

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7687348号
(P7687348)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(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 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 B
H 0 1 M 4/14 (2006.01)	H 0 1 M 4/14 Q

請求項の数 15 (全38頁)

(21)出願番号	特願2022-565152(P2022-565152)	(73)特許権者	507151526 株式会社G Sユアサ
(86)(22)出願日	令和3年10月28日(2021.10.28)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/039832	(74)代理人	110002745 弁理士法人河崎特許事務所
(87)国際公開番号	WO2022/113635	(72)発明者	北田 由梨 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4年6月2日(2022.6.2)	(72)発明者	関家 一樹 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
審査請求日	令和6年3月11日(2024.3.11)	審査官	守安 太郎
(31)優先権主張番号	特願2020-197594(P2020-197594)		
(32)優先日	令和2年11月27日(2020.11.27)		
(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】

制御弁式の鉛蓄電池であって、
前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、
前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、
前記負極板は、負極電極材料を備え、
前記負極電極材料は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-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ポリマー化合物を含み、
前記正極板は、正極電極材料を備え、
前記正極電極材料の密度は、3.70g/cm³以上4.65g/cm³以下である、
鉛蓄電池。

【請求項2】

前記ポリマー化合物は、末端基に結合した酸素原子と、前記酸素原子に結合した-CH₂-基および/または-CH<基とを含み、
前記¹H-NMRスペクトルにおいて、前記ピークの積分値と前記-CH₂-基の水素原子のピークの積分値と前記-CH<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める前記ピークの積分値の割合は、85%以上である、請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項3】

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、請求項1または2に記載の鉛蓄電池。

【請求項4】

制御弁式の鉛蓄電池であって、

前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、

前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、

前記負極板は、負極電極材料を備え、

前記負極電極材料は、オキシC₂-₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含み、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の密度は、3.70 g/cm³以上4.65 g/cm³以下である、鉛蓄電池。

【請求項5】

前記正極電極材料の密度は、3.74 g/cm³以上4.40 g/cm³以下である、請求項1~4のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項6】

前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10 ppm以上である、請求項1~5のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項7】

前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、370 ppm以下である、請求項1~6のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項8】

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有するヒドロキシ化合物、前記ヒドロキシ化合物のエーテル化物、および前記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み、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC₂-₄アルキレングリコール、オキシC₂-₄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ポリC₂-₄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、請求項1~7のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項9】

前記ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む、請求項1~8のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項10】

前記ポリマー化合物は、1つ以上の疎水性基を有し、前記疎水性基の少なくとも1つは、炭素数が8以上の長鎖脂肪族炭化水素基である、請求項8に記載の鉛蓄電池。

【請求項11】

前記ポリマー化合物は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含む、請求項8または10に記載の鉛蓄電池。

【請求項12】

小型モビリティに用いられる、請求項1~11のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項13】

前記負極電極材料は、リグニン化合物を含む、請求項1~12のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項14】

前記負極電極材料は、ビスアレーン化合物の縮合物を含む、請求項1~13のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

【請求項15】

前記負極電極材料は、炭素質材料を含み、

前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量は、0.1質量%以上1.2質量%以下

10

20

30

40

50

である、請求項 1 ~ 14 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】

【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。各極板は、集電体と、電極材料とを備える。

10

【0003】

鉛蓄電池には、液式の鉛蓄電池と、制御弁式の鉛蓄電池とがある。液式鉛蓄電池は、電槽と、電槽内に収容された極板群および電解液とを備える開放型の鉛蓄電池である。一方、制御弁式鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在する微細ガラスマットセパレータ（リテーナマット）を含む極板群、および電解液を備える密閉型の鉛蓄電池である。制御弁式鉛蓄電池では、電解液をセパレータに保持させ、正極板で発生する酸素ガスを負極板で水に還元する、いわゆる酸素サイクルと呼ばれる原理を利用している。

【0004】

鉛蓄電池に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。

20

【0005】

特許文献 1 は、重合度 30 以上 3000 以下のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステルよりなる群の内のいずれかを含む高分子化合物、または該高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを電解液および/または電極活物質成形体中に含むことを特徴とする鉛蓄電池を提案している。

【0006】

また、電極材料の密度などを調節することも提案されている。

【0007】

特許文献 2 は、バリウムを含んだ正極活物質を保持した正極板を化成し、化成後の正極板中に 1 枚当たりの平均値で 10 ppm 以上、1000 ppm 以下のバリウムを含有し、かつ化成後の前記極板の活物質密度が 1 枚当たりの平均値で 3.1 g/cc 以上、4.2 g/cc 以下であって、前記バリウムの含有量を X、前記活物質密度を Y としたときに、

$$-0.2910 \text{ g X} + 3.6 \text{ Y} - 0.2910 \text{ g X} + 4.7$$
を満たすことを特徴とする鉛蓄電池を提案している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開 2000 - 149981 号公報

40

【文献】特開 2011 - 258531 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

鉛蓄電池において、自己放電が起こると、硫酸鉛が生成される。自己放電で生成した硫酸鉛は、充電時に還元され難い。硫酸鉛の蓄積が顕著になると、蓄積した硫酸鉛が不活性化化するサルフェーションが起こり、寿命性能が低下する。そのため、鉛蓄電池では、自己放電を抑制することが求められている。さらに、制御弁式の鉛蓄電池では、活物質に対して電解液量が少ないため、自己放電が進むと電解液比重が低下し、電圧低下に繋がりがやすい。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記に鑑み、本発明の第1側面は、制御弁式の鉛蓄電池であって、前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、前記負極板は、負極電極材料を備え、前記負極電極材料は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-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ポリマー化合物を含み、前記正極板は、正極電極材料を備え、前記正極電極材料の密度は、3.70g/cm³以上4.65g/cm³以下である、鉛蓄電池に関する。

10

【0011】

本発明の第2側面は、制御弁式の鉛蓄電池であって、前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、前記負極板は、負極電極材料を備え、前記負極電極材料は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含み、前記正極板は、正極電極材料を備え、前記正極電極材料の密度は、3.70g/cm³以上4.65g/cm³以下である、鉛蓄電池に関する。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一実施形態に係る制御弁式鉛蓄電池の構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

鉛蓄電池において、自己放電反応の進行は比較的遅いため、負極板で自己放電時に生成する硫酸鉛では、結晶構造が成長して緻密になり易い。このような硫酸鉛は、活性が低く、充電時に還元され難い。そのため、自己放電後に鉛蓄電池の充電を行っても、硫酸鉛のまま蓄積された状態となり易い。このような状態で、鉛蓄電池の充放電を繰り返すと、硫酸鉛の蓄積が進行して、サルフェーションが起これ、鉛蓄電池の寿命性能が低下する。例えば、自動二輪車などの小型モビリティでは、季節によって使用しない期間が続くこともあるため、搭載された鉛蓄電池の自己放電が進行し易い。

30

【0014】

上記に鑑み、本発明の第1側面に係る鉛蓄電池は、制御弁式の鉛蓄電池であって、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備える。極板群は、負極板と、正極板と、負極板および正極板の間に介在するセパレータとを備える。負極板は、負極電極材料を備える。負極電極材料は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-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ポリマー化合物を含む。正極板は、正極電極材料を備える。正極電極材料の密度は、3.70g/cm³以上4.65g/cm³以下である。

40

なお、上記の¹H-NMRスペクトルにおいて、3.2ppm以上3.8ppm以下のケミカルシフトの範囲に現れるピークは、オキシC₂₋₄アルキレンユニットに由来する。

【0015】

本発明の第2側面に係る鉛蓄電池は、制御弁式の鉛蓄電池であって、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備える。極板群は、負極板と、正極板と、負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備える。負極板は、負極電極材料を備える。

50

負極電極材料は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含む。正極板は、正極電極材料を備える。正極電極材料の密度は、3.70 g/cm³以上4.65 g/cm³以下である。

【0016】

本発明の第1側面および第2側面のそれぞれに係る鉛蓄電池では、負極電極材料が、上記のようなポリマー化合物を含むとともに、正極電極材料の密度を上記の特定の範囲に制御する。このような構成により、鉛蓄電池の自己放電を顕著に低減することができる。自己放電が低減されることで、鉛蓄電池の長寿命化に有利である。

【0017】

本発明の第1側面および第2側面のそれぞれの鉛蓄電池において、自己放電が低減されるのは以下のような理由によると考えられる。

10

【0018】

まず、正極電極材料の密度を、3.70 g/cm³以上と高くすることで、正極電極材料内の細孔のサイズが小さくなり、正極電極材料の内部に電解液が侵入し難くなる。これにより、放電反応自体が低減されることで、自己放電反応も低減される。なお、一般的な制御弁式の鉛蓄電池において、正極電極材料の密度は、3.66 g/cm³程度である。

【0019】

次に、本発明の第1側面および第2側面の鉛蓄電池では、正極電極材料の密度が大きく、自己放電反応が低減される。その結果、正極板から発生する酸素ガスの量が低減される。負極板では、酸素ガスが吸収されて水が生成される際に、PbからPbOが生成する副反応が生じる。PbOは、電解液と反応することで、硫酸鉛を生成する。しかし、正極板から発生する酸素ガスの量が低減されることで、PbOの発生量も少なくなるため、硫酸鉛が生成する反応も低減される。これらにより、自己放電が低減される。

20

【0020】

さらに、負極電極材料に含まれるポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有することで線状構造を取り易いため、負極電極材料では、鉛の表面がポリマー化合物で薄く広く覆われることになる。これにより、負極板における酸素ガスの吸収反応自体が低減されるため、自己放電が低減される。

【0021】

このように、複数の要因が相互に関連することで、自己放電が顕著に低減される。そのため、自己放電を相乗的に低減することもできる。

30

【0022】

負極電極材料における上記のようなポリマー化合物による効果は、鉛の表面をポリマー化合物が覆うことにより発揮される。そのため、ポリマー化合物を鉛の近傍に存在させることが重要であり、これにより、ポリマー化合物の効果を有効に発揮させることができる。よって、負極電極材料以外の鉛蓄電池の構成要素にポリマー化合物が含まれているか否かに拘わらず、負極電極材料がポリマー化合物を含有していることが重要である。

【0023】

本発明の第1側面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-CH₂-基および/または-CH<基とを含んでもよい。¹H-NMRスペクトルにおいて、3.2 ppm~3.8 ppmのピークの積分値と、酸素原子に結合した-CH₂-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3.2 ppm~3.8 ppmのピークの積分値の割合は、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C₂₋₄アルキレンユニットを分子中に多く含む。そのため、ポリマー化合物が、鉛に吸着し易くなるとともに、さらに線状構造を取り易くなることで、鉛表面を薄く覆い易くなると考えられる。よって、負極板における酸素ガスの吸収反応がさらに低減され、自己放電をより効果的に低減することができる。

