

(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/114315 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/14 (2006.01) H01M 10/06 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050868
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 13 日(13.01.2016)
- (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 2015-005336 2015 年 1 月 14 日(14.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木暮 耕二(KOGURE Kouji); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 島田 康平(SHIMADA Kouhei); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中 伸和(TANAKA Nobukazu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 保坂 大祐(HOSAKA Daisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番
- 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LEAD-ACID BATTERY, MICRO-HYBRID VEHICLE, AND VEHICLE HAVING IDLING STOP SYSTEM

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池、マイクロハイブリッド車及びアイドリングストップシステム車

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lead-acid battery that can achieve excellent charge acceptance. The present invention pertains to a lead-acid battery including a negative electrode having a current collector and a negative-electrode material held by the current collector, wherein the negative-electrode material contains a negative-electrode active material and Ketjenblack, and the density of the negative-electrode material is 3 g/cm³ or more.

(57) 要約: 本発明は、優れた充電受け入れ性を得ることが可能な鉛蓄電池を提供することなどを目的とする。本発明は、負極を備える鉛蓄電池であって、前記負極が、集電体と、当該集電体に保持された負極材と、を有し、前記負極材が負極活物質及びケッチェンブラックを含有し、前記負極材の密度が 3 g/cm³ 以上である鉛蓄電池に関する。



WO 2016/114315 A1

明 細 書

発明の名称：

鉛蓄電池、マイクロハイブリッド車及びアイドリングストップシステム車
技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池、マイクロハイブリッド車及びアイドリングストップシステム車に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車においては、大気汚染防止又は地球温暖化防止のため、様々な燃費向上対策が検討されている。燃費向上対策を施した自動車としては、例えば、エンジンの動作時間を少なくするアイドリングストップシステム車（以下、「ＩＳＳ車」という）、エンジンの動力によるオルタネータの発電を低減する発電制御車等のマイクロハイブリッド車が検討されている。

[0003] ＩＳＳ車では、エンジンの始動回数が多くなるため、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。また、ＩＳＳ車及び発電制御車では、オルタネータによる発電量が少なくなり、鉛蓄電池の充電が間欠的に行われるため充電が不十分となる。

[0004] 前記のような使われ方をする鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ（Ｐａｒｔｉａｌ Ｓｔａｔｅ Ｏｆ Ｃｈａｒｇｅ）と呼ばれる部分充電状態で使用されることになる。鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ下で使用されると、満充電状態で使用される場合よりも寿命が短くなる。

[0005] また、近年、欧州では、マイクロハイブリッド車の制御に則した、充放電サイクル中における鉛蓄電池の充電性が重要視されており、このような形態のＤＣＡ（Ｄｙｎａｍｉｃ Ｃｈａｒｇｅ Ａｃｃｅｐｔａｎｃｅ）評価が規格化されつつある。つまり、前記のような鉛蓄電池の使われ方は重要視されてきている。

[0006] これに対し、サイクル寿命特性（以下、「サイクル特性」という）及び充電性能を向上させるための手段として、下記特許文献１には、中空シェル構

造を有するカーボン、及び、ビスフェノール類と亜硫酸塩もしくはアミノ酸のホルムアルデヒド縮合物を含む負極活物質を備えた鉛蓄電池に関する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-338285号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、完全な充電が行われず充電が不足した状態で鉛蓄電池が使用される場合には、電池内の電極（極板等）における上部と下部との間で、電解液である希硫酸の濃淡差が生じる成層化現象が起こる。これは、充電反応の際に極板上部から生じる硫酸イオンが下部に落ちることから生じる。また、完全な充電が行われる場合には、その充電末期のガス発生（ガッシング）により電解液の攪拌が行われる。しかし、部分充電状態ではそのようなガッシングが起こらないので、電解液の上部と下部の攪拌が不十分になることから濃度が不均一になり、成層化が更に進行する。この場合、電極下部の希硫酸の濃度が高くなりサルフェーションが発生する。サルフェーションは、放電生成物である硫酸鉛が充電状態に戻りにくい現象である。そのため、サルフェーションが発生すると、電極上部のみが集中的に反応するようになる。その結果、電極上部において、活物質間の結びつきが弱くなる等の劣化が進み、集電体から活物質が剥離して早期寿命に至る。

[0009] そのため、最近の鉛蓄電池においては、P S O C下で使用された場合の電池の寿命性能を向上させるため、充電受け入れ性を向上させることが極めて重要な課題となっている。

[0010] 本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、優れた充電受け入れ性を得ることが可能な鉛蓄電池を提供することを目的とする。本発明は、前記鉛蓄電池を備えるマイクロハイブリッド車及びI S S車を提供することを目

的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らの鋭意検討の結果、前記特許文献1に記載の技術を用いる場合、十分な充電受け入れ性が得られないことが明らかとなった。これに対し、本発明者らは、負極活物質及びケッチェンブラック（登録商標、以下同様）を含有する負極材の密度が $3\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である鉛蓄電池を用いることにより、前記課題を解決できることを見出した。
- [0012] すなわち、本発明に係る鉛蓄電池は、負極を備える鉛蓄電池であって、前記負極が、集電体と、当該集電体に保持された負極材と、を有し、前記負極材が負極活物質及びケッチェンブラックを含有し、前記負極材の密度が $3\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である。
- [0013] 本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れた充電受け入れ性を得ることができる。また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、P S O C下で使用される鉛蓄電池の寿命が短くなることを抑制することができる。本発明に係る鉛蓄電池によれば、特に、初期の状態からある程度の充放電が繰り返されて活物質が十分に活性化した後において、I S S車及びマイクロハイブリッド車では低くなりがちなS O C（S t a t e O f C h a r g e）を適正なレベルに維持することができる。さらに、上述したサルフェーションが発生すると、他の電池性能（放電特性、サイクル特性等）が低下する場合があるが、本発明に係る鉛蓄電池によれば、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能（放電特性、サイクル特性等）とを両立することができる。このような鉛蓄電池は、I S S車、マイクロハイブリッド車等の用途として特に優れる。
- [0014] なお、P S O C下で使用される鉛蓄電池の寿命が短くなる理由について、充電が不足している状態で充放電を繰り返すと、放電の際に負極（負極板等）に生成する硫酸鉛が粗大化し、充電生成物である金属鉛に硫酸鉛が戻り難くなるためと考えられる。これに対し、本発明に係る鉛蓄電池においては、負極活物質である金属鉛の粒子にケッチェンブラックが吸着して三次元的な構造が形成されることにより、金属鉛同士の凝集を抑制する効果が高くなる

と推測される。そのため、負極活物質の比表面積を向上させることができることにより、鉛蓄電池の寿命が短くなることを抑制することができる と推測される。

[0015] 本発明に係る鉛蓄電池は、正極を更に備え、前記正極が、集電体と、当該集電体に保持された正極材と、を有し、前記負極材に対する前記正極材の質量比が0.9～1.3であることが好ましい。これにより、十分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい。

[0016] 前記負極材は、スルホン基及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有するビスフェノール系樹脂を更に含有することが好ましい。これにより、更に優れた充電受け入れ性を得ることができる。

[0017] 前記負極材は、リグニンスルホン酸及びリグニンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を更に含有することが好ましい。これにより、放電特性を更に向上させることができる。

[0018] 前記ケッチェンブラックの含有量は、負極材の全質量を基準として0.01～2質量%であることが好ましい。これにより、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性を更にバランス良く向上させることができる。

[0019] 前記負極材の比表面積は、0.5～1.2 m²/gであることが好ましい。これにより、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能（放電特性、サイクル特性等）とを更に良好に両立させることができる。

[0020] 前記鉛蓄電池は、電解液を更に備え、前記電解液がアルミニウムイオンを含み、前記電解液における前記アルミニウムイオンの濃度が0.01～0.2 mol/Lである態様であることが好ましい。これにより、充電受け入れ性及びサイクル特性を更に向上させることができる。

[0021] 本発明に係るマイクロハイブリッド車及びI S S車は、前記鉛蓄電池を備える。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、優れた充電受け入れ性を得ることができる。また、本発明によれば、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能（放電特性、サ

イクル特性等)とを両立することができる。本発明に係る鉛蓄電池は、充電が間欠的に行われ、P S O C下で高率放電が行われる液式鉛蓄電池として、I S S車、マイクロハイブリッド車等において好適に用いることができる。

