

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7528932号  
(P7528932)

(45)発行日 令和6年8月6日(2024.8.6)

(24)登録日 令和6年7月29日(2024.7.29)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	10/06 (2006.01)	H 0 1 M	10/06	Z
H 0 1 M	4/14 (2006.01)	H 0 1 M	4/14	Q
H 0 1 M	4/68 (2006.01)	H 0 1 M	4/68	A
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	B

請求項の数 10 (全27頁)

(21)出願番号	特願2021-521914(P2021-521914)	(73)特許権者	507151526 株式会社G Sユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地
(86)(22)出願日	令和2年5月29日(2020.5.29)	(74)代理人	110002745 弁理士法人河崎特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/021480	(72)発明者	溝口 泰紀 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G Sユアサ内
(87)国際公開番号	WO2020/241883	(72)発明者	籠橋 宏樹 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G Sユアサ内
(87)国際公開日	令和2年12月3日(2020.12.3)	審査官	結城 佐織
審査請求日	令和5年2月15日(2023.2.15)		
(31)優先権主張番号	特願2019-103303(P2019-103303)		
(32)優先日	令和1年5月31日(2019.5.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛蓄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、  
前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、  
前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、  
前記正極集電体のCa含有量が0.13質量%以下であり、  
前記ポリマー化合物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有し、  
少なくとも前記負極電極材料が、前記ポリマー化合物を含み、  
前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量が、質量比で400 ppm以下である、鉛蓄電池。

10

【請求項2】

正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、  
前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、  
前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、  
前記正極集電体は、Ca含有量が0.13質量%以下であり、  
前記ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を含む、鉛蓄電池。

【請求項3】

少なくとも前記負極電極材料が、前記ポリマー化合物を含み、

20

前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量が、質量比で400ppm以下である、請求項2に記載の鉛蓄電池。

【請求項4】

前記正極集電体のCa含有量が、0.07質量%以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項5】

前記正極集電体のCa含有量が、0.01質量%未満である、請求項4に記載の鉛蓄電池。

【請求項6】

前記正極集電体のSn含有量が、0.5質量%以下である、請求項5に記載の鉛蓄電池。 10

【請求項7】

前記正極集電体のSn含有量が、0.01質量%未満である、請求項6に記載の鉛蓄電池。

【請求項8】

正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、

前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、

前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、

前記正極集電体のCa含有量が0.01質量%未満であり、

前記正極集電体のSn含有量が、0.5質量%以下であり、

前記ポリマー化合物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2ppm以上3.8ppm以下の範囲にピークを有し、あるいは 20

前記ポリマー化合物は、オキシC2-4アルキレンユニットの繰り返し構造を含む、鉛蓄電池。

【請求項9】

前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量が、質量比で5ppm以上である、請求項1~8のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項10】

制御弁式である、請求項1~9のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 30

【0001】

本発明は、鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、車載用、産業用の他、様々な用途で使用されている。鉛蓄電池には、負極板、正極板、セパレータ（またはマット）、および電解液などが含まれる。様々な機能を付与する観点から、鉛蓄電池の構成部材に添加剤が添加されることがある。

【0003】

特許文献1には、リグニンスルホン酸塩と併用してプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体を負極板活物質中に添加したことを特徴とする鉛蓄電池が提案されている。 40

特許文献2には、有機高分子を含む活性化剤を電槽内への裂開機構を有する小型密閉容器に封入し、小型密閉容器を電槽または蓋部に装着したことを特徴とする鉛蓄電池が提案されている。

【0004】

特許文献3には、サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、バインダ組成物と、1種以上の添加剤とを含み、該添加剤が、ゴム添加剤、ゴム誘導体、アルデヒド、金属塩、エチレン-プロピレンオキサイドブロックコポリマー、硫酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、リグニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、セルロース、および木粉などのうち1種以上を含み、該添加剤が、鉛蓄 50

電池における水分損失を減じるように機能し得る繊維貼付マットが提案されている。

【0005】

一方、特許文献4は、正極集電体と正極活物質と、負極集電体と負極活物質と、保液体とを有する制御弁式鉛蓄電池において、正極集電体は、鉛合金の圧延シートを打ち抜いた打抜き集電体で、集電体の厚さ方向の断面での、層状の集電体組織の平均層間隔が $25\mu\text{m}$ 以上 $180\mu\text{m}$ 以下であり、正極集電体は、Pb-Ca-Sn合金から成り、mass%単位で、Ca含有量を $x$ 、Sn含有量を $y$ とした際に、 $0.03x + 0.09$ 、 $9.16x + 0.525y - 2.0$ であることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池を提案している。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0006】

【文献】特開昭60-182662号公報

【文献】特開2000-149980号公報

【文献】特表2017-525092号公報

【文献】国際公開第2015/056417号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

鉛蓄電池では、正極集電体の耐食性がフロート充電時の寿命に大きな影響を与える。例えばバックアップ電源用途で鉛蓄電池を使用する場合、待機中の鉛蓄電池が定電圧で継続的に充電されるため、正極が貴な電位に曝されやすく、正極集電体の腐食が進行しやすい。

20

【0008】

ここで、正極集電体の耐食性を高めると、フロート充電時の電池寿命の大幅な向上が期待できると考えられる。しかし、実際には、正極集電体の耐食性を向上させても、電解液の減少の影響が顕在化し、電池寿命の大幅な向上は困難である。中でも制御弁式の鉛蓄電池の場合、正極集電体の腐食が電池寿命のレベルに達する前に、電解液の減少による電極板と電解液との接触不良が生じやすく、電池容量が低下し、寿命に至ることがある。

【0009】

以上のように、鉛蓄電池においては、正極集電体の耐食性の向上がフロート充電時の寿命を左右すると考えられてきたが、実際には、正極集電体の耐食性と電解液の減少の抑制とのバランスを図ることが重要である。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一側面は、正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、前記正極集電体のCa含有量が $0.13$ 質量%以下であり、前記ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 $3.2\text{ppm}$ 以上 $3.8\text{ppm}$ 以下の範囲にピークを有する、鉛蓄電池に関する。

【0011】

40

本発明の別の側面は、正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、前記正極集電体は、Ca含有量が $0.13$ 質量%以下であり、前記ポリマー化合物は、オキシ $\text{C}_2\text{-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造を含む、鉛蓄電池に関する。

【発明の効果】

【0012】

鉛蓄電池のフロート充電時における寿命が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図1】本発明の一側面に係る鉛蓄電池のフタを外した状態を模式的に示す斜視図である。

【図2A】図1の鉛蓄電池の正面図である。

【図2B】図2Aの鉛蓄電池のI I B - I I B線による矢示断面図である

【発明を実施するための形態】

【0014】

[鉛蓄電池]

本発明の実施形態に係る鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備える。正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備える。負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備える。ここで、正極集電体のCa含有量は、0.13質量%以下である。

10

【0015】

ポリマー化合物は、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて3.2ppm以上3.8ppm以下の範囲にピークを有する。或いは、ポリマー化合物は、オキシC<sub>2</sub>-4アルキレンユニットの繰り返し構造を含む。なお、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの3.2ppm以上3.8ppm以下の範囲に現れるピークは、オキシC<sub>2</sub>-4アルキレンユニットに由来する。以下、これらのポリマー化合物を単に「ポリマー化合物」と総称する。ここで、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルは、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される。

【0016】

正極集電体のCa含有量が0.13質量%以下であり、かつ鉛蓄電池がポリマー化合物を含む場合、フロート充電時における電池寿命が顕著に向上する。

20

【0017】

このような顕著な耐久性能の向上は、以下のメカニズムによるものと考えられる。

【0018】

まず、ポリマー化合物には負極板における水素過電圧を上昇させ、フロート充電時の水の分解反応を抑制する効果がある。また、負極板の水素過電圧が上昇することで、フロート充電時の正極電位が卑にシフトする。そのため、正極集電体の腐食抑制に有利となる。また、正極集電体のCa含有量が0.13質量%以下であることで、正極集電体の腐食が更に抑制される。ここで、フロート充電時の電池寿命が顕著に向上する理由は、電池寿命に与える影響のうち、正極集電体の腐食の影響が小さくなり、電解液の減少の影響が相対的に大きくなるためと推察される。例えば、制御弁式の鉛蓄電池では、通常、電解液の減少の進行は緩やかである。その上、ポリマー化合物の存在により、負極板における水の分解反応が抑制されるため、電解液の減少は更に緩やかである。以上により、電解液の減少を主因とする電池寿命に容易には至らなくなるものと考えられる。すなわち、同じ正極板を用いる場合でも、ポリマー化合物を含まない鉛蓄電池と比べると、ポリマー化合物を含む鉛蓄電池の寿命は顕著に向上する。

30

【0019】

正極集電体のCa含有量を低減するほど、正極集電体の耐食性が向上する傾向がある。特に、正極集電体のCa含有量が0.07質量%以下では、正極集電体の耐食性の向上と、ポリマー化合物による電解液の減少抑制との相乗的な効果が高められ、電池寿命が大きく向上する。ポリマー化合物を用いるとともに正極集電体のCa含有量を0.01質量%未満とすると、電池寿命は更に大幅に向上する。正極集電体のCa含有量が0.01質量%未満になると、金属結晶粒の粒界を起点とした腐食（いわゆる粒界腐食）が進行しにくくなるため、電池寿命の向上効果が顕著になるものと考えられる。

