

(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
2020年12月3日(03.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/241880 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/021477

(22) 国際出願日: 2020年5月29日(29.05.2020)

(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 2019-103306 2019年5月31日(31.05.2019) 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: ムハマド シャヒド フィトリ ビン アザハル (Muhammad Syahid Fitri Bin Azahar); 〒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). 大林 千紘 (OBAYASHI, Chihiro); 〒6018520 京

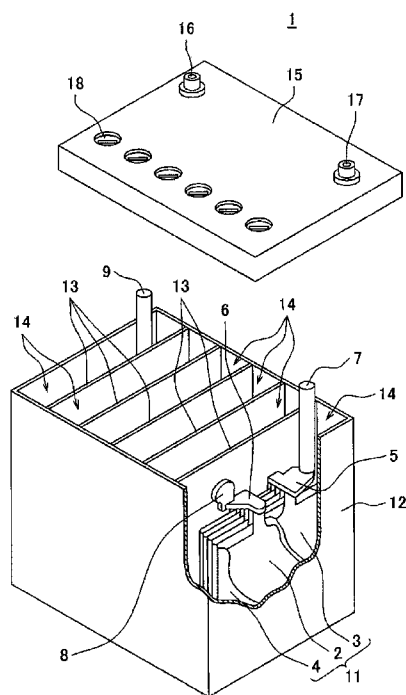
都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). ▲浜▼野 泰如 (HAMANO, Yasuyuki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 籠橋 宏樹 (KAGOHASHI, Hiroki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).

(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, 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.

(54) Title: LEAD ACID STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池

[図1]



(57) Abstract: This lead acid storage battery is provided with a positive electrode plate, a negative electrode plate and an electrolyte solution. The negative electrode plate comprises a negative electrode material; and the negative electrode material contains a polymer compound and a carbonaceous material. The polymer compound has a peak within the range of from 3.2 ppm to 3.8 ppm (inclusive) in a chemical shift in the ¹H-NMR spectrum; or alternatively, the polymer compound contains an oxy C₂₋₄ alkylene unit repeating structure.

(57) 要約: 正極板と、負極板と、電解液と、を備える。前記負極板は、負極電極材料を備え、前記負極電極材料は、ポリマー化合物および炭素質材料を含む。前記ポリマー化合物は、¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有するか、もしくはオキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含む。

WO 2020/241880 A1

(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, 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、例えば、正極板および負極板とこれらに介在するセパレータとを備える極板群と、電解液と、を備える。

[0003] 鉛蓄電池は、部分充電状態（P S O C）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（I S S）の際には、鉛蓄電池がP S O Cで使用される。P S O Cでは、充電時に比重の大きな電解液が下降することで、電解液の比重差が大きくなる成層化が起り易くなる。成層化が起ると、負極板の底部側で充電反応が起り難くなるため、硫酸鉛の蓄積が顕著になり、サルフェーションが進行したり、浸透短絡が発生し易くなったりする。一方で、充放電反応が極板の上部側で起り易くなるため、正極板の頂部側の部分で正極電極材料の軟化が顕著になる。これらの結果、鉛蓄電池の寿命が低下する。

[0004] そこで、鉛蓄電池のP S O Cでの寿命性能を向上することが検討されている。例えば、特許文献1には、正極板と負極板とをセパレータを介して積層した極板群と、電解液と、前記極板群を収納した電槽を備えた鉛蓄電池であって、正極ストラップ又は負極ストラップのうち少なくとも一方のストラップの直下における両端の耳の外端間の長さAが前記少なくとも一方のストラップの直下における両端に位置する極板における上部枠骨部の積層方向外端間の長さBより小さく、前記セパレータと前記正極板の間又は前記セパレータと前記負極板の間の少なくとも一方に多孔質層が設けられていることを特徴とする鉛蓄電池が提案されている。

[0005] また、寿命性能などの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もある。例えば、特許文献2には、リグニンスルホン酸塩と併用してプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体を負極板活物質中に添加したことを特徴とする鉛蓄電池が提案されている。特許文献3には、有機高分子を含む活性化剤を電槽内への裂開機構を有する小型密閉容器に封入し、小型密閉容器を電槽または蓋部に装着したことを特徴とする鉛蓄電池が提案されている。特許文献4には、サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、バインダ組成物と、1種以上の添加剤とを含み、該添加剤が、ゴム添加剤、ゴム誘導体、アルデヒド、金属塩、エチレン-プロピレンオキサイドブロックコポリマー、硫酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、リグニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、セルロース、および木粉などのうち1種以上を含み、該添加剤が、鉛蓄電池における水分損失を減じるように機能し得る繊維貼付マットが提案されている。

[0006] 特許文献5には、水性媒体中に分散した0.2重量%から10重量%の炭素系ナノフィラーと、少なくとも1種の水溶性ポリマーと、0.01重量%から50重量%の、アルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオン及びアンモニウムイオンから選択される少なくとも1種のカチオン成分とを含む、経時的に安定な液状組成物の鉛電池配合物の調製における使用であって、炭素系ナノフィラーがカーボンナノチューブ、グラフェン、又はカーボンナノチューブとグラフェンのあらゆる割合での混合物であり、水溶性ポリマーが多糖類；変性セルロースなどの変性多糖類；ポリアルキレンオキシド又はポリアルキレングリコールなどのポリエーテル；リグノスルホネート；ポリアクリレート；ポリカルボン酸、特にポリエーテルポリカルボキシレート又はそれらのコポリマーをベースとする製品；ナフタレンスルホネート及びそれらの誘導体；並びにそれらの対応する水溶液から選択される、使用が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2017-188477号公報
特許文献2：特開昭60-182662号公報
特許文献3：特開2000-149980号公報
特許文献4：特表2017-525092号公報
特許文献5：特表2018-508961号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 鉛蓄電池のPSOCサイクルでは、一般に、充放電反応が不均一になり易く、負極板での硫酸鉛の蓄積やサルフェーションが進行したり、正極電極材料の軟化が進行したりし易い。一般に、鉛の表面が有機系添加剤で覆われると、抵抗成分となるため、充放電反応が起こりにくくなる。また、放電時に生成した硫酸鉛が充電時に溶出し難くなるため、充電受入性が低下する。これにより、PSOCサイクルにおける硫酸鉛の蓄積が顕著になり、電極板において充放電反応が不均一に起こり易くなり、正極電極材料の軟化が進行し易くなる。よって、有機系添加剤を負極電極材料に用いると、PSOC寿命性能は低下すると予想される。正極電極材料の軟化が進行すると、鉛蓄電池内でガスがわずかに発生しても正極電極材料の脱落が起こり易くなるとともに、脱落した正極電極材料によりモス短絡が発生することがあり、PSOC寿命が短くなる。

- [0009] 一般に、負極電極材料に炭素質材料を添加すると、導電性が向上して、PSOC寿命性能が向上する。しかし、負極電極材料が炭素質材料を含む場合、炭素質材料の表面におけるガス発生が顕著になる。そのため、正極電極材料が軟化し易い状態では、炭素質材料を負極電極材料に用いても、正極電極材料の脱落やモス短絡を抑制することが難しくなると考えられる。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の一局面は、正極板と、負極板と、電解液と、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、ポリマー化合物および炭素質材料を含み、

前記ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にピークを有する、鉛蓄電池に関する。

- [0011] 本発明の他の局面は、正極板と、負極板と、電解液と、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、炭素質材料およびオキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含む、鉛蓄電池に関する。

発明の効果

- [0012] 鉛蓄電池において、PSOC寿命性能を顕著に向上することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [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

- [0014] 鉛蓄電池のPSOCサイクルでは、一般に、充放電反応が不均一になり易く、負極板での硫酸鉛の蓄積やサルフェーションが進行したり、正極電極材料の軟化が進行したりし易い。正極電極材料の軟化が進行すると、鉛蓄電池内でガスがわずかに発生しても正極電極材料の脱落が起こり易くなるとともに、脱落した正極電極材料によりモス短絡が発生することがあり、寿命が短くなる。
- [0015] 一般に、PSOCサイクルで鉛蓄電池が使用されると、サルフェーションにより負極板が劣化し易くなる。そこで、負極板の劣化を抑制するため、適当なタイミングで鉛蓄電池を高SOC（例えば満充電）とする回復充電が行われることが一般的である。回復充電時には、負極板は過充電状態になる傾向があり、プロトンの還元により水素ガスが発生する。また、負極電極材料が炭素質材料を含む場合には、負極板上部において過充電が進行し易くなる。これら以外にも、鉛蓄電池が過充電状態に傾くと、負極板では水素ガスが発生する。このようなガスの発生が顕著になると、軟化した正極電極材料に衝突して脱落を促進するとともに、脱落した正極電極材料によりモス短絡が

発生することもある。そのため、このような観点からも、P S O C寿命性能が大きく低下する。

[0016] 負極電極材料が炭素質材料を含む場合には、一般に、負極電極材料の導電性が向上し、P S O C寿命性能が向上する。しかし、炭素質材料の表面におけるガス発生が顕著になる。負極板上部においては過充電が進行し易くなるため、特にガス発生が顕著になる。

[0017] 一方、有機系添加剤（オイル、高分子、または有機防縮剤など）を負極電極材料中に含有させると、鉛の表面が有機系添加剤で覆われることになる。有機系添加剤は通常絶縁性であるため、抵抗が高くなり、充放電反応が起こり難くなる。また、放電時に生成する硫酸鉛の近傍に有機系添加剤が存在することで、充電時に硫酸鉛が溶出し難くなるため、充電受入性が低下する。その結果、P S O Cサイクルでは、硫酸鉛の蓄積が顕著になり、電極板において充放電反応が不均一に起こり易くなるため、正極電極材料の軟化が進行し易くなる。よって、有機系添加剤を負極電極材料に用いるとP S O C寿命性能が低下すると考えられる。

[0018] このようなこれまでの技術常識に反し、負極電極材料が、炭素質材料と特定のポリマー化合物とを含む場合に、高いP S O C寿命性能を確保できることが今般明らかとなった。以下により詳細に説明する。

[0019] 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。負極板は、負極電極材料を備え、負極電極材料は、ポリマー化合物および炭素質材料を含む。ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にピークを有する。

なお、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下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。ここで、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される。

[0020] また、本発明の他の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。負極板は、負極電極材料を備える。負極電極材料は、炭素質

材料およびオキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含む。

[0021] このように、本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、負極電極材料が、上記のようなポリマー化合物と炭素質材料とを含む。そのため、高いP S O C寿命性能を確保することができる。しかも、ポリマー化合物単独では、P S O C寿命性能を向上する効果がないと推測されるにも拘わらず、炭素質材料を用いた場合に比べて、炭素質材料とポリマー化合物とを組み合わせた場合には、P S O C寿命性能が顕著に向上する。より具体的には、負極電極材料中にポリマー化合物が含まれる場合と、負極電極材料中に炭素質材料が含まれる場合とから予想されるよりも高いP S O C寿命性能が、ポリマー化合物と炭素質材料とを組み合わせた場合には得られる。つまり、ポリマー化合物と炭素質材料とが負極電極材料中に含まれることによりP S O C寿命性能は相乗的に向上すると言える。このように高いP S O C寿命性能の向上効果が得られるのは、次のような理由によるものと考えられる。

[0022] まず、負極電極材料中にポリマー化合物が含まれることで、鉛蓄電池における過充電電気量が低減される。鉛蓄電池では、過充電時の反応は、鉛と電解液との界面における水素イオンの還元反応に大きく影響される。そのため、過充電電気量が低減されるのは、ポリマー化合物により負極活物質である鉛の表面が覆われた状態となることで、水素過電圧が上昇し、過充電時にプロトンから水素が発生する副反応が阻害されることによるものと考えられる。過充電電気量が低減されることで、過充電時の水素ガス発生が抑制される。

[0023] ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを有することで線状構造を取り易くなるため、負極電極材料中に留まり難く、電解液中に拡散し易いと考えられる。そのため、上記のポリマー化合物を用いても、過充電電気量の低減効果はほとんど得られないと予想される。ところが、このような予想に反し、本発明者らは、実際には、負極電極材料中にごく僅かなポリマー化合物が含まれる場合でも、過充電電気量の低減効果が得られることを見出

した。ごく僅かな量のポリマー化合物でも、過充電電気量の低減効果が得られることから、ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させることで、鉛の近傍に存在させることができ、これにより、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの鉛に対する高い吸着作用が発揮されるものと考えられる。また、ポリマー化合物が鉛の表面に薄く広がった状態となり、鉛表面の広範囲な領域で水素イオンの還元反応が抑制されると考えられる。このことは、ポリマー化合物が線状構造を取り易いこととも矛盾しない。また、負極電極材料中に含まれる炭素質材料の表面もポリマー化合物で覆われることになるため、炭素質材料の表面におけるガス発生も抑制されると考えられる。

[0024] このように、負極電極材料にポリマー化合物が含まれることで、過充電電気量が低減され、過充電時の水素ガス発生が抑制されるとともに、炭素質材料表面におけるガス発生が抑制される。そのため、正極電極材料の軟化が進行しても、脱落が抑制される。また、脱落した正極電極材料によるモス短絡も抑制される。よって、高いPSOC寿命性能を確保できると考えられる。また、過充電時の水素発生が抑制されることで、過充電特性（高温過充電寿命性能）が向上するとともに、減液を低減できるため、鉛蓄電池の長寿命化に有利である。

[0025] 一般に、鉛蓄電池では、電解液に硫酸水溶液が用いられるため、有機系添加剤を負極電極材料中に含有させると、電解液への溶出と鉛への吸着とのバランスを取ることが難しくなる。例えば、鉛への吸着性が低い有機系添加剤を用いると、電解液中に溶出し易くなり、過充電電気量を低減し難くなる。一方、鉛への吸着性が高い有機系添加剤を用いると、鉛表面に薄く付着させることが難しくなり、有機系添加剤が鉛の細孔内に偏在した状態となり易い。

[0026] また、一般に、鉛の表面が有機系添加剤で覆われると、水素イオンの還元反応が起こり難くなるため、過充電電気量は減少する傾向にある。鉛の表面が有機系添加剤で覆われた状態になると、放電時に生成した硫酸鉛が充電時に溶出し難くなるため、充電受入性は低下する。そのため、充電受入性の低

下抑制と、過充電電気量の低減とは、トレードオフの関係にあり、両立させることは従来困難であった。さらに、有機系添加剤が鉛の細孔内で偏在した状態となると、十分な過充電電気量の低減効果を確保するには、負極電極材料中の有機系添加剤の含有量を多くする必要がある。しかし、有機系添加剤の含有量を多くすると、充電受入性が大きく低下する。また、鉛の細孔内で有機系添加剤が偏在した状態になると、偏在した有機系添加剤の立体障害により、イオン（鉛イオンおよび硫酸イオンなど）の移動が阻害され、充電受入性が低下することがある。

