

(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
2021年4月1日(01.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/060325 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/14 (2006.01) H01M 4/68 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/035916

(22) 国際出願日: 2020年9月24日(24.09.2020)

(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 2019-178093 2019年9月27日(27.09.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社 G S 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: 溝口 泰紀 (MIZOGUCHI, Yasunori); 〒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 G S ユアサ内 Kyoto (JP). 辻中 彬人 (TSUJINAKA, Akihito); 〒6018520 京

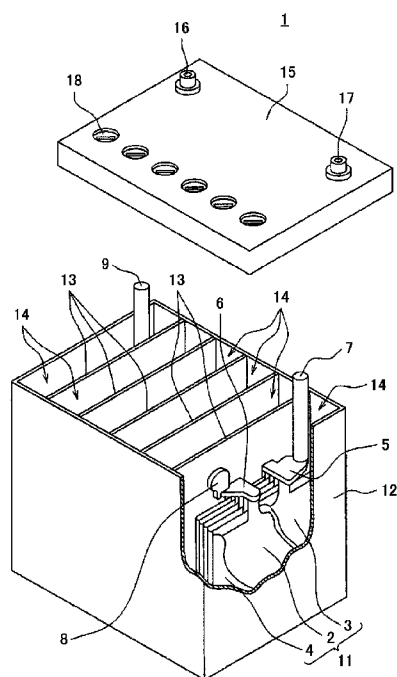
都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (JP).

(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,

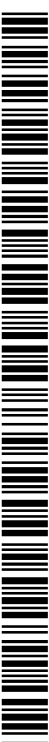
(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池



(57) Abstract: In the present invention, a lead acid storage battery comprises a positive electrode plate, a negative electrode plate, and an electrolytic solution. The positive electrode plate includes a positive electrode collector and a positive electrode material. The negative electrode plate includes a negative electrode collector and a negative electrode material. The positive electrode collector contains a lead alloy containing Ca and Sn. The Ca content of the positive electrode collector is 0.2 mass% or below and the Sn content thereof is 0.5 mass% or above. The negative electrode material contains a first organic shrink-proofing agent (excluding lignin compounds) including at least one unit selected from the group consisting of monocyclic aromatic compound units and bisphenol S compound units.

(57) 要約: 鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、電解液とを備える。前記正極板は、正極集電体と正極電極材料とを含む。前記負極板は、負極集電体と負極電極材料とを含む。前記正極集電体は、CaおよびSnを含む鉛合金を含む。前記正極集電体中のCaの含有量は、0.2質量%以下であり、かつSnの含有量は0.5質量%以上である。前記負極電極材料は、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物のユニットからなる群より選択される少なくともとも一種を含む第1有機防縮剤(リグニン化合物を除く)を含む。



WO 2021/060325 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
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。鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、電解液とを含む。負極板は、集電体と、負極電極材料とを含む。負極電極材料には、有機防縮剤が添加される。有機防縮剤としては、リグニンスルホン酸ナトリウムなどの天然由来の有機防縮剤の他、合成有機防縮剤も利用される。合成有機防縮剤としては、例えば、ビスフェノールの縮合物が挙げられる。

[0003] 特許文献1には、正極、負極、及び電解液を備える鉛蓄電池であって、負極が負極材と負極集電体とを有し、負極材がビスフェノール系樹脂と負極活物質とを含み、負極集電体は耳部を有し、耳部はSn、又はSn合金の表面層が形成されている、鉛蓄電池が記載されている。

[0004] 特許文献2には、海綿状鉛を主成分とする負極活物質と、二酸化鉛を主成分とする正極活物質と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えた液式鉛蓄電池において、負極活物質は、カーボンと、セルロースエーテル、ポリカルボン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一つの物質と、スルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から成る水溶性高分子とを含有し、正極活物質はアンチモンを含有することを特徴とする、液式鉛蓄電池が記載されている。

[0005] 特許文献3には、海綿状鉛を主成分とする負極活物質と、二酸化鉛を主成分とする正極活物質と、硫酸を含有し流動自在な電解液とを備えた液式鉛蓄電池において、負極活物質は、化成済みの状態において海綿状鉛100mass%当たりで、カーボンブラックを0.5mass%以上2.5mass%以下と、置換基としてスルホン酸基を有するビスフェノール系縮合物から

なる水溶性高分子と、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びポリマレイン酸及びそれらの塩から成る群の少なくとも一種のポリカルボン酸化合物、とを含有し、かつ電解液は、化成済みの状態において、カーボンブラック濃度が3 m a s s p p m以下であることを特徴とする、液式鉛蓄電池が記載されている。

- [0006] 特許文献4には、正極板と、負極板と、電解液とを備えた制御弁式鉛蓄電池であって、負極板は、負極集電体と負極電極材料とを有し、負極電極材料の密度が 2.6 g/cm^3 よりも大きく、負極電極材料が有機防縮剤を含有し、有機防縮剤中の硫黄元素の含有量が $600\text{ }\mu\text{mol/g}$ より大きい制御弁式鉛蓄電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2017-79166号公報
特許文献2：国際公開第2013/150754号
特許文献3：特開2013-161606号公報
特許文献4：特開2018-18742号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 充放電サイクルを行うと、有機防縮剤が負極電極材料から徐々に溶出して負極電極材料の比表面積が低下し、低温ハイレート（HR）放電性能が低下する。また、充放電サイクルにより正極集電体の腐食が進行して、正極板の反応面積が低下すると、対向する負極板における反応面積が低下することによっても低温HR放電性能が低下する。このような低温HR放電性能の低下は、特に、高温環境下における充放電サイクル後で顕著である。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の一側面は、正極板と、負極板と、電解液とを備え、前記正極板は、正極集電体と正極電極材料とを含み、

前記負極板は、負極集電体と負極電極材料とを含み、

前記正極集電体は、CaおよびSnを含む鉛合金を含み、

前記正極集電体中のCaの含有量は、0.2質量%以下であり、かつSnの含有量は0.5質量%以上であり、

前記負極電極材料は、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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第1有機防縮剤（リグニン化合物を除く）を含む、鉛蓄電池に関する。

発明の効果

[0010] 充放電サイクル後における鉛蓄電池の低温HR放電性能の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0011] [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

[0012] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、電解液とを備える。正極板は、正極集電体と正極電極材料とを含む。負極板は、負極集電体と負極電極材料とを含む。正極集電体は、CaおよびSnを含む鉛合金を含む。正極集電体中のCaの含有量は、0.2質量%以下であり、かつSnの含有量は0.5質量%以上である。負極電極材料は、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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第1有機防縮剤（リグニン化合物を除く）を含む。

[0013] 第1有機防縮剤とは、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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有する、リグニン化合物以外の有機防縮剤である。第1有機防縮剤は、合成有機防縮剤である。鉛蓄電池に使用される合成有機防縮剤は、通常、有機縮合物（以下、単に縮合物と称する。）である。縮合物とは、縮合反応を利用して得られ得る合成物である。リグニン化合物は、天然素材であるから合成物である縮合物（合成有機防縮剤）からは除外される。

[0014] 一般に、鉛蓄電池の充放電を繰り返すと、負極電極材料から有機防縮剤が徐々に溶出して負極電極材料の比表面積が低下し、低温HR放電性能が低下する。また、鉛蓄電池の充放電を繰り返すと、正極集電体の腐食が進行して、正極板における反応面積が低下する。正極板の反応面積が低下すると、対向する負極板の反応面積も低下し、これによっても低温HR放電性能が低下する。特に、高温環境下における充放電サイクルでは、このような低温HR放電性能の低下が顕著になる。

[0015] 第1有機防縮剤は、天然由来のリグニン化合物、およびビスフェノールA化合物の縮合物とは異なり、分子内に平面構造を有する部分が形成され易い。そのため、第1有機防縮剤は負極電極材料に含まれる鉛および硫酸鉛に対する吸着性が高い。したがって、高温環境下で充放電を行っても、有機防縮剤の溶出が抑制されることで負極電極材料の比表面積の低下が抑制される。それに対し、リグニン化合物は、複雑な三次元網目構造を有している。また、ビスフェノールA化合物の縮合物は、ビスフェノールA化合物の2つのベンゼン環を連結するメチレン基がベンゼン環の表面より飛び出した構造を有する。そのため、リグニン化合物、およびビスフェノールA化合物の縮合物は、第1有機防縮剤に比べて負極電極材料に含まれる鉛および硫酸鉛に対する吸着性が劣る。