[0023] 本発明によれば、過酷な環境で使用されるマイクロハイブリッド車、I S S車等の用途として充分満足し得る鉛蓄電池を提供することができる。本発明によれば、マイクロハイブリッド車への鉛蓄電池の応用を提供できる。本発明によれば、I S S車への鉛蓄電池の応用を提供できる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、比重は、温度によって変化するため、本明細書においては20℃で換算した比重と定義する。

[0025] <鉛蓄電池、マイクロハイブリッド車及びI S S車>

本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電極(電極板等)、電解液(希硫酸等)及びセパレータを備えている。電極は、正極(正極板等)及び負極(負極板等)を有している。本実施形態に係る鉛蓄電池としては、液式鉛蓄電池、制御弁式鉛蓄電池、密閉式鉛蓄電池等が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。正極は、集電体(正極集電体)と、当該集電体に保持された正極材と、を有している。負極は、集電体(負極集電体)と、当該集電体に保持された負極材と、を有している。本実施形態において正極材及び負極材は、例えば、化成後(例えば満充電状態)の電極材である。電極材が未化成である場合、電極材(未化成の正極材及び未化成の負極材)は、電極活物質(正極活物質及び負極活物質)の原料等を含有している。集電体は、電極材からの電流の導電路を構成する。鉛蓄電池の基本構成としては、従来の鉛蓄電池と同様の構成を用いることができる。本実施形態に係るマイクロハイブリッド車及びI S S車は、本実施形態に係る鉛蓄電池を備える。

[0026] 本実施形態において、負極材は、(A)負極活物質及び(B)ケッチェンブラックを少なくとも含有し、必要に応じて添加剤を更に含有していてもよい。負極材の密度(見かけ密度)は 3 g/cm^3 以上である。

[0027] (正極材)

[正極活物質]

正極材は、正極活物質を含有している。正極活物質は、正極活物質の原料を含む正極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成の正極活物質を得た後に未化成の正極活物質を化成することで得ることができる。化成後の正極活物質は、 β -二酸化鉛 (β -PbO₂) を含むことが好ましく、 α -二酸化鉛 (α -PbO₂) を更に含んでいてもよい。正極活物質の原料としては、特に制限はなく、例えば鉛粉が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉 (ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分PbOの粉体と鱗片状金属鉛の混合物) が挙げられる。正極活物質の原料として鉛丹 (Pb₃O₄) を用いてもよい。未化成の正極材は、主成分として、三塩基性硫酸鉛を含む未化成の正極活物質を含有することが好ましい。

[0028] 正極活物質の平均粒径は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、0.3 μ m以上が好ましく、0.5 μ m以上がより好ましく、0.7 μ m以上が更に好ましい。正極活物質の平均粒径は、サイクル特性が更に向上する観点から、2.5 μ m以下が好ましく、2 μ m以下がより好ましく、1.5 μ m以下が更に好ましい。正極活物質の前記平均粒径は、化成後の正極材における正極活物質の平均粒径である。正極活物質の平均粒径は、例えば、化成後の正極中央部の正極材における縦10 μ m×横10 μ mの範囲の走査型電子顕微鏡写真 (1000倍) の画像内における全ての活物質粒子の長辺長さ (最大粒径) の値を算術平均化した数値として得ることができる。

[0029] 正極活物質の含有量は、電池特性 (容量、低温高率放電性能、充電受け入れ性、サイクル特性等) に更に優れる観点から、正極材の全質量を基準として、95質量%以上が好ましく、97質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましい。正極活物質の含有量の上限は、100質量%以下であってもよい。正極活物質の前記含有量は、化成後の正極材における正極活

物質の含有量である。

[0030] [正極添加剤]

正極材は、添加剤を更に含有していてもよい。添加剤としては、炭素材料（炭素質導電材。炭素繊維を除く）、補強用短繊維等が挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック（ケッチェンブラック等）、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等が挙げられる。補強用短繊維としては、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等が挙げられる。

[0031] [正極材の物性]

正極材の比表面積は、充電受け入れ性及びサイクル特性に更に優れる観点から、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。正極材の比表面積は、充電受け入れ性及びサイクル特性に更に優れる観点から、 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。正極材の前記比表面積は、化成後の正極材の比表面積である。正極材の比表面積は、例えば、正極材ペーストを作製する際の希硫酸及び水の添加量を調整する方法、未化成の正極活物質の段階で活物質を微細化させる方法、化成条件を変化させる方法等により調整することができる。

[0032] 正極材の比表面積は、例えば、BET法で測定することができる。BET法は、一つの分子の大きさが既知の不活性ガス（例えば窒素ガス）を測定試料の表面に吸着させ、その吸着量と不活性ガスの占有面積とから表面積を求める方法であり、比表面積の一般的な測定手法である。

[0033] (負極材)

[(A) 成分：負極活物質]

負極活物質は、負極活物質の原料を含む負極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成の負極活物質を得た後に未化成の負極活物質を化成することで得ることができる。化成後の負極活物質としては、海綿状鉛（Spongy lead）等が挙げられる。前記海綿状鉛は、電解液中の希硫酸と反

応して、次第に硫酸鉛（ $PbSO_4$ ）に変わる傾向がある。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉（ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分 PbO の粉体と鱗片状金属鉛の混合物）が挙げられる。未化成の負極活物質は、例えば、塩基性硫酸鉛及び金属鉛、並びに、低級酸化物から構成される。

[0034] 負極活物質の平均粒径は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、 $0.3\mu m$ 以上が好ましく、 $0.5\mu m$ 以上がより好ましく、 $0.6\mu m$ 以上が更に好ましい。負極活物質の平均粒径は、サイクル特性が更に向上する観点から、 $2\mu m$ 以下が好ましく、 $1.8\mu m$ 以下がより好ましく、 $1.5\mu m$ 以下が更に好ましい。負極活物質の前記平均粒径は、化成後の負極材における負極活物質の平均粒径である。負極活物質の平均粒径は、例えば、化成後の負極中央部の負極材における縦 $10\mu m \times$ 横 $10\mu m$ の範囲の走査型電子顕微鏡写真（ 1000 倍）の画像内における全ての活物質粒子の長辺長さ（最大粒径）の値を算術平均化した数値として得ることができる。

[0035] 負極活物質の含有量は、電池特性（容量、低温高率放電性能、充電受け入れ性、サイクル特性等）に更に優れる観点から、負極材の全質量を基準として、 93 質量%以上が好ましく、 95 質量%以上がより好ましく、 98 質量%以上が更に好ましい。負極活物質の含有量の上限は、 100 質量%未満であってもよい。負極活物質の前記含有量は、化成後の負極材における負極活物質の含有量である。

[0036] [(B) 成分：ケッチェンブラック]

ケッチェンブラックは、中空シェル状の構造を有し、単位質量あたりの一次粒子数が多く、比表面積が大きい特徴を有する。ケッチェンブラックとしては、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製の「カーボンEC P600JD」等が挙げられる。

[0037] ケッチェンブラックのDBP吸油量は、 $100 \sim 600 mL / 100 g$ が

好ましく、300～600 mL／100 gがより好ましい。ケッチエンブラックの前記DBP吸油量は、400～600 mL／100 gであってもよく、255～495 mL／100 gであってもよい。このような範囲のDBP吸油量のケッチエンブラックは、導電性に優れると共に、負極材中で導電網を形成しやすくなり、充電受け入れ性を更に向上させることができる。なお、DBP吸油量はASTM D2414に従って測定することができる。

[0038] ケッチエンブラックの平均粒径の上限は、放電の際に生成する硫酸鉛への取り込まれやすさに優れる観点、及び、硫酸鉛との親和性が向上する観点から、100 μ m以下が好ましく、50 μ m以下がより好ましく、20 μ m以下が更に好ましく、10 μ m以下が特に好ましい。ケッチエンブラックの平均粒径の下限は、特に制限はないが、実用的な観点から、0.1 μ m以上が好ましく、0.3 μ m以上がより好ましく、0.5 μ m以上が更に好ましい。一般的に、市販のケッチエンブラックは、一次粒子が凝集した状態（二次粒子）である。ケッチエンブラックの一次粒子が凝集した状態である場合、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更に向上する観点から、負極材ペーストを調製する前に、平均粒径が10 μ m以下になるまで、粉碎、又は、少量の水で攪拌した後、ペーストにケッチエンブラックを添加することが好ましい。このような処置により、硫酸鉛への親和性が増し、ケッチエンブラックの効果が発現しやすくなる。