40

【0024】

¹H-NMRスペクトルにおいて、3.2 ppm~3.8 ppmのケミカルシフトの範囲

50

にピークを有するポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を用いる場合、ポリマー化合物が鉛に対してより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。よって、負極板における酸素ガスの吸収反応がさらに低減され、自己放電をより効果的に低減することができる。

【0025】

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有するヒドロキシ化合物、ヒドロキシ化合物のエーテル化物、および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C₂₋₄アルキレングリコール、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、およびポリオールのポリC₂₋₄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、ポリマー化合物が鉛に対してより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。よって、負極板における酸素ガスの吸収反応がさらに低減され、自己放電をより効果的に低減することができる。

10

【0026】

ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニット(-O-CH(-CH₃)-CH₂-)の繰り返し構造を含んでもよい。負極電極材料がこのようなポリマー化合物を含む場合は、オキシエチレンユニット(-O-CH₂-CH₂-)の繰り返し構造を含む場合と比較すると、正極電極材料の密度が3.70 g/cm³以上である場合の自己放電が多くなり易い。第1側面および第2側面のそれぞれでは、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を負極電極材料が含む場合でも、正極電極材料の密度を制御することで、自己放電を低く抑えることができる。

20

【0027】

ポリマー化合物は、1つ以上の疎水性基を有し、疎水性基の少なくとも1つは、炭素数が8以上の長鎖脂肪族炭化水素基であってもよい。このような疎水性基の作用により、鉛表面へのポリマー化合物の過度な被覆が抑制され、ポリマー化合物の偏在が抑制される。ポリマー化合物は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。ポリマー化合物が高い親水性を有するオキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むことにより、鉛に対してポリマー化合物を選択的に吸着させることができる。疎水性基と親水性基とのバランスにより、鉛に対する高い吸着性を確保しながら、ポリマー化合物の偏在が抑制されることで、自己放電をさらに低減できるとともに、高い低温ハイレート(HR)放電性能を確保することができる。

30

【0028】

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自己放電を低減することができる。自己放電をさらに低減する観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10 ppm以上であることが好ましい。より高い低温HR放電性能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、質量基準で、370 ppm以下であることが好ましい。

40

【0029】

なお、鉛蓄電池において、ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させることができればよく、負極電極材料に含まれるポリマー化合物の由来は特に制限されない。ポリマー化合物は、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、およびセパレータ)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)に含有させてもよい。

【0030】

負極電極材料は、ビスアレーン化合物の縮合物を含んでもよい。ビスアレーン化合物の縮合物は、一般に、合成有機防縮剤に分類される。一般に、負極電極材料がビスアレーン

50

化合物の縮合物を含む場合、負極電極材料の比表面積が増加するため、水素過電圧が低くなる傾向がある。しかし、本発明の第1側面および第2側面に係る鉛蓄電池では、負極電極材料がポリマー化合物を含むとともに、正極電極材料の密度を特定の範囲に制御するため、有機防縮剤がビスアレン化合物の縮合物を含む場合であっても、水素過電圧を高め、自己放電を低く抑えることができる。また、負極電極材料が、リグニン化合物を含む場合にも、自己放電を低く抑えることができる。

【0031】

負極電極材料は、炭素質材料を含んでもよい。負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、0.1質量%以上が好ましい。この場合、水素過電圧が低下することで、自己放電が増加する傾向がある。しかし、このような場合でも、負極電極材料がポリマー化合物を含むとともに、正極電極材料の密度を制御することで、自己放電を低く抑えることができる。ポリマー化合物が鉛に対して吸着し易くなることで、自己放電を低減する効果がさらに高まる観点からは、負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、1.2質量%以下が好ましい。

10

【0032】

小型モビリティ用途では、上述のように、使用されない期間に自己放電が進行し易い。そのため、第1側面および第2側面のそれぞれの鉛蓄電池は、小型モビリティ用途に適している。しかし、鉛蓄電池の用途は、小型モビリティ用途に制限されない。

【0033】

制御弁式の鉛蓄電池は、密閉式鉛蓄電池（またはVRLA型鉛蓄電池）と呼ばれることがある。

20

【0034】

本明細書中、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量および正極電極材料の密度は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板または正極板について求められる。

【0035】

（用語の説明）

（電極材料）

負極電極材料および正極電極材料の各電極材料は、通常、集電体に保持されている。電極材料とは、極板から集電体を除いた部分である。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（貼付部材とも称する）は極板と一体として使用されるため、極板に含まれる。極板が貼付部材（マット、ペースティングペーパーなど）を含む場合には、電極材料は、極板から集電体および貼付部材を除いた部分である。

30

【0036】

なお、正極板のうち、クラッド式正極板は、複数の多孔質のチューブと、各チューブ内に挿入される芯金（spine）と、複数の芯金（spine）を連結する集電部と、芯金（spine）が挿入されたチューブ内に充填される正極電極材料と、複数のチューブを連結する連座（spine protector）とを備えている。クラッド式正極板では、正極電極材料は、極板からチューブ、芯金（spine）、集電部、および連座（spine protector）を除いた部分である。クラッド式正極板では、芯金（spine）と集電部とを合わせて正極集電体と称する場合がある。

40

【0037】

（正極電極材料の密度）

正極電極材料の密度は、正極電極材料の質量を、水銀圧入法により求められるかさ容積で除することにより求められる密度（ g/cm^3 ）である。密度は、鉛蓄電池から取り出した正極板から採取した未粉碎の正極電極材料の試料について求められる。未粉碎の試料は、正極板の面方向における中央付近から採取される。

【0038】

（ポリマー化合物）

ポリマー化合物は、下記（i）および（ii）の少なくとも一方の条件を充足する。

条件（i）

50

ポリマー化合物は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-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する。

条件 (i i)

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。

【0039】

条件 (i) において、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲のピークは、オキシC₂₋₄アルキレンユニットに由来する。つまり、条件 (i i) を充足するポリマー化合物は、条件 (i) を充足するポリマー化合物でもある。条件 (i) を充足するポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニット以外のモノマーユニットの繰り返し構造を含んでもよく、ある程度の分子量を有すればよい。上記 (i) または (i i) を充足するポリマー化合物の数平均分子量 (M n) は、例えば、300以上であってもよい。

10

【0040】

(オキシC₂₋₄アルキレンユニット)

オキシC₂₋₄アルキレンユニットは、-O-R¹- (R¹ はC₂₋₄アルキレン基を示す。) で表されるユニットである。

【0041】

(ビスアレーン化合物の縮合物)

ビスアレーン化合物の縮合物は、ビスアレーン化合物のユニットを含む縮合物である。ビスアレーン化合物のユニットとは、縮合物に組み込まれたビスアレーン化合物に由来するユニットを言う。ビスアレーン化合物とは、それぞれ芳香環を有する2つの部位が単結合または連結基を介して連結した化合物である。

20

【0042】

(数平均分子量)

本明細書中、数平均分子量 (M n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により求められる。M n 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】

(重量平均分子量)

本明細書中、重量平均分子量 (M w) は、G P C により求められる。M w を求める際に使用する標準物質は、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとする。

30

【0044】

(満充電状態)

制御弁式の鉛蓄電池の満充電状態とは、25 ± 2 の気槽中で、定格容量に記載の数値 (単位をA h とする数値) の0.2倍の電流 (A) で、2.23 V / 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に記載の数値 (単位をA h とする数値) の0.005倍の値 (A) になった時点で充電を終了した状態である。

【0045】

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鉛蓄電池をいう。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。

40

【0046】

(鉛蓄電池または鉛蓄電池の構成要素の上下方向)

本明細書中、鉛蓄電池または鉛蓄電池の構成要素 (極板、電槽、セパレータなど) の上下方向は、鉛蓄電池が使用される状態において、鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向を意味する。正極板および負極板の各極板は、外部端子と接続するための耳部を備えている。横置き型の制御弁式鉛蓄電池など、耳部が、極板の側部に側方に突出するように設けられることもあるが、多くの鉛蓄電池では、耳部は、通常、極板の上部に上方に突出するよ

50

うに設けられている。

【0047】

(小型モビリティ)

小型モビリティとは、モーターサイクルおよびパワースポーツビークルを言う。小型モビリティには、例えば、自動二輪車、自動三輪車、バギー(三輪および四輪の双方を含む)、水上スキー、スノーモービル、および全地形対応車が包含される。なお、小型モビリティには、エンジンとともに、小型モビリティ用の鉛蓄電池が搭載される。小型モビリティに用いられるまたは搭載される鉛蓄電池(つまり、小型モビリティ用の鉛蓄電池)とは、IEC 60095-7:2019の適用範囲、およびJIS D 5302:2004の適用範囲に包含される鉛蓄電池をいう。

10

【0048】

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ない。

【0049】

[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。

【0050】

(負極集電体)

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、エキスパンド加工または打ち抜き(パンチング)加工が挙げられる。負極集電体として格子状の集電体を用いると、負極電極材料を担持させ易いため好ましい。

20

【0051】

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、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ってもよい。表面層は、負極集電体の一部に形成されていてもよい。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合金を含有してもよい。

30

【0052】

(負極電極材料)

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(具体的には、鉛もしくは硫酸鉛)を含んでいる。負極電極材料は、有機防縮剤、炭素質材料および他の添加剤からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。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。

【0053】

(ポリマー化合物)

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以上3.8 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C₂₋₄アルキレンユニットを有する。オキシC₂₋₄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C₂₋₄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。

40

【0054】

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ことが好ま

50

しい。繰り返し構造は、一種のオキシC₂₋₄アルキレンユニットを含んでもよく、二種以上のオキシC₂₋₄アルキレンユニットを含んでもよい。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、二種以上の上記繰り返し構造が含まれていてもよい。

【0055】

オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するポリマー化合物には、界面活性剤（より具体的には、ノニオン界面活性剤）に分類されるポリマー化合物も包含される。

【0056】

ポリマー化合物としては、例えば、オキシC₂₋₄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C₂₋₄アルキレングリコール、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、ポリオール、ポリC₂₋₄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。

10

【0057】

共重合体としては、異なるオキシC₂₋₄アルキレンユニットを含む共重合体などが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