[0027] それに対し、本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを有するポリマー化合物を負極電極材料中に含有させることで、上述のように、薄く広がった状態のポリマー化合物で鉛表面が覆われることになる。そのため、他の有機系添加剤を用いる場合に比べて、負極電極材料中の含有量が少量でも、過充電電気量の優れた低減効果を確保することができる。ポリマー化合物は、炭素質材料の表面も薄く覆うため、炭素質材料の表面におけるガス発生を抑制しながらも、導電性の低下も抑制できる。また、ポリマー化合物は、鉛表面を薄く覆うため、放電時に生成する硫酸鉛の充電時における溶出が阻害され難くなる。鉛の細孔内におけるポリマー化合物の偏在が抑制されるため、イオンが移動し易くなる。これらの結果、ガス発生を抑制しながら、充電受入性の低下を抑制することができる。

[0028] このように、本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させることで、充電受入性の低下が抑制される。また、炭素質材料の表面をポリマー化合物が薄く覆うため、炭素質材料の表面における副反応を抑制しながらも、炭素質材料の高い導電性を維持し易く、硫酸鉛の還元で電気が消費され易くなる（つまり、充電効率が向上し易くなる）。そのため、P S O Cサイクルにおける硫酸鉛の蓄積を抑制でき、充放電がより均一に起こり易くなる。よって、正極電極材料の軟化自体も抑制される。このように正極電極材料の軟化が抑制されることから、高

いP S O C寿命性能を確保することができると考えられる。

[0029] このようなポリマー化合物の効果を得るには、ポリマー化合物を鉛や硫酸鉛および炭素質材料の近傍に存在させることが必要になる。そのため、本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、負極電極材料が、上記のようなポリマー化合物を含む。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。そして、このような構成により、ガス発生を抑制できるとともに、正極電極材料の軟化自体が抑制されることで、高いP S O C寿命性能を確保することができる。

[0030] なお、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／またはセパレータなど）のいずれに含有させてもよい。ポリマー化合物は、1つの構成要素に含有させてもよく、2つ以上の構成要素（例えば、負極板および電解液など）に含有させてもよい。

[0031] 炭素質材料の比表面積を S (m^2/g) および負極電極材料中の炭素質材料の含有量を C とすると、負極電極材料1g当たりの比表面積および含有量の積： $S \times C$ は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。ポリマー化合物は、炭素質材料の表面も覆うため、鉛や硫酸鉛に対する被覆量は、炭素質材料の比表面積および量にも影響される。ポリマー化合物を用いるとともに、積 $S \times C$ を上記の範囲とすることで、より高いP S O C寿命性能を確保することができるとともに、高い高温過充電寿命性能を確保することができる。

[0032] なお、炭素質材料の含有量 C は、負極電極材料に占める炭素質材料の質量比率である。炭素質材料が、二種以上の炭素質材料を含む場合、積 $S \times C$ は、各炭素質材料の比表面積と質量比率との積を合計することにより求められる。

[0033] 炭素質材料の含有量 C および比表面積 S は、満充電状態の鉛蓄電池について求めるものとする。

- [0034] 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。
- [0035] 本明細書中、液式の鉛蓄電池の満充電状態とは、JIS D 5301:2006の定義によって定められる。より具体的には、鉛蓄電池を、定格容量（Ah）として記載の数値の0.2倍の電流（A）で、15分ごとに測定した充電中の端子電圧または20℃に温度換算した電解液密度が3回連続して有効数字3桁で一定値を示すまで充電した状態を満充電状態とする。また、制御弁式の鉛蓄電池の場合、満充電状態とは、25℃±2℃の気槽中で、定格容量（Ah）として記載の数値の0.2倍の電流（A）で、2.23V／セルの定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流が定格容量（Ah）として記載の数値の0.005倍になった時点で充電を終了した状態である。なお、定格容量として記載の数値は単位をAhとした数値である。定格容量として記載の数値を元に設定される電流の単位はAとする。
- [0036] 満充電状態の鉛蓄電池は、既化成の鉛蓄電池を満充電したものをいう。鉛蓄電池の満充電は、化成後であれば、化成直後でもよく、化成から時間が経過した後に行ってもよい（例えば、化成後で、使用中（好ましくは使用初期）の鉛蓄電池を満充電してもよい）。使用初期の電池とは、使用開始後、それほど時間が経過しておらず、ほとんど劣化していない電池をいう。
- [0037] 炭素質材料は、32μm以上の粒子径を有する炭素質材料（第1炭素質材料）を少なくとも含むことが好ましい。この場合、さらに高いPSOC寿命性能を得ることができる。
- [0038] 前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量Cは、百分率で、0.45質量%以上であってもよい。この場合、より高いPSOC寿命性能を確保する観点から有利である。
- [0039] 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。 ^1H-NMR スペクトルにおいて、3.2ppm～3.8ppmのピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した $-C$

H₂-基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した-C H<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、85%以上であることが好ましい。このようなポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを分子中に多く含む。そのため、鉛に吸着し易くなるとともに、線状構造を取り易いことで鉛表面を薄く覆い易くなると考えられる。よって、ガス発生をより効果的に抑制することができる。また、充電受入性の低下抑制効果および充電効率をさらに高めることができる。その結果、正極電極材料の軟化および脱落が抑制されるため、より高いPSOC寿命性能を確保し易くなる。また、水素発生過電圧が高まるため、高温過充電寿命性能をさらに向上することができる。

[0040] ¹H-NMRスペクトルにおいて、3.2 ppm~3.8 ppmのケミカルシフトの範囲にピークを有するポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を用いる場合、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、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができるとともに、過充電時の水素ガス発生をより効果的に抑制することができるため、より高いPSOC寿命性能を確保し易くなる。また、このようなポリマー化合物は、鉛表面を薄く覆うため、放電時に生成する硫酸鉛の充電時における溶出が阻害され難くなり、これにより充電受入性の低下を抑制することもできる。よって、過充電電気量を低減しながら、充電受入性の低下を抑制することができる。

[0041] 本明細書中、ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し単位を有するか、および/または数平均分子量(M_n)が500以上であるものをいうものとする。

[0042] なお、オキシC₂₋₄アルキレンユニットは、-O-R¹- (R¹はC₂₋₄アルキレン基を示す。) で表されるユニットである。

[0043] ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有す

るヒドロキシ化合物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 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、充電受入性の低下をさらに抑制することができる。また、過充電電気を低減する効果が高いため、水素ガス発生をより効果的に抑制できる。よって、より高いP S O C寿命性能を確保し易くなる。

[0044] オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造は、少なくともオキシプロピレンユニット ($-O-CH(CH_3)-CH_2-$) 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、鉛表面に薄く広がり易く、これらのバランスに優れていると考えられる。よって、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができるとともに、過充電時の水素ガス発生をより効果的に抑制することができるため、高いP S O C寿命性能を確保する上でより有利である。

[0045] このようにポリマー化合物は、鉛に対する高い吸着性を有しながらも、鉛表面および炭素質材料の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、充電受入性の低下を抑制することができる。また、ガス発生をより効果的に抑制することができ、優れた高温過充電寿命性能を確保することもできる。鉛細孔内におけるポリマー化合物の立体障害を低減できることから、充電受入性の低下を抑制できる。よって、より高いP S O C寿命性能を確保することができる。より高いP S O C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、30 ppm以上が好ましい。

[0046] ポリマー化合物は、少なくともMnが1000以上の化合物を含むことが好ましい。この場合、ポリマー化合物が負極電極材料中に留まり易いことに加え、鉛に対する吸着性が高まるため、充電受入性の低下を持続的に抑制す

ることができるとともに、水素ガス発生を抑制する効果がより高まるため、より高いP S O C寿命性能を確保することができる。

[0047] なお、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の負極板について求めるものとする。

[0048] 本明細書中、数平均分子量M nは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められるものである。M nを求める際に使用する標準物質は、ポリエチレングリコールとする。

[0049] 以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池について、主要な構成要件ごとに説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0050] [鉛蓄電池]

（負極板）

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

[0051] 負極集電体は、鉛（P b）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛シートまたは鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。負極集電体として負極格子を用いると、負極電極材料を担持させ易いため好ましい。

[0052] 負極集電体に用いる鉛合金は、P b－S b系合金、P b－C a系合金、P b－C a－S n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、B a、A g、A l、B i、A s、S e、C uなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。負極集電体は

、表面層を備えていてもよい。負極集電体の表面層と内側の層とは組成が異なるものであってもよい。表面層は、負極集電体の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合金を含有するものであってもよい。

[0053] 負極電極材料は、上記のポリマー化合物を含む。負極電極材料は、さらに、酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（鉛もしくは硫酸鉛）を含んでいる。負極電極材料は、防縮剤、炭素質材料、および／または他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、硫酸バリウム、繊維（樹脂繊維など）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、充電状態の負極活物質は、海綿状鉛であるが、未化成の負極板は、通常、鉛粉を用いて作製される。

[0054] （ポリマー化合物）

ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にピークを有する。このようなポリマー化合物は、オキシ 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。

[0055] 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むものであってもよく、二種以上のオキシ C_{2-4} アルキレンユニットを含むものであってもよい。ポリマー化合物には、一種の上記繰り返し構造が含まれていてもよく、二種以上の繰り返し構造が含まれていてもよい。

[0056] 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 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。

[0057] 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、ポリ C_{2-4} アルキレングリコールアルキルエーテル、カルボン酸のポリ C_{2-4} アルキレングリコールエステルなどが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

[0058] ポリオールは、脂肪族ポリオール、脂環式ポリオール、芳香族ポリオール、および複素環式ポリオールなどのいずれであってもよい。ポリマー化合物が鉛表面に薄く広がり易い観点からは、脂肪族ポリオール、脂環式ポリオール（例えば、ポリヒドロキシシクロヘキサン、ポリヒドロキシノルボルナンなど）などが好ましく、中でも脂肪族ポリオールが好ましい。脂肪族ポリオールとしては、例えば、脂肪族ジオール、トリオール以上のポリオール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖アルコールなど）などが挙げられる。脂肪族ジオールとしては、炭素数が5以上のアルキレングリコールなどが挙げられる。アルキレングリコールは、例えば、 C_{5-14} 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。糖アルコールとしては、例えば、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトールなどが挙げられる。ポリオールのア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やすい観点からは、ポリオールはジオールであることが好ましい。

[0059] 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-OR²基を有する（式中、R²は有機基である。）。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエーテル化されていてもよく、全ての末端がエーテル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一

方の末端が-OH基で、他方の末端が-O R²基であってもよい。

[0060] エステル化物は、上記オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される-OH基）がエステル化された-O-C(=O)-R³基を有する（式中、R³は有機基である。）
。ポリマー化合物の末端のうち、一部の末端がエステル化されていてもよく、全ての末端がエステル化されていてもよい。例えば、線状のポリマー化合物の主鎖の一方の末端が-OH基で、他方の末端が-O-C(=O)-R³基であってもよい。

[0061] 有機基R²およびR³のそれぞれとしては、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、置換基（例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、および／またはカルボキシ基など）を有するものであってもよい。炭化水素基は、脂肪族、脂環族、および芳香族のいずれであってもよい。芳香族炭化水素基および脂環族炭化水素基は、置換基として、脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）を有するものであってもよい。置換基としての脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、1~20であってもよく、1~10であってもよく、1~6または1~4であってもよい。

[0062] 芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数が24以下（例えば、6~24）の芳香族炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基の炭素数は、20以下（例えば、6~20）であってもよく、14以下（例えば、6~14）または12以下（例えば、6~12）であってもよい。芳香族炭化水素基としては、アリール基、ビスアリール基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。ビスアリール基としては、例えば、ビスアレーンに対応する一価基が挙げられる。ビスアレーンとしては、ビフェニル、ビスアリールアルカン（例えば、ビスC₆₋₁₀アリールC₁₋₄アルカン（2, 2-ビスフェニルプロパンなど）など）が挙げられる。

[0063] 脂環族炭化水素基としては、例えば、炭素数が16以下の脂環族炭化水素

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

[0064] 脂環族炭化水素基の炭素数は、5（または6）以上16以下、5（または6）以上10以下、あるいは5（または6）以上8以下であってもよい。

[0065] 脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基など）、シクロアルケニル基（シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基など）などが挙げられる。脂環族炭化水素基には、上記の芳香族炭化水素基の水素添加物も包含される。

[0066] 鉛表面にポリマー化合物が薄く付着し易い観点からは、炭化水素基のうち、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ジエニル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれであってもよい。

[0067] 脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、30以下であり、26以下または22以下であってもよく、20以下または16以下であってもよく、14以下または10以下であってもよく、8以下または6以下であってもよい。炭素数の下限は、脂肪族炭化水素基の種類に応じて、アルキル基では1以上、アルケニル基およびアルキニル基では2以上、ジエニル基では3以上である。鉛表面にポリマー化合物が薄く付着し易い観点からは中でもアルキル基やアルケニル基が好ましい。

[0068] アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*i*-ペンチル、*s*-ペンチル、3-ペンチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*i*-デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ベヘニルなどが挙げられる。

[0069] アルケニル基の具体例としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、パル

ミトレイル、オレイルなどが挙げられる。アルケニル基は、例えば、 C_{2-30} アルケニル基または C_{2-26} アルケニル基であってもよく、 C_{2-22} アルケニル基または C_{2-20} アルケニル基であってもよく、 C_{10-20} アルケニル基であってもよい。

[0070] ポリマー化合物のうち、オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物および／またはオキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物を用いると、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができるため好ましい。また、これらのポリマー化合物を用いた場合にも高いガス発生抑制効果を確保することができる。

[0071] 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。

[0072] 水素ガス発生の抑制効果および充電受入性の低下抑制効果をさらに高める観点からは、オキシ C_{2-4} アルキレンの繰り返し構造が少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。オキシプロピレンユニットを含むポリマー化合物は、 ^1H-NMR スペクトルのケミカルシフトにおいて、 $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ の範囲に、オキシプロピレンユニットの $-CH<$ および $-CH_2-$ に由来するピークを有する。これらの基における水素原子の原子核の周囲の電子密度が異なるため、ピークがスプリットした状態となる。このようなポリマー化合物は、 ^1H-NMR スペクトルのケミカルシフトにおいて、例えば、 3.2 ppm 以上 3.42 ppm 以下の範囲と、 3.42 ppm を超え 3.8 ppm 以下の範囲とのそれぞれにピークを有する。 3.2 ppm 以上 3.42 ppm 以下の範囲のピークは、 $-CH_2-$ に由来し、 3.42 ppm を超え 3.8 ppm 以下の範囲のピークは、 $-CH<$ および $-CH_2-$ に由来する。

[0073] このようなポリマー化合物としては、ポリプロピレングリコール、オキシプロピレンの繰り返し構造を含む共重合体、上記ポリオールのプロピレンオキサイド付加物、またはこれらのエーテル化物もしくはエステル化物などが

挙げられる。共重合体としては、オキシプロピレンーオキシアルキレン共重合体（ただし、オキシアルキレンは、オキシプロピレン以外の C_{2-4} アルキレン）、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、カルボン酸のポリプロピレングリコールエステルなどが挙げられる。オキシプロピレンーオキシアルキレン共重合体としては、オキシプロピレンーオキシエチレン共重合体、オキシプロピレンーオキシトリメチレン共重合体などが例示される。オキシプロピレンーオキシアルキレン共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