[0039] ケッチエンブラックの平均粒径は、例えば、JIS M8511（2014）記載のレーザ回折・散乱法に準拠して求めることができる。具体的には、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製：マイクロトラック9220 FRA）を用い、分散剤として市販の界面活性剤ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（例えば、ロシュ・ダイアグノスティックス株式会社製：トリトンX-100）を0.5体積%含有する水溶液にケッチエンブラックを適量投入し、攪拌しながら40Wの超音波を180秒照射した後、測定を行う。求められたメディアン径（D50）の値をケッチエンブラックの平均粒径とする。ケッチエンブラックの平均粒径は、化成前に求め

た平均粒径であってもよく、化成後に求めた平均粒径であってもよい。

[0040] ケッチエンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の全質量を基準として、0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。ケッチエンブラックの前記含有量は、0.1質量%以上であってもよい。ケッチエンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の全質量を基準として、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。ケッチエンブラックの前記含有量は、0.3質量%以下であってもよい。ケッチエンブラックの含有量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極材の全質量を基準として、0.01～2質量%が好ましく、0.03～1.5質量%がより好ましく、0.03～0.5質量%が更に好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。ケッチエンブラックの前記含有量は、0.1～0.3質量%であってもよい。ケッチエンブラックの前記含有量は、化成後の負極材におけるケッチエンブラックの含有量である。

[0041] [(C)成分：スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂]

負極材は、充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性を更にバランス良く向上させることができる観点から、スルホン基（スルホン酸基、スルホ基）及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する樹脂（スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂）を更に含有することが好ましい。

[0042] (C)成分としては、スルホン基及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有するビスフェノール系樹脂（スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有するビスフェノール系樹脂。以下、単に「ビスフェノール系樹脂」という）、リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩等が挙げられる。これらの中でも、充電受け入れ性が更に向上する観点から、ビスフ

エノール系樹脂が好ましく、(c 1) ビスフェノール系化合物と、(c 2) アミノアルキルスルホン酸、アミノアルキルスルホン酸誘導体、アミノアリールスルホン酸及びアミノアリールスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、(c 3) ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種との縮合物であるビスフェノール系樹脂がより好ましい。以下、(c 1) ~ (c 3) の縮合物であるビスフェノール系樹脂について詳細に説明する。

[0043] ((c 1) 成分：ビスフェノール系化合物)

ビスフェノール系化合物は、2個のヒドロキシフェニル基を有する化合物である。(c 1) 成分としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」という)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(以下、「ビスフェノールS」という)等が挙げられる。(c 1) 成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。(c 1) 成分としては、充電受け入れ性に更に優れる観点からはビスフェノールAが好ましく、放電特性に更に優れる観点からはビスフェノールSが好ましい。

[0044] (c 1) 成分としては、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、ビスフェノールAとビスフェノールSとを併用することが好ましい。この場合、ビスフェノール系樹脂を得るためのビスフェノールAの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、ビスフェノールA及びビスフェノールSの合計量を基準として、70mol%以上が好ましく、75mol%以

上がより好ましく、80mol%以上が更に好ましい。ビスフェノールAの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、ビスフェノールA及びビスフェノールSの合計量を基準として、99mol%以下が好ましく、98mol%以下がより好ましく、97mol%以下が更に好ましい。

[0045] ((c2) 成分: アミノアルキルスルホン酸、アミノアルキルスルホン酸誘導体、アミノアリールスルホン酸及びアミノアリールスルホン酸誘導体)

アミノアルキルスルホン酸としては、アミノメタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、2-メチルアミノエタンスルホン酸等が挙げられる。

[0046] アミノアルキルスルホン酸誘導体としては、アミノアルキルスルホン酸の水素原子がアルキル基（例えば炭素数1～5のアルキル基）等で置換された化合物、アミノアルキルスルホン酸のスルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）の水素原子がアルカリ金属（例えばナトリウム及びカリウム）で置換されたアルカリ金属塩などが挙げられる。

[0047] アミノアリールスルホン酸としては、アミノベンゼンスルホン酸、アミノナフタレンスルホン酸等が挙げられる。アミノアリールスルホン酸誘導体としては、アミノベンゼンスルホン酸誘導体、アミノナフタレンスルホン酸誘導体等が挙げられる。

[0048] アミノベンゼンスルホン酸としては、2-アミノベンゼンスルホン酸（別名オルタニル酸）、3-アミノベンゼンスルホン酸（別名メタニル酸）、4-アミノベンゼンスルホン酸（別名スルファニル酸）等が挙げられる。

[0049] アミノベンゼンスルホン酸誘導体としては、アミノベンゼンスルホン酸の一部の水素原子がアルキル基（例えば炭素数1～5のアルキル基）等で置換された化合物、アミノベンゼンスルホン酸のスルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）の水素原子がアルカリ金属（例えばナトリウム及びカリウム）で置換されたアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）などが挙げられる。アミノベンゼンスルホン酸の一部の水素原子がアルキル基で置換された化合物としては、

4-（メチルアミノ）ベンゼンスルホン酸、3-メチル-4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4-メチルベンゼンスルホン酸、4-（エチルアミノ）ベンゼンスルホン酸、3-（エチルアミノ）-4-メチルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。アミノベンゼンスルホン酸のスルホン基の水素原子がアルカリ金属で置換された化合物としては、2-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-アミノベンゼンスルホン酸カリウム、3-アミノベンゼンスルホン酸カリウム、4-アミノベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。

[0050] アミノナフタレンスルホン酸としては、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（p-体）、5-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（an a-体）、1-アミノ-6-ナフタレンスルホン酸（ε-体、5-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸）、6-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（ε-体）、6-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸（am p h i-体）、7-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸、8-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸（p e r r i-体）、1-アミノ-7-ナフタレンスルホン酸（k a t a-体、8-アミノ-2-ナフタレンスルホン酸）等のアミノナフタレンモノスルホン酸；1-アミノ-3, 8-ナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-2, 7-ナフタレンジスルホン酸、7-アミノ-1, 5-ナフタレンジスルホン酸、6-アミノ-1, 3-ナフタレンジスルホン酸、7-アミノ-1, 3-ナフタレンジスルホン酸等のアミノナフタレンジスルホン酸；7-アミノ-1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸、8-アミノ-1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸等のアミノナフタレントリスルホン酸などが挙げられる。

[0051] アミノナフタレンスルホン酸誘導体としては、アミノナフタレンスルホン酸の一部の水素原子がアルキル基（例えば炭素数1～5のアルキル基）等で置換された化合物、アミノナフタレンスルホン酸のスルホン基（ $-SO_3H$ ）の水素原子がアルカリ金属（例えばナトリウム及びカリウム）で置換されたアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）などが挙げられる。

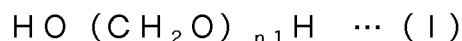
[0052] (c 2) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。(c 2) 成分としては、サイクル特性及び充電受け入れ性が更に向上する観点から、4-アミノベンゼンスルホン酸が好ましい。

[0053] ビスフェノール系樹脂を得るための (c 2) 成分の配合量は、放電特性が更に向上する観点から、(c 1) 成分 1 mol に対して、0.5 mol 以上が好ましく、0.6 mol 以上がより好ましく、0.8 mol 以上が更に好ましく、0.9 mol 以上が特に好ましい。(c 2) 成分の配合量は、サイクル特性及び放電特性が更に向上しやすい観点から、(c 1) 成分 1 mol に対して、1.3 mol 以下が好ましく、1.2 mol 以下がより好ましく、1.1 mol 以下が更に好ましい。

[0054] ((c 3) 成分：ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体)

ホルムアルデヒドとしては、ホルマリン（例えばホルムアルデヒド 37 質量%の水溶液）中のホルムアルデヒドを用いてもよい。ホルムアルデヒド誘導体としては、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、トリオキサン等が挙げられる。(c 3) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。ホルムアルデヒドとホルムアルデヒド誘導体とを併用してもよい。

[0055] (c 3) 成分としては、優れたサイクル特性が得られやすくなる観点から、ホルムアルデヒド誘導体が好ましく、パラホルムアルデヒドがより好ましい。パラホルムアルデヒドは、例えば、下記一般式 (1) で表される構造を有する。