[0016] また、第1有機防縮剤を用いると、リグニン化合物、およびビスフェノールA化合物の縮合物の場合に比べて、充電時の負極板の過電圧が減少し、これにより定電圧充電時の正極板の過電圧が増加する。正極板の過電圧が増加すると、正極集電体の腐食が進行し易くなり、正極板の有効反応面積が減少する。正極板の有効反応面積が減少すると、対向する負極板の有効反応面積も減少する。そのため、第1有機防縮剤による負極電極材料の比表面積低下の抑制効果を十分に発揮させることが難しい。

[0017] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池では、正極集電体中のCaおよびSnの含有量を制御するとともに、負極電極材料に第1有機防縮剤を用いる。正極集電体中のCaおよびSnの含有量を制御することで、正極集電体の腐食が抑

制され、正極板および負極板の有効反応面積の減少が抑制される。そのため、第1有機防縮剤による負極電極材料の比表面積の低下抑制効果が十分に発揮される。これらの結果、充放電サイクル後の低温HR放電性能の低下を効果的に抑制できる。

[0018] 本明細書中、充放電サイクル後の鉛蓄電池の低温HR放電性能は、満充電状態の鉛蓄電池を所定の条件で繰り返し充放電した後の低温HR放電性能を意味する。より具体的には、 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水槽内に満充電状態の鉛蓄電池を配置し、 25A で4分間放電し、次いで電流の上限を 25A として、 $2.47\text{V}/\text{セル}$ で10分間充電する。この放電および充電のサイクルを1サイクルとし、960サイクル繰り返した後に、低温HR放電性能を測定する。

[0019] なお、本明細書中、液式の鉛蓄電池の満充電状態とは、JIS D 5301:2006の定義によって定められる。より具体的には、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水槽中で、鉛蓄電池を、定格容量(Ah)として記載の数値の0.2倍の電流(A)で、15分ごとに測定した充電中の端子電圧または 20°C に温度換算した電解液密度が、3回連続して有効数字3桁で一定値を示すまで充電した状態を満充電状態とする。また、制御弁式の鉛蓄電池の場合、満充電状態とは、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の気槽中で、鉛蓄電池を、定格容量(Ah)として記載の数値の0.2倍の電流(A)で、 $2.23\text{V}/\text{セル}$ の定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流(A)が定格容量として記載の数値の0.005倍になった時点で充電を終了した状態である。なお、定格容量として記載の数値は、単位をAhとした数値である。定格容量として記載の数値を元に設定される電流の単位はAとする。

[0020] 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意味する。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意味す

る。

[0021] 本明細書中、リグニン化合物には、リグニンおよびリグニン誘導体が包含される。リグニン誘導体には、リグニン様の三次元構造を有する化合物が含まれる。リグニン誘導体としては、例えば、変性リグニン、リグニンスルホン酸、変性リグニンスルホン酸、およびこれらの塩（アルカリ金属塩（ナトリウム塩など）、マグネシウム塩、カルシウム塩など）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。

[0022] 鉛蓄電池は、制御弁式（密閉式）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。

[0023] 以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池および負極板について、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。

[0024] [鉛蓄電池]

（負極板）

負極板は、負極集電体と負極電極材料とを備える。負極電極材料は、負極板のうち負極集電体を除いた部分である。なお、負極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材）は負極板と一体として使用されるため、負極板に含まれる。また、負極板が貼付部材を含む場合には、負極電極材料は、負極板のうち負極集電体および貼付部材を除いた部分である。ただし、セパレータに貼付部材（マット、ペースティングペーパーなど）が貼り付けられている場合には、貼付部材の厚みは、セパレータの厚みに含まれる。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 負極電極材料は、第1有機防縮剤を含む。負極電極材料は、通常、さらに酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（鉛もしくは硫酸鉛）を含んでいる。負極電極材料は、他の有機防縮剤（以下、第2有機防縮剤と称することがある）、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、これらに限定されるものではない。なお、充電状態の負極活物質は、海綿状鉛であり、未化成の負極板は、通常、鉛粉を用いて作製される。

[0028] （有機防縮剤）

負極電極材料は、有機防縮剤を含む。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。負極電極材料は、既に述べたように、有機防縮剤のうち、第1有機防縮剤を必須成分として含み、必要に応じて、さらに第2有機防縮剤を含んでもよい。第2有機防縮剤とは、第1有機防縮剤以外の有機防縮剤である。有機防縮剤は、例えば公知の方法で合成した有機防縮剤を用いてもよく、市販品を用いてもよい。

[0029] 各有機防縮剤としては、例えば、有機縮合物（以下、単に縮合物と称する。）が挙げられる。縮合物は、合成物であり、一般に合成有機防縮剤とも称される。縮合物は、芳香族化合物のユニット（以下、芳香族化合物ユニットとも称する。）を含んでもよい。芳香族化合物ユニットは、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いう。すなわち、芳香族化合物ユニットは、芳香族化合物の残基である。縮合物は、芳香族化合物のユニット

を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

なお、有機防縮剤には、上述のリグニン化合物も包含される。

[0030] 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による縮合物が挙げられる。このような縮合物は、芳香族化合物とアルデヒド化合物とを反応させることで合成し得る。ここで、芳香族化合物とアルデヒド化合物との反応を亜硫酸塩の存在下で行ったり、芳香族化合物として硫黄元素を含む芳香族化合物（例えば、ビスフェノールS）を用いたりすることで、硫黄元素を含む縮合物を得ることができる。例えば、亜硫酸塩の量および硫黄元素を含む芳香族化合物の量の少なくとも一方を調節することで、縮合物中の硫黄元素含有量を調節することができる。他の原料を用いる場合も、この方法に準じてよい。縮合物を得るために縮合させる芳香族化合物は一種でもよく、二種以上でもよい。なお、アルデヒド化合物は、アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）でもよく、アルデヒドの縮合物（または重合体）などでもよい。アルデヒド縮合物（または重合体）としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキシメチレンなどが挙げられる。アルデヒド化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上併用してもよい。芳香族化合物との反応性が高い観点からは、ホルムアルデヒドが好ましい。

[0031] 芳香族化合物は、硫黄含有基を有してもよい。すなわち、縮合物は、分子内に複数の芳香環と硫黄含有基として硫黄元素とを含む有機高分子であってもよい。硫黄含有基は、芳香族化合物が有す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。硫黄含有基の中では、安定形態であるスルホン酸基もしくはスルホン基が好ましい。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。

[0032] 硫黄含有基は、負の極性が強い官能基である。このような官能基は電解液中では、水分子や水素イオン、硫酸水素イオンと安定な結合を形成するため、縮合物の表面に官能基が偏在する傾向がある。表面に偏在するこのような官能基は、負の電荷を持つため、縮合物の会合体間で静電的な反発が起こる

。これにより、縮合物のコロイド粒子の会合または凝集が制限され、コロイド粒子径が小さくなりやすい。その結果、負極電極材料の細孔径が小さく、かつ負極電極材料の比抵抗が減少しやすくなると考えられる。そのため、硫黄含有基を有する縮合物を用いる場合、さらに高い防縮効果を確保することができ、優れた低温HR放電性能および充電受入性が得られ易い。

[0033] 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。

[0034] 芳香族化合物としては、例えば、上記の芳香環と、官能基（ヒドロキシ基、アミノ基など）とを有する化合物が挙げられる。官能基は、芳香環に直接結合していてもよく、官能基を有するアルキル鎖として結合していてもよい。なお、ヒドロキシ基には、ヒドロキシ基の塩（ $-OMe$ ）も包含される。アミノ基には、アミノ基の塩（アニオンとの塩）も包含される。 Me としては、アルカリ金属（ Li 、 K 、 Na など）、周期表第2族金属（ Ca 、 Mg など）などが挙げられる。芳香族化合物は、芳香環に、硫黄含有基および上記の官能基以外の置換基（例えば、アルキル基、アルコキシ基）を有していてもよい。

[0035] 芳香族化合物ユニットの元となる芳香族化合物は、ビスアレーン化合物および単環式芳香族化合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。

[0036] ビスアレーン化合物としては、ヒドロキシ基を有する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など）、アミノ基を有するビスアレーン化合物（アミノ基を有するビスアリーールアルカン化合物、アミノ基を有するビスアリーールスルホン化合物、アミノ基を有するビフェニル化合物など）が挙げられる。中でもヒドロキシ基を有するビスアレーン

