

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7677347号
(P7677347)

(45)発行日 令和7年5月15日(2025.5.15)

(24)登録日 令和7年5月7日(2025.5.7)

(51)国際特許分類	F I
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
H 0 1 M 10/06 (2006.01)	H 0 1 M 10/06 Z

請求項の数 14 (全40頁)

(21)出願番号	特願2022-565142(P2022-565142)	(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/JP2021/039741	(74)代理人	110002745 弁理士法人河崎特許事務所
(87)国際公開番号	WO2022/113621	(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4年6月2日(2022.6.2)	審査官	川村 裕二
審査請求日	令和6年2月26日(2024.2.26)		
(31)優先権主張番号	特願2020-197579(P2020-197579)		
(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)		
早期審査対象出願			

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】

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、有機防縮剤と、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、400ppm以下であり、
前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15μm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】

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、有機防縮剤と、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、400 ppm以下であり、

前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15 μm以下である、鉛蓄電池。

【請求項 5】

前記ポリマー化合物は、数平均分子量が 400 以上 10000 以下の化合物を含む、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 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 7】

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 6 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 8】

前記ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造、およびオキシエチレンユニットの繰り返し構造の少なくとも一方を含む、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】

前記少なくとも 1 つのセルは、前記極板群（ただし、前記正極板と前記セパレータとの間に不織布マットが介在する場合を除く）を備える、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 11】

前記負極電極材料中の前記有機防縮剤の含有量は、0.005 質量%以上 0.3 質量%以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 12】

前記有機防縮剤は、少なくともリグニン化合物を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

【請求項 13】

前記負極電極材料のかさ密度は、3.6 g/cm³以上である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、 $0.95\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 ~ 13 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。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。

10

【0003】

特許文献 1 は、リグニンスルホン酸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鉛蓄電池を提案している。

【0004】

特許文献 2 は、海綿状鉛を主成分とする負極活物質と集電体とから成る、鉛蓄電池用負極板において、前記負極活物質は化成済みの段階において、前記海綿状鉛 $100\ \text{mass}\%$ 当たりで、カーボンブラックを $1.0\ \text{mass}\%$ 以上 $2.5\ \text{mass}\%$ 以下とビスフェノール縮合物を $0.1\ \text{mass}\%$ 以上 $0.9\ \text{mass}\%$ 以下含有し、容積基準での細孔径の中央値が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下で、かつ多孔度が $0.22\ \text{mL/g}$ 以上 $0.4\ \text{mL/g}$ 以下であることを特徴とする、鉛蓄電池用負極板を提案している。

20

【0005】

特許文献 3 は、鉛蓄電池であって、第一の面および該第一の面に対向する第二の面を有する正極ならびに第一の面および該第一の面に対向する第二の面を有する負極であって、該正極および負極の各々が電解液中に浸漬されている、正極および負極と、該正極および負極の少なくとも一方の、該第一および第二の面の少なくとも一方を、少なくとも部分的に覆っている繊維貼付マットとを含み、該繊維貼付マットは、サイズ組成物 (*sizing composition*) で被覆された複数の繊維と、バインダ組成物 (*binding composition*) 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、アルデヒド誘導体、金属塩、脂肪アルコールエチオキシレート（末端 OH 基を有するアルコキシ化アルコール）、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（アルキルサルフェートおよびアルキルエーテルサルフェート）、スルホン酸エステル（アルキルおよびオレフィンスルホネート）、リン酸エステル、スルホサクシネート、ポリアクリル酸、ポリアスパラギン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、ポリビニルアルコール、リグニン、リグニン誘導体、フェノールホルムアルデヒド樹脂、セルロース、および木粉のうちの 1 種以上を含み、該添加剤が、該鉛蓄電池における水分損失を減じる、前記鉛蓄電池を提案している。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【文献】特開昭 60 - 182662 号公報

【文献】特開 2014 - 123525 号公報

【文献】特表 2017 - 525092 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

鉛蓄電池は、部分充電状態 (PSOC) と呼ばれる充電不足状態で使用されることがある。例えば、アイドリングストップ・スタート (ISS) 車に搭載される鉛蓄電池は PS

50

OCで使用される。鉛蓄電池がPSOCで繰り返し充放電されると、硫酸鉛が蓄積し易くなり、寿命性能が低下し易い。硫酸鉛の蓄積を抑制するためには、高い充電受入性が求められる。負極電極材料の細孔径を小さくすると、充電受入性が向上するが、過充電電氣量が増加する。そのため、高い充電受入性を確保しながら、過充電電氣量を低減することは難しい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一側面は、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、有機防縮剤と、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、
 前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15μm以下である、鉛蓄電池に関する。

10

【0009】

本発明の他の側面は、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、有機防縮剤と、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、
 前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15μm以下である、鉛蓄電池に関する。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一側面に係る鉛蓄電池の外観と内部構造を示す、一部を切り欠いた分解斜視図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

鉛蓄電池では、一般に、負極電極材料の細孔径が小さくなると、充電受入性が向上する。これは、硫酸鉛が還元される際の鉛イオンの移動距離が短くなることで、相対的に鉛イオンの拡散速度が大きくなるためである。しかし、負極電極材料の細孔径が小さくなると、負極電極材料の比表面積が大きくなるため、過充電時にプロトンから水素が生成する副反応が促進される。これにより、過充電時に多くの電気が副反応に消費されることとなるため、過充電電氣量が増加する。このように、過充電電氣量の低減と充電受入性の向上とはトレードオフの関係にあり、両立することは難しい。なお、過充電電氣量が増加すると、水素の生成量も増加するため、電解液の減少も顕著になる。

40

【0012】

上記に鑑み、本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、極板群および電解液を備える少なくとも1つのセルを備える。極板群は、負極板と、正極板と、負極板および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、有機防縮剤と、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。負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15μm以下である。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

50

に由来する。

【0013】

本発明の他の側面に係る鉛蓄電池は、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、有機防縮剤と、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。負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、2.15 μm以下である。

以下、体積基準の細孔分布におけるメディアン径を、単に平均細孔径と称することがある。

【0014】

本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、負極電極材料が、有機防縮剤と上記のようなポリマー化合物を含むとともに、負極電極材料の平均細孔径を上記の特定の範囲のように小さい範囲に制御する。このような構成により、高い充電受入性を確保しながらも、過充電電気を低減することができる。過充電時の水素発生が抑制されることで、電解液の減少量を低減できるため、鉛蓄電池の長寿命化に有利である。