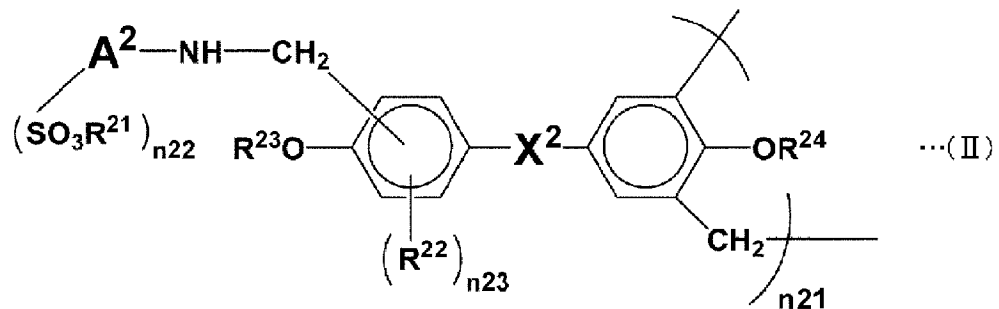
[式 (1) 中、n-1 は 2～100 の整数を示す。]

[0056] ビスフェノール系樹脂を得るための (c 3) 成分のホルムアルデヒド換算の配合量は、(c 2) 成分の反応性が向上する観点から、(c 1) 成分 1 mol に対して、2 mol 以上が好ましく、2.2 mol 以上がより好ましく、2.4 mol 以上が更に好ましい。(c 3) 成分のホルムアルデヒド換算の配合量は、得られるビスフェノール系樹脂の溶媒への溶解性に優れる観点

から、(c1)成分1molに対して、3.5mol以下が好ましく、3.2mol以下がより好ましく、3mol以下が更に好ましい。

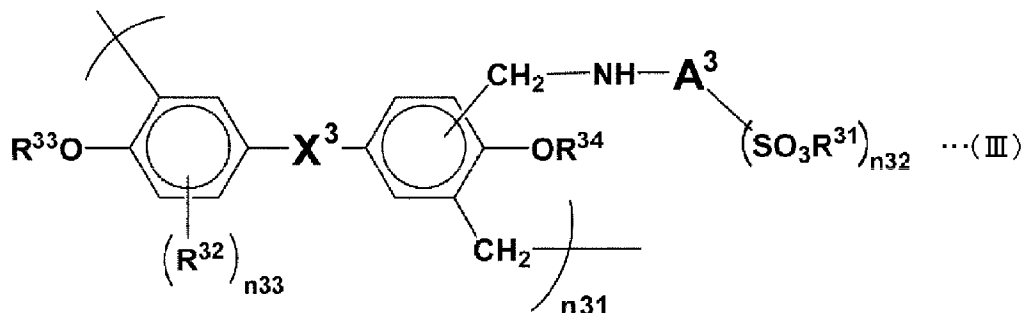
[0057] ビスフェノール系樹脂は、例えば、下記一般式(ⅠⅠ)で表される構造単位、及び、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される構造単位の少なくとも一方を有することが好ましい。

[0058] [化1]



[式(ⅠⅠ)中、 X^2 は、2価の基を示し、 A^2 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は、アリーレン基を示し、 R^{21} 、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立にアルカリ金属又は水素原子を示し、 R^{22} は、メチロール基($-CH_2OH$)を示し、 n_{21} は、1～150の整数を示し、 n_{22} は、1～3の整数を示し、 n_{23} は、0又は1を示す。また、ベンゼン環を構成する炭素原子に直接結合している水素原子は、炭素数1～5のアルキル基で置換されていてもよい。]

[0059] [化2]



[式(ⅠⅠⅠ)中、 X^3 は、2価の基を示し、 A^3 は、炭素数1～4のアルキレン基、又は、アリーレン基を示し、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立

にアルカリ金属又は水素原子を示し、 R^{32} は、メチロール基 ($-CH_2OH$) を示し、 n_{31} は、1～150の整数を示し、 n_{32} は、1～3の整数を示し、 n_{33} は、0又は1を示す。また、ベンゼン環を構成する炭素原子に直接結合している水素原子は、炭素数1～5のアルキル基で置換されていてもよい。]

[0060] 式(11)で表される構造単位、及び、式(111)で表される構造単位の比率は、特に制限はなく、合成条件等によって変化し得る。ビスフェノール系樹脂としては、式(11)で表される構造単位、及び、式(111)で表される構造単位のいずれか一方のみを有する樹脂を用いてもよい。

[0061] 前記 X^2 及び X^3 としては、例えば、アルキリデン基(メチリデン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、sec-ブチリデン基等)、シクロアルキリデン基(シクロヘキシリデン基等)、フェニルアルキリデン基(ジフェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基等)などの有機基；スルホニル基が挙げられ、充電受け入れ性に更に優れる観点からはイソプロピリデン基 ($-C(CH_3)_2-$) が好ましく、放電特性に更に優れる観点からはスルホニル基 ($-SO_2-$) が好ましい。前記 X^2 及び X^3 は、フッ素原子等のハロゲン原子により置換されていてもよい。前記 X^2 及び X^3 がシクロアルキリデン基である場合、炭化水素環はアルキル基等により置換されていてもよい。

[0062] A^2 及び A^3 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基；フェニレン基、ナフチレン基等の2価のアリーレン基が挙げられる。前記アリーレン基は、アルキル基等により置換されていてもよい。

[0063] R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} のアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。 n_{21} 及び n_{31} は、サイクル特性及び溶媒への溶解性に更に優れる観点から、1～150が好ましく、10～150がより好ましい。 n_{22} 及び n_{32} は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、1又は2が好ましく、1がより好ましい。 n_{23} 及び n_{33} は、製造条件により変化するが、サイク

ル特性及びビスフェノール系樹脂の保存安定性に更に優れる観点から、0が好ましい。

[0064] ビスフェノール系樹脂の製造方法は、(c 1) 成分、(c 2) 成分及び(c 3) 成分を反応させてビスフェノール系樹脂を得る樹脂製造工程を備えている。

[0065] ビスフェノール系樹脂は、例えば、(c 1) 成分、(c 2) 成分及び(c 3) 成分を反応溶媒中で反応させることにより得ることができる。反応溶媒は、水（例えばイオン交換水）であることが好ましい。反応を促進させるために、有機溶媒、触媒、添加剤等を用いてもよい。

[0066] 樹脂製造工程は、サイクル特性が更に向上する観点から、(c 2) 成分の配合量が(c 1) 成分1 molに対して0.5～1.3 molであり、且つ、(c 3) 成分の配合量が(c 1) 成分1 molに対してホルムアルデヒド換算で2～3.5 molである態様が好ましい。(c 2) 成分及び(c 3) 成分の好ましい配合量は、(c 2) 成分及び(c 3) 成分の配合量のそれぞれについて上述した範囲である。

[0067] ビスフェノール系樹脂は、充分量のビスフェノール系樹脂が得られやすい観点から、(c 1) 成分、(c 2) 成分及び(c 3) 成分を塩基性条件（アルカリ性条件）で反応させることにより得ることが好ましい。塩基性条件に調整するためには、塩基性化合物を用いてもよい。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。塩基性化合物の中でも、反応性に優れる観点から、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。

[0068] (c 1) 成分、(c 2) 成分及び(c 3) 成分を含有する反応溶液が反応開始時において中性($\text{pH} = 7$)である場合、ビスフェノール系樹脂の生成反応が進行しにくい場合があり、反応溶液が酸性($\text{pH} < 7$)である場合、副反応が進行する場合がある。そのため、反応開始時の反応溶液の pH は、ビスフェノール系樹脂の生成反応を進行させつつ副反応が進行することを抑

制する観点から、アルカリ性である（7を超える）ことが好ましく、7.1以上がより好ましく、7.2以上が更に好ましい。反応溶液のpHは、ビスフェノール系樹脂の（c2）成分に由来する基の加水分解が進行することを抑制する観点から、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、9以下が更に好ましい。反応溶液のpHは、例えば株式会社堀場製作所製のツインpHメーターAS-212で測定することができる。pHは25℃におけるpHと定義する。

[0069] 前記のようなpHに調整しやすいことから、強塩基性化合物の配合量は、（c2）成分に含まれるスルホン基1molに対して、1.01mol以上が好ましく、1.02mol以上がより好ましく、1.03mol以上が更に好ましい。同様の観点から、強塩基性化合物の配合量は、（c2）成分に含まれるスルホン基1molに対して、1.1mol以下が好ましく、1.08mol以下がより好ましく、1.07mol以下が更に好ましい。強塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

