

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/139855 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/06 (2006.01) **H01M 10/08** (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083642

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 30 日(30.11.2015)

(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 2015-043357 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015) 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: 平野 博紀(HIRANO Hiroki); 〒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). 近藤 隆文(KONDOH Takafumi); 〒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). 柴原 敏夫(SHIBAHARA Toshio); 〒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). 丸山 和也(MARUYAMA Kazuya); 〒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).

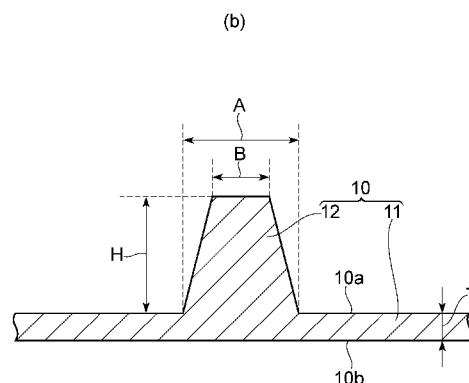
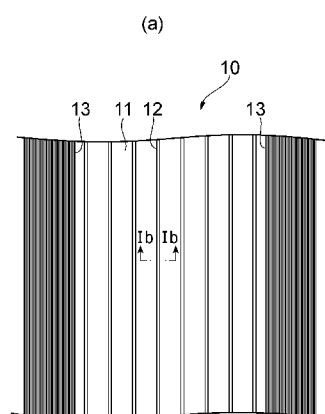
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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), ユーロパ (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, LI, 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).

[続葉有]

- (54) Title: LEAD STORAGE CELL
(54) 発明の名称: 鉛蓄電池



(57) Abstract: In the present invention, a lead storage cell is provided with: a positive electrode and a negative electrode, which oppose one another via a separator 10; and an electrolyte. The separator 10 contains polyolefin and silica and the electrolyte contains aluminum ions.

(57) 要約: セパレータ 10 を介して対向する正極及び負極と、電解液と、を備え、セパレータ 10 がポリオレフィン及びシリカを含み、前記電解液がアルミニウムイオンを含む、鉛蓄電池。

WO 2016/139855 A1

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

技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池に関する。

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）、及び、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充分となる。

[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。

[0005] ところで、鉛蓄電池は、例えば、正極（正極板等）と、負極（負極板等）と、両電極を隔離する合成樹脂製の袋状のセパレータとが積層された構造を有している。上記セパレータとしては、リブの一体加工及び袋加工が容易なポリオレフィン等を主体として成形した、平板状シートの片面に極板当接用主リブを突設してなるリブ付き微多孔質フィルムが知られている。このリブ付き微多孔質フィルムからなるセパレータは、通常、極板当接用主リブを突設した面が正極板に当接するように設計されている。また、極板当接用主リブを突設した面と反対側の面は、リブを設けないフラットな面とし、負極板に当接するように設計されている。

[0006] 一般に、鉛蓄電池において充電する際、充電末期に正極から酸素ガスが発

生するため、セパレータの正極に対向する面は酸化雰囲気下にある。したがって、セパレータの正極に対向する面は、負極に対向する面と比較して酸化されやすく、セパレータが劣化して脆くなり、その厚さが減少して穴があきやすくなる。その結果、正極と負極とが短絡することが問題となる場合がある。

[0007] また、鉛蓄電池では、充放電の繰り返しにおいて、放電時には水が生成し、充電時には硫酸が生成する。そして、硫酸は水に比べて比重が高く下部に沈降しやすいことから、電解液（硫酸）濃度が電池の上部と下部とで異なってくる成層化現象が生じる。従来のエンジン車では、走行時に過充電されるので、この際に正極板及び負極板から発生する酸素ガス及び水素ガスによる電解液の攪拌作用によって、成層化は緩和される。しかし、P S O C下では、充電不足の状態が続くので、酸素ガス及び水素ガスによる電解液の攪拌作用が発現せず、成層化が生じやすい。成層化が発生すると、電池上部の電解液濃度が低下するため、電池上部で硫酸鉛の溶解量が増加し、浸透短絡が発生しやすくなる。

[0008] これに対し、下記特許文献1には、デンドライトショート（短絡）を抑制するために、ポリオレフィン、無機粉体及び可塑剤を主体とした原料組成物から構成され、特定の構造を有するセパレータを用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2013-211115号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ところで、本発明者らの検討によれば、セパレータに含まれる無機粉体としてシリカを用いた場合、浸透短絡しやすくなり、例えば、上記特許文献1に記載されている技術では、浸透短絡の抑制が充分でないことが予想される

ことが見出された。そのため、近年、鉛蓄電池に対しては、短絡の抑制効果を従来技術と比較して更に高めることが求められている。

[0011] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、シリカを含むセパレータを用いた場合であっても短絡の抑制効果に優れる鉛蓄電池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

[0012] 本発明に係る鉛蓄電池は、セパレータを介して対向する正極及び負極と、電解液と、を備え、前記セパレータがポリオレフィン及びシリカを含み、前記電解液がアルミニウムイオンを含む。

