

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

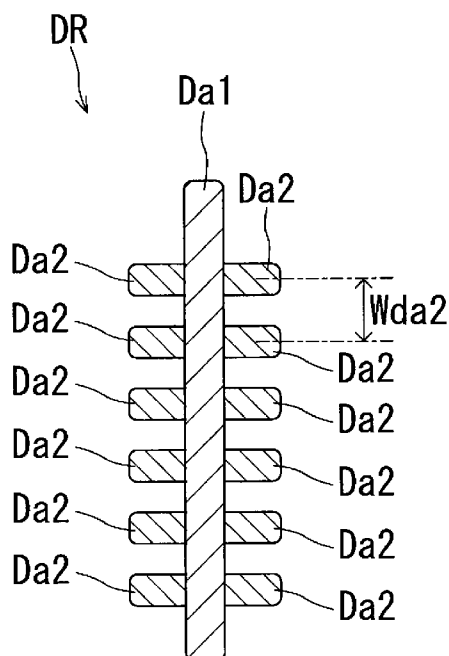
WO 2022/196566 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/75 (2006.01) *H01M 4/68* (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01) *H01M 10/08* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010953
- (22) 国際出願日: 2022年3月11日(11.03.2022)
- (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 2021-042678 2021年3月16日(16.03.2021) 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: 坂田 亘 (SAKATA Wataru); 〒6018520 京府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: LEAD ACID STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池

[図1A]



(57) Abstract: A lead acid storage battery disclosed by the present invention comprises: a negative electrode plate which comprises a negative electrode material; an electrolyte solution; and a positive electrode plate which comprises a positive electrode collector and a positive electrode material that is arranged around the positive electrode collector. The positive electrode collector comprises a metal structure which contains a plurality of dendrite arms. The average spacing between the plurality of dendrite arms is 20 μm or less.



WO 2022/196566 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(57) 要約: 開示される鉛蓄電池は、負極電極材料を含む負極板と、電解液と、正極集電体と正極集電体の周囲に配置された正極電極材料とを含む正極板と、を含む。正極集電体は、複数のデンドライトアームを含有する金属組織を含む。当該複数のデンドライトアーム間の平均間隔は、20 μ m以下である。

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。正極板は、正極集電体と、正極集電体の周囲に配置された正極活物質材料とを含む。充放電サイクルを繰り返すと、正極集電体の腐食が生じる。正極集電体が大きく腐食されると、寿命サイクル性能などの特性が低下する。

[0003] 特許文献1（特開昭57-061262号公報）は、「陽極格子材料として用いられる鉛または、アンチモンを含まないか含んでも少量の鉛合金の鑄造及びその後の加工・熱処理によって最終的に確定した金属組織の結晶粒において、鉛格子体表面に垂直な方向の最大長さが鉛格子体寸法の1/2以下であり、結晶粒を構成する微結晶の格子表面に平行な方向の最小長さが同方向の粒晶粒の最大長さの1/3以上であることを特徴とする鉛蓄電池。」を開示している。

[0004] 特許文献2（特開昭61-27067号公報）は、「表面に開口する間隙内に耐酸性プラスチックを充填した樹枝状晶構造を有する鉛合金鑄造物を導電部とする鉛蓄電池。」を開示している。

[0005] 特許文献3（特開昭52-5425号公報）は、「アンチモンの球状固溶体相を、鉛の固溶体相中に均一に分散させた5%以下のアンチモンを含む鉛合金格子を用いた鉛蓄電池。」を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭57-061262号公報

特許文献2：特開昭61-27067号公報

特許文献3：特開昭52-5425号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 現在、正極集電体の腐食を抑制することが求められている。このような状況において、本発明は、正極集電体の腐食が抑制される鉛蓄電池を提供することを目的の1つとする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面は、鉛蓄電池に関する。当該鉛蓄電池は、負極電極材料を含む負極板と、電解液と、正極集電体と前記正極集電体の周囲に配置された正極電極材料とを含む正極板と、を含み、前記正極集電体は、複数のデンドライトアームを含有する金属組織を含み、前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $20\mu\text{m}$ 以下である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、正極集電体の腐食が抑制される鉛蓄電池が得られる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1A]デンドライトアームの一例について説明するための模式図である。
[図1B]DASを求める方法を説明するための模式図である。
[図2A]正極集電体の金属組織の一例を示す金属顕微鏡画像である。
[図2B]正極集電体の金属組織の他の一例を示す金属顕微鏡画像である。
[図2C]正極集電体のDASと腐食量との関係の一例を示すグラフである。
[図3]本発明の一実施形態に係る一例の鉛蓄電池について、フタを外した状態を模式的に示す斜視図である。
[図4A]図3に示した鉛蓄電池の正面図である。
[図4B]図4AのIVB-IVB線における断面を矢印方向から見たときの概略断面図である。
[図5]本発明の一実施形態に係る一例のクラッド式正極板を模式的に示す上面図である。

[図6]図5のVI-VI線における断面を矢印方向から見たときの概略断面図である。

[図7]実験例1の結果の一例を示すグラフである。

[図8]実験例1の結果の他の一例を示すグラフである。

[図9]実験例2の結果の一例を示すグラフである。

[図10]実験例3の結果の一例を示すグラフである。

[図11]実験例4の結果の一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下では、本発明の実施形態について例を挙げて説明するが、本発明は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本発明の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。なお、本明細書において、「数値A～数値B」という記載の範囲は、数値Aおよび数値Bを含む。

[0012] [鉛蓄電池]

本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、負極電極材料を含む負極板と、電解液と、正極集電体と正極集電体の周囲に配置された正極電極材料とを含む正極板と、を含む。正極集電体は、複数のデンドライトアームを含有する金属組織を含む。当該複数のデンドライトアーム間の平均間隔は、 $20\mu\text{m}$ 以下である。当該複数のデンドライトアームの平均間隔を、以下では、「DAS」と称する場合がある。また、DASが $20\mu\text{m}$ 以下である上記金属組織を、以下では、「金属組織(M)」と称する場合がある。

[0013] デンドライトアームを含有する金属組織は、デンドライトアームを構成する部分と、デンドライトアーム間に存在する部分とを含む。検討の結果、本願発明者らは、DASが大きいと正極集電体の腐食が進行しやすくなることを新たに見出した。本願発明は、この新たな知見に基づくものである。

[0014] DASは、例えば、正極集電体を鋳造で製造する際に、型に流し込まれた金属材料(正極集電体の材料)の冷却速度によって変化させることが可能である。例えば、冷却速度を大きくすることによって、DASを小さくするこ

とが可能である。また、正極集電体となる金属材料にS（硫黄）やSe（セレン）を添加することによっても、DASを小さくすることが可能である。また、鋳造時の圧力を高くすることによっても、DASを小さくすることが可能である。

[0015] 周囲に正極電極材料が配置されている正極集電体の少なくとも一部が金属組織（M）で構成される。少なくとも一部が金属組織（M）で構成されることによつて、当該少なくとも一部の腐食が抑制される。その結果、正極集電体の腐食が抑制される。

[0016] 正極集電体の全体が金属組織（M）で構成されてもよいし、正極集電体の一部が金属組織（M）で構成されてもよい。例えば、正極集電体の少なくとも一部の表面が金属組織（M）で構成されてもよい。例えば、クラッド式の正極板に用いられる正極集電体の場合、芯金が金属組織（M）を含む。芯金の少なくとも一部（例えば少なくとも一部の表面）は、金属組織（M）で構成されていてもよい。芯金の50体積%以上、70体積%以上、または90体積%以上が金属組織（M）で構成されていてもよい。芯金の表面の面積の50%以上、70%以上、または90%以上が金属組織（M）で構成されていてもよい。あるいは、芯金の全体が金属組織（M）で構成されていてもよい。

[0017] 正極集電体のうちどの程度の割合が金属組織（M）で構成されているかは、以下の方法で測定（決定）できる。まず、正極集電体を、概ね等しい体積となるように10個の領域に等分（10等分）する。そして、それぞれの領域について、任意に1箇所を選択して、その1箇所の断面について後述する方法でDASを測定する。そして、DASが20 μ m以下である領域の割合を求める。この割合を、正極集電体における金属組織（M）の割合とすることができ。また、10個の領域のそれぞれについて求めたDASの算術平均を、1つのDASの値D1として用いることができる。当該DASの値D1は、正極集電体全体におけるDASの値を表すと考えることができる。

[0018] 金属組織（M）のDASは、20 μ m以下であり、13 μ m以下または6

μm 以下であってもよい。当該DASは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上または $3\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。これらの下限と上限とは任意に組み合わせることができる。例えば、当該DASは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上で $20\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $13\ \mu\text{m}$ 以下または $6\ \mu\text{m}$ 以下）であってもよいし、 $3\ \mu\text{m}$ 以上で $20\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $13\ \mu\text{m}$ 以下または $6\ \mu\text{m}$ 以下）であってもよい。正極集電体全体のDASの値（上述した値D1）は、金属組織（M）のDASの値としてここに例示した範囲にあってもよい。

[0019] 金属組織（M）は、デンドライト（樹枝状晶）を含む。デンドライトは、一般に、1次デンドライトアームと2次デンドライトアームとを含む。そのようなデンドライトアームの一例を図1Aに模式的に示す。なお、理解を容易にするため、図1Aでは、1次デンドライトアームDa1および2次デンドライトアームDa2にハッチングを付している。

[0020] 図1Aに示すデンドライトDRは、1次デンドライトアームDa1と、2次デンドライトアーム群とを含む。2次デンドライトアーム群は、1次デンドライトアームDa1から延びる複数の2次デンドライトアームDa2で構成されている。複数の2次デンドライトアームはそれぞれ、1次デンドライトアームの長手方向に対して交差する方向に延びている。図1Aには、隣接する2つの2次デンドライトアーム間のアーム間隔（Arm Spacing）Wda2を示す。複数の2次デンドライトアーム群について以下の測定を行うことによって、DASを求めることができる。なお、この明細書では、2次デンドライトアーム間の平均間隔に関するDASを以下の方法で求め、その値を、金属組織（M）の複数のデンドライトアーム間の平均間隔とみなしている。

[0021] （DASの測定）

以下の方法でDASを測定する。以下では、正極集電体が芯金を含む場合について説明するが、芯金を含まない正極集電体についても、同様の方法で測定できる。

[0022] まず、エポキシ樹脂などの樹脂に芯金を浸漬して樹脂を硬化させる。次に、硬化した樹脂とともに芯金を切断して芯金断面を露出させる。続いてその

断面を研磨し、エッチング処理により金属組織を現出させる。エッチング処理は乳酸と過酸化水素水との混合液で行う。次に、金属顕微鏡を用いて金属組織を撮影し、金属組織の画像を得る。得られた画像の中で、少なくとも3本以上のデンドライトアームが整列している箇所（2次デンドライトアーム群）を、任意に5箇所選択する。そして、選択した2次デンドライトアーム群の一端から他端までの距離 L を測定する。測定を説明するための図を、図1Bに示す。

[0023] 図1Bは、 $(n-1)$ 本の2次デンドライトアーム $D a 2$ が整列して、1つの2次デンドライトアーム群を構成している一例の一部を示す。DASの測定では、図1Bに示すように、 $(n-1)$ 本の2次デンドライトアームと交差する直線 S が、画像上に描かれる。直線 S は、2次デンドライトアーム $D a 2$ が並ぶ方向と平行に描かれる。換言すれば、直線 S は、2次デンドライトアームのそれぞれが延びる方向に対して実質的に直交する方向に延びるように描かれる。図1Bでは、直線 S と、2次デンドライトアームの境界との交点に1~ n の番号を付している。整列した $(n-1)$ 本の2次デンドライトアームの境界と直線 S との交点のうち、両端の2つの交点の間の距離 L を測定する。

[0024] そして、上記のように選択した5箇所の2次デンドライトアーム群について、同様に距離 L を測定する。このようにして、5箇所の2次デンドライトアーム群のそれぞれについて、デンドライトアームの数 (n_i-1) と、 L_i とを求める。ここで、 i は、2次デンドライトアーム群の番号を示し、選択した5箇所のそれぞれに対応する。すなわち、5箇所の2次デンドライトアーム群を測定した場合、 $i=1\sim 5$ である。

[0025] i 番目の2次デンドライトアーム群における2次デンドライトアームの間隔の平均値は、 $L_i / (n_i - 1)$ で求められる。そのため、 m 箇所の2次デンドライトアーム群を測定した場合、DASは、以下の式(1)で求められる。5箇所の2次デンドライトアーム群を測定したDASを求める場合、式(1)中の m を5に置き換えればよい。

[0026] [数1]

$$\begin{aligned}
 DAS &= \left(\frac{L_1}{n_1 - 1} + \frac{L_2}{n_2 - 1} + \dots + \frac{L_m}{n_m - 1} \right) / m \\
 &= \left(\sum_{i=1}^m \frac{L_i}{n_i - 1} \right) / m \quad (1)
 \end{aligned}$$

[0027] 正極集電体を鋳造する際の冷却速度とDASとの関係の一例を表1に示す。なお、表1の冷却速度は、溶融状態（液相単相）にある正極集電体の材料が冷却されるとき、単位時間当たりの温度低下量を測定することによって求められる。

[表1]

冷却速度 (K・s ⁻¹)	135.4	107.1	62.0	35.9	11.1	6.4
DAS (μm)	3	6	13	20	35	42

[0028] 冷却速度が11.1 K・s⁻¹で正極集電体を製造したときの金属組織の画像の一例を図2Aに示す。図2Aに示す金属組織のDASは約35 μmである。冷却速度が107.1 K・s⁻¹で正極集電体を製造したときの金属組織の画像の一例を図2Bに示す。図2Bに示す金属組織のDASは約6 μmである。なお、これらの画像の正極集電体の材料は、Sb含有率が5質量%であるPb-Sb合金である。

[0029] また、DASによる正極集電体の腐食量 (g) との関係について、図2Cに示す。図2Cのデータは、過充電腐食試験における正極集電体の質量変化量から求めた腐食量 (g) である。図2Cに示すように、DASを20 μm以下とすることによって、正極集電体の腐食量を大きく抑制できる。