[0070] ビスフェノール系樹脂の合成反応は、（c1）成分、（c2）成分及び（c3）成分が反応してビスフェノール系樹脂が得られればよく、例えば、（c1）成分、（c2）成分及び（c3）成分を同時に反応させてもよく、（c1）成分、（c2）成分及び（c3）成分のうちの2成分を反応させた後に残りの1成分を反応させてもよい。

[0071] ビスフェノール系樹脂の合成反応は、次のように二段階で行うことが好ましい。第一段階の反応では、例えば、アミノアルキルスルホン酸及び／又はアミノアリールスルホン酸と、溶媒（水等）と、塩基性化合物とを仕込んだ後に攪拌し、アミノアルキルスルホン酸及び／又はアミノアリールスルホン酸におけるスルホン基の水素原子をアルカリ金属等で置換してアミノアルキルスルホン酸及び／又はアミノアリールスルホン酸のアルカリ金属塩（アミノアルキルスルホン酸誘導体及び／又はアミノアリールスルホン酸誘導体）等を得る。これにより、後述の縮合反応において副反応を抑制しやすくなる。反応系の温度は、アミノアルキルスルホン酸及び／又はアミノアリールス

ルホン酸の溶媒（水等）への溶解性に優れる観点から、 0°C 以上が好ましく、 25°C 以上がより好ましい。反応系の温度は、副反応を抑制する観点から、 80°C 以下が好ましく、 70°C 以下がより好ましく、 65°C 以下が更に好ましい。反応時間は、例えば5～30分である。

[0072] 第二段階の反応では、例えば、第一段階で得られた反応物に（c1）成分及び（c3）成分を加えて縮合反応させることによりビスフェノール系樹脂を得る。反応系の温度は、（c1）成分、（c2）成分及び（c3）成分の反応性に優れる観点から、 75°C 以上が好ましく、 85°C 以上がより好ましく、 87°C 以上が更に好ましい。反応系の温度は、副反応を抑制する観点から、 100°C 以下が好ましく、 95°C 以下がより好ましく、 93°C 以下が更に好ましい。反応時間は、例えば5～20時間である。

[0073] （c1）成分、（c2）成分及び（c3）成分を反応させることにより得られる反応物（例えば反応溶液）中においてビスフェノール系樹脂が得られ、反応物を乾燥して溶媒（水等）及び未反応の（c3）成分などを除去してもよい。本実施形態では、ビスフェノール系樹脂の製造方法により得られる反応物をそのまま、後述する電極の製造に用いてもよいし、反応物を乾燥して得られるビスフェノール系樹脂を溶媒（水等）に溶解させて、後述する電極の製造に用いてもよい。

[0074] （C）成分の中でも、放電特性が更に向上する観点から、リグニンスルホン酸及びリグニンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、リグニンスルホン酸塩がより好ましい。（C）成分であるリグニンスルホン酸塩としては、リグニンスルホン酸のスルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）の水素原子がアルカリ金属で置換されたアルカリ金属塩等が挙げられる。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0075] （C）成分の重量平均分子量は、鉛蓄電池において電極から（C）成分が電解液に溶出することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、15000以上が好ましく、30000以上がより好ましく、40000以上が更に好ましく、50000以上が特に好ましい。（C）成

分の重量平均分子量は、電極活物質に対する吸着性が低下して分散性が低下することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、70000以下が好ましく、65000以下がより好ましく、62000以下が更に好ましい。

[0076] (C) 成分の重量平均分子量は、例えば、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）により測定することができる。

(GPC条件)

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus（日本分光株式会社製）

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光光度計UV-2075（ λ ：254 nm）

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel SuperAW (4000)、TSK gel SuperAW (3000)、TSK gel SuperAW (2500)（東ソー株式会社製）

カラム温度：40℃

溶離液：LiBr（10 mM）及びトリエチルアミン（200 mM）を含有するメタノール溶液

流速：0.6 mL/分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール（分子量：1.10×10⁶、5.80×10⁵、2.55×10⁵、1.46×10⁵、1.01×10⁵、4.49×10⁴、2.70×10⁴、2.10×10⁴；東ソー株式会社製）、ジエチレングリコール（分子量：1.06×10²；キシダ化学株式会社製）、ジブチルヒドロキシトルエン（分子量：2.20×10²；キシダ化学株式会社製）

[0077] (C) 成分を用いる場合、(C) 成分の含有量は、放電特性に更に優れる

観点から、負極材の全質量を基準として、樹脂固形分換算で0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。(C)成分の含有量は、充電受け入れ性に更に優れる観点から、負極材の全質量を基準として、樹脂固形分換算で2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。

[0078] 電極の製造に際しては、(C)成分を含む樹脂組成物（例えば25℃において液状の樹脂溶液）を用いてもよい。樹脂組成物は、溶媒を更に含んでもよい。樹脂組成物は、樹脂製造工程において得られる反応物であってもよく、樹脂製造工程後に(C)成分と他の成分とを混合して得られる組成物（例えば、(C)成分を溶媒に溶解させて得られる樹脂溶液、並びに、(C)成分を(A)成分及び(B)成分と混合した組成物）であってもよい。溶媒としては、例えば、水（例えばイオン交換水）及び有機溶媒が挙げられる。樹脂組成物に含まれる溶媒は、(C)成分（ビスフェノール系樹脂等）を得るために用いた反応溶媒であってもよい。

[0079] 樹脂組成物（例えば25℃において液状の樹脂溶液）のpHは、(C)成分（ビスフェノール系樹脂等）の溶媒（水等）への溶解性に優れる観点から、アルカリ性である（7を超える）ことが好ましく、7.1以上がより好ましい。樹脂組成物のpHは、電極ペースト作製時の作業性に優れる観点から、14以下が好ましい。特に、樹脂製造工程において得られる樹脂組成物を用いる場合、樹脂組成物のpHは、前記範囲であることが好ましい。樹脂組成物のpHは、例えば株式会社堀場製作所製のツインpHメーター AS-212で測定することができる。pHは25℃におけるpHと定義する。

[0080] [負極添加剤]

負極材は、添加剤を更に含有していてもよい。添加剤としては、硫酸バリウム、炭素材料（炭素質導電材。炭素繊維を除く）、補強用短繊維等が挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック（ケッチェンブラックに該当する成分を除く）、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラ

ック等が挙げられる。補強用短繊維としては、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等が挙げられる。

[0081] [負極材の物性]

負極材の比表面積は、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能（放電特性、サイクル特性等）とを更に良好に両立する観点から、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。負極材の比表面積は、優れた充電受け入れ性と、他の優れた電池性能（放電特性、サイクル特性等）とを更に良好に両立する観点から、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。これらの観点から、負極材の比表面積は、 $0.5 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.55 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $0.6 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。負極材の前記比表面積は、化成後の負極材の比表面積である。負極材の比表面積は、例えば、負極材ペーストを作製する際の希硫酸及び水の添加量を調整する方法、未化成の負極活物質の段階で活物質を微細化させる方法、化成条件を変化させる方法等により調整することができる。負極材の比表面積は、例えば、BET法で測定することができる。

[0082] 負極材の密度は、優れた充電受け入れ性を得る観点から、 $3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。負極材の密度は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性がバランス良く向上しやすい観点から、 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上がより好ましい。負極材の前記密度は、 $4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であってもよい。負極材の密度は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、 $7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $6.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下が更に好ましい。負極材の前記密度は、 $5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であってもよい。これらの観点から、負極材の前記密度は、 $3 \sim 7 \text{ g}/\text{cm}^3$ が好ましく、 $3.5 \sim 6.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $4 \sim 6 \text{ g}/\text{cm}^3$ が更に好ましい。負極材の前記密度は、 $4.5 \sim 5.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であってもよい。

負極材の前記密度は、化成後の負極材の密度である。

[0083] 化成後の負極材の密度は、例えば、以下のようにして測定できる。まず、化成後の負極を水洗して電解液を洗い流した後に乾燥する。乾燥後、負極の中央部から規定量（2 g 程度）の負極材を採取し、乾燥質量を測定する。前記乾燥した負極材を、容積を示す目盛りのある容器に詰める。その後、前記負極材が詰まった容器に、水銀圧入法により水銀を圧入する。そして、負極材の容積から、圧入した水銀の体積を除くことにより見かけ体積を算出する。前記乾燥質量を前記見かけ体積で除することで、見かけ密度を算出でき、これを負極材の密度とする。なお、前記水銀圧としては、 $2 \times 6894.757 \text{ Pa}$ （2.00 psi）を用いることができる。