【0015】

本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池において、高い充電受入性を確保しながらも、過充電電気を低減できるのは、次のような理由によるものと考えられる。まず、ポリマー化合物が、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。加えて、負極電極材料の比表面積が大きいことで、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。鉛表面の広範囲な領域で、ポリマー化合物により鉛の表面が覆われることで水素過電圧が上昇して、過充電時に水素が発生する副反応が起こり難くなる。よって、負極電極材料の平均細孔径が小さいことにより、比表面積が大きい場合でも、過充電電気を低減することができる。ごく僅かな量のポリマー化合物でも、過充電電気の低減効果が得られることから、ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させることで、ポリマー化合物が鉛の近傍に存在することができる。これにより、オキシC₂₋₄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。また、負極電極材料がポリマー化合物を含むことで、放電時に生成する硫酸鉛の表面にもポリマー化合物が付着した状態となり易いため、充電時における硫酸鉛の溶解性は低下する傾向がある。しかし、鉛および硫酸鉛の表面を覆うポリマー化合物の被膜の厚みは薄いため、充電時において、硫酸鉛の溶解および鉛イオンから鉛に還元される際の電子の授受がポリマー化合物の被膜により阻害される程度が軽減される。また、ポリマー化合物の被膜が薄く、偏在が抑制されることで、ポリマー化合物の被膜の立体障害が小さいため、負極電極材料の細孔内における鉛イオンの移動が妨げられることが低減される。よって、負極電極材料の平均細孔径を小さく制御することで向上した鉛イオンの高い拡散速度が維持される。これらにより、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合でも、充電受入性の低下が抑制されると考えられる。

【0016】

負極電極材料の平均細孔径が2.15 μmよりも大きい場合にも、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合には、鉛の表面がポリマー化合物で覆われることで、水素過電圧が上昇し、過充電電気を低減することができる。しかし、平均細孔径が大きいことで、負極電極材料の比表面積が小さくなるため、硫酸鉛の表面に付着したポリマー化合物の被膜が厚くなる傾向がある。これにより、充電時に、硫酸鉛の溶解が阻害され易くなるとともに、鉛イオンから鉛への還元反応も阻害され易くなる。さらに、負極電極材料の平均細孔径が大きい場合、鉛イオンの拡散速度も小さい。これらにより、充電受入性が大きく低下する。よって、負極電極材料の平均細孔径が2.15 μmよりも大きい場合には、ポリマー化合物を用いても、低い過充電電気量と高い充電受入性とを両立することは困難である。

【0017】

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る。こ

10

20

30

40

50

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。

【0018】

本発明の一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、過充電電気量をより効果的に低減することができるとともに、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。

10

【0019】

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、過充電電気量をより効果的に低減することができるとともに、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。

20

【0020】

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。このようなポリマー化合物を用いる場合、充電受入性の低下をさらに抑制することができる。また、過充電電気量を低減する効果が高い。

30

【0021】

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。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、鉛表面に厚く付着することが抑制されるため、これらのバランスに優れていると考えられる。よって、過充電電気量をより効果的に低減することができるとともに、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。

【0022】

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、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。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、過充電電気量をより効果的に低減することができるとともに、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。

40

【0023】

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過充電電気量を低減することができる。また、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が少量でも十分な過充電電気量の低減効果を確保できるため、充電受入性の低下を抑制すること

50

もできる。充電受入性の低下抑制効果がさらに高まる観点からは、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、400 ppm以下であることが好ましい。より高い過充電電気量の低減効果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、8 ppm以上であることが好ましい。

【0024】

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。

10

【0025】

ポリマー化合物は、数平均分子量（Mn）が10000以下の化合物を含むことが好ましい。この場合、鉛および硫酸鉛の表面を覆うポリマー化合物の被膜の厚みをさらに薄くすることができる。よって、充電受入性の低下をさらに抑制することができる。

【0026】

ポリマー化合物は、Mnが400以上のポリマー化合物を含むことが好ましい。この場合、鉛に対するより高い吸着性を確保することができ、鉛の表面をポリマー化合物で覆い易くなることで、過充電電気量をさらに低減することができる。

【0027】

高い低温ハイレート放電容量を確保する観点からは、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量は、0.005質量%以上が好ましい。充電受入性の低下を抑制する効果がさらに高まる観点からは、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量は、0.3質量%以下が好ましい。

20

【0028】

有機防縮剤は、少なくともリグニン化合物を含んでもよい。リグニン化合物は、有機防縮剤の中でも、充電受入性が低くなる傾向がある。このようなリグニン化合物を有機防縮剤として負極電極材料が含む場合でも、平均細孔径を調整するとともに、特定のポリマー化合物を用いることで、充電受入性の低下を抑制して、高い充電受入性を確保し易くなる。

【0029】

負極電極材料のかさ密度は、 3.6 g/cm^3 以上であることが好ましい。この場合、負極電極材料の比表面積が大きくなるため、硫酸鉛の表面に形成されるポリマー化合物の被膜の厚みは小さくなる。そのため、充電時の硫酸鉛の溶解がさらに阻害され難くなるため、充電受入性の低下をさらに抑制することができる。

30

【0030】

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

【0031】

本明細書中、負極電極材料の平均細孔径、負極電極材料中のポリマー化合物および有機防縮剤のそれぞれの含有量、ならびに負極電極材料のかさ密度は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板について求められる。

40

【0032】

（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、極板に含まれるものとする。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。

【0033】

50

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。

【 0 0 3 4 】

(平均細孔径)

負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径は、水銀圧入法により求められる体積基準の細孔分布において、積算細孔容積の中央値に相当する細孔直径 (体積中央細孔直径) である。本明細書中では、体積基準の細孔分布におけるメディアン径を、便宜上、単に平均細孔径と称することがある。

10

【 0 0 3 5 】

(負極電極材料のかさ密度)

負極電極材料のかさ密度は、負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。かさ密度は、鉛蓄電池から取り出した負極板から採取した未粉碎の負極電極材料の試料について求められる。未粉碎の試料は、負極板の面方向の中央付近から採取される。

【 0 0 3 6 】

(ポリマー化合物)

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

条件 (i)

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 C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を含む。

20

【 0 0 3 7 】

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 C_{2-4} 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 C_{2-4} 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。

30

【 0 0 3 8 】

(オキシ C_{2-4} アルキレンユニット)

オキシ C_{2-4} アルキレンユニットは、 $-O-R^1-$ (R^1 は C_{2-4} アルキレン基を示す。) で表されるユニットである。

【 0 0 3 9 】

(有機防縮剤)

有機防縮剤とは、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、有機化合物を言う。

40

【 0 0 4 0 】

(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 (GPC) 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。

【 0 0 4 1 】

(重量平均分子量)

50

本明細書中、重量平均分子量（ M_w ）は、GPC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。

【0042】

（有機防縮剤中の硫黄元素含有量）

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1g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。

