

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132476 A1

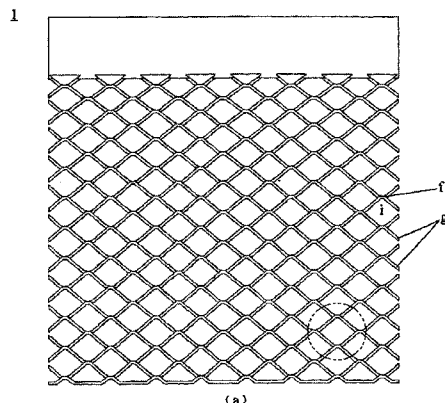
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/74 (2006.01) *H01M 10/12* (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002286
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 2 日(02.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
201110085830.5 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) CN
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0
6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白 松濤
(BAI, Song Tao). 王 世龍(WANG, Shi Long). 安藤
和成(ANDO, Kazunari). 佐々木 健浩(SASAKI,
Takehiro). 室地 省三(MUROCHI, Shouzou).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA &
PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町
2 丁目 5 番 7 号 大阪丸紅ビル 5 階 Osaka (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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

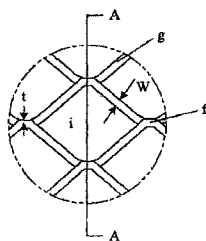
(54) Title: GRID FOR LEAD STORAGE BATTERY, POSITIVE PLATE USING GRID, PLATE GROUP, LEAD STORAGE BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE PLATE FOR LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池用格子、該格子を用いた正極板、極板群及び鉛蓄電池並びに鉛蓄電池用正極板の製造方法

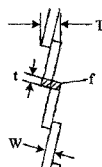
[図1]



(a)



(b)



(c)

(57) Abstract: A grid for a lead storage battery is configured from an expanded grid formed by a reciprocal method. When the width of a grid line (g) of the expanded grid is represented by W and the thickness of the expanded grid is represented by T, the flexibility (T/W) of the grid falls within the range of 1.5-1.9.

(57) 要約: レシプロ方式で形成されたエキスパンド格子からなる鉛蓄電池用格子であって、エキスパンド格子の格子線 g の幅を W、エキスパンド格子の厚さを T としたとき、格子の屈曲度 (T/W) が 1.5 ~ 1.9 の範囲にある。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

鉛蓄電池用格子、該格子を用いた正極板、極板群及び鉛蓄電池並びに鉛蓄電池用正極板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は鉛蓄電池用格子、該格子を用いた正極板、極板群及び鉛蓄電池並びに鉛蓄電池用正極板の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 鉛蓄電池は、低コスト、安定的な出力、大電流放電に適用可能といった利点を有し、車両の起動、電動車両又は電動工具の主電源、バックアップ電源などの分野で広く利用されてきた。鉛蓄電池は、主に、開放形の液式鉛蓄電池と、密閉形の弁制御式鉛蓄電池とがある。弁制御式鉛蓄電池は、メンテナンスフリーという利点を有するので、より広く利用されている。弁制御式鉛蓄電池は、正極板、負極板、セパレータ、電解液、安全弁付きのケーシング等から構成され、正極板及び負極板は、活物質を合金格子に充填することにより形成される。

[0003] 鉛蓄電池用格子は、主に、鋳造加工で作製された鋳造格子と、エキスパンド加工で作製されたエキスパンド格子の二種類に大別される。エキスパンド加工で作製されたエキスパンド格子は、鋳造加工で作製された鋳造格子と比較して、材料コストが削減できるだけでなく、重さのバラツキも少なく、生産性が大幅に向上できる。

[0004] エキスパンド格子の製造方法としては、ロータリー（回転式）エキスパンド法と、レシプロ（往復動式）エキスパンド法がよく知られている。ロータリーエキスパンド法は、金属シートを、円盤状カッターを有し、回転する一対のローラ間に搬入してエキスパンド加工を行うものである。格子は、スリットの形成や引き伸ばし工程において高い応力を2回受けるため、ノードにおける格子線が破断しやすくなり、電池の寿命に悪影響を及ぼす。

[0005] 一方、レシプロエキスパンド法は、金属シートを、一对の裁断器を有する金型に断続的に搬入し、裁断器の上下往復動移動によって、金属シートに、幅方向に断続的に配列されたスリットを一系列ずつ形成するとともに、該スリットが裁断器によって垂直に下向きに引っ張られることにより、メッシュを形成する。レシプロエキスパンド法では、格子のノードに圧力が拘わらず、格子線が振られることはないため、かかるエキスパンド格子を用いて作製した鉛蓄電池は、優れた寿命特性を示す。

[0006] しかし、レシプロエキスパンド法は、生産スピードが低いという欠点がある。特許文献1には、その欠点を克服するために、複数の板状カッターを所定の間隔でV形状となるように重ね合わせることにより、1回の打ち抜きで、長さ方向に斜め方向のスリットを複数列形成できる方法が開示されている。この方法により、高い生産効率で微細のメッシュを有する圧延格子状シートを製造することができる。

[0007] ところで、深放電を繰り返して行う必要のある電動自転車等に用いられる鉛蓄電池では、充電深度（SOC：State of Charge）が浅くても、ハイレート放電を必要とすることがある。このような使用条件では、過放電が生じやすくなる。過放電の際の正極電圧の急激な降下を抑制するためには、正極の集電性を低減させる必要がある。

[0008] 通常、エキスパンド格子の縁には外枠が存在しないため、鑄造格子と比較して、集電性は低い。しかし、活物質は格子の縁から溢れやすいため、担持量は制限される。従って、鉛蓄電池の正極板と負極板の両方にエキスパンド格子を用いると、電池の容量が低く、活物質が溢れて、内部短絡を引き起こすおそれがある。

[0009] このような問題に対して、特許文献2には、正極板にエキスパンド格子を用い、負極板に鑄造格子を用いることによって、ハイレート放電の際の電圧降下を改善できることが開示されている。又、特許文献3には、活物質が正極格子から溢れて、内部短絡を引き起こすことを防止するために、正極にエキスパンド格子を用い、負極に鑄造格子を用いることが開示されている。

[0010] ところで、合金格子は、主に活物質を支持する機能と集電機能とを有する。格子と活物質との間の粘着性が不足すると、充放電過程において活物質が剥離しやすくなる。また、活物質の内部において集電性の不均一が起こり、格子に遠い活物質が過放電の際、劣化しやすくなる。

[0011] このような問題に対して、特許文献4～7では、格子の格子線の幅、格子線の厚さ、ノードの横断面、格子の厚さ及びメッシュ形状等について最適化設計することによって、格子線の腐食、破断を回避するとともに、活物質の粘着性を改善し、電池の寿命特性を改善することが開示されている。しかし、ハイレート放電の条件でのサイクル特性に対しては不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：中国特許出願公開第1229282号明細書

特許文献2：特開平10-321237号公報

特許文献3：特開平10-334940号公報

特許文献4：中国特許出願公開第1420576号明細書

特許文献5：特開昭58-5969号公報

特許文献6：特公平1-45710号公報

特許文献7：特公平1-42115号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献4～7に開示された方法では、電池の寿命特性は改善されるものの、ハイレート放電の条件でのサイクル特性に対しては不十分であった。

[0014] 本発明の主な目的は、浅い充電深度（SOC）のもと、ハイレート放電を繰り返して行っても、優れたサイクル寿命を有する鉛蓄電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明に係る鉛蓄電池用格子は、レシプロ方式で形成されたエキスパンド格子からなる鉛蓄電池用格子であって、エキスパンド格子の格子線の幅を W 、エキスパンド格子の厚さを T としたとき、 T/W が $1.5 \sim 1.9$ の範囲にある。

[0016] また、上記エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、 W/t が $1.25 \sim 1.60$ の範囲にあることが好ましい。