[0030] 本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池において、負極板と電解液と正極板とは電槽内に配置される。本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、制御弁式（密閉式）鉛蓄電池（VRLA型鉛蓄電池）および液式（ベント式）鉛蓄電池のいずれでもよい。本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、任意の用途に利

用でき、例えば、電動車両（フォークリフトなど）用の蓄電池や、その他の車両（自動車、バイクなど）用の蓄電池に利用してもよい。

[0031] 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、定格容量として記載のAh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。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。

[0032] 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。

[0033] 以下、本発明の一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。

[0034] （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部分である。正極集電体は、鉛合金を用いて形成することができ、鉛合金の鑄造によって形成してもよい。ペースト式正極板の正極集電体は、格子状の集電体であってもよい。

[0035] クラッド式正極板の一例は、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、各チューブに充填されて芯金の周囲に配置される正極電極材料（正極活物質材料を含む）と、複数のチューブを連結する連座とを含む。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。クラッド式正極板の説明では、芯金と集電部とを合わせて正極集電部材と称する場合がある。芯金は、正極集電体として機能する。

[0036] 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。

[0037] （正極集電体）

正極集電体は、鉛合金を用いて形成される。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。表面層の少なくとも一部は、金属組織（M）によって構成されてもよい。

[0038] 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材料（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。

[0039] 未化成のペースト式正極板は、正極集電体の周囲に正極ペーストを配置し、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挿入された多孔質の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。

[0040] 正極集電体は、PbとSbとを含有する合金によって構成されてもよい。その場合、正極集電体中のSbの含有率は、3.5質量%以上または5質量%以上であってもよく、10質量%以下または8質量%以下であってもよい。例えば、当該含有率は、3.5質量%以上で10質量%以下であってもよく、5質量%以上で8質量%以下であってもよい。

[0041] 正極集電体がPbとSbとを含有する合金によって構成される場合、当該合金は、PbおよびSb以外の微量成分を含んでもよい。そのような微量成分の含有率は、0質量%より多く1質量%以下（例えば0質量%より多く0.5質量%以下）であってもよい。そのような微量成分の例には、As、S、Se、Sn、Agが含まれる。

[0042] 上述したように、正極板はクラッド式の正極板であってもよい。その場合、正極集電体は芯金を含んでもよい。芯金は、細長く延びる棒状（例えば丸棒状）である。芯金の直径（丸棒状の芯金の直径）は、2.4mm以上または2.7mm以上であってもよく、3.6mm未満または3.3mm以下であってもよい。例えば、当該直径は、2.4mm以上で3.6mm未満や、2.7mm以上で3.3mm以下であってもよい。

[0043] 芯金の長さに特に限定はなく、正極板のサイズに応じて選択される。芯金の長さは、例えば100mm以上で400mm以下であってもよい。

[0044] （正極集電体の組成の分析方法）

正極集電体に含まれる鉛以外の元素の定量は、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する。その後、正極集電体のうち金属光沢を有する部分の一部を試料として採取して質量を測定する。採取した試料を酒石酸と希硝酸とで溶解させて、水溶液を得る。得られた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 Coupl

ed Plasma: ICP) 発光分光分析装置 (例えば、株式会社島津製作所製、ICPS-8000) を用いて、検量線法により、濾液中の元素を分析する。以上の分析結果から、正極集電体中の元素の含有率 (質量%) を求める。

[0045] (負極板)

負極板は、負極集電体と、負極電極材料とを含む。負極電極材料は、負極板から負極集電体を除いた部分である。負極電極材料は、有機防縮剤として有機縮合物を含んでもよい。

[0046] 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、負極板が貼付部材を含む場合、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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] (負極集電体)

負極集電体は、耳を有する枠骨部と、枠骨部に連続する格子部とを有してもよい。格子部は、複数の四角形の升目を有してもよい。

[0050] 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、エキスパンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。集電体の例には、一般にグリッドと呼ばれる格子状の集電体や、円や楕円を打抜いた集電体、集電体の耳部から放射状にグリッドを設けた集電体などが含まれる。格子状でない集電体であっても、格子と呼ばれる場合がある。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。

[0051] 負極集電体に用いる鉛合金は、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金のいずれであってもよい。これらの鉛もしくは鉛合金は、更に、添加元素として、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cuなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。負極集電体は、表面層を備えていてもよい。負極集電体の表面層と内側の層とは組成が異な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。

[0052] （負極電極材料）

負極電極材料は、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）を含む。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。

[0053] 負極電極材料は、ポリマー化合物を含んでもよい。当該ポリマー化合物を、以下では「ポリマー化合物（P）」と称する場合がある。

[0054] ポリマー化合物（P）の第1の例は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有するポリマー化合物である。この明細書において、¹H-NMRスペクトルは、特に記載がない限り、重クロロ

ホルムを溶媒として用いて測定されたスペクトルである。ポリマー化合物（P）の第2の例は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物である。ポリマー化合物（P）の第1の例に含まれるポリマー化合物と、ポリマー化合物（P）の第2の例に含まれるポリマー化合物とは、少なくとも一部で重複している。ポリマー化合物（P）には、市販のものを用いてもよい。あるいは、公知の方法でポリマー化合物（P）を合成してもよい。

[0055] 鉛蓄電池では、充電時に負極板で電解液中の水が電気分解されて水素ガスが発生する。過充電電気量が多いと、水の電気分解によって電解液の減少量が多くなる。また、過充電電気量が多いと、正極集電体の劣化が促進される。その結果、鉛蓄電池の寿命が短くなる。そのため、鉛蓄電池では、過充電電気量を低減することが特に重要である。負極電極材料にポリマー化合物（P）を添加することによって、過充電電気量を抑制することが可能である。

[0056] ポリマー化合物（P）によって過充電電気量を低減できるのは、次のような理由によるものと考えられる。ポリマー化合物（P）は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造などを含むため、線状構造を取り易い。そのため、負極電極材料に添加されたポリマー化合物（P）は、負極電極材料中の鉛の表面を薄く広く覆う。ポリマー化合物（P）で鉛の表面が覆われることによって、水素過電圧が上昇し、その結果、過充電時に水素が発生する副反応が起こり難くなる。一方で、ポリマー化合物（P）の添加量が多いと、充電受入性の低下が生じる場合がある。本発明では、過充電時の水素ガス発生量が多い負極板の中央部のポリマー化合物（P）の含有率が高い。そのため、負極板全体のポリマー化合物（P）の量を抑制する一方で、過充電電気量を効果的に低減することが可能である。すなわち、本発明によれば、高い充電受入性能と、低い過充電電気量とを実現することができる。

[0057] （ポリマー化合物（P））

ポリマー化合物（P）は、¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有する。このよう

なポリマー化合物（P）は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを有する。オキシC₂₋₄アルキレンユニットとしては、オキシエチレンユニット、オキシプロピレンユニット、オキシトリメチレンユニット、オキシ2-メチル-1,3-プロピレンユニット、オキシ1,4-ブチレンユニット、オキシ1,3-ブチレンユニットなどが挙げられる。ポリマー化合物（P）は、このようなオキシC₂₋₄アルキレンユニットを一種有していてもよく、二種以上有していてもよい。

[0058] ポリマー化合物（P）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。繰り返し構造は、一種のオキシC₂₋₄アルキレンユニットを含むものであってもよく、二種以上のオキシC₂₋₄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（P）には、一種の上記繰り返し構造が含まれていてもよく、二種以上の上記繰り返し構造が含まれていてもよい。

[0059] オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するポリマー化合物（P）には、界面活性剤（より具体的には、ノニオン界面活性剤）に分類されるものも包含される。

[0060] ポリマー化合物（P）としては、例えば、オキシC₂₋₄アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物（ポリC₂₋₄アルキレングリコール、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造を含む共重合体、ポリオールのポリC₂₋₄アルキレンオキサイド付加物など）、これらのヒドロキシ化合物のエーテル化物またはエステル化物などが挙げられる。

[0061] 共重合体としては、異なるオキシC₂₋₄アルキレンユニットを含む共重合体などが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。

[0062] 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（P）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、 $C_{5\sim 14}$ 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。ポリオールのポリアルキレンオキサイド付加物においては、アルキレンオキサイドは、ポリマー化合物（P）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（P）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。

[0063] 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（P）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（P）の主鎖の一方の末端が-OH基で、他方の末端が-OR²基であってもよい。

[0064] エステル化物は、上記オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物の少なくとも一部の末端の-OH基（末端基の水素原子とこの水素原子に結合した酸素原子とで構成される-OH基）がエステル化された-O-C(=O)-R³基を有する（式中、R³は有機基である。）。ポリマー化合物（P）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（P）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。

[0065] 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、1～30であってもよく、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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

- [0070] 鉛表面にポリマー化合物（P）が薄く付着し易い観点からは、炭化水素基のうち、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素炭素二重結合を2つ有するジエニル基、炭素炭素二重結合を3つ有するトリエニル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれであってもよい。
- [0071] 脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、30以下であり、26以下または22以下であってもよく、20以下または16以下であってもよく、14以下または10以下であってもよく、8以下または6以下であってもよい。炭素数の下限は、脂肪族炭化水素基の種類に応じて、アルキル基では1以上、アルケニル基およびアルキニル基では2以上、ジエニル基では3以上、トリエニル基では4以上である。鉛表面にポリマー化合物（P）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。
- [0072] アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*i*-ペンチル、*s*-ペンチル、3-ペンチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*i*-デシル、ウンデシル、ラウリル（ドデシル）、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアリル、イコシル、ヘンイコシル、ベヘニルなどが挙げられる。
- [0073] アルケニル基の具体例としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、シス-9-ヘプタデセン-1-イル、パルミトレイル、オレイルなどが挙げられる。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。
- [0074] ポリマー化合物（P）のうち、オキシ C_{2-4} アルキレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物およびオキシ C_{2-4} アルキレン

ユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を用いると、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（P）を用いた場合にも過充電電気量を低減することができる。また、このようなポリマー化合物（P）のうち、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を有するもの、またはオキシエチレンユニットの繰り返し構造を有するものなどが好ましい。

[0075] ポリマー化合物（P）は、1つ以上の疎水性基を有するものであってもよい。疎水性基としては、上記の炭化水素基のうち、例えば、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基、長鎖脂肪族炭化水素基が挙げられる。長鎖脂肪族炭化水素基としては、上記の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基など）のうち、炭素数が8以上のものが挙げられ、12以上が好ましく、16以上がより好ましい。中でも、長鎖脂肪族炭化水素基を有するポリマー化合物（P）は、鉛に対して過度な吸着を起こし難く、充電受入性の低下抑制効果がさらに高まるため、好ましい。ポリマー化合物（P）は、疎水性基の少なくとも1つが、長鎖脂肪族炭化水素基であるものであってもよい。長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、30以下、26以下、または22以下であってもよい。

[0076] 長鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、8以上（または12以上）30以下、8以上（または12以上）26以下、8以上（または12以上）22以下、10以上30以下（または26以下）、あるいは10以上22以下であってもよい。

[0077] ポリマー化合物（P）のうち、親水性基と疎水性基とを有するものはノニオン界面活性剤に相当する。オキシエチレンユニットの繰り返し構造は、高い親水性を示し、ノニオン界面活性剤における親水性基となり得る。そのため、上記の疎水性基を有するポリマー化合物（P）は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むことが好ましい。このようなポリマー化合物（P）は、疎水性と、オキシエチレンユニットの繰り返し構造による高い親水性

とのバランスにより、鉛に対して選択的に吸着しながらも、鉛の表面を過度に覆うことを抑制できるため、過充電電気量を低減しながら、充電受入性の低下抑制効果をさらに高めることができる。このようなポリマー化合物（P）は、比較的分子量（例えば、 M_n が1000以下）であっても、鉛に対する高い吸着性を確保することができる。

[0078] 上記のポリマー化合物（P）のうち、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエーテル化物およびオキシエチレンユニットの繰り返し構造を有するヒドロキシ化合物のエステル化物などは、ノニオン界面活性剤に相当する。

[0079] 疎水性基を有し、オキシエチレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物（P）としては、ポリエチレングリコールのエーテル化物（アルキルエーテルなど）、ポリエチレングリコールのエステル化物（カルボン酸エステルなど）、上記ポリオール（トリオール以上のポリオール）のポリエチレンオキサイド付加物のエーテル化物（アルキルエーテルなど）、上記ポリオール（トリオール以上のポリオール）のポリエチレンオキサイド付加物のエステル化物（カルボン酸エステルなど）などが挙げられる。このようなポリマー化合物（P）の具体例としては、オレイン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸ソルビタン、オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、ポリエチレングリコールのエステル化物、上記ポリオール（トリオール以上のポリオール）のポリエチレンオキサイド付加物のエステル化物などを用いると、より高い充電受入性を確保できるとともに、過充電電気量を顕著に低減できるため、好ましい。

[0080] ポリマー化合物（P）のうち、界面活性剤に分類されるものについて、電

解液の減少量をさらに低減し易い観点からは、ポリマー化合物（P）のHLBは、4以上が好ましく、4.3以上がより好ましい。より高い充電受入性を確保し易い観点からは、ポリマー化合物（P）のHLBは、18以下が好ましく、10以下または9以下がより好ましく、8.5以下がさらに好ましい。

[0081] ポリマー化合物（P）のHLBは、4以上（または4.3以上）18以下、4以上（または4.3以上）10以下であってもよい。過充電電気量低減と充電受入性向上とのバランスに優れる観点からは、ポリマー化合物（P）のHLBは、4以上（または4.3以上）9以下、あるいは4以上（または4.3以上）8.5以下が好ましい。

HLBは、Hydrophile Lipophile Balanceの略で、界面活性剤（主に、ノニオン界面活性剤）の疎水性と親水性とのバランスを表す数値である。ポリマー化合物（P）のHLB値は、グリフィン法で決定する。