[0074] オキシプロピレンの繰り返し構造を含むポリマー化合物において、オキシプロピレンユニットの割合は、例えば、5 mol%以上であり、10 mol%以上または20 mol%以上であってもよい。

[0075] 鉛に対する吸着性が高まるとともに、線状構造を取り易くなる観点から、ポリマー化合物は、オキシ C_{2-4} アルキレンユニットを多く含むことが好ましい。このようなポリマー化合物は、例えば、末端基に結合した酸素原子と、酸素原子に結合した $-CH_2-$ 基および／または $-CH<$ 基とを含んでいる。ポリマー化合物の ^1H-NMR スペクトルでは、3.2 ppm~3.8 ppmのピークの積分値の、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。過充電電気量の低減効果がさらに高まるとともに、充電受入性および／または低温HR放電性能の低下抑制効果がさらに高まる観点からは、上記の割合は、85%以上が好ましく、90%以上であることがより好ましい。例えば、ポリマー化合物が末端に $-OH$ 基を有するとともに、この $-OH$ 基の酸素原子に結合した $-CH_2-$ 基や $-CH<$ 基を有する場合、 ^1H-NMR スペクトルにおいて、 $-CH_2-$ 基や $-CH<$ 基の水素原子のピークは、ケミカルシフトが3.8 ppmを超え4.0 ppm以下の範囲にある。

[0076] ポリマー化合物は、 M_n が500以上の化合物を含んでもよく、 M_n が600以上の化合物を含んでもよく、 M_n が1000以上の化合物を含んでも

よい。このような化合物のMnは、例えば、20000以下であり、15000以下または10000以下であってもよい。負極電極材料中に化合物を保持させ易く、鉛表面により薄く広がり易い観点からは、上記化合物のMnは、5000以下が好ましく、4000以下または3000以下であってもよい。

[0077] 上記の化合物のMnは、500以上（または600以上）20000以下、500以上（または600以上）15000以下、500以上（または600以上）10000以下、500以上（または600以上）5000以下、500以上（または600以上）4000以下、500以上（または600以上）3000以下、1000以上20000以下（または15000以下）、1000以上10000以下（または5000以下）、あるいは1000以上4000以下（または3000以下）であってもよい。

[0078] ポリマー化合物は、少なくともMnが1000以上の化合物を含むことが好ましい。このような化合物のMnは、1000以上20000以下であってもよく、1000以上15000以下であってもよく、1000以上10000以下であってもよい。負極電極材料中に化合物を保持させ易く、鉛表面により薄く広がり易い観点からは、上記化合物のMnは、1000以上5000以下が好ましく、1000以上4000以下であってもよく、1000以上3000以下であってもよい。このようなMnを有する化合物を用いる場合、水素ガス発生をより容易に抑制することができ、正極電極材料の脱落を抑制できる。また、水素ガス発生を抑制することで、水素ガスが負極活物質に衝突することに起因する負極活物質の劣化を抑制することもできるため、長寿命化に有利である。上記のようなMnを有する化合物は、電解液中に含まれる場合でも負極電極材料中に移動し易いため、負極電極材料中に化合物を補充することができ、このような観点からも負極電極材料中に化合物を保持させ易い。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のピークを複数有するものであってもよい。

[0079] 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10 ppm以上であり、15 ppm以上であってもよい。ポリマー化合物の含有量がこのような範囲である場合、水素発生電圧をより高め易く、水素ガス発生をより容易に抑制することができるため、高いPSOC寿命性能を確保する上で有利である。さらに高い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、30 ppm以上が好ましく、40 ppm以上であってもよく、150 ppm以上または160 ppm以上であってもよい。150 ppm以上や160 ppm以上の場合には、より高い高温過充電寿命性能を確保し易くなる。負極電極材料中のポリマー化合物の含有量（質量基準）は、例えば1000 ppm以下であり、850 ppm以下または800 ppm以下であってもよい。高い高温過充電寿命性能を確保し易い観点からは、750 ppm以下または700 ppm以下が好ましく、650 ppm以下または600 ppm以下であってもよく、500 ppm以下または400 ppm以下としてもよい。これらの下限値と上限値とは、任意に組み合わせることができる。

[0080] 負極電極材料中のポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10 ppm以上（または15 ppm以上）1000 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）850 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）800 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）750 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）700 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）650 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）600 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）500 ppm以下、10 ppm以上（または15 ppm以上）400 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）1000 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）850 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）800 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）750 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）700 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）6

50 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）600 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）500 ppm以下、30 ppm以上（または40 ppm以上）400 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）1000 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）850 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）800 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）750 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）700 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）650 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）600 ppm以下、150 ppm以上（または160 ppm以上）500 ppm以下、あるいは150 ppm以上（または160 ppm以上）400 ppm以下であってもよい。

[0081] （炭素質材料）

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が挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、ランプブラックなどが例示される。黒鉛は、黒鉛型の結晶構造を含む炭素質材料であればよく、人造黒鉛および天然黒鉛のいずれであってもよい。炭素質材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

[0082] なお、炭素質材料のうち、ラマンスペクトルの 1300 cm^{-1} 以上 1350 cm^{-1} 以下の範囲に現れるピーク（Dバンド）と 1550 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲に現れるピーク（Gバンド）との強度比 I_D/I_G が、0以上0.9以下である炭素質材料を、黒鉛と呼ぶものとする。黒鉛は、人造黒鉛、天然黒鉛のいずれであってもよい。

[0083] ポリマー化合物は、炭素質材料の表面も覆うため、鉛や硫酸鉛に対する被覆量は、炭素質材料の比表面積および量にも影響される。そのため、炭素質材料の比表面積を $S\text{ (m}^2/\text{g)}$ および負極電極材料中の炭素質材料の含有量（質量比率）を C とすると、負極電極材料1g当たりの比表面積および含有量の積： $S \times C$ を制御することが好ましい。積 $S \times C$ は、例えば、0.0

1 m²/g 以上であり、0.05 m²/g 以上であってもよい。より高い P S O C 寿命性能を確保し易い観点からは、積 S × C は、0.1 m²/g 以上が好ましく、0.2 m²/g 以上または 0.3 m²/g 以上としてもよい。積 S × C は、例えば、20 m²/g 以下である。より高い高温過充電寿命性能を確保する観点からは、積 S × C は、15 m²/g 以下が好ましく、10 m²/g 以下がより好ましく、8 m²/g 以下または 4 m²/g 以下としてもよい。

[0084] 積 S × C は、0.01 m²/g 以上（または 0.05 m²/g 以上）20 m²/g 以下、0.01 m²/g 以上（または 0.05 m²/g 以上）15 m²/g 以下、0.01 m²/g 以上（または 0.05 m²/g 以上）10 m²/g 以下、0.01 m²/g 以上（または 0.05 m²/g 以上）8 m²/g 以下、0.01 m²/g 以上（または 0.05 m²/g 以上）4 m²/g 以下、0.1 m²/g 以上（または 0.2 m²/g 以上）20 m²/g 以下、0.1 m²/g 以上（または 0.2 m²/g 以上）15 m²/g 以下、0.1 m²/g 以上（または 0.2 m²/g 以上）10 m²/g 以下、0.1 m²/g 以上（または 0.2 m²/g 以上）8 m²/g 以下、0.1 m²/g 以上（または 0.2 m²/g 以上）4 m²/g 以下、0.3 m²/g 以上 20 m²/g 以下（または 15 m²/g 以下）、0.3 m²/g 以上 10 m²/g 以下（または 8 m²/g 以下）、あるいは 0.3 m²/g 以上 4 m²/g 以下であってもよい。

[0085] 炭素質材料の比表面積 S は、窒素ガスを利用するガス吸着法により求められる B E T 比表面積である。炭素質材料の比表面積 S は、例えば、0.5 m²/g 以上であり、0.8 m²/g 以上、1 m²/g 以上、2 m²/g 以上、20 m²/g 以上、25 m²/g 以上、50 m²/g 以上、70 m²/g 以上、100 m²/g 以上、または 130 m²/g 以上であってもよい。比表面積 S がこのような範囲である場合、ポリマー化合物の含有量が過度に多くなることを抑制し易く、高い充電受入性を確保し易い。比表面積 S は、例えば、1500 m²/g 以下であり、1000 m²/g 以下であってもよく、700 m²/g 以下または 650 m²/g 以下であってもよく、200 m²/g 以下または 150 m²/g 以下、あるいは 130 m²/g 以下であってもよい。比表面積 S がこのような

範囲である場合、炭素質材料の表面におけるガス発生が顕著になりやすいが、このような場合であっても、ポリマー化合物と組み合わせることでガス発生を抑制できる。なお、負極電極材料が二種以上の炭素質材料を含む場合、炭素質材料全体の積 $S \times C$ の値が上述の範囲となるように各炭素質材料の比表面積が調節される。各炭素質材料の比表面積を上記のような範囲としてもよい。

[0086] 炭素質材料の比表面積 S は、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 1500 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 1000 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 700 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 650 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 200 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 150 m^2/g 以下、 0.5 （または 0.8 ） m^2/g 以上 130 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 1500 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 1000 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 700 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 650 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 200 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 150 m^2/g 以下、 1 （または 2 ） m^2/g 以上 130 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 1500 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 1000 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 700 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 650 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 200 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 150 m^2/g 以下、 20 （または 25 ） m^2/g 以上 130 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 1500 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 1000 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 700 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 650 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 200 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 150 m^2/g 以下、 50 （または 70 ） m^2/g 以上 130 m^2/g 以下、 100 （または 130 ） m^2/g 以上 1500 m^2/g 以下、 100 （または 130 ） m^2/g 以上 1000 m^2/g 以下、 100 （または 130 ） m^2/g 以上 700 m^2/g 以下、 100

(または130) m²/g以上650 m²/g以下、あるいは100 (または130) m²/g以上200 m²/g以下あってもよい。

[0087] 負極電極材料中の炭素質材料の含有量Cは百分率で(つまり、C×100(質量%)は)、例えば、0.01質量%以上であり、0.05質量%以上または0.1質量%以上であってもよい。より高いPSOC寿命性能を確保し易い観点からは、0.3質量%以上が好ましく、0.45質量%以上がより好ましく、1質量%以上としてもよい。含有量Cは、例えば5質量%以下であり、3.5質量%以下であってもよい。より高い高温過充電寿命性能を確保し易い観点からは、含有量Cは、百分率で、3質量%以下が好ましい。

[0088] 炭素質材料の含有量Cは、百分率で、0.01質量%以上(または0.05質量%以上)5質量%以下、0.01質量%以上(または0.05質量%以上)3.5質量%以下、0.01質量%以上(または0.05質量%以上)3質量%以下、0.1質量%以上(または0.3質量%以上)5質量%以下、0.1質量%以上(または0.3質量%以上)3.5質量%以下、0.1質量%以上(または0.3質量%以上)3質量%以下、0.45質量%以上(または1質量%以上)5質量%以下、0.45質量%以上(または1質量%以上)3.5質量%以下、あるいは0.45質量%以上(または1質量%以上)3質量%以下であってもよい。

[0089] 炭素質材料は、32 μm以上の粒子径を有する第1炭素質材料を含んでもよく、32 μm未満の粒子径を有する第2炭素質材料を含んでもよい。炭素質材料は、第1炭素質材料および第2炭素質材料の双方を含んでもよい。第1炭素質材料と第2炭素質材料とは、後述する手順で分離され、区別される。

[0090] 第1炭素質材料としては、例えば、黒鉛、ハードカーボンおよびソフトカーボ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。中でも、第1炭素質材料は、少なくとも黒鉛を含むことが好ましい。黒鉛を用いることで、さらに高いPSOC寿命性能を確保することができる。第2炭素質材料は、少なくともカーボンブラックを含むことが好ましい。

[0091] 炭素質材料が、第1炭素質材料を含む場合、炭素質材料全体に占める第1炭素質材料の割合は、例えば、10質量%以上であり、30質量%以上であってもよく、40質量%以上または50質量%以上であってもよく、60質量%以上または70質量%以上であってもよい。第1炭素質材料の割合がこのような範囲である場合、高いPSOC寿命性能を確保することができる。炭素質材料全体に占める第1炭素質材料の割合は、100質量%以下であってもよく、85質量%以下であってもよい。第1炭素質材料の割合がこのような範囲である場合、導電性が向上し、より高い充電受入性を確保することができる。

[0092] 炭素質材料全体に占める第1炭素質材料の割合は、10質量%以上（または30質量%以上）100質量%以下、40質量%以上（または50質量%以上）100質量%以下、60質量%以上（または70質量%以上）100質量%以下、10質量%以上（または30質量%以上）85質量%以下、40質量%以上（または50質量%以上）85質量%以下、あるいは60質量%以上（または70質量%以上）85質量%以下であってもよい。

[0093] （防縮剤）

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

[0094] 有機防縮剤としては、少なくとも芳香族化合物のユニットを含む縮合物を用いることが好ましい。このような縮合物としては、例えば、芳香族化合物の、アルデヒド化合物（アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）および／またはその縮合物など）による縮合物が挙げられる。有機防縮剤は、一種の芳香族化合物のユニットを含んでもよく、二種以上の芳香族化合物のユニットを含んでもよい。

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。

[0095] 芳香族化合物が有する芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。芳香族化合物が複数の芳香環を有する場合には、複数の芳香環は直接結合や連結基（例えば、アルキレン基（アルキリデン基を含む）、スルホン基など）などで連結していてもよい。このような構造としては、例えば、ビスアレーン構造（ビフェニル、ビスフェニルアルカン、ビスフェニルスルホンなど）が挙げられる。芳香族化合物としては、例えば、上記の芳香環と、ヒドロキシ基および／またはアミノ基とを有する化合物が挙げられる。ヒドロキシ基やアミノ基は、芳香環に直接結合していてもよく、ヒドロキシ基やアミノ基を有するアルキル鎖として結合していてもよい。なお、ヒドロキシ基には、ヒドロキシ基の塩（ $-OMe$ ）も包含される。アミノ基には、アミノ基の塩（アニオンとの塩）も包含される。Meとしては、アルカリ金属（Li、K、Naなど）、周期表第2族金属（Ca、Mgなど）などが挙げられる。

[0096] 芳香族化合物としては、ビスアレーン化合物〔ビスフェノール化合物、ヒドロキシビフェニル化合物、アミノ基を有するビスアレーン化合物（アミノ基を有するビスアリーールアルカン化合物、アミノ基を有するビスアリーールスルホン化合物、アミノ基を有するビフェニル化合物など）、ヒドロキシアレーン化合物（ヒドロキシナフタレン化合物、フェノール化合物など）、アミノアレーン化合物（アミノナフタレン化合物、アニリン化合物（アミノベンゼンスルホン酸、アルキルアミノベンゼンスルホン酸など）など〕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。

