(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月2日(02.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/113633 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/14 (2006.01) *H01M 10/06* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/039830

(22) 国際出願日： 2021年10月28日(28.10.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-197585 2020年11月27日(27.11.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ＧＳユアサ (**GS YUASA INTERNATIONAL LTD.**) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 Kyoto (JP).

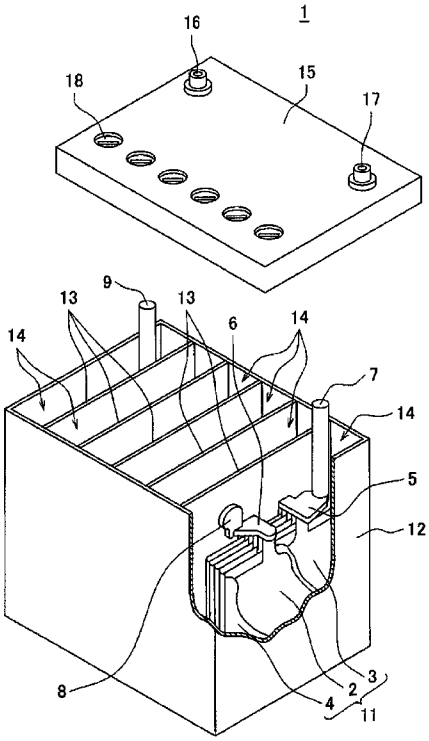
(72) 発明者: 小嶋 力郎 (**KOJIMA Rikio**); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 株式会社ＧＳユアサ内 Kyoto (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

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

(54) 発明の名称： 鉛蓄電池



(57) **Abstract:** This lead storage battery comprises at least one cell provided with an electrode plate group and an electrolyte. The electrode plate group comprises: a negative electrode plate; a positive electrode plate; and a separator that is interposed between the negative electrode plate and the positive electrode plate. The negative electrode plate comprises a negative electrode material. The negative electrode material includes a polymer compound having a peak within a range of 3.2ppm to 3.8ppm, in a chemical shift in a ^{1}H-NMR spectrum measured using heavy chloroform as a solvent. The positive electrode plate comprises a positive electrode material. The positive electrode material has a mass proportion in relation to the negative electrode material of 1 to 1.4.

(57) 要約：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。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る。前記負極板は、負極電極材料を備える。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^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有するポリマー化合物を含む。前記正極板は、正極電極材料を備える。前記正極電極材料の前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である。

WO 2022/113633 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 鉛蓄電池

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。

[0003] 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。例えば、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。

[0004] また、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システム（ＩＳＳ）車に搭載される鉛蓄電池は、ＰＳＯＣで使用される。鉛蓄電池がＰＳＯＣで繰り返し使用されると、電池上部の電解液比重が低く、電池下部の電解液比重が高くなる成層化が進行することがある。成層化が進行すると、電極板の下部で硫酸鉛が蓄積し易くなる。硫酸鉛の蓄積が顕著になると、蓄積した硫酸鉛が充電しても鉛に還元されにくくなる現象（サルフェーション）が起こる。一方、電極板の上部側で充放電反応が起こり易くなるため、正極板の上部側で正極電極材料の軟化、脱落が顕著になる。これらの結果、鉛蓄電池の寿命が低下する。そのため、鉛蓄電池をＰＳＯＣで使用したときの寿命の向上が求められている。

[0005] 特許文献２は、セル室を有する電槽と、前記セル室内に設けられており、

セパレータと、前記セパレータを介して交互に積層された正極板及び負極板とを有する極板群と、セル室内に収容された電解液と、を備える鉛蓄電池を開示している。前記正極板は、正極材によって構成される正極材充填部と、前記正極材充填部を支持する正極集電体と、当該集電体の上部周縁部に設けられた正極耳部とを有し、前記負極板は、負極材によって構成される負極材充填部と、負極材充填部を支持する負極集電体と、当該集電体の上部周縁部に設けられた負極耳部とを有している。前記正極材充填部及び前記負極材充填部の総表面積をＳ１とし、前記正極材充填部及び前記負極材充填部の総表面積をＳ１とし、前記正極材充填部及び前記負極材充填部の見かけ総体積をＶ１とすると、Ｓ１／Ｖ１は８．９ｃｍ$^{-1}$以上であり、前記正極材の質量をｐ１とし、前記負極材の質量をｎ１とすると、ｐ１／ｎ１は１．３５以上である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－１４９９８１号公報

特許文献2：国際公開第２０１７／０９９１４４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 鉛蓄電池をＰＳＯＣサイクルで充放電する場合、特に、サルフェーションが寿命に大きく影響する。サルフェーションを抑制するには、正極電極材料の負極電極材料に対する質量比（以下、ＰＡＭ／ＮＡＭ比と称する）を小さくする方が有利である。しかし、実際にＰＡＭ／ＮＡＭ比を小さくしても、ＰＳＯＣ寿命性能をそれほど向上できない。また、ＰＡＭ／ＮＡＭ比を小さくすると、電解液の減少が顕著になる。従って、ＰＳＯＣサイクルで鉛蓄電池を充放電した場合の高い寿命性能を確保しながら、電解液の減少量を低減することは困難である。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一側面は、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、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する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前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である、鉛蓄電池に関する。

[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、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、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である、鉛蓄電池に関する。