[0082] 過充電電気量を低減する効果がさらに高まるとともに、より高い充電受入性を確保し易い観点からは、オキシC₂₋₄アルキレンの繰り返し構造が少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む場合も好ましい。この場合、オキシエチレンユニットの繰り返し構造の場合と比べると、充電受入性が低くなる傾向があるが、この場合であっても、過充電電気量を低く抑えながら、高い充電受入性を確保することができる。オキシプロピレンユニットを含むポリマー化合物（P）は、¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm~3.8 ppmの範囲に、オキシプロピレンユニットの-CH<および-CH₂-に由来するピークを有する。これらの基における水素原子の原子核の周囲の電子密度が異なるため、ピークがスプリットした状態となる。このようなポリマー化合物（P）は、¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、例えば、3.2 ppm以上3.42 ppm以下の範囲と、3.42 ppmを超え3.8 ppm以下の範囲とのそれぞれにピークを有する。3.2 ppm以上3.42 ppm以下の範囲のピークは、-

CH₂-に由来し、3.42 ppmを超え3.8 ppm以下の範囲のピークは、-CH<および-CH₂-に由来する。

[0083] 少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物（P）としては、ポリプロピレングリコール、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む共重合体、上記ポリオールとのポリプロピレンオキサイド付加物、またはこれらのエーテル化物もしくはエステル化物などが挙げられる。共重合体としては、オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体（ただし、オキシアルキレンは、オキシプロピレン以外のC₂₋₄アルキレン）などが挙げられる。オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体としては、オキシプロピレン-オキシエチレン共重合体、オキシプロピレン-オキシトリメチレン共重合体などが例示される。オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体は、ポリオキシプロピレン-ポリオキシアルキレン共重合体（例えば、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン共重合体）と称することがある。オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体は、ブロック共重合体（例えば、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体）であってもよい。エーテル化物としては、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体のアルキルエーテル（ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン共重合体のアルキルエーテルなど）などが挙げられる。エステル化物としては、カルボン酸のポリプロピレングリコールエステル、オキシプロピレン-オキシアルキレン共重合体のカルボン酸エステル（ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン共重合体のカルボン酸エステルなど）などが挙げられる。

[0084] 少なくともオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物（P）としては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン共重合体（ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体など）、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル（上記R₂が炭素数10以下（あるいは8以下または6以下）のアルキルであるアルキルエーテル（ブチルエーテルなど）など）、

カルボン酸ポリプロピレングリコール（上記R³が炭素数10以下（あるいは8以下または6以下）のアルキルであるカルボン酸ポリプロピレングリコール（酢酸ポリプロピレングリコールなど）など）、トリオール以上のポリオールのポリプロピレンオキサイド付加物（グリセリンのポリプロピレンオキサイド付加物など）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0085] オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物（P）において、オキシプロピレンユニットの割合は、例えば、5mol%以上であり、10mol%以上または20mol%以上であってもよい。オキシプロピレンユニットの割合は、例えば、100mol%以下である。上記共重合体においては、オキシプロピレンユニットの割合は、90mol%以下であってもよく、75mol%以下または60mol%以下であってもよい。

[0086] オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含むポリマー化合物（P）において、オキシプロピレンユニットの割合は、5mol%以上100mol%以下（または90mol%以下）、10mol%以上100mol%以下（または90mol%以下）、20mol%以上100mol%以下（または90mol%以下）、5mol%以上75mol%以下（または60mol%以下）、10mol%以上75mol%以下（または60mol%以下）、あるいは20mol%以上75mol%以下（または60mol%以下）であってもよい。

[0087] 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（P）は、オキシC₂₋₄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（P）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-CH₂-基および/または-CH<基とを含んでいる。ポリマー化合物（P）の¹H-NMRスペクトルでは、3.2ppm~3.8ppmのピークの積分値の、このピークの積分値と、-CH₂-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。過充電電気を低減する効果がさらに高ま

るとともに、より高い充電受入性を確保し易い観点からは、上記の割合は、85%以上が好ましく、90%以上であることがより好ましい。例えば、ポリマー化合物(P)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-CH₂-基や-CH<基を有する場合、¹H-NMRスペクトルにおいて、-CH₂-基や-CH<基の水素原子のピークは、ケミカルシフトが3.8ppmを超え4.0ppm以下の範囲にある。

[0088] 負極電極材料は、ポリマー化合物(P)を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0089] ポリマー化合物(P)は、例えば、M_nが500万以下の化合物を含んでもよく、300万以下または200万以下の化合物を含んでもよく、50万以下または10万以下の化合物を含んでもよく、50000以下または20000以下の化合物を含んでもよい。より高い充電受入性を確保する観点からは、ポリマー化合物(P)は、M_nが10000以下の化合物を含むことが好ましく、5000以下または4000以下の化合物を含んでもよく、3000以下または2500以下の化合物を含んでもよい。このような化合物のM_nは、300以上または400以上であってもよく、500以上であってもよい。過充電電氣量を低減する効果がさらに高まる観点からは、このような化合物のM_nは、1000以上が好ましく、1500以上または1800以上がより好ましい。ポリマー化合物(P)としては、M_nが異なる2種以上の化合物を用いてもよい。つまり、ポリマー化合物(P)は、分子量の分布において、M_nのピークを複数有するものであってもよい。

[0090] 上記の化合物のM_nは、300以上(または400以上)500万以下、300以上(または400以上)300万以下、300以上(または400以上)200万以下、300以上(または400以上)50万以下、300以上(または400以上)10万以下、300以上(または400以上)50000以下、300以上(または400以上)20000以下、300以上(または400以上)10000以下、300以上(または400以上)5000以下、300以上(または400以上)4000以下、300以上

(または400以上) 3000以下、300以上(または400以上) 2500以下、500以上(または1000以上) 500万以下、500以上(または1000以上) 300万以下、500以上(または1000以上) 200万以下、500以上(または1000以上) 50万以下、500以上(または1000以上) 10万以下、500以上(または1000以上) 50000以下、500以上(または1000以上) 20000以下、500以上(または1000以上) 10000以下、500以上(または1000以上) 5000以下、500以上(または1000以上) 4000以下、500以上(または1000以上) 3000以下、500以上(または1000以上) 2500以下、1500以上(または1800以上) 500万以下、1500以上(または1800以上) 300万以下、1500以上(または1800以上) 200万以下、1500以上(または1800以上) 50万以下、1500以上(または1800以上) 10万以下、1500以上(または1800以上) 50000以下、1500以上(または1800以上) 20000以下、1500以上(または1800以上) 10000以下、1500以上(または1800以上) 5000以下、1500以上(または1800以上) 4000以下、1500以上(または1800以上) 3000以下、あるいは1500以上(または1800以上) 2500以下であってもよい。

[0091] 負極電極材料中のポリマー化合物(P)の含有量は、質量基準で、例えば、8ppm以上であり、10ppm以上であってもよい。過充電電気量の低減効果をさらに高める観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物(P)の含有量は、質量基準で、20ppm以上であることが好ましく、30ppm以上であることがより好ましい。負極電極材料中のポリマー化合物(P)の含有量は、質量基準で、例えば、1000ppm以下であり、1000ppm未満であってもよく、700ppm以下であってもよく、600ppm以下または500ppm以下であってもよい。より高い充電受入性を確保し易い観点からは、負極電極材料中のポリマー化合物(P)の含有量は、質量

基準で、400 ppm以下が好ましく、300 ppm以下がより好ましく、200 ppm以下または160 ppm以下であってもよく、150 ppm以下または120 ppm以下であってもよく、100 ppm以下であってもよい。

[0092] 負極電極材料中のポリマー化合物（P）の含有量（質量基準）は、8 ppm以上（または10 ppm以上）1000 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）1000 ppm未満、8 ppm以上（または10 ppm以上）700 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）600 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）500 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）400 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）300 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）200 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）160 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）150 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）120 ppm以下、8 ppm以上（または10 ppm以上）100 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）1000 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）1000 ppm未満、20 ppm以上（または30 ppm以上）700 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）600 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）500 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）400 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）300 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）200 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）160 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）150 ppm以下、20 ppm以上（または30 ppm以上）120 ppm以下、あるいは20 ppm以上（または30 ppm以上）100 ppm以下であってもよい。

[0093] （有機防縮剤）

負極電極材料は、既に述べたように、有機防縮剤として有機縮合物を含んでもよい。有機縮合物は、例えば公知の方法で合成したものをを用いてもよく

、市販品を用いてもよい。負極電極材料は、有機防縮剤を1種含んでもよく、2種以上含んでもよい。負極電極材料は、有機防縮剤としてリグニン化合物を含んでもよく、リグニン化合物以外の有機防縮剤を含んでもよい。

[0094] (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。負極電極材料中の硫酸バリウムの含有率は、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率は、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。

[0095] 負極電極材料中の硫酸バリウムの含有率は、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。

[0096] (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。

[0097] 負極電極材料中の炭素質材料の含有率は、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。炭素質材料の含有率は、例えば5質量%以下であり、3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。

[0098] 負極電極材料中の炭素質材料の含有率は、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。

[0099] (負極電極材料または構成成分の分析)

以下に、負極電極材料またはその構成成分の分析方法について説明する。測定または分析に先立ち、満充電状態の鉛蓄電池を解体して分析対象の負極板を入手する。入手した負極板を水洗し、負極板から硫酸分を除去する。水洗は、水洗した負極板表面にpH試験紙を押し当て、試験紙の色が変化しないことが確認されるまで行う。ただし、水洗を行う時間は、2時間以内とする。水洗した負極板は、減圧環境下、 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ で6時間程度乾燥する。負極板に貼付部材が含まれている場合、必要に応じて、貼付部材を除去する。次に、負極板から負極電極材料を分離することにより試料（以下、試料Aと称する）を入手する。試料Aは、必要に応じて粉砕され、分析に供される。

[0100] (1) ポリマー化合物(P)の分析

(1-1) ポリマー化合物(P)の定性分析

粉砕した試料Aを用いる。 $100.0 \pm 0.1\text{ g}$ 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(P)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(P)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(P)について、例えば、赤外分光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、NMRスペクトル、LC-MSおよび熱分解GC-MSから選択される少なくとも1つから情報を得ることで、ポリマー化合物(P)を特定する。

[0101] 抽出により得られるポリマー化合物(P)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。

[0102] 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

[0103] $^1\text{H-NMR}$ 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 (P) 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。

[0104] 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。

[0105] (1-2) ポリマー化合物 (P) 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中のポリマー化合物 (P) の質量基準の含有量 C_n (ppm) を求める。

$$[0106] \quad C_n = S_a / S_r \times N_r / N_a \times M_a / M_r \times m_r / m \times 1000000$$

(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。

[0107] 例えば、ポリマー化合物 (P) 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 (P) 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。 N_a および M_a は、各モノマー単位の N_a 値および M_a 値を繰り返し構造に含まれる各モノマー単位のモル比率 (モル%) を用いて平均化した値である。

[0108] 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。

[0109] (1-3) ポリマー化合物 (P) の M_n 測定

上記のクロロホルム可溶分を用いて、ポリマー化合物 (P) 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 (P) の GPC 測定結果に基づき、ポリマー化合物 (P) の M_n を算出する。ただし、エステル化物またはエーテル化物などは、クロロホルム可溶分中で分解した状態であり得る。

[0110] 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: $30^\circ C \pm 1^\circ C$

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 = 2,000, 000, 200,000, 20,000, 2,000, 200)

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

[0111] (セパレータ)

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

[0112] 不織布は、繊維を織らずに絡み合わせたマットであり、繊維を主体とする。不織布は、例えば、不織布の60質量%以上が繊維で形成されている。繊維としては、ガラス繊維、ポリマー繊維（ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維（ポリエチレンテレフタレート繊維など）など）、パルプ繊維などを用いることができる。中でも、ガラス繊維が好ましい。不織布は、繊維以外の成分、例えば耐酸性の無機粉体、結着剤としてのポリマーなどを含んでもよい。

[0113] 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。

[0114] 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。

- [0115] 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。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。

- [0116] なお、本明細書中、極板における上下方向は、通常の使用状態に設置した鉛蓄電池に極板が配置されたときの上下方向（鉛直方向）を意味する。

- [0117] （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。

- [0118] 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、1.28以上、または1.29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、または1.31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。例えば、当該比重は、1.28以上で1.32以下であってもよく、1.29以上で1.31以下であってもよい。これらの電解液の比重は、満充電状態にある電池の20℃における電解液の比重である。

[0119] 電解液の比重を大きくすることによって、鉛蓄電池の放電容量を増大させることが可能である。その点で、電解液の比重は1.28以上であることが好ましく、1.29以上であってもよい。一方で、電解液の比重が大きすぎると、正極集電体が腐食しやすくなる傾向がある。その点で、電解液の比重は1.32以下であることが好ましく、1.31以下であってもよい。

[0120] 電解液の比重を高くすることによって、鉛蓄電池の高容量化が可能である。しかし、電解液の比重を高くすると、正極集電体が腐食しやすくなる。そのため、従来は、電解液の比重を高くすることによる高容量化と高い寿命サイクル性能とを両立することは難しかった。しかし、本実施形態の鉛蓄電池によれば、それらを両立することが可能である。

[0121] 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。

[0122] 本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の一例として、鉛蓄電池1を図3に示す。図3は、鉛蓄電池1のフタを外した一例を模式的に示す斜視図である。図3の鉛蓄電池1は、クラッド式の鉛蓄電池である。図4Aは、図3の鉛蓄電池の正面図である。図4Bは、図4AのIVB-IVB線における断面を矢印方向から見たときの概略断面図である。