[0097] 縮合物は、少なくとも硫黄含有基を有する芳香族化合物のユニットを含むことが好ましい。中でも、硫黄含有基を有するビスフェノール化合物のユニットを少なくとも含む縮合物を用いると、高温軽負荷試験後の低温HR放電性能の低下を抑制する効果を高めることができる。減液を抑制する効果が高まる観点からは、硫黄含有基を有するとともに、ヒドロキシ基および／またはアミノ基を有するナフタレン化合物のアルデヒド化合物による縮合物を用いることが好ましい。

[0098] 硫黄含有基は、化合物に含まれる芳香環に直接結合していてもよく、例えば、硫黄含有基を有するアルキル鎖として芳香環に結合していてもよい。硫黄含有基としては、特に制限されないが、例えば、スルホニル基、スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

[0099] 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。

[0100] 負極電極材料は、上記の有機防縮剤のうち、例えば、硫黄元素含有量が2

000 $\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤（第1有機防縮剤）を含んでもよい。第1有機防縮剤とポリマー化合物とを併用する場合、充電受入性の低下をさらに抑制できる。充電受入性は、負極板における充電時の硫酸鉛の溶解速度に支配される。放電時に生成する硫酸鉛の粒子径は、放電量が同じ場合、第1有機防縮剤を用いると、硫黄元素含有量が小さい（例えば、2000 $\mu\text{mol/g}$ 未満、好ましくは1000 $\mu\text{mol/g}$ 以下の）有機防縮剤（第2有機防縮剤）を用いる場合に比べて小さくなり、比表面積が大きくなる。そのため、第1有機防縮剤を用いる場合には、第2有機防縮剤を用いる場合に比べて、硫酸鉛がポリマー化合物により被覆されにくくなる。そのため、硫酸鉛の溶解が阻害されにくくなり、充電受入性の低下がさらに抑制されると考えられる。第1有機防縮剤としては、上記の合成有機防縮剤（上記の縮合物など）などが挙げられる。

[0101] 第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上であればよく、3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましい。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、減液を抑制する効果がさらに高まる観点からは、9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下または7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。このような有機防縮剤とポリマー化合物とを組み合わせることで、充電時の硫酸鉛の溶解が阻害されにくくなるため、充電受入性の低下をさらに抑制できる。

[0102] 第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、例えば、2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（または3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（または3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下、もしくは2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上（または3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上）7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

[0103] 第1有機防縮剤は、硫黄含有基を有する芳香族化合物のユニットを含む縮合物を含み、縮合物は、芳香族化合物のユニットとして、少なくともビスフェノール化合物のユニットを含んでもよい。このような縮合物は、常温より

高い環境を経験しても、低温ハイレート（HR）放電性能が損なわれないため、高温軽負荷試験後の低温HR放電性能の低下を抑制する上でより有利である。なお、鉛の細孔内で有機系添加剤が偏在した状態になると、偏在した有機系添加剤の立体障害により、イオン（鉛イオンおよび硫酸イオンなど）の移動が阻害される。そのため、低温HR放電性能も低下する。十分な過充電電気量の低減効果を確保するために、有機系添加剤の含有量を多くすると、細孔内におけるイオンの移動もさらに阻害され、低温HR放電性能も低下することになる。本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池では、上記のポリマー化合物を用いるため、ポリマー化合物の偏在が抑制される。よって、ポリマー化合物と上記の縮合物とを組み合わせることで、低温HR放電性能の低下を効果的に抑制することもできる。また、余剰なポリマー化合物は高温軽負荷試験後の低温HR放電性能を低下させる作用を有するが、負極電極材料1g当たりの比表面積および含有量の積： $S \times C$ が大きい場合には、低温HR放電性能の低下抑制効果をさらに高めることができる。これは、炭素質材料の表面にポリマー化合物が固定され易くなることで、鉛表面におけるポリマー化合物の層をより薄く保つことができるためであると考えられる。

[0104] 第1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。第1有機防縮剤のMwは、例えば、100,000以下であり、20,000以下であってもよい。

[0105] なお、本明細書中、有機防縮剤のMwは、GPCにより求められるものである。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 1 mol/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： 1 mL/min .

濃度： 10 mg/mL

注入量： $10 \mu\text{L}$

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

[0106] 負極電極材料は、例えば、硫黄元素含有量が $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満の有機防縮剤（第2有機防縮剤）を含むことができる。第2有機防縮剤としては、上記の有機防縮剤のうち、リグニン類、合成有機防縮剤（特に、リグニン類）などが挙げられる。第2有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $800 \mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。第2有機防縮剤中の硫黄元素含有量の下限は特に制限されないが、例えば、 $400 \mu\text{mol/g}$ 以上である。第2有機防縮剤とポリマー化合物とを併用する場合、コロイドの粒子径を小さくすることができるため、低温HR放電性能の低下を抑制する効果をさらに高めることができる。

[0107] 第2有機防縮剤の M_w は、例えば、 7000 未満である。第2有機防縮剤の M_w は、例えば、 3000 以上である。

[0108] なお、有機防縮剤中の硫黄元素の含有量が $X \mu\text{mol/g}$ であるとは、有機防縮剤の 1 g 当たりに含まれる硫黄元素の含有量が $X \mu\text{mol}$ であることをいう。

[0109] 負極電極材料は、第1有機防縮剤に加え、第2有機防縮剤を含んでもよい。第1有機防縮剤および第2有機防縮剤とポリマー化合物とを併用する場合、充電受入性の低下を抑制する効果を相乗的に高めることができる。第1有機防縮剤および第2有機防縮剤は、負極電極材料中で、それぞれ異種のコロイドを形成する。異種のコロイドが接する境界では、同種のコロイドが接する境界に比べてコロイド間の密着性が低い。そのため、鉛イオンが異種のコ

ロイドが接する境界を透過し易い。これにより、硫酸鉛の溶解が進行し易くなる。その結果、充電受入性の低下抑制における相乗効果が得られると考えられる。

[0110] 第1有機防縮剤と第2有機防縮剤とを併用する場合、これらの質量比は任意に選択できる。充電受入性の低下抑制における相乗効果を確保し易い観点からは、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、20質量%以上が好ましく、25質量%以上であってもよい。同様の観点から、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、80質量%以下が好ましく、75質量%以下であってもよい。

[0111] 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、20質量%以上80質量%以下（または75質量%以下）、もしくは25質量%以上80質量%以下（または75質量%以下）であってもよい。

[0112] 負極電極材料中に含まれる有機防縮剤の含有量は、例えば、0.01質量%以上であり、0.05質量%以上であってもよい。有機防縮剤の含有量は、例えば、1.0質量%以下であり、0.5質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

[0113] 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。

[0114] (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、3質量%以下であり、2質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

[0115] 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。

[0116] (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。分析に先立ち、化成後の鉛蓄電池を満充電してから解体して分析対象の負極板を入手する。入手した負極板を水洗し、負極板から硫酸分を除去する。水洗は、水洗した負極板表面にpH試験紙を押し当て、試験紙の色が変化しないことが確認されるまで行う。ただし、水洗を行う時間は、2時間以内とする。水洗した負極板は、減圧環境下、 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ で6時間程度乾燥する。乾燥後に添付部材が含まれる場合には剥離により負極板から添付部材が除去される。次に、負極板から負極電極材料を分離することにより試料（以下、試料Aとも称する。）を得る。試料Aは、必要に応じて粉砕され、分析に供される。

[0117] (1) ポリマー化合物の分析

(1-1) ポリマー化合物の定性分析

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

[0118] 抽出により得られるポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液から、クロロホルムを減圧下で留去することによりクロロホルム可溶分を回収する。クロロホルム可溶分を重クロロホルムに溶解させて、下記の条件で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定する。この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、ケミカルシフトが 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲のピークを確認する。また、この範囲のピークから、オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの種類を特定する。

[0119] 装置：日本電子（株）製、AL400型核磁気共鳴装置

観測周波数：395.88 MHz

パルス幅：6.30 μ s

パルス繰り返し時間：74.1411 秒

積算回数：32

測定温度：室温（20～35℃）

基準：7.24 ppm

試料管直径：5 mm

[0120] $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、ケミカルシフトが3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲に存在するピークの積分値 (V_1) を求める。また、ポリマー化合物の末端基に結合した酸素原子に対して結合した $-\text{CH}_2-$ 基および $-\text{CH}<$ 基の水素原子のそれぞれについて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値の合計 (V_2) を求める。そして、 V_1 および V_2 から、 V_1 が V_1 および V_2 の合計に占める割合 ($= V_1 / (V_1 + V_2) \times 100 (\%)$) を求める。

[0121] なお、定性分析で、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値を求める際には、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、該当するピークを挟むように有意なシグナルがない2点を決定し、この2点間を結ぶ直線をベースラインとして各積分値を算出する。例えば、ケミカルシフトが3.2 ppm～3.8 ppmの範囲に存在するピークについては、スペクトルにおける3.2 ppmと3.8 ppmとの2点間を結ぶ直線をベースラインとする。例えば、ケミカルシフトが3.8 ppmを超え4.0 ppm以下の範囲に存在するピークについては、スペクトルにおける3.8 ppmと4.0 ppmとの2点間を結ぶ直線をベースラインとする。

[0122] (1-2) ポリマー化合物の定量分析

上記のクロロホルム可溶分の適量を、 ± 0.0001 gの精度で測定した m_r (g) のテトラクロロエタン (TCE) と共に重クロロホルムに溶解させて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定する。ケミカルシフトが3.2～3.8 ppmの範囲に存在するピークの積分値 (S_a) とTCEに由来するピークの積

分値 (S_r) を求め、以下の式から負極電極材料質中のポリマー化合物の質量基準の含有量 C_n (ppm) を求める。

$$[0123] \quad C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$$

(式中、 M_a はケミカルシフトが 3.2 ~ 3.8 ppm の範囲にピークを示す構造の分子量 (より具体的には、オキシ 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。

[0124] 例えば、ポリマー化合物がポリプロピレングリコールの場合、 M_a は 58 であり、 N_a は 3 である。ポリマー化合物がポリエチレングリコールの場合、 M_a は 44 であり、 N_a は 4 である。共重合体の場合には、 N_a は、各モノマー単位の N_a 値を繰り返し構造に含まれる各モノマー単位のモル比率 (モル%) を用いて平均化した値であり、 M_a は各モノマー単位の種類に応じて決定される。

[0125] なお、定量分析では、 1H -NMR スペクトルにおけるピークの積分値は、日本電子 (株) 製のデータ処理ソフト「ALICE」を用いて求める。

[0126] (1-3) ポリマー化合物の M_n 測定

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

[0127] 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°C

移動相: テトラヒドロフラン

流速：1 mL/min.

濃度：0.20質量%

注入量：10 μ L

標準物質：ポリエチレングリコール (Mn = 200, 0000、20, 000、20, 000、2, 000、200)

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

[0128] (2) 炭素質材料の分析

(2-1) 炭素質材料の分離および定量

満充電状態の鉛蓄電池を分解し、既化成の負極板を取り出し、水洗により硫酸を除去し、真空下または不活性ガス雰囲気下で乾燥する。乾燥後に添付部材が含まれる場合には剥離により負極板から添付部材が除去される。次に、乾燥した負極板から負極電極材料を採取し、粉砕する。粉砕した試料5 gあたりに、60質量%濃度の硝酸水溶液30 mLを加えて、70°Cで加熱する。さらに、粉砕試料5 gあたり、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム10 g、28質量%濃度のアンモニア水30 mL、および水100 mLを加えて、加熱を続け、可溶分を溶解させる。このようにして前処理を行なった試料を、ろ過により回収する。回収した試料を、目開き500 μ mのふるいにかけて、補強材などのサイズが大きな成分を除去して、ふるいを通過した成分を炭素質材料として回収する。

[0129] 回収した炭素質材料を、目開き32 μ mのふるいを用いて湿式にて篩ったときに、ふるいの目を通過せずに、ふるい上に残るものを第1炭素質材料とし、ふるいの目を通過するものを第2炭素質材料とする。つまり、各炭素質材料の粒子径は、ふるいの目開きのサイズを基準とするものである。湿式のふるい分けについては、JIS Z8815:1994を参照できる。

[0130] 具体的には、炭素質材料を、目開き32 μ mのふるい上に載せ、イオン交換水を散水しながら、5分間ふるいを軽く揺らして篩い分けする。ふるい上に残った第1炭素質材料は、イオン交換水を流しかけてふるいから回収し、

ろ過によりイオン交換水から分離する。ふるいを通過した第2炭素質材料は、ニトロセルロース製のメンブランフィルター（目開き $0.1\mu\text{m}$ ）を用いてろ過により回収する。回収された第1炭素質材料および第2炭素質材料は、それぞれ、 100°C の温度で2時間乾燥させる。目開き $32\mu\text{m}$ のふるいとしては、JIS Z 8801-1:2006に規定される、公称目開きが $32\mu\text{m}$ であるふるい網を備えるものを使用する。

[0131] なお、負極電極材料中の炭素質材料の含有量Cは、上記の手順で分離した各炭素質材料の質量を測り、この質量の合計が粉砕試料中に占める質量比率を算出することにより求める。また、炭素質材料全体に占める第1炭素質材料の割合は、測定した第1炭素質材料の質量が、炭素質材料の質量に占める比率（質量%）を算出することにより求める。

[0132] (2-2) 炭素質材料のBET比表面積S

炭素質材料のBET比表面積Sは、上記(2-1)の手順で分離された炭素質材料を用いて、ガス吸着法により、BET式を用いて求められる。炭素質材料は、窒素フロー中、 150°C の温度で、1時間加熱することにより前処理される。前処理した炭素質材料を用いて、下記の装置にて、下記の条件により、炭素質材料のBET比表面積を求める。

測定装置：マイクロメリティックス社製 TriStar3000

吸着ガス：純度99.99%以上の窒素ガス

吸着温度：液体窒素沸点温度（77K）

BET比表面積の計算方法：JIS Z 8830:2013の7.2に準拠

[0133] (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

試料Aを 1mol/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。次に、抽出物から、第1有機防縮剤と第2有機防縮剤とを分離する。各有機防縮剤を含む分離物のそれぞれについて、不溶成分を濾過で取り除き、得られた溶液を脱塩した後、濃縮し、乾燥する。脱塩は

、脱塩カラムを用いて行うか、溶液をイオン交換膜に通すことにより行うか、もしくは、溶液を透析チューブに入れて蒸留水中に浸すことにより行なう。これを乾燥することにより有機防縮剤の粉末試料が得られる。

[0134] このようにして得た有機防縮剤の粉末試料を用いて測定した赤外分光スペクトルや、粉末試料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、重水等の所定の溶媒で溶解し、得られた溶液の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。

