)とを更に良好に両立する観点から、 $1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が更に好ましい。負極材の前記比表面積は、化成後の負極材の比表面積である。負極材の比表面積は、例えば、負極材ペーストを作製する際の硫酸及び水の添加量を調整する方法、未化成活物質の段階で活物質を微細化させる方法、化成条件を変化させる方法等により調整することができる。負極材の比表面積は、例えば、BET法で測定することができる。

10

【0063】

負極材の密度は、優れた充電受け入れ性を得る観点から、 $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、 $3.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上が更に好ましい。負極材の密度は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、 $7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $6.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下が更に好ましい。負極材の前記密度は、化成後の負極材の密度である。

20

【0064】

化成後の負極材の密度は、例えば、以下のようにして測定できる。まず、化成後の負極材を水洗して電解液を洗い流した後に乾燥する。乾燥後、負極材の中央部から規定量(2g程度)の負極材を採取し、乾燥質量を測定する。前記乾燥した負極材を、容積を示す目盛りのある容器に一定の体積詰める。その後、前記負極材が詰まった容器に、水銀圧入法により水銀を圧入する。そして、負極材の容積から、圧入した水銀の体積を除くことにより見かけ体積を算出する。前記乾燥質量を前記見かけ体積で除することで、見かけ密度を算出でき、これを負極材の密度とする。なお、前記水銀圧としては、 $2 \times 6894.757 \text{ Pa}$ (2.00 psia) を用いることができる。

30

【0065】

負極材に対する正極材の質量比(正極材/負極材)は、十分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、0.9以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.05以上が更に好ましい。負極材に対する正極材の質量比は、十分な電池容量が得られやすい観点から、1.3以下が好ましく、1.2以下がより好ましく、1.15以下が更に好ましい。負極材に対する正極材の質量比は、十分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、0.9 ~ 1.3が好ましく、1 ~ 1.2がより好ましく、1.05 ~ 1.15が更に好ましい。負極材に対する正極材の前記質量比は、化成後の負極材及び正極材の質量比である。

40

【0066】

(集電体)

集電体の製造法としては、鑄造方式、エキスパンド方式等が挙げられる。集電体の材質としては、例えば、鉛-カルシウム-錫系合金及び鉛-アンチモン系合金が挙げられる。これらにセレン、銀、ピスマス等を微量添加することができる。正極及び負極の集電体の製造法又は材質は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

【0067】

50

< 鉛蓄電池の製造方法 >

本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、例えば、電極（正極及び負極）を得る電極製造工程と、前記電極を含む構成部材を組み立てて鉛蓄電池を得る組み立て工程とを備えている。

【0068】

電極製造工程では、例えば、電極材ペースト（正極材ペースト及び負極材ペースト）を集電体（例えば、鑄造格子体及びエキスバンド格子体）に充填した後に、熟成及び乾燥を行うことにより未化成の電極を得る。正極材ペーストは、例えば、正極活物質の原料（鉛粉等）を含有しており、他の添加剤を更に含有していてもよい。負極材ペーストは、負極活物質の原料（鉛粉等）、ケッチェンブラック（登録商標）、及び（C）成分（ビスフェノール系樹脂等）を含有しており、他の添加剤を更に含有していてもよい。

10

【0069】

正極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、正極活物質の原料に添加剤（補強用短繊維等）及び水を加える。次に、希硫酸を加えた後、混練して正極材ペーストが得られる。正極材ペーストを作製するに際しては、化成時間を短縮できる観点から、正極活物質の原料として鉛丹（ Pb_3O_4 ）を用いてもよい。この正極材ペーストを集電体に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の正極を得ることができる。

【0070】

正極材ペーストにおいて補強用短繊維を用いる場合、補強用短繊維の配合量は、正極材の総量を基準として、0.005～0.3質量%が好ましく、0.05～0.3質量%がより好ましい。

20

【0071】

未化成の正極を得るための熟成条件としては、温度35～85、湿度50～98RH%の雰囲気中で15～60時間が好ましい。乾燥条件は、温度45～80で15～30時間が好ましい。