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。

発明を実施するための形態

[0011] 一般に、鉛蓄電池では、ＰＡＭ／ＮＡＭ比を小さくすると、負極電極材料

の利用率が低下するため、負極板におけるサルフェーションが軽減され、ＰＳＯＣサイクルで充放電を繰り返したときの寿命性能（以下、ＰＳＯＣ寿命と称することがある）をある程度向上することができる。しかし、負極板の電位が貴な方向にシフトすることで、水素過電圧が小さくなるため、過充電時の電解液の減少が顕著になる。そのため、一般的な鉛蓄電池では、ＰＡＭ／ＮＡＭ比が１．５程度に設定されていることが多い。

[0012] ＰＡＭ／ＮＡＭ比を１．４以下に制御すると、負極板におけるサルフェーションを軽減することができる。ところが、ＰＡＭ／ＮＡＭ比が１．４以下では、正極規制になり、正極電極材料の利用率が上がることで、正極電極材料の軟化が進行し易くなる。ＰＡＭ／ＮＡＭ比が１．４以下では、上述のように、充電時のガス発生が顕著になるため、発生したガスにより、軟化した正極電極材料が脱落して鉛蓄電池の寿命となる。そのため、実際には、ＰＡＭ／ＮＡＭ比を１．４以下に制御しても、ＰＳＯＣ寿命性能はそれほど向上しない。

[0013] 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^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有するポリマー化合物を含む。正極板は、正極電極材料を備える。正極電極材料の負極電極材料に対する質量比（ＰＡＭ／ＮＡＭ比）は、１以上１．４以下である。

なお、上記の^{1}Ｈ－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$Ｃ_{2-4}$アルキレンユニットに由来する。

[0014] 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、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む。正極板は、正極電極材料を備える。正極電極材料の前記負極電極材料に対する質量比（ＰＡＭ／ＮＡＭ比）は、１以上１．４以下である。

[0015] 本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、ＰＡＭ／ＮＡＭ比を１以上１．４以下に制御するとともに、負極電極材料が上記のようなポリマー化合物を含む。このような構成により、電解液の減少量を低減しながら、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。電解液の減少量低減は、鉛蓄電池の長寿命化に有利である。

[0016] 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、電解液の減少量を低減しながら、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができるのは、次のような理由によると考えられる。まず、オキシC_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造により、ポリマー化合物が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。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、充電時および過充電時に水素ガスが発生する副反応が起こり難くなる。これにより、電解液の減少量を低減することができる。また、ＰＡＭ／ＮＡＭ比が１以上１．４以下の場合、充放電により正極電極材料の軟化が進行し易くなるが、ポリマー化合物の作用により水素ガスの発生が制限されることで、正極電極材料の脱落が抑制される。よって、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。ごく僅かな量のポリマー化合物でも、電解液の減少を低減する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、鉛の近傍に存在させることができ、これにより、オキシC_{2-4}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と考えられる。また、ＰＡＭ／ＮＡＭ比が＜１となると、負極板全体において、ポリマー化合物による水素過電圧を上昇させる効果が得られ難くなるため、電解液の減少量を低減し難くなる。

[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。

[0018] なお、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４では、負極電極材料がポリマー化合物を含むことで、電解液の減少を低減する効果は得られるが、負極電極材料がポリマー化合物を含まない場合に比べてＰＳＯＣ寿命性能は低下する。負極電極材料がポリマー化合物を含む場合、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および鉛イオンから鉛に還元される際の電子の授受が阻害される傾向がある。ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４の場合、負極規制となり、サルフェーションにより寿命となる。そのため、硫酸鉛の表面に付着したポリマー化合物による上記の阻害作用が顕在化して、上記のようにＰＳＯＣ寿命性能が低下すると考えられる。このように、ＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４と、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４とで、ポリマー化合物によるＰＳＯＣ寿命性能の挙動は全く異なる。

[0019] 電解液の減少量をさらに低減する観点からは、ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１．１以上が好ましい。

[0020] 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水素ガスの発生を低減することができる。よって、電解液の減少量を低減しながら、優れたＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。より高いＰＳＯＣ寿命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、６００ｐｐｍ以下であることが好ましい。電解液の減少量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、１０ｐｐｍ以上であることが好ましい。

[0021] 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－ＣＨ$_2$－基および／または－ＣＨ＜基とを含んでもよい。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍのピークの積分値と、酸素原子に結合した－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－ＣＨ＜基の水素原子のピークの積分値との合計に占める３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍ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Ｃ$_{2-4}$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、電解液の減少量を低く抑えることができるとともに、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。

[0022] ^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍのケミカルシフトの範囲にピークを有するポリマー化合物は、オキシＣ$_{2-4}$アルキレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。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、電解液の減少量を低く抑えることができるとともに、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。

[0023] 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、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Ｃ$_{2-4}$アルキレングリコール、オキシＣ$_{2-4}$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Ｃ$_{2-4}$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、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。また、電解液の減少量を低く抑えることができる。

[0024] ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニット（－Ｏ－ＣＨ（－ＣＨ$_3$）－

CH_2－）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、これらのバランスに優れていると考えられる。よって、電解液の減少量を低く抑えることができるとともに、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保する上で有利である。

[0025] 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、硫酸鉛へのポリマー化合物の過度な被覆が抑制され、高い充電受入性を確保することができるため、より高いＰＳＯＣ寿命を得ることができる。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、電解液の減少量をより効果的に低減することができるとともに、より高い充電受入性が得られることでＰＳＯＣ寿命性能をさらに向上できる。

[0026] 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。

[0027] 鉛蓄電池は、液式（ベント式）鉛蓄電池として用いるのに適している。

[0028] 本明細書中、正極電電極材料および負極電極材料のそれぞれの質量、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した正極板または負極板について求められる。