【0058】

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、糖または糖アルコール）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、C₅₋₁₄アルキレングリコールまたはC₅₋₁₀アルキレングリコールであってもよい。糖または糖アルコールとしては、例えば、ショ糖、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。糖または糖アルコールは、鎖状構造および環状構造のいずれであってもよい。ポリオールのポリアルキレンオキサイド付加物においては、アルキレンオキサイドは、ポリマー化合物のオキシC₂₋₄アルキレンユニットに相当し、少なくともC₂₋₄アルキレンオキサイドを含む。ポリマー化合物が線状構造を取り易い観点からは、ポリオールはジオールであることが好ましい。

20

30

【0059】

エーテル化物は、上記のオキシC₂₋₄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-O-R²基を有する（式中、R²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-O-R²基であってもよい。

【0060】

エステル化物は、上記オキシC₂₋₄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)-R³基を有する（式中、R³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)-R³基であってもよい。

40

【0061】

有機基R²およびR³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）を有する炭化水素基も含む。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

50

えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基)を有してもよい。置換基としての脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、1~30であってもよく、1~20または1~10であってもよく、1~6または1~4であってもよい。

【0062】

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、例えば、ピフェニル、ビスアリールアルカン(例えば、ビスC₆₋₁₀アリールC₁₋₄アルカン(2,2-ビスフェニルプロパンなど))が挙げられる。

10

【0063】

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。

【0064】

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。

20

【0065】

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の水素添加物も包含される。

【0066】

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。脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。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、炭素炭素二重結合を2つ有するジエニル基、炭素炭素二重結合を3つ有するトリ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。

30

【0067】

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、トリエニル基では4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およびアルケニル基が好ましい。

【0068】

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-ノニル、n-デシル、i-デシル、ウンデシル、ラウリル(ドデシル)、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアリル、イコシル、ヘンイコシル、ベヘニルが挙げられる。

40

【0069】

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、シス-9-ヘプタデセン-1-イル、パルミトレイル、オレイルが挙げられる。アルケニル基は、例えば、C₂₋₃₀アルケニル基またはC₂₋₂₆アルケニル基であってもよく、C₂₋₂₂アルケニル基またはC₂₋₂₀アルケニル基であってもよく、C₁₀₋₂₀アルケニル基であっても

50

よい。

【 0 0 7 0 】

ポリマー化合物のうち、オキシC₂₋₄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オキシC₂₋₄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からなる群より選択される少なくとも一種を用いると、自己放電をさらに低減することができるため好ましい。また、このようなポリマー化合物のうち、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を有するポリマー化合物、またはオキシエチレンユニットの繰り返し構造を有するポリマー化合物などが好ましい。

【 0 0 7 1 】

ポリマー化合物は、1つ以上の疎水性基を有してもよい。疎水性基としては、上記の炭化水素基のうち、例えば、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基、長鎖脂肪族炭化水素基が挙げられる。長鎖脂肪族炭化水素基としては、上記の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基など）のうち、炭素数が8以上の脂肪族炭化水素基が挙げられ、12以上が好ましく、16以上がより好ましい。中でも、長鎖脂肪族炭化水素基を有するポリマー化合物は、鉛に対して過度な吸着を起こし難く、自己放電を低く抑えながらも、より高い低温HR放電性能を確保し易いため、好ましい。ポリマー化合物は、疎水性基の少なくとも1つが、長鎖脂肪族炭化水素基であるポリマー化合物であってもよい。長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、30以下、26以下、または22以下であってもよい。

10

【 0 0 7 2 】

長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、8以上（または12以上）30以下、8以上（または12以上）26以下、8以上（または12以上）22以下、10以上30以下（または26以下）、あるいは10以上22以下であってもよい。

20

【 0 0 7 3 】

ポリマー化合物のうち、親水性基と疎水性基とを有するポリマー化合物は、ノニオン界面活性剤に相当する。オキシエチレンユニットの繰り返し構造は、高い親水性を示し、ノニオン界面活性剤における親水性基となり得る。そのため、上記の疎水性基を有するポリマー化合物は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。このようなポリマー化合物は、疎水性と、オキシエチレンユニットの繰り返し構造による高い親水性とのバランスにより、鉛に対して選択的に吸着しながらも、鉛の表面を過度に覆うことを抑制できるため、自己放電を低く抑えながらも、より高い低温HR放電性能を確保することができる。このようなポリマー化合物は、比較的低分子量（例えば、M_nが1000以下）であっても、鉛に対する高い吸着性を確保することができる。

30

【 0 0 7 4 】

上記のポリマー化合物のうち、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体、オキシエチ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エチ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などは、ノニオン界面活性剤に相当する。

【 0 0 7 5 】

ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体などでは、オキシエチレンユニットの繰り返し構造が親水性基に相当し、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造が疎水性基に相当する。このような共重合体も、疎水性基を有するポリマー化合物に含まれる。

40

【 0 0 7 6 】

疎水性基を有するポリマー化合物は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。このようなポリマー化合物は、疎水性と、オキシエチレンユニットの繰り返し構造による高い親水性とのバランスにより、鉛に対して選択的に吸着しながらも、鉛の表面を過度に覆うことを抑制できるため、自己放電を低く抑えながらも、より高い低温HR放電性能を確保することができる。このようなポリマー化合物は、比較的低分子量（例えば、M_nが1000以下）であっても、鉛に対する高い吸着性を確保することができる。

50

【 0 0 7 7 】

疎水性基を有し、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物としては、ポリエチレングリコールのエーテル化物（アルキルエーテルなど）、ポリエチレングリコールのエステル化物（カルボン酸エステルなど）、上記ポリオール（トリオール以上のポリオールなど）のポリエチレンオキサイド付加物のエーテル化物（アルキルエーテルなど）、上記ポリオール（トリオール以上のポリオールなど）のポリエチレンオキサイド付加物のエステル化物（カルボン酸エステルなど）などが挙げられる。このようなポリマー化合物の具体例としては、オレイン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸ソルビタン、オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルが挙げられる。しかし、ポリマー化合物は、これらに限定されない。中でも、ポリエチレングリコールのエステル化物、上記ポリオール（トリオール以上のポリオールなど）のポリエチレンオキサイド付加物のエステル化物などを用いると、自己放電をさらに低減できるとともに、より高い低温HR放電性能を確保できるため、好ましい。

10

【 0 0 7 8 】

ポリマー化合物のうち、界面活性剤に分類されるポリマー化合物について、自己放電をさらに低減し易い観点からは、ポリマー化合物のHLBは、4以上または4.3以上が好ましい。ポリマー化合物のHLBは、例えば、1.8以下である。より高い低温HR放電性能を確保し易い観点からは、ポリマー化合物のHLBは、1.0以下または0.9以下が好ましく、0.85以下がより好ましい。

20

【 0 0 7 9 】

ポリマー化合物のHLBは、4以上（または4.3以上）1.8以下、4以上（または4.3以上）1.0以下であってもよい。自己放電の低減と低温HR放電性能向上とのバランスに優れる観点からは、ポリマー化合物のHLBは、4以上（または4.3以上）0.9以下、あるいは4以上（または4.3以上）0.85以下が好ましい。

なお、HLBは、Hydrophilic Lipophile Balanceの略で、ノニオン界面活性剤の疎水性と親水性とのバランスを表す数値である。

【 0 0 8 0 】

オキシC₂₋₄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場合も好ましい。この場合、オキシエチレンユニットの繰り返し構造の場合と比べると、自己放電が増加する傾向があるが、この場合であっても、正極電極材料の密度を制御することで、自己放電を低く抑えることができる。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-CH₂-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、-CH₂-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-CH₂-に由来する。

30

40

【 0 0 8 1 】

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、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む共重合体、上記ポリオール（トリオール以上のポリオールなど）のポリ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C₂₋₄アルキレン）などが挙げられる。オキシプロピレン-オキシアル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

50

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、ポリオキシプロピレン - ポリオキシアルキレン共重合体（例えば、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン共重合体）と称することがある。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（例えば、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体）であってもよい。エーテル化物としては、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、オキシプロピレン - オキシアルキレン共重合体のアルキルエーテル（ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン共重合体のアルキルエーテルなど）などが挙げられる。エステル化物としては、カルボン酸のポリプロピレングリコールエステル、オキシプロピレン - オキシアルキレン共重合体のカルボン酸エステル（ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン共重合体のカルボン酸エステルなど）などが挙げられる。

10

【0082】

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ポリマー化合物としては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン共重合体（ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体など）、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル（上記 R^2 が炭素数 10 以下（あるいは 8 以下または 6 以下）のアルキルであるアルキルエーテル（メチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテルなど）など）、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンアルキルエーテル（上記 R^2 が炭素数 10 以下（あるいは 8 以下または 6 以下）のアルキルであるアルキルエーテル（ブチルエーテル、ヒドロキシヘキシルエーテルなど）など）、カルボン酸ポリプロピレングリコール（上記 R^3 が炭素数 10 以下（あるいは 8 以下または 6 以下）のアルキルであるカルボン酸ポリプロピレングリコール（酢酸ポリプロピレングリコールなど）など）、トリオール以上のポリオールのポリプロピレンオキサイド付加物（グリセリンのポリプロピレンオキサイド付加物など）が挙げられる。しかし、ポリマー化合物は、これらに限定されない。

20

【0083】

鉛に対するポリマー化合物の吸着性が高まるとともに、ポリマー化合物が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_{2-4} 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 $-CH_2-$ 基および / または $-CH<$ 基とを含んでいる。ポリマー化合物の ^1H-NMR スペクトルでは、 $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値と、 $-CH_2-$ 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 $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値の割合が大きくなる。この割合は、例えば、50% 以上であり、80% 以上であってもよい。自己放電をさらに低減できる観点からは、上記の割合は、85% 以上が好ましく、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 $-CH_2-$ 基および / または $-CH<$ 基を有する場合、 ^1H-NMR スペクトルにおいて、 $-CH_2-$ 基および $-CH<$ 基の水素原子のそれぞれのピークは、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。

30

【0084】

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。

40

【0085】

ポリマー化合物は、例えば、 M_n が 500 万以下の化合物を含んでもよく、100 万以下または 10 万以下の化合物を含んでもよく、20000 以下の化合物を含んでもよい。より高い充電受入性を確保する観点からは、ポリマー化合物は、 M_n が 10000 以下の化合物を含むことが好ましく、5000 以下または 3000 以下の化合物を含んでもよく、2500 以下または 2000 以下の化合物を含んでもよい。このような化合物の M_n は、300 以上または 400 以上であってもよく、500 以上であってもよい。ポリマー化合物としては、 M_n 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_n のピークを複数有するポリマー化合物であってもよい。