- [0123] 鉛蓄電池 1 は、極板群 1 1 と電解液 1 2 とを収容する電槽 1 0 を具備する。極板群 1 1 は、それぞれ複数枚の負極板 2 およびクラッド式の正極板 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 と正極板 3 との間に、シート状のセパレータ 4 が挟まれている状態を示すが、セパレータの形態は特に限定されない。
- [0124] 複数の負極板 2 のそれぞれの上部には、上方に突出する集電用の耳部（図示せず）が設けられている。複数の正極板 3 のそれぞれの上部にも、上方に突出する集電用の耳部（図示せず）が設けられている。そして、負極板 2 の耳部同士は負極用ストラップ 5 a により連結され一体化されている。同様に、正極板 3 の耳部同士も正極用ストラップ 5 b により連結されて一体化されている。負極用ストラップ 5 a の上部には負極柱 6 a の下端部が固定され、正極用ストラップ 5 b の上部には正極柱 6 b の下端部が固定されている。
- [0125] クラッド式の正極板 3 の上面図を図 5 に模式的に示す。図 6 は、図 5 の VI-VI 線における断面を矢印方向から見たときの概略断面図である。正極板 3 は、複数の多孔質のチューブ 3 1 と、チューブ 3 1 内に収容された芯金（正極集電体） 3 2 と、チューブ 3 1 内に収容された正極電極材料 3 3 と、複数の芯金 3 2 を連結する集電部 3 4 と、を備える。各チューブ 3 1 には、1 つの芯金 3 2 が収容されており、複数の芯金 3 2 は、一列に並んだ状態で、長さ方向の一端部が集電部 3 4 により連結されている。複数のチューブ 3 1 は、芯金 3 2 を収容した状態で、チューブ 3 1 の長さ方向とは垂直な方向に（別の観点では集電部 3 4 の長さ方向に沿って）一列に並んだ状態となっている。そして、集電部 3 4 と複数のチューブ 3 1 の集電部 3 4 側の一端部とは、上部連座 3 5 により覆われている。チューブ 3 1 の集電部 3 4 側の開口は、芯金 3 2 の集電部 3 4 側の一端部と上部連座 3 5 により封止されている。集電部 3 4 の長さ方向の一端部には、正極板 3 から集電するための耳部 3 4 a が形成されている。耳部 3 4 a は、上部連座 3 5 から外に突出した状態となっている。複数のチューブ 3 1 の長さ方向の他端部は、下部連座 3 6 により連結された状態となっている。各チューブ 3 1 の他端部側の開口は、下部

連座36により封止されている。

[0126] 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。

[0127] (1) 鉛蓄電池であって、

負極電極材料を含む負極板と、

電解液と、

正極集電体と前記正極集電体の周囲に配置された正極電極材料とを含む正極板と、を含み、

前記正極集電体は、複数のデンドライトアームを含有する金属組織を含み、

前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $20\mu\text{m}$ 以下である、鉛蓄電池。

前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔は $13\mu\text{m}$ 以下または $6\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $1\mu\text{m}$ 以上または $3\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

[0128] (2) 上記(1)の鉛蓄電池において、前記正極集電体は、PbとSbとを含有する合金によって構成されてもよく、前記合金中のSbの含有率が、3.5質量%以上で10質量%以下であってもよい。

前記正極集電体中のSbの含有率は、5質量%以上であってもよく、8質量%以下であってもよい。

[0129] (3) 上記(1)または(2)の鉛蓄電池において、電解液の 20°C における比重が1.29以上で1.32以下であってもよい。

[0130] (4) 上記(1)～(3)のいずれか1つの鉛蓄電池において、前記正極板はクラッド式の正極板であってもよい。その場合、前記正極集電体は芯金を含んでもよく、前記芯金の直径が2.4mm以上で3.6mm未満であってもよい。

前記芯金の直径は2.7mm以上であってもよく、3.3mm以下であってもよい。

[0131] (5) 上記(1)～(4)のいずれか1つの鉛蓄電池において、前記負極電極材料は、ポリマー化合物を含んでもよく、前記ポリマー化合物は、重クロ

ロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有してもよい。

[0132] (6) 上記(1)～(5)のいずれか1つの鉛蓄電池において、前記負極電極材料は、ポリマー化合物を含んでもよく、前記ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを繰り返し構造として含んでもよい。

[0133] (7) 上記(6)に記載の鉛蓄電池において、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前記繰り返し構造を含むヒドロキシ化合物、前記ヒドロキシ化合物のエーテル化物、および前記ヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。

(8) (1)～(7)に記載の鉛蓄電池において、前記ポリマー化合物は、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも一種を含んでもよい。

[0134] [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0135] (実験例1)

実験例1では、DASが異なる正極集電体を用いて6種類の鉛蓄電池(鉛蓄電池A1～A4、CA1、CA2)を作製し、その特性を測定する。6種類の鉛蓄電池は、以下の方法によって作製する。

《鉛蓄電池A1》

(a) 負極板の作製

原料の鉛粉と、硫酸バリウムと、カーボンブラックと、有機防縮剤であるリグニンスルホン酸ナトリウムとを、適量の硫酸水溶液と混合して、負極ペーストを得る。このとき、負極電極材料中の硫酸バリウムの含有率が1.5質量%、カーボンブラックの含有率が0.3質量%、有機防縮剤の含有率が

0. 1質量%となるように各成分を混合する。負極ペーストを、負極集電体であるPb-Sb合金製の鑄造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。

[0136] (b) 正極板の作製

まず、複数の芯金と複数の芯金を連結する集電部とが一体化している正極集電部材を、鑄造によって作製する。正極集電部材は、15本の芯金を含む。それぞれの芯金の一端は、集電部に一体化されている。集電部は耳部を含む。正極集電部材の材料には、Sb含有率が5質量%であるPb-Sb合金を用いる。芯金は、直径が3mmの丸棒状の形状を有する。正極集電体は、大気圧下において、材料を溶融して型に流し込み、冷却することによって製造する。このとき、冷却速度を調整することによって、正極集電体のDASを制御する（以下の実験例においても同様である）。さらに、鉛蓄電池の作製に用いられる正極集電部材と同様の条件で、DAS測定用の正極集電部材を作製する。この測定用の正極集電部材の芯金（正極集電体）について、上述した方法でDASを測定する（以下の実験例でも同様である）。具体的には、DASの測定では、概ね等しい体積となるように芯金を複数の領域に等分（具体的には10等分）し、それぞれの領域についてDASを測定する。そして、10個の領域のそれぞれについて求めたDASの算術平均を、正極集電体全体におけるDAS（上述した値D1）とする。以下に示すDASは、正極集電体全体におけるDASの値である。

[0137] 次に、正極集電部材の複数の芯金をそれぞれ複数のチューブ内に収容する。耳部が露出した状態となるように、集電部とチューブの集電部側の長さ方向の一端部とを樹脂で覆うことにより樹脂製の上部連座を形成する。チューブとしては、ガラス繊維製の多孔質チューブを用いる。

[0138] 鉛粉（酸化鉛80質量%および金属鉛20質量%を含む）と鉛丹と水と希硫酸とを混練することにより正極スラリーを調製する。この正極スラリーを、チューブの長さ方向の他端部の開口から充填する。鉛粉と鉛丹との質量比は、8:2とする。次いで、チューブの他端部の開口を、下部連座で封止し

、乾燥させる。このようにして、未化成のクラッド式正極板を作製する。

[0139] (c) 試験電池の作製

定格電圧 2 V、定格 5 時間率容量 1 6 5 A h の液式電池を作製する。試験電池の極板群は、正極板 3 枚とこれを挟持する負極板 4 枚で構成する。正極板と負極板とを、これらの間にポリエチレン製セパレータを介在させて積層し、極板群を形成する。極板群を合成樹脂製の電槽に電解液（硫酸水溶液）とともに収容する。次に、電槽に蓋をして電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池 A 1 を作製する。化成後の電解液の 2 0 °C での比重は 1. 3 2 である。電池の高さは 4 2 6 m m （電槽の底部から液面までの高さ 3 3 8 m m ）であり、電解液の液量は 1 7 0 0 m L である。

[0140] 《鉛蓄電池 A 2 ~ A 4、C A 1、C A 2》

正極集電部材の製造条件を変えて、鉛蓄電池 A 1 の正極集電部材と同様の形状を有する 5 種類の正極集電部材を作製する。具体的には、正極集電部材を鋳造する際の冷却速度を変えて正極集電部材を作製する。さらに、鉛蓄電池の作製に用いられる正極集電部材と同様の条件で、D A S 測定用の正極集電部材を作製する。この測定用の正極集電部材の芯金（正極集電体）について、上述した方法で D A S を測定する。

[0141] 次に、上記の正極集電部材を用いることを除いて鉛蓄電池 A 1 と同様の方法で、鉛蓄電池 A 2 ~ A 4、C A 1、および C A 2 を作製する。

[0142] [電池特性の評価]

実験例 1 ~ 4 で作製する電池については、以下の方法で評価する。

[0143] (i) 充放電サイクル試験

まず、満充電の電池を準備し、その電池について、1 5 °C ± 2 °C の水槽中で、放電と充電とを繰り返す充放電サイクル試験を実施する。放電および充電は以下の条件で行う。

放電：0. 2 5 C (A) の電流で、3 時間放電する。ここで、C は、アンペアアワー (A h) を単位として定格容量を表したときの定格容量の数値である（以下の試験でも同様である）。

充電：0.18C（A）の電流で、放電電気量の120%の電気量を充電する。

[0144] 充放電サイクル試験開始前、および、充放電サイクルを100サイクル行う毎に、以下の（ii）容量試験、および、（iii）ハイレート放電性能試験を行う。なお、それぞれの試験後、電池を満充電する。また、以下の（iv）の方法で、寿命サイクル性能を判定する。

[0145] （ii）容量試験

容量試験は、 30 ± 2 ℃の水槽に電池を配置した状態で行う。0.2C（A）の電流値で終止電圧1.7（V）になるまで放電を行って放電電気量（放電容量）を測定する。

[0146] （iii）ハイレート放電性能試験

ハイレート放電性能試験は、 30 ± 2 ℃の水槽に電池を配置した状態で行う。放電電流が1.0C（A）で終止電圧が1.4（V）の条件で放電を行い、放電持続時間を測定する。

[0147] （iv）寿命サイクル性能の判定

評価対象の電池が以下の（a）および（b）の条件の少なくとも一方を満たしたときのサイクル数を、当該電池の寿命サイクル数と判定する。寿命サイクル数の数値が大きいほど、鉛蓄電池の特性が良好であることを示す。

（a）上記（i）の充放電サイクル試験において、放電末電圧が1.5Vを下回る。

（b）上記（ii）の容量試験で、測定された容量が充放電サイクル開始前の容量（初期容量）の80%を下回る。

[0148] （v）容量維持率

以下の式で容量維持率を求める。

$$\text{容量維持率 (\%)} = 100 \times X(600) / X(0)$$

ここで、 $X(600)$ は、上記（i）の充放電サイクル試験において600サイクル経過後の放電容量であり、 $X(0)$ は充放電サイクル試験の開始前における放電容量である。放電容量は、上記（ii）の容量試験で測定された

放電容量の値である。

[0149] 上記電池の正極集電体のDASおよび評価結果について、表2に示す。表2に示す寿命サイクル数（相対値）は、鉛蓄電池A4の寿命サイクル数を100としたときの相対値である。

[0150] [表2]

鉛蓄電池	A1	A2	A3	A4	CA1	CA2
DAS(μm)	3	6	13	20	35	42
寿命サイクル数(相対値)	147	140	128	100	79	68

[0151] 表2の結果を図7のグラフに示す。図7に示すように、DASが $20\mu\text{m}$ 以下の場合、寿命サイクル性能が大幅に向上する。DASが小さくなるほど、寿命サイクル性能が向上する。

[0152] また、鉛蓄電池A1、A4、およびCA1について、上述した方法によって、初期および充放電サイクル後のハイレート放電性能を評価する。評価結果を図8に示す。図8に示すデータは、初期のハイレート放電容量を100%としたときの値である。図8に示すように、DASを $20\mu\text{m}$ 以下とすることによって、600サイクル後でも良好なハイレート放電性能を実現できる。

[0153] (実験例2)

実験例2では、正極集電部材の材料、および製造時の鑄造条件を変えることを除いて、鉛蓄電池A1と同様の方法で12種類の鉛蓄電池を作製する。正極集電部材の材料のSb含有率を図9に示す量とする。さらに、鉛蓄電池の作製に用いられる正極集電部材と同様の条件で、DAS測定用の正極集電部材を作製する。この測定用の正極集電部材の芯金（正極集電体）について、上述した方法でDASを測定する。

[0154] 12種類の鉛蓄電池について、上述した方法で容量維持率を測定する。それらの鉛蓄電池容量維持率およびDASを、図9に示す。容量維持率が高いほど、鉛蓄電池の特性が良好である。図9に示すように、DASが $20\mu\text{m}$ 以下の場合、Sb含有率を変化させても高い容量維持率を達成できる。

[0155] (実験例3)

実験例3では、電解液の比重および正極集電部材の製造時の鑄造条件を変えることを除いて、鉛蓄電池A1と同様の方法で、15種類の鉛蓄電池を作製する。電解液（硫酸水溶液）の比重は、硫酸水溶液の濃度を変化させることによって変化させる。正極集電部材は、鉛蓄電池A1の正極集電体と同様に、5質量%であるPb-Sb合金を用いて作製する。正極集電部材の鑄造条件は、実験例1と同様に変化させる。実験例3において製造される正極集電部材の芯金のDASは、 $3\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、および $35\mu\text{m}$ である。

[0156] 15種類の鉛蓄電池について、上述した方法によって寿命サイクル性能を評価する。それらの蓄電池について、電解液の比重およびDASと、寿命サイクル性能との関係を図10に示す。電解液の比重は、上述したように、満充電状態にある鉛蓄電池の 20°C における電解液の比重である。図10のグラフの縦軸の寿命サイクル性能は、電解液の比重が1.28でDASが $20\mu\text{m}$ である電池の寿命サイクル数を100としたときの各電池の寿命サイクル数の相対値を示す。

[0157] 図10に示すように、DASが $20\mu\text{m}$ 以下である場合、高い寿命サイクル性能を実現できる。特に、DASが $35\mu\text{m}$ の場合には、電解液の比重が1.29以上になると寿命サイクル性能が大きく低下する。しかし、DASが $20\mu\text{m}$ 以下の場合、電解液の比重が1.29以上（具体的には1.29以上で1.32以下）でも、寿命サイクル性能の低下が小さい。

[0158] (実験例4)

実験例4では、正極集電部材の芯金のサイズ、および正極集電部材の鑄造条件を変更したことを除いて、実験例1の鉛蓄電池A1と同様の方法で10種類の鉛蓄電池を作製する。実験例4では、芯金の直径を、図11に示す直径とする。また、正極集電部材の鑄造時の冷却条件を変更して、DASを $3\mu\text{m}$ または $20\mu\text{m}$ とする。また、電解液の比重を1.32とする。