化合物（特に、ビスフェノール化合物）が好ましい。

- [0037] 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。例えば、ビスフェノール化合物は、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。ビスフェノールAまたはビスフェノールSを用いることで、負極電極材料に対してより高い防縮効果が得られ易い。
- [0038] ビスフェノール化合物は、ビスフェノール骨格を有すればよく、ビスフェノール骨格が置換基を有してもよい。すなわち、ビスフェノールAは、ビスフェノールA骨格を有すればよく、その骨格は置換基を有してもよい。ビスフェノールSは、ビスフェノールS骨格を有すればよく、その骨格は置換基を有してもよい。
- [0039] 単環式芳香族化合物としては、ヒドロキシモノアレーン化合物、アミノ基を有する単環式芳香族化合物（アミノモノアレーン化合物）などが好ましい。中でもヒドロキシモノアレーン化合物が好ましい。
- [0040] ヒドロキシモノアレーン化合物としては、ヒドロキシナフタレン化合物、フェノール化合物などが挙げられる。例えば、フェノール化合物である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）を用いることが好ましい。なお、既に述べたように、フェノール性ヒドロキシ基には、フェノール性ヒドロキシ基の塩（-OMe）も包含される。
- [0041] アミノモノアレーン化合物としては、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）が挙げられる。
- [0042] リグニン化合物以外の有機防縮剤の硫黄元素含有量は、例えば2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよく、3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。このような硫黄元素含有量を有する有機防縮剤を用いると、有機防縮剤のコロイド粒子径が小さくなり易く、サイクル後の高い低温HR放電性能を確保し易い。
- [0043] 有機防縮剤中の硫黄元素含有量が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 $X \mu\text{mol}$ であることを意味する。

- [0044] リグニン化合物以外の有機防縮剤の硫黄元素含有量の上限は、特に制限されないが、例えば $9000 \mu\text{mol/g}$ 以下であればよく、 $8000 \mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $7000 \mu\text{mol/g}$ 以下でもよい。
- [0045] なお、リグニン化合物以外の有機防縮剤には、硫黄元素含有量が $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満の有機防縮剤も包含される。このような有機縮剤の硫黄元素含有量は、 $300 \mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。
- [0046] リグニン化合物以外の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、 $2000 \mu\text{mol/g}$ 以上（または $3000 \mu\text{mol/g}$ 以上） $8000 \mu\text{mol/g}$ 以下、 $2000 \mu\text{mol/g}$ 以上（または $3000 \mu\text{mol/g}$ 以上） $7000 \mu\text{mol/g}$ 以下、 $300 \mu\text{mol/g}$ 以上 $9000 \mu\text{mol/g}$ 以下（または $8000 \mu\text{mol/g}$ 以下）、あるいは $300 \mu\text{mol/g}$ 以上 $7000 \mu\text{mol/g}$ 以下（または $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満）であってもよい。
- [0047] リグニン化合物以外の有機防縮剤の重量平均分子量（Mw）は、例えば、 7000 以上であることが好ましい。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。
- [0048] リグニン化合物の硫黄元素含有量は、例えば $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満であり、 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下または $800 \mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。リグニン化合物の硫黄元素含有量の下限は特に制限されないが、例えば、 $400 \mu\text{mol/g}$ 以上である。
- [0049] リグニン化合物のMwは、例えば、 7000 未満である。リグニン化合物のMwは、例えば、 3000 以上である。
- [0050] なお、本明細書中、有機防縮剤のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography : GPC）により求められる。Mw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。

Mwは、下記の装置を用い、下記の条件で測定される。

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：TSK gel G4000SWXL, G2000SWXL（7.8mm I. D. ×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）

[0051] 有機防縮剤のうち、第1有機防縮剤は、上記芳香族化合物のユニットのうち、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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有機防縮剤（例えば、縮合物）である。単環式芳香族化合物のうち、ヒドロキシ基（特に、フェノール性ヒドロキシ基）を有する単環式化合物（ヒドロキシモノアレーン化合物など）が好ましい。フェノール性ヒドロキシ基を有する単環式芳香族化合物のアルデヒド化合物による縮合物では、主にフェノール性ヒドロキシ基に対してオルト位およびパラ位の少なくとも一方（特にオルト位）で縮合した状態となる。一方、アミノ基を有する単環式化合物のアルデヒド化合物による縮合物では、アミノ基を介して縮合した状態となる。そのため、フェノール性ヒドロキシ基を有する単環式化合物を用いる場合、アミノ基を有する単環式化合物を用いる場合に比べて、有機防縮剤分子における芳香環同士のねじれが少なく、より平面構造を取り易くなることで、鉛および硫酸鉛に作用させ易くなると考えられる。また、フェノール性ヒドロキシ基は、アミノ基な

どの場合に比べて、第1有機防縮剤がマイナスに帯電され易いため、鉛に対する高い吸着性が得られ易い。

[0052] 単環式芳香族化合物のユニットのうち、フェノールスルホン酸化合物のユニットを含む第1有機防縮剤を用いることが好ましい。このような第1有機防縮剤は、フェノール性ヒドロキシ基とスルホン酸基とを有する。フェノール性ヒドロキシ基およびスルホン酸基は、いずれも負の極性が強く、金属との親和性も高い。このことに加え、フェノールスルホン酸により縮合物が平面構造を取り易い。よって、フェノールスルホン酸化合物のユニットを含む縮合物は、鉛および硫酸鉛に対してより高い吸着性を有する。そのため、このような縮合物を用いると、負極電極材料からの縮合物の溶出をより効果的に抑制できる。

[0053] 第1有機防縮剤は、単環式芳香族化合物のユニット（以下、第1ユニットと称する場合がある）と他の芳香族化合物のユニット（以下、第2ユニットと称する場合がある）とを含んでいてもよい。第2ユニットとしては、例えば、ビスアレーン化合物のユニットが挙げられる。第2ユニットとしては、例えば、ビスフェノールS化合物のユニットおよびビスフェノールA化合物のユニット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。第2ユニットを含む有機防縮剤では、一般に、芳香環が π 電子間で相互作用してリジッドになり易い。しかし、第1有機防縮剤では、第1ユニットにより、第2ユニットの π 電子間相互作用が阻害されるため、分子の柔軟性を高めることができる。また、有機防縮剤には、通常、負の極性を有する官能基が多く含まれる。第1有機防縮剤では、分子の柔軟性が高まることで、第1有機防縮剤に含まれる負の極性を有する官能基が分子表面に偏在し易くなると考えられる。これにより、負極電極材料中からの第1有機防縮剤の溶出がより抑えられるため、充放電サイクル後の低温HR放電性能の低下をさらに抑制することができる。

[0054] 第1有機防縮剤が、第1ユニットと第2ユニットとを含む場合、これらのユニットの総量に占める第1ユニットのモル比率は、例えば、10モル%以

上であり、20モル%以上であってもよく、40モル%以上または50モル%以上であってもよい。モル比率がこのような範囲である場合、第1防縮剤がより平面構造を取り易くなる。よって、負極電極材料からの溶出が低減されるため、充放電サイクル後の高い低温HR放電性能が得られる。第1ユニットのモル比率は、例えば、90モル%以下であり、80モル%以下であってもよい。第1ユニットのモル比率がこのような範囲である場合、縮合物がマイナスにより帯電し易くなる。よって、負極電極材料からの溶出が低減されるため、充放電サイクル後の高い低温HR放電性能を確保することができる。

[0055] 第1ユニットのモル比率は、10モル%以上（または20モル%以上）90モル%以下、10モル%以上（または20モル%以上）80モル%以下、40モル%以上（または50モル%以上）90モル%以下、あるいは40モル%以上（または50モル%以上）80モル%以下であってもよい。

[0056] 第2ユニットは、少なくともビスフェノールS化合物のユニットであることが好ましい。第1有機防縮剤は、第2ユニットとして、ビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットを含んでもよい。ビスフェノールS骨格は、2つのベンゼン環をスルホニル基で連結した構造を有する。ビスフェノールA骨格は、2つのベンゼン環をジメチレン基で連結した構造を有する。スルホニル基は、ジメチレン基に比べてベンゼン環平面からの飛び出しが小さい。そのため、ビスフェノールA化合物のユニットの場合に比べると、ビスフェノールS化合物のユニットの方が、第1有機防縮剤がより平面構造を取り易くなる。また、スルホニル基の存在により、ビスフェノールS化合物のユニットの方が、ビスフェノールA化合物のユニットの場合に比べて第1有機防縮剤がマイナスに帯電され易い。よって、第2ユニットとして少なくともビスフェノールS化合物のユニットを有する第1有機防縮剤を用いると、鉛への第1有機防縮剤の吸着性がさらに高まる。