【0086】

50

上記の化合物のMnは、300以上500万以下（または100万以下）、400以上500万以下（または100万以下）、500以上500万以下（または100万以下）、300以上10万以下（または20000以下）、400以上10万以下（または20000以下）、500以上10万以下（または20000以下）、300以上10000以下（または5000以下）、400以上10000以下（または5000以下）、500以上10000以下（または5000以下）、300以上3000以下（または2500以下）、400以上3000以下（または2500以下）、500以上3000以下（または2500以下）、300以上（または400以上）2000以下、あるいは500以上2000以下であってもよい。

【0087】

10

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、8ppm以上である。自己放電をさらに低減する観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10ppm以上であることが好ましく、20ppm以上であることが好ましく、30ppm以上であることがより好ましい。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、1000ppm以下であり、500ppm以下であってもよく、450ppm以下または420ppm以下であってもよい。より高い低温HR放電性能を確保し易い観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、370ppm以下が好ましく、350ppm以下であってもよい。

【0088】

20

負極電極材料中のポリマー化合物の含有量（質量基準）は、8ppm以上（または10ppm以上）1000ppm以下、8ppm以上（または10ppm以上）500ppm以下、8ppm以上（または10ppm以上）450ppm以下、8ppm以上（または10ppm以上）420ppm以下、8ppm以上（または10ppm以上）370ppm以下、8ppm以上（または10ppm以上）350ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）1000ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）500ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）450ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）420ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）370ppm以下、20ppm以上（または30ppm以上）350ppm以下であってもよい。

【0089】

30

（有機防縮剤）

有機防縮剤は、鉛蓄電池の充放電を繰り返したときに負極活物質である鉛の収縮を抑制する機能を有する化合物のうち、有機化合物である。有機防縮剤は、通常、リグニン化合物と合成有機防縮剤とに大別される。合成有機防縮剤は、リグニン化合物以外の有機防縮剤であるとも言える。負極電極材料に含まれる有機防縮剤としては、リグニン化合物および合成有機防縮剤などが挙げられる。負極電極材料は、有機防縮剤を、一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

【0090】

リグニン化合物としては、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。

40

【0091】

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。

【0092】

自己放電をさらに低減する観点から、有機防縮剤として、少なくともリグニン化合物を用いてもよい。

【0093】

50

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場合も好ましい。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）およびその縮合物からなる群より選択される少なくとも一種など）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。

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。

【0094】

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または連結基（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アミノ基からなる群より選択される少なくとも一種とを有する化合物が挙げられる。ヒドロキシ基またはアミノ基は、芳香環に直接結合していてもよく、ヒドロキシ基または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（具体的には、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。

【0095】

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。負極電極材料が、ビスアレーン化合物の縮合物（アルデヒド化合物による縮合物など）を含む場合、自己放電が増加する傾向があるが、負極電極材料がポリマー化合物を含むとともに、正極電極材料の密度を特定の範囲に制御することで、自己放電を低く抑えることができる。

【0096】

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、高い高温耐久性が得られるため、優れた寿命性能を確保する上で有利である。水素過電圧がさらに高まることで自己放電をさらに低減する観点からは、硫黄含有基を有するとともに、ヒドロキシ基およびアミノ基からなる群より選択される少なくとも一種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も好ましい。

【0097】

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、特に制限されず、例えば、スルホニル基、スルホン酸基またはその塩が挙げられる。

【0098】

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（ヒドロキシアレーン化合物、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、ヒドロキシアレーン化合物）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

10

20

30

40

50

合物による縮合物が挙げられる。ヒドロキ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、ヒドロキシアレーン化合物が好ましい。

【0099】

負極電極材料は、上記の有機防縮剤のうち、例えば、硫黄元素含有量が $2000\ \mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤（第1有機防縮剤）を含んでもよい。第1有機防縮剤としては、上記の合成有機防縮剤（上記の縮合物など）などが挙げられる。

【0100】

有機防縮剤中の硫黄元素の含有量が $X\ \mu\text{mol/g}$ であるとは、有機防縮剤の $1\ \text{g}$ あたりに含まれる硫黄元素の含有量が $X\ \mu\text{mol}$ であることをいう。

10

【0101】

第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $2000\ \mu\text{mol/g}$ 以上であればよく、 $3000\ \mu\text{mol/g}$ 以上が好ましい。第1有機防縮剤の硫黄元素含有量の上限は特に制限されない。過充電電気を低減する効果がさらに高まる観点からは、第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $9000\ \mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $8000\ \mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましい。

【0102】

第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、例えば、 $2000\ \mu\text{mol/g}$ 以上（または $3000\ \mu\text{mol/g}$ 以上） $9000\ \mu\text{mol/g}$ 以下、あるいは $2000\ \mu\text{mol/g}$ 以上（または $3000\ \mu\text{mol/g}$ 以上） $8000\ \mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

20

【0103】

第1有機防縮剤は、硫黄含有基を有する芳香族化合物のユニットを含む縮合物を含み、縮合物は、芳香族化合物のユニットとして、少なくともビスフェノール化合物のユニットを含んでもよい。

【0104】

第1有機防縮剤の重量平均分子量（ M_w ）は、 7000 以上であることが好ましい。第1有機防縮剤の M_w は、例えば、 $100,000$ 以下であり、 $20,000$ 以下であってもよい。

【0105】

負極電極材料は、例えば、硫黄元素含有量が $2000\ \mu\text{mol/g}$ 未満の有機防縮剤（第2有機防縮剤）を含むことができる。第2有機防縮剤としては、上記の有機防縮剤のうち、リグニン化合物、合成有機防縮剤（特に、リグニン化合物）などが挙げられる。第2有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $1000\ \mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $800\ \mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。第2有機防縮剤中の硫黄元素含有量の下限は特に制限されず、例えば、 $400\ \mu\text{mol/g}$ 以上である。

30

【0106】

第2有機防縮剤の M_w は、例えば、 7000 未満である。第2有機防縮剤の M_w は、例えば、 3000 以上である。

【0107】

負極電極材料は、第1有機防縮剤および第2有機防縮剤を含んでもよい。第1有機防縮剤と第2有機防縮剤とを併用する場合、これらの質量比は任意に選択できる。

40

【0108】

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、 0.005 質量%以上であり、 0.01 質量%以上であってもよく、 0.1 質量%以上であってもよい。有機防縮剤の含有量がこのような範囲である場合、より高い低温HR放電性能が得られ易い。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。

【0109】

負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 1.0 質量%以下、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上

50

) 0.5 質量%以下、あるいは 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下 (または 0.5 質量%以下) であってもよい。

【0110】

(炭素質材料)

負極電極材料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、ファーンブラック、ランプブラックなどが例示される。ファーンブラックには、ケッチェンブラック (商品名) も含まれる。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。負極電極材料は、炭素質材料を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

10

【0111】

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、0.1 質量%以上であってもよい。炭素質材料の含有量が 0.1 質量%以上の場合、自己放電が増加する傾向がある。しかし、このような場合であっても、第 1 側面および第 2 側面の鉛蓄電池によれば、自己放電を低く抑えることができる。負極電極材料中の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。自己放電をさらに低減する観点からは、負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、1.2 質量%以下が好ましい。

【0112】

負極電極材料中の炭素質材料の含有量は、0.05 質量%以上 5 質量%以下、0.05 質量%以上 3 質量%以下 (または 1.2 質量%以下)、0.1 質量%以上 5 質量%以下、あるいは 0.1 質量%以上 3 質量%以下 (または 1.2 質量%以下) であってもよい。

20

【0113】

(硫酸バリウム)

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、例えば、3 質量%以下であり、2 質量%以下であってもよい。

【0114】

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

30

【0115】

(負極電極材料の構成成分の分析)

以下に、負極電極材料またはその構成成分の分析方法について説明する。測定または分析に先立ち、満充電状態の鉛蓄電池を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 ± 5 で 6 時間程度乾燥する。負極板に貼付部材が含まれている場合、必要に応じて、貼付部材を除去する。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 と称する) を入手する。試料 A は、必要に応じて粉碎され、分析に供される。

40

【0116】

(1) ポリマー化合物の分析

(1-1) ポリマー化合物の定性分析

(a) オキシ C₂₋₄ アルキレンユニットの分析

粉碎した試料 A を用いる。100.0 ± 0.1 g の試料 A に 150.0 ± 0.1 mL のクロロホルムを加え、 20 ± 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 および熱

50

分解GC - MSから選択される少なくとも1つから情報を得ることで、ポリマー化合物を特定する。

【0117】

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¹H - NMRスペクトルを測定する。この¹H - 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C₂₋₄アルキレンユニットの種類を特定する。

【0118】

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 μs

パルス繰り返し時間：74.1411秒

積算回数：32

測定温度：室温(20~35)

基準：7.24 ppm

試料管直径：5 mm

【0119】

¹H - 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(V₁)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-CH₂-基および-CH<基の水素原子のそれぞれについて、¹H - NMRスペクトルにおけるピークの積分値の合計(V₂)を求める。そして、V₁およびV₂から、V₁がV₁およびV₂の合計に占める割合(=V₁/(V₁+V₂)×100(%))を求める。

【0120】

なお、定性分析で、¹H - NMRスペクトルにおけるピークの積分値を求める際には、¹H - 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積分値を算出する。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。

【0121】

(b) エステル化物における疎水性基の分析

ポリマー化合物がヒドロキシ化合物のエステル化物である場合、上記(a)において、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を乾固することにより得られるポリマー化合物を、所定量採取し、水酸化カリウム水溶液を添加する。これにより、エステル化物がケン化され、脂肪酸カリウム塩とヒドロキシ化合物とが生成する。上記の水溶性カリウム水溶液は、ケン化が完了するまで添加される。得られる混合物に、メタノールおよび三フッ化ホウ素の溶液を加えて混合することにより、脂肪酸カリウム塩を脂肪酸メチルエステルに変換する。得られる混合物を、熱分解GC - MSにより下記の条件で分析することにより、エステル化物に含まれる疎水性基が同定される。

分析装置：(株)島津製作所製、高性能汎用ガスクロマトグラムGC - 2014

カラム：DEGS(ジエチレングリコールコハク酸エステル) 2.1 m

オープン温度：180~120

注入口温度：240

検出器温度：240

キャリアガス：He(流量：50 mL/分)

10

20

30

40

50

注入量：1 μL ~ 2 μL

【0122】

(c) エーテル化物における疎水性基の分析

ポリマー化合物がヒドロキシ化合物のエーテル化物である場合、上記(a)において、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を乾固することにより得られるポリマー化合物を、所定量採取し、ヨウ化水素を添加する。これにより、ポリマー化合物のエーテル部分の有機基(上述のR³)に対応するヨウ化物(R³I)が生成するとともに、オキシC₂₋₄アルキレンユニットに対応するジヨードC₂₋₄アルカンが生成する。上記のヨウ化水素は、エーテル化物のヨウ化物およびジヨードC₂₋₄アルカンへの変換が完了するのに十分な量を添加する。得られる混合物を、熱分解GC-MSにより上記(b)と同じ条件で分析することにより、エーテル化物に含まれる疎水性基が同定される。

10

【0123】

(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、±0.0001g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、¹H-NMRスペクトルを測定する。ケミカルシフトが3.2~3.8ppm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。

【0124】

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

(式中、M_aはケミカルシフトが3.2~3.8ppm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C₂₋₄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)は抽出に使用した負極電極材料の質量である。)

20

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。

【0125】

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およびM_aは、それぞれ、各モノマー単位のN_a値およびM_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る。

30

【0126】

なお、定量分析では、¹H-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。

【0127】

(1-3) ポリマー化合物のM_n測定

上記のクロロホルム可溶分を用いて、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。ただし、エステル化物またはエーテル化物などは、クロロホルム可溶分中で分解した状態であり得る。

40

【0128】

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 ± 1

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1 mL/min.