[0017] また、上記エキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質が充填された鉛蓄電池用の正極板において、正極板の厚さを P としたとき、 P/T が $1.1 \sim 1.4$ の範囲にあることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、浅い充電深度（SOC）のもと、ハイレート放電を繰り返して行っても、優れたサイクル寿命を有する鉛蓄電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] (a) は、本発明の一実施形態におけるエキスパンド格子を模式的に示した正面図であり、(b) は、(a) のエキスパンド格子の一部を拡大した図であり、(c) は、(b) のA-A線に沿った断面図である。

[図2] (a) は、本発明の一実施形態における正極板を模式的に示した正面図であり、(b) は、正極板の側面図であり、(c) は、正極板の厚さ方向に沿って裁断したときの部分断面図である。

[図3] 本発明の一実施形態における鉛蓄電池の一部切り欠け斜視図である。

[図4] 本発明の実施例における鉛蓄電池の特性の評価結果を示した表である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明を説明する前に、本発明を想到するに至った経緯を説明する。

[0021] 正極板にエキスパンド格子を用いる一方、負極板に鋳造格子を用いることによって、正極板としてのエキスパンド格子の集電性が低減するので、ハイレート放電の際の活物質の過放電をある程度回避することができる。そのため、正極板と負極板の両方ともエキスパンド格子、あるいは鋳造格子を用い

た場合と比較して、電池の寿命を若干長くすることができるが、所望のレベルまで達することができない。

[0022] そのため、本願発明者は、正極格子の設計改善に着目し、活物質と格子との粘着性の向上、電池のハイレート放電の特性の改善などのため、繰り返し検討した結果、以下の知見を得た。

[0023] 従来、エキスパンド格子を用いる場合、後工程の塗布工程を容易に行うために、エキスパンド加工で形成された格子状シートに対して整形処理を行うのが一般的である。例えば、特許文献5には、エキスパンド加工が終了した後、格子状シートを元の鉛シートよりも薄いシート状にプレスすることで、格子の厚さを小さくし、正極板格子のノード近傍に腐食を生じることを回避している。また、エキスパンド加工におけるスリットの間隔を小さくすれば、裁断された格子状シートの格子線の幅も小さくなり、格子の厚さも薄くなる。そのため、薄い格子状シートを得るために、スリットの間隔をできるだけ小さくすることが一般的に採用されている。例えば、特許文献6及び特許文献7には、格子の軽量化を図るため、スリットの間隔を鉛シートの厚さ以下に制御することが開示されている。

[0024] しかしながら、本願発明者は以下のことを発見した。即ち、レシプロエキスパンド加工においては、格子線の好適な幅と厚さとの比が得られるように、鉛シートの幅方向に形成されたスリットの間隔と、鉛シートの厚さとの比を調整する必要がある。また、エキスパンド加工によって得られた格子状シートに対して整形処理を行う際、格子状シートを薄くプレスせず、整形後のエキスパンド格子の屈曲度を好適な範囲に制御すると、優れた鉛ペーストの塗布性が得られる。さらに、エキスパンド格子に鉛ペーストを充填する工程においては、好適な範囲の屈曲度を有するエキスパンド格子を用いることで、好適な鉛ペーストの過充填率を容易に実現することができ、このように、鉛ペーストが過充填された極板を鉛蓄電池の正極板に用いると、浅い充電深度でハイレート放電を繰り返し行っても、鉛ペーストは劣化しにくく、優れたハイレート放電サイクル特性が得られる。

[0025] 上記の知見に基づいて、本発明は、レシプロ方式で形成されたエキスパンド格子からなる鉛蓄電池用格子であって、エキスパンド格子の格子線の幅を W 、エキスパンド格子の厚さを T としたとき、 T/W を $1.5 \sim 1.9$ の範囲にするものである。なお、 T/W は、格子の屈曲度を表す比である。

[0026] また、エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、格子線の幅 W と格子線の厚さ t との比 W/t が $1.25 \sim 1.60$ の範囲にあることが好ましい。

[0027] また、上記エキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質が充填された鉛蓄電池用の正極板において、正極板の厚さを P としたとき、正極板の厚さ P と正極板の厚さ T との比 P/T が $1.1 \sim 1.4$ の範囲にあることが好ましい。

[0028] また、上記正極板と、負極板と、前記正極板と負極板との間に位置するセパレータと、電解液とを備えた鉛蓄電池用の極板群において、負極板の格子は、鋳造法で形成された鋳造格子からなることが好ましい。

[0029] また、本発明における鉛蓄電池用の正極板の製造方法は、

(1) 鉛シートを、該鉛シートに対して垂直方向に複数のスリットを形成するとともに、該スリットを鉛シートの垂直方向に広げることにより、複数の格子線が交差するメッシュを有する格子状シートにエキスパンド加工する工程と、

(2) 格子状シートを、一對のローラを用いて、エキスパンド格子に整形する工程と、

(3) エキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質を充填する工程と、

(4) 正極活物質が充填されたエキスパンド格子を、所定の寸法の正極板に裁断する工程とを備え、

エキスパンド格子の格子線の幅を W 、エキスパンド格子の厚さを T としたとき、 T/W が $1.5 \sim 1.9$ の範囲になるように、工程(1)において、鉛シートの幅方向におけるスリットの間隔を調整するとともに、工程(2)

において、一对のローラ間のピッチ及びローラ圧を調整するものである。

[0030] また、エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、 W/t が 1.25 ～ 1.60 の範囲になるように、工程（1）において、鉛シートの厚さに応じて、該鉛シートの幅方向におけるスリットの間隔を調整するものである。

[0031] また、正極板の厚さを P としたとき、 P/T が 1.1 ～ 1.4 の範囲になるように、工程（3）において、鉛ペーストの塗布量を調整するものである。

[0032] 以下に、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。以下の図面においては、説明の簡略化のため、実質的に同一の機能を有する構成要素を同一の参照符号で示す。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0033] （鉛蓄電池用格子）

極板における格子の作用は、活物質の支持と活物質と端子との間の電流の伝達である。格子は、通常矩形に設計され、バスバーに接続されるための耳部を有している。鋳造法で作製した鋳造格子は、外枠と内部の縦横の格子線を有する一方、エキスパンド法で作製したエキスパンド格子は、プレス金型を用いて鉛シート上にスリットを形成した後、引っ張ることにより形成されたメッシュ状シートである。鋳造格子に対して、エキスパンド格子は、重さがより軽く、均一性が優れるため、生産性はより優れている。

[0034] 本発明の格子は、レシプロエキスパンド法で鉛シートをエキスパンド加工して得られたエキスパンド格子である。鉛シートは、例えば、 Ca と Sn の少なくとも一つを含有する Pb 合金箔を用いることができる。また、耐腐食性及び機械的強度を考慮すれば、 $Pb-Ca-Sn$ 三元合金を用いることが好ましい。

[0035] 本発明のエキスパンド加工では、一对の可動金型と固定金型を有するレシプロプレス金型を用いる。可動金型（上型）には、連続したカッター部が複数存在し、これらのカッター部は鉛シートの搬送方向（即ち長さ方向）に V

字状に配列されているが、鉛シートの厚さ方向の中央部に対応する位置には、カッター部を設けない。固定金型（下型）には、連続したリブ部が複数存在し、リブ部のリブ状面は、上型のカッター部に対応する位置に設けられている。

[0036] 固定金型を固定し、可動金型が上から下向きに鉛シートをプレスする。可動金型のカッター部が、隣り合うリブ部間のリブ線を通る際、鉛シート上に断続したスリットを複数形成するとともに、カッター部の先端が引続き下向きにプレスし、リブ状面に沿って鉛シート表面に直交する方向に該スリットを広げる。鉛シートの長さ方向に沿って、鉛シートを搬送しながら、上記プレスを繰り返して行うことにより、鉛シートを複数のメッシュを有する格子状シートに加工する。また、可動金型におけるカッター部の位置を調整することにより、鉛シートの幅方向の中央部がメッシュを有さない無地部となり、当該部分は後述の裁断加工で格子の上枠と極板の耳部となる。