40

【0020】

正極集電体のCa含有量が0.13質量%以下の領域では、それよりもCa含有量を低減することによる正極集電体の耐食性の向上は、それほど顕著ではない。それにもかかわらず、フロート充電時の寿命の向上は顕著となる。その理由は明確ではないが、ポリマー化合物の影響がより顕著になるためと考えられる。なお、Ca含有量が0.13質量%を超える正極集電体を用いる場合には、電池寿命に与える影響のうち、正極集電体の腐食の影響が非常に大きくなり、ポリマー化合物を用いる場合であっても寿命向上の効果は見ら

50

れない。

【0021】

正極集電体がCaを含む場合、正極集電体の耐食性を向上させる観点から、正極集電体もしくは正極集電体を構成する鉛合金は、更にSnを含んでもよく、例えばPb-Ca-Sn合金で構成されていてもよい。正極集電体はSnを含み得るが、Ca含有量が0.13質量%以下である場合、Sn含有量は3.0質量%以下が望ましい。また、Ca含有量が0.01質量%未満の場合、Sn含有量は0.5質量%以下が好ましく、0.01質量%未満がより好ましい。

【0022】

以下、ポリマー化合物の負極板における作用について更に詳述する。

10

鉛蓄電池では、水の分解反応は、鉛と電解液との界面における水素イオンの還元反応に大きく影響される。水の分解反応が低減されるのは、ポリマー化合物により負極活物質である鉛の表面が覆われた状態となることで、水素過電圧が上昇し、過充電時にプロトンから水素が発生する副反応が阻害されるためと考えられる。よって、フロート充電時の水の分解反応を抑制する効果を高めるには、ポリマー化合物が、少なくとも負極電極材料に含ませることが好ましい。

【0023】

しかし、ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットを有することで線状構造を取り易くなるため、負極電極材料中に留まり難く、電解液中に拡散し易いと予想される。ところが、実際には、負極電極材料中にごく僅かなポリマー化合物が含まれる場合でも、フロート充電時の水の分解反応の低減効果が得られる。ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させ、鉛の近傍に存在させる場合、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの鉛に対する高い吸着作用が発揮されるものと考えられる。

20

【0024】

負極電極材料に含まれるポリマー化合物は、ごく僅かな量でも、フロート充電時の水の分解反応の低減効果を発揮する。このことは、ポリマー化合物が鉛の表面に薄く広がった状態となり、鉛表面の広範囲な領域で水素イオンの還元反応を抑制していることを示唆している。このことは、ポリマー化合物が線状構造を取り易いこととも矛盾しない。フロート充電時の水の分解反応が抑制されることで、減液を低減できるため、鉛蓄電池の長寿命化に有利である。

30

【0025】

一般に、蓄電池では、電解液に硫酸水溶液が用いられるため、有機系添加剤（オイル、高分子、または有機防縮剤など）を負極電極材料中に含有させると、電解液への溶出と鉛への吸着とのバランスを取ることが難しくなる。例えば、鉛への吸着性が低い有機系添加剤を用いると、電解液中に溶出し易くなる。一方、鉛への吸着性が高い有機系添加剤を用いると、鉛表面に薄く付着させることが難しくなり、有機系添加剤が鉛の細孔内に偏在した状態となり易い。

【0026】

本発明に係る鉛蓄電池では、ポリマー化合物は、末端基に結合した酸素原子と、酸素原子に結合した-CH<sub>2</sub>-基および/または-CH<基とを含んでもよい。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて、3.2ppm~3.8ppmのピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した-CH<sub>2</sub>-基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した-CH<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、85%以上であることが好ましい。このようなポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットを分子中に多く含む。そのため、鉛に吸着し易くなるとともに、線状構造を取り易いことで鉛表面を薄く覆い易くなると考えられる。

40

【0027】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて、3.2ppm~3.8ppmのケミカルシフトの範囲にピークを有するポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化

50

合物を用いる場合、鉛に対してより吸着し易くなるくるとともに、線状構造を取り易いことで鉛表面を薄く覆い易くなると考えられる。

【0028】

本明細書中、ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し単位を有するか、および/または数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500以上であるものをいうものとする。

【0029】

なお、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットは、-O-R<sup>1</sup>-(R<sup>1</sup>はC<sub>2-4</sub>アルキレン基を示す。)で表されるユニットである。

【0030】

ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物およびオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。ここで、ヒドロキシ化合物は、ポリC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、およびポリオール中のC<sub>2-4</sub>アルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される少なくとも一種である。このようなポリマー化合物を用いる場合、フロート充電時の水の分解反応をさらに抑制することができ、高い減液抑制効果が得られる。

10

【0031】

オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造は、少なくともオキシプロピレンユニット(-O-CH(-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-)の繰り返し構造を含んでもよい。このようなポリマー化合物は、鉛に対する高い吸着性を有しながらも、鉛表面に薄く広がり易く、これらのバランスに優れていると考えられる。よって、フロート充電時の水の分解反応を抑制する効果が高められる。

20

【0032】

このようにポリマー化合物は、鉛に対する高い吸着性を有しながらも、鉛表面を薄く覆うことができるため、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が少量であっても鉛表面の広範囲な領域で水素イオンの還元反応を抑制し得る。

【0033】

より長い電池寿命を確保する観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量比(すなわち、質量基準)で、5ppm以上とすることが好ましく、15ppm以上でもよい。ただし、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が過剰になり、充電電流が正極電極材料の自己放電速度を下回ると、長期間の使用中に正極板に硫酸鉛が蓄積し、放電容量が低下し、寿命に至ることがある。よって、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量比で、400ppm以下が望ましく、250ppm以下でもよい。

30

【0034】

負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量比で、5ppm以上、400ppm以下が望ましく、5ppm以上、250ppm以下でもよく、15ppm以上、400ppm以下でもよく、15ppm以上、250ppm以下でもよい。

【0035】

ポリマー化合物は、電解液中に含まれていてもよい。電解液中のポリマー化合物の濃度は、例えば、質量比で500ppm以下であってもよく、8ppmより多く、400ppm以下であってもよく、15ppm以上、360ppm以下であってもよい。電解液にポリマー化合物が含まれる場合にも、正極集電体のCa含有量を0.13質量%以下に制御することで、フロート充電時の寿命を向上させる効果が得られる。

40

【0036】

ポリマー化合物は、少なくともM<sub>n</sub>が500以上の化合物を含むことが好ましい。この場合、ポリマー化合物が負極電極材料中に留まり易いことに加え、鉛に対する吸着性が高められ、水素イオンの還元反応を抑制する効果がより高められ、水素ガスが負極電極材料に衝突することに起因する負極活物質の構造変化も抑制することができる。

【0037】

50

ポリマー化合物は、負極電極材料中に含有させることが好ましいが、鉛蓄電池を作製する際に、鉛蓄電池の構成要素（例えば、負極板、正極板、電解液、および/またはセパレータなど）のいずれに含有させてもよい。ポリマー化合物は、1つの構成要素に含有させてもよく、2つ以上の構成要素（例えば、負極板および電解液など）に含有させてもよい。  
【0038】

なお、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量および電解液中のポリマー化合物の濃度は、それぞれ、満充電状態の鉛蓄電池について求めるものとする。

【0039】

鉛蓄電池は、制御弁式（密閉式）鉛蓄電池および液式（ペント式）鉛蓄電池のいずれでもよい。

【0040】

本明細書中、液式の鉛蓄電池の満充電状態とは、JIS D 5301:2006の定義によって定められる。より具体的には、鉛蓄電池を、定格容量（Ah）として記載の数値の0.2倍の電流（A）で、15分ごとに測定した充電中の端子電圧または20℃に温度換算した電解液密度が3回連続して有効数字3桁で一定値を示すまで充電した状態を満充電状態とする。また、制御弁式の鉛蓄電池の場合、満充電状態とは、25±2℃の気槽中で、定格容量（Ah）として記載の数値の0.2倍の電流（A）で、2.23V/セルの定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流が定格容量（Ah）として記載の数値の0.005倍になった時点で充電を終了した状態である。なお、定格容量として記載の数値は単位をAhとした数値である。定格容量として記載の数値を元に設定される電流の単位はAとする。

【0041】

満充電状態の鉛蓄電池は、既化成の鉛蓄電池を満充電したものをいう。鉛蓄電池の満充電は、化成後であれば、化成直後でもよく、化成から時間が経過した後に行ってもよい（例えば、化成後で、使用中（好ましくは使用初期）の鉛蓄電池を満充電してもよい）。使用初期の電池とは、使用開始後、それほど時間が経過しておらず、ほとんど劣化していない電池をいう。

【0042】

本明細書中、数平均分子量Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められるものである。Mnを求める際に使用する標準物質は、ポリエチレングリコールとする。

【0043】

以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池について、主要な構成要件ごとに説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0044】

[鉛蓄電池]

(負極板)

負極板は、通常、負極電極材料に加え、負極集電体を備える。負極電極材料は、負極板から負極集電体を除いたものである。なお、負極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材）は負極板と一体として使用されるため、負極板に含まれるものとする。また、負極板がこのような部材を含む場合には、負極電極材料は、負極集電体および貼付部材を除いたものである。