[0159] 作製される10種類の鉛蓄電池について、上述した方法によって容量維持率を測定する。それらの鉛蓄電池について、芯金の直径およびDASと、容

量維持率との関係を図 1 1 に示す。

[0160] 図 1 1 に示すように、DAS が $20\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、高い容量維持率が達成される。さらに、DAS が $20\ \mu\text{m}$ 以下で、且つ、芯金の直径が $2.4\ \text{mm}$ 以上で $3.6\ \text{mm}$ 未満（例えば $2.4\ \text{mm}$ 以上で $3.3\ \text{mm}$ 以下）の場合、より高い容量維持率が達成される。また、DAS が $20\ \mu\text{m}$ 以下で、且つ、芯金の直径が $2.7\ \text{mm}$ 以上で $3.3\ \text{mm}$ 以下の場合、特に高い容量維持率が達成される。

[0161] [電池特性の評価]

実験例 5 ~ 7 で作製する電池については、以下の方法で評価する。

[0162] (I) 充放電サイクル試験

電池を配置する水槽の温度を $75\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ とすること、および、充電時に放電電気量の 130% の電気量を充電することを除いて、上記 (i) の充放電サイクル試験と同じ条件で充放電サイクル試験を実施する。

[0163] 充放電サイクル試験開始前、および、充放電サイクルを 100 サイクル行う毎に、以下の (II) 容量試験、および、(III) 低温ハイレート放電性能試験を行う。なお、それぞれの試験後、電池を満充電する。

また、以下の (IV) の方法で、寿命サイクル性能を判定する。

[0164] (II) 容量試験

容量試験は、上記 (ii) の容量試験と同じ条件で行う。

[0165] (III) 低温ハイレート放電性能試験

低温ハイレート放電性能試験は、 $-15 \pm 2\ ^\circ\text{C}$ の水槽に電池を配置した状態で行う。放電電流が $1.0\ \text{C}$ (A) で終止電圧が 1.0 (V) の条件で放電を行い、放電持続時間を測定する。

[0166] (IV) 寿命サイクル性能の判定

上記 (iv) の寿命サイクル性能の判定と同じ基準で寿命サイクル性能（寿命サイクル数）を評価する。

[0167] (実験例 5)

実験例 5 では、負極電極材料にポリマー化合物 (P) を添加して鉛蓄電池

を作製する。具体的には、負極電極材料に添加するポリマー化合物（P）の量を変化させることを除いて、実験例1の鉛蓄電池A2と同様の条件および方法で10種類の鉛蓄電池（電池E1～E10）を作製する。すなわち、これらの電池の正極集電体のDASは6 μ mである。ポリマー化合物（P）には、ポリプロピレングリコール（PPG）を用いる。作製される鉛蓄電池および電池A2について、上述した（IV）の方法で寿命サイクル性能を評価する。評価結果表3に示す。表3において、PPG含有量は、負極電極材料に占めるポリプロピレングリコールの割合（質量基準）である。表3の寿命サイクル性能は、電池A2の寿命サイクル数を100としたときの、各電池の寿命サイクル数の相対値である。この数値が高いほど、寿命サイクル性能が優れていること示す。

[0168] [表3]

電池	PPG含有量 (ppm)	寿命サイクル数 (相対値)
A2	0	100
E1	10	102
E2	20	122
E3	30	189
E4	50	215
E5	100	222
E6	200	228
E7	300	231
E8	400	222
E9	500	198
E10	600	127

[0169] 表3に示すように、PPG（ポリマー化合物（P））の含有量は、30 ppm～500 ppmの範囲にあることが好ましく、50～400 ppmの範

用にあることがより好ましい。

[0170] (実験例6)

実験例6では、負極電極材料にポリマー化合物(P)を添加して鉛蓄電池を作製する。具体的には、負極電極材料に添加するポリマー化合物(P)の種類を変化させることを除いて、実験例1の鉛蓄電池A2と同様の方法で10種類の鉛蓄電池(電池F1~F5)を作製する。負極電極材料に占めるポリマー化合物(P)の含有量は300ppm(質量基準)とする。用いるポリマー化合物(P)は、表4に記載する。作製される電池について、上述した(IV)の寿命サイクル性能の評価結果を表4に示す。表4の相対値は、電池A2の寿命サイクル数を100としたときの、各電池の寿命サイクル数の相対値である。

[0171] [表4]

電池	ポリマー化合物(P)の種類	寿命サイクル数(相対値)
A2	なし	100
F1	ポリプロピレングリコール	241
F2	ポリオキシエチレンオレイン酸エステル	255
F3	ジラウリン酸ポリエチレングリコール	245
F4	ジステアリン酸ポリエチレングリコール	248
F5	ジオレイン酸ポリエチレングリコール	248

[0172] 表4の相対値の値が大きいほど、サイクル性能に優れることを示す。表4に示すように、ポリマー化合物(P)の種類を変えても、ポリマー化合物(P)を用いない場合と比較して、サイクル性能を大きく向上できる。

[0173] さらに、上記の電池について、充放電サイクルによる電解液の減少量を測定する。上記(1)の充放電サイクル試験100サイクルによる電解液の減少量を表5に示す。表5の相対値は、電池A2の電解液の減少量(質量基準)を100としたときの、各電池の電解液の減少量(質量基準)の相対値である。

[0174]

[表5]

電池	ポリマー化合物(P)の種類	電解液の減少量(相対値)
A2	なし	100
F1	ポリプロピレングリコール	57
F2	ポリオキシエチレンオレイン酸エステル	44
F3	ジラウリン酸ポリエチレングリコール	48
F4	ジステアリン酸ポリエチレングリコール	45
F5	ジオレイン酸ポリエチレングリコール	46

[0175] 表5の電解液の減少量(相対値)が低いほど好ましい。表5に示すように、負極電極材料にポリマー化合物(P)を添加することによって、電解液の減少を抑制できる。ポリC₂₋₄アルキレングリコールのエステル化物を用いる電池F2～F5では、電解液の減少を特に抑制できる。

[0176] (実験例7)

実験例7では、負極電極材料にポリマー化合物(P)を添加して鉛蓄電池を作製する。具体的には、負極電極材料にポリマー化合物(P)を添加することを除いて、実験例1の鉛蓄電池A2およびCA1と同様の条件および方法で電池G1およびCG1を作製する。すなわち、電池G1の正極集電体のDASは6 μ mであり、電池CG1の正極集電体のDASは35 μ mである。ポリマー化合物(P)には、ポリプロピレングリコールを用いる。負極電極材料に占めるポリマー化合物(P)の含有量は300ppm(質量基準)とする。作製される電池G1およびCG1と、電池A2およびCA1とについて、上述した(I)充放電サイクル試験と(II)容量試験とを行う。容量試験の結果を表6に示す。

[0177]

[表6]

電池	A2	G1	CA1	CG1
DAS (μm)	6	6	35	35
PPG(ppm)	0	300	0	300
サイクル数	放電容量(%)			
0	100.0	100.0	100.0	100.0
100	92.9	98.6	90.4	95.2
200	89.2	97.2	85.6	91.9
300	84.6	95.9	79.6	89.3
400	79.4	95.0	—	85.5
500	—	94.2	—	80.3
600	—	93.2	—	—
700	—	91.1	—	—
800	—	86.7	—	—
900	—	80.1	—	—

[0178] 表6の放電容量(%)は、それぞれの電池について、充放電サイクル試験開始前の放電容量を100%としたときの相対値である。なお、放電容量が初期容量の約80%になった場合には、寿命に到達したと判断してその後の充放電サイクルを行わない。表6に示されるように、DASが20 μm 以下の場合には、ポリマー化合物(P)の添加による効果が大きい。

[0179] 上記の電池G1およびCG1と、電池A2およびCA1とについて、上記の充放電サイクルを300サイクル行い、その後、上述した(III)低温ハイレート放電性能試験を実施する。試験結果を表7に示す。表7の低温ハイレート放電容量は、電池CA1の低温ハイレート放電容量を100%としたときの相対値である。

[0180] [表7]

電池	A2	G1	CA1	CG1
DAS (μm)	6	6	35	35
PPG(ppm)	0	300	0	300
低温ハイレート放電容量 (%、相対値)	102	116	100	106

[0181] 表7に示すように、ポリマー化合物（P）を負極電極材料に添加することによって、充放電サイクル後の低温ハイレート放電性能を向上できる。

産業上の利用可能性

[0182] 本発明は、鉛蓄電池に利用できる。

符号の説明

- [0183]
- 1 : 鉛蓄電池
 - 2 : 負極板
 - 3 : 正極板
 - 4 : セパレータ
 - 10 : 電槽
 - 11 : 極板群
 - 12 : 電解液
 - 31 : チューブ
 - 32 : 芯金（正極集電体）
 - 33 : 正極電極材料

請求の範囲

- [請求項1] 負極電極材料を含む負極板と、
電解液と、
正極集電体と前記正極集電体の周囲に配置された正極電極材料とを含む正極板と、を含み、
前記正極集電体は、複数のデンドライトアームを含有する金属組織を含み、
前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $20\mu\text{m}$ 以下である、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $1\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $3\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $13\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記複数のデンドライトアーム間の平均間隔が $6\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記正極集電体は、PbとSbとを含有する合金によって構成され、
前記合金中のSbの含有率が、3.5質量%以上で10質量%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記合金中のSbの含有率が、5質量%以上である、請求項6に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記合金中のSbの含有率が、8質量%以下である、請求項6または7に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 前記電解液の 20°C における比重が1.29以上で1.32以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項10] 前記正極板はクラッド式の正極板であり、

前記正極集電体は芯金を含み、

前記芯金の直径が2.4 mm以上で3.6 mm未満である、請求項1～9のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 前記芯金の直径が2.7 mm以上である、請求項10に記載の鉛蓄電池。

[請求項12] 前記芯金の直径が3.3 mm以下である、請求項10または11に記載の鉛蓄電池。

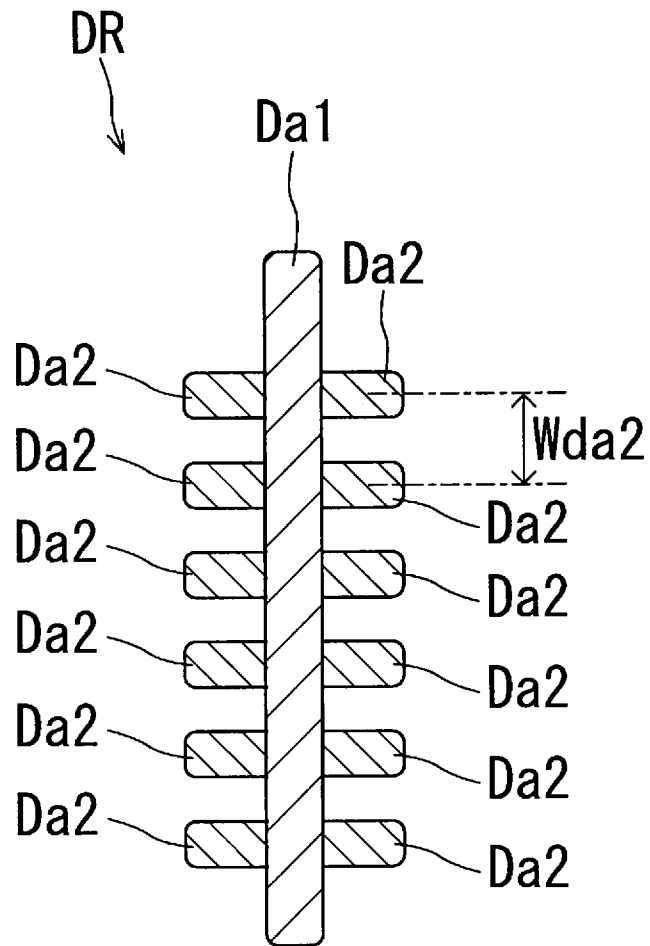
[請求項13] 前記負極電極材料は、ポリマー化合物を含み、
前記ポリマー化合物は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上3.8 ppm以下の範囲にピークを有する、請求項1～12のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項14] 前記負極電極材料は、ポリマー化合物を含み、
前記ポリマー化合物は、オキシC₂₋₄アルキレンユニットを繰り返し構造として含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

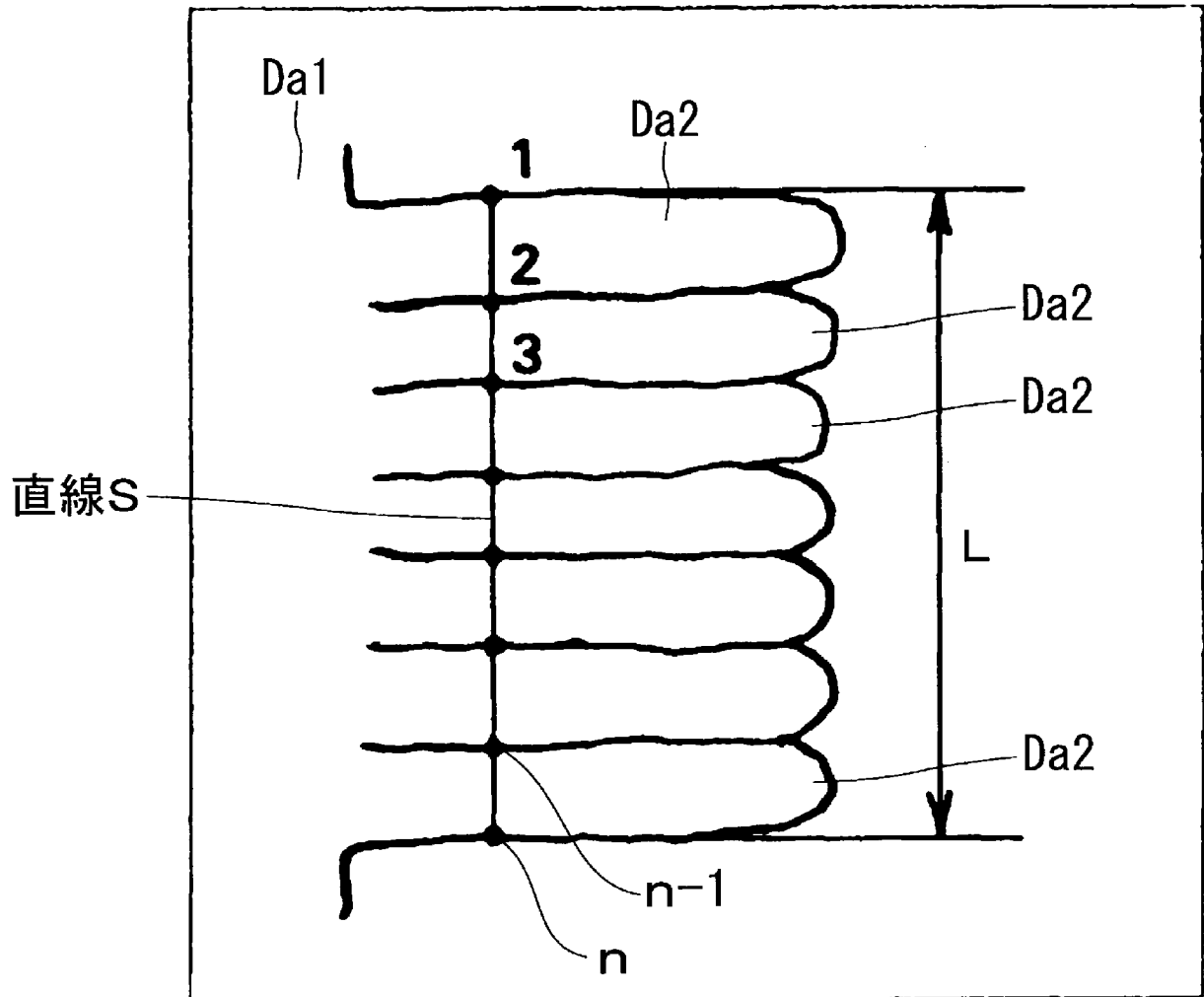
[請求項15] 前記ポリマー化合物は、前記オキシC₂₋₄アルキレンユニットの前記繰り返し構造を含むヒドロキシ化合物、前記ヒドロキシ化合物のエーテル化物、および前記ヒドロキシ化合物のエステル化物からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項14に記載の鉛蓄電池。