[0037] 通常、エキスパンド加工が終了した直後の格子状シートの厚さは、変動が大きく、形状が不規則であるため、一对のローラを用いて格子状シートに対して整形を行う必要がある。

[0038] 例えば、径の大きい、重量の重い一对のローラを用いて格子状シートに対して整形を行うと、格子状シートにかかる圧力が大きいので、格子線の交差点（ノード）における高さが圧縮され、格子全体の厚さが薄くなり、屈曲度が低減する。しかし、格子状シートにかかる圧力が大きすぎると、格子全体の厚さが薄くなり、強度が大きくなるが、ノード箇所が応力を受けるので、腐食しやすくなり、電池の寿命に悪影響を及ぼす。

[0039] 本発明では、例えば、径が小さく重量の軽い一对のローラを使用して、一对のローラ間のピッチ及びローラ圧を制御して、ノード箇所に小さい圧力をかけることによって、ノード箇所の高さをほとんど圧縮せずに、格子の屈曲度をそのまま維持させる。このとき、ノード箇所に圧力がほとんどかかっていないので、ノード箇所において高い強度が維持され、耐腐食性が優れ、且つ格子の寸法の変動が小さく、格子の厚さのバラツキも低減する。

[0040] 図1(a)～(c)は、上記の方法で得られた本発明のエキスパンド格子1を模式的示す図である。図1(a)に示すように、エキスパンド格子1は、複数の格子線gが交差してなる略菱形状のメッシュiを有し、各メッシュiは4本の格子線gに囲まれ、各メッシュi間はノードfによって接続されている。エキスパンド格子1は、幅方向の中央部がメッシュiが形成されていない無地部である。なお、図1(a)では、エキスパンド格子1の中央部から下側の部分のみを示す。他方の半分は対称な形状を有するため、図示を省略する。

[0041] エキスパンド加工で鉛シートから切り出されたスリットを広げた後に、一定の幅と厚さを有する格子線gを形成する。図1(b)に示すように、格子線gの幅Wは、隣り合うスリットが鉛シートの幅方向の隙間（スリットの間隔）に対応し、格子線gの厚さtは、鉛シートの厚さに対応する。なお、図1(b)には、便宜上、格子線gが位置する平面を紙面と一致するように示しているが、実際には、格子線gが位置する平面は紙面に対して一定の傾斜を有する。図1(c)は、図1(b)のA-A線に沿った断面図で、幅Wの格子線gは、屈曲したジグザグ形状をなしている。また、ノードfにおいて、2本の格子線gが重なり合い、重なり合う部分の長さは格子線gの幅Wの2倍となり、重なり合う部分（ハッチング部分）の厚さは格子線gの厚さtとなる。なお、格子全体の厚さ方向における最大の高さ（即ち、ノードfの厚さ方向の高さ）を、格子の厚さTとし、格子線gの幅Wに対する格子の厚さTの比（ T/W ）を、格子の屈曲度と定義する。

[0042] エキスパンド加工でスリットの間隔を調整し、かつ整形工程でローラ間のピッチやローラ圧をそれぞれ適宜調整することによって、格子の屈曲度（ T/W ）を1.5～1.9の範囲に制御することができる。この場合、その後の充填工程において、活物質としての鉛ペーストの充填性が良好になる。これにより、鉛ペーストを格子の各メッシュにスムーズに充填できるだけでなく、鉛ペーストを格子の表面の高さより高く充填することが可能になる。その結果、正極格子により多くの活物質を収納することができ、高い電池容

量が得られる。本明細書において、鉛ペーストを格子の表面の高さより高く充填することを、鉛ペーストの「過充填」と呼ぶ。

[0043] 本発明において、エキスパンド格子の屈曲度 (T/W) を、従来よりも大きくすることによって、良好な鉛ペーストの塗布性が得られる。単位面積の極板に対する格子の屈曲度が大きいほど、格子と活物質との接触面積が大きくなり、かつ、活物質の表面と格子との距離が近くなる。これにより、活物質と格子との粘着性が改善されるだけでなく、活物質層における各箇所と格子との距離が短くなるため、集電性のばらつきが低減する、その結果、良好なハイレート放電特性を得ることができる。

[0044] 通常、エキスパンド格子の縁は外枠で支持されていないので、活物質が格子の縁から溢れるのを回避するためには、充填される活物質の量を制限しなければならない。塗布された活物質の層が薄すぎると、電池の容量は制限され、かつ、格子の集電性は相対的に過剰となり、活物質の劣化を引き起こしやすくなる。一方、塗布された活物質の層が厚すぎると、活物質の外層の表面は格子から遠すぎることで、格子との粘着性が不足し、かつ活物質において集電性が不均一となる。その結果、放電末期に活物質の剥離が生じやすくなり、電池のリサイクル寿命の劣化を引き起こす。そのため、鉛ペーストの過充填率を適切な範囲内に制御する必要がある。

[0045] 格子の屈曲度 (T/W) を好適な範囲に制御すると、ペースト塗布性がよくなるため、ペーストの塗布量を増やすことができ、適切な鉛ペーストの過充填率を容易に得ることができる。つまり、電池のハイレート放電特性を高めることができる。この観点から、格子の屈曲度 (T/W) は、1.5～1.9の範囲にあることが好ましく、1.6～1.8の範囲内にあることがより好ましく、1.65～1.75の範囲にあることがさらに好ましい。格子の屈曲度が小さすぎると、鉛ペーストの表面における活物質の接着性が悪く、深放電を繰り返して行う場合、剥離が容易に生じ、電池のサイクル寿命の短縮を引き起こす。一方、格子の屈曲度が大きすぎると、集電性の過剰が生じ、過放電の際の活物質の劣化が進み、電池のサイクル寿命の短縮を引き起

こす。

[0046] 好適な範囲の屈曲度 (T/W) を有する格子は、レシプロプレス金型を用いて格子ノードを破壊せず製造することができる。レシプロプレスの特徴は、格子のノードをほとんど圧縮しないことであるので、屈曲度の大きい格子状シートを作製することができる。また、その後の整形工程では、格子のノード箇所にかかる圧力の小さい整形用金型を採用するので、整形後に得られたエキスパンド格子は、屈曲度が大きく、かつノード箇所が圧力をほとんど受けない。従って、高い強度が保持され、腐食しにくくなり、電池の寿命を延ばすことができる。

[0047] 本発明において、格子の屈曲度 (T/W) の大きさは、格子の厚さ T と格子線の幅 W との二つの要素で決定されるが、格子の厚さ T は、主に格子状シートの圧延前の厚さと、整形工程において格子状シートが圧延される前後の厚さの比と関係しており、格子状シートの厚さは、メッシュの大きさと格子線の幅 W 等の要素で決定される。従って、エキスパンド加工及び整形工程におけるプロセス条件を適宜制御することで、所望の屈曲度 (T/W) を得ることができる。例えば、エキスパンド加工において、レシプロプレス金型の可動金型の下向きの行程の大きさ又はスリットの長さを適宜調整して、形成されるメッシュの大小を制御できる。また、固定金型のリブ状面のピッチ及び可動金型のカッター部間の距離を調整して、鉛シート上のスリットの間隔を調整できる。また、整形工程において、格子状シートを圧延する一対のローラのピッチ、ローラの押し圧力などを調整することにより、格子状シートの圧延される前後の厚さの比を制御できる。

[0048] 本発明において期待するのは、格子の大きな屈曲度を得ることである。そのため、エキスパンド加工において、スリットの間隔も大きく設定する必要がある。しかしながら、使用する鉛シートの厚さ（即ち、格子線 g の厚さ t ）が異なるため、スリットの間隔（即ち、格子線 g の幅 W ）にも一定の好ましい範囲が存在する。具体的には、一定の鉛シートの厚さに対してスリットの間隔が大きすぎる（格子線 g の幅 W が広すぎる）と、作製された格子の厚