[0057] また、第1有機防縮剤として、少なくともビスフェノールS化合物のユニットを含む有機防縮剤（縮合物）を用いてもよい。ビスフェノールS化合物

は、上述のように、スルホニル基の存在により、第1有機防縮剤がマイナスに帯電され易い。よって、少なくともビスフェノールS化合物のユニットを有する第1有機防縮剤を用いると、鉛への第1有機防縮剤の吸着性をさらに高めることができる。また、第1有機防縮剤として、ビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットとを含むもの（縮合物）を用いてもよい。これらのユニットを有する第1有機防縮剤は、ビスフェノールSのみの縮合物よりもコロイド粒子径が小さくなり、より高い防縮効果が得られる。

[0058] 第1有機防縮剤がビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットとを含む場合、これらのユニットの総量に占めるビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、例えば、10モル以上であり、20モル%以上であってもよい。ビスフェノールS化合物による高い吸着性を確保し易い観点からは、ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は40モル%以上が好ましく、50モル%以上であってもよい。微細なコロイド粒子がより生成し易い観点からは、ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、例えば、90モル%以下であり、80モル%以下であってもよい。

[0059] 第1有機防縮剤がビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットとを含む場合、これらのユニットの総量に占めるビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、10モル%以上（または20モル%以上）90モル%以下、40モル%以上（または50モル%以上）90モル%以下、10モル%以上（または20モル%以上）80モル%以下、あるいは40モル%以上（または50モル%以上）80モル%以下であってもよい。

[0060] 第1有機防縮剤の硫黄元素含有量およびMwは、それぞれ上記の範囲から選択できる。

[0061] 第1有機防縮剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] 上記の有機防縮剤のうち、第2有機防縮剤としては、例えば、リグニン化合物、ビスフェノールA化合物のアルデヒド化合物による縮合物が挙げられる。

第2有機防縮剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] リグニン化合物の硫黄元素含有量は、例えば2000 $\mu\text{mol/g}$ 未満であり、1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下または800 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。リグニン化合物の硫黄元素含有量の下限は特に制限されないが、例えば、400 $\mu\text{mol/g}$ 以上である。

[0064] リグニン化合物のMwは、例えば、7000未満である。リグニン化合物のMwは、例えば、3000以上である。

[0065] 第1有機防縮剤と第2有機防縮剤とを併用する場合、第1有機防縮剤と第2有機防縮剤の質量比は任意に選択できる。第2有機防縮剤を併用する場合であっても、第1有機防縮剤の質量比に応じて充放電サイクル後の低温HR放電性能の低減抑制効果を得ることができる。充放電サイクル後のより高い低温HR放電性能を確保する観点からは、有機防縮剤全体（つまり、第1有機防縮剤と第2有機防縮剤との総量）に占める第1有機防縮剤の比率は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上であってもよく、90質量%以上または95質量%以上であってもよい。

[0066] 負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、例えば、0.01質量%以上であり、0.05質量%以上であってもよい。有機防縮剤の含有量は、例えば、1.0質量%以下であり、0.5質量%以下であってもよい。

[0067] 負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、0.01質量%以上1.0質量%以下、0.05質量%以上1.0質量%以下、0.01質量%以上0.5質量%以下、または0.05質量%以上0.5質量%以下であってもよい。

[0068] (硫酸バリウム)

負極電極材料は、硫酸バリウムを含むことができる。第1有機防縮剤を用

いと、鉛の表面が第1有機防縮剤で覆われることで、充電受入性は低下する傾向がある。負極電極材料に硫酸バリウムを用いることで、充電受入性の低下を低減できる。

[0069] 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、0.1質量%以上または0.5質量%以上であってもよい。充放電サイクル後により高い低温HR放電性能を確保する観点からは、硫酸バリウムの含有量を、0.6質量%以上とすることが好ましく、0.8質量%以上とすることがより好ましい。硫酸バリウムの含有量がこのような範囲である場合、放電時に硫酸バリウムが結晶核として働き、微細で反応し易い硫酸鉛が多数生成する。これにより、放電反応が負極板全体でより均一になることで、負極電極材料の収縮が抑制されて大きな比表面積が維持される。また、多くの第1有機防縮剤が充放電サイクル後に負極電極材料に残存することから、負極電極材料の表面が第1有機防縮剤で安定化され、大きな比表面積が維持される。これらにより、充放電サイクル後のより高い低温HR放電性能を確保することができると考えられる。

[0070] また、第1有機防縮剤が第1ユニットを含む場合、リグニン化合物またはビスフェノールAの縮合物に比べて、放電時に生成する硫酸鉛の結晶が大きくなり易く、これにより充電受入性が僅かに低くなる傾向にある。そこで、第1ユニットを含む第1有機防縮剤を用いる場合には、硫酸鉛を微細化して、より高い充電受入性を確保する観点から、硫酸バリウムの含有量を、0.6質量%以上とすることが好ましく、0.8質量%以上とすることがより好ましい。

[0071] 負極電極材料中の硫酸バリウムの含有量は、5質量%以下であり、3質量%以下であってもよい。

[0072] 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（または0.1質量%以上）5質量%以下、0.05質量%以上（または0.1質量%以上）3質量%以下、0.5質量%以上（または0.6質量%以上）5質量%以下、0.5質量%以上（または0.6質量%以上）3質量%以下、あ

るいは0.8質量%以上5質量%以下（または3質量%以下）であってもよい。

[0073] （炭素質材料）

負極電極材料は、炭素質材料を含むことができる。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。炭素質材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

[0074] 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%以上が好ましく、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。

[0075] 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。

[0076] （負極電極材料の構成成分の分析）

以下に、負極電極材料またはその構成成分の分析方法について説明する。負極電極材料の構成成分の分析は、満充電状態の鉛蓄電池の負極板について行うものとする。構成成分の分析に先立ち、化成後の鉛蓄電池を満充電してから解体して分析対象の負極板を入手する。

入手した負極板を水洗し、負極板から硫酸分を除去する。水洗は、水洗した負極板表面にpH試験紙を押し当て、試験紙の色が変化しないことが確認されるまで行う。ただし、水洗を行う時間は、2時間以内とする。水洗した負極板は、減圧環境下、 60 ± 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、剥離により負極板から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)を得る。試料Aは、必要に応じて粉碎され、分析に供される。

[0077] (1) 有機防縮剤の分析

(1-1) 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1m³/Lの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液に浸漬し、有機防縮剤を抽出する。抽出物に複数の有機防縮剤が含まれていれば、次に、抽出物から、各有機防縮剤を分離する。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。

[0078] 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、または試料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スペクトルなどから得た情報を組み合わせて用いて、有機防縮剤種を特定する。

[0079] なお、上記抽出物が複数の有機防縮剤を含む場合、それらの分離は、次のようにして行なう。

[0080] まず、上記抽出物を、赤外分光、NMR、およびGC-MSの少なくとも1つ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。

[0081] 有機防縮剤は、官能基の種類および官能基の量の少なくとも一方が異なれば、溶解度が異なる。分子量の違いによる有機防縮剤の分離が難しい場合には、このような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。例えば、2種の有機防縮剤を含む場合、上記抽出物をNaO

H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。凝集による分離が難しい場合には、官能基の種類および量の少なくとも一方の違いを利用して、イオン交換クロマトグラフィまたはアフィニティクロマトグラフィにより、有機防縮剤を分離する。分離物を再度NaOH水溶液に溶解させたものから上記のように不溶成分を濾過により取り除く。また、一方の有機防縮剤を分離した後の残りの溶液を、濃縮する。得られた濃縮物は、他方の有機防縮剤を含んでおり、この濃縮物から上記のように不溶成分を濾過により取り除く。

[0082] (1-2) 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(1-1)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。

[0083] 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。

[0084] (1-3) 有機防縮剤中の硫黄元素の含有量

上記(1-1)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 (C O) を求める。次に、C O を 10 倍して 1 g 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。

[0085] (1-4) 有機防縮剤の構成ユニットのモル比の算出

まず、上記 (1-1) と同様にして分離した有機防縮剤 (測定対象の有機防縮剤) の試料 B を、水酸化ナトリウムの重水溶液 (pH 10~13) に溶解して測定用サンプルを調製し、この測定用サンプルを用いて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピークから有機防縮剤に含まれるユニットを同定する。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、各ユニットに由来するピークのピーク強度の比 (第 1 の比) を求める。