[請求項16] 前記ポリマー化合物は、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコールから選択される一つ以上である請求項13～15のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

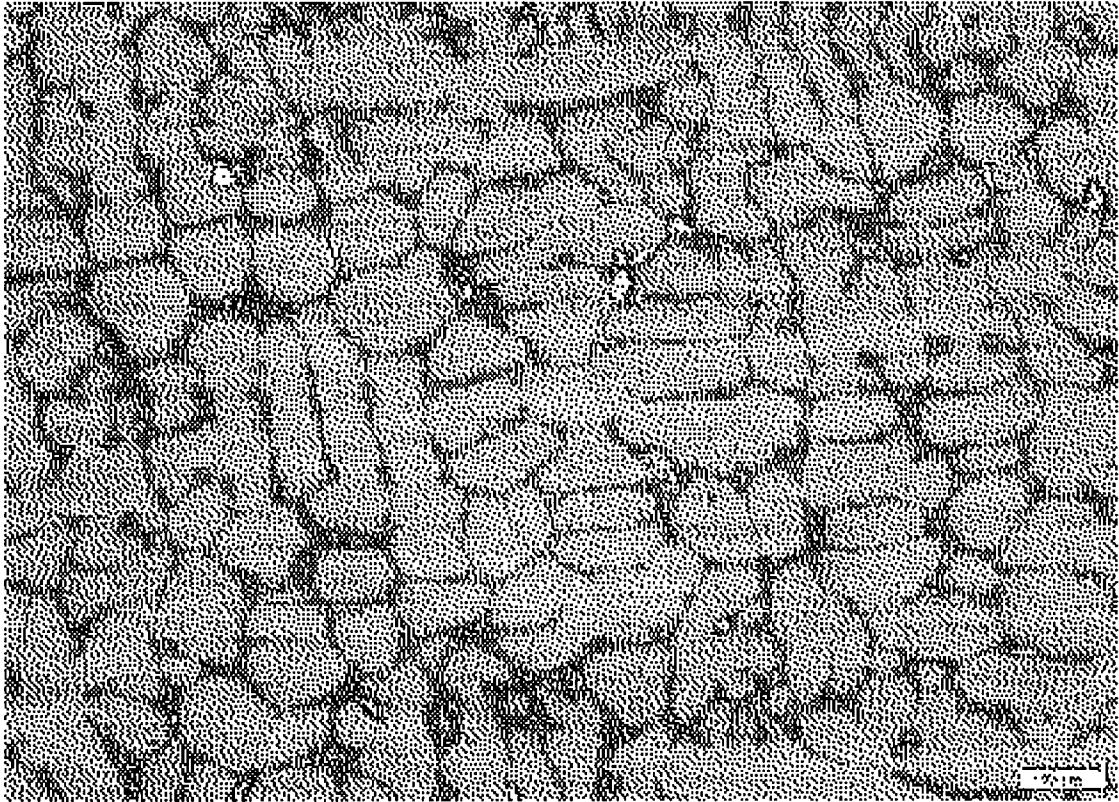
[図1A]



[図1B]

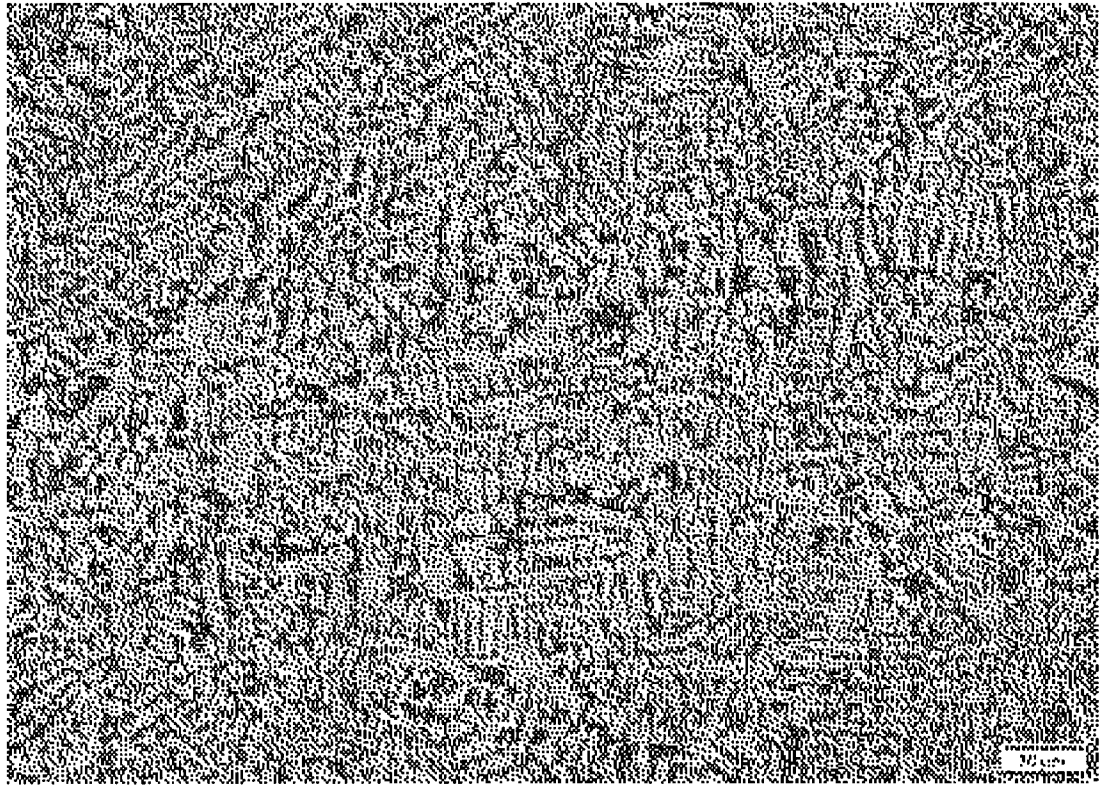


[図2A]



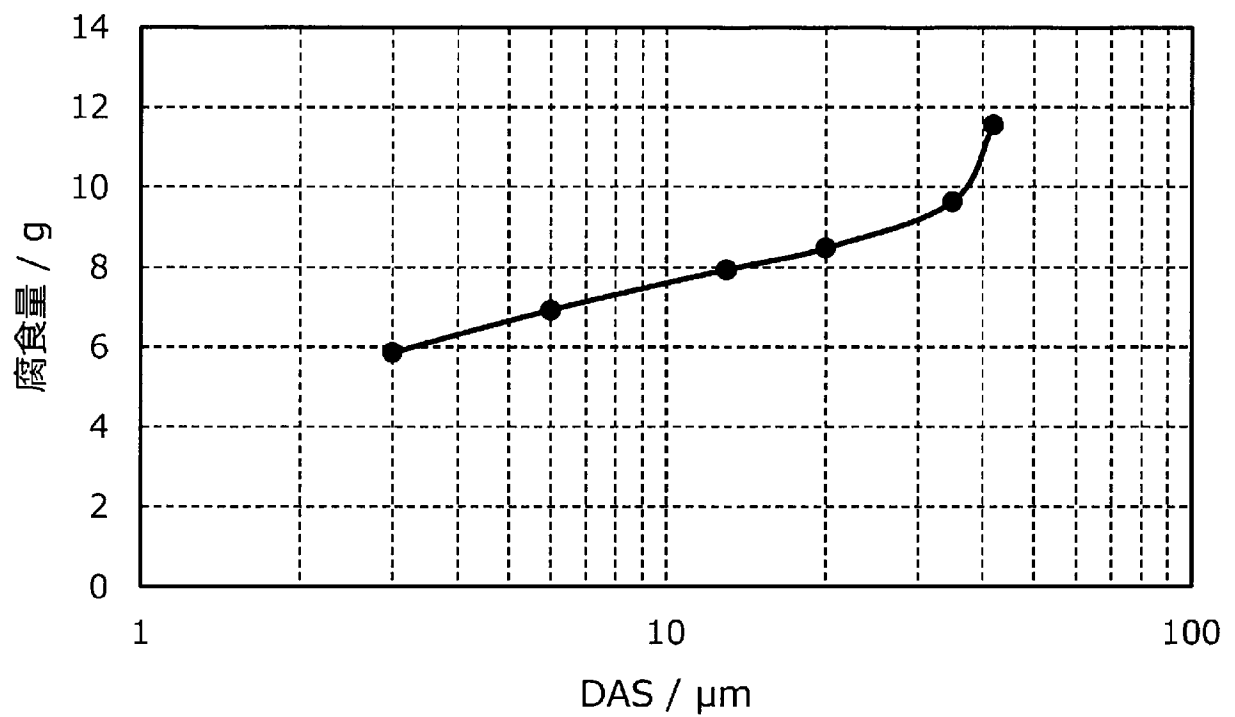
DAS:約35 μ m

[図2B]