【0072】

負極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、負極活物質（（A）成分）の原料に（B）成分と（C）成分と添加剤（補強用短繊維、硫酸バリウム等）を添加して混合することにより混合物を得る。次に、この混合物に溶媒（イオン交換水等の水、有機溶媒など）を加えて混練する。そして、硫酸（希硫酸等）を加えて混練することにより負極材ペーストが得られる。この負極材ペーストを集電体に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の負極を得ることができる。なお、（A）成分、（B）成分及び（C）成分を順次加えて混合してもよいが、（B）成分、（C）成分及び少量の水で二次凝集体の状態を溶きほぐしてから、（A）成分と混合することで（B）成分の効果を十分に得ることもできる。

30

【0073】

負極材ペーストにおいて、（C）成分（ビスフェノール系樹脂等）、補強用短繊維又は硫酸バリウムを用いる場合、各成分の配合量は下記の範囲が好ましい。（C）成分の配合量は、負極材の総量を基準として、樹脂固形分換算で、0.01～2.0質量%が好ましく、0.05～1.0質量%がより好ましく、0.1～0.5質量%が更に好ましく、0.1～0.3質量%が特に好ましい。補強用短繊維の配合量は、負極材の総量を基準として、0.05～0.3質量%が好ましい。硫酸バリウムの配合量は、負極材の総量を基準として、0.01～2.0質量%が好ましく、0.3～2.0質量%がより好ましい。

40

【0074】

ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の総量を基準として、0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の総量を基準として、2質量%以下が好ましく、1.5質量%

50

以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の総量を基準として、0.01~2質量%が好ましく、0.03~1.5質量%がより好ましく、0.03~0.5質量%が更に好ましい。

【0075】

未化成の負極を得るための熟成条件としては、温度45~65、湿度70~98RH%の雰囲気では15~30時間が好ましい。乾燥条件は、温度45~60で15~30時間が好ましい。

【0076】

組み立て工程では、例えば、前記のように作製した未化成の負極及び未化成の正極を、セパレータを介して交互に積層し、同極性の電極の集電部をストラップで連結（溶接等）させて電極群を得る。この電極群を電槽内に配置して未化成電池を作製する。次に、未化成電池に電解液（希硫酸）を注入した後、直流電流を通電して電槽化成する。化成後の電解液の比重を適切な比重に調整して鉛蓄電池が得られる。

10

【0077】

前記電解液は、例えば、硫酸である。必要に応じて、硫酸アルミニウム等の硫酸塩を含んでいてもよい。

【0078】

電解液にアルミニウムイオン等の金属カチオンを含め場合の濃度は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、電解液の全量を基準として、0.01mol/L以上が好ましく、0.02mol/L以上がより好ましく、0.03mol/L以上が更に好ましい。電解液のアルミニウムイオン濃度は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、電解液の全量を基準として、0.2mol/L以下が好ましく、0.15mol/L以下がより好ましく、0.13mol/L以下が更に好ましい。電解液のアルミニウムイオン濃度は、例えば、ICP発光分光分析法（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）により測定することができる。

20

【0079】

電解液の化成後の比重は下記の範囲であることが好ましい。電解液の比重は、浸透短絡又は凍結を抑制すると共に放電特性に更に優れる観点から、1.24以上が好ましく、1.25以上がより好ましく、1.26以上が更に好ましい。電解液の比重は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、1.33以下が好ましく、1.30以下がより好ましく、1.29以下が更に好ましい。電解液の比重の値は、例えば、浮式比重計、又は、京都電子工業株式会社製のデジタル比重計によって測定することができる。

30

【0080】

電槽は、内部に電極（極板等）を収納可能なものである。電槽は、電極を収納しやすい観点から、上面が開放された箱体と、この箱体の上面を覆う蓋体とを有するものが好ましい。なお、箱体と蓋体との接着には、接着剤、熱溶着、レーザ溶着、超音波溶着等を適宜用いることができる。電槽の形状としては、特に限定されるものではないが、電極（板状体である極板等）の収納時に無効空間が少なくなるように方形のものが好ましい。