さ T が厚すぎ、全体の重さも大きくなり、電池の高容量化を実現することが困難である。スリットの間隔が小さすぎる（格子線 g の幅 W が細すぎる）と、腐食による破断が生じやすく、ハイレート放電の寿命特性が低下する。

[0049] 本発明において、格子線 g の幅 W と格子線 g の厚さ t の比（ W/t ）を $1.20 \sim 1.65$ の範囲に制御することが好ましい。整形後の W/t が 1.20 以上の場合、格子の厚さ T を大きくすることが容易になり、鉛ペーストを過充填しやすくなる。また、 W/t が 1.65 以下の場合、格子の軽量化を図ることができる。なお、 W/t が $1.25 \sim 1.60$ の範囲にあることが好ましく、 $1.30 \sim 1.50$ の範囲にあることがより好ましく、 $1.30 \sim 1.40$ の範囲にあることがさらに好ましい。

[0050] （正極板）

上記のように得られたエキスパンド格子を正極格子とし、エキスパンド格子の長さ方向に沿って正極活物質としての鉛ペーストを塗布する。正極活物質としての鉛ペーストは、 $60 \sim 90$ 質量%の酸化鉛と $40 \sim 10$ 質量%の金属鉛によって構成された鉛粉末に、水及び硫酸を加えて混練したものである。なお、必要に応じて、他の添加物を鉛ペーストに加えても良い。格子状シート的一面から鉛ペーストを充填しても良く、格子状シートの両面から充填してもよい。

[0051] その後、鉛ペーストが充填された格子を所定の寸法に裁断して、極板の耳部を有する極板形状に形成し、乾燥すると、図2（a）～（c）に示す正極板4が形成される。図2（a）に示すように、正極板4は、極板の耳部2を有するエキスパンド格子1と、エキスパンド格子1内に充填された正極活物質としての鉛ペースト3とを備えている。

[0052] 図2（b）に示すように、鉛ペーストを含む極板の厚さ P は、格子内に充填された鉛ペーストの厚さ方向の高さの差である。鉛ペーストの塗布量が多ければ、極板の厚さ P も大きくなる。

[0053] また、図2（c）に示すように、格子の厚さ T に対する極板の厚さ P の比（ P/T ）を鉛ペーストの過充填率と定義する。本発明は、適切な屈曲度（ T

／W)を有する格子を作製し、格子上に鉛ペーストを所定の過充填率 (P/T) で充填して、優れたハイレート放電のサイクル特性を得ることにある。本願発明者は、鉛ペーストの過充填率 (P/T) とハイレート放電のサイクル特性との関係を調べた結果、鉛ペーストの過充填率 (P/T) が 1.10 ～ 1.40 の範囲にあるとき、優れたハイレート放電特性が得られることが分かった。

[0054] その理由は下記のように推測される。すなわち、鉛ペーストの過充填率 (P/T) が 1.10 よりも小さいと、鉛ペーストの充填量は、通常の格子内の充填量の範囲と略同じであり、鉛ペーストの過充填により得られるハイレート放電特性の改善効果は得られない。一方、鉛ペーストの過充填率 (P/T) が 1.40 よりも大きいと、充填された活物質層が厚すぎ、外側の表面にある鉛ペーストが剥離しやすくなり、逆にハイレート放電特性の低下を引き起こす。つまり、鉛ペーストの過充填率 (P/T) を、1.10 ～ 1.40 の範囲に制御することが好ましく、1.14 ～ 1.30 範囲に制御することがより好ましく、1.16 ～ 1.26 の範囲に制御することがさらに好ましい。

[0055] 本願発明者は、ハイレート放電性能の改善効果から見ると、格子の屈曲度 (T/W)、格子線 g の幅 W と格子線 g の厚さ t の比 (W/t)、及び鉛ペーストの過充填率 (P/T) を、それぞれ制御することが有効であるということを見出した。しかし、まず、格子の屈曲度 (T/W) を好ましい範囲にすることを確保しなければならない。例えば、鉛ペーストの過充填率 (P/T) が好ましい範囲 (1.10 ～ 1.40) にあっても、格子の屈曲度 (T/W) が好ましい範囲 (1.50 ～ 1.90) になれば、電池のサイクル寿命特性が不十分である。

[0056] その理由は下記のように推測される。すなわち、正極のエキスパンド格子が屈曲度 (T/W) の好適な範囲 (1.50 ～ 1.90) を満たすと、鉛ペーストの過充填化 (P/T) が容易に実現し、かつ、正極格子の鉛ペーストに対する集電性が相応しくなる。その結果、ハイレート放電の際、鉛ペースト

トの劣化を生じることがなく、電池の寿命が長くなる。格子の湾曲率（ T/W ）が好ましい範囲にない場合、鉛ペーストが過充填状態にあっても、格子との粘着性が不足するため、集電性の不足又は過剰を招き、その結果、本発明の効果が得られない。

[0057] （負極板）

負極板は、負極格子と、負極格子内に充填された負極活物質としての鉛ペーストとを備えている。鉛ペーストは、60～90質量%の酸化鉛と、40～10質量%の金属鉛からなる鉛粉末中に、水及び硫酸を加えて混練したものである。必要に応じて他の添加物を鉛ペーストに加えてもよい。負極格子の一方の面から鉛ペーストを充填しても良く、負極格子の両面から充填してもよい。鉛ペーストが充填された負極格子を乾燥すると、負極板が形成される。

[0058] 負極格子は、エキスパンド格子及び鑄造格子のいずれを採用してもよい。エキスパンド格子を負極板の格子とした場合、極板の耳部を有する形状に裁断する必要がある。しかし、電池容量の向上や電池内部の短絡の防止の観点から、負極板を鑄造格子とすることが好ましい。

[0059] （極板群）

極板群は、正極板と、負極板と、正極板と負極板と間にあるセパレータと、電解液とを備えている。セパレータは、隣り合う正極板と負極板と区画するためのものであり、十分な開孔率を有することにより、電解液中の酸が極板を出入りする。セパレータの形態としては、シート状のものであっても良いし、正極又は負極を包み込む袋状のものであっても良い。セパレータの材料は特に限定されないが、例えば、ガラス繊維、ポリオレフィン等の材料を用いることができる。

[0060] 極板群に複数の正極板及び負極板を含む場合、極性の同一である耳部を集め溶接して、バスバーを形成する。このような極板群は一つのセルを構成する。

[0061] 本発明の極板群には、負極板として鑄造格子、正極板としてエキスパンド

格子をそれぞれ採用する。このような組合せによって、正極のエキスパンド格子に横の骨がないため、正極の集電性が相対的に低下して、ハイレート放電の際の正極活物質の過放電を防ぐことができ、寿命の長い電池が得られる。

[0062] (鉛蓄電池)

図3に示すように、鉛蓄電池11は、電槽8を隔壁によって区画された複数の単一の電槽を含む。各単一の電槽には、1つの極板群(セル)が収納されている。極板群は、複数の正極板4と、複数の負極板5と、正極板と負極板との間にある複数のセパレータ6とが交互に積層されたものである。極性が同じである極板の耳部が溶接されることにより、バスバー7が形成されている。各セルの正極側のバスバー7は、直接または極柱を介して隔壁を越えて隣り合う極板群(セル)の負極側のバスバー7に溶接され、各極板群(セル)が直列に接続されている。電槽8の開口部には、安全弁を内蔵する中蓋9が取り付けられ、電槽8の両側端部における正極柱及び負極柱が、それぞれ中蓋9に設けられた正極端子及び負極端子に接続され、電槽8と中蓋9とが接着剤で密閉固定されている。電解液(不図示)が電槽8内に注入された後、上蓋10と電槽8及び中蓋9とが密閉固定されることにより、鉛蓄電池11が完成される。なお、電解液は、特に制限されないが、例えば、硫酸溶液等を用いることができる。