【0045】

負極集電体は、鉛（Pb）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛シートまたは鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。負極集電体として負極格子を用いると、負極電極材料を担持させ易いため好ましい。

【0046】

負極集電体に用いる鉛合金は、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金のいずれであってもよい。これらの鉛もしくは鉛合金は、更に、添加元素として

10

20

30

40

50

、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cuなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。負極集電体は、表面層を備えていてもよい。負極集電体の表面層と内側の層とは組成が異なるものであってもよい。表面層は、負極集電体の耳部に形成されていてもよい。耳部の表面層は、SnまたはSn合金を含有するものであってもよい。

【0047】

負極板は、負極集電体に負極ペーストを塗布または充填し、熟成および乾燥することにより未化成の負極板を作製し、その後、未化成の負極板を化成することにより形成できる。負極ペーストは、鉛粉と有機防縮剤および必要に応じて各種添加剤に、水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成する際には、室温より高温かつ高湿度で、未化成の負極板を熟成させることが好ましい。

10

【0048】

負極電極材料は、上記のポリマー化合物を含む。負極電極材料は、さらに、酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（鉛もしくは硫酸鉛）を含んでいる。負極電極材料は、防縮剤、炭素質材料、および/または他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、硫酸バリウム、繊維（樹脂繊維など）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、充電状態の負極活物質は、海綿状鉛であるが、未化成の負極板は、通常、鉛粉を用いて作製される。

【0049】

（ポリマー化合物）

ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 $3.2\text{ ppm}$ 以上 $3.8\text{ ppm}$ 以下の範囲にピークを有する。このようなポリマー化合物は、オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットを有する。オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットとしては、オキシエチレンユニット、オキシプロピレンユニット、オキシトリメチレンユニット、オキシ2-メチル-1,3-プロピレンユニット、オキシ1,4-ブチレンユニット、オキシ1,3-ブチレンユニットなどが挙げられる。ポリマー化合物は、このようなオキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットを一種有していてもよく、二種以上有していてもよい。

20

【0050】

ポリマー化合物は、オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。繰り返し構造は、一種のオキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットを含むものであってもよく、二種以上のオキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットを含むものであってもよい。ポリマー化合物には、一種の上記繰り返し構造が含まれていてもよく、二種以上の繰り返し構造が含まれていてもよい。

30

【0051】

ポリマー化合物としては、例えば、オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物（ポリ $\text{C}_{2-4}$ アルキレングリコール、オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、ポリオール、 $\text{C}_{2-4}$ アルキレンオキサイド付加物など）、これらのヒドロキシ化合物のエーテル化物またはエステル化物などが挙げられる。

【0052】

共重合体としては、異なるオキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットを含む共重合体、ポリ $\text{C}_{2-4}$ アルキレングリコールアルキルエーテル、カルボン酸のポリ $\text{C}_{2-4}$ アルキレングリコールエステルなどが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

40

【0053】

ポリオールは、脂肪族ポリオール、脂環式ポリオール、芳香族ポリオール、および複素環式ポリオールなどのいずれであってもよい。ポリマー化合物が鉛表面に薄く広がり易い観点からは、脂肪族ポリオール、脂環式ポリオール（例えば、ポリヒドロキシシクロヘキサン、ポリヒドロキシノルボルナンなど）などが好ましく、中でも脂肪族ポリオールが好ましい。脂肪族ポリオールとしては、例えば、脂肪族ジオール、トリオール以上のポリオール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖アルコールなど）などが挙げられる。脂肪族ジオールとしては、炭素数が5以上のアルキレングリコールなどが挙げられる。アルキレングリコールは、例えば、 $\text{C}_{5-14}$ アルキレングリ

50

コールまたは $C_{5-10}$ アルキレングリコールであってもよい。糖アルコールとしては、例えば、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトールなどが挙げられる。ポリオールのアリケンオキサイド付加物においては、アリケンオキサイドは、ポリマー化合物のオキシ $C_{2-4}$ アリケンユニットに相当し、少なくとも $C_{2-4}$ アリケンオキサイドを含む。ポリマー化合物が線状構造を取りやすい観点からは、ポリオールはジオールであることが好ましい。

【0054】

エーテル化物は、上記のオキシ $C_{2-4}$ アリケンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される-OH基）がエーテル化された-OR<sup>2</sup>基を有する（式中、R<sup>2</sup>は有機基である。）。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエーテル化されていてもよく、全ての末端がエーテル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一方の末端が-OH基で、他方の末端が-OR<sup>2</sup>基であってもよい。

10

【0055】

エステル化物は、上記オキシ $C_{2-4}$ アリケンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される-OH基）がエステル化された-O-C(=O)-R<sup>3</sup>基を有する（式中、R<sup>3</sup>は有機基である。）。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエステル化されていてもよく、全ての末端がエステル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一方の末端が-OH基で、他方の末端が-O-C(=O)-R<sup>3</sup>基であってもよい。

20

【0056】

有機基R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>のそれぞれとしては、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、置換基（例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、および/またはカルボキシ基など）を有するものであってもよい。炭化水素基は、脂肪族、脂環族、および芳香族のいずれであってもよい。芳香族炭化水素基および脂環族炭化水素基は、置換基として、脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）を有するものであってもよい。置換基としての脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、1~20であってもよく、1~10であってもよく、1~6または1~4であってもよい。

【0057】

芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数が24以下（例えば、6~24）の芳香族炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基の炭素数は、20以下（例えば、6~20）であってもよく、14以下（例えば、6~14）または12以下（例えば、6~12）であってもよい。芳香族炭化水素基としては、アリール基、ビスアリール基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。ビスアリール基としては、例えば、ビスアレーンに対応する一価基が挙げられる。ビスアレーンとしては、ビフェニル、ビスアリールアルカン（例えば、ビス $C_{6-10}$ アリール $C_{1-4}$ アルカン（2,2-ビスフェニルプロパンなど）など）が挙げられる。

30

【0058】

脂環族炭化水素基としては、例えば、炭素数が16以下の脂環族炭化水素基が挙げられる。脂環族炭化水素基は、架橋環式炭化水素基であってもよい。脂環族炭化水素基の炭素数は、10以下または8以下であってもよい。脂環族炭化水素基の炭素数は、例えば、5以上であり、6以上であってもよい。

40

【0059】

脂環族炭化水素基の炭素数は、5（または6）以上16以下、5（または6）以上10以下、あるいは5（または6）以上8以下であってもよい。

【0060】

脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基など）、シクロアルケニル基（シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基など）などが挙げられる。脂環族炭化水素基には、上記の芳香族炭化水素基

50

の水素添加物も包含される。

【 0 0 6 1 】

鉛表面にポリマー化合物が薄く付着し易い観点からは、炭化水素基のうち、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ジエニル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれであってもよい。

【 0 0 6 2 】

脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、30以下であり、26以下または22以下であってもよく、20以下または16以下であってもよく、14以下または10以下であってもよく、8以下または6以下であってもよい。炭素数の下限は、脂肪族炭化水素基の種類に応じて、アルキル基では1以上、アルケニル基およびアルキニル基では2以上、ジエニル基では3以上である。鉛表面にポリマー化合物が薄く付着し易い観点からは中でもアルキル基やアルケニル基が好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*i*-ペンチル、*s*-ペンチル、3-ペンチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*i*-デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ベヘニルなどが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

アルケニル基の具体例としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、パルミトレイル、オレイルなどが挙げられる。アルケニル基は、例えば、 $C_{2-30}$ アルケニル基または $C_{2-26}$ アルケニル基であってもよく、 $C_{2-22}$ アルケニル基または $C_{2-20}$ アルケニル基であってもよく、 $C_{10-20}$ アルケニル基であってもよい。

20

【 0 0 6 5 】

ポリマー化合物のうち、オキシ $C_{2-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物および/またはオキシ $C_{2-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物を用いると、より高い減液抑制効果を確保することができる。

【 0 0 6 6 】

負極電極材料は、ポリマー化合物を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

30

【 0 0 6 7 】

高温でのフロート充電時の電池寿命をさらに高める観点からは、オキシ $C_{2-4}$ アルキレンの繰り返し構造が少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。オキシプロピレンユニットを含むポリマー化合物は、 $^1H$ -NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm ~ 3.8 ppmの範囲に、オキシプロピレンユニットの $-CH<$ および $-CH_2-$ に由来するピークを有する。これらの基における水素原子の原子核の周囲の電子密度が異なるため、ピークがスプリットした状態となる。このようなポリマー化合物は、 $^1H$ -NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、例えば、3.2 ppm以上3.42 ppm以下の範囲と、3.42 ppmを超え3.8 ppm以下の範囲とのそれぞれにピークを有する。3.2 ppm以上3.42 ppm以下の範囲のピークは、 $-CH_2-$ に由来し、3.42 ppmを超え3.8 ppm以下の範囲のピークは、 $-CH<$ および $-CH_2-$ に由来する。

40

【 0 0 6 8 】

このようなポリマー化合物としては、ポリプロピレングリコール、オキシプロピレンの繰り返し構造を含む共重合体、上記ポリオールのプロピレンオキサイド付加物、またはこれらのエーテル化物もしくはエステル化物などが挙げられる。共重合体としては、オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体（ただし、オキシアルキレンは、オキシプロピレン以外の $C_{2-4}$ アルキレン）、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、カルボン酸のポリプロピレングリコールエステルなどが挙げられる。オキシプロピレン-オキシアル