[0029] （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。

[0030] 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。

[0031] （ＰＡＭ／ＮＡＭ比）

ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、鉛蓄電池の１つのセルに含まれる正極電極材料の合計質量の、１つのセルに含まれる負極電極材料の合計質量に対する比である。鉛蓄電池が２つ以上のセルを含む場合には、正極電極材料および負極電極材料の合計質量のそれぞれは、２つのセルについて求められる合計質量の平均値である。鉛蓄電池が３以上のセルを含む場合には、各平均値は、鉛蓄電池の端部に位置する１つのセルと、中央付近に位置する１つのセルとから求める。

[0032] （ポリマー化合物）

ポリマー化合物は、下記の（ｉ）および（ｉｉ）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^{1}Ｈ－Ｎ

ＭＲ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。

条件（ｉｉ）

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。

[0033] 上記（ｉ）において、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ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（ｉｉ）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。上記（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（ｉｉ）を充足するポリマー化合物の数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、３００以上であってもよい。

[0034] （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。

[0035] （数平均分子量）

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

[0036] （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。

[0037] 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。

[0038] （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。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。

[0039] 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。

[0040] ［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。

[0041] （負極集電体）

負極集電体は、鉛（Ｐｂ）または鉛合金の鋳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。

[0042] 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。

[0043] （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。

[0044] （ポリマー化合物）

ポリマー化合物は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する。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。

[0045] 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しい。繰り返し構造は、一種のオキシＣ$_{2-4}$アルキレンユニットを含んでもよく、二種以上のオキシＣ$_{2-4}$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。

[0046] 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。

[0047] ポリマー化合物としては、例えば、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（ポリＣ$_{2-4}$アルキレングリコール、オキシＣ$_{2-4}$アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、ポリオールのポリＣ$_{2-4}$アルキレンオキサイド付加物など）、これらのヒドロキシ化合物のエーテル

化物またはエステル化物などが挙げられる。

[0048] 共重合体としては、異なるオキシC_{2-4}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。

[0049] 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、$C_{5\sim14}$アルキレングリコールまたはC_{5-10}アルキレングリコールであってもよい。糖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C_{2-4}アルキレンユニットに相当し、少なくともC_{2-4}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。

[0050] エーテル化物は、上記のオキシC_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の－ＯＨ基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される－ＯＨ基）がエーテル化された－ＯＲ^{2}基を有する（式中、Ｒ^{2}は有機基である。）。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエーテル化されていてもよく、全ての末端がエーテル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一方の末端が－ＯＨ基で、他方の末端が－ＯＲ^{2}基であってもよい。

[0051] エステル化物は、上記オキシC_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造を有

するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の－ＯＨ基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される－ＯＨ基）がエステル化された－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{3}基を有する（式中、Ｒ^{3}は有機基である。）。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエステル化されていてもよく、全ての末端がエステル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一方の末端が－ＯＨ基で、他方の末端が－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{3}基であってもよい。

[0052] 有機基Ｒ^{2}およびＲ^{3}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。

[0053] 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、ビフェニル、ビスアリールアルカン（例えば、ビスＣ$_{6-10}$アリールＣ$_{1-4}$アルカン（２，２－ビスフェニルプロパン））が挙げられる。

[0054] 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

。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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、C_{2-30}アルケニル基またはC_{2-26}アルケニル基であってもよく、C_{2-22}アルケニル基またはC_{2-20}アルケニル基であってもよく、C_{10-20}アルケニル基であってもよい。

[0061] ポリマー化合物のうち、オキシC_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物およびオキシC_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を用いると、ＰＳＯＣ寿命性能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電解液の減少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。

[0062] 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、充電受入性の低下を抑えて、ＰＳＯＣ寿命性能をさらに向上できるため、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。

[0063] 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。

[0064] 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。ポリ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、電解液の減少量を低減しながら、より高いＰＳＯＣ寿命性能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、Ｍｎ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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保できるとともに、電解液の減少量を顕著に低減できるため、好ましい。

[0068] 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ＰＳＯＣ寿命性能を確保し易い観点からは、ポリマー化合物のＨＬＢは、１８以下が好ましく、１０以下または９以下がより好ましく、８．５以下がさらに好ましい。

[0069] ポリマー化合物のＨＬＢは、４以上（または４．３以上）１８以下、４以上（または４．３以上）１０以下であってもよい。電解液の減少抑制とＰＳＯＣ寿命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）９以下、あるいは４以上（または４．３以上）８．５以下が好ましい。

[0070] なお、ＨＬＢは、Ｈｙｄｒｏｐｈｉｌｅ 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。

[0071] オキシC_{2-4}アルキレンの繰り返し構造が少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む場合も好ましい。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、電解液の減少量を低く抑えながら、高いＰＳＯＣ寿命性能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、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ

～３．８ｐｐｍの範囲に、オキシプロピレンユニットの－ＣＨ＜および－ＣＨ$_2$－に由来するピークを有する。これらの基における水素原子の原子核の周囲の電子密度が異なるため、ピークがスプリットした状態となる。このようなポリマー化合物は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、例えば、３．２ｐｐｍ以上３．４２ｐｐｍ以下の範囲と、３．４２ｐｐｍを超え３．８ｐｐｍ以下の範囲とのそれぞれにピークを有する。３．２ｐｐｍ以上３．４２ｐｐｍ以下の範囲のピークは、－ＣＨ$_2$－に由来し、３．４２ｐｐｍを超え３．８ｐｐｍ以下の範囲のピークは、－ＣＨ＜および－ＣＨ$_2$－に由来する。

[0072] 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Ｃ$_{2-4}$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、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。