【0043】

（満充電状態）

液式の鉛蓄電池の満充電状態とは、JIS D 5301:2019の定義によって定められる。より具体的には、 25 ± 2 の水槽中で、定格容量として記載の数値（単位をAhとする数値）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（V）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、鉛蓄電池を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、定格容量に記載の数値（単位をAhとする数値）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に記載の数値（単位をAh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。

10

【0044】

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。

20

【0045】

（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うに設けられている。

30

【0046】

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。

【0047】

[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。

【0048】

（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。

40

【0049】

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

50

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。

【0050】

(負極電極材料)

負極電極材料の平均細孔径は、 $2.15\ \mu\text{m}$ 以下であればよく、 $2.11\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。平均細孔径が $2.15\ \mu\text{m}$ を超えると、負極電極材料がポリマー化合物を含むことで、充電受入性の低下が顕著になる。負極電極材料の平均細孔径は、例えば、 $0.95\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.99\ \mu\text{m}$ 以上または $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。負極電極材料の平均細孔径がこのような範囲である場合、放電時に生成する硫酸鉛により細孔が塞がれることが低減され、放電性能(例えば、5時間率容量または低温ハイレート放電容量)を高めることができる。

10

【0051】

負極電極材料の平均細孔径は、 $0.95\ \mu\text{m}$ 以上 $2.15\ \mu\text{m}$ 以下(または $2.11\ \mu\text{m}$ 以下)、 $0.99\ \mu\text{m}$ 以上 $2.15\ \mu\text{m}$ 以下(または $2.11\ \mu\text{m}$ 以下)、あるいは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.15\ \mu\text{m}$ 以下(または $2.11\ \mu\text{m}$ 以下)であってもよい。

【0052】

平均細孔径は、有機防縮剤の種類を選択したり、異なる種類の有機防縮剤を組み合わせたり、有機防縮剤の硫黄元素含有量、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量、負極板の作製に用いられる負極ペースト中の乾燥固形分含有量、および負極電極材料のかさ密度からなる群より選択される少なくとも1つを調節したりすることにより、調節することができる。

20

【0053】

負極電極材料のかさ密度は、例えば、 $3.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、 $3.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であってもよく、 $3.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上または $4.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であってもよい。かさ密度がこのような範囲である場合、充電受入性の低下をさらに抑制することができる。負極電極材料のかさ密度は、例えば、 $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、 $5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であってもよい。

【0054】

負極電極材料のかさ密度は、 $3.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下(または $5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下)、 $3.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下(または $5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下)、 $3.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下(または $5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下)、あるいは $4.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下(または $5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下)であってもよい。

30

【0055】

負極電極材料は、有機防縮剤と上記のポリマー化合物とを含む。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、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。

【0056】

(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 C_{2-4} アルキレンユニットを有する。オキシ 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 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。

40

【0057】

ポリマー化合物は、オキシ 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

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。

【0058】

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。

【0059】

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

【0060】

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。

【0061】

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、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

【0062】

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。

【0063】

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

【0064】

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）を有してもよい。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

50

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。

【0065】

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

【0066】

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。

【0067】

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

【0068】

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)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。

【0069】

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

【0070】

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。

【0071】

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

【0072】

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。

【0073】

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、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができるため好ましい。また、これらのポリマー化合物を用いた場合にも過充電電気量を低減することができる。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。

【0074】

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る。脂肪族炭化水素基の炭素数は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、充電受入性の低下抑制効果がさらに高まるため、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。

【0075】

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。

【0076】

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。そのため、このようなポリマー化合物は、過充電電気量を低減しながら、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。このようなポリマー化合物は、比較的分子量（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。

【0077】

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。

【0078】

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包含される。

【0079】

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）、上記ポリオールのパ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）のパ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

10

20

30

40

50

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、上記ポリオールのパ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、より高い充電受入性を確保できるとともに、過充電電氣量を顕著に低減できるため、好ましい。

【0080】

界面活性剤に分類されるポリマー化合物について、電解液の減少量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以上が好ましく、4.3以上がより好ましい。より高い充電受入性を確保し易い観点からは、ポリマー化合物のHLBは、1.8以下が好ましく、1.0以下または0.9以下がより好ましく、0.85以下がさらに好ましい。

【0081】

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。過充電電氣量低減と充電受入性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。

【0082】

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。

【0083】

過充電電氣量を低減する効果がさらに高まるとともに、より高い充電受入性を確保し易い観点からは、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、充電受入性が低くなる傾向があるが、この場合であっても、過充電電氣量を低く抑えながら、高い充電受入性を確保することができる。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。

【0084】

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

10

20

30

40

50

、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。

【0085】

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。

【0086】

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。オキシプロピレンユニットの割合は、例えば、100 mol % 以下である。上記共重合体においては、オキシプロピレンユニットの割合は、90 mol % 以下であってもよく、75 mol % 以下または 60 mol % 以下であってもよく、50 mol % 以下または 43 mol % 以下であってもよい。

【0087】

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において、オキシプロピレンユニットの割合は、5 mol % 以上 100 mol % 以下（または 90 mol % 以下）、10 mol % 以上 100 mol % 以下（または 90 mol % 以下）、20 mol % 以上 100 mol % 以下（または 90 mol % 以下）、5 mol % 以上 75 mol % 以下（または 60 mol % 以下）、10 mol % 以上 75 mol % 以下（または 60 mol % 以下）、20 mol % 以上 75 mol % 以下（または 60 mol % 以下）、5 mol % 以上 50 mol % 以下（または 43 mol % 以下）、10 mol % 以上 50 mol % 以下（または 43 mol % 以下）、あるいは 20 mol % 以上 50 mol % 以下（または 43 mol % 以下）であってもよい。

【0088】

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 ppm ~ 3.8 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 ppm ~ 3.8 ppm のピークの積分値の 3.2 ppm ~ 3.8 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。過充電電量を低減する効果がさらに高まるとともに、より高い充電受入性を確保し易い観点からは、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、

- C H₂ - 基および - C H < 基のそれぞれの水素原子のピークは、ケミカルシフトが 3 . 8 p p m を超え 4 . 0 p p m 以下の範囲にある。

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

ポリマー化合物は、例えば、M n が 5 0 0 万以下の化合物を含んでもよく、3 0 0 万以下または 2 0 0 万以下の化合物を含んでもよく、5 0 万以下または 1 0 万以下の化合物を含んでもよく、5 0 0 0 0 以下または 2 0 0 0 0 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 1 0 0 0 0 以下の化合物を含むことが好ましく、5 0 0 0 以下または 4 0 0 0 以下の化合物を含んでもよく、3 0 0 0 以下または 2 5 0 0 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、例えば、3 0 0 以上である。過充電電気を低減する効果がさらに高まる観点からは、このような化合物の M n は、4 0 0 以上または 5 0 0 以上が好ましく、1 0 0 0 以上がより好ましく、1 5 0 0 以上または 1 8 0 0 以上がさらに好ましい。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 のピークを複数有してもよい。