[0135] なお、上記抽出物からの第1有機防縮剤と第2有機防縮剤との分離は、次のようにして行なう。まず、上記抽出物を、赤外分光、NMR、および／またはGC-MSで測定することにより、複数種の有機防縮剤が含まれているかどうかを判断する。次いで、上記抽出物のGPC分析により分子量分布を測定し、複数種の有機防縮剤が分子量により分離可能であれば、分子量の違いに基づいて、カラムクロマトグラフィーにより有機防縮剤を分離する。分子量の違いによる分離が難しい場合には、有機防縮剤が有する官能基の種類および／または官能基の量により異なる溶解度の違いを利用して、沈殿分離法により一方の有機防縮剤を分離する。具体的には、上記抽出物をNaOH水溶液に溶解させた混合物に、硫酸水溶液を滴下して、混合物のpHを調節することにより、一方の有機防縮剤を凝集させ、分離する。分離物を再度NaOH水溶液に溶解させ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。

[0136] (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、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。

[0137] 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ものとする。

[0138] (3-3) 有機防縮剤中の硫黄元素の含有量

上記(3-1)と同様に、有機防縮剤の粉末試料を得た後、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粉末試料を燃焼させることで、硫酸イオンが吸着液に溶け込んだ溶出液を得る。次に、トリン(thorin)を指示薬として、溶出液を過塩素酸バリウムで滴定することにより、0.1gの有機防縮剤中の硫黄元素の含有量(C1)を求める。次に、C1を10倍して1g当たりの有機防縮剤中の硫黄元素の含有量($\mu\text{mol/g}$)を算出する。

[0139] (4) 硫酸バリウムの定量

未粉碎の試料Aを粉碎し、粉碎された試料A10gに対し、20%質量濃度硝酸を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。

[0140] 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。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、混合試料の質量を測定する。その後、乾燥後の混合試料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を求める。

[0141] (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。

[0142] 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。

[0143] (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。ペースト式正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを具備する。正極電極材料は、正極集電体に保持されている。ペースト式正極板では、正極電極材料は、正極板から正極集電体を除いたものである。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、エキスパンド加工や打ち抜き(パンチング)加工が挙げられる。正極集電体として格子状の集電体を用いると、正極電極材料を担持させ易いため好ましい。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と、複数の芯金を連結する集電部と、芯金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とを具備する。クラッド式正極板では、正極電極材料は、チューブ、芯金、集電部、および連座を除いたもので

ある。クラッド式正極板では、芯金と集電部とを合わせて正極集電体と称する場合がある。

[0144] 正極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材）は正極板と一体として使用されるため、正極板に含まれるものとする。また、正極板がこのような部材を含む場合には、正極電極材料は、ペースト式正極板では、正極板から正極集電体および貼付部材を除いたものである。

[0145] 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るものであってもよい。表面層は、正極集電体の一部に形成されていてもよい。表面層は、正極集電体の格子部分のみや、耳部分のみ、枠骨部分のみに形成されていてもよい。

[0146] 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。

[0147] 未化成のペースト式正極板は、正極集電体に、正極ペーストを充填し、熟成、乾燥することにより得られる。正極ペーストは、鉛粉、添加剤、水、および硫酸を混練することで調製される。未化成のクラッド式正極板は、集電部で連結された芯金が入り込ま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。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。

[0148] 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。

[0149] (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／または微多孔膜などが用いられる。負極板と正極板との間に介在させるセパレータの厚さや枚数は、極間距離に応じて選択すればよい。

[0150] 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、ポリエチレンテレフタレート繊維などのポリエステル繊維など）、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。

[0151] 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／またはオイルなど）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することが好ましく、ポリマー成分を主体とするものが好ましい。ポリマー成分としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0152] 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。

[0153] セパレータは、シート状であってもよく、袋状に形成されていてもよい。正極板と負極板との間に1枚のシート状のセパレータを挟むように配置してもよい。また、折り曲げた状態の1枚のシート状のセパレータで極板を挟むように配置してもよい。この場合、折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ正極板と、折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ負極板とを重ねてもよく、正極板および負極板の一方を折り曲げたシート状のセパレータで挟み

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

[0154] なお、本明細書中、極板における上下方向は、鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向を意味する。

[0155] （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。負極電極材料の場合と同様に、電解液中に含まれるポリマー化合物の由来も特に制限されない。

[0156] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、例えば、500 ppm以下であってもよく、300 ppm以下または200 ppm以下であってもよい。このように電解液に含まれるポリマー化合物の量が少量の場合でも、

水素ガス発生を抑制できるとともに、充電受入性の低下を抑制することができる。電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、1 ppm以上であってもよく、5 ppm以上であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。

[0157] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、1 ppm以上500 ppm以下、1 ppm以上300 ppm以下、1 ppm以上200 ppm以下、5 ppm以上500 ppm以下、5 ppm以上300 ppm以下、または5 ppm以上200 ppm以下であってもよい。

[0158] また、電解液中のポリマー化合物の濃度が、100 ppm以上である場合も好ましい。このとき、ポリマー化合物は、少なくともMnが1000以上5000以下の化合物を含むことが好ましい。Mnが5000以下のポリマー化合物は、電解液中に溶解し易く、電解液中を移動し易いため、負極電極材料中に移動して、水素ガス発生を抑制する効果をさらに高めることができる。Mnが1000以上のポリマー化合物では、鉛に対する吸着性がより高くなると考えられ、水素ガスの発生を抑制する効果をさらに高めることができる。鉛蓄電池を長期間使用すると負極活物質の構造変化が徐々に進行して、負極板からポリマー化合物が溶出し易くなる傾向がある。しかし、電解液がある程度の濃度のポリマー化合物を含むことで、負極板からのポリマー化合物の溶出を抑制することができ、負極電極材料中にポリマー化合物を保持できるとともに、電解液中からポリマー化合物を負極板に補充することができる。

[0159] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、例えば、100 ppm以上であってもよく、200 ppm以上または500 ppm以上であってもよく、500 ppmより高くてもよく、600 ppm以上であってもよい。ポリマー化合物は、少なくともMnが1000以上5000以下（例えば、4000以下または3000以下）の化合物を含むことが好ましい。負極電極材料にポリマー化合物が含まれるとともに、電解液がある程度の濃度のポリマー化合物を含むことで、負極板からのポリマー化合物の溶出を抑制する

ことができるとともに、電解液中からポリマー化合物を負極板に補充することができる。

[0160] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、例えば、5000 ppm以下であり、4000 ppm以下であってもよく、3000 ppm以下であってもよく、2500 ppm以下または2400 ppm以下であってもよい。

[0161] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、100 ppm以上（または200 ppm以上）5000 ppm以下、100 ppm以上（または200 ppm以上）4000 ppm以下、100 ppm以上（または200 ppm以上）3000 ppm以下、100 ppm以上（または200 ppm以上）2500 ppm以下、100 ppm以上（または200 ppm以上）2400 ppm以下、500 ppm以上（または500 ppmより高く）5000 ppm以下、500 ppm以上（または500 ppmより高く）4000 ppm以下、500 ppm以上（または500 ppmより高く）3000 ppm以下、500 ppm以上（または500 ppmより高く）2500 ppm以下、500 ppm以上（または500 ppmより高く）2400 ppm以下、600 ppm以上5000 ppm以下（または4000 ppm以下）、600 ppm以上3000 ppm以下（または2500 ppm以下）、あるいは600 ppm以上2400 ppm以下であってもよい。

[0162] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、満充電状態の鉛蓄電池について求めるものとする。

[0163] 電解液中のポリマー化合物の濃度は、既化成の満充電状態の鉛蓄電池から取り出した所定量 (m_1 (g)) の電解液にクロロホルムを加えて混合し、静置して二層に分離させた後、クロロホルム層のみを取り出す。この作業を数回繰り返した後、クロロホルムを減圧下で留去し、クロロホルム可溶分を得る。クロロホルム可溶分の適量を TCE 0.0212 ± 0.0001 g 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 ~ 3.8 ppm の範囲に存在するピークの積分値 (S_a) と

TCEに由来するピークの積分値 (S_r) を求め、以下の式から電解液中のポリマー化合物の含有量 C_e を求める。

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

(式中、 M_a および N_a は、それぞれ前記に同じ。)

[0164] 電解液は、必要に応じて、カチオン（例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、および／またはアルミニウムイオンなどの金属カチオン）、および／またはアニオン（例えば、リン酸イオンなどの硫酸アニオン以外のアニオン）を含んでいてもよい。

[0165] 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。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。電解液の20℃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。

[0166] 鉛蓄電池は、電槽に、正極板、負極板、および電解液を収容することにより鉛蓄電池を組み立てる工程を含む製造方法により得ることができる。鉛蓄電池の組み立て工程において、セパレータは、通常、正極板と負極板との間に介在するように配置される。鉛蓄電池の組み立て工程は、正極板、負極板、および電解液を電槽に収容する工程の後、必要に応じて、正極板および／または負極板を化成する工程を含んでもよい。正極板、負極板、電解液、およびセパレータは、それぞれ、電槽に収容される前に準備される。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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や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。

[0170] 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。

[0171] (1) 正極板と、負極板と、電解液と、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、ポリマー化合物および炭素質材料を含み、

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

[0172] (2) 上記 (1) において、前記ポリマー化合物は、末端基に結合した酸素原子と、前記酸素原子に結合した $-\text{CH}_2-$ 基および / または $-\text{CH}<$ 基とを含み、前記 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、前記ピークの積分値の、前記ピークの積分値と前記 $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と前記 $-\text{CH}<$ 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、 50% 以上、 8

0%以上、85%以上、または90%以上であってもよい。

[0173] (3) 上記(1)または(2)において、前記ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含んでもよい。

[0174] (4) 正極板と、負極板と、電解液と、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、炭素質材料およびオキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含む、鉛蓄電池。

[0175] (5) 上記(3)または(4)において、前記ポリマー化合物は、前記オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物および前記オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC₂₋₄アルキレングリコール、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、およびポリオール中のC₂₋₄アルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[0176] (6) 正極板と、負極板と、電解液と、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、ポリマー化合物および炭素質材料を含み、

前記ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物およびオキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

前記ヒドロキシ化合物は、ポリC₂₋₄アルキレングリコール、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、およびポリオール中のC₂₋₄アルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される少なくとも一種である、鉛蓄電池。

[0177] (7) 上記(5)または(6)において、前記エーテル化物は、前記ヒド

ロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基がエーテル化された-O-R²基（式中、R²は有機基である。）を有し、前記有機基R²は、炭化水素基であってもよい。

[0178] (8) 上記(5)または(6)において、前記エステル化物は、上記ヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基がエステル化された-O-C(=O)-R³基（式中、R³は有機基である。）を有し、前記有機基R³は、炭化水素基であってもよい。

[0179] (9) 上記(7)または(8)において、前記炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよい。

[0180] (10) 上記(9)において、前記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。

[0181] (11) 上記(9)または(10)において、前記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。

[0182] (12) 上記(9)～(11)のいずれか1つにおいて、前記脂肪族炭化水素基は、アルキル基またはアルケニル基であってもよい。

[0183] (13) 上記(12)において、前記アルキル基の炭素数は、1以上であり、前記アルケニル基の炭素数は、2以上であってもよい。

[0184] (14) 上記(12)または(13)において、前記アルキル基は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、i-ペンチル、s-ペンチル、3-ペンチル、t-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-デシル、i-デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリルおよびベヘニル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。

[0185] (15) 上記(12)または(13)において、前記アルケニル基は、例えば、C₂₋₃₀アルケニル基またはC₂₋₂₆アルケニル基であってもよく、C₂₋

C_{2-20} 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。

- [0186] (16) 上記(12)、(13)または(15)において、前記アルケニル基は、ビニル、1-プロペニル、アリル、パルミトレイル、およびオレイル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。
- [0187] (17) 上記(3)～(16)のいずれか1つにおいて、前記オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造は、少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含んでもよい。
- [0188] (18) 上記(17)において、前記ポリマー化合物(1分子)中の前記オキシプロピレンユニットの割合は、5 mol%以上、10 mol%以上、または20 mol%以上であってもよい。
- [0189] (19) 上記(1)～(18)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、 M_n が500以上の化合物を含んでもよく、 M_n が600以上の化合物を含んでもよく、 M_n が1000以上の化合物を含んでもよい。
- [0190] (20) 上記(19)において、前記化合物の M_n は、20000以下、15000以下、10000以下、5000以下、4000以下、または3000以下であってもよい。
- [0191] (21) 上記(1)～(18)のいずれか1つにおいて、前記ポリマー化合物は、少なくとも M_n が1000以上の化合物を含んでもよい。
- [0192] (22) 上記(21)において、前記化合物の M_n は、1000以上20000以下、1000以上15000以下、1000以上10000以下、1000以上5000以下、1000以上4000以下、または1000以上3000以下であってもよい。
- [0193] (23) 上記(1)～(22)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料の比表面積を S (m^2/g) および前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量を C とするとき、
前記負極電極材料1g当たりの前記比表面積および前記含有量の積： $S \times C$ は、 $0.01 m^2/g$ 以上、 $0.05 m^2/g$ 以上、 $0.1 m^2/g$ 以上、 0

、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上または $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

[0194] (24) 上記(1)～(23)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料の比表面積を S (m^2/g) および前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量を C とすると、

前記負極電極材料1g当たりの前記比表面積および前記含有量の積： $S \times C$ は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0195] (25) 上記(1)～(24)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料の比表面積 S は、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、または $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

[0196] (26) 上記(1)～(25)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料の比表面積 S は、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $650\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

。

[0197] (27) 上記(1)～(26)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の炭素質材料の含有量 C は百分率で(つまり、 $C \times 100$ (質量%)は)、 0.01 質量%以上、 0.05 質量%以上、 0.1 質量%以上、 0.3 質量%以上、 0.45 質量%以上、または 1 質量%以上であってもよい。

[0198] (28) 上記(1)～(27)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の炭素質材料の含有量 C は百分率で(つまり、 $C \times 100$ (質量%)は)、 5 質量%以下、 3.5 質量%以下、または 3 質量%以下であってもよい。

。

[0199] (29) 上記(1)～(28)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料は、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素質材料を含んでもよい。

[0200] (30) 上記(29)において、前記炭素質材料全体に占める第1炭素質

材料の割合は、10質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、または70質量%以上であってもよい。

[0201] (31) 上記(29)または(30)において、前記炭素質材料全体に占める第1炭素質材料の割合は、100質量%以下、または85質量%以下であってもよい。

[0202] (32) 上記(1)～(31)のいずれか1つにおいて、前記炭素質材料は、32 μm 未満の粒子径を有する第2炭素質材料を含んでもよい。

[0203] (33) 上記(1)～(32)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、10ppm以上、15ppm以上、30ppm以上、40ppm以上、150ppm以上、または160ppm以上であってもよい。

[0204] (34) 上記(1)～(33)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料中の前記ポリマー化合物の含有量は、質量基準で、1000ppm以下、850ppm以下、800ppm以下、750ppm以下、700ppm以下、650ppm以下、または600ppm以下、500ppm以下、または400ppm以下であってもよい。

[0205] (35) 上記(1)～(34)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料は、さらに有機防縮剤を含んでもよい。