【0081】

電槽の材質は、特に制限されるものではないが、電解液（希硫酸等）に対し耐性を有するものである必要がある。電槽の材質の具体例としては、PP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、ABS樹脂等が挙げられる。材質がPPであると、耐酸性、加工性（ABS樹脂では電槽と蓋の熱溶着が困難）、コストの面で有利である。

40

【0082】

電槽が箱体及び蓋体により構成される場合、箱体及び蓋体の材質は、互いに同一の材質であってもよく、互いに異なる材質であってもよいが、無理な応力が発生しない観点から、熱膨張係数の等しい材質が好ましい。

【0083】

セパレータとしては、微多孔性ポリエチレンシート、ガラス繊維と合成樹脂からなる不

50

織布等が挙げられる。

【0084】

化成条件及び硫酸の比重は電極活物質の性状に応じて調整することができる。また、化成処理は、組み立て工程後に実施されることに限られず、電極製造工程における熟成及び乾燥後の多数の電極をまとめて化成槽に浸漬して実施されてもよい（タンク化成）。

【実施例】

【0085】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。

【0086】

<ビスフェノール系樹脂の準備>

[合成例1]（ビスフェノール系樹脂の合成）

攪拌装置、還流装置及び温度調節装置を備えた反応容器に下記の各成分を仕込み第1の混合液を得た。

水酸化ナトリウム：1.05モル[42.0質量部]

イオン交換水：44.00モル[792.6質量部]

4-アミノベンゼンスルホン酸：1.00モル[173.2質量部]

【0087】

第1の混合液を25にて30分混和・攪拌した。続いて、第1の混合液に下記の各成分を仕込み第2の混合液を得た。

ビスフェノールA：0.96モル[219.2質量部]

ビスフェノールS：0.04モル[10.4質量部]

パラホルムアルデヒド（三井化学株式会社製）：3.00モル[90.9質量部]（ホルムアルデヒド換算）

【0088】

第2の混合液（pH=8.6）を90にて10時間反応させることにより樹脂溶液を得た。

【0089】

合成例1で得られた樹脂溶液中に含まれるビスフェノール系樹脂を低温乾燥（60、6時間）で単離し、重量平均分子量を下記条件のGPCにより測定した。

合成例1のビスフェノール系樹脂の重量平均分子量は、53900であった。

【0090】

（GPC条件）

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus（日本分光株式会社製）

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光度計UV-2075（：254nm）

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel Super AW（4000）、TSK gel Super AW（3000）、TSK gel Super AW（2500）（東ソー株式会社製）

カラム温度：40

溶離液：LiBr（10mM）及びトリエチルアミン（200mM）を含有するメタノール溶液

流速：0.6mL/分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール（分子量：1.10×10⁶、5.80×10⁵、2.55×10⁵、1.46×10⁵、1.01×10⁵、4.49×10⁴、2.70×10⁴、2.10×10⁴；東ソー株式会社製）、ジエチレングリコール（分子量：1.06×10²；キシダ化学株式会社製）、ジブチルヒドロキシトルエン（分子量：2.20×10²；キシダ化学株式会社製）

【0091】

10

20

30

40

50

[合成例 2 及び合成例 3] (ビスフェノール系樹脂の合成)

下記表 1 に示す構成にした以外は、合成例 1 と同様にしてビスフェノール系樹脂を合成した。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

| | 合成例 1 | 合成例 2 | 合成例 3 |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------|
| ビスフェノール A | 219.2 (0.96) | 187.2 (0.82) | 228.3 (1.0) |
| ビスフェノール S | 10.4 (0.04) | 44.5 (0.18) | — |
| アミノベンゼンスルホン酸 | 173.2 (1.0) | 173.2 (1.0) | 173.2 (1.0) |
| パラホルムアルデヒド | 90.9 (3.0) | 90.9 (3.0) | — |
| 37質量ホルマリン水溶液 | — | — | 210.8 (2.6) |
| 水 | 792.6 (44) | 792.6 (44) | 738 (41.0) |
| 水酸化ナトリウム | 42 (1.05) | 42 (1.05) | 40 (1.0) |
| 不揮発分(質量%) | 40 | 40 | 38 |
| pH | 7.8 | 7.1 | 7.4 |
| 重量平均分子量 (Mw) | 53900 | 58800 | 54400 |