50

キレン共重合体としては、オキシプロピレン - オキシエチレン共重合体、オキシプロピレン - オキシトリメチレン共重合体などが例示される。オキシプロピレン - オキシアルキレン共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

【0069】

オキシプロピレンの繰り返し構造を含むポリマー化合物において、オキシプロピレンユニットの割合は、例えば、5 mol % 以上であり、10 mol % 以上または20 mol % 以上であってもよい。

【0070】

鉛に対する吸着性が高まるとともに、線状構造を取り易くなる観点から、ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットを多く含むことが好ましい。このようなポリマー化合物は、例えば、末端基に結合した酸素原子と、酸素原子に結合した -CH<sub>2</sub>-基および/または -CH<基とを含んでいる。ポリマー化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルでは、3.2 ppm ~ 3.8 ppmのピークの積分値の、このピークの積分値と、-CH<sub>2</sub>-基の水素原子のピークの積分値と、-CH<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合が大きくなる。この割合は、例えば、50%以上であり、85%以上であってもよく、90%以上であることがより好ましい。例えば、ポリマー化合物が末端に-OH基を有するとともに、この-OH基の酸素原子に結合した-CH<sub>2</sub>-基や-CH<基を有する場合、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて、-CH<sub>2</sub>-基や-CH<基の水素原子のピークは、ケミカルシフトが3.8 ppmを超え4.0 ppm以下の範囲にある。

【0071】

ポリマー化合物は、M<sub>n</sub>が500以上の化合物を含んでもよく、M<sub>n</sub>が600以上の化合物を含んでもよく、M<sub>n</sub>が1000以上の化合物を含んでもよい。このような化合物のM<sub>n</sub>は、例えば、2000以下であり、1500以下または1000以下であってもよい。負極電極材料中にポリマー化合物を保持させ易く、鉛表面により薄く広がり易い点で、上記化合物のM<sub>n</sub>は、500以下が好ましく、400以下または350以下であってもよい。

【0072】

上記の化合物のM<sub>n</sub>は、500以上（または600以上）2000以下、500以上（または600以上）1500以下、500以上（または600以上）1000以下、500以上（または600以上）500以下、500以上（または600以上）400以下、500以上（または600以上）350以下、1000以上2000以下（または1500以下）、1000以上1000以下（または500以下）、あるいは1000以上400以下（または350以下）であってもよい。

【0073】

ポリマー化合物は、少なくともM<sub>n</sub>が1000以上の化合物を含むことが好ましい。このような化合物のM<sub>n</sub>は、1000以上2000以下であってもよく、1000以上1500以下であってもよく、1000以上1000以下であってもよい。負極電極材料中に化合物を保持させ易く、鉛表面により薄く広がり易い点で、上記化合物のM<sub>n</sub>は、1000以上500以下が好ましく、1000以上400以下であってもよく、1000以上350以下であってもよい。このようなM<sub>n</sub>を有する化合物を用いる場合、高温環境下でのフロート充電時における電池寿命がより顕著に向上され得る。ポリマー化合物としては、M<sub>n</sub>が異なる2種以上の化合物を用いてもよい。つまり、ポリマー化合物は、分子量の分布において、M<sub>n</sub>のピークを複数有するものであってもよい。

【0074】

負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、例えば5 ppm以上であればよく、50 ppm以上でもよい。ポリマー化合物の含有量がこのような範囲である場合、水素発生電圧をより高め易く、過充電電気を低減する効果をさらに高めることができる。負極電極材料中のポリマー化合物の含有量（質量基準）は、例えば400 ppm以下であり、360 ppm以下でもよく、350 ppm以下でもよく、250 ppm以下でもよい。ポリマー化合物の含有量が400 ppm以下である場合、鉛の表面がポリマー化合

10

20

30

40

50

物で過度に覆われることが抑制される。これらの下限値と上限値とは、任意に組み合わせることができる。

**【0075】**

(防縮剤)

負極電極材料は、防縮剤を含むことができる。防縮剤としては、有機防縮剤が好ましい。有機防縮剤には、リグニン類および/または合成有機防縮剤を用いてもよい。リグニン類としては、リグニン、リグニン誘導体などが挙げられる。リグニン誘導体としては、リグニンスルホン酸またはその塩(アルカリ金属塩(ナトリウム塩など)など)などが挙げられる。有機防縮剤は、通常、リグニン類と合成有機防縮剤とに大別される。合成有機防縮剤は、リグニン類以外の有機防縮剤であるとも言える。合成有機防縮剤は、硫黄元素を含む有機高分子であり、一般に、分子内に複数の芳香環を含むとともに、硫黄含有基として硫黄元素を含んでいる。硫黄含有基の中では、安定形態であるスルホン酸基もしくはスルホニル基が好ましい。スルホン酸基は、酸型で存在してもよく、Na塩のように塩型で存在してもよい。負極電極材料は、防縮剤を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

10

**【0076】**

有機防縮剤としては、少なくとも芳香族化合物のユニットを含む縮合物を用いることが好ましい。このような縮合物としては、例えば、芳香族化合物の、アルデヒド化合物(アルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド)および/またはその縮合物など)による縮合物が挙げられる。有機防縮剤は、一種の芳香族化合物のユニットを含んでもよく、二種以上の芳香族化合物のユニットを含んでもよい。

20

なお、芳香族化合物のユニットとは、縮合物に組み込まれた芳香族化合物に由来するユニットを言う。

**【0077】**

有機防縮剤としては、公知の方法により合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。芳香族化合物のユニットを含む縮合物は、例えば、芳香族化合物と、アルデヒド化合物とを反応させることにより得られる。例えば、この反応を亜硫酸塩の存在下で行ったり、硫黄元素を含む芳香族化合物(例えば、ビスフェノールSなど)を用いたりすることで、硫黄元素を含む有機防縮剤を得ることができる。例えば、亜硫酸塩の量および/または硫黄元素を含む芳香族化合物の量を調節することで、有機防縮剤中の硫黄元素含有量を調節することができる。他の原料を用いる場合も、この方法に準じて得ることができる。

30

**【0078】**

芳香族化合物が有する芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。芳香族化合物が複数の芳香環を有する場合には、複数の芳香環は直接結合や連結基(例えば、アルキレン基(アルキリデン基を含む)、スルホン基など)などで連結していてもよい。このような構造としては、例えば、ビスアレーン構造(ビフェニル、ビスフェニルアルカン、ビスフェニルスルホンなど)が挙げられる。芳香族化合物としては、例えば、上記の芳香環と、ヒドロキシ基および/またはアミノ基とを有する化合物が挙げられる。ヒドロキシ基やアミノ基は、芳香環に直接結合していてもよく、ヒドロキシ基やアミノ基を有するアルキル鎖として結合していてもよい。なお、ヒドロキシ基には、ヒドロキシ基の塩(-OMe)も包含される。アミノ基には、アミノ基の塩(アニオンとの塩)も包含される。Meとしては、アルカリ金属(Li、K、Naなど)、周期表第2族金属(Ca、Mgなど)などが挙げられる。

40

**【0079】**

芳香族化合物としては、ビスアレーン化合物(ビスフェノール化合物、ヒドロキシビフェニル化合物、アミノ基を有するビスアレーン化合物(アミノ基を有するビスアリーールアルカン化合物、アミノ基を有するビスアリーールスルホン化合物、アミノ基を有するビフェニル化合物など)、ヒドロキシアレーン化合物(ヒドロキシナフタレン化合物、フェノール化合物など)、アミノアレーン化合物(アミノナフタレン化合物、アニリン化合物(アミノベンゼンスルホン酸、アルキルアミノベンゼンスルホン酸など)など)などが好ましい。芳香族化合物は、さらに置換基を有していてもよい。有機防縮剤は、これらの化合物

50

の残基を一種含んでもよく、複数種含んでもよい。ビスフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどが好ましい。

【0080】

縮合物は、少なくとも硫黄含有基を有する芳香族化合物のユニットを含むことが好ましい。中でも、硫黄含有基を有するビスフェノール化合物のユニットを少なくとも含む縮合物を用いると、高温軽負荷試験後の低温HR放電性能の低下を抑制する効果を高めることができる。減液を抑制する効果が高まる観点からは、硫黄含有基を有するとともに、ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有するナフタレン化合物のアルデヒド化合物による縮合物を用いることが好ましい。

【0081】

硫黄含有基は、化合物に含まれる芳香環に直接結合していてもよく、例えば、硫黄含有基を有するアルキル鎖として芳香環に結合していてもよい。硫黄含有基としては、特に制限されないが、例えば、スルホニル基、スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

【0082】

また、有機防縮剤として、例えば、上記のビスアレーン化合物のユニットおよび単環式の芳香族化合物（ヒドロシアレーン化合物、および/またはアミノアレーン化合物など）のユニットからなる群より選択される少なくとも一種を含む縮合物を少なくとも用いてもよい。有機防縮剤は、ビスアレーン化合物のユニットと単環式芳香族化合物（中でも、ヒドロシアレーン化合物）のユニットとを含む縮合物を少なくとも含んでもよい。このような縮合物としては、ビスアレーン化合物と単環式の芳香族化合物との、アルデヒド化合物による縮合物が挙げられる。ヒドロシアレーン化合物としては、フェノールスルホン酸化合物（フェノールスルホン酸またはその置換体など）が好ましい。アミノアレーン化合物としては、アミノベンゼンスルホン酸、アルキルアミノベンゼンスルホン酸などが好ましい。単環式の芳香族化合物としては、ヒドロシアレーン化合物が好ましい。