[0206] (36) 上記(35)において、前記有機防縮剤（または前記負極電極材料）は、硫黄元素含有量が2000 $\mu\text{mol/g}$ 以上または3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上の第1有機防縮剤を含んでもよい。

[0207] (37) 上記(36)において、前記第1有機防縮剤の硫黄元素含有量は、9000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよく、8000 $\mu\text{mol/g}$ 以下または7000 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。

[0208] (38) 上記(36)または(37)において、前記第1有機防縮剤は、硫黄含有基を有する芳香族化合物のユニットを含む縮合物を含み、前記縮合物は、前記前記芳香族化合物のユニットとして、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

くとも一種を含んでもよい。

[0209] (39) 上記(38)において、前記縮合物は、前記ビスアレーン化合物のユニットと、前記単環式の芳香族化合物のユニットとを含んでもよい。

[0210] (40) 上記(38)または(39)において、前記単環式の芳香族化合物のユニットは、ヒドロキシアレーン化合物のユニットを含んでもよい。

[0211] (41) 上記(38)において、前記硫黄含有基は、スルホン酸基およびスルホニル基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。

[0212] (42) 上記(35)において、前記有機防縮剤（または前記負極電極材料）は、硫黄元素含有量が $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満（または $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下もしくは $800 \mu\text{mol/g}$ 以下）の第2有機防縮剤を含んでもよい。

[0213] (43) 上記(36)～(41)のいずれか1つにおいて、前記有機防縮剤（または前記負極電極材料）は、さらに、硫黄元素含有量が $2000 \mu\text{mol/g}$ 未満（または $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下もしくは $800 \mu\text{mol/g}$ 以下）の第2有機防縮剤を含んでもよい。

[0214] (44) 上記(42)または(43)において、前記第2有機防縮剤の硫黄元素含有量は、 $400 \mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。

[0215] (45) 上記(43)において、前記第1有機防縮剤と前記第2有機防縮剤との総量に占める前記第1有機防縮剤の比率は、20質量%以上または25質量%以上であってもよい。

[0216] (46) 上記(43)または(45)において、前記第1有機防縮剤と前記第2有機防縮剤との総量に占める前記第1有機防縮剤の比率は、80質量%以下または75質量%以下であってもよい。

[0217] (47) 上記(35)～(46)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前記有機防縮剤の含有量は、0.01質量%以上、または0.05質量%以上であってもよい。

[0218] (48) 上記(35)～(47)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前記有機防縮剤の含有量は、1.0質量%以下または0.

- 5質量%以下であってもよい。
- [0219] (49) 上記(1)～(48)のいずれか1つにおいて、前記電解液は、前記ポリマー化合物を含んでもよい。
- [0220] (50) 上記(49)において、前記電解液中の前記ポリマー化合物の濃度は、質量基準で、500ppm以下、300ppm以下、または200ppm以下であってもよい。
- [0221] (51) 上記(49)または(50)において、前記電解液中のポリマー化合物の濃度は、質量基準で、1ppm以上、または5ppm以上であってもよい。
- [0222] (52) 上記(49)において、前記電解液中の前記ポリマー化合物の濃度は、質量基準で、100ppm以上であってもよく、200ppm以上または500ppm以上であってもよく、500ppmより高くてもよく、600ppm以上であってもよい。
- [0223] (53) 上記(52)において、前記電解液中の前記ポリマー化合物の濃度は、質量基準で、5000ppm以下、4000ppm以下、3000ppm以下、2500ppm以下、または2400ppm以下であってもよい。
- [0224] (54) 上記(52)または(53)において、前記ポリマー化合物は、少なくともMnが500以上（または600以上、好ましくは1000以上）の化合物を含んでもよい。
- [0225] (55) 上記(54)において、前記化合物のMnは、5000以下であってもよく、4000以下または3000以下であってもよい。
- [0226] (56) 上記(1)～(55)のいずれか1つにおいて、前記負極電極材料は、硫酸バリウムを含んでもよい。
- [0227] (57) 上記(56)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。
- [0228] (58) 上記(56)または(57)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。

[0229] [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。

[0230] 《鉛蓄電池C1およびR1～R5》

(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、ポリマー化合物（ポリプロピレングリコール、 $M_n = 2000$ ）と、有機防縮剤e1とを、適量の硫酸水溶液と混合して、負極ペーストを得る。このとき、いずれも既述の手順で求められる、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表2に示す値となるとともに、硫酸バリウムの含有量が0.6質量%、有機防縮剤の含有量が0.1質量%となるように各成分を混合する。C1は、ポリマー化合物を用いない例である。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。有機防縮剤e1としては、スルホン酸基を導入したビスフェノール化合物のホルムアルデヒドによる縮合物（硫黄元素含有量： $5000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w = 9600$ ）が用いられる。

[0231] (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。

[0232] (c) 試験電池の作製

試験電池は定格電圧2V、定格5時間率容量は32Ahである。試験電池の極板群は、正極板7枚と負極板7枚で構成する。負極板はポリエチレン製の微多孔膜で形成された袋状セパレータに収容し、正極板と交互に積層し、極板群を形成する。極板群をポリプロピレン製の電槽に電解液（硫酸水溶液

)とともに収容して、電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池を作製する。化成後の電解液の比重は1.28(20℃換算)である。

[0233] なお、既述の手順で測定されるポリマー化合物の¹H-NMRスペクトルでは、3.2ppm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-CH₂-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-CH₂-に由来するピークが観察される。また、¹H-NMRスペクトルにおいて、3.2ppm~3.8ppmのピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した-CH₂-基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した-CH<基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、98.1%である。

[0234] (2) 評価

(a) PSOC寿命性能

表1に示すパターンで、上記の鉛蓄電池の充放電を行なう。端子電圧が単セル当たり1.2Vに到達するまでのサイクル数をPSOC寿命性能の指標とする。鉛蓄電池C1の結果を100としたときの比率で表す。

[0235] [表1]

工程	内容	試験条件		気温 (℃)
		電流、電圧、または繰り返し回数	打切条件	
1	CC放電	1CA	59秒	40
2	CC放電	300A	1秒	
3	CV充電	2.4V/セル、最大50A	10秒	
4	CC放電	1CA	5秒	
5	工程3,4繰り返し	5回	-	
6	工程1~5繰り返し	50回	-	
7	CV充電	2.4V/セル、最大50A	900秒	
8	工程1~7繰り返し	72回	-	
9	休止	15時間	-	
10	工程1に戻る	-	-	

※ CC放電：定電流放電
CV充電：定電圧充電

[0236] (b) 高温過充電寿命性能

上記鉛蓄電池を用いて、以下の条件で実施する。

より具体的には、JIS D5301に指定される通常の4分-10分試験よりも過充電条件にするために、下記の充放電条件で、放電1分-充電10分の試験（1分-10分試験）を $75^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ で実施する（高温軽負荷試験）。

放電：25 A、1分

充電：2.47 V/セル、25 A、10分

水槽温度： $75^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$

上記の高温軽負荷試験において充放電を繰り返すことで高温軽負荷試験を行う。充放電480サイクル毎に、300 Aで30秒間の判定放電を行い、判定放電末電圧が1.2 V/セルを下回った場合、または、サイクル中の充電末電流が3 A以上になった場合を寿命と判定し、それまでのサイクル数を求める。鉛蓄電池C1のサイクル数を100としたときの比率（%）で高温過充電寿命性能を評価する。

[0237] 《鉛蓄電池E1～E7およびC2》

既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表2に示す値となるように各成分を混合して負極ペーストを調製する。負極ペーストを調製する際に、炭素質材料としてカーボンブラックを用いる。カーボンブラックは、既述の手順で求められる積 $S \times C$ が表2に示す値となるように、用いるカーボンブラックのBET比表面積を選択するとともに、カーボンブラックの負極ペーストへの添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池R1と同様にして試験電池を作製し、評価を行う。なお、鉛蓄電池E1～E7では、既述の手順で求められる電解液中のポリマー化合物の濃度は500 ppm以下である。

[0238] 鉛蓄電池E1～E7、R1～R5、およびC1～C2の結果を表2に示す。R1～R5は参考例であり、C1～C2は比較例である。

[0239]

[表2]

電池No.	積S×C ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ポリマー化合物含有量 (質量ppm)	PSOC寿命性能 (%)	高温過充電寿命性能 (%)
C1	0	0	100	100
R1		40	101	124
R2		160	102	237
R3		400	100	341
R4		600	98	243
R5		800	95	99
C2	0.207	0	139	92
E1		40	142	107
E2		160	147	198
E3		320	149	241
E4		400	150	290
E5		600	149	203
E6		700	149	154
E7		800	149	79

[0240] 表2に示されるように、負極電極材料中に炭素質材料が含まれない場合、ポリマー化合物を負極電極材料中に含有させても、PSOC寿命性能の向上効果はほとんど得られない(C1とR1～R5との比較)。負極電極材料中に炭素質材料を添加すると、PSOC寿命性能は39%向上する(C1とC2との比較)。これらに対し、炭素質材料とポリマー化合物とを組み合わせた場合には、C1～C2およびR1～R5から予想されるよりもPSOC寿命性能が向上する(E1～E7)。E1～E7のPSOC寿命性能はポリマー化合物と炭素質材料との組み合わせにより相乗的に向上していると言える(C1～C2およびR1～R5とE1～E7との比較)。より高いPSOC寿命性能を確保する観点からは、ポリマー化合物の含有量は、30ppm以上が好ましく、40ppm以上がより好ましい。ポリマー化合物の含有量が150ppm以上または160ppm以上の場合には、さらに高いPSOC寿命性能および高温過充電寿命性能を確保することができる。

[0241] 《鉛蓄電池E8～E21》

既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表3

に示す値となるように各成分を混合して負極ペーストを調製する。これ以外
は、鉛蓄電池C 2と同様に試験電池を作製し、評価を行う。

[0242] 鉛蓄電池E 8～E 2 1の結果を表3に示す。表3には、C 1およびC 2の
結果も合わせて示す。

[0243] [表3]

電池No.	積S×C ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ポリマー化合物含有量 (質量ppm)	PSOC寿命性能 (%)	高温過充電寿命性能 (%)
C1	0	0	100	100
C2	0.207	0	139	92
E8	1.035	40	185	88
E9	2.980	40	144	62
E10	0.104	160	146	208
E11	1.035	160	190	162
E12	2.980	160	149	122
E13	0.104	400	150	306
E14	1.035	400	197	236
E15	2.980	400	154	177
E16	0.104	600	149	213
E17	1.035	600	196	165
E18	2.980	600	153	124
E19	0.104	800	142	84
E20	1.035	800	196	61
E21	2.980	800	151	47

[0244] 表3に示されるように、ポリマー化合物と炭素質材料とを組み合わせること
で、積S×Cが変化しても高いPSOC寿命性能が得られる。

[0245] 表2および表3より、より高い高温過充電寿命性能を確保し易い観点から
は、ポリマー化合物の含有量は、150ppm以上や160ppm以上が好
ましい。同様の観点から、ポリマー化合物の含有量は、750ppm以下が
好ましく、700ppm以下または650ppm以下がより好ましく、60
0ppm以下または500ppm以下としてもよく、400ppm以下とし
てもよい。

[0246] 《鉛蓄電池E 2 2～E 2 9およびC 3～C 1 1》

既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表4
に示す値となるように各成分を混合して負極ペーストを調製する。カーボン

ブラックは、既述の手順で求められる積 $S \times C$ が表4に示す値となるように、カーボンブラックのBET比表面積を選択するとともに、カーボンブラックの負極ペーストへの添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池C2と同様に試験電池を作製し、評価を行う。なお、これらの鉛蓄電池では、カーボンブラックの比表面積 S の選択は、 $69 \text{ m}^2/\text{g} \sim 745 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で行うが、この範囲に限定されるものではない。

[0247] 鉛蓄電池E22～E29の結果を表4に示す。表4には、C1、C2、およびE4の結果も合わせて示す。

[0248] [表4]

電池No.	積 $S \times C$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ポリマー化合物含有量 (質量ppm)	PSOC寿命性能 (%)	高温過充電寿命性能 (%)
C1	0	0	100	100
C3	0.104	0	131	95
C2	0.207	0	139	92
C4	0.311	0	153	89
C5	0.690	0	168	87
C6	1.380	0	178	81
C7	2.070	0	186	72
C8	2.235	0	190	61
C9	3.353	0	199	57
C10	7.450	0	210	53
C11	14.90	0	217	40
E4	0.207	400	150	290
E22	0.311	400	158	261
E23	0.690	400	176	239
E24	1.380	400	192	218
E25	2.070	400	215	182
E26	2.235	400	201	167
E27	3.353	400	211	152
E28	7.450	400	222	118
E29	14.90	400	238	84

[0249] 表4に示されるように、ポリマー化合物と炭素質材料とを組み合わせることで、積 $S \times C$ が変化しても高いPSOC寿命性能が得られる。より高い高温過充電寿命性能を確保する観点からは、積 $S \times C$ を $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下（または $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下）が好ましく、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下または $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下として

もよい。

[0250] 《鉛蓄電池E30およびC12》

鉛蓄電池E30では、炭素質材料として、カーボンブラック（CB）と黒鉛（FG）とを併用する。黒鉛としては、粒径が $32\mu\text{m}$ 以上であり比表面積 S が $3\text{m}^2/\text{g}$ のものが使用される。積 $S\times C$ が表5に示す値となるように、使用するカーボンブラックの比表面積 S を選択するとともに、各炭素質材料の添加量を調節する。鉛蓄電池C12では、炭素質材料としてカーボンブラック（CB）を用いる。積 $S\times C$ が表5に示す値となるように、使用するカーボンブラックの比表面積 S を選択するとともに、添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池E1と同様にして、試験電池を作製し、PSOC寿命性能の評価を行う。なお、これらの鉛蓄電池では、炭素質材料の比表面積 S の選択は、 $3\text{m}^2/\text{g}\sim 69\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で行うが、この範囲に限定されるものではない。

[0251] 鉛蓄電池E30およびC12の結果を表5に示す。表5には、鉛蓄電池E22およびC1の結果も合わせて示す。PSOC寿命性能は、鉛蓄電池C1の結果を100%としたときの割合（%）で表す。

[0252] [表5]

電池No.	炭素質材料	積 $S\times C$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	第1炭素質材料の割合 (質量%)	ポリマー化合物含有量 (質量ppm)	PSOC寿命性能 (%)
C1	-	0	0	0	100
E22	CB	0.311	0	400	158
C12	CB	0.311	0	0	142
E30	CB FG	0.341	70	400	182

[0253] 表5に示されるように、積 $S\times C$ が同程度の場合、第1炭素質材料を用いることで、PSOC寿命性能が大きく向上する（E30とE22との比較）。

[0254] 《鉛蓄電池E31～E32》

積 $S\times C$ が表6に示す値となるように、使用するカーボンブラックの比表面積 S を選択するとともに、添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池E

1と同様にして、試験電池を作製し、PSOC寿命性能の評価を行う。なお、これらの鉛蓄電池では、カーボンブラックの比表面積Sの選択は、 $69\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $745\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で行うが、この範囲に限定されるものではない。