[0063] 本発明の鉛蓄電池11は、正極板としてエキスパンド格子を採用し、格子の屈曲度(T/W)、格子線gの幅Wと格子線gの厚さtの比(W/t)、及び鉛ペーストの過充填率(P/T)を好適な範囲に制御するので、正極の集電性が適度に低下し、活物質と格子との粘着性が良好となり、均一な集電性を有する。そのため、ハイレート放電の際の正極活物質の過放電を防ぐことができ、深放電を繰り返して行う充放電設備、例えば電動自転車に適用することができ、長寿命化された電池が得られる。

[0064] (鉛蓄電池用の正極板の製造方法)

本発明における鉛蓄電池用の正極板の製造方法は、以下の工程を含む。

[0065] (1) 鉛シートを、該鉛シートに対して垂直方向に複数のスリットを形成するとともに、該スリットを鉛シートの垂直方向に広げることにより、複数の格子線が交差するメッシュを有する格子状シートにエキスパンド加工する工程

(2) 格子状シートを、一對のローラを用いて、エキスパンド格子に整形する工程

(3) エキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質を充填する工程

(4) 正極活物質が充填されたエキスパンド格子を、所定の寸法の正極板に裁断する工程

ここで、エキスパンド格子の格子線 g の幅を W 、エキスパンド格子の厚さを T としたとき、格子の屈曲度 (T/W) が $1.5 \sim 1.9$ の範囲になるように、エキスパンド加工工程 (1) において、鉛シートの幅方向におけるスリットの間隔を調整するとともに、整形工程 (2) において、一對のローラ間のピッチ及びローラ圧を調整する。

[0066] また、エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、格子線の幅 W と格子線の厚さ t の比 (W/t) が $1.25 \sim 1.60$ の範囲になるように、エキスパンド加工工程 (1) において、鉛シートの厚さに応じて、鉛シートの幅方向におけるスリットの間隔を調整することが好ましい。

[0067] また、正極板の厚さを P としたとき、鉛ペーストの過充填率 (P/T) が $1.1 \sim 1.4$ の範囲になるように、正極活物質の充填工程 (3) において、鉛ペーストの塗布量を調整することが好ましい。

[0068] 本発明の製造方法に得られた正極板を備えた鉛蓄電池は、ハイレート放電における優れたサイクル特性を有し、深放電を繰り返して行う充放電設備、例えば電動自転車に適用することができ、長寿命化された電池が得られる。

[0069] (実施例)

以下、本発明について実施例と比較例とを用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、格子線の幅 W 、格子線の厚さ t 、格

子の厚さ T などの値は、複数の測定箇所にて測定した値の平均値である。なお、格子における各メッシュの大きさや格子線の幅などが位置によって変化する場合も考慮して、測定箇所は、格子における一定のピッチで選出した複数の部位とした。

[0070] 実施例 1

(正極板の作製)

Pb-Ca-Sn 三元合金シートで作製された鉛シートを、レシプロプレス金型に搬入し、エキスパンド加工を行った。プレスする度に、鉛シートの長さ方向に沿って複数の断続したスリットを形成した。このとき、複数のスリットは、所定の間隔をおいて、幅方向に斜めに配列させた。次に、可動金型を下向きにプレスし、鉛シート表面に直交する方向にスリットを広げた。このプレスを繰り返し複数回行い、複数の格子線が交差したメッシュを有する格子状シートを得た。なお、可動金型に設けられたカッター部の位置を調整することにより、鉛シートの中央部分を、メッシュを有さない無地部分とした。その後、整形用金型の一对のローラを用いて格子状シートを整形し、正極エキスパンド格子を得た。

[0071] このとき、鉛シート上に形成されたスリットの間隔、一对のローラのピッチ及びローラ圧をそれぞれ調整して、格子の格子線の幅 W 、格子線の厚さ t 、及び格子の厚さ T を、所望の範囲内に制御した。本実施例において、測定した格子の厚さ T は 2.2 mm、格子線の幅 W は 1.4 mm、格子線の厚さ t は 1.05 mm であった。

[0072] 次に、鉛粉末（二酸化鉛と金属鉛とを質量比 70 : 30 で混合した粉末）と、水と硫酸とを、質量比 100 : 15 : 10 で混合して、正極鉛ペーストを得た。整形後の格子上に格子の長さ方向に沿って正極鉛ペーストを 87.9 g 充填した。その後、鉛ペーストが充填された格子を所定の寸法と形状に裁断、乾燥し、未化成の正極板（縦 : 139 mm、横 : 64 mm）を得た。測定された極板の厚さ P は、1.70 mm であった。

[0073] (負極板の作製)

鑄造法で作製された鑄造格子を負極格子（縦：142 mm、横：65 mm、厚さ：1.5 mm）とする。鉛粉末（二酸化鉛と金属鉛とを質量比70：30で混合した粉末）と、水と、硫酸とを質量比100：5：10で混合して、負極鉛ペーストを得た。その後、負極格子に負極鉛ペーストを59.6 g 充填した後、乾燥し、未化成の負極板を得た。ドライ後に測定した極板の厚さPは、1.70 mmであった。

[0074] （鉛蓄電池の作製）

正極板と負極板とを、ガラス繊維を主とするセパレータを介して交互に積層し、極性が同一である極板の耳部を溶接して、バスバーを形成した。その後、隔壁によって6つの単一の電槽に区画された電槽内に、極板群（セル）をそれぞれを収容する。極板群間の直列接続は、バスバーを用いて溶接によって行った。

[0075] その後、各セル毎に電解液として濃度が1.242 g/mlの硫酸を、170 ml 注入した後、中蓋と上蓋とを電槽の開口部に取り付け、密閉して、化成処理し、電池容量が20 Ahの鉛蓄電池を得た。

[0076] 実施例2

格子の厚さTが2.3 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一対のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で、鉛蓄電池を作製した。

[0077] 実施例3

格子の厚さTが2.4 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一対のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0078] 実施例4

格子の厚さTが2.5 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一対のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0079] 実施例5

格子の厚さTが2.6 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一对のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0080] 実施例6

実施例3と同様の方法で正極板を作製した。正極格子と同様のエキスパンド格子を用いて負極板を作製した。エキスパンド格子の厚さは1.6 mmに調整した。それ以外は実施例3と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0081] 比較例1

格子の厚さTが2.0 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一对のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0082] 比較例2

格子の厚さTが2.7 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一对のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0083] 比較例3

正極板のエキスパング格子を、整形後に得られるエキスパンド格子の格子線の厚さが1.25 mmで、格子線の幅が1.7 mmとなるように、鉛シート of 厚さ、及びエキスパンド加工時のスリットの間隔を調整して作製した。また、格子の厚さTが2.4 mm、極板の厚さが2.9 mmとなるように、一对のローラのピッチ及びローラ圧と、鉛ペーストの塗布量を調整して、正極板を作製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0084] 比較例4

正極板のエキスパンド格子として、格子の厚さが2.0 mmの鋳造格子を用いた。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0085] 実施例7

正極板のエキスパング格子を、整形後に得られるエキスパンド格子の格子

線の厚さが1.15 mmとなるように、鉛シートの厚さを調整した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0086] 実施例8

正極板のエキスパンダ格子を、整形後に得られるエキスパンド格子の格子線の厚さが1.10 mmとなるように、鉛シートの厚さを調整した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0087] 実施例9

正極板のエキスパンダ格子を、整形後に得られるエキスパンド格子の格子線の厚さが0.90 mmとなるように、鉛シートの厚さを調整した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0088] 実施例10

正極板のエキスパンダ格子を、整形後に得られるエキスパンド格子の格子線の厚さが0.85 mmとなるように、鉛シートの厚さを調整した。それ以外は、実施例1と同様の方法で鉛蓄電池を作製した。

[0089] (ハイレート放電のサイクル寿命の測定)