【0083】

負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、例えば、0.01質量%以上であり、0.05質量%以上であってもよい。有機防縮剤の含有量は、例えば、1.0質量%以下であり、0.5質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

【0084】

負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、0.01～1.0質量%、0.05～1.0質量%、0.01～0.5質量%、または0.05～0.5質量%であってもよい。

【0085】

（炭素質材料）

負極電極材料中に含まれる炭素質材料としては、カーボンブラック、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどを用いることができる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、ランプブラックなどが例示される。黒鉛は、黒鉛型の結晶構造を含む炭素質材料であればよく、人造黒鉛および天然黒鉛のいずれであってもよい。炭素質材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

【0086】

負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、例えば0.05質量%以上であり、0.10質量%以上であってもよい。炭素質材料の含有量は、例えば5質量%以下であり、3質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

【0087】

負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、0.05～5質量%、0.05～3質量%、0.10～5質量%、または0.10～3質量%であってもよい。

【0088】

（硫酸バリウム）

10

20

30

40

50

負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は、例えば0.05質量%以上であり、0.10質量%以上であってもよい。負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は、3質量%以下であり、2質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

【0089】

負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は、0.05～3質量%、0.05～2質量%、0.10～3質量%、または0.10～2質量%であってもよい。

【0090】

(1) ポリマー化合物の分析

分析に先立ち、化成後の鉛蓄電池を満充電してから解体して分析対象の負極板を入手する。入手した負極板を水洗し、負極板から硫酸分を除去する。水洗は、水洗した負極板表面にpH試験紙を押し当て、試験紙の色が変化しないことが確認されるまで行う。ただし、水洗を行う時間は、2時間以内とする。水洗した負極板は、減圧環境下、 $60 \pm 5$  で6時間程度乾燥する。乾燥後に添付部材が含まれる場合には剥離により負極板から添付部材が除去される。次に、負極板から負極電極材料を分離することにより試料(以下、試料Aとも称する。)を得る。試料Aは、必要に応じて粉碎され、分析に供される。

10

【0091】

(1-1) ポリマー化合物の定性分析

粉碎した $100.0 \pm 0.1$  gの試料Aに $150.0 \pm 0.1$  mLのクロロホルムを加え、 $20 \pm 5$  で16時間攪拌し、ポリマー化合物を抽出する。その後、ろ過によって固形分を除く。抽出により得られるポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液またはクロロホルム溶液を乾固することにより得られるポリマー化合物について、赤外分光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、NMRスペクトル、LC-MSおよび/または熱分解GC-MSなどから情報を得ることで、ポリマー化合物を特定する。

20

【0092】

抽出により得られるポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液から、クロロホルムを減圧下で留去することによりクロロホルム可溶分を回収する。クロロホルム可溶分を重クロロホルムに溶解させて、下記の条件で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定する。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、ケミカルシフトが $3.2$  ppm以上 $3.8$  ppm以下の範囲のピークを確認する。また、この範囲のピークから、オキシ $\text{C}_2\text{-4}$ アルキレンユニットの種類を特定する。

30

【0093】

装置：日本電子(株)製、AL400型核磁気共鳴装置

観測周波数： $395.88$  MHz

パルス幅： $6.30$   $\mu\text{s}$

パルス繰り返し時間： $74.1411$  秒

積算回数：32

測定温度：室温( $20 \sim 35$ )

基準： $7.24$  ppm

試料管直径： $5$  mm

40

【0094】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、ケミカルシフトが $3.2$  ppm以上 $3.8$  ppm以下の範囲に存在するピークの積分値( $V_1$ )を求める。また、ポリマー化合物の末端基に結合した酸素原子に対して結合した $-\text{CH}_2-$ 基および $-\text{CH}<$ 基の水素原子のそれぞれについて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値の合計( $V_2$ )を求める。そして、 $V_1$ および $V_2$ から、 $V_1$ が $V_1$ および $V_2$ の合計に占める割合( $= V_1 / (V_1 + V_2) \times 100$  (%))を求める。

【0095】

なお、定性分析で、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値を求める際には、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、該当するピークを挟むように有意なシグナルがない2点

50

を決定し、この2点間を結ぶ直線をベースラインとして各種分値を算出する。例えば、ケミカルシフトが3.2 ppm ~ 3.8 ppmの範囲に存在するピークについては、スペクトルにおける3.2 ppmと3.8 ppmとの2点間を結ぶ直線をベースラインとする。例えば、ケミカルシフトが3.8 ppmを超え4.0 ppm以下の範囲に存在するピークについては、スペクトルにおける3.8 ppmと4.0 ppmとの2点間を結ぶ直線をベースラインとする。

## 【0096】

(1-2) ポリマー化合物の定量分析

上記のクロロホルム可溶分の適量を、 $\pm 0.0001$  gの精度で測定した $m_r$  (g)のテトラクロロエタン(TCE)と共に重クロロホルムに溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定する。ケミカルシフトが3.2 ~ 3.8 ppmの範囲に存在するピークの積分値( $S_a$ )とTCEに由来するピークの積分値( $S_r$ )を求め、以下の式から負極電極材料質中のポリマー化合物の質量基準の含有量 $C_n$  (ppm)を求める。

## 【0097】

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

(式中、 $M_a$ はケミカルシフトが3.2 ~ 3.8 ppmの範囲にピークを示す構造の分子量(より具体的には、オキシ $\text{C}_{2-4}$ アルキレンユニットの繰り返し構造の分子量)であり、 $N_a$ は繰り返し構造の主鎖の炭素原子に結合した水素原子の数である。 $N_r$ 、 $M_r$ はそれぞれ基準物質の分子に含まれる水素数、基準物質の分子量であり、 $m$  (g)は抽出に使用した活物質の質量である。)

なお、本分析での基準物質はTCEであるため $N_r = 2$ 、 $M_r = 168$ である。また、 $m = 100$ である。

## 【0098】

例えば、ポリマー化合物がポリプロピレングリコールの場合、 $M_a$ は58であり、 $N_a$ は3である。ポリマー化合物がポリエチレングリコールの場合、 $M_a$ は44であり、 $N_a$ は4である。共重合体の場合には、 $N_a$ は、各モノマー単位の $N_a$ 値を繰り返し構造に含まれる各モノマー単位のモル比率(モル%)を用いて平均化した値であり、 $M_a$ は各モノマー単位の種類に応じて決定される。

## 【0099】

なお、定量分析では、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値は、日本電子(株)製のデータ処理ソフト「ALICE」を用いて求める。

## 【0100】

(1-3) ポリマー化合物の $M_n$ 測定

ポリマー化合物のGPC測定を、下記の装置を用い、下記の条件で行う。別途、標準物質の $M_n$ と溶出時間のプロットから校正曲線(検量線)を作成する。この検量線およびポリマー化合物のGPC測定結果に基づき、ポリマー化合物の $M_n$ を算出する。

## 【0101】

分析システム: 20A system ((株)島津製作所製)

カラム: GPC KF-805L (Shodex社製) 2本を直列接続

カラム温度: 30

移動相: テトラヒドロフラン

流速: 1 mL/min.

濃度: 0.20質量%

注入量: 10  $\mu$ L

標準物質: ポリエチレングリコール ( $M_n = 2,000, 000, 200,000, 20,000, 2,000, 200$ )

検出器: 示差屈折率検出器 (Shodex社製、Shodex RI-201H)

## 【0102】

(正極板)

鉛蓄電池の正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを具備する。

## 【0103】

正極電極材料は、正極集電体に保持されている。正極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する正極活物質（二酸化鉛もしくは硫酸鉛）を含む。正極電極材料は、必要に応じて、他の添加剤を含んでもよい。正極電極材料は、正極板から正極集電体を除いたものである。

## 【0104】

正極集電体は、鉛（Pb）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛シートまたは鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスバンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。正極集電体として格子状の集電体を用いると、正極電極材料を担持させ易いため好ましい。

10

## 【0105】

正極集電体は、純鉛で形成してもよいが、鉛合金を用いる場合には、例えば、Pb-Ca系合金、Pb-Sn系合金、Pb-Ca-Sn系合金などを用いればよい。鉛合金は、更に、添加元素として、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cuなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。正極集電体は、表面層を備えていてもよい。正極集電体の表面層と内側の層とは組成が異なるものであってもよい。表面層は、正極集電体の一部に形成されていてもよい。表面層は、正極集電体の格子部分のみや、耳部分のみ、枠骨部分のみに形成されていてもよい。

## 【0106】

未化成の正極板は、正極集電体に、正極ペーストを充填し、熟成、乾燥することにより得られる。正極ペーストは、鉛粉、添加剤、水、および硫酸を混練することで調製される。その後、未化成の正極板を化成することにより正極板が得られる。