[0255] 鉛蓄電池E31～E32の結果を表6に示す。表6には、鉛蓄電池E25～E29、およびC1の結果も合わせて示す。

[0256] [表6]

電池No.	積S×C ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	ポリマー化合物含有量 (質量ppm)	PSOC寿命性能 (%)
C1	0	0	100
E26	2.235	400	201
E27	3.353	400	211
E28	7.450	400	222
E29	14.90	400	238
E31	7.450	600	243
E32	7.450	800	246
E25	2.070	400	215

[0257] 表6に示されるように、積S×Cが大きくなっても高いPSOC寿命性能を確保することができる。また、ポリマー化合物の含有量を変化させても、高いPSOC寿命性能が得られる。

[0258] 《鉛蓄電池E33～E43》

表7に示すMnを有するポリマー化合物（ポリプロピレングリコール）を用いる。負極電極材料中のポリマー化合物の含有量Cが表7に示す値となるように負極ペーストの構成成分を混合する。積S×Cが表7に示す値となるように、使用する炭素質材料の比表面積Sを選択するとともに、炭素質材料の添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池E1と同様にして試験電池を作製し、下記の(c)および(d)の評価を行う。E37～E40で用いたポリマー化合物は、それぞれ、E33～E36で用いたポリマー化合物と同じである。E41～E43で用いたポリマー化合物は、E35で用いたポリ

マー化合物と同じである。

[0259] なお、ポリマー化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 $3.2\text{ ppm}\sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}<$ 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、 $90.8\%\sim 98.7\%$ である。

[0260] (c) 高温軽負荷試験後の低温HR放電性能

上記(b)における高温軽負荷試験後の満充電後の試験電池を、放電電流 150 A にて、 $-15\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ で端子電圧が 1.0 V/セル に到達するまで放電し、このときの放電時間(軽負荷試験後の低温HR放電持続時間)(s)を求める。放電持続時間が長いほど、低温HR放電性能に優れる。鉛蓄電池C1についても同様に評価し、C1の放電持続時間を100としたときの比率(%)で各電池の高温軽負荷試験後の低温HR放電性能を評価する。

[0261] (d) 充電受入性

満充電後の試験電池を用いて、10秒目電気量を測定する。具体的には、試験電池を、 6.4 A で30分放電し、16時間放置する。その後、試験電池を電流の上限を 200 A とし 2.42 V/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、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ の水槽中で行う。鉛蓄電池C1についても同様に評価し、C1の結果を100としたときの比率(%)で各電池の充電受入性を評価する。

[0262] 鉛蓄電池E33~E43の結果を表7に示す。表7には、C1の結果も合わせて示す。

[0263]

[表7]

	C1	E33	E34	E35	E36	E37	E38	E39	E40	E41	E42	E43
負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	-	82										
積SxC (m ² ·g ⁻¹)	0.207	0.207										
ポリマー化合物のMin	-	400	1000	2000	3000	400	1000	2000	3000	0.207	2.235	7.450
過充電気量 (%)	100	95	81	76	74	57	51	48	45	25	58	80
充電受入性 (%)	100	96	94	92	91	58	57	55	54	30	77	105
軽負荷試験後の低温HR放電性能 (%)	100	101	123	131	134	82	90	94	96	8	113	128

[0264] 表7に示されるように、ポリマー化合物のMnが1000以上になると、過充電時の水素ガス発生が抑制され、過充電電気量を低減する効果が高まる。これは、ポリマー化合物が負極電極材料中に留まり易いことによるものと考えられる。さらに、Mnが1000以上になると、高温軽負荷試験後の低温HR放電性能の低下を抑制する効果を高めることができる。これは、過充電電気量が低くなることで、水素ガスが負極活物質に衝突することに起因する負極活物質の構造変化が抑制されるためと考えられる。

[0265] 《鉛蓄電池E44-1～E47-1、E44-2～E47-2、E48、およびE49》

表8に示すMnを有するポリマー化合物（ポリプロピレングリコール）を負極電極材料および電解液に添加する。既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表8に示す値となるように負極ペーストの組成を調節する。既述の手順で求められる電解液中のポリマー化合物の濃度が表8に示す値となるように電解液中にポリマー化合物を添加する。これら以外は、鉛蓄電池E1と同様にして試験電池を作製し、過充電電気量の評価を行う。E44-1～E47-1で用いたポリマー化合物は、それぞれ、E33～E36で用いたポリマー化合物と同じである。E48～E49で用いたポリマー化合物は、E35で用いたポリマー化合物と同じである。E44-2～E47-2で用いたポリマー化合物は、それぞれ、E33～E36で用いたポリマー化合物と同じである。

[0266] 鉛蓄電池E44-1～E47-1、E44-2～E47-2、E48およびE49の結果を表8に示す。表8には、鉛蓄電池C1の結果も合わせて示す。

[0267]

[表8]

	C1	E44-1	E45-1	E46-1	E47-1	E44-2	E45-2	E46-2	E47-2	E48	E49
負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	-	31	31				62			31	
積 S x C (m ² · g ⁻¹)	0.207	0.207	0.207				0.207			2.235	7.450
電解液中のポリマー化合物の濃度 (質量ppm)	-	1200	1200				2400			1200	
負極電極材料中および電解液中のポリマー化合物のMn	-	400	1000	2000	3000	400	1000	2000	3000	2000	
過充電電量 (%)	100	96	77	85	83	83	77	79	51	96	101

[0268] 表8に示されるように、ポリマー化合物のMnが1000以上になると、過充電電気量を低減する効果が顕著に高まる。これは、鉛に対する吸着性が高まることによるものと考えられる。また、電解液にポリマー化合物がある程度の濃度で含まれることで、負極板からのポリマー化合物の溶出も抑制されていると考えられる。

[0269] 《鉛蓄電池E50～E57よびC13～C15》

表9に示す硫黄(S)元素含有量を有する有機防縮剤を用いる。また、既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が表9に示す値となるように負極ペーストの構成成分を混合する。これら以外は、鉛蓄電池E1と同様にして試験電池を作製し、過充電電気量および充電受入性の評価を行う。また、鉛蓄電池を用いて、下記(e)の手順で初期の低温HR放電性能の評価を行う。

[0270] 有機防縮剤としては、下記のものを用いられる。

(e2) : リグニンスルホン酸塩(硫黄元素含有量: $600 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w = 5500$)

(e3) : スルホン酸基を導入したビスフェノール化合物のホルムアルデヒドによる縮合物(硫黄元素含有量: $3000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w = 9000$)

(e4) : スルホン酸基を導入したビスフェノール化合物のホルムアルデヒドによる縮合物(硫黄元素含有量: $7000 \mu\text{mol/g}$ 、 $M_w = 9000$)

なお、有機防縮剤中の硫黄元素含有量($\mu\text{mol/g}$)については、負極電極材料を調製する前の値と、鉛蓄電池を解体し、各有機防縮剤を抽出して測定した値には実質的に差がない。

[0271] (e) 初期の低温HR放電性能

満充電後の試験電池を、放電電流150Aにて、 $-15^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ で端子電圧が1.0V/セルに到達するまで放電し、このときの放電時間(初期の低温HR放電持続時間)(s)を求める。放電持続時間が長いほど、低温HR

放電性能に優れる。

[0272] また、鉛蓄電池C 1についても上記に準じて初期の低温HR放電性能および充電受入性の評価を行う。

鉛蓄電池E 5 0、E 5 2、E 5 4、およびE 5 6の過充電電気量および初期の低温HR放電性能は、それぞれ、同じ硫黄元素含有量の有機防縮剤を用いる鉛蓄電池C 1 3、C 1 4、C 1、およびC 1 5のデータを100としたときの比率(%)で評価する。鉛蓄電池E 5 1、E 5 3、E 5 5、およびE 5 7の過充電電気量および初期の低温HR放電性能は、それぞれ、同じ硫黄元素含有量の有機防縮剤を用いる鉛蓄電池C 1 3、C 1 4、C 1、およびC 1 5のデータを100としたときの比率(%)で評価する。

[0273] 鉛蓄電池E 5 0、E 5 2、E 5 4、およびE 5 6の充電受入性は、それぞれ、同じ硫黄元素含有量の有機防縮剤を用いる鉛蓄電池C 1 3、C 1 4、C 1、およびC 1 5の10秒目電気量を100としたときの比率(%)で評価する。鉛蓄電池E 5 1、E 5 3、E 5 5、およびE 5 7の充電受入性は、それぞれ、同じ硫黄元素含有量の有機防縮剤を用いる鉛蓄電池C 1 3、C 1 4、C 1、およびC 1 5の10秒目電気量を100としたときの比率(%)で評価する。

[0274] 鉛蓄電池E 5 0～E 5 7およびC 1 3～C 1 5の結果を表9に示す。表9には鉛蓄電池C 1の結果も合わせて示す。

[0275]

[表9]

	C13	E50	E51	C14	E52	E53	C1	E54	E55	C15	E56	E57
負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	0	82	82	0	82	82	0	82	82	0	82	82
積 S x C (m ² ·g ⁻¹)	0.207		2.235	0.207		2.235	0.207		2.235	0.207		2.235
有機防縮剤	e2		e3		e1		e4					
有機防縮剤のS元素含有量 (μmol/g)	600		3000		5000		7000					
過充電気量 (%)	100	75	95	100	75	96	100	76	96	100	75	95
充電受入性 (%)	100	85	107	100	92	113	100	92	116	100	95	116
初期の低温HR放電性能 (%)	100	113	113	100	107	105	100	105	105	100	104	101

[0276] 表9に示されるように、ポリマー化合物と第1有機防縮剤（好ましくは硫黄元素含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤）とを併用すると、充電受入性の低下がさらに抑制される。第1有機防縮剤を用いると、硫黄元素含有量が少ない有機防縮剤を用いる場合に比べて、放電時に生成する硫酸鉛の粒子サイズが小さく、比表面積が大きくなるため、硫酸鉛がポリマー化合物に被覆されにくくなる。その結果、第1有機防縮剤を用いる場合には、硫黄元素含有量が少ない有機防縮剤を用いる場合に比べて、充電受入性の低下が抑制されると考えられる。

[0277] また、リグニンスルホン酸塩などの硫黄元素含有量が少ない第2有機防縮剤と、ポリマー化合物とを併用すると、初期の低温HR放電性能が大きく向上する。これは、第2有機防縮剤が硫酸中で形成するコロイドの粒子径が、ポリマー化合物の界面活性作用により、ポリマー化合物を用いない場合と比べて小さくなることで、放電反応が進行し易くなったことによるものと考えられる。一方、硫黄元素含有量が多い第1有機防縮剤は、ポリマー化合物を用いない場合でも、生成するコロイドの粒子径が小さいため、ポリマー化合物の添加に伴う粒子径の変化が小さい。そのため、低温HR放電性能の向上効果は小さくなったと考えられる。

[0278] 《鉛蓄電池E58～E62》

表10に示す硫黄（S）元素含有量を有する第1有機防縮剤および／または第2有機防縮剤を用いるとともに、既述の手順で求められる各有機防縮剤の含有量が表10に示す値となるように各成分を混合する。このとき、既述の手順で求められる負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が 82ppm となるようにする。これら以外は、鉛蓄電池E1と同様にして試験電池を作製し、充電受入性の評価を行う。なお、第1有機防縮剤としては、鉛蓄電池E1と同じ（e1）を用い、第2有機防縮剤としてはE50と同じリグニンスルホン酸塩（e2）を用いる。なお、有機防縮剤中の硫黄元素含有量（ $\mu\text{mol/g}$ ）については、負極電極材料を調製する前の値と、鉛蓄電池を解体し、各有機防縮剤を抽出して測定した値には実質的に差がない。

鉛蓄電池 E 5 9 ~ E 6 2 の充電受入性は、鉛蓄電池 E 5 8 の 1 0 秒目電気を 1 0 0 としたときの比率 (%) で評価する。

[0279] 鉛蓄電池 E 5 8 ~ E 6 2 の結果を表 1 0 に示す。

[0280] [表10]

	E58	E59	E60	E61	E62
負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	82				
積S×C (m ² ·g ⁻¹)	0.207				
第1有機防縮剤(S元素含有量5000 μmol g ⁻¹) (質量%)	0	0.05	0.1	0.15	0.2
第2有機防縮剤(S元素含有量600 μmol g ⁻¹) (質量%)	0.2	0.15	0.1	0.05	0
充電受入性 (%)	100	105	111	108	103

[0281] 表 1 0 に示されるように、ポリマー化合物を用いる場合に、双方の有機防縮剤を併用することで高い充電受入性が得られる。第 1 有機防縮剤と第 2 有機防縮剤とを併用する場合の結果は、各有機防縮剤を単独で用いる場合から想定される充電受入性の値よりも優れている。このことから、ポリマー化合物を用いる場合に、第 1 有機防縮剤および第 2 有機防縮剤を用いることで、相乗効果が得られていると言える。

[0282] 《鉛蓄電池 E 6 3 および E 6 4 》

有機防縮剤 e 5 (スルホン酸基を導入したビスフェノール S 化合物とフェノールスルホン酸とのホルムアルデヒドによる縮合物 (硫黄元素含有量 : 4 0 0 0 μ m o l / g、Mw = 8 0 0 0)) を用いる。鉛蓄電池 E 6 4 では、積 S × C が表 1 1 に示す値となるように、使用するカーボンブラックの比表面積を選択するとともに、炭素質材料の添加量を調節する。これら以外は、鉛蓄電池 E 3 5 と同様にして試験電池を作製し、評価を行う。

[0283] 《鉛蓄電池 C 1 6 - 1、C 1 6 - 2、C 1 7 - 1 および C 1 7 - 2 》

負極ペーストの構成成分を混合する際に、ポリマー化合物に代えて、リグニンスルホン酸塩 (硫黄元素含有量が 6 0 0 μ m o l / g、Mw = 5 5 0 0) またはオイルを負極電極材料中の含有量が表 1 1 に示す値となるように添加する。これ以外は、鉛蓄電池 E 3 5 と同様にして試験電池を作製し、評価を行う。オイルとしては、パラフィン系オイルを用いる。パラフィン系オイルおよびリグニンスルホン酸塩はいずれも、重クロロホルムを溶媒として用

いて測定される¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有さない。

[0284] 鉛蓄電池E 6 3、E 6 4、C 1 6 - 1、C 1 6 - 2、C 1 7 - 1、およびC 1 7 - 2の結果を表 1 1 に示す。表 1 1 には、鉛蓄電池C 1 およびE 3 5の結果も合わせて示す。

[0285]

[表11]

	C1	E35	E63	E64	C16-1	C16-2	C17-1	C17-2
負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	0	82	82	82	0		0	
積 S x C (m ² ·g ⁻¹)	0	0.207	0.207	2.235	0		0	
有機防縮剤 (負極電極材料中の含有量 (質量%))	e1 (0.1)	e1 (0.1)	e5 (0.1)	e5 (0.1)	e1 (0.1)		e1 (0.1)	
添加剤	-	-	-	-	リガニンスルホン酸塩		オイル	
(負極電極材料中の含有量)					82質量ppm	0.1質量%	82質量ppm	0.1質量%
過充電気量 (%)	100	76	74	95	100	86	101	82
充電受入性 (%)	100	92	93	114	100	87	99	90
軽負荷試験後の低温HR放電性能 (%)	100	131	128	-	-	136	-	109