実施例1～10、比較例1～4で得られた各鉛蓄電池に対して、以下の条件でハイレート放電のサイクル寿命の試験を行った。

[0090] 電池仕様：12 V、20 Ah

充電条件：14.7 Vの定電圧充電、最大16時間

放電条件：30 A (1.5 C)の定電流放電、電圧が9.6 Vまで低下

上記の充放電サイクルを繰り返して行い、電池の放電容量が1回目のサイクルの放電容量の80%まで低下したときに試験を終了し、行われた充放電サイクルの回数を測定した。

[0091] ◎ : サイクルの回数が500回以上

○ : サイクルの回数が400～500回

△ : サイクルの回数が200～400回

× : サイクルの回数が100～200回

×× : サイクルの回数が100回以下

(正極の鉛ペーストの劣化の評価)

サイクル寿命の試験をした後の各蓄電池を分解して、正極板における鉛ペーストの状態を肉眼で観察した。鉛ペーストの格子からの剥離や剥がれが認められた電池を「正極の鉛ペーストの劣化」と評価した。

[0092] 図4に、ハイレート放電のサイクル特性、及び正極の鉛ペーストの劣化について評価した結果を示す。

[0093] 図4に示すように、実施例1～10の鉛蓄電池は、サイクルの回数が300回よりも多かったが、比較例1～4の電池は、サイクルの回数が150回よりも少なかった。このことから、本発明の鉛蓄電池が優れたハイレート放電のサイクル寿命を有することが分かった。

[0094] また、実施例1～10の鉛蓄電池では、鉛ペーストの劣化が認められなかったが、比較例1～4の電池では、鉛ペーストの劣化が認められた。そのうち比較例1、4の鉛蓄電池の鉛ペーストの劣化が著しく、ハイレート放電のサイクル寿命が非常に短くなり、サイクルの回数が100回を下回ってしまった。

[0095] 図1の結果から、比較例1の鉛蓄電池では、鉛ペーストの過充填率が過大(1.45)であるため、鉛ペースト層が厚すぎ、そのため、深放電を繰り返して行う場合は、鉛ペーストの剥離が激しくなる。一方、比較例2の鉛蓄電池では、鉛ペーストの過充填率が不足(1.07)しているので、正極格子の集電性が過剰となり、そのため、深放電を繰り返して行う場合は、鉛ペーストの劣化が生じた。また、比較例3の鉛蓄電池では、鉛ペーストが適切な過充填率を有するものの、正極格子の屈曲度(1.41)が好適な範囲内にならないため、鉛ペーストの各箇所における集電性が不均一になり、鉛ペーストが劣化したため、本発明の効果が得られなかった。さらに、比較例4の鉛蓄電池では、正極板が鋳造格子であるため、格子の集電性が過剰となり、かつ鉛ペーストの過充填率が過大になるため、鉛ペーストの劣化が著しかった。

[0096] これに対して、格子の屈曲度(T/W)が1.50～1.90の範囲内に

あり、かつ鉛ペーストの過充填率（ P/T ）が1.10～1.40の範囲内にある鉛蓄電池では、良好な鉛ペーストの塗布性と、優れたハイレート放電寿命が得られた。また、実施例3、8、9及び実施例7、10との比較結果から分かるように、同じ格子の屈曲度と鉛ペーストの過充填率とを有していても、格子線の幅／厚の比（ W/t ）が1.25～1.60の範囲内にある電池のほうが、より優れたハイレート放電寿命が得られた。なお、実施例3、6及び比較例4との比較結果から分かるように、正極板がエキスパンド格子を採用する一方、負極板が鋳造格子を採用する組合せは、その他のタイプの組合せと比較してより優れたハイレート放電のサイクル寿命特性が得られた。

符号の説明

[0097]	1	エキスパンド格子
	2	耳部
	3	鉛ペースト
	4	正極板
	5	負極板
	6	セパレータ
	7	バスバー
	8	電槽
	9	中蓋
	10	上蓋
	11	鉛蓄電池

請求の範囲

- [請求項1] レシプロ方式で形成されたエキスパンド格子からなる鉛蓄電池用格子であって、
前記エキスパンド格子の格子線の幅を W 、前記エキスパンド格子の厚さを T としたとき、 T/W が $1.5 \sim 1.9$ の範囲にある、鉛蓄電池用格子。
- [請求項2] T/W が $1.6 \sim 1.8$ の範囲にある、請求項1に記載の鉛蓄電池用格子。
- [請求項3] 前記エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、 W/t が $1.25 \sim 1.60$ の範囲にある、請求項1または2に記載の鉛蓄電池用格子。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載されたエキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質が充填された、鉛蓄電池用の正極板。
- [請求項5] 前記正極板の厚さを P としたとき、 P/T が $1.1 \sim 1.4$ の範囲にある、請求項4に記載の鉛蓄電池用の正極板。
- [請求項6] P/T が $1.14 \sim 1.30$ の範囲にある、請求項5に記載の鉛蓄電池用の正極板。
- [請求項7] 請求項4～6のいずれか1項に記載された正極板と、負極板と、前記正極板と負極板との間に位置するセパレータと、電解液とを備えた、鉛蓄電池用の極板群。
- [請求項8] 前記負極板の格子は、鋳造法で形成された鋳造格子からなる、請求項7に記載の鉛蓄電池用の極板群。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載された極板群を備えた、鉛蓄電池。
- [請求項10] 請求項9に記載された鉛蓄電池を備えた、電動自転車。
- [請求項11] (1) 鉛シートを、該鉛シートに対して垂直方向に複数のスリットを形成するとともに、該スリットを鉛シートの垂直方向に広げることにより、複数の格子線が交差するメッシュを有する格子状シートにエキスパンド加工する工程と、

(2) 前記格子状シートを、一对のローラを用いて、エキスパンド格子に整形する工程と、

(3) 前記エキスパンド格子に、鉛ペーストからなる正極活物質を充填する工程と、

(4) 前記正極活物質が充填されたエキスパンド格子を、所定の寸法の正極板に裁断する工程とを備え、

前記エキスパンド格子の格子線の幅を W 、前記エキスパンド格子の厚さを T としたとき、 T/W が $1.5 \sim 1.9$ の範囲になるように、前記工程(1)において、鉛シートの幅方向における前記スリットの間隔を調整するとともに、前記工程(2)において、前記一对のローラ間のピッチ及びローラ圧を調整する、鉛蓄電池用の正極板の製造方法。

[請求項12]