20

## 【0107】

正極集電体もしくは正極集電体を構成する鉛合金のCa含有量は、例えば0～0.13質量%であればよく、0～0.13質量%以下でもよく、0～0.07質量%でもよく、0～0.01質量%（もしくは0.01質量%未満）でもよい。

## 【0108】

正極集電体もしくは正極集電体を構成する鉛合金のSn含有量は、例えば0～3.0質量%であればよく、0～0.5質量%以下でもよく、0～0.01質量%（もしくは0.01質量%未満）でもよい。特に、Ca含有量が0.01質量%未満の場合には、Sn含有量は0.5質量%以下がよく、0.01質量%未満でもよい。なお、正極集電体がCaを含む場合、Snを含ませることで、正極集電体を構成する合金の耐食性が向上する。例えば、正極集電体がCaを0.01質量%以上含有する場合には、正極集電体のSn含有量の下限を0.5質量%としてもよい。

30

## 【0109】

正極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材）は正極板と一体として使用されるため、正極板に含まれるものとする。また、正極板がこのような部材を含む場合には、正極電極材料は、ペースト式正極板では、正極板から正極集電体および貼付部材を除いたものである。

## 【0110】

正極板は、正極集電体に正極ペーストを塗布または充填し、熟成および乾燥することにより未化成の負極板を作製し、その後、未化成の正極板を化成することにより形成できる。正極ペーストは、鉛粉に、必要に応じて添加剤を加え、さらに水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成する際には、室温より高温かつ高湿度で、未化成の正極板を熟成させることが好ましい。

40

## 【0111】

正極集電体に含まれるSnおよびCaの定量は、例えばJIS H 2105に記載の鉛分離誘導結合プラズマ発光分光法に準拠して分析できる。鉛蓄電池から取り出した正極板の正極集電体に含まれる元素の含有量を分析する場合、先ず正極板に振動を加えて正極電極材料を正極集電体から脱落させた後、セラミックナイフを用いて正極集電体の周囲に残

50

存している正極電極材料を除去し、金属光沢を有する正極集電体の一部を試料として採取する。採取した試料を酒石酸と希硝酸で分解し、水溶液を得る。水溶液に塩酸を加えて塩化鉛を沈殿させ、濾過し、濾液を採取する。ICP発光分光分析装置（例えば（株）島津製作所製 I C P S - 8 0 0 0 ）を用いて、検量線法により、濾液中の S n および C a 濃度を分析し、正極集電体の質量あたりの S n 含有量および C a 含有量に換算する。

#### 【 0 1 1 2 】

（化成）

負極板および正極板の化成は、例えば、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、それぞれ未化成の負極板および正極板を含む極板群を浸漬させた状態で、極板群を充電することにより行い得る。ただし、化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行ってもよい。化成により、負極板では海綿状鉛が生成し、正極板で二酸化鉛が生成する。

10

#### 【 0 1 1 3 】

（セパレータ）

セパレータは、シート状であってもよく、袋状に形成されていてもよい。正極板と負極板との間に1枚のシート状のセパレータを挟むように配置してもよい。また、折り曲げた状態の1枚のシート状のセパレータで極板を挟むように配置してもよい。この場合、折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ正極板と、折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ負極板とを重ねてもよく、正極板および負極板の一方を折り曲げたシート状のセパレータで挟み、他方の極板と重ねてもよい。また、シート状のセパレータを蛇腹状に折り曲げ、正極板および負極板を、これらの間にセパレータが介在するように、蛇腹状のセパレータに挟み込んでもよい。蛇腹状に折り曲げられたセパレータを用いる場合、折り曲げ部が鉛蓄電池の水平方向に沿うように（例えば、折り曲げ部が水平方向と平行になるように）セパレータを配置してもよく、鉛直方向に沿うように（例えば、折り曲げ部が鉛直方向と平行になるように）セパレータを配置してもよい。蛇腹状に折り曲げられたセパレータでは、セパレータの両方の主面側に交互に凹部が形成されることになる。正極板や負極板の上部には通常耳部が形成されているため、折り曲げ部が鉛蓄電池の水平方向に沿うようにセパレータを配置する場合、セパレータの一方の主面側の凹部のみに正極板および負極板が配置される（つまり、隣接する正極板と負極板との間には、二重のセパレータが介在した状態となる）。折り曲げ部が鉛蓄電池の鉛直方向に沿うようにセパレータを配置する場合、一方の主面側の凹部に正極板を収容し、他方の主面側の凹部に負極板を収容することができる（つまり、隣接する正極板と負極板との間には、セパレータが一重に介在した状態とすることができる。）。袋状のセパレータを用いる場合、袋状のセパレータが正極板を収容していてもよいし、負極板を収容してもよい。

20

30

なお、本明細書中、極板における上下方向は、鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向を意味する。

#### 【 0 1 1 4 】

（電解液）

電解液は、硫酸を含む水溶液であり、必要に応じてゲル化させてもよい。

電解液には、上記のポリマー化合物が含まれていてもよい。

#### 【 0 1 1 5 】

電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、例えば、500 ppm以下であってもよく、300 ppm以下または200 ppm以下であってもよい。電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、1 ppm以上であってもよく、5 ppm以上であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。

40

#### 【 0 1 1 6 】

電解液中のポリマー化合物の濃度は、既化成の満充電状態の鉛蓄電池から取り出した所定量（ $m_1$  (g)）の電解液にクロロホルムを加えて混合し、静置して二層に分離させた後、クロロホルム層のみを取り出す。この作業を数回繰り返した後、クロロホルムを減圧下で留去し、クロロホルム可溶分を得る。クロロホルム可溶分の適量を T C E 0 . 0 2 1 2 ± 0 . 0 0 0 1 g と共に重クロロホルムに溶解させて、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定

50

する。ケミカルシフトが  $3.2 \sim 3.8$  ppm の範囲に存在するピークの積分値 ( $S_a$ ) と TCE に由来するピークの積分値 ( $S_r$ ) を求め、以下の式から電解液中のポリマー化合物の含有量  $C_e$  を求める。

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

(式中、 $M_a$  および  $N_a$  は、それぞれ前記に同じ。)

【0117】

電解液は、必要に応じて、カチオン（例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、および/またはアルミニウムイオンなどの金属カチオン）、および/またはアニオン（例えば、リン酸イオンなどの硫酸アニオン以外のアニオン）を含んでいてもよい。

【0118】

満充電状態の鉛蓄電池における電解液の  $20^\circ\text{C}$  における比重は、例えば、 $1.20$  以上であり、 $1.25$  以上であってもよい。電解液の  $20^\circ\text{C}$  における比重は、 $1.35$  以下であり、 $1.32$  以下であることが好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。電解液の  $20^\circ\text{C}$  における比重は、 $1.20$  以上  $1.35$  以下、 $1.20$  以上  $1.32$  以下、 $1.25$  以上  $1.35$  以下、または  $1.25$  以上  $1.32$  以下であってもよい。

【0119】

鉛蓄電池は、電槽に、正極板、負極板、および電解液を収容することにより鉛蓄電池を組み立てる工程を含む製造方法により得ることができる。鉛蓄電池の組み立て工程において、セパレータは、通常、正極板と負極板との間に介在するように配置される。鉛蓄電池の組み立て工程は、正極板、負極板、および電解液を電槽に収容する工程の後、必要に応じて、正極板および/または負極板を化成する工程を含んでもよい。正極板、負極板、電解液、およびセパレータは、それぞれ、電槽に収容される前に準備される。

【0120】

図1は、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池のフタを外した一例を模式的に示す斜視図である。図2Aは、図1の鉛蓄電池の正面図であり、図2Bは、図2AのIIB-IIB線による矢示断面図である。

鉛蓄電池1は、極板群11と電解液（図示せず）とを収容する電槽10を具備する。極板群11は、それぞれ複数枚の負極板2および正極板3を、セパレータ4を介して積層することにより構成されている。

【0121】

複数の負極板2のそれぞれの上部には、上方に突出する集電用の耳部（図示せず）が設けられている。複数の正極板3のそれぞれの上部にも、上方に突出する集電用の耳部（図示せず）が設けられている。そして、負極板2の耳部同士は負極用ストラップ5aにより連結され一体化されている。同様に、正極板3の耳部同士も正極用ストラップ5bにより連結され一体化されている。負極用ストラップ5aには負極柱6aが固定され、正極用ストラップ5bには正極柱6bが固定されている。

【0122】

<高温フロート充電時の電池寿命>

供試電池には、公称電圧  $2\text{V}$ 、定格容量  $50\text{Ah} / 10\text{hr}$  の制御弁式鉛蓄電池を用いる。 $60 \pm 2^\circ\text{C}$  の環境下において、 $2.23\text{V} / \text{セル}$  の定電圧条件下でフロート充電を行い、1ヶ月毎に10時間率容量試験を  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  で行う。10時間率容量試験では、定格容量 ( $\text{Ah}$ ) として記載の数値の  $0.1$  倍の電流 ( $\text{A}$ ) で  $1.8\text{V} / \text{セル}$  に達するまで試供電池を放電し、その後、放電容量に対して  $120\%$  の電気量の回復充電を行う。電池容量が定格容量の  $80\%$  以下となるまでの試験期間を寿命期間とする。 $60^\circ\text{C}$  での寿命期間に所定の指数を乗算することで、 $25^\circ\text{C}$  における寿命年数に換算できる。目安は下記の通りである。