[0086] 次に、同定した構造と同じユニットを含み、かつ各ユニットのモル分率が既知の有機防縮剤 (参照用有機防縮剤) を合成する。参照用有機防縮剤の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定する。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、各ユニットに由来するピークのピーク強度の比 (第 2 の比) を求める。

[0087] 参照用有機防縮剤を用いて鉛蓄電池を作製し、満充電状態とする。満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板から、上述と同様にして試料 A を採取する。この試料 A を用いて、上記 (1-1) と同様にして、試料 B を得る。得られる試料 B を、水酸化ナトリウムの重水溶液 (pH 10~13) に溶解して測定用サンプルを調製し、この測定用サンプルを用いて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、各ユニットに由来するピークのピーク強度の比 (第 3 の比) を求める。

[0088] 第 3 の比は、実際のモル分率を示す第 2 の比とは、ずれることがある。そこで、補正のために、第 2 の比および第 3 の比と、上記既知のモル分率との関係を求める。この関係は、各ユニットの実際のモル分率と鉛蓄電池から取り出した場合の有機防縮剤の各ユニットのピークのピーク強度比との関係を示している。この関係に、第 1 の比を当てはめることで、第 1 の比から、測定対象の有機防縮剤における各ユニットのモル分率を求めることができる。そして、各ユニットのモル分率の合計に占める個々のユニットのモル分率の

比率（モル％）を算出し、上記の各ユニットのモル比率とする。

[0089] 例えば、第1有機防縮剤が、フェノールスルホン酸およびビスフェノールSのホルムアルデヒドによる縮合物である場合、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、ビスフェノールSユニットに由来するピーク (P_{b_s}) が6.5 ppm以上6.6 ppm以下の範囲に、フェノールスルホン酸ユニットに由来するピーク (P_{p_s}) が6.6 ppmより大きく7.0 ppm以下の範囲に、それぞれ見られる。ビスフェノールSユニットおよびフェノールスルホン酸ユニットのモル分率が既知の第1有機防縮剤の $^1\text{H-NMR}$ から、ピーク P_{b_s} のピーク強度 I_{b_s} とピーク P_{p_s} のピーク強度 I_{p_s} との比（第2の比および第3の比）を求める。次いで、第2の比および第3の比と、既知のモル分率との関係を求める。この関係に、モル分率が未知の第1有機防縮剤の $^1\text{H-NMR}$ におけるピーク P_{b_s} のピーク強度 I_{b_s} とピーク P_{p_s} のピーク強度 I_{p_s} との比（第1の比）を当てはめることで、この第1有機防縮剤のビスフェノールSユニットのモル分率 m_{b_s} およびフェノールスルホン酸ユニットのモル分率 m_{p_s} を求める。そして、モル分率 m_{b_s} とモル分率 m_{p_s} との合計に占めるフェノールスルホン酸ユニットのモル分率 m_{p_s} の比率（モル％）を算出し、フェノールスルホン酸ユニットのモル比率とする。

[0090] (2) 炭素質材料と硫酸バリウムの定量

粉碎された試料A 10g に対し、20質量％濃度の硝酸を50ml 加え、約20分加熱し、鉛成分を硝酸鉛として溶解させる。次に、硝酸鉛を含む溶液を濾過して、炭素質材料、硫酸バリウム等の固形分を濾別する。

[0091] 得られた固形分を水中に分散させて分散液とした後、篩いを用いて分散液から炭素質材料および硫酸バリウム以外の成分（例えば補強材）を除去する。次に、分散液に対し、予め質量を測定したメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過を施し、濾別された試料とともにメンブレンフィルタを $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ の乾燥器で乾燥する。得られる試料は、炭素質材料と硫酸バリウムとの混合試料（以下、試料Cと称する）である。乾燥後の試料C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、乾燥後の試料Cをメンブレンフィルタとともに坩堝に入れ、700℃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。

[0092] (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、鉛粉と有機防縮剤および必要に応じて各種添加剤に、水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成する際には、室温より高温かつ高湿度で、未化成の負極板を熟成させることが好ましい。

[0093] 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。

[0094] (正極板)

鉛蓄電池の正極板は、通常、正極集電体と正極電極材料とを含む。正極電極材料は、正極集電体に保持されている。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。

[0095] ペースト式正極板では、正極電極材料は、正極板のうち正極集電体を除いた部分である。正極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材）は正極板と一体として使用されるため、正極板に含まれる。また、正極板が貼付部材（マット、ペースティングペーパーなど）を含む場合には、正極電極材料は、ペースト式正極板では、正極板のうち正極集電体および貼付部材を除いた部分である。

- [0096] 正極集電体は、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。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。
- [0097] 正極集電体は、CaおよびSnを含む鉛合金で構成される。正極集電体中のCaおよびSnの含有量を制御することで、充放電サイクルによる正極集電体の腐食が抑制され、第1有機防縮剤の効果が有効に発揮される。正極集電体に用いる鉛合金としては、例えば、Pb-Ca-Sn系合金が挙げられる。
- [0098] 正極集電体中のCaの含有量は、0.2質量%以下である。Caの含有量が0.2質量%を超えると、Pb合金の粒界にCaリッチな相が多量に析出することで、粒界腐食が顕著になるため、サイクル後の低温HR放電性能が顕著に低下する。正極集電体のさらに高い腐食抑制効果を確保する観点からは、Caの含有量は、0.14質量%以下または0.12質量%以下が好ましい。Caの含有量がこのような範囲である場合、充放電サイクル後のより高い低温HR放電性能が得られる。Caの含有量は、例えば、0.01質量%以上であり、0.03質量%以上または0.04質量%以上であってもよい。
- [0099] 正極集電体中のCaの含有量は、0.01質量%以上（または0.03質量%以上）0.2質量%以下、0.01質量%以上（または0.03質量%以上）0.14質量%以下、0.01質量%以上（または0.03質量%以上）0.12質量%以下、0.04質量%以上0.2質量%以下（または0.14質量%以下）、あるいは0.04質量%以上0.12質量%以下であってもよい。
- [0100] 正極集電体中のSnの含有量は、0.5質量%以上である。Snの含有量が0.5質量%未満では、粒界腐食が進行し易くなるため、サイクル後の低温HR放電性能が顕著に低下する。正極集電体のさらに高い腐食抑制効果を確保する観点からは、Snの含有量は、0.8質量%以上または1.0質量%

%以上が好ましい。Sn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。

[0101] 正極集電体中のSnの含有量は、0.5質量%以上5質量%以下（または3質量%以下）、0.8質量%以上5質量%以下（または3質量%以下）、あるいは1.0質量%以上5質量%以下（または3質量%以下）であってもよい。

[0102] 正極集電体に含まれるCaおよびSnの定量は、例えばJIS H2105に記載の鉛分離誘導結合プラズマ発光分光法に準拠して分析できる。鉛蓄電池から取り出した正極板の正極集電体に含まれる元素の含有量を分析する場合、まず正極板に振動を加えて正極電極材料を正極集電体から脱落させた後、セラミックナイフを用いて正極集電体の周囲に残存している正極電極材料を除去し、金属光沢を有する部分の一部を試料として採取する。採取した試料を酒石酸と希硝酸で分解し、水溶液を得る。水溶液に塩酸を加えて塩化鉛を沈殿させ、濾過し、濾液を採取する。誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma：ICP）発光分光分析装置（例えば（株）島津製作所製ICPS-8000）を用いて、検量線法により、濾液中のCa濃度およびSn濃度を分析し、正極集電体の質量あたりのCa含有量およびSn含有量に換算する。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。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。

[0107] (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、例えば、不織布、および微多孔膜から選択される少なくとも1つが用いられる。負極板と正極板との間に介在させるセパレータの厚さは、極間距離に応じて選択すればよい。セパレータの枚数は、極間数に応じて選択すればよい。

[0108] 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）を含んでもよい。

[0109] 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（ポリマー粉末およびオイルの少なくとも一方など）を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されることが好ましく、ポリマー成分を主体として構成されることが好ましい。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。

[0110] セパレータは、例えば、不織布のみで構成されてもよく、微多孔膜のみで構成されてもよい。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。

[0111] 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それぞれ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。

[0112] なお、本明細書中、極板においては、耳部が設けられている側を上側、耳部とは反対側を下側として上下方向を定める。極板の上下方向は、鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向と同じであってもよく、異なってもよい。つまり、鉛蓄電池は、縦置きおよび横置きのいずれであってもよい。