[0286] 表 1 1 に示されるように、鉛蓄電池 E 3 5、E 6 3 および E 6 4 では、負極電極材料中のポリマー化合物の含有量が 8 2 p p m とごく僅かでも過充電電気を効果的に低減できる。一方、リグニンスルホン酸塩やオイルを用いた鉛蓄電池 C 1 6 - 1 または C 1 7 - 1 では、ポリマー化合物を用いた鉛蓄電池 E 3 5、E 6 3 および E 6 4 とは異なり、過充電電気を低減する効果は全く見られない。このことから、ポリマー化合物は、負極電極材料中において、リグニンスルホン酸塩やオイルとは鉛や硫酸鉛に対する吸着作用などの相互作用が異なる状態にあると考えられる。このように、ポリマー化合物に代わりに、従来の有機系添加剤（具体的には、¹H-NMR スペクトルのケミカルシフトにおいて、3. 2 p p m 以上 3. 8 p p m 以下の範囲にピークを有さないもの）を用いても、過充電電気を低減する効果は得られない。そのため、鉛蓄電池 C 1 6 - 1 および C 1 7 - 1 では、過充電時の水素発生を抑制する効果が小さく、減液抑制効果が小さい。

[0287] また、C 1 6 - 2 および C 1 7 - 2 に示されるように、リグニンスルホン酸塩やオイルを用いる場合でも、負極電極材料中の含有量が多い場合には、ある程度、過充電電気の低減効果が得られる。しかし、過充電電気の低減効果が得られるほどリグニンスルホン酸塩やオイルを添加すると、充電受入性も低下する。つまり、従来の有機系添加剤では、過充電電気を低減しながら、充電受入性の低下を抑制することは困難である。それに対し、鉛蓄電池 E 3 5、E 6 3 および E 6 4 では、過充電電気の高い低減効果が得られるにも拘わらず、充電受入性の低下が抑制され、高い充電受入性を確保できている。このことから、負極電極材料中では、鉛や硫酸鉛の表面の多くがポリマー化合物で薄く覆われた状態となり、負極板における水素過電圧が上昇したものと考えられる。また、ポリマー化合物により鉛表面が薄く覆われることで、硫酸鉛の溶出が阻害され難くなるため、鉛蓄電池 E 3 5、E 6 3 および E 6 4 では、充電受入性の低下が抑制されると考えられる。従って、リグニンスルホン酸塩やオイルなどの他の有機系添加剤を用いる場合に比べて、ポリマー化合物を用いる場合には、過充電電気を低減する効果と充電

受入性の低下を抑制する効果とを両立する効果が高まると言える。

[0288] また、鉛蓄電池E35、E63、およびE64では、鉛蓄電池C1に比べて、高温軽負荷試験後でも、高い低温HR放電性能を確保することができる。これは、鉛の細孔内におけるポリマー化合物の偏在が抑制されることで、イオンが移動し易くなること、および過充電時の水素ガスの発生が抑制され、水素ガスの衝突による負極活物質の構造変化が低減されたことによるものと考えられる。

また、表9の結果から、有機防縮剤e2～e4を用いる場合にも、鉛蓄電池E35やE63と類似の効果が得られることが分かる。

[0289] 《鉛蓄電池E65～E71》

ポリマー化合物として、表12に示すものを用いる。また、既述の手順で求められる負極電極材料（負極ペーストの固形分）中のポリマー化合物の含有量が表12に示す値となるように負極ペーストの構成成分を混合する。これら以外は、鉛蓄電池E35と同様にして試験電池を作製し、評価を行う。なお、ポリマー化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 $3.2\text{ ppm} \sim 3.8\text{ ppm}$ のピークの積分値の、このピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と、酸素原子に結合した $-\text{CH}<$ 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、 $97.6\% \sim 99.7\%$ である。

鉛蓄電池E65～E71の結果を表12に示す。表12には、鉛蓄電池C1の結果も合わせて示す。

[0290]

[表12]

	負極電極材料中のポリマー化合物の含有量 (質量ppm)	積 S × C (m ² ·g ⁻¹)	ポリマー化合物 種類		過充電電気量 (%)	充電受入性 (%)	
			Mn				
C1	0	0.207	-	-	100	100	
E65	300			ポリプロピレングリコール	2000	44	58
E66	300			ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンチルエーテル (オキシプロピレンユニット43mol%)	1800	44	81
E67	300			ポリオキシプロピレンチルエーテル	2390	55	85
E68	300			ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンヘキサレングリコールエーテル (オキシプロピレンユニット20mol%)	14000	37	54
E69	300			ポリオキシプロピレンチルエーテル	1800	45	78
E70	300			ポリオキシプロピレンチルエーテル	2200	45	77
E71	300		ポリオキシプロピレン酢酸エステル	1900	45	76	

[0291] 表12に示されるように、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物やエステル化物を用いる場合にも、過充電電気量を低減しながら、充電受入性の低下が抑制されている。

産業上の利用可能性

[0292] 本発明の一側面および他の側面に係る鉛蓄電池は、P S O C条件下で充放電されるI S用鉛蓄電池として有用である。I S用鉛蓄電池は、アイドリングストップ車に適している。また、鉛蓄電池は、例えば、車両（自動車、バイクなど）の始動用電源や、電動車両（フォークリフトなど）などの産業用蓄電装置などの電源としても好適に利用できる。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

- [0293] 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] 正極板と、負極板と、電解液と、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、ポリマー化合物および炭素質材料を含み、
前記ポリマー化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフトにおいて、 3.2 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にピークを有する、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記炭素質材料の比表面積を $S\text{ (m}^2/\text{g)}$ および前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量を C とするとき、
前記負極電極材料 1 g 当たりの前記比表面積および前記含有量の積： $S \times C$ は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 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 30 ppm 以上である、請求項1または2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記炭素質材料は、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する第1炭素質材料を少なくとも含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記ポリマー化合物は、末端基に結合した酸素原子と、前記酸素原子に結合した $-\text{CH}_2-$ 基および/または $-\text{CH}<$ 基とを含み、
前記 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、前記ピークの積分値の、前記ピークの積分値と前記 $-\text{CH}_2-$ 基の水素原子のピークの積分値と前記 $-\text{CH}<$ 基の水素原子のピークの積分値との合計に占める割合は、 85% 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1～5のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記ポリマー化合物は、前記オキシ 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エーテル化物および前記オキ

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 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6に記載の鉛蓄電池。

[請求項8] 前記オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造は、少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む、請求項6または7に記載の鉛蓄電池。

[請求項9] 前記ポリマー化合物は、少なくとも数平均分子量が1000以上の化合物を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項10] 前記炭素質材料の含有量Cは、百分率で、0.45質量%以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 正極板と、負極板と、電解液と、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、炭素質材料およびオキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物を含む、鉛蓄電池。

[請求項12] 前記炭素質材料の比表面積を S (m^2/g) および前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有量を C とするとき、
前記負極電極材料1g当たりの前記比表面積および前記含有量の積： $S \times C$ は、 $0.1 m^2/g$ 以上である、請求項11に記載の鉛蓄電池。

[請求項13] 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30ppm以上である、請求項11または12に記載の鉛蓄電池。

[請求項14] 前記炭素質材料は、 $32 \mu m$ 以上の粒子径を有する第1炭素質材料を少なくとも含む、請求項11～13のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項15] 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 ^1H-NMR スペクトルにおいて、前記ピークの積分値の、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割合は、85%以上である、請求項11～14のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項16] 前記ポリマー化合物は、前記オキシ 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エーテル化物および前記オキシ 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、

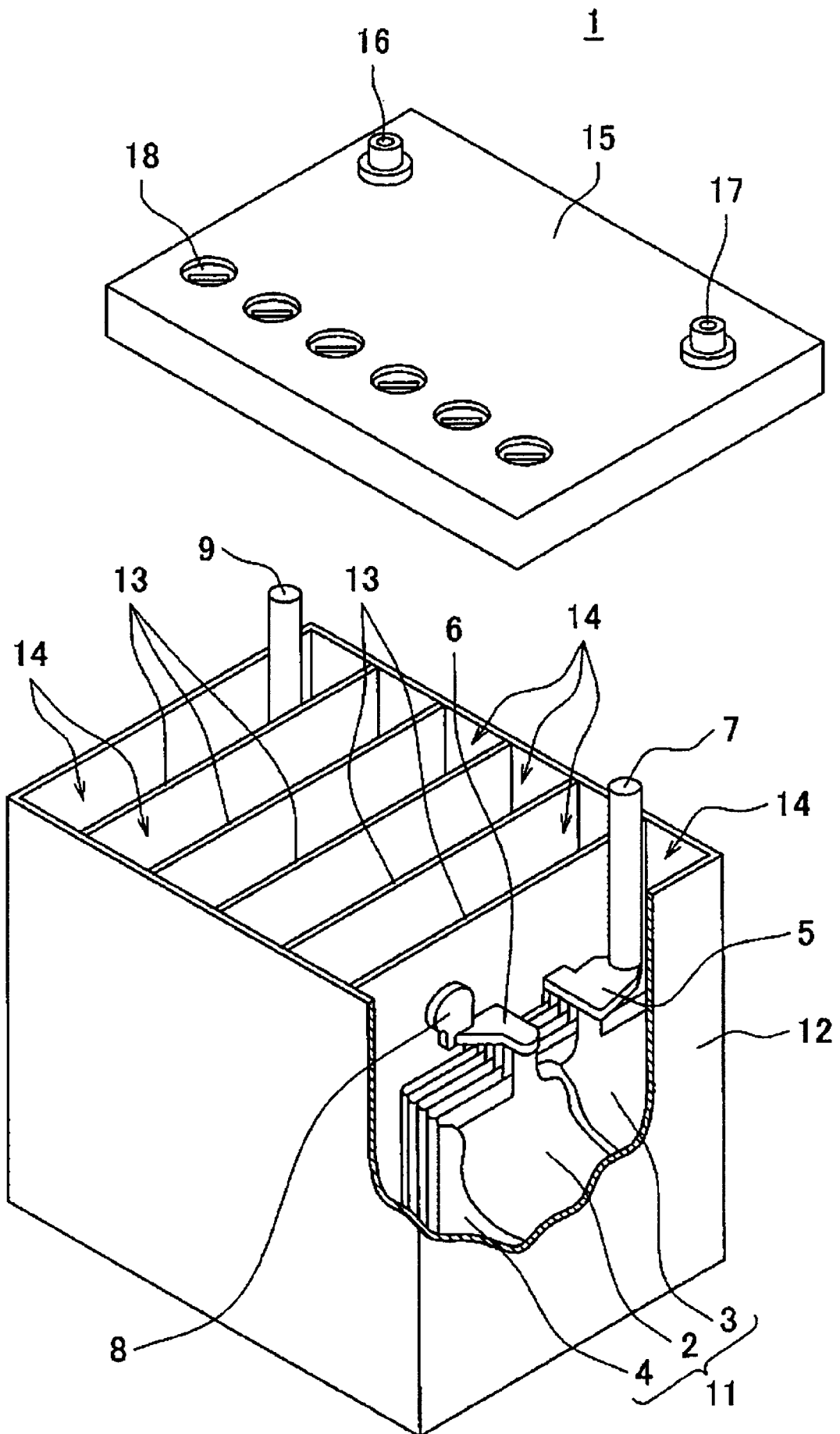
前記ヒドロキシ化合物は、ポリ C_{2-4} アルキレングリコール、オキシ C_{2-4} アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、およびポリオールの C_{2-4} アルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項11～15のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項17] 前記オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造は、少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む、請求項11～16のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項18] 前記ポリマー化合物は、少なくとも数平均分子量が1000以上の化合物を含む、請求項11～17のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項19] 前記炭素質材料の含有量Cは、百分率で、0.45質量%以上である、請求項11～18のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/021477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 4/14 (2006.01) i; H01M 10/06 (2006.01) i FI: H01M4/62 B; H01M4/14 Q; H01M10/06 Z 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) H01M4/62; H01M4/14; 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	CN 101937996 A (FENGFAN CO., LTD.) 05.01.2011 (2011-01-05) paragraphs [0013]-[0028]	1, 3, 5-7, 10-11, 13, 15-16, 19
X	JP 51-47237 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 22.04.1976 (1976-04-22) claims, page 1, right column, line 14 to page 3, right column, line 1	1, 3, 5-7, 11, 13, 15-16
X	CN 108630937 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 09.10.2018 (2018-10-09) paragraphs [0031]-[0070]	1-3, 6-7, 10-11, 13, 16, 19
A	JP 60-182662 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 18.09.1985 (1985-09-18)	1-19
A	JP 9-147869 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 06.06.1997 (1997-06-06)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 06 August 2020 (06.08.2020)		Date of mailing of the international search report 18 August 2020 (18.08.2020)
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/JP2020/021477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-190570 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 29.11.2018 (2018-11-29)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/021477

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101937996 A	05 Jan. 2011	(Family: none)	
JP 51-47237 A	22 Apr. 1976	(Family: none)	
CN 108630937 A	09 Oct. 2018	(Family: none)	
JP 60-182662 A	18 Sep. 1985	(Family: none)	
JP 9-147869 A	06 Jun. 1997	(Family: none)	
JP 2018-190570 A	29 Nov. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/14(2006.01)i; H01M 10/06(2006.01)i FI: H01M4/62 B; H01M4/14 Q; H01M10/06 Z		
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）） H01M4/62; H01M4/14; 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	CN 101937996 A (FENGFAN CO., LTD.) 05.01.2011 (2011-01-05) 段落0013-0028	1,3,5-7,10-11,13,15-16,19
X	JP 51-47237 A (湯浅電池株式会社) 22.04.1976 (1976-04-22) 特許請求の範囲、1頁右欄14行-3頁右欄1行	1,3,5-7,11,13,15-16
X	CN 108630937 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 09.10.2018 (2018-10-09) 段落0031-0070	1,3,6-7,10-11,13,16,19
A	JP 60-182662 A (日本電池株式会社) 18.09.1985 (1985-09-18)	1-19
A	JP 9-147869 A (新神戸電機株式会社) 06.06.1997 (1997-06-06)	1-19
A	JP 2018-190570 A (株式会社GSユアサ) 29.11.2018 (2018-11-29)	1-19
<input 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	06.08.2020	国際調査報告の発送日 18.08.2020
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） 小森 利永子 4X 4491 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/JP2020/021477

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
CN 101937996 A	05.01.2011	(ファミリーなし)	
JP 51-47237 A	22.04.1976	(ファミリーなし)	
CN 108630937 A	09.10.2018	(ファミリーなし)	
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 2018-190570 A	29.11.2018	(ファミリーなし)	