50

濃度：0.20質量%

注入量：10 μ L

標準物質：ポリエチレングリコール (Mn = 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)

【0129】

(2) 有機防縮剤の分析

(2-1) 負極電極材料中の有機防縮剤の定性分析

粉碎した試料Aを1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、有機防縮剤を抽出する。次に、抽出物から、必要に応じて、第1有機防縮剤と第2有機防縮剤とを分離する。各有機防縮剤を含む分離物のそれぞれについて、不溶成分を濾過で取り除き、得られた溶液を脱塩した後、濃縮し、乾燥する。脱塩は、脱塩カラムを用いて行うか、溶液をイオン交換膜に通すことにより行うか、もしくは、溶液を透析チューブに入れて蒸留水中に浸すことにより行なう。これを乾燥することにより有機防縮剤の粉末試料(以下、試料Bと称する)が得られる。

10

【0130】

このようにして得た有機防縮剤の試料Bを用いて測定した赤外分光スペクトル、試料Bを蒸留水等で希釈し、紫外可視吸光度計で測定した紫外可視吸収スペクトル、試料Bを重水等の所定の溶媒で溶解することにより得られる溶液のNMRスペクトル、または物質を構成している個々の化合物の情報を得ることができる熱分解GC-MSなどから得た情報を組み合わせて、有機防縮剤の種類を特定する。

20

【0131】

なお、上記抽出物からの第1有機防縮剤と第2有機防縮剤との分離は、次のようにして行なう。まず、上記抽出物を、赤外分光、NMR、および/またはGC-MSで測定することにより、複数種の有機防縮剤が含まれているかどうかを判断する。次いで、上記抽出物のGPC分析により分子量分布を測定し、複数種の有機防縮剤が分子量により分離可能であれば、分子量の違いに基づいて、カラムクロマトグラフィーにより有機防縮剤を分離する。分子量の違いによる分離が難しい場合には、有機防縮剤が有する官能基の種類および/または官能基の量により異なる溶解度の違いを利用して、沈殿分離法により一方の有機防縮剤を分離する。具体的には、上記抽出物をNaOH水溶液に溶解させた混合物に、硫酸水溶液を滴下して、混合物のpHを調節することにより、一方の有機防縮剤を凝集させ、分離する。分離物を再度NaOH水溶液に溶解させて得られる混合物から上記のように不溶成分を濾過により取り除く。また、一方の有機防縮剤を分離した後の残りの溶液を、濃縮する。得られた濃縮物は、他方の有機防縮剤を含んでおり、この濃縮物から上記のように不溶成分を濾過により取り除く。

30

【0132】

(2-2) 負極電極材料中における有機防縮剤の含有量の定量

上記(2-1)と同様に、有機防縮剤を含む分離物のそれぞれについて不溶成分を濾過で取り除いた後の溶液を得る。得られた各溶液について、紫外可視吸収スペクトルを測定する。各有機防縮剤に特徴的なピークの強度と、予め作成した検量線とを用いて、負極電極材料中の各有機防縮剤の含有量を求める。

40

【0133】

なお、有機防縮剤の含有量が未知の鉛蓄電池を入手して有機防縮剤の含有量を測定する際に、有機防縮剤の構造式の厳密な特定ができないために検量線に同一の有機防縮剤が使用できないことがある。この場合には、当該電池の負極から抽出した有機防縮剤と、紫外可視吸収スペクトル、赤外分光スペクトル、およびNMRスペクトルなどが類似の形状を示す、別途入手可能な有機高分子を使用して検量線を作成することで、紫外可視吸収スペクトルを用いて有機防縮剤の含有量を測定する。

【0134】

(2-3) 有機防縮剤中の硫黄元素の含有量

50

上記(2-1)と同様に、有機防縮剤の試料Bを得た後、酸素燃焼フラスコ法によって、0.1gの有機防縮剤中の硫黄元素を硫酸に変換する。このとき、吸着液を入れたフラスコ内で試料Bを燃焼させることで、硫酸イオンが吸着液に溶け込んだ溶出液を得る。次に、トリン(thorin)を指示薬として、溶出液を過塩素酸バリウムで滴定することにより、0.1gの有機防縮剤中の硫黄元素の含有量(c1)を求める。次に、c1を10倍して1g当たりの有機防縮剤中の硫黄元素の含有量($\mu\text{mol/g}$)を算出する。

【0135】

(2-4) 有機防縮剤のMw測定

上記(2-1)と同様に、有機防縮剤の試料Bを得た後、有機防縮剤の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Mwと溶出時間のプロットから校正曲線(検量線)を作成する。この検量線および有機防縮剤のGPC測定結果に基づき、有機防縮剤のMwを算出する。

【0136】

GPC装置：ビルドアップGPCシステムSD-8022/DP-8020/AS-8020/CO-8020/UV-8020(東ソー(株)製)

カラム：TSKgel G4000SWXL, G2000SWXL(7.8mm I.D. \times 30cm)(東ソー(株)製)

検出器：UV検出器、 $\lambda = 210\text{nm}$

溶離液：濃度1mol/LのNaCl水溶液：アセトニトリル(体積比=7:3)の混合溶液

流速：1mL/min.

濃度：10mg/mL

注入量：10 μ L

標準物質：ポリスチレンスルホン酸Na(Mw=275,000、35,000、12,500、7,500、5,200、1,680)

【0137】

(3) 炭素質材料と硫酸バリウムの定量

粉碎した試料A10gに対し、20質量%濃度の硝酸50mLを加え、約20分加熱し、鉛成分を鉛イオンとして溶解させる。得られる溶液を濾過して、炭素質材料、硫酸バリウム等の固形分を濾別する。

【0138】

得られた固形分を水中に分散させて分散液とした後、篩いを用いて分散液から炭素質材料および硫酸バリウム以外の成分(例えば補強材)を除去する。次に、分散液に対し、予め質量を測定したメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過を施し、濾別された試料とともにメンブレンフィルタを110 \pm 5の乾燥器で乾燥する。濾別された試料は、炭素質材料と硫酸バリウムとの混合試料である。乾燥後の混合試料(以下、試料Cと称する)とメンブレンフィルタとの合計質量からメンブレンフィルタの質量を差し引いて、試料Cの質量(M_m)を測定する。その後、試料Cをメンブレンフィルタとともに坩堝に入れ、1300以上で灼熱灰化させる。残った残渣は酸化バリウムである。酸化バリウムの質量を硫酸バリウムの質量に変換して硫酸バリウムの質量(M_B)を求める。質量 M_m から質量 M_B を差し引いて炭素質材料の質量を算出する。

【0139】

(その他)

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、例えば、鉛粉と、ポリマー化合物と、必要に応じて、有機防縮剤、炭素質材料、他の添加剤からなる群より選択される少なくとも一種とに、水および硫酸(または硫酸水溶液)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。

【0140】

10

20

30

40

50

化成は、例えば、鉛蓄電池の電槽内に、未化成の負極板を含む極板群および硫酸を含む電解液を収容し、極板群に電解液が染み込んだ状態で、極板群を充電することにより行うことができる。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、海綿状鉛が生成する。

【0141】

(正極板)

鉛蓄電池の正極板は、ペースト式、クラッド式などに分類できる。ペースト式およびクラッド式のいずれの正極板を用いてもよい。ペースト式正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを具備する。クラッド式の正極板の構成は前述の通りである。

【0142】

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、エキスパンド加工および打ち抜き(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。

【0143】

正極集電体に用いる鉛合金としては、耐食性および機械的強度の点で、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金が好ましい。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、耳部分のみ、または枠骨部分のみに形成されていてもよい。

【0144】

正極板に含まれる正極電極材料は、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。

【0145】

鉛蓄電池において、正極電極材料の密度は、 3.70 g/cm^3 以上であり、 3.72 g/cm^3 以上であってもよい。正極電極材料の密度をこのような範囲とすることで、自己放電を低減することができる。自己放電を相乗的に低減する観点からは、正極電極材料の密度は、 3.74 g/cm^3 以上が好ましい。正極電極材料の密度は、 4.65 g/cm^3 以下であり、 4.5 g/cm^3 以下であってもよい。正極電極材料の密度をこのような範囲とすることで、自己放電を低減することができる。自己放電を相乗的に低減する観点からは、正極電極材料の密度は、 4.40 g/cm^3 以下が好ましく、 4.30 g/cm^3 以下がより好ましい。

【0146】

正極電極材料の密度は、 3.70 g/cm^3 以上 4.65 g/cm^3 以下(または 4.5 g/cm^3 以下)、 3.72 g/cm^3 以上 4.65 g/cm^3 以下(または 4.5 g/cm^3 以下)、 3.74 g/cm^3 以上 4.65 g/cm^3 以下(または 4.5 g/cm^3 以下)、 3.70 g/cm^3 以上 4.40 g/cm^3 以下(または 4.30 g/cm^3 以下)、 3.72 g/cm^3 以上 4.40 g/cm^3 以下(または 4.30 g/cm^3 以下)、あるいは 3.74 g/cm^3 以上 4.40 g/cm^3 以下(または 4.30 g/cm^3 以下)であってもよい。

【0147】

未化成のペースト式正極板は、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。未化成のクラッド式正極板は、集電部で連結された芯金(spine)が挿入された多孔質なチューブに鉛粉またはスラリー状の鉛粉を充填し、複数のチューブを連座(spine protector)で結合することにより形成される。その後、これらの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。正極ペースト中の鉛粉の量、水の量、および硫酸の量などを調整することで、正極電極材料の密度を調整することができる。

10

20

30

40

50

【0148】

化成は、例えば、鉛蓄電池の電槽内に、未化成の正極板を含む極板群および硫酸を含む電解液を収容し、極板群に電解液が染み込んだ状態で、極板群を充電することにより行うことができる。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。