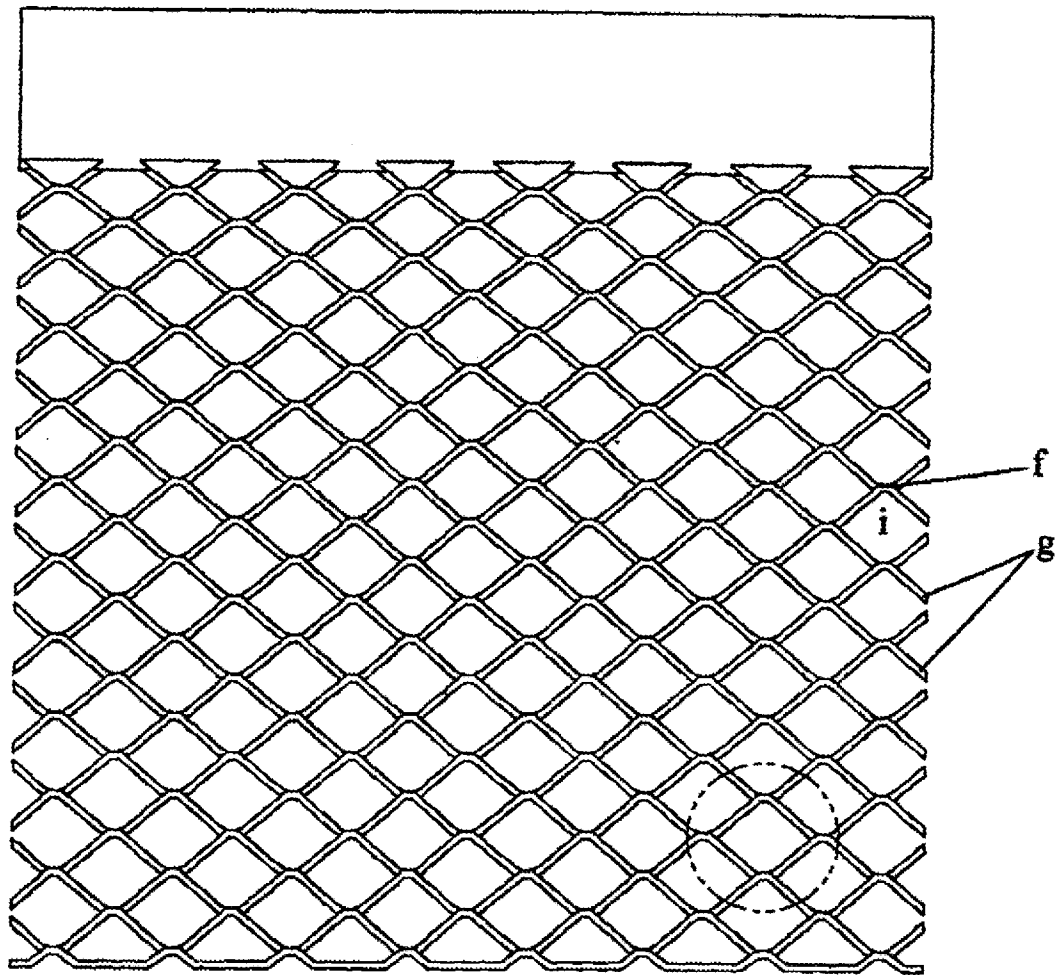
前記エキスパンド格子の格子線の厚さを t としたとき、 W/t が $1.25 \sim 1.60$ の範囲になるように、前記工程(1)において、前記鉛シートの厚さに応じて、該鉛シートの幅方向における前記スリットの間隔を調整する、請求項11に記載の鉛蓄電池用の正極板の製造方法。

[請求項13]

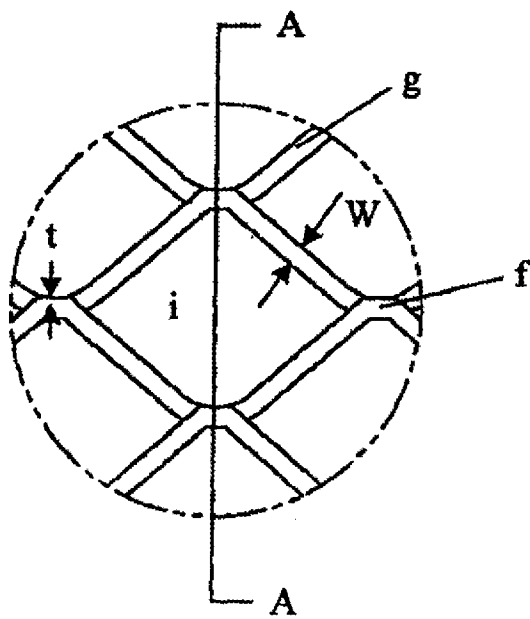
前記正極板の厚さを P としたとき、 P/T が $1.1 \sim 1.4$ の範囲になるように、前記工程(3)において、前記鉛ペーストの塗布量を調整する、請求項11または12に記載の鉛蓄電池用の正極板の製造方法。

[図1]

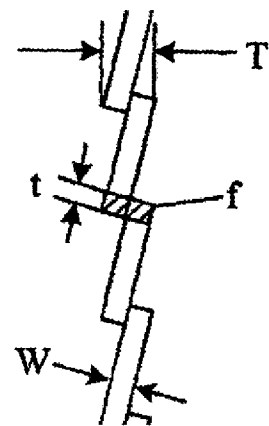
1



(a)

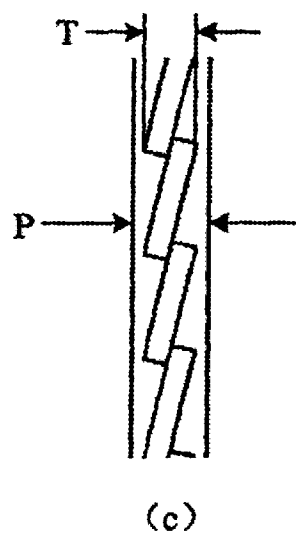
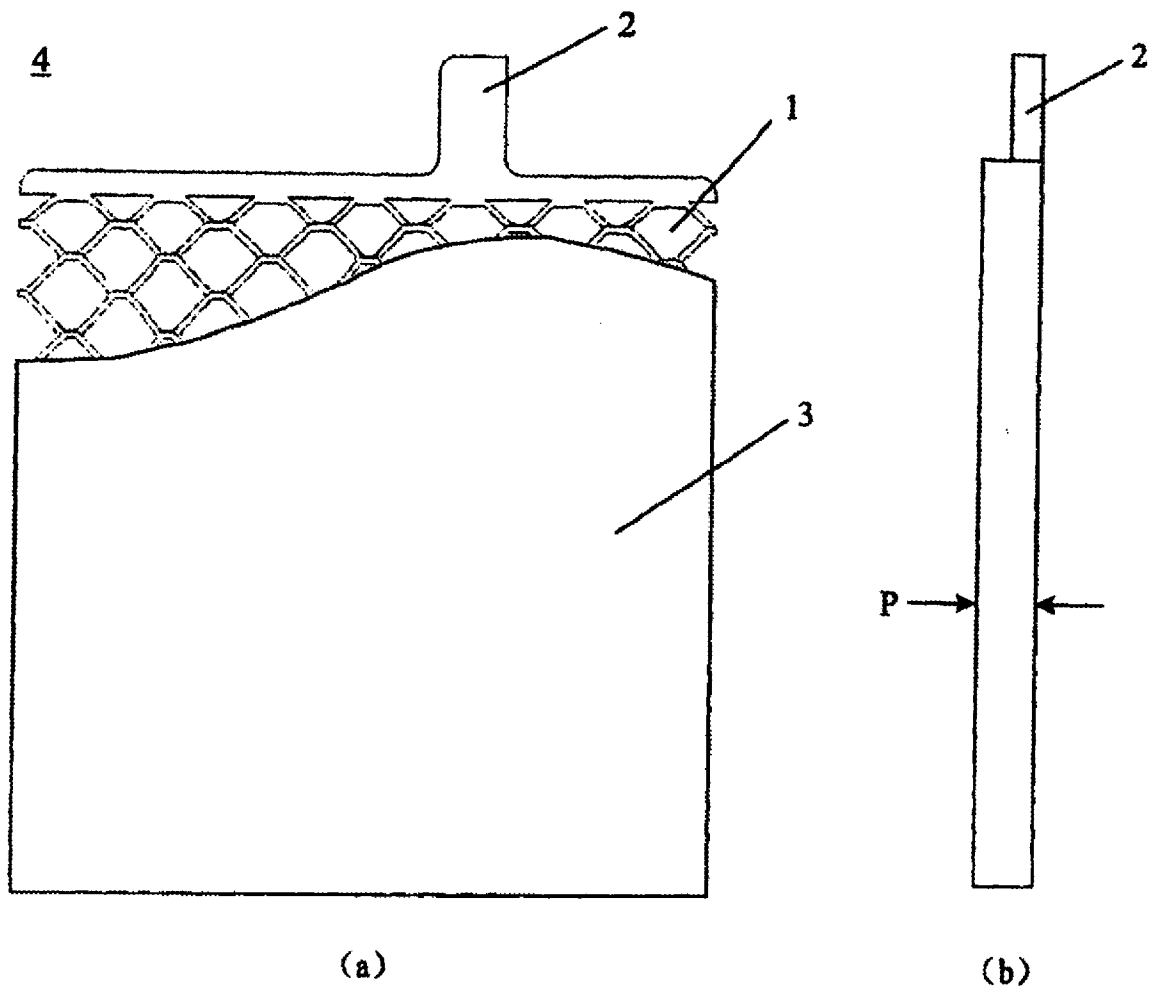