$60^\circ\text{C}$  での寿命期間 12ヶ月以上： $25^\circ\text{C}$  での期待寿命 11～12年

$60^\circ\text{C}$  での寿命期間 16ヶ月以上： $25^\circ\text{C}$  での期待寿命 15年以上

10

20

30

40

50

60 での寿命期間 22ヶ月以上：25 での期待寿命 20年以上

【0123】

(a) 過充電電気量

2.23V / セルの高温フロート充電を1ヶ月間行った際の総充電電気量を測定する。

【0124】

(b) 正極集電体の腐食量

試供電池の高温フロート充電を1ヶ月、8ヶ月または11ヶ月間行い、その後、鉛蓄電池を解体し、正極板から正極集電体を取り出し、正極板を、鉛直方向中心付近を境に切断した後、切断面を研磨し、研磨された断面の金属光沢を有している部分の断面積を計測し、試験前の正極集電体の断面積からの差分を腐食量として百分率で算出する。

10

【0125】

(c) 硫酸鉛蓄積量

試供電池の高温フロート充電を1ヶ月、8ヶ月または11ヶ月間行い、その後、鉛蓄電池を解体し、正極板と負極板から電極材料を取り出し、硫黄分析装置で各電極材料の総質量あたりの硫黄(S)元素量を測定し、S元素量をPbSO<sub>4</sub>の質量に換算し、各電極材料の総質量に対する百分率として算出する。

【0126】

(d) 減液率

試供電池の高温フロート充電を1ヶ月、8ヶ月または11ヶ月間行い、その後、試供電池の試験前後の質量の減少量を測定し、質量の減少量の、試験前の試供電池に含まれる電解液の質量からの差分を減液率として百分率で算出する。

20

【0127】

上記(a)~(d)の結果を、下記の指標に基づいて劣化度に換算する。

【0128】

【表A】

劣化度	正極集電体 腐食量	正極 硫酸鉛蓄積量	負極 硫酸鉛蓄積量	減液率
1	0~13 質量%未満	0~5 質量%未満	0~8 質量%未満	0~3 質量%未満
2	13~25 質量%未満	5~10 質量%未満	8~16 質量%未満	3~7 質量%未満
3	25~38 質量%未満	10~15 質量%未満	16~24 質量%未満	7~11 質量%未満
4	38~50 質量%未満	15~20 質量%未満	24~32 質量%未満	11~15 質量%未満
5	50 質量%以上	20 質量%以上	32 質量%以上	15 質量%以上

30

【0129】

本発明の一側面に係る鉛蓄電池を以下にまとめて記載する。

(1) 正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、

前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、

前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、

前記正極集電体のCa含有量が0.13質量%以下であり、

前記ポリマー化合物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2ppm以上3.8ppm以下の範囲にピークを有する、鉛蓄電池。

40

【0130】

(2) 上記(1)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.07質量%以下であればよい。

【0131】

(3) 上記(1)または(2)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.01質量%未満であればよく、Sn含有量は、例えば0.5質量%以下であればよい。

(4) 上記(1)~(3)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.01

50

質量%未満であればよく、S n含有量は、例えば0.01質量%未満でもよい。

【0132】

(5) 上記(1)~(4)のいずれか1つにおいて、少なくとも前記負極電極材料が、前記ポリマー化合物を含む場合、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、例えば、質量比で400ppm以下であればよい。

【0133】

(6) 上記(5)において、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、例えば、質量比で5ppm以上であればよい。

【0134】

(7) 正極板と、負極板と、電解液と、ポリマー化合物と、を備え、  
前記正極板は、正極集電体と、正極電極材料を備え、  
前記負極板は、負極集電体と、負極電極材料を備え、  
前記正極集電体は、Ca含有量が0.13質量%以下であり、  
前記ポリマー化合物は、オキシC<sub>2-4</sub>アルキレンユニットの繰り返し構造を含む、鉛蓄電池。

10

【0135】

(8) 上記(7)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.07質量%以下であればよい。

(9) 上記(7)または(8)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.01質量%未満であればよく、S n含有量は、例えば0.5質量%以下であればよい。

20

(10) 上記(7)~(9)において、前記正極集電体のCa含有量は、例えば0.01質量%未満であればよく、S n含有量は、例えば0.01質量%未満でもよい。

(11) 上記(7)~(10)のいずれか1つにおいて、少なくとも前記負極電極材料が、前記ポリマー化合物を含む場合、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、例えば、質量比で400ppm以下であればよい。

(12) 上記(11)において、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、例えば、質量比で5ppm以上であればよい。

【0136】

(13) 上記(1)~(12)のいずれか1つにおいて、前記鉛蓄電池は制御弁式であってもよい。

30

【0137】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0138】

《鉛蓄電池A1~A7およびR1~R6》

(1) 鉛蓄電池の作製

以下の表1に示す、ポリプロピレングリコール(PPG)含有量を有する負極電極材料と、Ca含有量およびS n含有量を有する正極集電体とを用いて、以下の(a)~(c)の要領で、鉛蓄電池A1~A7およびR1~R6を組み立てた。A1~A7は実施例、R1~R6は比較例に対応する。

40

【0139】

(a) 負極板の作製

原料の鉛粉と、硫酸バリウムと、カーボンブラックと、ポリマー化合物(ポリプロピレングリコール(PPG)、Mn=1500)と、有機防縮剤(リグニンスルホン酸ナトリウム)とを、適量の硫酸水溶液と混合して、負極ペーストを得る。このとき、いずれも既述の手順で求められる、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表1に示す値となるとともに、硫酸バリウムの含有量が1.5質量%、カーボンブラックの含有量が0.3質量%、有機防縮剤の含有量が0.1質量%となるように各成分を混合する。負極ペーストを、負極集電体であるPb-Ca-Sn合金製の鑄造格子の網目部に充填し、熟成乾燥し、未化成の負極板を得る。

50

## 【 0 1 4 0 】

## ( b ) 正極板の作製

原料の鉛粉を硫酸水溶液と混合して、正極ペーストを得る。正極ペーストを、P b - C a - S n合金等製の鑄造格子の網目部に充填し、熟成乾燥し、未化成の正極板を得る。既述の手順で求められる正極集電体（すなわち、ここではP b - C a - S n合金等）のC a含有量およびS n含有量は表 1 に示す値とする。

## 【 0 1 4 1 】

## ( c ) 試験電池の作製

公称電圧 2 V、定格容量 5 0 A h / 1 0 h r の制御弁式鉛蓄電池を作製する。試験電池の極板群は、正極板 5 枚とこれを挟持する負極板 6 枚で構成する。正極板と負極板とを、これらの間にガラス繊維製不織布セパレータを介在させて積層し、極板群を形成する。極板群をポリプロピレン製の電槽に電解液（硫酸水溶液）とともに収容して、電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池を作製する。化成後の電解液の比重は 1 . 2 8 ( 2 0 換算 ) である。

## 【 0 1 4 2 】

なお、既述の手順で測定されるポリマー化合物の<sup>1</sup>H - N M Rスペクトルでは、3 . 2 p p m以上 3 . 4 2 p p m以下のケミカルシフトの範囲にオキシプロピレンユニットの - C H < に由来するピークが観察され、3 . 4 2 p p mを超え 3 . 8 p p m以下のケミカルシフトの範囲にオキシプロピレンユニットの - C H <sub>2</sub> - に由来するピークが観察される。また、<sup>1</sup>H - N M Rスペクトルにおいて、3 . 2 p p m ~ 3 . 8 p p mのピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した - C H <sub>2</sub> - 基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した - C H < 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、9 8 . 1 % である。

## 【 0 1 4 3 】

## ( 2 ) 評価

上記鉛蓄電池を用いて、既述の方法で、高温フロート充電試験を実施した。電池寿命と 1 ヶ月目の過充電試験の結果を表 1、2 に示す。

## 【 0 1 4 4 】

## 【表 1】

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Ca 含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.07	0.13	0.17	0.17
Sn 含有量 [%]	0.01>	0.5	2	2	2	2
ポリマー化合物 含有量 [ppm]	0	0	0	0	0	200
過充電電気量 (1 ヶ月目) [Ah]	23	24	25	26	27	21
寿命期間 [ヶ月]	18	16	15	11	8	8

## 【 0 1 4 5 】

表 1 では、正極集電体における C a 含有量が 0 . 1 3 質量 % を超える 0 . 1 7 質量 % の

電池 R 5、R 6 では、ポリマー化合物の有無にかかわらず、寿命期間が 8 ヶ月と短くなっている。ただし、負極電極材料がポリマー化合物を含む電池 R 6 の 1 ヶ月目の過充電電気量は、電池 R 5 より顕著に低下している。これらの結果は、Ca 含有量が 0.13 質量% を超える場合には、ポリマー化合物は、フロート充電時の寿命に影響を与えないことを示している。また、このことは、一般的には、正極集電体の腐食が制御弁式の鉛蓄電池の寿命を決定付けていることを示している。一方、電池 R 1 ~ R 5 では、Ca 含有量の減少に伴って寿命期間が顕著に向上している。Ca 含有量が 0.13 質量% 以下の電池 R 1 ~ R 4 を対比すると、寿命期間が 11 ヶ月から 18 ヶ月に 7 ヶ月増加している。また、Ca 含有量の低減に伴って Sn 含有量を低減することで、更に寿命期間が延びている。