【0149】

(正極電極材料の密度の測定)

以下に、正極電極材料の密度の測定方法について説明する。測定または分析に先立ち、満充電状態の鉛蓄電池を解体して分析対象の正極板を入手する。入手した正極板を水洗し、乾燥することにより、正極板中の電解液を除く。次いで正極板の面方向における中央付近から正極電極材料を分離して、未粉碎の試料(試料D)を得る。

10

【0150】

未粉碎の試料Dについて、水銀ポロシメータを用いて、水銀圧入法により、密度(かさ密度)を求める。より具体的には、まず、未粉碎の試料Dを所定量採取し、質量を測定する。この試料Dを水銀ポロシメータの測定容器に投入し、減圧下で排気した後、0.5 psia以上0.55 psia以下(3.45 kPa以上3.79 kPa以下)の圧力で水銀を満たして、試料Dのかさ容積を測定し、測定した試料Dの質量をかさ容積で除することにより、正極電極材料の密度を求める。なお、測定容器の容積から、水銀の注入容積を差し引いた容積をかさ容積とする。水銀ポロシメータとしては、(株)島津製作所製の自動ポロシメータ(オートポアIV9505)が用いられる。極板群が、1つの正極板を含む場合、正極電極材料の密度は当該正極板から採取した正極電極材料について求められる。極板群が2つの正極板を含む場合、正極電極材料の密度は2つの正極板のそれぞれから採取した正極電極材料について求められる値の平均値である。極板群が3つ以上の正極板を含む場合、正極電極材料の密度は、極板群の両端の極板以外の正極板から任意に選択される2つの正極板から採取した正極電極材料について求められる値の平均値である。ただし、3つの正極板のうち2つの正極板が極板群の両端の極板である場合には、正極電極材料の密度は、残る1つの正極板から採取した正極電極材料について求められる。

20

【0151】

(セパレータ)

鉛蓄電池は、通常、負極板と正極板との間に介在するセパレータを備えている。セパレータとしては、不織布で構成される。不織布は、繊維を織らずに絡み合わせたマットであり、繊維を主体とする。不織布は、例えば、不織布の60質量%以上が繊維で形成されている。不織布は、繊維以外の成分、例えば耐酸性の無機粉体(例えば、シリカ粉末、ガラス粉末、珪藻土)、結着剤としてのポリマーなどを含んでもよい。

30

【0152】

繊維としては、ガラス繊維、有機繊維などを用いることができる。有機繊維としては、電解液に不溶性の繊維材料が用いられる。有機繊維としては、例えば、ポリマー繊維(ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維(ポリエチレンテレフタレート繊維など)など)、パルプ繊維などが挙げられる。

【0153】

不織布は、少なくともガラス繊維を含むことが好ましい。ガラス繊維を含む不織布はAGM(Absorbed Glass Mat)セパレータとも称される。不織布は、ガラス繊維と有機繊維とを含んでもよい。不織布を構成する繊維全体に占めるガラス繊維の割合は、60質量%以上であることが好ましい。

40

【0154】

セパレータは、不織布のみで構成してもよい。セパレータは、必要に応じて、不織布と微多孔膜との積層物、不織布とこれと異種または同種の素材とを貼り合わせた物、または不織布とこれと異種または同種の素材とで凹凸をかみ合わせた物などであってもよい。

【0155】

微多孔膜は、繊維成分以外を主体とする多孔性のシートであり、例えば、造孔剤含む組成物をシート状に押し出し成形した後、造孔剤を除去して細孔を形成することにより得ら

50

れる。微多孔膜は、耐酸性を有する材料で構成することが好ましく、ポリマー成分を主体とする微多孔が好ましい。ポリマー成分としては、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）が好ましい。造孔剤としては、ポリマー粉末およびオイルからなる群より選択される少なくとも一種などが挙げられる。

【0156】

負極板と正極板との間に介在させるセパレータの厚さは、極間距離に応じて選択すればよい。セパレータの枚数は、極間数に応じて選択すればよい。

【0157】

（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。

10

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。

【0158】

電解液は、必要に応じて、カチオン（例えば、金属カチオン）、および/またはアニオン（例えば、硫酸アニオン以外のアニオン（リン酸イオンなど））を含んでいてもよい。金属カチオンとしては、例えば、Naイオン、Liイオン、Mgイオン、およびAlイオンからなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。

【0159】

満充電状態の鉛蓄電池における電解液の20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。

20

【0160】

電解液の20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。

【0161】

（その他）

鉛蓄電池は、電槽のセル室に極板群と電解液とを収容する工程を含む製造方法により得ることができる。鉛蓄電池の各セルは、各セル室に収容された極板群および電解液を備える。極板群は、セル室への収容に先立って、正極板、負極板、およびセパレータを、正極板と負極板との間にセパレータが介在するように積層することにより組み立てられる。正極板、負極板、電解液、およびセパレータは、それぞれ、極板群の組み立てに先立って、準備される。鉛蓄電池の製造方法は、極板群および電解液をセル室に収容する工程の後、必要に応じて、正極板および負極板の少なくとも一方を化成する工程を含んでもよい。

30

【0162】

1つのセルに含まれる極板群における各極板は、1枚であってもよく、2枚以上であってもよい。正極電極材料の密度を求めるセルにおいて、極板群が2枚以上の負極板を備える場合、少なくとも1枚の負極板において、負極電極材料が上記のポリマー化合物を含み、当該セルの正極電極材料の密度が上述の範囲であるという条件を充足していることが好ましい。この場合、当該負極板の枚数に応じて、自己放電を低減する効果が得られる。自己放電をさらに低減する観点からは、極板群に含まれる負極板の枚数の50%以上（より好ましくは80%以上または90%以上）が、上記のポリマー化合物を含む負極板であることが好ましい。極板群に含まれる負極板のうち、上記のポリマー化合物を含む負極板の比率は、100%以下である。極板群に含まれる負極板の全てが、上記のポリマー化合物を含む負極板であってもよい。

40

【0163】

鉛蓄電池が、2つ以上のセルを有する場合には、少なくとも、正極電極材料の密度を求めるセルの極板群が上記のポリマー化合物を含む負極板を備えていればよい。自己放電をさらに低減する観点からは、鉛蓄電池に含まれるセルの個数の50%以上（より好ましくは80%以上または90%以上）において、正極電極材料の密度が上記の範囲であり、かつポリマー化合物を含む負極板を含む極板群を備えることが好ましい。鉛蓄電池に含まれるセルのうち、正極電極材料の密度が上記の範囲であり、かつポリマー化合物を含む負極

50

板を含む極板群を備えるセルの比率は、100%以下である。鉛蓄電池に含まれる極板群の全てが、正極電極材料の密度が上記の範囲であり、かつポリマー化合物を含む負極板を含む極板群を備えることが好ましい。

【0164】

図1は、制御弁式鉛蓄電池の一例の構造を模式的に示す断面図である。図1において、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。電槽10の上部開口は蓋12で閉じられている。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。

【0165】

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(図示せず)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(図示せず)により連結されて一体化されている。負極用ストラップは外部端子となる負極柱(図示せず)に接続され、正極用ストラップは外部端子となる正極柱(図示せず)に接続されている。

10

【0166】

電槽10は複数(図示例では3個)の互いに独立したセル室10Rに区分され、各セル室10Rに1つの極板群11が収容されている。蓋12は、セル室10R毎に独立した排気弁13を備える。セル室10Rの内圧が所定の上限値を超えると、排気弁13が開き、セル室10Rから直接ガスを外部に放出する。セル室10Rの内圧が上限値以下では、正極板3で発生した酸素が同じセル室10R内の負極板2で還元されて水を生成する。

20

【0167】

なお、制御弁式鉛蓄電池の構造は、上記に限定されない。例えば、図1には各セル排気型の場合を示したが、蓋が各セル室と連通する一括排気室を有し、一括排気室がセル室の数より少数(例えば1個)の排気弁を備える一括排気型であってもよい。

【0168】

本明細書中、自己放電および低温HR放電性能のそれぞれは、以下の手順で評価される。評価に用いられる試験電池の定格電圧は、1.2V、定格10時間率容量は5Ahである。

【0169】

(a) 評価1：自己放電

満充電状態の試験電池を放電電流0.5Aにて 25 ± 2 で端子電圧が1.75V/セルに到達するまで放電し、このときの放電容量(初期容量)を求める。次いで、放電容量に対して130%の電気量を 25 ± 2 、0.5Aの条件で鉛蓄電池を充電して満充電状態とする。満充電後の鉛蓄電池を、 40 ± 2 で30日間保管する。保管後の鉛蓄電池を、上記と同様の条件で放電し、このときの放電容量を求め、初期容量からの減少分を自己放電として求める。

30

【0170】

(b) 評価2：低温HR放電性能

満充電状態の試験電池を、放電電流50Aにて、 -10 ± 2 で端子電圧が1.0V/セルに到達するまで放電し、このときの放電時間(初期の低温HR放電持続時間)(s)を求める。この低温HR放電持続時間に基づいて低温HR放電性能を評価する。

40

【0171】

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。

【0172】

(1) 制御弁式の鉛蓄電池であって、

前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、

前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、

前記負極板は、負極電極材料を備え、

50

前記負極電極材料は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-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するポリマー化合物を含み、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の密度は、3.70 g/cm³以上4.65 g/cm³以下である、鉛蓄電池。

【0173】

(2) 上記(1)において、前記ポリマー化合物は、末端基に結合した酸素原子と、前記酸素原子に結合した-CH₂-基および/または-CH<基とを含み、

前記¹H-NMRスペクトルにおいて、前記ピークの積分値と前記-CH₂-基の水素原子のピークの積分値と前記-CH<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める前記ピークの積分値の割合は、85%以上であってもよい。

10

【0174】

(3) 上記(1)または(2)において、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んでもよい。

【0175】

(4) 制御弁式の鉛蓄電池であって、

前記鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備え、

前記極板群は、負極板と、正極板と、前記負極板および前記正極板の間に介在するセパレータとを備え、

20

前記負極板は、負極電極材料を備え、

前記負極電極材料は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含み、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の密度は、3.70 g/cm³以上4.65 g/cm³以下である、鉛蓄電池。

【0176】

(5) 上記(1)~(4)のいずれか1つにおいて、前記正極電極材料の密度は、3.72 g/cm³以上、または3.74 g/cm³以上であってもよい。

【0177】

(6) 上記(1)~(5)のいずれか1つにおいて、前記正極電極材料の密度は、4.5 g/cm³以下、4.40 g/cm³以下、または4.30 g/cm³以下であってもよい。