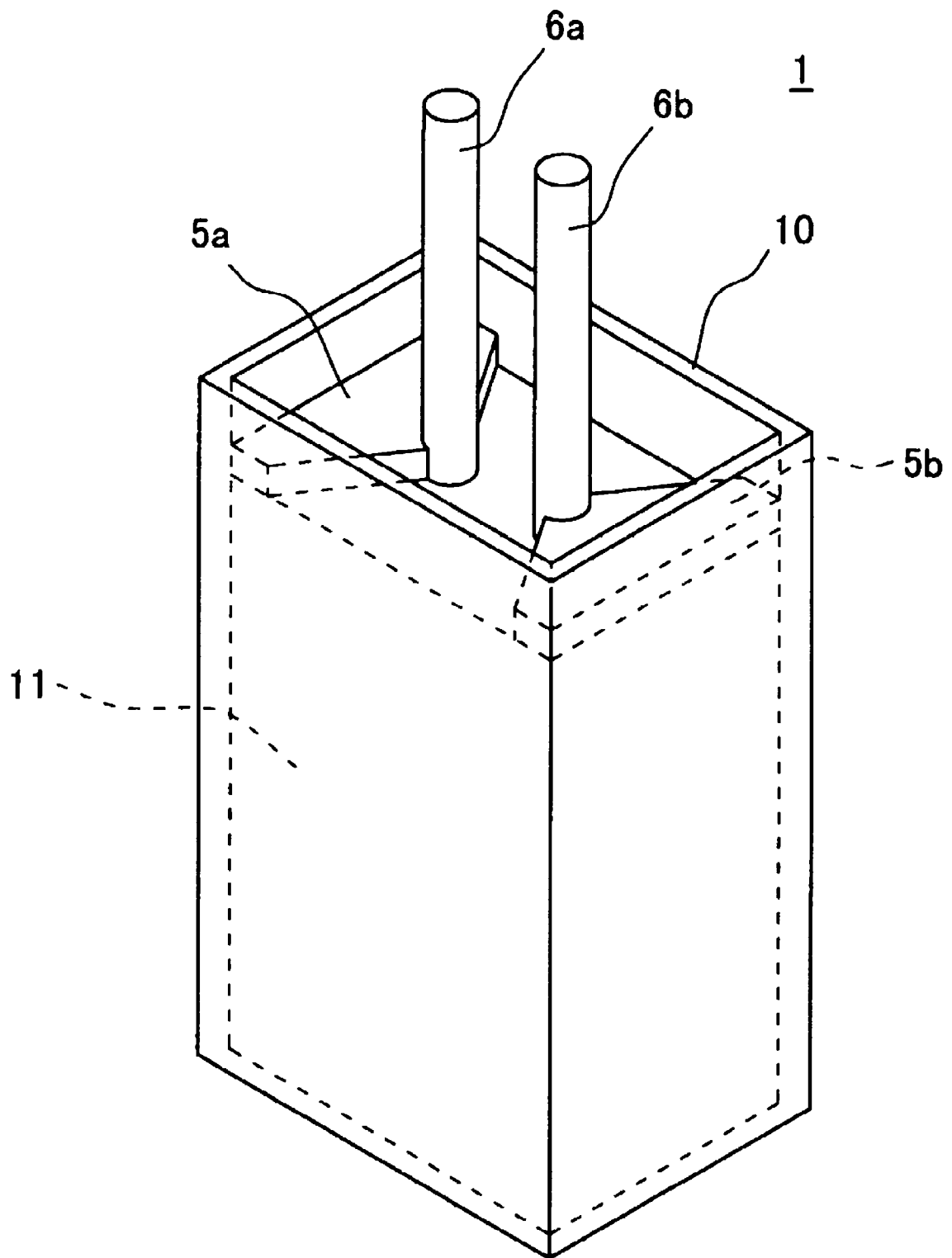


DAS:約6 μm

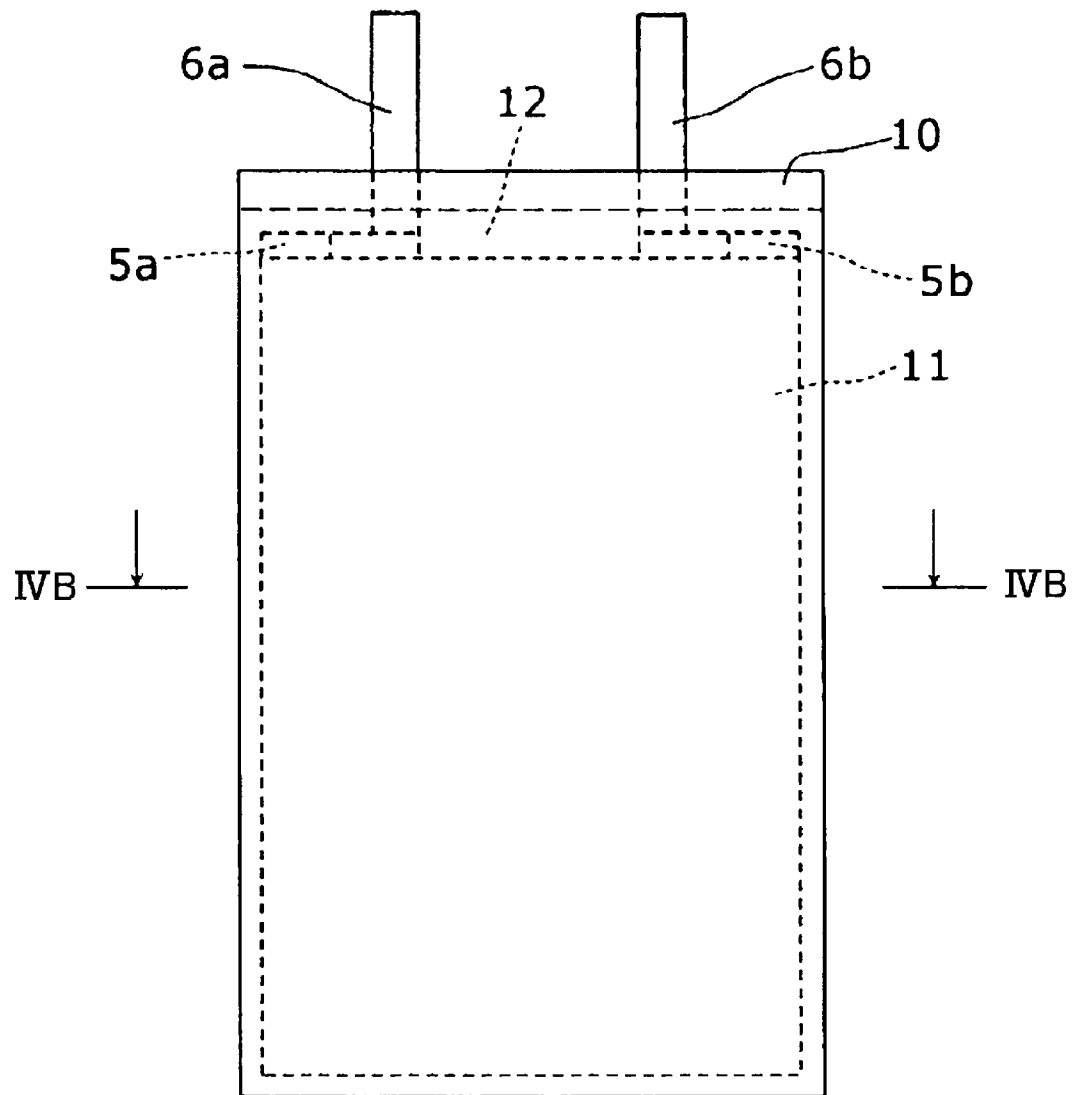
[図2C]



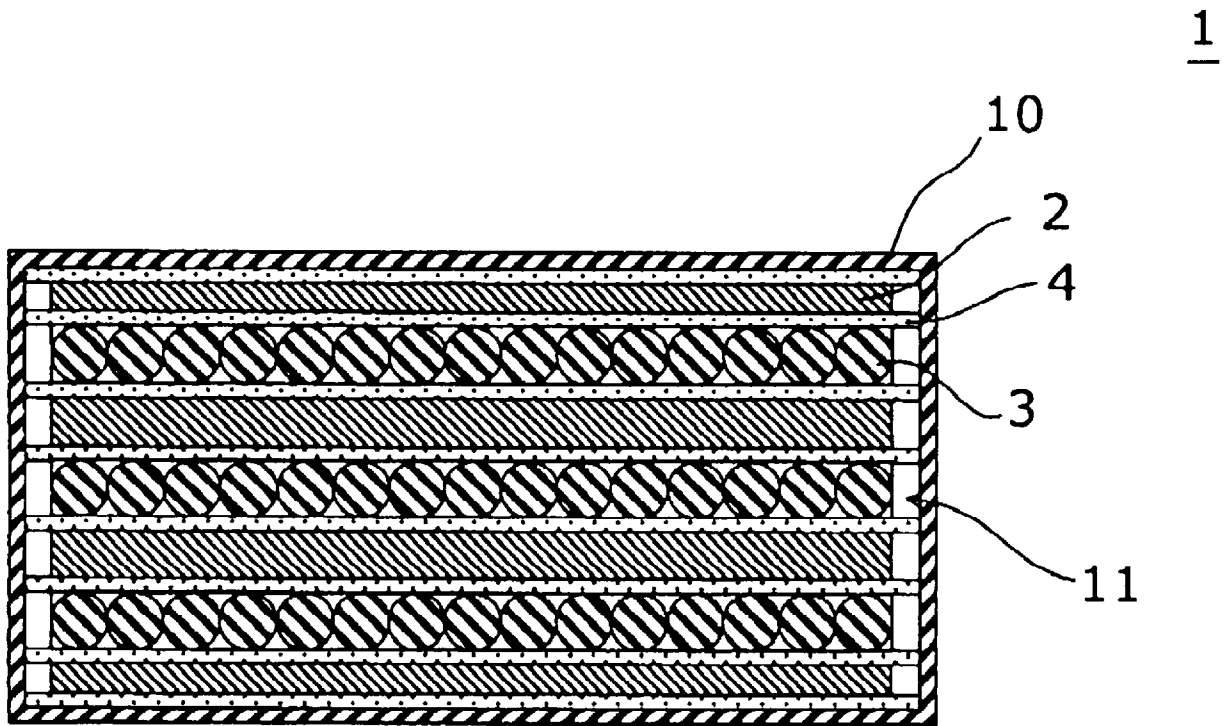
[図3]



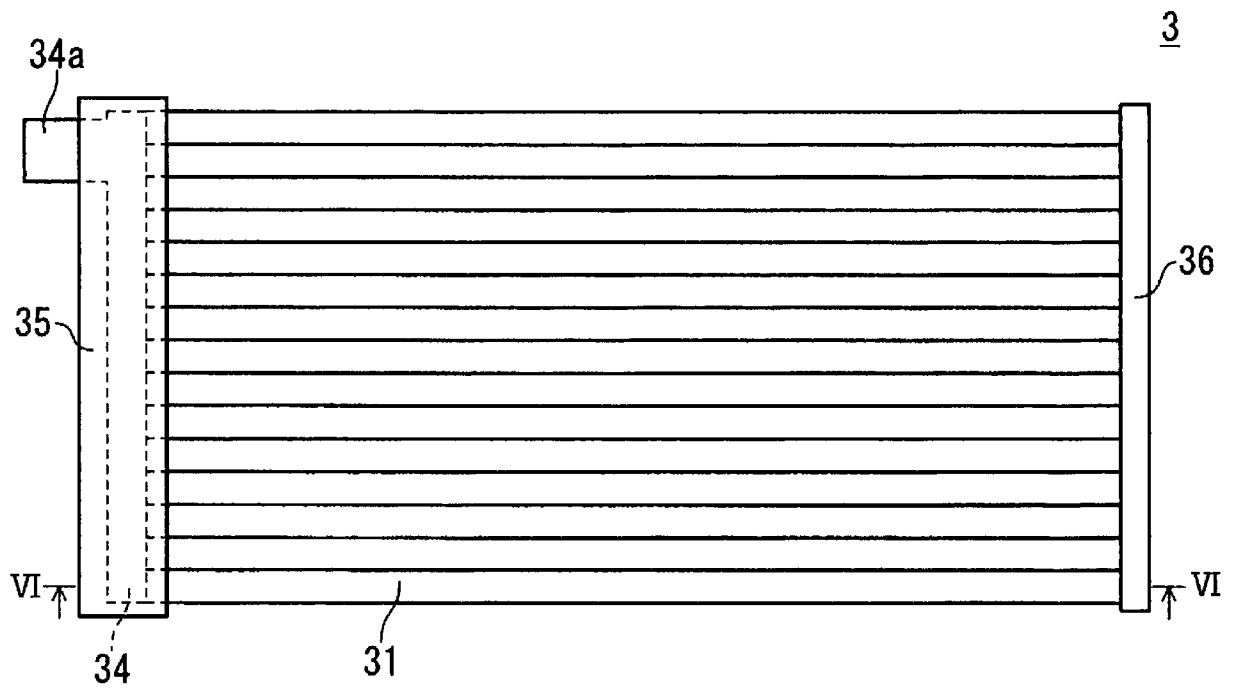
[図4A]



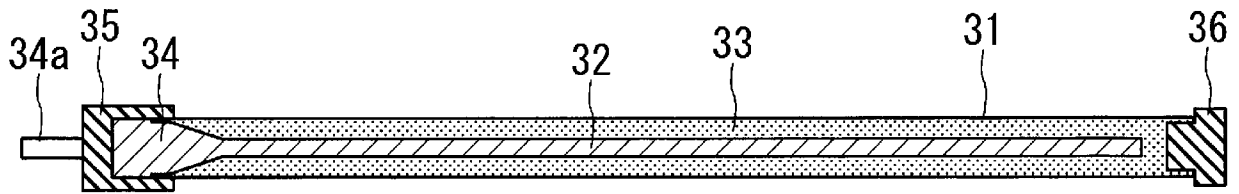
[図4B]



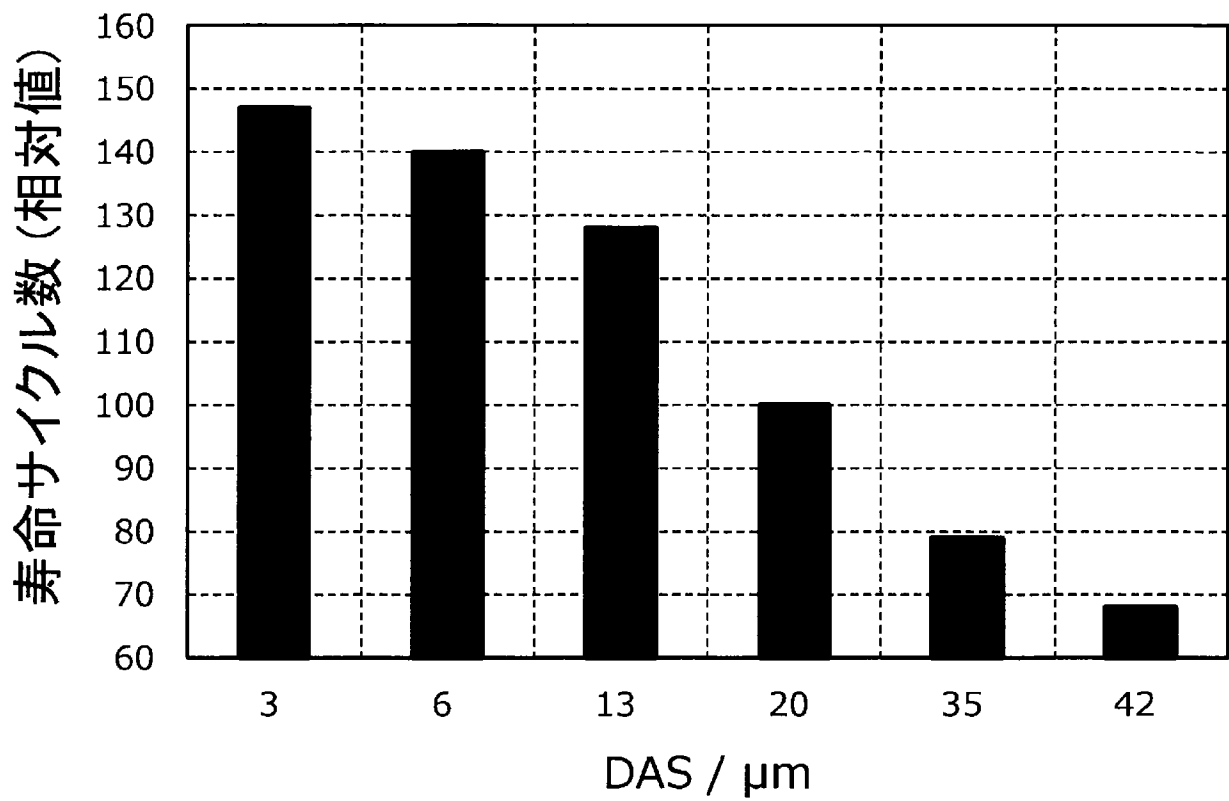
[図5]