10

【 0 0 9 1 】

上記の化合物の M n は、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）5 0 0 万以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）3 0 0 万以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）2 0 0 万以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）5 0 万以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）1 0 万以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）5 0 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）2 0 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）1 0 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）5 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）4 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）3 0 0 0 以下、3 0 0 以上（または 4 0 0 以上）2 5 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）5 0 0 万以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）3 0 0 万以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）2 0 0 万以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）5 0 万以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）1 0 万以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）5 0 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）2 0 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）1 0 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）5 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）4 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）3 0 0 0 以下、5 0 0 以上（または 1 0 0 0 以上）2 5 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）5 0 0 万以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）3 0 0 万以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）2 0 0 万以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）5 0 万以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）1 0 万以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）5 0 0 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）2 0 0 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）1 0 0 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）5 0 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）4 0 0 0 以下、1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）3 0 0 0 以下、あるいは 1 5 0 0 以上（または 1 8 0 0 以上）2 5 0 0 以下であってもよい。

20

30

【 0 0 9 2 】

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、8 p p m 以上であり、1 0 p p m 以上であってもよい。過充電電気の低減効果をさらに高める観点からは、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、2 0 p p m 以上であることが好ましく、3 0 p p m 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、1 0 0 0 p p m 以下であり、1 0 0 0 p p m 未満であってもよく、7 0 0 p p m 以下であってもよく、6 0 0 p p m 以下または 5 0 0 p p m 以下であってもよい。より高い充電受入性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、4 0 0 p p m 以下が好ましく、3 0 0 p p m 以下がより好ましく、2 0 0 p p m 以下または 1 6 0 p p m 以下であってもよく、1 5 0 p p m 以下または 1 2 0 p p m 以下であってもよく、1 0 0 p p m 以下であってもよい。

40

50

【0093】

負極電極材料中のポリマー化合物の含有量（質量基準）は、8 ppm以上（または10 ppm以上）1000 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）1000 ppm未満、8 ppm以上（または10 ppm以上）700 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）600 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）500 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）400 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）300 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）200 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）160 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）150 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）120 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）100 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）1000 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）1000 ppm未満、20 ppm以上（または30 ppm以上）700 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）600 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）500 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）400 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）300 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）200 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）160 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）150 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）120 ppm以下、あるいは20 ppm以上（または30 ppm以上）100 ppm以下であってもよい。

10

【0094】

（有機防縮剤）

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。

20

【0095】

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。

【0096】

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。

30

【0097】

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。リグニン化合物を用いた場合、合成有機防縮剤を用いた場合と比較すると、充電受入性が低くなり易い。しかし、負極電極材料の平均細孔径を小さくするとともに、負極電極材料が特定のポリマー化合物を含むことで、有機防縮剤としてリグニン化合物を用いる場合でも、高い充電受入性を確保することができる。

40

【0098】

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。

【0099】

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。

50

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。

10

【0100】

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ルアルカン化合物、アミノ基を有するビスアリ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。有機防縮剤として、ビスアレーン化合物の縮合物を用いてもよい。

20

【0101】

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、より高い充電受入性を確保する上で有利である。過充電電気を低減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。

【0102】

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などが挙げられる。

30

【0103】

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。

40

【0104】

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。

【0105】

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

50

ず、過充電電気を低減する効果がさらに高まる観点からは、 $9000 \mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $8000 \mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましい。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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

【0109】

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。

【0110】

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

【0111】

負極電極材料は、第1有機防縮剤に加え、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。

【0112】

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%以上であってもよい。有機防縮剤の含有量がこのような範囲である場合、高い低温ハイレート放電容量を確保することができる。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。充電受入性の低下を抑制する効果がさらに高まる観点からは、有機防縮剤の含有量は、 0.3 質量%以下が好ましく、 0.25 質量%以下がより好ましく、 0.2 質量%以下または 0.15 質量%以下がさらに好ましく、 0.12 質量%以下であってもよい。

【0113】

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） 0.5 質量%以下、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 0.3 質量%以下、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 0.25 質量%以下、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 0.2 質量%以下、 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 0.15 質量%以下、あるいは 0.005 質量%以上（または 0.01 質量%以上） 0.12 質量%以下であってもよい。

【0114】

（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、ファーネスブラック、ランプブラックなどが例示される。ファーネスブラックには、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

10

20

30

40

50

、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。

【0115】

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。

【0116】

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、0.10質量%以上5質量%以下、または0.10質量%以上3質量%以下であってもよい。

【0117】

(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。

【0118】

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。

【0119】

(負極電極材料の平均細孔径およびかさ密度の測定、ならびに負極電極材料または構成成分の分析)

以下に、負極電極材料の平均細孔径およびかさ密度の測定方法、ならび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。測定または分析の前に、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。乾燥後に負極板に貼付部材が含まれる場合には、剥離により貼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。

【0120】

(1) 平均細孔径の測定

未粉碎の試料Aについて、水銀圧入法により、平均細孔径を測定する。より具体的には、水銀ポロシメータを用いて、試料Aの積算細孔容積分布を測定し、細孔直径と積算細孔容積との関係を求める。積算細孔容積の中央値に相当する細孔直径を求める。この細孔直径(つまり、体積中央細孔直径)を、体積基準の細孔分布におけるメディアン径(平均細孔径)とする。なお、測定の圧力範囲は、0.05psia以上30000psia以下(0.345kPa以上20700kPa以下)とする。また、細孔分布は、孔径が17nm以上340 μ m以下の範囲について求められる。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。

【0121】

(2) 負極電極材料のかさ密度の測定

未粉碎の試料Aについて、水銀ポロシメータを用いて、水銀圧入法により、かさ密度を求める。なお、かさ密度の測定に使用される未粉碎の試料Aは、負極板の面方向における中央付近から採取される。かさ密度の測定についてより具体的に説明する。まず、未粉碎の試料Aを所定量採取し、質量を測定する。この試料A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、0.5psia以上0.55psia以下(3.45kPa以上3.79kPa以下)の圧力で水銀を満たして、試料Aのかさ容積を測定し、測定した試料Aの質量をかさ容積で除することにより、負極電極材料のかさ密度を求める。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

10

20

30

40

50

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つの負極板を含む場合、負極電極材料の密度は当該負極板から採取した負極電極材料について求められる。極板群が2つの負極板を含む場合、負極電極材料の密度は2つの負極板のそれぞれから採取した負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つ以上の負極板を含む場合、負極電極材料の密度は、極板群の両端の極板以外である負極板から任意に選択される2つの負極板から採取した負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つの負極板のうち2つの負極板が極板群の両端の極板である場合には、負極電極材料の密度は、残る1つの負極板から採取した負極電極材料について求められる。