[0113] (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。電解液は、必要に応じて、カチオン（例えば、金属カチオン）、およびアニオン（例えば、硫酸アニオン以外のアニオン（リン酸イオンなど））からなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。金属カチオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、およびアルミニウムイオンからなる群より選択される少なくとも1つが挙げられる。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 鉛蓄電池は、電槽に、正極板、負極板、および電解液を収容することにより鉛蓄電池を組み立てる工程を含む製造方法により得ることができる。鉛蓄電池の組み立て工程において、セパレータは、通常、正極板と負極板との間に介在するように配置される。鉛蓄電池の組み立て工程は、正極板、負極板、および電解液を電槽に収容する工程の後、必要に応じて、正極板および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。正極板、負極板、電解液、およびセパレータは、それぞれ、電槽に収容される前に準備される。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] (1) 正極板と、負極板と、電解液とを備え、
前記正極板は、正極集電体と正極電極材料とを含み、
前記負極板は、負極集電体と負極電極材料とを含み、
前記正極集電体は、Ca および Sn を含む鉛合金を含み、
前記正極集電体中の Ca の含有量は、0.2 質量%以下であり、かつ Sn の含有量は 0.5 質量%以上であり、

前記負極電極材料は、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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第1有機防縮剤（リグニン化合物を除く）を含む、鉛蓄電池。

- [0123] (2) 上記(1)において、前記正極集電体中のCaの含有量は、0.14質量%以下、または0.12質量%以下であってもよい。
- [0124] (3) 上記(1)または(2)において、前記正極集電体中のCaの含有量は、0.01質量%以上、0.03質量%以上、または0.04質量%以上であってもよい。
- [0125] (4) 上記(1)～(3)のいずれか1つにおいて、前記正極集電体中のSnの含有量は、0.8質量%以上、または1.0質量%以上であってもよい。
- [0126] (5) 上記(1)～(4)のいずれか1つにおいて、前記正極集電体中のSn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。
- [0127] (6) 上記(1)～(5)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。
- [0128] (7) 上記(6)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、0.1質量%以上、0.5質量%以上、0.6質量%以上、または0.8質量%以上であってもよい。
- [0129] (8) 上記(6)または(7)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、5質量%以下、または3質量%以下であってもよい。
- [0130] (9) 上記(1)～(8)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤は、前記単環式芳香族化合物のユニット（第1ユニット）と、他の芳香族化合物のユニット（第2ユニット）とを含んでもよい。
- [0131] (10) 上記(9)において、前記第2ユニットは、少なくともビスアレーン化合物のユニットを含んでもよく、前記ビスアレーン化合物のユニットは、ビスフェノールS化合物のユニットおよびビスフェノールA化合物のユニット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。
- [0132] (11) 上記(10)において、前記ビスアレーン化合物のユニットは、

少なくともビスフェノールS化合物のユニットを含んでもよい。

- [0133] (12) 上記(1)～(11)のいずれか1つにおいて、前記単環式芳香族化合物のユニットは、少なくともフェノールスルホン酸のユニットを含んでもよい。
- [0134] (13) 上記(11)～(13)のいずれか1つにおいて、前記第1ユニットおよび前記第2ユニットの総量に占める前記第1ユニットのモル比率は、10モル%以上、20モル%以上、40モル%以上、または50モル%以上であってもよい。
- [0135] (14) 上記(11)～(13)のいずれか1つにおいて、前記第1ユニットおよび前記第2ユニットの総量に占める前記第1ユニットのモル比率は、90モル%以下、または80モル%以下であってもよい。
- [0136] (15) 上記(1)～(8)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤は、前記ビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットとを含んでもよい。
- [0137] (16) 上記(15)において、前記第1有機防縮剤における、前記ビスフェノールS化合物のユニットおよび前記ビスフェノールA化合物のユニットの総量に占める前記ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、40モル%以上であってもよい。
- [0138] (17) 上記(15)または(16)において、前記ビスフェノールS化合物のユニットおよび前記ビスフェノールA化合物のユニットの総量に占める前記ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、10モル%以上、20モル%以上、40モル%以上、または50モル%以上であってもよい。
- [0139] (18) 上記(15)～(17)のいずれか1つにおいて、前記ビスフェノールS化合物のユニットおよび前記ビスフェノールA化合物のユニットの総量に占める前記ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、90モル%以下、または80モル%以下であってもよい。
- [0140] (19) 上記(1)～(18)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $300\ \mu\text{mol/g}$ 以上、 $2000\ \mu\text{mol/g}$

以上、または $3000\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。

[0141] (20) 上記(1)～(19)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $8000\mu\text{mol/g}$ 以下、または $7000\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

[0142] (21) 上記(1)～(18)のいずれか1つにおいて、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $2000\mu\text{mol/g}$ 未満であってもよい。

[0143] (22) 上記(21)において、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $300\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。

[0144] (23) 上記(1)～(22)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤の重量平均分子量(Mw)は、 7000 以上であってもよい。

[0145] (24) 上記(1)～(23)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤の重量平均分子量(Mw)は、 $100,000$ 以下、または $20,000$ 以下であってもよい。

[0146] (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に含まれる有機防縮剤の含有量(前記第1有機防縮剤と前記第1有機防縮剤以外の有機防縮剤(第2有機防縮剤)の含有量の合計)は、 0.01 質量%以上、 0.05 質量%以上であってもよい。

[0147] (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に含まれる有機防縮剤の含有量(前記第1有機防縮剤と前記第1有機防縮剤以外の有機防縮剤(第2有機防縮剤)の含有量の合計)は、 1.0 質量%以下、または 0.5 質量%以下であってもよい。

[0148] (27) 上記(1)～(26)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。

[0149] (28) 上記(27)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。

[0150] (29) 上記(27)または(28)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。

い。

[0151] (30) 上記(1)～(29)のいずれか1つにおいて、満充電状態の前記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。

[0152] (31) 上記(1)～(30)のいずれか1つにおいて、満充電状態の前記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。

[0153] [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。

[0154] 《鉛蓄電池A1-1～A3-12、R1-1～R3-2、およびB1-1～B2》

(1) 鉛蓄電池の作製

(a) 負極板の作製

鉛粉、水、希硫酸、カーボンブラック、有機防縮剤、必要により硫酸バリウムを混合して、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有機防縮剤の含有量、およびカーボンブラックの含有量が、それぞれ、0.10質量%、0.30質量%となるように各成分を混合する。また、硫酸バリウムは、既述の手順で求められる硫酸バリウム含有量が表1に示す値となるように他の成分とともに混合する。負極ペーストを、負極集電体としてのPb-Ca-Sn系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。

[0155] 有機防縮剤としては、表1に示す縮合物を用いる。表1に示す縮合物は下記の通りである。なお、各有機防縮剤におけるモノマーのモル比は、既述の手順で求められるユニットのモル比率に相当する。

a1 : ビスフェノールSとフェノールスルホン酸 (= 2 : 8 (モル比)) のホルムアルデヒド縮合物 (硫黄元素含有量 : $4000 \mu\text{mol/g}$ 、 M_w : 8000)

a 2 : ビスフェノールAとフェノールスルホン酸 (= 2 : 8 (モル比)) のホルムアルデヒド縮合物 (硫黄元素含有量 : $4000 \mu\text{mol/g}$ 、Mw : 8000)

a 3 : 亜硫酸ナトリウムの存在下でビスフェノールSとビスフェノールA (= 4 : 6 (モル比)) とホルムアルデヒドとを縮合させた縮合物 (硫黄元素含有量 : $5000 \mu\text{mol/g}$ 、Mw : 9000)

b 1 : リグニンスルホン酸ナトリウム (硫黄元素含有量 : $600 \mu\text{mol/g}$ 、Mw : 5500)

b 2 : 亜硫酸ナトリウムの存在下でビスフェノールAとホルムアルデヒドとを縮合させた縮合物 (硫黄元素含有量 : $3000 \mu\text{mol/g}$ 、Mw : 9000)

[0156] (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、正極集電体としての鉛合金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。なお、正極集電体としては、既述の手順で求められるCa含有量およびSn含有量が表1に示す値であるPb-Ca-Sn合金製のエキスパンド格子を用いる。

[0157] (c) 鉛蓄電池の作製

未化成の負極板を、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、未化成の負極板5枚と未化成の正極板4枚とで極板群を形成する。