[0084] 負極材に対する正極材の質量比（正極材／負極材）は、十分な電池容量と共に高い充電受け入れ性が得られやすいといった観点から、0.9以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.05以上が更に好ましい。前記質量比は、1.1以上であってもよい。負極材に対する正極材の質量比は、集電体（格子体等）の腐食の進行を抑制する観点から、1.3以下が好ましく、1.25以下がより好ましく、1.2以下が更に好ましく、1.15以下が特に好ましい。負極材に対する正極材の質量比は、十分な電池容量が得られやすいと共に高い充電受け入れ性が得られやすい観点から、0.9～1.3が好ましく、1～1.25がより好ましく、1～1.2が更に好ましく、1.05～1.15が特に好ましい。前記質量比は、1.1～1.15であってもよい。負極材に対する正極材の前記質量比は、化成後の負極材及び正極材の質量比である。

[0085] （集電体）

集電体の製造法としては、鑄造方式、エキスパンド方式等が挙げられる。集電体の材質としては、例えば、鉛－カルシウム－錫系合金及び鉛－アンチモン系合金が挙げられる。これらにセレン、銀、ビスマス等を微量添加することができる。正極及び負極の集電体の製造法又は材質は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

[0086] <鉛蓄電池の製造方法>

本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、例えば、電極（正極及び負極）を得る電極製造工程と、前記電極を含む構成部材を組み立てて鉛蓄電池を得る組み立て工程とを備えている。

[0087] 電極製造工程では、例えば、電極材ペースト（正極材ペースト及び負極材ペースト）を集電体（例えば、鑄造格子体及びエキスパンド格子体）に充填した後に、熟成及び乾燥を行うことにより未化成の電極を得る。正極材ペーストは、例えば、正極活物質の原料（鉛粉等）を含有しており、他の添加剤を更に含有していてもよい。負極材ペーストは、負極活物質の原料（鉛粉等）及びケッチェンブラックを含有しており、分散剤として（C）成分（ビスフェノール系樹脂等）を含有していることが好ましく、他の添加剤を更に含有していてもよい。

[0088] 正極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、正極活物質の原料に添加剤（補強用短繊維等）及び水を加える。次に、希硫酸を加えた後、混練して正極材ペーストが得られる。正極材ペーストを作製するに際しては、化成時間を短縮できる観点から、正極活物質の原料として鉛丹（ Pb_3O_4 ）を用いてもよい。この正極材ペーストを集電体に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の正極を得ることができる。

[0089] 正極材ペーストにおいて補強用短繊維を用いる場合、補強用短繊維の配合量は、正極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、0.005～0.3質量%が好ましく、0.05～0.3質量%がより好ましい。

[0090] 未化成の正極を得るための熟成条件としては、温度35～85℃、湿度50～98RH%の雰囲気中で15～60時間が好ましい。乾燥条件は、温度45～80℃で15～30時間が好ましい。

[0091] 負極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、負極活物質（（A）成分）の原料に（B）成分と添加剤（補強用短繊維、硫酸バリウム等）を添加して乾式混合することにより混合物を得る。次に、この混合物に溶媒（イオン交換水等の水、有機溶媒など）を加えて混練する。

この際、(B)成分と共に(C)成分を更に加えてもよい。そして、希硫酸を加えて混練することにより負極材ペーストが得られる。この負極材ペーストを集電体に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の負極を得ることができる。なお、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を順次加えて混合してもよいが、(B)成分、(C)成分及び少量の水を混合してケッチェンブラックの二次凝集体の状態を溶きほぐしてから、(B)成分及び(C)成分の混合物と(A)成分とを混合してもよい。これにより、(B)成分の効果を充分に得ることができる。

[0092] 負極材ペーストにおいて、(C)成分(ビスフェノール系樹脂等)、炭素材料、補強用短繊維又は硫酸バリウムを用いる場合、各成分の配合量は下記の範囲が好ましい。(C)成分の配合量は、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として、樹脂固形分換算で、0.01~2.0質量%が好ましく、0.05~1.0質量%がより好ましく、0.1~0.5質量%が更に好ましく、0.1~0.3質量%が特に好ましい。炭素材料の配合量は、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として、0.1~3質量%が好ましく、0.2~1.4質量%がより好ましい。補強用短繊維の配合量は、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として0.05~0.3質量%が好ましい。硫酸バリウムの配合量は、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として、0.01~2.0質量%が好ましく、0.3~2.0質量%がより好ましい。

[0093] ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として、0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。ケッチェンブラックの前記配合量は、0.1質量%以上であってもよい。ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極活物質の原料(鉛粉等)の全質量を基準として、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、0.5質量%以

下が更に好ましい。ケッチェンブラックの前記配合量は、0.3質量%以下であってもよい。ケッチェンブラックの配合量は、サイクル特性、放電特性及び充電受け入れ性が更にバランス良く向上する観点から、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、0.01～2質量%が好ましく、0.03～1.5質量%がより好ましく、0.03～0.5質量%が更に好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。ケッチェンブラックの前記配合量は、0.1～0.3質量%であってもよい。

[0094] 未化成の負極を得るための熟成条件としては、温度45～65℃、湿度70～98RH%の雰囲気中で15～30時間が好ましい。乾燥条件は、温度45～60℃で15～30時間が好ましい。

[0095] 組み立て工程では、例えば、前記のように作製した未化成の負極及び未化成の正極を、セパレータを介して交互に積層し、同極性の電極の集電部をストラップで連結（溶接等）させて電極群を得る。この電極群を電槽内に配置して未化成の電池を作製する。次に、未化成の電池に電解液（希硫酸）を注入した後、直流電流を通電して電槽化成する。化成後の電解液の比重を適切な比重に調整して鉛蓄電池が得られる。

[0096] 前記電解液は、例えば、希硫酸及びアルミニウムイオンを含有しており、希硫酸及び硫酸アルミニウム粉末を混合することにより得ることができる。電解液中に溶解させる硫酸アルミニウムは、無水物又は水和物として添加することができる。

[0097] 電解液（例えば、アルミニウムイオンを含む電解液）の化成後の比重は下記の範囲であることが好ましい。電解液の比重は、浸透短絡又は凍結を抑制すると共に放電特性に更に優れる観点から、1.24以上が好ましく、1.25以上がより好ましく、1.26以上が更に好ましい。電解液の比重は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、1.33以下が好ましく、1.30以下がより好ましく、1.29以下が更に好ましい。電解液の比重の値は、例えば、浮式比重計、又は、京都電子工業株式会社製のデジタル比重計によって測定することができる。

[0098] 電解液のアルミニウムイオン濃度（電解液におけるアルミニウムイオンの濃度）は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、電解液の全量を基準として、 0.01 mol/L 以上が好ましく、 0.02 mol/L 以上がより好ましく、 0.03 mol/L 以上が更に好ましい。前記アルミニウムイオン濃度は、 0.04 mol/L 以上であってもよい。電解液のアルミニウムイオン濃度は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、電解液の全量を基準として、 0.2 mol/L 以下が好ましく、 0.15 mol/L 以下がより好ましく、 0.13 mol/L 以下が更に好ましい。前記アルミニウムイオン濃度は、 0.1 mol/L 以下であってもよい。これらの観点から、電解液のアルミニウムイオン濃度は、電解液の全量を基準として、 $0.01\sim0.2\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.02\sim0.15\text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.03\sim0.13\text{ mol/L}$ が更に好ましい。前記アルミニウムイオン濃度は、 $0.04\sim0.1\text{ mol/L}$ であってもよい。電解液のアルミニウムイオン濃度は、例えば、ICP発光分光分析法（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）により測定することができる。

[0099] 電解液のアルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であることにより充電受け入れ性が向上するメカニズムの詳細については明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、アルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であると、任意の低SOC下において、放電生成物である結晶性硫酸鉛の電解液中への溶解度が上がるため、又は、アルミニウムイオンの高いイオン伝導性により電解液の電極活物質内部への拡散性が向上するためと推測される。