【0122】

(3) ポリマー化合物の分析

(3-1) 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±0.1gの試料Aに150.0±0.1mL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。

【0123】

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3.2ppm以上3.8ppm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。

【0124】

装置：日本電子(株)製、AL400型核磁気共鳴装置

観測周波数：395.88MHz

パルス幅：6.30μs

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：7.24ppm

試料管直径：5mm

【0125】

¹H-NMRスペクトルから、ケミカルシフトが3.2ppm以上3.8ppm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。

【0126】

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3.2ppm~3.8ppm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3.2ppmと3.8ppm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3.8ppmを超え4.0ppm以下の範囲に存在するピーク

10

20

30

40

50

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。

【0127】

(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) 2.1m

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)

注入量：1 μL ~ 2 μL

【0128】

(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。

【0129】

(3-2) 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。

【0130】

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

(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。)

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。

【0131】

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_n 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。

【0132】

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。

【0133】

（3-3）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。

【0134】

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.

濃度：0.20質量%

注入量：10 μL

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）

【0135】

（4）有機防縮剤の分析

（4-1）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1 mol/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。

【0136】

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。

【0137】

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

10

20

30

40

50

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。

【0138】

(4-2) 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(4-1)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。

【0139】

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。

【0140】

(4-3) 有機防縮剤中の硫黄元素の含有量

上記(4-1)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。

【0141】

(4-4) 有機防縮剤のMw測定

上記(4-1)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。

【0142】

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)

【0143】

(5) 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。得られた溶液を濾過して、炭素質材料、硫酸バリウム等の固形分を濾別する。

【0144】

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

10

20

30

40

50

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 ± 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。

【0145】

（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。

【0146】

化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の負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。

【0147】

（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。

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

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。

【0151】

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。

【0152】

化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の正極板を含む極板群を浸

10

20

30

40

50

漬させた状態で、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。

【0153】

(セパレータ)

負極板と正極板との間には、セパレータを配置することができる。セパレータとしては、不織布、および微多孔膜から選択される少なくとも一種などが用いられる。

【0154】

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。繊維としては、ガラス繊維、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）、パルプ繊維などを用いることができる。中でも、ガラス
繊維が好ましい。不織布は、繊維以外の成分（例えば、耐酸性の無機粉体、結着剤として
のポリマー）などを含んでもよい。

10

【0155】

一方、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膜が好ましい。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。

20

【0156】

セパレータは、例えば、不織布のみで構成してもよく、微多孔膜のみで構成してもよい。
また、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、異種または同種の
素材を貼り合わせた物、または異種または同種の素材において凹凸をかみ合わせた物など
であってもよい。

【0157】

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。正極板および負極
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。

30

40

【0158】

(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。

50

【 0 1 5 9 】

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。

【 0 1 6 0 】

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。

【 0 1 6 1 】

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。

【 0 1 6 2 】

（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。

【 0 1 6 3 】

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。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、負極電極材料の平均細孔径が上記の範囲であり、負極電極材料が有機防縮剤および上記のポリマー化合物を含むという条件を充足していれば、この負極板について充電受入性の低下を抑制する効果が得られるとともに、このような負極板の枚数に応じて、過充電電気量を低減する効果が得られる。充電受入性の低下をさらに抑制するとともに、過充電電気量の高い低減効果を確保する観点からは、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、上記の条件を充足することが好ましい。極板群に含まれる負極板のうち、上記の条件を充足する負極板の比率は、100%以下である。極板群に含まれる負極板の全てが、上記の条件を充足してもよい。

【 0 1 6 4 】

鉛蓄電池が、2つ以上のセルを有する場合には、少なくとも一部のセルの極板群が上記のような条件を充足する負極板を備えていればよい。充電受入性の低下をさらに抑制するとともに、過充電電気量の高い低減効果を確保する観点からは、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）が、上記の条件を充足する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、上記の条件を充足する負極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、上記の条件を充足する負極板を備えることが好ましい。

【 0 1 6 5 】

図1に、本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の一例の外観を示す。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12を具備する。電槽12内は、隔壁13により、複数のセル室14に仕切られている。各セル室14には、極板群11が1つずつ収納されている。電槽12の開口部は、負極端子16および正極端子17を具備する蓋15で閉じられる。蓋15には、セル室毎に液口栓18が設けられている。補水の際には、液口栓18を外して補水液が補給される。液口栓18は、セル室14内で発生したガスを電池外に排出する機能を有してもよい。

【 0 1 6 6 】

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

10

20

30

40

50

層することにより構成されている。ここでは、負極板 2 を収容する袋状のセパレータ 4 を示すが、セパレータの形態は特に限定されない。電槽 1 2 の一方の端部に位置するセル室 1 4 では、複数の負極板 2 を並列接続する負極棚部 6 が貫通接続体 8 に接続され、複数の正極板 3 を並列接続する正極棚部 5 が正極柱 7 に接続されている。正極柱 7 は蓋 1 5 の外部の正極端子 1 7 に接続されている。電槽 1 2 の他方の端部に位置するセル室 1 4 では、負極棚部 6 に負極柱 9 が接続され、正極棚部 5 に貫通接続体 8 が接続される。負極柱 9 は蓋 1 5 の外部の負極端子 1 6 と接続されている。各々の貫通接続体 8 は、隔壁 1 3 に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室 1 4 の極板群 1 1 同士を直列に接続している。

【 0 1 6 7 】

正極棚部 5 は、各正極板 3 の上部に設けられた耳部同士をキャストオンストラップ方式またはバーニング方式で溶接することにより形成される。負極棚部 6 も、正極棚部 5 の場合に準じて各負極板 2 の上部に設けられた耳部同士を溶接することにより形成される。

10

【 0 1 6 8 】

なお、鉛蓄電池の蓋 1 5 は、一重構造（単蓋）であるが、図示例の場合に限らない。蓋 1 5 は、例えば、中蓋と外蓋（または上蓋）とを備える二重構造を有してもよい。二重構造を有する蓋は、中蓋と外蓋との間に、中蓋に設けられた還流口から電解液を電池内（中蓋の内側）に戻すための還流構造を備えてもよい。

【 0 1 6 9 】

本明細書中、過充電電気量および充電受入性のそれぞれは、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、2 V / セル、定格 5 時間率容量は 3 2 A h である。

20

【 0 1 7 0 】

(a) 過充電電気量

試験電池を用いて、以下の条件で実施する。

J I S D 5 3 0 1 : 2 0 1 9 に指定される通常の 4 分 - 1 0 分試験よりも過充電条件にするために、放電 1 分 - 充電 1 0 分の試験（1 分 - 1 0 分試験）を 75 ± 3 で実施する（高温軽負荷試験）。高温軽負荷試験では充放電を 1 2 2 0 サイクル繰り返す。1 2 2 0 サイクルまでの各サイクルにおける過充電電気量（充電電気量 - 放電電気量）を合計して、過充電電気量の積算値（A h）を求め、この積算値に基づいて過充電電気量を評価する。