30

【0178】

(7) 上記(1)~(6)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、8 ppm以上、10 ppm以上、20 ppm以上、または30 ppm以上であってもよい。

【0179】

(8) 上記(1)~(7)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、1000 ppm以下、500 ppm以下、450 ppm以下、420 ppm以下、370 ppm以下、または350 ppm以下であってもよい。

40

【0180】

(9) 上記(1)~(8)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、Mnが500万以下、100万以下、10万以下、20000以下、10000以下、5000以下、3000以下、2500以下、または2000以下の化合物を含んでもよい。

【0181】

(10) 上記(1)~(9)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、Mnが300以上、400以上、または500以上の化合物を含んでもよい。

【0182】

(11) 上記(1)~(10)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、オキシ

50

C₂-4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、前記ヒドロキシ化合物のエーテル化物、および前記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み、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC₂-4アルキレングリコール、オキシC₂-4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ポリC₂-4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ってもよい。

【0183】

(12) 上記(1)~(11)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含んでもよい。

【0184】

(13) 上記(12)において、前記ポリマー化合物は、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン共重合体(ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体など)、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル(上記R²が炭素数10以下(あるいは8以下または6以下)のアルキルであるアルキルエーテル(メチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテルなど)など)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル(上記R²が炭素数10以下(あるいは8以下または6以下)のアルキルであるアルキルエーテル(ブチルエーテル、ヒドロキシヘキシルエーテルなど)など)、カルボン酸ポリプロピレングリコール(上記R³が炭素数10以下(あるいは8以下または6以下)のアルキルであるカルボン酸ポリプロピレングリコール(酢酸ポリプロピレングリコールなど)など)、およびトリオール以上のポリオールのポリプロピレンオキサイド付加物(グリセリンのポリプロピレンオキサイド付加物など)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。

【0185】

(14) 上記(1)~(11)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、1つ以上の疎水性基を有し、前記疎水性基の少なくとも1つは、炭素数が8以上の長鎖脂肪族炭化水素基であってもよい。

【0186】

(15) 上記(14)において、前記長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、12以上または16以上であってもよい。

【0187】

(16) 上記(14)または(15)において、前記長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、30以下、26以下または22以下であってもよい。

【0188】

(17) 上記(14)~(16)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含んでもよい。

【0189】

(18) 上記(18)において、前記ポリマー化合物は、ポリエチレングリコールのエーテル化物(アルキルエーテルなど)、ポリエチレングリコールのエステル化物(カルボン酸エステルなど)、上記ポリオールのポリエチレンオキサイド付加物のエーテル化物(アルキルエーテルなど)、およびポリオール(トリオール以上のポリオールなど)のポリエチレンオキサイド付加物のエステル化物(カルボン酸エステルなど)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。

【0190】

(19) 上記(17)または(18)において、前記ポリマー化合物は、オレイン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸ソルビタン、オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、およびポリオキシエチレンセチルエーテル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。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 1 】

(2 0) 上記 (1 7) ~ (1 9) のいずれか 1 つにおいて、前記ポリマー化合物の H L B は、4 以上、または 4 . 3 以上であってもよい。

【 0 1 9 2 】

(2 1) 上記 (1 7) ~ (2 0) のいずれか 1 つにおいて、前記ポリマー化合物の H L B は、1 8 以下、1 0 以下、9 以下、または 8 . 5 以下であってもよい。

【 0 1 9 3 】

(2 2) 上記 (1) ~ (2 1) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料は、有機防縮剤を含んでもよい。

【 0 1 9 4 】

(2 3) 上記 (1) ~ (2 2) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料 (または前記有機防縮剤) は、リグニン化合物を含んでもよい。

【 0 1 9 5 】

(2 4) 上記 (1) ~ (2 3) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料 (または前記有機防縮剤) は、ビスアレーン化合物の縮合物を含んでもよい。

【 0 1 9 6 】

(2 5) 上記 (2 2) ~ (2 4) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料中の前記有機防縮剤の含有量は、0 . 0 0 5 質量 % 以上、0 . 0 1 質量 % 以上、または 0 . 1 質量 % 以上であってもよい。

【 0 1 9 7 】

(2 6) 上記 (2 2) ~ (2 5) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料中の前記有機防縮剤の含有量は、1 . 0 質量 % 以下、または 0 . 5 質量 % 以下であってもよい。

【 0 1 9 8 】

(2 7) 上記 (1) ~ (2 6) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料は、炭素質材料を含んでもよい。

【 0 1 9 9 】

(2 8) 上記 (2 7) において、前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量は、0 . 0 5 質量 % 以上、または 0 . 1 質量 % 以上であってもよい。

【 0 2 0 0 】

(2 9) 上記 (2 7) または (2 8) において、前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量は、5 質量 % 以下、3 質量 % 以下、または 1 . 2 質量 % 以下であってもよい。

【 0 2 0 1 】

(3 0) 上記 (1) ~ (2 9) のいずれか 1 つにおいて、前記負極電極材料は、硫酸バリウムを含んでもよい。

【 0 2 0 2 】

(3 1) 上記 (3 0) において、前記負極電極材料中の前記硫酸バリウムの含有量は、0 . 0 5 質量 % 以上、または 0 . 1 0 質量 % 以上であってもよい。

【 0 2 0 3 】

(3 2) 上記 (3 1) において、前記負極電極材料中の前記硫酸バリウムの含有量は、3 質量 % 以下、または 2 質量 % 以下であってもよい。

【 0 2 0 4 】

(3 3) 上記 (1) ~ (3 2) のいずれか 1 つにおいて 満充電状態の鉛蓄電池における電解液の 2 0 における比重は、1 . 2 0 以上または 1 . 2 5 以上であってもよい。

【 0 2 0 5 】

(3 4) 上記 (1) ~ (3 3) のいずれか 1 つにおいて、満充電状態の鉛蓄電池における電解液の 2 0 における比重は、1 . 3 5 以下または 1 . 3 2 以下であってもよい。

【 0 2 0 6 】

(3 5) 上記 (1) ~ (3 4) のいずれか 1 つにおいて、前記鉛蓄電池は、小型モビリティに用いてもよい。

【 0 2 0 7 】

10

20

30

40

50

[実施例]

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ない。

【 0 2 0 8 】

《鉛蓄電池 E 1 ~ E 3 4、R 1 ~ R 8、および C 1 ~ C 1 2》

(1) 鉛蓄電池の準備

(a) 負極板の作製

原料の鉛粉と、表に示す、ポリマー化合物と、有機防縮剤と、炭素質材料（カーボンブラック）と、硫酸バリウムとを、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、有機防縮剤、および炭素質材料の含有量が表に示す値となるとともに、硫酸バリウムの含有量が 0 . 4 質量%となるように各成分を混合する。負極ペーストを、P b - C a - S n 合金製のエキスパンド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。ポリマー化合物としてのポリプロピレングリコールの既述の手順で求められる M n は、2 0 0 0 である。負極電極材料の調製に使用されるポリエチレングリコールオレイン酸エステルおよびポリエチレングリコールジラウリン酸エステルの M n は、それぞれ、5 0 0 および 6 3 0 である。

10

【 0 2 0 9 】

表に示す有機防縮剤としては、下記の成分が用いられる。

(e 1) リグニン：リグニンスルホン酸ナトリウム（硫黄元素含有量 6 0 0 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 、M w 5 5 0 0）

20

(e 2) ビスフェノール縮合物：スルホン酸基を導入したビスフェノール化合物のホルムアルデヒドによる縮合物（硫黄元素含有量 3 3 3 0 $\mu\text{mol} / \text{g}$ 、M w 9 6 0 0）

【 0 2 1 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 合金製のエキスパンド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。

【 0 2 1 1 】

なお、化成後に満充電した鉛蓄電池について、既述の手順で求められる正極電極材料の密度が表に示す値となるように、正極ペーストの調製に用いる硫酸水溶液の濃度および量を調節する。

30

【 0 2 1 2 】

(c) 試験電池の作製

試験電池は定格電圧 1 2 V、定格 1 0 時間率容量は 5 A h である。試験電池の極板群は、正極板 3 枚と負極板 4 枚で構成する。正極板と負極板とを、これらの間にセパレータを介在させた状態で交互に積層し、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、蓋で密閉する。セパレータとしては、微細ガラスマットを用いる。電槽内で極板群に化成を施すことにより、制御弁式の鉛蓄電池を作製する。化成により、鉛蓄電池は、満充電状態となる。満充電状態の鉛蓄電池における電解液の 2 0 における比重は、1 . 3 2 である。

40

【 0 2 1 3 】

なお、ポリマー化合物がオキシエチレンユニットの繰り返し構造を有する場合、既述の手順で測定されるポリマー化合物の ^1H -NMR スペクトルでは、3 . 2 p p m 以上 3 . 8 p p m 以下のケミカルシフトの範囲にオキシエチレンユニットの - C H ₂ - に由来するピークが観察される。ポリマー化合物がオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を有する場合、既述の手順で測定されるポリマー化合物の ^1H -NMR 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 ₂ - 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 < および - C H ₂ - に由来するピー

50

クが観察される。また、 ^1H -NMRスペクトルにおいて、 $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}$ 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値の割合は、 $96 \sim 100\%$ である。

【0214】

(2) 評価

(a) 評価1：自己放電

作製した鉛蓄電池について、既述の手順で自己放電を評価する。各鉛蓄電池の自己放電は、鉛蓄電池C1の自己放電を 100% としたときの比率で評価する。この比率が小さいほど、自己放電が少なく、優れている。

【0215】

(b) 評価2：低温HR放電性能

満充電状態の鉛蓄電池について、既述の手順で初期の低温HR放電持続時間(s)を求める。各鉛蓄電池の低温HR放電性能は、鉛蓄電池C1の低温HR放電持続時間を 100% としたときの比率で評価する。この比率が大きいほど、低温HR放電性能に優れる。

【0216】

結果を表1～表5に示す。表2には、ポリマー化合物のHLBについても示す。表1、表2、表4および表5には、鉛蓄電池C1との自己放電の差を、自己放電改善率として示す。E1～E34は実施例である。R1～R8は参考例である。C1～C12は比較例である。