10

20

【 0 0 9 3 】

<鉛蓄電池の作製>

(実施例 1)

[正極板の作製]

正極活物質の原料として鉛粉及び鉛丹 (Pb_3O_4) を用いた (鉛粉 : 鉛丹 = 96 : 4 (質量比))。正極活物質の原料と、正極材の総量を基準として 0.07 質量% の補強用短繊維 (アクリル繊維) と、水とを混合して混練した。続いて、希硫酸 (比重 1.280、20 換算以下同様) を少量ずつ添加しながら混練して、正極材ペーストを作製した。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格子体にこの正極材ペーストを充填した。次いで、正極材ペーストが充填された格子体を温度 50、湿度 98% の雰囲気中で 20 時間熟成した。その後、乾燥して未化成の正極板を作製した。

30

【 0 0 9 4 】

[負極板の作製]

負極活物質の原料として鉛粉を用いた。補強用短繊維 (アクリル繊維) を 0.1 質量%、硫酸バリウムを 1.0 質量%、ケッチェンブラック (登録商標) (ライオン株式会社製、商品名 : ケッチェンブラック ECP600JD、DBP 吸油量 : 489 mL / 100 g) を 0.2 質量% 前記鉛粉に添加した後に乾式混合した (前記配合量は、負極材の総量を基準とした配合量である)。次に、上記で得られたビスフェノール系樹脂溶液を固形分換算で 0.2 質量% と、負極材の総量を基準として水を 10 質量% 加えた後に混練した。続いて、負極材の総量を基準として希硫酸 (比重 1.280) 9.5 質量% を少量ずつ添加しながら混練して、負極材ペーストを作製した。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格子体にこの負極材ペーストを充填した。次いで、負極材ペーストが充填された集電体を温度 50、湿度 98% の雰囲気中で 20

40

50

時間熟成した。その後、乾燥して未化成の負極板を作製した。

【0095】

前記ケッチェンブラックは、乾式混合前に粉碎して平均粒径（平均一次粒径）を30nmに調整した。なお、ケッチェンブラックの平均粒径は、ケッチェンブラックの粒子を基板に蒸着させた後、前記基板の中央部の縦100 μ m \times 横100 μ mの範囲の走査型電子顕微鏡写真の画像内における全ての粒子の長辺長さ（最大粒径）の値を算術平均化した数値として得た。

【0096】

[電池の組み立て]

袋状に加工したポリエチレン製のセパレータに未化成の負極板を挿入した。次に、未化成の正極板5枚と、前記袋状セパレータに挿入された未化成の負極板6枚とを交互に積層した。続いて、キャストオンストラップ（COS）方式で、同極性の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。前記極板群を電槽に挿入して、2V単セル電池（JIS50301規定のB19サイズの単セルに相当、K42サイズのISS車用鉛蓄電池）を組み立てた。アルミニウムイオン濃度が0.04mol/Lになるように硫酸アルミニウム無水物を溶解させた希硫酸（比重1.23）をこの電池に注入した。その後、50の水槽中、通電電流10Aで16時間の条件で化成して鉛蓄電池を得た。

10

【0097】

[負極材の密度の測定]

化成後の負極材の密度は、以下のようにして測定した。まず、化成終了後の負極板を約1時間水洗した後、窒素雰囲気下、60で20時間乾燥した。乾燥した負極板の中央部から負極材を2g採取した。分析装置として株式会社島津製作所製のポロシメータ（オートポアIV9500）装置を用いて、水銀圧入方式で測定圧2.00psiの細孔容積と乾燥質量の関係から負極材の密度を測定した。測定条件の詳細は下記のとおりである。