[0100] 電解液のアルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であることによりサイクル特性が向上するメカニズムの詳細については明らかではないが、以下のように推測される。まず、アルミニウムイオンを含まない通常の電解液を用いた場合、充電時に電解液に供給される硫酸イオン（例えば硫酸鉛から生成する硫酸イオン）は、電極（極板等）の表面を伝って下方へと移動する。PSOC下では、電池が満充電になることがないため、ガス発生による電解液の

攪拌が行われない。その結果、電池下部での電解液の比重が高くなるのに対し電池上部の電解液の比重が低くなるという「成層化」と呼ばれる電解液の濃度の不均一化が起こる。このような現象が起こると、充電しても元に戻り難い結晶性硫酸鉛が生成すると共に、活物質の反応面積が低下する。これにより、充放電が繰り返される寿命試験において性能の劣化が起こる。一方、電解液のアルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であると、アルミニウムイオンの静電的引力により硫酸イオンが強く引き付けられるため、成層化が現れにくくなると推測される。

[0101] 電槽は、内部に電極（極板等）を収納可能なものである。電槽は、電極を収納しやすい観点から、上面が開放された箱体と、この箱体の上面を覆う蓋体とを有するものが好ましい。なお、箱体と蓋体との接着には、接着剤、熱溶着、レーザ溶着、超音波溶着等を適宜用いることができる。電槽の形状としては、特に限定されるものではないが、電極（板状体である極板等）の収納時に無駄空間が少なくなるように方形のものが好ましい。

[0102] 電槽の材質は、特に制限されるものではないが、電解液（希硫酸等）に対し耐性を有するものである必要がある。電槽の材質の具体例としては、PP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、ABS樹脂等が挙げられる。材質がPPであると、耐酸性、加工性及びコストの面で有利である。PPは、電槽と蓋の熱溶着が困難であるABS樹脂と比較して加工性の面で有利である。

[0103] 電槽が箱体及び蓋体により構成される場合、箱体及び蓋体の材質は、互いに同一の材質であってもよく、互いに異なる材質であってもよい。箱体及び蓋体の材料としては、無理な応力が発生しない観点から、熱膨張係数の等しい材質が好ましい。

[0104] セパレータとしては、微多孔性ポリエチレンシート；ガラス繊維と合成樹脂からなる不織布等が挙げられる。

[0105] 化成条件及び希硫酸の比重は電極活物質の性状に応じて調整することができる。また、化成処理は、組み立て工程後に実施されることに限られず、電

極製造工程における熟成及び乾燥後の多数の電極をまとめて化成槽に浸漬して実施されてもよい（タンク化成）。

実施例

[0106] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。

[0107] <有機添加剤の準備>

（ビスフェノール系樹脂の合成）

攪拌装置、還流装置及び温度調節装置を備えた反応容器に下記の各成分を仕込み第1の混合液を得た。

水酸化ナトリウム：1.05mol [42.0質量部]

イオン交換水：44.00mol [792.6質量部]

4-アミノベンゼンスルホン酸：1.00mol [173.2質量部]

[0108] 第1の混合液を25℃にて30分混和・攪拌した。続いて、第1の混合液に下記の各成分を仕込み第2の混合液を得た。

ビスフェノールA：0.96mol [219.2質量部]

ビスフェノールS：0.04mol [10.4質量部]

パラホルムアルデヒド（三井化学株式会社製）：3.00mol [90.9質量部]（ホルムアルデヒド換算）

[0109] 第2の混合液（pH=8.6）を90℃にて10時間反応させることにより樹脂溶液を得た。

[0110] 樹脂溶液中に含まれるビスフェノール系樹脂を低温乾燥（60℃、6時間）で単離し、重量平均分子量を下記条件のGPCにより測定した。ビスフェノール系樹脂の重量平均分子量は53900であった。

[0111] {GPC条件}

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus（日本分光株式会社製）

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光光度計UV-2075 (λ : 254 nm)

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel SuperAW (4000)、TSK gel SuperAW (3000)、TSK gel SuperAW (2500) (東ソー株式会社製)

カラム温度：40℃

溶離液：LiBr (10 mM) 及びトリエチルアミン (200 mM) を含有するメタノール溶液

流速：0.6 mL/分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール (分子量：1.10×10⁶、5.80×10⁵、2.55×10⁵、1.46×10⁵、1.01×10⁵、4.49×10⁴、2.70×10⁴、2.10×10⁴；東ソー株式会社製)、ジエチレングリコール (分子量：1.06×10²；キシダ化学株式会社製)、ジブチルヒドロキシトルエン (分子量：2.20×10²；キシダ化学株式会社製)

[0112] (リグニンスルホン酸ナトリウムの準備)

リグニンスルホン酸ナトリウムとして、日本製紙株式会社製の商品名「バニレックスN」を準備した。

[0113] <鉛蓄電池の作製>

(実施例1)

[正極板の作製]

正極活物質の原料として鉛粉及び鉛丹 (Pb₃O₄) を用いた (鉛粉：鉛丹 = 96 : 4 (質量比))。正極活物質の原料と、0.07質量% (基準：正極活物質の原料の全質量) の補強用短繊維 (アクリル繊維) と、水とを混合して混練した。続いて、希硫酸 (比重1.280、20℃換算) を少量ずつ添加しながら混練して、正極材ペーストを作製した。鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド格子体にこの正極材ペーストを充填した。次いで、正極材ペーストが充填された格子

体（集電体）を温度 50℃、湿度 98%の雰囲気中で 20 時間熟成した。その後、乾燥して未化成の正極板を作製した。

[0114] [負極板の作製]

負極活物質の原料として鉛粉を用いた。補強用短繊維（アクリル繊維）を 0.1 質量%、硫酸バリウムを 1.0 質量%、ケッチェンブラック（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名：カーボン ECP600JD、DBP 吸油量：489 mL / 100 g）を 0.2 質量%前記鉛粉に添加した後に乾式混合した（前記配合量は、負極活物質の原料の全質量を基準とした配合量である）。次に、上記で得られたビスフェノール系樹脂を含む樹脂溶液を固形分換算で 0.2 質量%（基準：負極活物質の原料の全質量）と、水を 10 質量%（基準：負極活物質の原料、補強用短繊維、硫酸バリウム、ケッチェンブラック及びビスフェノール系樹脂の合計質量）とを加えた後に混練した。続いて、希硫酸（比重 1.280）9.5 質量%（基準：負極活物質の原料、補強用短繊維、硫酸バリウム、ケッチェンブラック及びビスフェノール系樹脂の合計質量）を少量ずつ添加しながら混練して、負極材ペーストを作製した。鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド格子体にこの負極材ペーストを充填した。次いで、負極材ペーストが充填された格子体（集電体）を温度 50℃、湿度 98%の雰囲気中で 20 時間熟成した。その後、乾燥して未化成の負極板を作製した。

[0115] 前記ケッチェンブラックは、乾式混合前に粉砕して平均粒径を 5 μ m に調整した。なお、ケッチェンブラックの平均粒径は、下記の方法により算出した。ケッチェンブラックの平均粒径は、JIS M8511（2014）記載のレーザ回折・散乱法に準拠して求めた。具体的には、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製：マイクロトラック 9220 FRA）を用い、分散剤として市販の界面活性剤ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（ロシュ・ダイアグノスティックス株式会社製：トリトン X-100）を 0.5 体積%含有する水溶液にケッチェンブラックを適量投入し、

攪拌しながら40Wの超音波を180秒照射した後、測定を行った。求められたメディアン径(D50)の値をケッチェンブラックの平均粒径とした。

[0116] [電池の組み立て]

袋状に加工したポリエチレン製のセパレータに未化成の負極板を挿入した。次に、未化成の正極板5枚と、前記袋状セパレータに挿入された未化成の負極板6枚とを交互に積層した。続いて、キャストオンストラップ(COS)方式で、同極性の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。前記極板群を電槽に挿入して、2V単セル電池(JIS D 5301規定のB19サイズの単セルに相当、K42サイズのISS車用鉛蓄電池)を組み立てた。アルミニウムイオン濃度が0.04mol/Lになるように硫酸アルミニウム無水物を溶解させた希硫酸(比重1.230)をこの電池に注入した。その後、50℃の水槽中、通電電流10Aで16時間の条件で化成して鉛蓄電池を得た。化成後の負極材の全質量を基準としたケッチェンブラックの含有量は0.2質量%であった。

[0117] [負極材の密度の測定]