[0073] 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。

[0074] 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^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルでは、３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍのピークの積分値の、こ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。電解液の減少量をさらに低減できるとともに、より高いＰＳＯＣ寿命性能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、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、－ＣＨ$_2$－基および－ＣＨ＜基のそれぞれの水素原子のピークは、ケミカルシフトが３．８ｐｐｍを超え４．０ｐｐｍ以下の範囲にある。

[0075] 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。

[0076] ポリマー化合物は、例えば、Ｍｎ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ＰＳＯＣ寿命性能を確保する観点からは、ポリマー化合物は、Ｍｎ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Ｍｎ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、Ｍｎ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、Ｍｎのピークを複数有してもよい。

[0077] 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。

[0078] 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。電解液の減少量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、１０００ｐｐｍ未満であってもよく、７００ｐｐｍ以下であってもよい。より高いＰＳＯＣ寿命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、６００ｐｐｍ以下が好ましく、５５０ｐｐｍ以下がより好ましく、５００ｐｐｍ以下または４００ｐｐｍ以下がさらに好ましい。

[0079] 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（または１０ｐｐｍ以上）１０００ｐｐｍ以下、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）１０００ｐｐｍ未満、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）７００ｐｐｍ以下、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）６００ｐｐｍ以下、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）５５０ｐｐｍ以下、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）５００ｐｐｍ以下、８ｐｐｍ（または１０ｐｐｍ以上）４００ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）１０００ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）１０００ｐｐｍ未満、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）７００ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）６００ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）５５０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）５００ｐｐｍ以下、あるいは２０ｐｐｍ以上（または３０ｐｐｍ以上）４００ｐｐｍ以下であってもよい。

[0080] （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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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に比較すると、充電受入性が低くなる傾向がある。しかし、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、充電受入性の低下が抑制され、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。

[0084] 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いてもよい。

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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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、高い充電受入性が得られ、より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保する上で有利である。電解液の減少量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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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、放電反応をスムーズに行い易い。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。充電受入性の低下を抑制してより高いＰＳＯＣ寿命性能を確保し易い観点からは、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％以下がより好ましい。

[0091] 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、あるいは０．００５質量％以上（または０．０１質量％以上）０．２５質量％以下であってもよい。

[0092] （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、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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] （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。

[0096] 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。

[0097] （負極電極材料または構成成分の分析）

以下に、負極電極材料またはその構成成分の分析方法について説明する。

（１）負極電極材料の定量

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。乾燥物（負極板）

の質量を測定する。次に、負極集電体から負極電極材料を掻き取って、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、必要に応じて粉砕され、負極電極材料の構成成分の分析に供される。

[0098] 負極電極材料を負極集電体から落とし、負極集電体をブラシなどで擦って、負極集電体に付着した負極電極材料を除去する。得られる負極集電体を水洗し、乾燥させた後、負極集電体の質量を測定する。負極板の質量から負極集電体の質量を減じることにより、負極電極材料の質量が求められる。セル中の全ての負極板について、負極電極材料の質量を合計することにより、セル中の負極電極材料の質量が求められる。

[0099] （２）ポリマー化合物の分析

（２－１）ポリマー化合物の定性分析

（ａ）オキシC_{2-4}アルキレンユニットの分析

粉砕した試料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時間撹拌し、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。

[0100] 抽出により得られるポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液から、クロロホルムを減圧下で留去することによりクロロホルム可溶分を回収する。クロロホルム可溶分を重クロロホルムに溶解させて、下記の条件で^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定する。この^{1}Ｈ－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C_{2-4}アルキレンユニットの種類を特定する。

[0101] 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

[0102] ^{1}Ｈ－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（$Ｖ_{1}$）を求める。また、ポリマー化合物の末端基に結合した酸素原子に対して結合した－$ＣＨ_{2}$－基および－ＣＨ＜基の水素原子のそれぞれについて、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるピークの積分値の合計（$Ｖ_{2}$）を求める。そして、$Ｖ_{1}$および$Ｖ_{2}$から、$Ｖ_{1}$が$Ｖ_{1}$および$Ｖ_{2}$の合計に占める割合（＝$Ｖ_{1}$／（$Ｖ_{1}$＋$Ｖ_{2}$）×１００（％））を求める。

[0103] なお、定性分析で、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおけるピークの積分値を求める際には、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、該当するピークを挟むように有意なシグナルがない２点を決定し、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については、スペクトルにおける３．８ｐｐｍと４．０ｐｐｍとの２点間を結ぶ直線をベースラインとする。

[0104] （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

オーブン温度：１８０～１２０℃

注入口温度：２４０℃

検出器温度：２４０℃

キャリアガス：Ｈｅ（流量：５０ｍＬ／分）

注入量：１μＬ～２μＬ

[0105] （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R^3）に対応するヨウ化物（R^3I）が生成するとともに、オキシC_{2-4}アルキレンユニットに対応するジヨードC_{2-4}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C_{2-4}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。

[0106] （２－２）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３．２～３．８ｐ

ｐｍ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。

[0107] $C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$

（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C_{2-4}アルキレンユニットの繰り返し構造の分子量）であり、N_aは繰り返し構造の主鎖の炭素原子に結合した水素原子の数である。N_r、M_rはそれぞれ基準物質の分子に含まれる水素数、基準物質の分子量であり、ｍ（ｇ）は抽出に使用した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。

[0108] 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。

[0109] なお、定量分析では、^{1}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。

[0110] （２－３）ポリマー化合物のＭｎ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Ｍｎ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Ｍｎ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。

[0111] 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：１ｍＬ／ｍｉｎ．

濃度：０．２０質量％

注入量：１０μＬ

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）

[0112] （３）有機防縮剤の分析

（３－１）負極電極材料中の有機防縮剤の定性分析

粉砕した試料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、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。