【0217】

【表1】

電池 No.	正極電極材料 密度 (g/cm^3)	ポリマー化合物		有機防縮剤		炭素質材料 含有量 (質量%)	自己放電 (%)	自己放電 改善率 (%)
		種類	含有量 (質量ppm)	種類	含有量 (質量%)			
C1	3.66	-	0	リグニン	0.25	0.3	100	0
C2	3.74						97	3
C3	3.94						92	8
C4	4.17						90	10
C5	4.30						94	6
C6	4.65						98	2
R1	3.66	PPG	80	リグニン	0.25	0.3	90	10
E1	3.74						87	13
E2	3.94						80	20
E3	4.17						74	26
E4	4.30						78	22
E5	4.65						90	10
R2	3.66	PPG	320	リグニン	0.25	0.3	88	12
E6	3.74						84	16
E7	3.94						77	23
E8	4.17						70	30
E9	4.30						75	25
E10	4.65						87	13

PPG:ポリプロピレングリコール

【0218】

表1に示されるように、正極電極材料の密度を、 $3.70 \sim 4.65\text{ g}/\text{cm}^3$ とすることで、密度が $3.66\text{ g}/\text{cm}^3$ の場合に比べて、自己放電がある程度改善される(C1とC2～C6との比較)。正極電極材料の密度が $3.70 \sim 4.65\text{ g}/\text{cm}^3$ である

正極板と、ポリマー化合物を含む負極電極材料を備える負極板とを組み合わせることで、自己放電を低減する効果が顕著になる。(C2～C6と、E1～E10との比較)。

【0219】

C1とC2～C6との比較から、正極電極材料の密度を 3.66 g/cm^3 から $3.70 \sim 4.65 \text{ g/cm}^3$ とすることによる自己放電の低減効果は、2～10%である。また、C1とR2との比較から、ポリマー化合物としてのポリプロピレングリコールを質量基準で320ppm含む負極電極材料を備える負極板を用いることによる自己放電の低減効果は、12%である。例えば、E6～E9では、正極電極材料の密度およびポリマー化合物の使用のそれぞれから見積もられる自己放電よりも、さらに低減されており、相乗効果が得られている。相乗効果が得られる観点からは、正極電極材料の密度は、 3.74 g/cm^3 以上が好ましい。同様の観点から、正極電極材料の密度は、 4.40 g/cm^3 以下が好ましい。

【0220】

【表2】

電池 No.	正極電極材料 密度 (g/cm^3)	ポリマー化合物		有機防縮剤		炭素質材料 含有量 (質量%)	自己放電 (%)	自己放電 改善率 (%)
		種類	含有量 (質量ppm)	種類	含有量 (質量%)			
C1	3.66	-	0	リグニン	0.25	0.3	100	0
C2	3.74						97	3
C3	3.94						92	8
C4	4.17						90	10
C5	4.30						94	6
C6	4.65						98	2
R3	3.66	オレイン酸 PEG (HLB8.4)	190	リグニン	0.25	0.3	86	14
E11	3.74						80	20
E12	3.94						67	33
E13	4.17						62	38
E14	4.30						65	35
E15	4.65						87	13
R4	3.66	オレイン酸 PEG (HLB8.4)	350	リグニン	0.25	0.3	85	15
E16	3.74						77	23
E17	3.94						62	38
E18	4.17						59	41
E19	4.30						62	38
E20	4.65						86	14
R5	3.66	ジラウリン酸 PEG (HLB6.6)	300	リグニン	0.25	0.3	87	13
E21	3.74						80	20
E22	3.94						73	27
E23	4.17						65	35
E24	4.30						72	28
E25	4.65						86	14

オレイン酸PEG:ポリエチレングリコールオレイン酸エステル

ジラウリン酸PEG:ポリエチレングリコールジラウリン酸エステル

【0221】

表2に示されるように、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を有するポリマー化合物を用いる場合には、ポリプロピレングリコールを用いる場合に比べてさらに自己放電を低減できる(E11～E25と表1のE1～E10との比較)。

【0222】

【表 3】

電池 No.	正極電極材料 密度 (g/cm ³)	ポリマー化合物		有機防縮剤		炭素質材料 含有量 (質量%)	自己放電 (%)	低温HR 放電性能 (%)
		種類	含有量 (質量ppm)	種類	含有量 (質量%)			
C1	3.66	-	0	リグニン	0.25	0.3	100	100
E26	4.17	PPG	30	リグニン	0.25	0.3	76	100
E3			80				74	99
E27			160				71	99
E28			320				68	99
E29			420				66	78
E30	4.17	オレイン酸 PEG	80	リグニン	0.25	0.3	65	100
E13			190				62	102
E18			350				59	100
E31			420				58	85

PPG:ポリプロピレングリコール

オレイン酸PEG:ポリエチレングリコールオレイン酸エステル

【0223】

表3に示されるように、ポリマー化合物の含有量がごく少量でも自己放電の低減効果が得られる。より高い自己放電の抑制効果が得られる観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10ppm以上が好ましく、20ppm以上または30ppm以上がより好ましい。より高い低温HR放電性能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、質量基準で、370ppm以下が好ましく、350ppm以下がより好ましい。

【0224】

10

20

30

40

50

【表 4】

電池 No.	正極電極材料		ポリマー化合物		有機防縮剤		炭素質材料 含有量 (質量%)	自己放電 (%)	自己放電 改善率 (%)
	密度 (g/cm ³)		種類	含有量 (質量ppm)	種類	含有量 (質量%)			
C1	3.66		-	0	リグニン	0.25	0.3	100	0
C4	4.17							90	10
R1	3.66		PPG	80	リグニン	0.25	0.3	90	10
E3	4.17							74	26
C7	3.66		-	0	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	106	-6
C8	4.17							96	4
R6	3.66		PPG	80	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	93	7
E32	4.17							76	24

PPG:ポリプロピレングリコール

【0225】

表 4 に示されるように、有機防縮剤として、ビスアレーン化合物の縮合物を用いる場合、リグニン化合物を用いる場合と比較して、自己放電が大きくなる傾向がある（C1とC7の比較）。ビスアレーン化合物の縮合物を用いる場合にも、リグニン化合物を用いる場合と同様に、正極電極材料の密度を特定の範囲に調節しても、負極電極材料がポリマー化合物を含まない場合には、自己放電の低減効果は小さい（C7とC8との比較）。また、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合でも、正極電極材料の密度が小さい場合には、自己放電の低減効果は小さい（C7とR6との比較）。ところが、正極電極材料の密度を特定の範囲に調節するとともに、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合には、ビスア

10

20

30

40

50

レオン化合物の縮合物を用いる場合でも、自己放電を大きく低減することができる（R6とE32との比較）。自己放電をより低減する観点からは、リグニン化合物を用いることが好ましい。

【0226】

【表5】

電池 No.	正極電極材料		ポリマー化合物		有機防縮剤		炭素質材料 含有量 (質量%)	自己放電 (%)	自己放電 改善率 (%)
	密度 (g/cm ³)	種類	含有量 (質量ppm)	種類	含有量 (質量%)				
C1	3.66	-	0	リグニン	0.25	0.3	100	0	
C4	4.17	-	0	リグニン	0.25	0.3	90	10	
R1	3.66	PPG	80	リグニン	0.25	0.3	90	10	
E3	4.17	-	0	リグニン	0.25	0.3	74	26	
C9	3.66	-	0	リグニン	0.40	1.0	103	-3	
C10	4.17	-	0	リグニン	0.40	1.0	91	9	
R7	3.66	PPG	400	リグニン	0.40	1.0	90	10	
E33	4.17	-	400	リグニン	0.40	1.0	68	32	
C7	3.66	-	0	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	106	-6	
C8	4.17	-	0	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	96	4	
R6	3.66	PPG	80	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	93	7	
E32	4.17	-	80	ビスフェノール縮合物	0.15	0.3	76	24	
C11	3.66	-	0	ビスフェノール縮合物	0.20	1.0	110	-10	
C12	4.17	-	0	ビスフェノール縮合物	0.20	1.0	98	2	
R8	3.66	PPG	400	ビスフェノール縮合物	0.20	1.0	95	5	
E34	4.17	-	400	ビスフェノール縮合物	0.20	1.0	71	29	

PPG:ポリプロピレングリコール

【0227】

表5に示されるように、負極電極材料中の炭素質材料の含有量が多くなると、自己放電が増加する傾向がある（C1とC9との比較およびC7とC11との比較）。負極電極材料中の炭素質材料の含有量が多い場合でも、正極電極材料の密度を4.17g/cm³と大きくしても、自己放電の低減効果は比較的小さい（C1およびC4とC9およびC10

10

20

30

40

50

との比較、C 7およびC 8とC 1 1およびC 1 2との比較)。また、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合でも、正極電極材料の密度が小さければ、自己放電の低減効果は比較的小さい(C 1およびR 1とC 9およびR 7との比較、C 7およびR 6とC 1 1およびR 8との比較)。それに対し、負極電極材料がポリマー化合物を含むとともに、正極電極材料の密度を特定の範囲に調節することで、負極電極材料中の炭素質材料の含有量が多い場合でも、自己放電を大きく低減することができる(E 3 3およびE 3 4)。

【産業上の利用可能性】

【0 2 2 8】

制御弁式の鉛蓄電池は、小型モビリティ用、アイドリングストップ(Idle Reduction)車両用途、産業用電池などに適している。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ない。

10

【符号の説明】

【0 2 2 9】

- 1 : 制御弁式鉛蓄電池
- 2 : 負極板
- 3 : 正極板
- 4 : セパレータ
- 1 1 : 極板群
- 1 0 : 電槽
- 1 0 R : セル室
- 1 2 : 蓋
- 1 3 : 排気弁

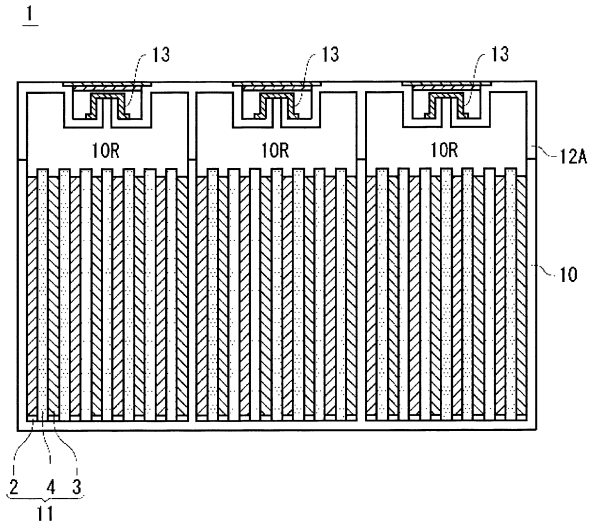
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-182662(JP,A)
特開昭51-047237(JP,A)
中国特許出願公開第101937996(CN,A)
特開平09-147869(JP,A)
国際公開第2020/080419(WO,A1)
国際公開第2020/241878(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/06 - 10/22
H01M 4/62
H01M 4/14