極板群を電槽内に挿入し、電解液を注液して、電槽内で化成を施して、鉛電池の定格電圧は12Vで、定格容量が30Ah (5時間率) の液式の鉛蓄電池E1~E3およびR1~R5を作製する。電解液としては、化成後の比重が1.28 (20℃) である、硫酸水溶液を用いる。なお、上記の化成により鉛蓄電池は満充電状態となる。

[0158] (2) 評価

(2-1) 初期性能

(a) 低温HR放電性能

作製した鉛蓄電池を、放電電流150Aにて、 $-15^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ で端子電圧が1V/セルに到達するまで放電し、このときの放電時間（放電持続時間）（s）を求める。鉛蓄電池B1-3の放電持続時間を100としたときの比率（%）を低温HR放電性能の指標とする。

[0159] (b) 充電受入性

作製した鉛蓄電池を用いて、10秒目電気量を測定する。具体的には、鉛蓄電池を、7.2Aで30分放電する。次いで、鉛蓄電池を電流の上限を100Aとして2.4V/セルで定電流定電圧充電し、このときの10秒間の積算電気量（10秒目電気量）を測定する。いずれの作業も、 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ の水槽中で行う。

[0160] (2-2) 充放電サイクル後の低温HR放電性能

作製した鉛蓄電池を、25Aで4分間放電する。次いで、鉛蓄電池を、電流の上限を25Aとして、2.47V/セルで10分間充電する。この放電および充電のサイクルを1サイクルとし、960サイクル繰り返す。いずれの作業も、 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水槽中で行う。

[0161] 上記の放電および充電のサイクルを繰り返した後、上記(2-1)(a)の手順で放電持続時間を求める。鉛蓄電池B1-2の放電持続時間を100としたときの比率（%）を低温HR放電性能の指標とする。

結果を表1に示す。

[0162]

[表1]

電池	有機防縮剤	硫酸Ba含有量 [mass%]	正極集電体		初期性能		充放電サイクル後	
			Ca含有量 [mass%]	Sn含有量 [mass%]	低温HR放電性能 [%]	充電受入性能 [%]	低温HR放電性能 [%]	
A1-12	a1	0	0.075	2.0	126	88	116	
A1-11		0.6			135	96	133	
A1-1		0.8			137	102	142	
A1-2		1.0			139	103	146	
A1-3		1.5			141	105	150	
A1-4		3.0			140	106	150	
A1-5		0.8	0.04	1.0	136	101	142	
A1-6			0.12		137	102	140	
A1-7			0.075	3.0	137	101	138	
A1-8				138	102	141		
A1-9			0.18	2.0	138	102	118	
A1-10			0.075	0.5	135	100	122	
R1-1			0.23	2.0	138	102	99	
R1-2			0.075	0.2	134	100	99	
A2-1	a2		0.8	0.075	2.0	112	101	132
A2-2			3.0			115	105	145
A3-12	a3	0	0.075	2.0	103	93	110	
A3-11		0.6			108	101	120	
A3-1		0.8			109	103	125	
A3-2		1.0			110	104	128	
A3-3		1.5			111	105	131	
A3-4		3.0			111	105	130	
A3-5		0.8	0.04	1.0	110	100	126	
A3-6			0.12		111	101	121	
A3-7			0.075	3.0	110	101	120	
A3-8				110	102	124		
A3-9			0.18	2.0	110	100	108	
A3-10			0.075	0.5	107	101	110	
R3-1			0.23	2.0	109	100	97	
R3-2			0.075	0.2	107	100	98	
B1-1	b1		0	0.075	2.0	98	91	96
B1-2			0.6			100	100	100
B1-3		0.8	101			101	101	
B1-4		1.0	101			102	103	
B1-5		1.5	102			103	104	
B1-6		3.0	102			104	103	
B1-7		0.8	0.04	1.0	101	101	102	
B1-8			0.12		102	100	100	
B1-9			0.075	3.0	101	102	100	
B1-10				102	101	102		
B1-11			0.18	2.0	102	101	97	
B1-12			0.075	0.5	99	102	99	
B1-13			0.23	2.0	102	102	90	
B1-14			0.075	0.2	99	101	95	
B2	b2		0.8	0.075	2.0	105	103	119

[0163] 表1に示されるように、第1有機防縮剤a1～a3を用いる鉛蓄電池では、リグニンスルホン酸ナトリウムまたはビスフェノールAの縮合物を用いる鉛蓄電池と比較して、充放電サイクル後の低温HR放電性能が格段に向上する。リグニンスルホン酸ナトリウムを用いる鉛蓄電池では、正極集電体中のCa含有量、Sn含有量、または硫酸バリウムの含有量を変更しても、充放

電サイクル後の低温HR放電性能の変化は4%以下である。それに対し、第1有機防縮剤を用いる鉛蓄電池では、充放電サイクル後の低温HR放電性能が8%~50%と大きく向上する。

[0164] また、正極集電体中のCa含有量が0.2質量%を超える場合に比べて、0.2質量%以下の場合に、サイクル後の低温HR放電性能が格段に向上する。同様に、正極集電体中のSn含有量が0.5質量%未満の場合に比較して、0.5質量%以上の場合にも、サイクル後の低温HR放電性能が格段に向上する。また、このような向上効果は、リグニンスルホン酸ナトリウムを用いた場合には得られず、第1有機防縮剤に特有の効果であると言える。

[0165] リグニンスルホン酸ナトリウムを用いる場合には、充電受入性および充放電サイクル後の低温HR放電性能は、硫酸バリウムの含有量が0.6質量%から0.8質量%に増加しても、ほとんど変わらない。ところが、第1有機防縮剤を用いる場合には、硫酸バリウムの含有量が0.6質量%から0.8質量%になると、充電受入性および充放電サイクル後の低温HR放電性能は大きく増加する。そのため、さらに高い充電受入性および充放電サイクル後の低温HR放電性能を確保する観点からは、硫酸バリウムの含有量は、0.8質量%以上が好ましい。

産業上の利用可能性

[0166] 本発明の一側面に係る負極板および鉛蓄電池は、制御弁式および液式の鉛蓄電池に適用可能である。鉛蓄電池は、例えば、自動車もしくはバイクなどの始動用の電源、自然エネルギーの貯蔵装置および電動車両（フォークリフトなど）などの産業用蓄電装置の電源として好適に利用できる。なお、これらの用途は単なる例示であり、これらの用途に限定されるものではない。

符号の説明

[0167] 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
- 1 1 : 極板群
- 1 2 : 電槽
- 1 3 : 隔壁
- 1 4 : セル室
- 1 5 : 蓋
- 1 6 : 負極端子
- 1 7 : 正極端子
- 1 8 : 液口栓

請求の範囲

- [請求項1] 正極板と、負極板と、電解液とを備え、
前記正極板は、正極集電体と正極電極材料とを含み、
前記負極板は、負極集電体と負極電極材料とを含み、
前記正極集電体は、CaおよびSnを含む鉛合金を含み、
前記正極集電体中のCaの含有量は、0.2質量%以下であり、かつSnの含有量は0.5質量%以上であり、
前記負極電極材料は、単環式芳香族化合物のユニットおよびビスフェノールS化合物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第1有機防縮剤（リグニン化合物を除く）を含む、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記正極集電体のCaの含有量は、0.14質量%以下である請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記正極集電体中のCaの含有量は、0.12質量%以下である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記正極集電体のSnの含有量は、0.8質量%以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記正極集電体中のSnの含有量は、1.0質量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記負極電極材料は、さらに硫酸バリウムを含む、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硫酸バリウムの含有量は、0.6質量%以上である、請求項6に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記第1有機防縮剤は前記単環式芳香族化合物のユニットを含み、前記単環式芳香族化合物のユニットは、少なくともフェノールスルホン酸のユニットを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 前記第1有機防縮剤は、前記単環式芳香族化合物のユニットとビス

アレーン化合物のユニットとを含み、

前記ビスアレーン化合物のユニットは、ビスフェノールS化合物のユニットおよびビスフェノールA化合物のユニット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1～8のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項10] 前記ビスアレーン化合物のユニットは、少なくともビスフェノールS化合物のユニットを含む、請求項9に記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 前記第1有機防縮剤は、前記ビスフェノールS化合物のユニットとビスフェノールA化合物のユニットとを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項12] 前記第1有機防縮剤において、前記ビスフェノールS化合物のユニットおよび前記ビスフェノールA化合物のユニットの総量に占める前記ビスフェノールS化合物のユニットのモル比率は、40モル%以上である、請求項11に記載の鉛蓄電池。