[0113] 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。

[0114] （３－２）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（３－１）と同様に、抽出物から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、負極電極材料中の有機防縮剤の含有量を求める。

[0115] 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。

[0116] （４）炭素質材料と硫酸バリウムの定量

粉砕した試料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。

[0117] 得られた固形分を水中に分散させて分散液を調整し、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℃±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。

[0118] （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。

[0119] 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。

[0120]（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。

[0121] 正極集電体は、鉛（Ｐｂ）または鉛合金の鋳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。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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 鉛蓄電池において、ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１．４以下である。より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保する観点からは、ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１．３５以下が好ましく、１．３以下または１．２５以下としてもよい。ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１以上である。電解液の減少量をさらに低減する観点からは、ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１．１以上が好ましい。

[0127] ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１以上（または１．１以上）１．４以下、１以上（または１．１以上）１．３５以下、１以上（または１．１以上）１．３以下、あるいは１以上（または１．１以上）１．２５以下であってもよい。

[0128] ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、例えば、各極板における電極材料の充填量を調節することにより調節できる。

[0129] ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、正極電極材料の質量を負極電極材料の質量で除することにより求められる。正極電極材料の質量は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した正極板から採取した正極電極材料を用いて行われる。正極電極材料の質量は以下の手順で測定される。

[0130] 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３～４時間水洗することにより、正極板中の電解液を取り除く。水洗した正極板を６０℃±５℃の恒温槽で５時間以上乾燥する。乾燥後に、正極板に貼付部材が含まれる場合には、剥離により正極板から貼付部材が除去される。乾燥物（正極板）の質量を測定する。次に正極電極材料を正極集電体から落とし、正極集電体に付着した正極電極材料をマンニット処理により

除去する。得られる正極集電体を水洗し、乾燥させた後、正極集電体の質量を測定する。正極板の質量から正極集電体の質量を減じることにより、正極電極材料の質量が求められる。セル中の全ての正極板について、正極電極材料の質量を合計することにより、セル中の正極電極材料の質量が求められる。

[0131] （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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136]（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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] （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。

[0141] 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。ＰＡＭ／ＮＡＭ比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ＰＡＭ／ＮＡＭ比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、当該負極板について充電受入性の低下が抑制され、当該負極板の枚数に応じて、ＰＳＯＣ寿命性能を向上する効果および電解液の減少量を低減する効果が得られる。より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保するとともに、電解液の減少量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んでもよい。

[0142] 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、ＰＡＭ／ＮＡＭ比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。より高いＰＳＯＣ寿命性能を確保するとともに、電解液の減少量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、ＰＡＭ／ＮＡＭ比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、ＰＡＭ／ＮＡＭ比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、ＰＡＭ／ＮＡＭ比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。

[0143] 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。

[0144] 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。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１２の一方の端部に位置するセル室１４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１５の外部の正極端子１７に接続されている。電槽１２の他方の端部に位置するセル室１４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１５の外部の負極端子１６と接続されている。各々の貫通接続体８は、隔壁１３に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室１４の極板群１１同士を直列に接続している。

[0145] 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。

[0146] なお、鉛蓄電池の蓋１５は、一重構造（単蓋）であるが、図示例の場合に限らない。蓋１５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。

[0147] 本明細書中、ＰＳＯＣ寿命性能および電解液の減少量のそれぞれは、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、１２Ｖ、定格２０時間率容量は６０Ａｈである。

[0148] （ａ）ＰＳＯＣ寿命性能

試験電池を用いて、ＥＮ　５０３４２－６に準拠して、アイドリングストップ条件で、ＰＳＯＣ試験を行う。具体的には、２５℃±２℃の水槽中で、鉛蓄電池について、下記の（放電１）を行った後、下記の（充電１）および（放電２）を１サイクルとして、８５サイクル繰り返す。放電末電圧が１０Ｖ以下になった時点で充放電を終了し、このときのサイクル数を求める。８５サイクルまでに１０Ｖ以下にならない場合は、下記の（充電２）、（放電３）、および（充電３）のステップに順次進み、（放電１）に戻る。このような操作を放電末電圧が１０Ｖ以下となるまで繰り返す。鉛蓄電池Ｃ１におけるサイクル数を１００としたときの比率（％）でＰＳＯＣ寿命性能を評価

する。

（放電１）１２Ａの電流値で２．５時間調整放電を行う。

（充電１）１４．４Ｖの電圧（最大電流２１Ａ）で４０分間充電する。

（放電２）にて２１Ａの電流値で３０分間放電を行う。

（充電２）１６．０Ｖの電圧（最大電流６Ａ）で１８ｈ充電を行う。

（放電３）３Ａの電流で１０．５Ｖになるまで放電を行う。

（充電３）１６．０Ｖの定電圧（最大電流１５Ａ）で２４ｈ充電を行う。

[0149] （ｂ）電解液の減少量

試験電池の質量（M_0）を測定する。６０℃±５℃の水槽中で、試験電池について、最大電流５０Ａで１４．４Ｖの定電圧充電を８４日間行う。充電後、水槽から取り出した試験電池を室温（２０～３５℃）になるまで放置した後、試験電池の質量（M_1）を測定する。M_0からM_1を差し引くことにより、電解液の減少量を求める。

[0150] 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。

[0151] （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、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する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前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である、鉛蓄電池。

[0152] （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－ＣＨ$_2$－基および／または－ＣＨ＜基とを

含み、

前記^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、前記ピークの積分値と前記－ＣＨ$_{2}$－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。

[0153] （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。

[0154] （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、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、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である、鉛蓄電池。