化成後の負極材の密度は、以下のようにして測定した。まず、化成終了後の負極板を約1時間水洗した後、窒素雰囲気下、60℃で20時間乾燥した。乾燥した負極板の中央部から負極材を2g採取した。分析装置として株式会社島津製作所製のポロシメータ(オートポア1V9500)装置を用いて、水銀圧入方式で測定圧2.00psiの細孔容積と乾燥質量の関係から負極材の密度を測定した。測定条件の詳細は下記のとおりである。

[0118] {負極材の密度(見かけ密度)の測定条件}

分析装置：オートポア1V9500(株式会社島津製作所製)

水銀圧入圧：0～354kPa(低圧)、大気圧～414MPa(高圧)

各測定圧力での圧力保持時間：900秒(低圧)、1200秒(高圧)

試料と水銀との接触角：130°

水銀の表面張力：480～490mN/m

水銀の密度：13.5335g/mL

[0119] [正極材／負極材の質量比の算出]

化成後の正極材／負極材の質量比は、以下のようにして算出した。まず、化成後の正極板を取り出し、1時間水洗した後、窒素雰囲気下、80℃で24時間乾燥した。正極板の質量を測定した後、正極材を取り出し、格子体の質量を求めた。正極板の質量から格子体の質量を除いた量から正極材の全質量を算出した。負極板も同様にして負極材の全質量を算出した。単セルあたりの正極材の全質量と負極材の全質量とから正極材／負極材の質量比を求めた。

[0120] (実施例2, 3及び比較例1)

負極材の密度を表1の密度に変更したことを除き実施例1と同様にして鉛蓄電池を得た。なお、負極材の密度は、ペーストの水分量及び希硫酸量、並びに、化成条件（化成電流及び化成時間）によりを調整した。

[0121] (実施例4, 5)

ケッチェンブラックの配合量を表1の配合量に変更したことを除き実施例2と同様にして鉛蓄電池を得た。

[0122] (実施例6～9)

正極材の質量を調整することにより正極材／負極材の質量比を表1の質量比に変更したことを除き実施例2と同様にして鉛蓄電池を得た。なお、正極材の質量は、ペーストの水分量及び希硫酸量、並びに、格子体へのペースト充填量により調整した。

[0123] (実施例10)

ビスフェノール系樹脂に代えてリグニンスルホン酸ナトリウム（商品名：バニレックスN、日本製紙株式会社製）を用いたことを除き実施例2と同様にして鉛蓄電池を得た。

[0124] (比較例2)

ケッチェンブラックに代えてアセチレンブラックを用いたこと、及び、負極材の密度を表1の密度に変更したことを除き実施例2と同様にして鉛蓄電池を得た。なお、負極材の密度は、ペーストの水分量及び希硫酸量、並びに

、化成条件（化成電流及び化成時間）により調整した。

[0125] （比較例 3）

ケッチェンブラックに代えてアセチレンブラックを用いたことを除き実施例 10 と同様にして鉛蓄電池を得た。

[0126] （比較例 4）

ビスフェノール系樹脂に代えてナフタレンホルマリン系縮合物（商品名：デモール N、花王株式会社製）を用いたこと、及び、負極材の密度を表 1 の密度に変更したことを除き比較例 2 と同様にして鉛蓄電池を得た。なお、負極材の密度は、ペーストの水分量及び希硫酸量、並びに、化成条件（化成電流及び化成時間）により調整した。

[0127] ＜電池特性の評価＞

前記の 2 V 単セル電池について、充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性を下記のとおり測定した。比較例 2 の充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性の測定結果をそれぞれ 100 とし、各特性を相対評価した。結果を表 1 に示す。

[0128] （充電受け入れ性）

充電受け入れ性として、電池の充電状態（State of charge）が 90% になった状態（つまり、満充電状態から電池容量の 10% を放電した状態）において、25℃下、2.33 V で定電圧充電し、充電開始から 5 秒経過した時点での電流値を測定した。この電流値が大きいほど初期の充電受け入れ性が良い電池であると評価される。

[0129] （放電特性）

放電特性として、-15℃において 5 C で定電流放電し、電池電圧が 1.0 V に達するまでの放電持続時間を測定した。放電持続時間が長いほど放電特性に優れる電池であると評価される。なお、前記 C とは、満充電状態から定格容量を定電流放電するときの電流の大きさを相対的に表したものである。例えば、定格容量を 1 時間で放電させることができる電流を「1 C」、2 時間で放電させることができる電流を「0.5 C」と表現する。

[0130] (サイクル特性)

サイクル特性は、日本工業規格の軽負荷寿命試験（J I S D 5301）に準じた方法で評価した。サイクル数が多いほど耐久性が高い電池であると評価される。

[0131] [表1]

	ケッチェンブラック (質量%)	アセチレンブラック (質量%)	有機添加剤 (質量%)	負極材密度 (g/cm ³)	正極材／負極材 (質量比)	受電受け入れ性	放電特性	サイクル特性
実施例1	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	3.0	1.10	105	100	115
実施例2	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.10	110	105	130
実施例3	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	5.0	1.10	113	106	135
実施例4	0.03	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.10	108	105	110
実施例5	1.5	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.10	120	100	148
実施例6	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.00	108	103	126
実施例7	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.20	118	105	128
実施例8	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.25	125	95	110
実施例9	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	4.0	1.30	130	90	110
実施例10	0.2	—	リグニンスルホン酸ナトリウム	4.0	1.10	103	118	110
比較例1	0.2	—	ビスフェノール系樹脂	2.8	1.10	98	95	108
比較例2	—	0.2	ビスフェノール系樹脂	4.3	1.10	100	100	100
比較例3	—	0.2	リグニンスルホン酸ナトリウム	4.0	1.10	80	136	110
比較例4	—	0.2	ナフタレンホルマリン系縮合物	3.8	1.10	70	148	110

請求の範囲

- [請求項1] 負極を備える鉛蓄電池であって、
前記負極が、集電体と、当該集電体に保持された負極材と、を有し、
前記負極材が負極活物質及びケッチェンブラックを含有し、
前記負極材の密度が $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である、鉛蓄電池。
- [請求項2] 正極を更に備え、
前記正極が、集電体と、当該集電体に保持された正極材と、を有し、
前記負極材に対する前記正極材の質量比が $0.9 \sim 1.3$ である、
請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記負極材が、スルホン基及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有するビスフェノール系樹脂を更に含有する、
請求項1又は2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記負極材が、リグニンスルホン酸及びリグニンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を更に含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記ケッチェンブラックの含有量が前記負極材の全質量を基準として $0.01 \sim 2$ 質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記負極材の比表面積が $0.5 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 電解液を更に備え、
前記電解液がアルミニウムイオンを含み、
前記電解液における前記アルミニウムイオンの濃度が $0.01 \sim 0.2 \text{ mol} / \text{L}$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の鉛蓄電池を備える、マイクロ

ハイブリッド車。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の鉛蓄電池を備える、アイドリングストップシステム車。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/06(2006.01)i, H01M10/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/14, H01M4/62, H01M10/06, H01M10/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/073091 A1 (Panasonic Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), entire text & JP 5223039 B1 & US 2015/0140430 A1 whole documents & CN 103931043 A	1-9
A	WO 2013/150754 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), entire text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/050868

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 5-174825 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 13 July 1993 (13.07.1993), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2006-196191 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2014-123510 A (Panasonic Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2012/042917 A1 (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), entire text & JP 5083481 B2 & US 2013/0157118 A1 whole documents & EP 2500976 A1 & CN 102576911 A & KR 10-2013-0108261 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/06(2006.01)i, H01M10/08(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01M4/14, H01M4/62, H01M10/06, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/073091 A1（パナソニック株式会社）2013.05.23, 全文 & JP 5223039 B1 & US 2015/0140430 A1, whole documents & CN 103931043 A	1-9
A	WO 2013/150754 A1（株式会社GSユアサ）2013.10.10, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 5-174825 A（新神戸電機株式会社）1993.07.13, 全文 （ファミリーなし）	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-196191 A (新神戸電機株式会社) 2006.07.27, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2014-123510 A (パナソニック株式会社) 2014.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2012/042917 A1 (新神戸電機株式会社) 2012.04.05, 全文 & JP 5083481 B2 & US 2013/0157118 A1 whole documents & EP 2500976 A1 & CN 102576911 A & KR 10-2013-0108261 A	1 - 9