30

放電：2 5 A、1 分

充電：2 . 4 7 V / セル、2 5 A、1 0 分

水槽温度：7 5 \pm 3

【 0 1 7 1 】

(b) 充電受入性

満充電後の試験電池を用いて、1 0 秒目電気量を測定する。具体的には、試験電池を、6 . 4 A で 3 0 分放電し、1 6 時間放置する。その後、試験電池を電流の上限を 2 0 0 A とし 2 . 4 2 V / セルで定電圧充電し、このときの 1 0 秒間の積算電気量（1 0 秒目電気量）を測定する。いずれの作業も、2 5 \pm 2 の水槽中で行う。1 0 秒目電気量に基づいて充電受入性を評価する。

40

【 0 1 7 2 】

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。

【 0 1 7 3 】

(1) 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、有機防縮剤と、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹ H - N M R スペクトルのケミカルシフトにおいて、3 . 2 p p m 以上 3 . 8 p p m 以下の

50

範囲にピークを有するポリマー化合物を含み、

前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径（平均細孔径）は、 $2.15 \mu\text{m}$ 以下である、鉛蓄電池。

【0174】

(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 $-\text{CH}_2-$ 基および/または $-\text{CH}<$ 基とを含み、

前記 $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルにおいて、前記ピークの積分値と前記 $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と前記 $-\text{CH}<$ 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、50%以上、80%以上、85%以上、または90%以上であってよい。

10

【0175】

(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 C_2-4 アルキレンユニットの繰り返し構造を含んでもよい。

【0176】

(4) 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、有機防縮剤と、オキシ C_2-4 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、

20

前記負極電極材料の体積基準の細孔分布におけるメディアン径（平均細孔径）は、 $2.15 \mu\text{m}$ 以下である、鉛蓄電池。

【0177】

(5) 上記(1)～(4)のいずれか1つにおいて、負極電極材料の平均細孔径は、 $2.11 \mu\text{m}$ 以下であってよい。

【0178】

(6) 上記(1)～(5)のいずれか1つにおいて、負極電極材料の平均細孔径は、 $0.95 \mu\text{m}$ 以上、 $0.99 \mu\text{m}$ 以上または $1 \mu\text{m}$ 以上であってよい。

【0179】

(7) 上記(1)～(6)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料のかさ密度は、 $3.6 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $3.7 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $3.8 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上または $4.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であってよい。

30

【0180】

(8) 上記(1)～(7)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料のかさ密度は、 $5.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下または $5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であってよい。

【0181】

(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、300万以下、200万以下、50万以下、10万以下、50000以下、20000以下、10000以下、5000以下、4000以下、3000以下、または2500以下の化合物を含んでもよい。

40

【0182】

(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、500以上、1000以上、1500以上、または1800以上の化合物を含んでもよい。

【0183】

(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 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、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、

50

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、およびポリオールをポリ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。

【0184】

(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。

【0185】

(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。

10

【0186】

(14) 上記(12)または(13)において、前記ポリマー化合物における前記オキシプロピレンユニットの割合は、5mol%以上、10mol%以上または20mol%以上であってもよい。

20

【0187】

(15) 上記(12)~(14)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物における前記オキシプロピレンユニットの割合は、100mol%以下、90mol%以下、75mol%以下、60mol%以下、50mol%以下または43mol%以下であってもよい。

【0188】

(16) 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。

30

【0189】

(17) 上記(16)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。

【0190】

(18) 上記(16)または(17)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。

【0191】

(19) 上記(11)、および(16)~(18)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。

40

【0192】

(20) 上記(19)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。

【0193】

(21) 上記(19)または(20)において、前記ポリマー化合物は、オレイン酸ポリ

50

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。

【0194】

(22) 上記(19)～(21)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物のHLBは、4以上、または4.3以上であってもよい。

【0195】

(23) 上記(19)～(22)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物のHLBは、18以下、10以下、9以下、または8.5以下であってもよい。

【0196】

(24) 上記(1)～(23)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、8ppm以上、10ppm以上、20ppm以上、または30ppm以上であってもよい。

【0197】

(25) 上記(1)～(24)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、1000ppm以下、1000ppm未満、700ppm以下、600ppm以下、500ppm以下、400ppm以下、300ppm以下、200ppm以下、160ppm以下、150ppm以下、120ppm以下、または100ppm以下であってもよい。

【0198】

(26) 上記(1)～(25)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、0.005質量%以上、または0.01質量%以上であってもよい。

【0199】

(27) 上記(1)～(26)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、0.5質量%以下、0.3質量%以下、0.25質量%以下、0.2質量%以下、0.15質量%以下、または0.12質量%以下であってもよい。

【0200】

(28) 上記(1)～(27)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤(または前記負極電極材料)は、硫黄元素含有量が2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上または3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上の第1有機防縮剤を含んでもよい。

【0201】

(29) 上記(28)において、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、または8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

【0202】

(30) 上記(28)または(29)において、前記第1有機防縮剤のMwは、7000以上であってもよい。

【0203】

(31) 上記(28)～(30)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤のMwは、100,000以下、または20,000以下であってもよい。

【0204】

(32) 上記(1)～(31)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤(または前記負極電極材料)は、硫黄元素含有量が2000 $\mu\text{mol/g}$ 未満の第2有機防縮剤を含んでもよい。

【0205】

(33) 上記(32)において、前記第2有機防縮剤の硫黄元素含有量は、1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、または800 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

10

20

30

40

50

【0206】

(34) 上記(32)または(33)において、前記第2有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $400 \mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。

【0207】

(35) 上記(32)～(34)のいずれか1つにおいて、前記第2有機防縮剤のMwは、7000未満であってもよい。

【0208】

(36) 上記(32)～(35)のいずれか1つにおいて、前記第2有機防縮剤のMwは、3000以上であってもよい。

【0209】

(37) 上記(1)～(36)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤(または前記負極電極材料)は、少なくともリグニン化合物を含んでもよい。

【0210】

(38) 上記(1)～(37)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料は、さらに炭素質材料を含んでもよい。

【0211】

(39) 上記(38)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、0.05質量%以上、または0.10質量%以上であってもよい。

【0212】

(40) 上記(38)または(39)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、または3質量%以下であってもよい。

【0213】

(41) 上記(1)～(40)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料は、さらに硫酸バリウムを含んでもよい。

【0214】

(42) 上記(41)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、0.05質量%以上、または0.10質量%以上であってもよい。