[0155] （５）上記（１）～（４）のいずれか１つにおいて、前記質量比は、１．１以上であってもよい。

[0156] （６）上記（１）～（５）のいずれか１つにおいて、前記質量比は、１．３５以下、１．３以下、または１．２５以下であってもよい。

[0157] （７）上記（１）～（６）のいずれか１つにおいて、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、８ｐｐｍ以上、１０ｐｐｍ以上、２０ｐｐｍ以上、３０ｐｐｍ以上であってもよい。

[0158] （８）上記（１）～（７）のいずれか１つにおいて、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、１０００ｐｐｍ以下、１０００ｐｐｍ未満、７００ｐｐｍ以下、６００ｐｐｍ以下、５５０ｐｐｍ以下、５００ｐ

ｐｍ以下、または４００ｐｐｍ以下であってもよい。

[0159] （９）上記（１）～（８）のいずれか１つにおいて、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、１０００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。

[0160] （１０）上記（９）において、化合物のＭｎは、３００以上、４００以上、または５００以上であってもよい。

[0161] （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、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC_{2-4}アルキレングリコール、オキシC_{2-4}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C_{2-4}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。

[0162] （１２）上位（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。

[0163] （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）、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。

[0164] （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。

[0165] （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。

[0166] （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。

[0167] （１７）上記（１１）および（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。

[0168] （１８）上記（１７）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。

[0169] （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。

[0170] （２０）上記（１７）～（１９）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。

[0171] （２１）上記（１７）～（２０）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。

[0172] （２２）上記（１）～（２１）のいずれか１つにおいて、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％以上であってもよい。

[0173] （２３）上記（１）～（２２）のいずれか１つにおいて、負極電極材料中の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、または０．２５質量％以下であってもよい。

[0174] （２４）上記（１）～（２３）のいずれか１つにおいて、負極電極材料中の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。

[0175] （２５）上記（１）～（２４）のいずれか１つにおいて、負極電極材料中の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。

[0176] （２６）上記（１）～（２５）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。

[0177] （２７）上記（２６）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。

[0178] （２８）上記（２６）または（２７）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。

[0179] （２９）上記（１）～（２８）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。

[0180] （３０）上記（１）～（２９）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。

[0181] ［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。

[0182] 《鉛蓄電池Ｅ１～Ｅ２０、Ｒ１～Ｒ２、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１～表４に示すポリマー化合物と、リグニンスルホン酸ナトリウムとを、適量の硫酸水溶液と混合して、負極ペーストを得る。このとき、いずれも既述の手順で求められる、負極電極材料中のポリマー化合物が表１～表４に示す値となるとともに、リグニンスルホン酸ナトリウムが０．１質量％、硫酸バリウムの含有量が０．４質量％、カーボンブラックの含有量が０．２質量％となるように各成分を混合する。負極ペーストを、Ｐｂ－Ｃａ－Ｓｎ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。

[0183] 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ＰＡＭ／ＮＡＭ比が表に示す値となるように、負極ペーストの充填量を調節する。

[0184] （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－Ｃａ－Ｓｎ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。

[0185] 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ＰＡＭ／ＮＡＭ比が表に示す値となるように、正極ペーストの充填量を調節する。

[0186] （ｃ）試験電池の作製

試験電池は定格電圧１２Ｖ、定格２０時間率容量は６０Ａｈである。試験電池の極板群は、正極板７枚と負極板８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℃における比重は、１．２８である。

[0187] 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}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－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}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－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－ＣＨ＜および－ＣＨ$_2$－に由来するピークが観察される。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍのピークの積分値と、酸素原子に結合した－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－ＣＨ＜基の水素原子のピークの積分値との合計に占める３．２ｐｐｍ～３．８ｐｐｍのピークの積分値の割合は、９６～１００％である。

[0188] （２）評価

（ａ）評価１：ＰＳＯＣ寿命性能

上記鉛蓄電池を用いて、既述の手順でＰＳＯＣ試験を行う。鉛蓄電池Ｃ１におけるサイクル数を１００としたときの、各鉛蓄電池のサイクル数の比率（％）で、ＰＳＯＣ寿命性能を評価する。

[0189] （ｂ）評価２：電解液の減少量

上記鉛蓄電池を用い、既述の手順で電解液の減少量を求める。鉛蓄電池Ｃ

１における電解液の減少量を１００としたときの比率（％）で電解液の減少量を評価する。

[0190] 結果を表１～表４に示す。表には、ポリマー化合物のＭｎおよびＨＬＢについても示す。なお、表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。表２中に示されるＰＰＧのＭｎは、既述の手順で求められるＭｎである。Ｅ１～Ｅ２０は実施例である。Ｒ１～Ｒ２は参考例である。Ｃ１～Ｃ５は比較例である。

[0191] [表1]

電池No.	PAM/NAM比	ポリマー化合物				PSOC寿命性能(%)	電解液の減少量(%)
		種類	Mn	HLB	含有量(質量ppm)		
C1	1.50	-	-	-	0	100	100
C2	1.40	-	-	-	0	123	139
C3	1.25	-	-	-	0	120	172
C4	1.20	-	-	-	0	115	190
C5	1.10	-	-	-	0	105	220
R1	1.50	オレイン酸PEG	500	8.4	200	95	57
E1	1.40	オレイン酸PEG	500	8.4	200	134	65
E2	1.35					150	70
E3	1.25					165	75
E4	1.10					170	90
E5	1.00					168	97