【表 2】

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ca 含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.07	0.13
Sn 含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.5	2	2
ポリマー化合物 含有量 [ppm]	15	200	250	400	200	200	200
過充電電気量 (1 ヶ月目) [Ah]	20	17	16	13	18	19	19
寿命期間 [ヶ月]	25	27	25	15	22	17	13

【0146】

次に、負極電極材料がポリマー化合物を 200 ppm 含む電池 A 2、A 5 ~ A 7 を対比すると、寿命期間は、13 ヶ月から 27 ヶ月に 14 ヶ月増加している。つまり、ポリマー化合物の存在によって、寿命期間の向上の程度が顕著になっている。より具体的には、Ca 含有量が 0.13 質量% の電池 R 4 と A 7 とを対比すると、ポリマー化合物の有無により、寿命期間に 2 ヶ月の差 (R 4 は 11 ヶ月、A 7 は 13 ヶ月) が見られる。また、Ca 含有量が 0.07 質量% の電池 R 3 と A 6 とを対比すると、ポリマー化合物の有無により、寿命期間に 2 ヶ月の差 (R 3 は 15 ヶ月、A 6 は 17 ヶ月) が見られる。これに対し、Ca 含有量が 0.01 質量% 未満の電池 R 2 と A 5 とを対比すると、ポリマー化合物の有無により、寿命期間に 6 ヶ月の差 (R 2 は 16 ヶ月、A 5 は 22 ヶ月) が見られ、同じく、Ca 含有量が 0.01 質量% 未満の電池 R 1 と A 2 とを対比すると、ポリマー化合物の有無により、寿命期間に 9 ヶ月の差 (R 1 は 18 ヶ月、A 2 は 27 ヶ月) が見られる。このような顕著な寿命期間の伸びは、Ca 含有量の低い耐食性の高い正極集電体を用い、かつポリマー化合物を用いる場合に特有の効果である。

【0147】

次に、8 ヶ月目のフロート充電試験の結果を表 3、4 に示す。

10

20

30

40

50

【表 3】

8ヶ月目	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Ca含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.07	0.13	0.17	0.17
Sn含有量 [%]	0.01>	0.5	2	2	2	2
ポリマー化合物含有量 [ppm]	0	0	0	0	0	200
集電体腐食量	1	2	3	4	5	5
正極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1	1	1
負極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1	1	1
減液率	3	3	3	3	3	2

10

20

## 【0148】

表3から、ポリマー化合物を用いない場合、正極集電体の腐食が電池寿命に非常に大きな影響を与えることがわかる。また、正極集電体のCa含有量が低減するに伴って、正極集電体の腐食の影響が次第に小さくなる結果、電解液の減液の影響が相対的に大きくなり得ることがわかる。

【表 4】

8ヶ月目	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ca含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.07	0.13
Sn含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.5	2	2
ポリマー化合物含有量 [ppm]	15	200	250	400	200	200	200
集電体腐食量	1	1	1	1	1	2	4
正極硫酸鉛蓄積量	1	2	2	4	2	2	1
負極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1	1	1	1
減液率	2	2	2	2	2	2	2

30

40

## 【0149】

表4は、ポリマー化合物を用いる場合、正極集電体の腐食量が低減する傾向や、電解液の減液率が低下する傾向があることを示している。また、表1、2の結果を踏まえると、電解液の減液率の低下が電池寿命に大きな影響を及ぼしていることが示唆される。なお、負極電極材料のポリマー化合物が400ppmになると、正極板における硫酸鉛の蓄積が

50

顕著になることが理解できる。これは、フロート充電時の充電電流が正極電極材料の自己放電速度を下回るためと理解される。

【0150】

次に、11ヶ月目の過充電試験の結果を表5、6に示す。

【0151】

【表5】

11ヶ月目	R1	R2	R3	R4
Ca含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.07	0.13
Sn含有量 [%]	0.01>	0.5	2	2
ポリマー化合物含有量 [ppm]	0	0	0	0
集電体腐食量	2	3	4	5
正極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1
負極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1
減液率	4	4	4	4

10

20

【0152】

表5から、ポリマー化合物を用いない場合、正極集電体の腐食と電解液の減液が共に顕著になることがわかる。また、正極集電体のCa含有量が低減するに伴って、正極集電体の腐食の影響が次第に小さくなる結果、電解液の減液の影響が相対的に大きくなり得ることがわかる。

【表6】

11ヶ月目	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ca含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.07	0.13
Sn含有量 [%]	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.5	2	2
ポリマー化合物含有量 [ppm]	15	200	250	400	200	200	200
集電体腐食量	2	2	2	2	2	3	5
正極硫酸鉛蓄積量	1	2	2	4	2	2	1
負極硫酸鉛蓄積量	1	1	1	1	1	1	1
減液率	3	2	2	2	2	2	2

30

40

【0153】

表6もポリマー化合物を用いる場合には、正極集電体の腐食量が低減する傾向や、電解液の減液率が低下する傾向があることを示しており、特に減液率の低減が顕著である。表1、2の結果を踏まえると、Ca含有量が低い場合の寿命期間の顕著な向上に、電解液の減液率の低減が大きく関与しているものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明に係る鉛蓄電池は、例えば、制御弁式鉛蓄電池に適用可能であり、具体的には、据置型の産業用蓄電装置、車両の始動用電源もしくは補機用電源などに利用できる。なお、これらの用途は単なる例示であり、これらの用途に限定されるものではない。

50

## 【符号の説明】

## 【 0 1 5 5 】

1 : 鉛蓄電池

2 : 負極板

3 : 正極板

4 : セパレータ

5 a : 負極用ストラップ 5 b : 正極用ストラップ

6 a : 負極柱

6 b : 正極柱

1 0 : 電槽

1 1 : 極板群

10

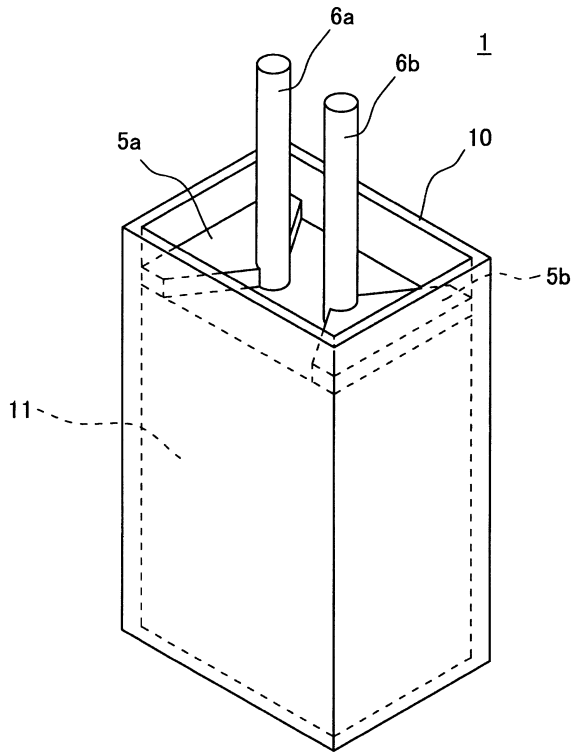
20

30

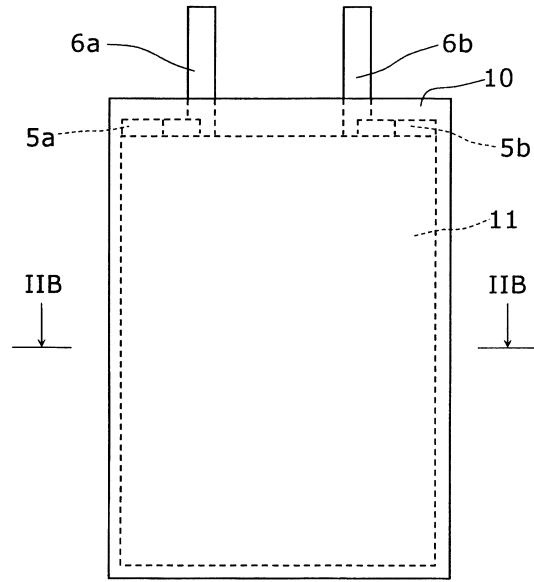
40

50

【図面】  
【図 1】



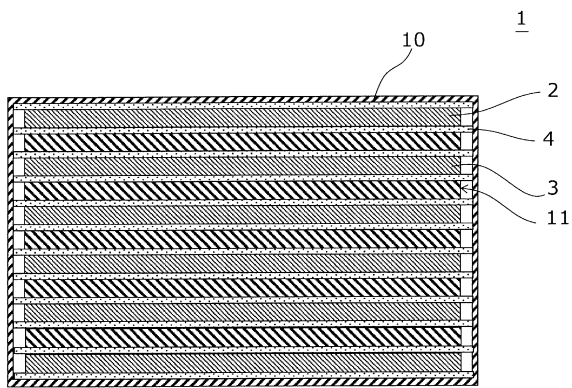
【図 2 A】



10

20

【図 2 B】



30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2013/073420(WO,A1)  
国際公開第2012/042917(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| H01M | 10/06 |
| H01M | 4/14  |
| H01M | 4/68  |
| H01M | 4/62  |