【0215】

(43) 上記(41)または(42)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。

【0216】

(44) 上記(1)～(43)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20における比重は、1.20以上または1.25以上であってもよい。

【0217】

(45) 上記(1)～(44)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20における比重は、1.35以下または1.32以下であってもよい。

【0218】

[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るものではない。

【0219】

《鉛蓄電池E1～E27、R1～R3およびC1～C5》

(1) 鉛蓄電池の準備(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、表に示すポリマー化合物と、表に示す有機防縮剤とを、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および有機防縮剤のそれぞれ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0.6質量%、カーボンブラックの含有量が0.3質量%となるように各成分を混合する。また、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負極電極材料のかさ密度が表に示す値となるように、硫酸水溶液の濃度および量を調節する。負極ペーストを、Pb-C

10

20

30

40

50

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。

【0220】

表に示す有機防縮剤としては、下記の成分が用いられる。

(e1) 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 $600 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 5500$ ）

(e2) ポリビスフェノール：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 $5000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 9600$ ）

(e3) ポリビスフェノール：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 $3000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 9000$ ）

(e4) ポリビスフェノール：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 $8000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 9200$ ）

(e5) ポリビスフェノール：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 $3000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 9600$ ）

(e6) ポリビスフェノール：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 $8000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w 9600$ ）

【0221】

(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、Pb - 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。

【0222】

(c) 試験電池の作製

試験電池は定格電圧 2V /セル、定格5時間率容量は 32Ah である。試験電池の極板群は、正極板7枚と負極板7枚で構成する。負極板はポリエチレン製の微多孔膜で形成された袋状セパレータに収容し、正極板と交互に積層し、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、電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池を作製する。満充電状態の鉛蓄電池における電解液の 20°C における比重は、 1.28 である。

【0223】

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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 3.2ppm 以上 3.8ppm 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 $-\text{CH}_2-$ 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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 3.2ppm 以上 3.42ppm 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 $-\text{CH}_2-$ に由来するピークが観察され、 3.42ppm を超え 3.8ppm 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 $-\text{CH}<$ および $-\text{CH}_2-$ に由来するピークが観察される。また、 $^1\text{H-NMR}$ 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。

【0224】

(2) 評価

(a) 過充電電気量

上記試験電池を用いて、既述の手順で過充電電気量の積算値を測定する。鉛蓄電池 C 1 の過充電電気量の積算値 (Ah) を 100 としたときの比率で各鉛蓄電池の過充電電気量を評価する。

【0225】

(b) 充電受入性

満充電後の試験電池を用いて、既述の手順で10秒目電気量を測定する。鉛蓄電池C1の10秒目電気量を100としたときの比率で各鉛蓄電池の充電受入性を評価する。

【0226】

結果を表1～表3に示す。表には、充電受入性の評価結果(A)の、過充電電気量の評価結果(B)に対する比(A)/(B)の値も合わせて示す。なお、表中の(A)/(B)は、実際の比(A)/(B)を100倍した値である。鉛蓄電池E1～E27は実施例である。鉛蓄電池R1～R3は参考例である。鉛蓄電池C1～C5は比較例である。

【0227】

【表1】

電池 No.	ポリマー化合物		有機防縮材				負極電極材料		充電受入性 (A)	過充電電気量 (B)	(A)/(B)
	種類	Mn 含有量 (質量ppm)	種類	Mw	S元素含有量 (μmol・g ⁻¹)	含有量 (質量%)	かさ密度 (g・cm ⁻³)	平均細孔径 (μm)			
C1	-	0	リグニン	5500	600		4.0	6.51	100	100	100
C2	-	0	リグニン	5500	600		4.5	3.90	102	113	90
C3	-	0	リグニン	5500	600	0.1	5.0	1.41	114	118	97
C4	-	0	ポリビスフェノール	9600	5000		3.0	2.25	105	114	92
C5	-	0	ポリビスフェノール	9600	5000		4.0	1.29	117	123	96
R1			リグニン	5500	600		4.0	6.79	85	80	107
R2	PPG 2000	82	リグニン	5500	600	0.1	4.5	4.10	81	79	103
R3			ポリビスフェノール	9600	5000		3.0	2.40	85	80	106
E1			リグニン	5500	600	0.1	5.0	1.54	107	85	126
E5						0.01		2.11	108	87	124
E6						0.05		1.88	109	86	127
E2	PPG 2000	82	ポリビスフェノール	9600	5000	0.1	4.0	1.52	109	85	128
E7						0.2		1.30	98	74	132
E8						0.25		1.16	90	68	132
E3			ポリビスフェノール	9000	3000	0.1	4.0	1.62	108	87	124
E4			ポリビスフェノール	9200	8000	0.1	4.0	1.35	113	89	127

PPG: ポリアロピレングリコール

【0228】

10

20

30

40

50

表 1 に示されるように、平均細孔径を小さくすると、充電受入性は向上するものの、過充電電気量が増加する（C 1 と C 2 ~ C 5 との比較）。負極電極材料の平均細孔径が 2 . 1 5 μm より大きい場合には、負極電極材料にポリマー化合物を用いることで、過充電電気量は低減されるものの、充電受入性が低下する（C 1 と R 1 との比較、C 2 と R 2 との比較、C 4 と R 3 との比較）。負極電極材料がポリマー化合物を含まない場合には、平均細孔径を小さくしても、(A) / (B) は 1 0 0 以下であり、低い過充電電気量と高い充電受入性とを両立できない（C 1 ~ C 5 ）。負極電極材料がポリマー化合物を含む場合でも、平均細孔径が 2 . 1 5 μm より大きい場合には、(A) / (B) は 1 0 0 より大きくなるものの、充電受入性の低下が大きくなる傾向がある（R 1 ~ R 3 ）。

【 0 2 2 9 】

それに対し、負極電極材料の平均細孔径が 2 . 1 5 μm 以下と小さい場合に、負極電極材料にポリマー化合物を用いると、過充電電気量を大きく低減できるとともに、高い充電受入性を確保することができる（E 1 ~ E 8 と C 1 ~ C 5 との比較）。E 1 ~ E 8 では、(A) / (B) も 1 0 0 を超える高い値が得られ、高い充電受入性と低い過充電電気量とを両立することができる。E 1 ~ E 8 において過充電電気量が低減されるのは、負極電極材料がポリマー化合物を含むことで、鉛の表面がポリマー化合物で薄く広範囲に渡って覆われ、水素過電圧が上昇して、過充電時に水素が発生する副反応に電気が消費されることが低減されることによるものと考えられる。また、鉛および硫酸鉛の表面を覆うポリマー化合物の被膜が薄いため、硫酸鉛の溶出および鉛イオンから鉛への還元反応が阻害されることが抑制されるとともに、細孔内における鉛イオンの移動および拡散が阻害されることも抑制されると考えられる。さらに、平均細孔径が小さいことで、鉛イオンの大きな拡散速度が得られる。これらにより、充電受入性の低下が抑制されると考えられる。このような優れた効果は、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が 8 2 p p m とごく僅かでも得られる。また、有機防縮剤の硫黄元素含有量が広い範囲で高い効果が得られる。