PEG: ポリエチレングリコール

[0192] 表１に示されるように、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４では、負極電極材料がポリマー化合物を含むことで、電解液の減少量は低下するが、ＰＳＯＣ寿命性能は低下する（Ｃ１とＲ１との比較）。これは、Ｒ１では、ポリマー化合物が硫酸鉛の表面にも付着した状態になることで、Ｃ１に比べて、硫酸鉛が蓄積し易くなり、ＰＳＯＣ寿命性能が低下したと考えられる。

[0193] 負極電極材料がポリマー化合物を含まない場合、ＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４では、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４に比較すると、ＰＳＯＣ寿命性能が若干

向上するが、電解液の減少量が顕著になる（Ｃ１とＣ２～Ｃ５との比較）。それに対し、ＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４で、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合、電解液の減少量が低減されるとともに、ＰＳＯＣ寿命性能が大きく向上する（Ｃ２～Ｃ５とＥ１～Ｅ５との比較）。電解液の減少量が低減されるのは、ポリマー化合物が負極電極材料に含まれることで、水素過電圧が高まり、充電時および過充電時の水素ガスの発生が抑制されたことによると考えられる。また、負極電極材料がポリマー化合物を含まない場合に比べて、ポリマー化合物を含む場合には、ＰＡＭ／ＮＡＭ比が小さくなっても、電解液の減少量の増加が緩やかになる。

[0194] このように、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４とＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４とでは、ポリマー化合物の有無により、ＰＳＯＣ寿命性能の挙動が全く異なる。これは、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４とＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４とでは、鉛蓄電池が寿命となるモードが異なることを示唆している。ＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４以下では、正極規制になり、寿命モードが正極電極材料の軟化および脱落になる。そのため、Ｅ１～Ｅ５では、ポリマー化合物によりガス発生が抑制されることで、正極電極材料の脱落が抑制されるため、ＰＳＯＣ寿命性能が大きく向上したと考えられる。電解液の減少量をさらに低減する観点からは、ＰＡＭ／ＮＡＭ比は、１．１以上が好ましい。

[0195]

[表2]

電池No.	PAM/NAM比	ポリマー化合物			PSOC寿命性能(%)	電解液の減少量(%)
		種類	Mn	含有量(質量ppm)		
C1	1.50	-	-	0	100	100
R2	1.50	PPG	2000	370	94	64
E6	1.40	PPG	2000	370	129	74
E7	1.25				141	83
E8	1.10				143	96
E9	1.25			320	146	95

PPG: ポリプロピレングリコール

[0196] 表２に示されるように、ポリマー化合物として、ポリプロピレングリコールを用いた場合にも、オレイン酸ポリエチレングリコールを用いた表１の場合と同様のまたは類似の効果が得られる。より具体的には、ＰＡＭ／ＮＡＭ比＞１．４の場合には、負極電極材料がポリマー化合物を含む場合でも、ＰＳＯＣ寿命性能は低下する（Ｒ２とＣ１との比較）。それに対し、ＰＡＭ／ＮＡＭ比≦１．４の場合には、電解液の減少量を低減しながら、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる（Ｃ１およびＲ２とＥ６～Ｅ９との比較）。

[0197] [表3]

電池No.	PAM/NAM比	ポリマー化合物				PSOC寿命性能(%)	電解液の減少量(%)
		種類	Mn	HLB	含有量(質量ppm)		
C1	1.50	-	-	-	0	100	100
E3	1.25	オレイン酸PEG	500	8.4	200	165	75
E10		ジラウリン酸PEG	630	6.6		168	77
E11		ジステアリン酸PEG	800	7.3		167	76
E12		ジオレイン酸PEG	880	8.4		170	75
E13		オレイン酸POEソルビタン	400	4.3		167	76

PEG: ポリエチレングリコール

POE: ポリオキシエチレン

[0198] 表３に示されるように、負極電極材料が他のポリマー化合物を含む場合にも、表１または表２と同様に、電解液の減少量を低減しながら、高いＰＳＯＣ寿命性能を確保することができる。表３に示すポリマー化合物は、ノニオン界面活性剤に区分される。電解液の減少抑制と、ＰＳＯＣ寿命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）９以下、あるいは４以上（または４．３以上）８．５以下が好ましい。

[0199] [表4]

電池No.	PAM/NAM比	ポリマー化合物				PSOC寿命性能(%)	電解液の減少量(%)
		種類	Mn	HLB	含有量(質量ppm)		
C1	1.50	-	-	-	0	100	100
C3	1.25	-	-	-	0	120	172
E14	1.25	オレイン酸PEG	500	8.4	20	135	92
E15					30	160	90
E16					50	163	85
E17					200	165	75
E18					400	162	55
E19					500	150	49
E20					550	130	47

PEG: ポリエチレングリコール

[0200] 電解液の減少量をより低く抑える観点からは、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、２０ｐｍ以上または３０ｐｐｍ以上がより好ましい。より高いＰＳＯＣ寿命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、６００ｐｐｍ以下または５５０ｐｐｍ以下が好ましく、５００ｐｐｍ以下または４００ｐｐｍ以下がより好ましい。

産業上の利用可能性

[0201] 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、ＰＳＯＣ条件下で充放電されるＩＳ用鉛蓄電池としてアイド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

[0202] 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

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、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトにおいて、３．２ｐｐｍ以上３．８ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する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前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４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－ＣＨ$_{2}$－基および／または－ＣＨ＜基とを含み、

前記^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、前記ピークの積分値と前記－ＣＨ$_{2}$－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Ｃ$_{2-4}$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、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、

前記正極板は、正極電極材料を備え、

前記正極電極材料の前記負極電極材料に対する質量比は、１以上１．４以下である、鉛蓄電池。

[請求項5] 前記質量比は、１．１以上である、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、６００ｐｐｍ以下である、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、１０ｐｐｍ以上である、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、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC_{2-4}アルキレングリコール、オキシC_{2-4}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C_{2-4}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、