(b)

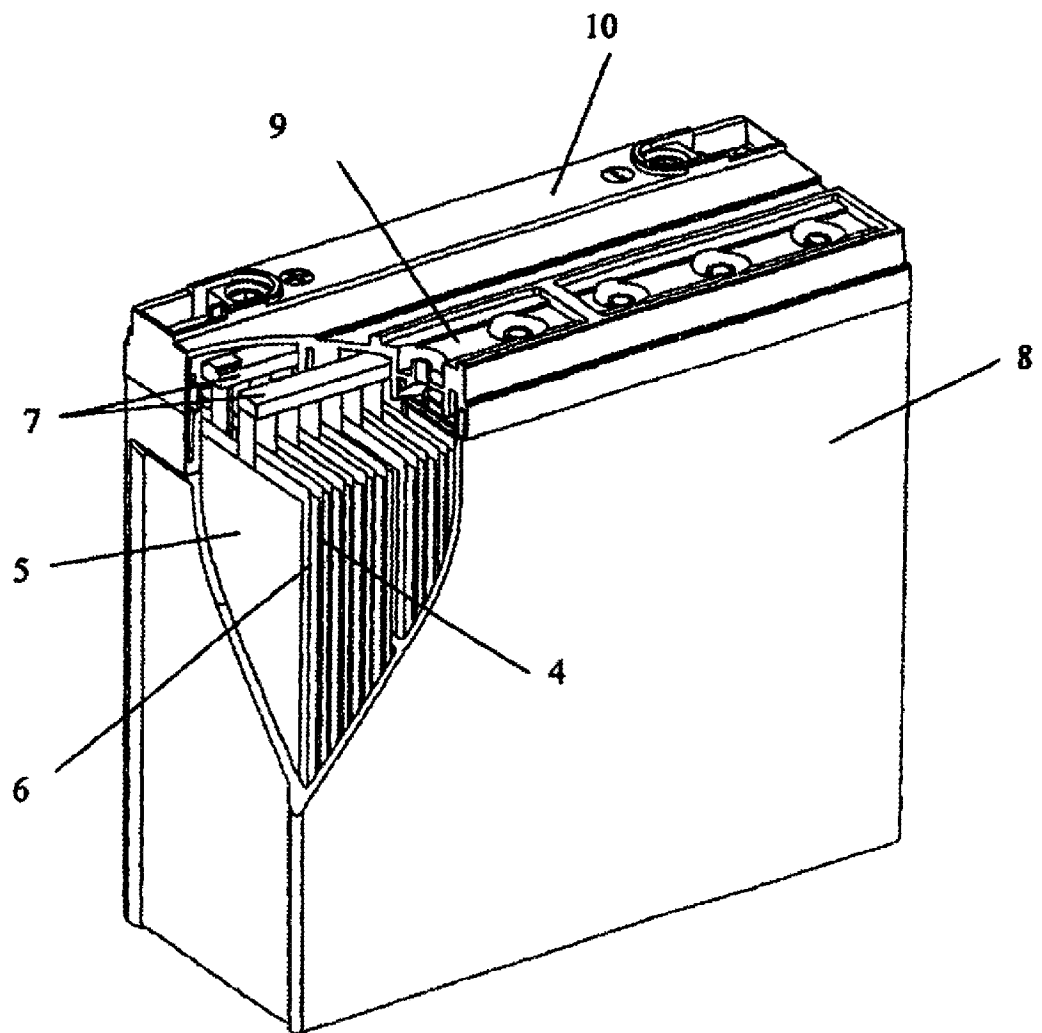


(c)

[図2]



[図3]



[図4]

	正極格子	格子線の厚さ t (mm)	格子線の幅 W (mm)	比 W/t	格子の厚さ T (mm)	格子の屈曲度 T/W	極板の厚さ P (mm)	鉛ペーストの過充填率 P/T	負極格子	ハイレート放電寿命		正極鉛ペーストの劣化
										サイクル の回数	評価	
比較例 1	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.0	1.43	2.9	1.45	鋳造	95	××	有
実施例 1	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.2	1.57	2.9	1.32	鋳造	305	△	無
実施例 2	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.3	1.64	2.9	1.26	鋳造	410	○	無
実施例 3	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.4	1.71	2.9	1.21	鋳造	505	◎	無
実施例 4	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.5	1.79	2.9	1.16	鋳造	415	○	無
実施例 5	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.6	1.86	2.9	1.12	鋳造	320	△	無
比較例 2	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.7	1.93	2.9	1.07	鋳造	110	×	有
実施例 6	エキスパンド	1.05	1.4	1.33	2.4	1.71	2.9	1.21	エキスパンド	425	○	無
比較例 3	エキスパンド	1.25	1.7	1.36	2.4	1.41	2.9	1.21	鋳造	105	×	有
比較例 4	鋳造	-	-	-	2.0	-	2.9	1.45	鋳造	70	××	有
実施例 7	エキスパンド	1.15	1.4	1.22	2.4	1.71	2.9	1.21	鋳造	340	△	無
実施例 8	エキスパンド	1.10	1.4	1.27	2.4	1.71	2.9	1.21	鋳造	435	○	無
実施例 9	エキスパンド	0.90	1.4	1.56	2.4	1.71	2.9	1.21	鋳造	410	○	無
実施例 10	エキスパンド	0.85	1.4	1.65	2.4	1.71	2.9	1.21	鋳造	325	△	無

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/74(2006.01) i, H01M4/14(2006.01) i, H01M10/12(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)

H01M4/74, H01M4/14, H01M10/12

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-6685 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January 2001 (12.01.2001), claims; paragraphs [0007] to [0011] (Family: none)	1-3 4-7, 9-13 8
Y A	JP 56-114282 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 08 September 1981 (08.09.1981), entire text (Family: none)	4-7, 9-13 1-3, 8
A	JP 58-5969 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 13 January 1983 (13.01.1983), entire text (Family: none)	1-13



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
20 June, 2012 (20.06.12)Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002286

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 56-159065 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 08 December 1981 (08.12.1981), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 9-223502 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 August 1997 (26.08.1997), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 56-149772 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 19 November 1981 (19.11.1981), entire text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002286

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention in claim 1 and the inventions in claims 2-13 is a grid for a lead storage battery configured from an expanded grid formed by a reciprocal method, wherein when the width of a grid line of the expanded grid is represented by W and the thickness of the expanded grid is represented by T, T/W falls within the range of 1.5-1.9.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature is publicly known as disclosed in JP 2001-6685.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/74(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M10/12(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/74, H01M4/14, H01M10/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2001-6685 A（松下電器産業株式会社）2001.01.12, 【特許請求の範囲】, 【0007】～【0011】（ファミリーなし）	1-3 4-7, 9-13 8
Y A	JP 56-114282 A（湯浅電池株式会社）1981.09.08, 全文（ファミリーなし）	4-7, 9-13 1-3, 8
A	JP 58-5969 A（日本電池株式会社）1983.01.13, 全文（ファミリーなし）	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「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

2 0 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 56-159065 A (湯浅電池株式会社) 1981. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 9-223502 A (松下電器産業株式会社) 1997. 08. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 56-149772 A (湯浅電池株式会社) 1981. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と、請求項2～13に係る発明とは、レシプロ式で形成されたエキスパンド格子からなる鉛蓄電池用格子であって、エキスパンド格子の格子線の幅をW、エキスパンド格子の厚さをTとしたとき、 T/W が1.5～1.9の範囲にあるという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、特開2001-6685号公報に開示されているように公知であるから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。