【 0 2 3 0 】

高い低温ハイレート放電容量を確保する観点からは、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量は、0 . 0 0 5 質量% 以上が好ましく、0 . 0 1 質量% 以上がより好ましい。より高い充電受入性を確保し易い観点からは、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量は、0 . 3 質量% 以下が好ましく、0 . 2 5 質量% 以下または 0 . 2 質量% 以下がより好ましく、0 . 1 5 質量% 以下または 0 . 1 2 質量% 以下がさらに好ましい。

【 0 2 3 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

電池 No.	ポリマー化合物		有機防縮剤			負極電極材料		充電受入性 (A)	過充電電気量 (B)	(A)/(B)	
	種類	Mn	含有量 (質量ppm)	種類	Mw	S元素含有量 (μmol・g ⁻¹)	含有量 (質量%)				かさ密度 (g・cm ⁻³)
C1	-	-	0	リジン	5500	600	0.1	4.0	6.51	100	100
C5	-	-	0	ポリスフェノール	9600	5000	0.1	4.0	1.29	117	123
E2	PPG	2000							1.52	109	85
E9	PPG	1000							1.34	110	99
E10	グリセリンのPPO付加物	4000							1.58	108	81
E11	PEG	2000							1.49	110	88
E12	PEG	20000							1.82	95	82
E13	PEG	2000000							1.98	93	81
E14	POP-POEブロック共重合体	8350							1.68	105	83
E15	POEPOPアシルエーテル (OPユニット43mol%)	1800	82	ポリスフェノール	9600	5000	0.1	4.0	1.40	112	86
E16	酢酸PPG	1900							1.45	113	87
E17	オレイン酸PEG(HLB 8.4)	500							1.32	111	83
E18	ジラウリン酸PEG(HLB 6.6)	630							1.33	109	85
E19	POEラウリンエーテル (HLB 12.4)	490							1.34	105	83
E20	ジオレイン酸PEG(HLB 8.4)	880							1.27	113	86

PPG: ポリプロピレングリコール
 PPO: ポリプロピレンオキシサイド
 PEG: ポリエチレングリコール
 POP: ポリオキシプロピレン
 POE: ポリオキシエチレン
 OP: オキシプロピレン

【0232】

表 2 に示されるように、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またはエステル化物を用いる場合にも、充電受入性の低下を抑制しながら、過充電電気量を低減することができる。なお、表 2 中に示されるエーテル化物またはエステル化物の Mn は、負極電極材料の調製に使用されるエーテル化物またはエステル化物の Mn である。

【0233】

10

20

30

40

50

【表 3】

電池 No.	ポリマー化合物		有機防縮剤			負極電極材料		充電受入性 (A)	過充電電気量 (B)	(A)/(B)		
	種類	Mn	含有量 (質量ppm)	種類	Mw	S元素含有量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	含有量 (質量%)				かさ密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	平均細孔径 (μm)
C1	-	-	0	リグニン	5500	600	0.1	4.0	6.51	100	100	100
C5	-	-	0	ポリスフェノール	9600	5000	0.1	4.0	1.29	117	123	96
E21	PPG	2000	30	ポリスフェノール	9600	5000	0.1	4.0	1.35	115	104	110
E22			10									
E23			30									
E24			60									
E2			82									
E25			120									
E26			160									
E27	300											

PPG: ポリアプロピレングリコール

【0234】

表3に示されるように、過充電電気量を低減する効果が高まる観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、10ppm以上が好ましく、20ppm以上または30ppm以上がより好ましい。より高い充電受入性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、400ppm以下が好ましく、300ppm以下または200ppm以下がより好ましく、160ppm以下または150ppm以下がさらに好ましく、120ppm以下または100ppm以下であってもよい。

【産業上の利用可能性】

【0235】

10

20

30

40

50

本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池は、例えば、P S O C条件下で充放電されるI S用鉛蓄電池としてアイドルリングストップ車に用いるのに適している。また、鉛蓄電池は、例えば、車両（自動車、バイクなど）の始動用電源、産業用蓄電装置（例えば、電動車両（フォークリフトなど）などの電源）として好適に利用できる。なお、これらは単なる例示であり、鉛蓄電池の用途はこれらに限定されない。

【符号の説明】

【0236】

- 1 : 鉛蓄電池
- 2 : 負極板
- 3 : 正極板
- 4 : セパレータ
- 5 : 正極棚部
- 6 : 負極棚部
- 7 : 正極柱
- 8 : 貫通接続体
- 9 : 負極柱
- 11 : 極板群
- 12 : 電槽
- 13 : 隔壁
- 14 : セル室
- 15 : 蓋
- 16 : 負極端子
- 17 : 正極端子
- 18 : 液口栓

10

20

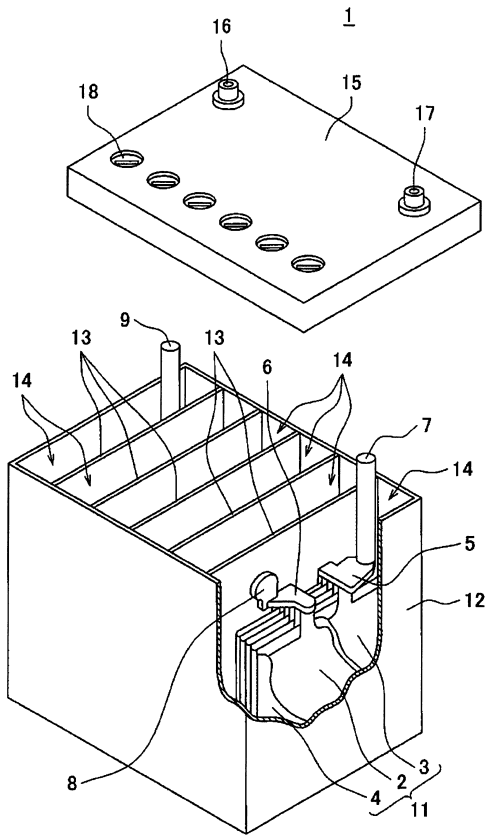
30

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2018-018803(JP,A)
特開昭60-182662(JP,A)
特開平09-147869(JP,A)
特開昭51-047237(JP,A)
中国特許出願公開第108630937(CN,A)
中国特許出願公開第101937996(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/84
H01M 10/00 - 10/39