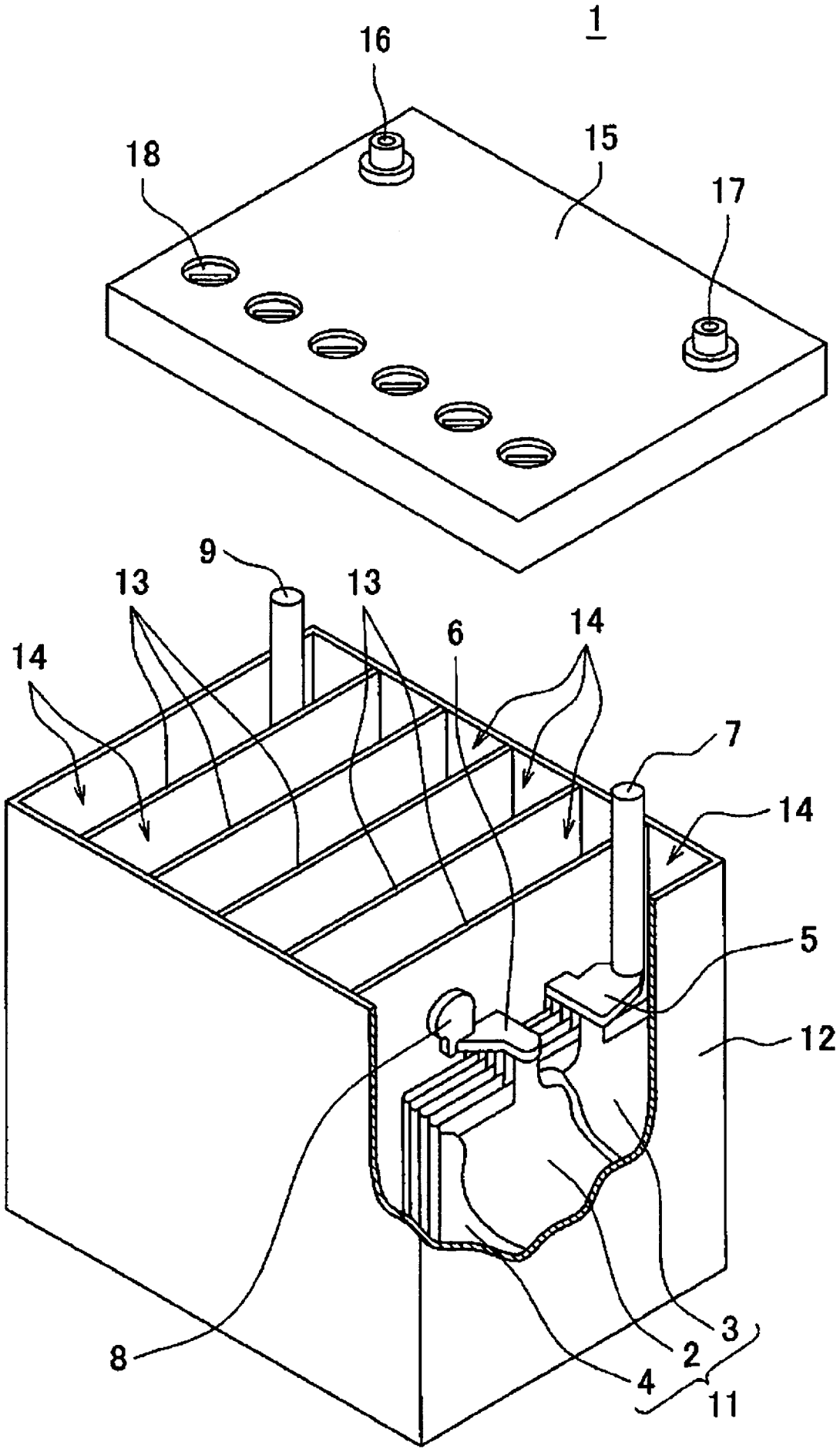
前記疎水性基の少なくとも１つは、炭素数が８以上の長鎖脂肪族炭化水素基である、請求項８に記載の鉛蓄電池。

[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。

WO 2022/113633 PCT/JP2021/039830

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/039830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/14(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/06***(2006.01)i
FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/14; H01M4/62; H01M10/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-182662 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 18 September 1985 (1985-09-18) entire text, all drawings	1-11
A	JP 9-147869 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH. CO., LTD.) 06 June 1997 (1997-06-06) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2016-177909 A (GS YUASA CORP.) 06 October 2016 (2016-10-06) paragraphs [0020]-[0022]	1-11

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 December 2021	**28 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/039830

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 60-182662 A	18 September 1985	(Family: none)	
JP 9-147869 A	06 June 1997	(Family: none)	
JP 2016-177909 A	06 October 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/039830

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/14(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/06(2006.01)i
FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/14; H01M4/62; H01M10/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 60-182662 A (日本電池株式会社) 18.09.1985 (1985-09-18) 全文、全図	1-11
A	JP 9-147869 A (新神戸電機株式会社) 06.06.1997 (1997-06-06) 全文、全図	1-11
A	JP 2016-177909 A (株式会社ＧＳユアサ) 06.10.2016 (2016-10-06) 段落0020-0022	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.12.2021	28.12.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
川村　裕二 4X 3349
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/039830

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 60-182662 A	18.09.1985	（ファミリーなし）	
JP 9-147869 A	06.06.1997	（ファミリーなし）	
JP 2016-177909 A	06.10.2016	（ファミリーなし）	