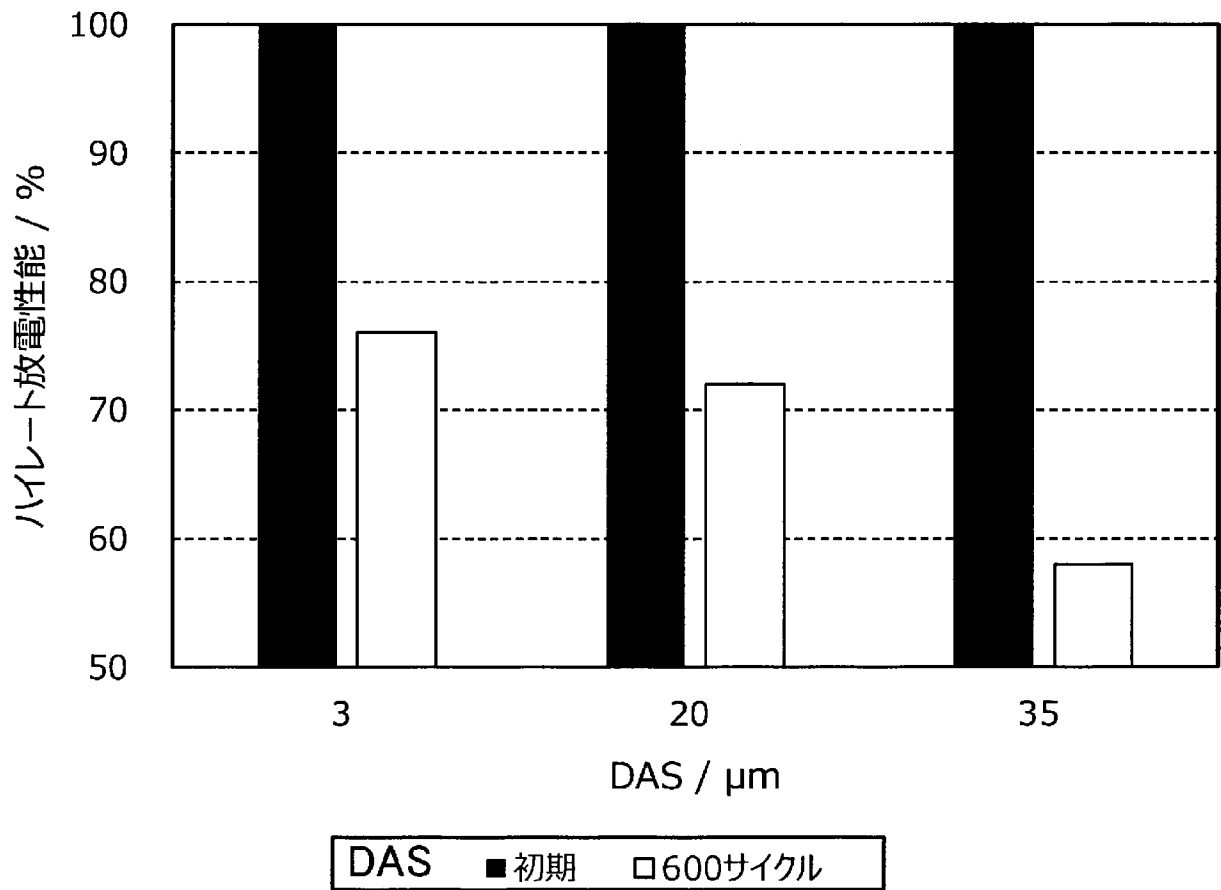
[図6]



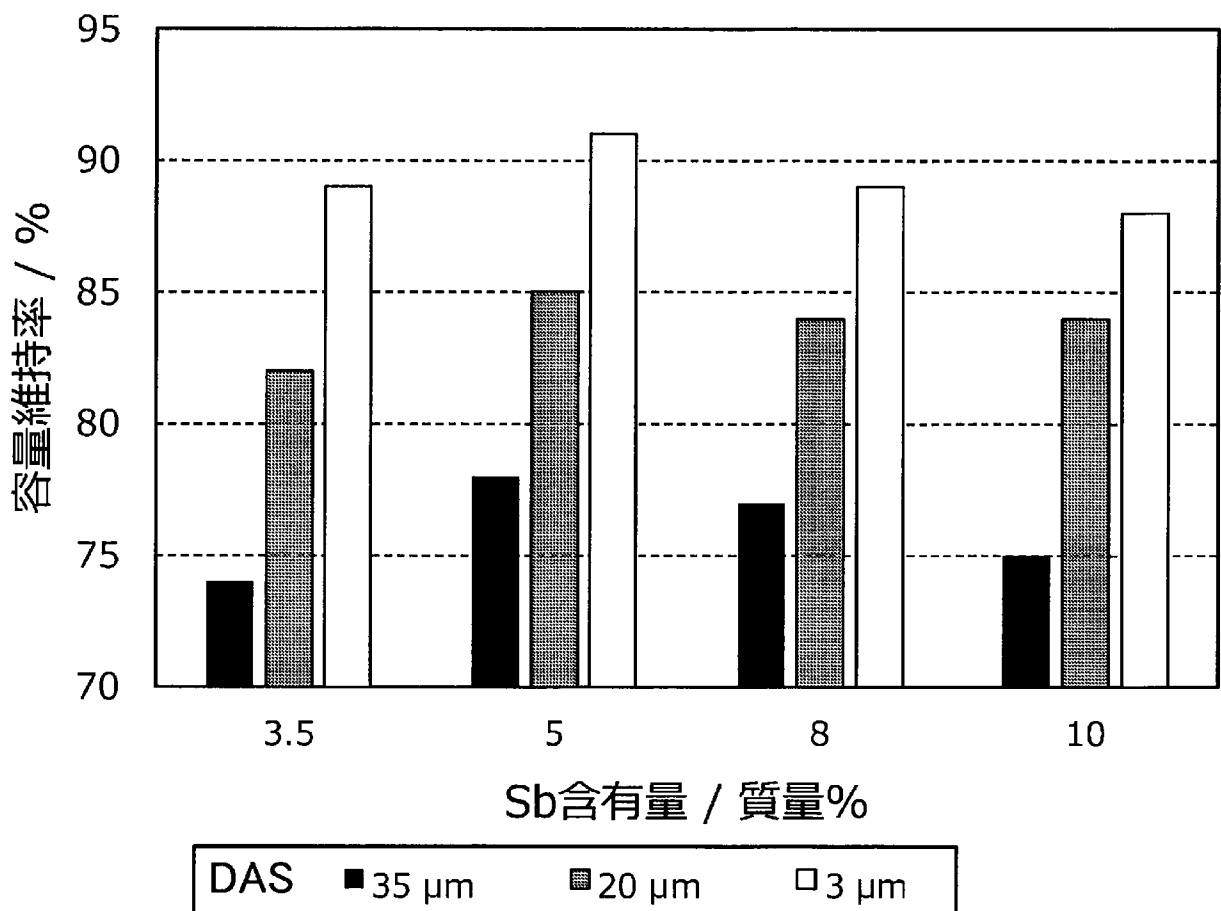
[図7]



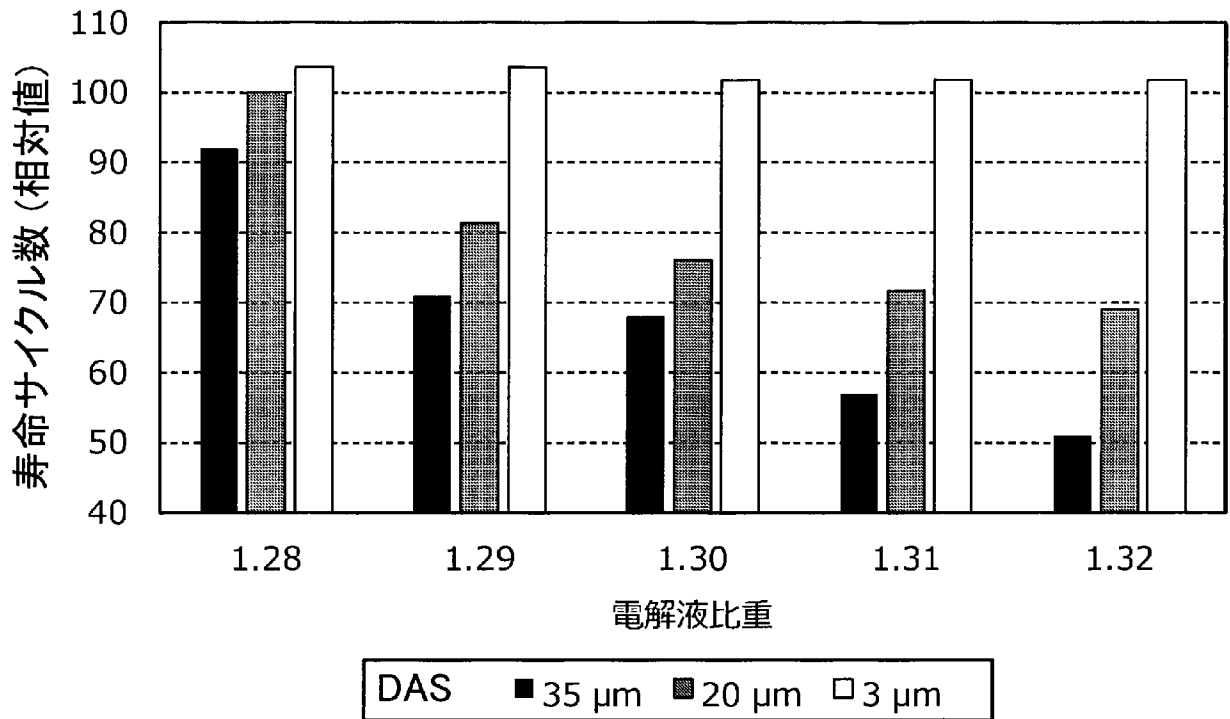
[図8]



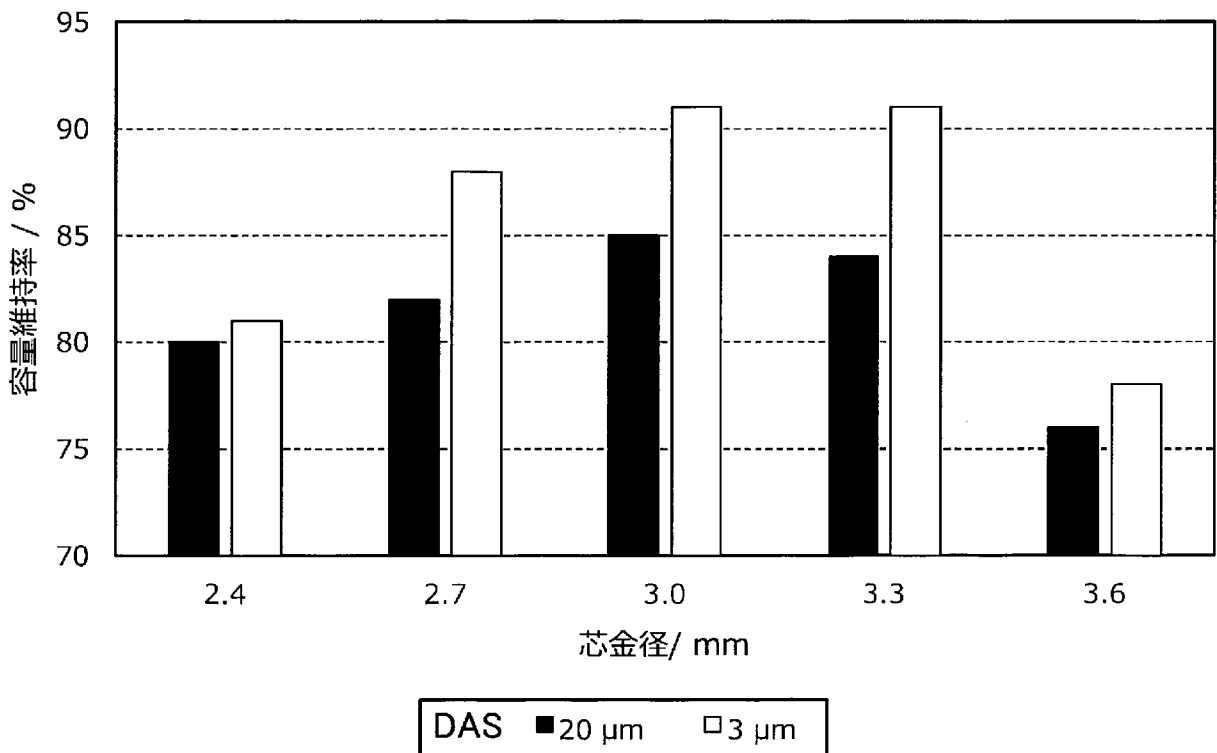
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/75</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/14</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/68</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/08</i> (2006.01)i FI: H01M4/75 A; H01M4/68 A; H01M10/08; H01M4/14 R; H01M4/62 B		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/75; H01M4/14; H01M4/62; H01M4/68; H01M10/08		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	WO 2016/136941 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 01 September 2016 (2016-09-01) claims 1-11, paragraphs [0001]-[0041], examples, fig. 1-2	1-8, 10-12
Y		9, 13-16
Y	JP 2017-079144 A (GS YUASA CORP) 27 April 2017 (2017-04-27) paragraphs [0001]-[0005], examples	9
Y	WO 2020/241878 A1 (GS YUASA CORP) 03 December 2020 (2020-12-03) claims 1-29, paragraphs [0001]-[0009], examples	13-16
<input 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 20 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/010953

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016/136941	A1	01 September 2016	JP	2016-162501	A	
JP	2017-079144	A	27 April 2017	CN	106602002	A	
WO	2020/241878	A1	03 December 2020	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/75(2006.01)i; H01M 4/14(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/68(2006.01)i; H01M 10/08(2006.01)i FI: H01M4/75 A; H01M4/68 A; H01M10/08; H01M4/14 R; H01M4/62 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/75; H01M4/14; H01M4/62; H01M4/68; H01M10/08 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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	WO 2016/136941 A1（日立化成株式会社）01.09.2016（2016 - 09 - 01） 請求項1-11,段落[0001]-[0041],実施例,図1-2	1-8,10-12
Y		9,13-16
Y	JP 2017-079144 A（株式会社GSユアサ）27.04.2017（2017 - 04 - 27） 段落[0001]-[0005],実施例	9
Y	WO 2020/241878 A1（株式会社GSユアサ）03.12.2020（2020 - 12 - 03） 請求項1-29,段落[0001]-[0009],実施例	13-16
<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 20.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022	
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） 宮田 透 4X 4863 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/010953

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/136941 A1	01.09.2016	JP 2016-162501 A	
JP 2017-079144 A	27.04.2017	CN 106602002 A	
WO 2020/241878 A1	03.12.2020	(ファミリーなし)	