20

【0098】

{負極材の密度の測定条件}

分析装置：オートポアIV9500（株式会社島津製作所製）

水銀圧入圧：0～354kPa（低圧）、大気圧～414MPa（高圧）

各測定圧力での圧力保持時間：900s（低圧）、1200s（高圧）

試料と水銀との接触角：130

水銀の表面張力：480～490mN/m

水銀の密度：13.5335g/mL

30

【0099】

[正極材/負極材の質量比の算出]

化成後の正極材/負極材の質量比は、以下のようにして算出した。まず、化成後の正極板を取り出し、1時間水洗した後、窒素雰囲気下、80で24時間乾燥した。正極板の質量を測定した後、正極材を取り出し、格子の質量を求めた。正極板の質量から格子の質量を除いた量から正極材の全質量を算出した。負極板も同様にして負極材の全質量を算出した。単セルあたりの正極材の全質量と負極材の全質量とから正極材/負極材の質量比を求めた。

40

【0100】

<電池特性の評価>

前記の2V単セル電池について、充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性を下記のとおり測定した。比較例1の充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性の測定結果をそれぞれ100とし、実施例の各特性を相対評価した。結果を表1に示す。

【0101】

(充電受け入れ性)

充電受け入れ性として、電池の充電状態（State of charge）が90%になった状態（つまり、満充電状態から電池容量の10%を放電した状態）において、25下、2.33Vで定電圧充電し、充電開始から5秒経過した時点での電流値を測定し

50

た。この電流値が大きいほど初期の充電受け入れ性が良い電池であると評価される。

【0102】

(放電特性)

放電特性として、-15において5Cで定電流放電し、電池電圧が1.0Vに達するまでの放電持続時間を測定した。放電持続時間が長いほど放電特性に優れる電池であると評価される。なお、なお、前記Cとは、満充電状態から定格容量を定電流放電するときの電流の大きさを相対的に表したものである。例えば、定格容量を1時間で放電させることができる電流を「1C」、2時間で放電させることができる電流を「0.5C」と表現する。

【0103】

(サイクル特性)

サイクル特性は、日本工業規格の軽負荷寿命試験(JIS D 5301)に準じた方法で評価した。サイクル数が大きいほど耐久性が高い電池であると評価される。

【0104】

【表2】

| | ケッチェン ブラック (登録商標) (質量%) | アセチレン ブラック (質量%) | 有機添加剤 | 負極材密度 (g/cm ³) | 正極/ 負極 | 受電 受入性 | 放電 特性 | サイクル 特性 |
|------|----------------------------------|------------------------|-------|-------------------------------|-----------|-----------|----------|------------|
| 実施例1 | 0.2 | — | 合成例1 | 3.0 | 1.1 | 105 | 100 | 115 |
| 実施例2 | 0.2 | — | 合成例1 | 4.0 | 1.1 | 110 | 105 | 130 |
| 実施例3 | 0.2 | — | 合成例1 | 5.0 | 1.1 | 113 | 106 | 135 |
| 実施例4 | 0.03 | — | 合成例1 | 4.0 | 1.1 | 108 | 105 | 110 |
| 実施例5 | 1.5 | — | 合成例1 | 4.0 | 1.1 | 120 | 100 | 148 |
| 実施例6 | 0.2 | — | 合成例1 | 4.0 | 1.0 | 108 | 103 | 126 |
| 実施例7 | 0.2 | — | 合成例1 | 4.0 | 1.2 | 118 | 105 | 128 |
| 実施例8 | 0.2 | — | 合成例2 | 4.0 | 1.1 | 110 | 105 | 130 |
| 比較例1 | 0.2 | — | 合成例3 | 4.0 | 1.1 | 105 | 95 | 95 |
| 比較例2 | — | 0.2 | 合成例1 | 4.3 | 1.1 | 100 | 100 | 100 |

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 島田 康平

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 5H028 EE04 EE06 EE08 FF02 FF03 FF04 HH01

5H050 AA02 AA06 AA07 BA09 CA06 CB15 DA03 DA09 DA10 EA10

EA23 GA11 HA01