[請求項13] 前記正極集電体のCaの含有量は、0.01質量%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。

[請求項14] 前記正極集電体のSnの含有量は、5質量%以下である請求項1～13のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項15] 前記負極電極材料中の前記硫酸バリウムの含有量は、0.05質量%以上5質量%以下である請求項6に記載の鉛蓄電池。

[請求項16] 前記第1有機防縮剤は、前記単環式芳香族化合物のユニットである第1ユニットと、他の芳香族化合物のユニットである第2ユニットとを含む請求項1～15のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

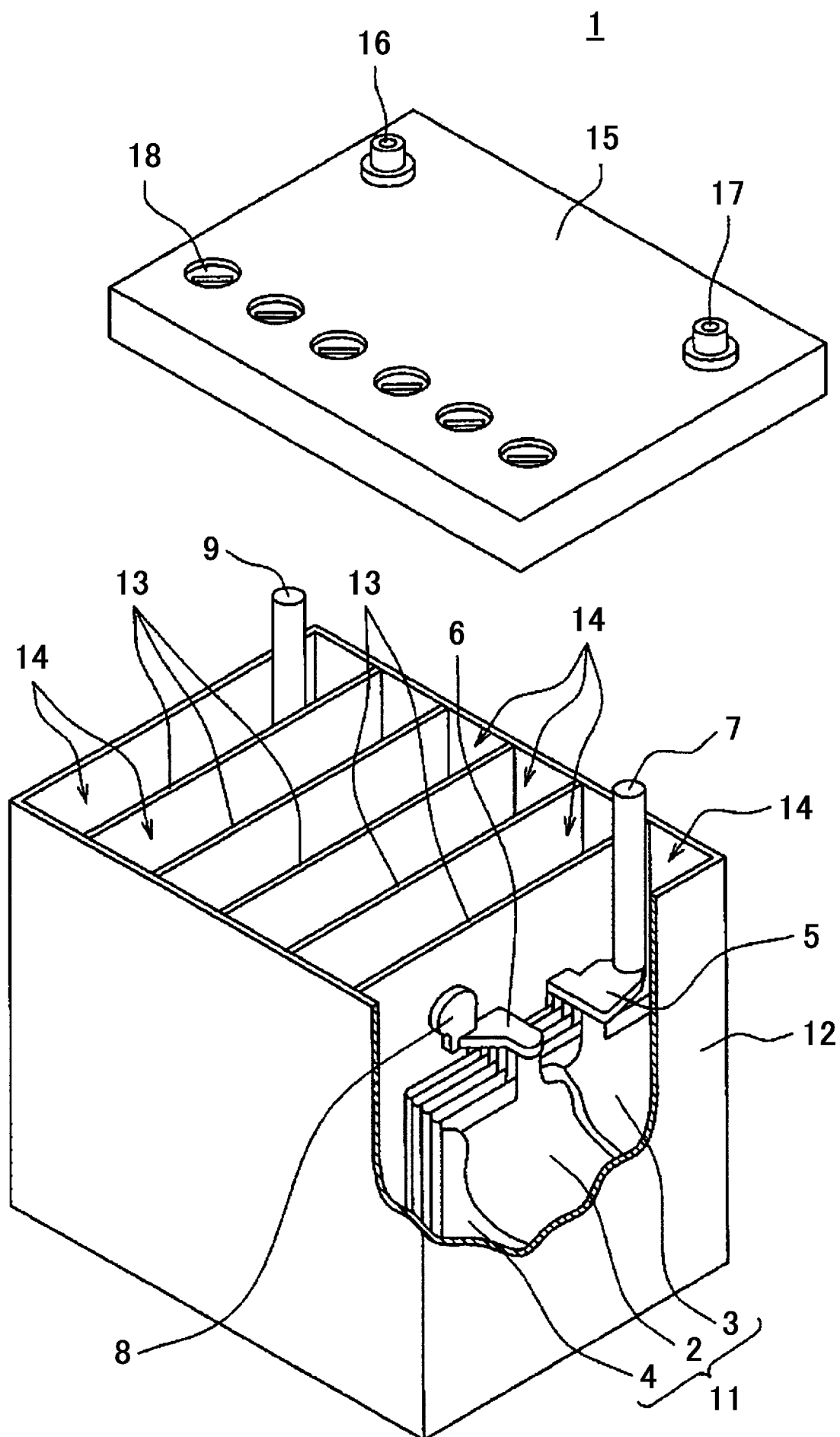
[請求項17] 前記第1ユニットおよび前記第2ユニットの総量に占める前記第1ユニットのモル比率は、10モル%以上、90モル%以下である請求項16に記載の鉛蓄電池。

[請求項18] 前記ビスフェノールS化合物のユニットおよび前記ビスフェノールA化合物のユニットの総量に占める前記ビスフェノールS化合物のユニ

ットのモル比率は、10モル%以上90モル%以下である請求項11または請求項12に記載の鉛蓄電池。

- [請求項19] 前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $300\ \mu\text{mol/g}$ 以上、 $8000\ \mu\text{mol/g}$ 以下である請求項1～18のいずれか1項に記載の鉛蓄電池
- [請求項20] 前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $300\ \mu\text{mol/g}$ 以上 $2000\ \mu\text{mol/g}$ 未満である請求項1～18のいずれか1項に記載の鉛蓄電池
- [請求項21] 前記有機防縮剤の重量平均分子量 (Mw) は、7000以上20,000以下である請求項1～20のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項22] 前記負極電極材料は、さらに炭素質材料を含んでいる請求項1～21のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項23] 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、5質量%以下である請求項22に記載の鉛蓄電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/035916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M4/14 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M4/68 (2006.01) i,
 H01M10/06 (2006.01) i
 FI: H01M10/06Z, H01M4/14Q, H01M4/62B, H01M4/68A
 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)
 Int.Cl. H01M4/14, H01M4/62, H01M4/68, 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y A	JP 2002-134114 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 10 May 2002 (2002-05-10), paragraphs [0040]-[0043]	1-7, 11-15, 18, 21-23 19-20 8-10, 16-17
X Y A	JP 2004-71477 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 04 March 2004 (2004-03-04), paragraphs [0014]-[0022]	1-7, 11-15, 18, 22-23 19-20 8-10, 16-17, 21
X A	WO 2017/110594 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29), claims, paragraphs [0020], [0022], [0045]-[0050], [0068]	1-7, 9-11, 13-17, 19-23 8, 12, 18

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 17 November 2020	Date of mailing of the international search report 01 December 2020
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/035916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-155111 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 07	1-8, 13-15, 21-23
Y	September 2017 (2017-09-07), paragraphs [0079],	19-20
A	[0085], [0089], [0095]	9-12, 16-18
Y	JP 2018-18742 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 01	19-20
	February 2018 (2018-02-01), claims	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/035916

JP 2002-134114 A	10 May 2002	(Family: none)
JP 2004-71477 A	04 March 2004	(Family: none)
WO 2017/110594 A1	29 June 2017	(Family: none)
JP 2017-155111 A	07 September 2017	(Family: none)
JP 2018-18742 A	01 February 2018	(Family: none)

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 4/68(2006.01)i; H01M 10/06(2006.01)i FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B; H01M4/68 A		
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; H01M4/68; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X Y A	JP 2002-134114 A（日本電池株式会社）10.05.2002（2002-05-10） 段落0040-0043	1-7, 11-15, 18, 21-23 19-20 8-10, 16-17
X Y A	JP 2004-71477 A（日本電池株式会社）04.03.2004（2004-03-04） 段落0014-0022	1-7, 11-15, 18, 22-23 19-20 8-10, 16-17, 21
X A	WO 2017/110594 A1（株式会社GSユアサ）29.06.2017（2017-06-29） 請求の範囲、段落0020、0022、0045-0050、0068	1-7, 9-11, 13-17, 19-23 8, 12, 18
X Y A	JP 2017-155111 A（日立化成株式会社）07.09.2017（2017-09-07） 段落0079、0085、0089、0095	1-8, 13-15, 21-23 19-20 9-12, 16-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 17.11.2020		国際調査報告の発送日 01.12.2020
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） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/035916

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2002-134114 A	10.05.2002	(ファミリーなし)	
JP 2004-71477 A	04.03.2004	(ファミリーなし)	
WO 2017/110594 A1	29.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 2017-155111 A	07.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 2018-18742 A	01.02.2018	(ファミリーなし)	