[0013] 本発明に係る鉛蓄電池は、シリカを含むセパレータを用いた場合であっても短絡の抑制効果に優れる。また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、短絡を抑制しつつ優れた電池特性を得ることが可能であり、例えば、優れた充電受け入れ性を得ることができる。したがって、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、ＩＳＳ車及びマイクロハイブリッド車では低くなりがちなＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）を適正なレベルに維持することができる。また、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、他の優れた電池特性（放電特性、サイクル特性等）とを両立することができる。

[0014] また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、ＰＳＯＣ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。なお、ＰＳＯＣ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、充電生成物である海綿状金属鉛に硫酸鉛が戻り難くなるためと考えられる。

[0015] エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）による元素分析において、前記セパレータにおける酸素及びケイ素の質量の合計は、炭素、酸素及びケイ素の質量の合計を基準として３０～８０質量％であることが好ましい。この場合、短絡の抑制効果に更に優れると共に、セパレータ強度を向上させることが

できる。

[0016] 電解液におけるアルミニウムイオンの濃度は、 $0.01 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。この場合、短絡の抑制効果に更に優れると共に、充電受け入れ性等の電池特性を更に向上させることができる。

[0017] 本発明に係る鉛蓄電池は、前記シリカがシリカ粒子であり、前記シリカ粒子の比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である態様であってもよい。

[0018] 前記セパレータは、凸状のリブと、当該リブを支持するベース部と、を有してもよい。前記リブの高さ H は、 0.3 mm 以上であることが好ましい。前記ベース部の厚み T に対する前記リブの高さ H の比率 H/T は、 2.3 以上であることが好ましい。前記リブの上底幅は、 $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ であることが好ましい。

[0019] 前記セパレータは、正極及び負極の少なくとも一方の電極を包む袋状であってもよい。

[0020] 本発明に係る鉛蓄電池は、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、活物質と、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樹脂と、を含有する態様であってもよい。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、シリカを含むセパレータを用いた場合であっても短絡の抑制効果に優れる鉛蓄電池を提供することができる。また、本発明に係る鉛蓄電池によれば、短絡を抑制しつつ優れた電池特性（例えば充電受け入れ性）を得ることができる。さらに、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、他の優れた電池特性（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 SO C 下で高率放電が行われる液式鉛蓄電池として、 I SS 車、マイクロハイブリッド車等の自動車において好適に用いることができる。本発明によれば、鉛蓄電池のマイクロハイブリッド車への応用を提供できる。本発明によれば、鉛蓄電池の I SS 車への応用を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]セパレータを示す図面である。

[図2]セパレータ及び電極の断面図である。

[図3]袋状のセパレータと、袋状のセパレータに収容される電極とを示す図面である。

発明を実施するための形態

[0023] 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。また、本明細書において「シリカ」とは、二酸化ケイ素 (SiO_2)、又は、二酸化ケイ素によって構成される物質の総称を意味する。

[0024] <鉛蓄電池>

本実施形態に係る鉛蓄電池は、セパレータを介して対向する正極（正極板等）及び負極（負極板等）と、電解液（硫酸等）と、を備え、セパレータがポリオレフィン及びシリカを含み、電解液がアルミニウムイオンを含む。

[0025] 本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電槽、電極（電極板等）、電解液（硫酸等）及びセパレータを備えており、電極として正極及び負極を有している。電極、電解液及びセパレータは、電槽内に収容されている。本実施形態に係る鉛蓄電池としては、液式鉛蓄電池、制御弁式鉛蓄電池等が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。

[0026] 正極及び負極は、セパレータを介して積層されることにより電極群（極板群等）を構成している。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、そ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。

[0027] （セパレータ）

セパレータは、正極と負極との電氣的な接続を阻止し、且つ、電解液の硫酸イオンを透過させるものである。セパレータは、ポリオレフィン及びシリカを主体（例えば、ポリオレフィン及びシリカの含有量（合計量）がセパレータの全質量基準で50質量%以上）とした材料から構成されていることが好ましい。ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルペンテン等の単独重合体若しくは共重合体、又は、これらの混合物を使用できる。前記単独重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。これらの中でも、成形性及び経済性に優れる観点から、ポリエチレンが好ましい。ポリエチレンは、熔融成形温度がポリプロピレンよりも低く、生産性が良好である。

[0028] ポリオレフィンの重量平均分子量は、セパレータの機械的強度に優れる観点から、50万以上が好ましく、100万以上がより好ましい。重量平均分子量の上限に特に制限はないが、実用的な観点から、500万以下が好ましい。なお、ポリオレフィンの重量平均分子量は、例えば、高温GPC装置により、溶離液としてトルエン又はキシレンを用いて測定することができる。

[0029] 本実施形態においては、シリカとしてシリカ粒子を用いることが好ましい。シリカ粒子としては、粒径が細かく、内部及び表面に孔構造を備えている粒子が好ましい。シリカ粒子の比表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、セパレータの孔構造を更に微細化（緻密化）及び複雑化して耐短絡性を更に高め、且つ、電解液保持力を高め、粉体表面に多数の親水基（ -OH 等）を備えることによりセパレータの親水性を更に高めることができる。また、シリカ粒子の比表面積は、セパレータ中でシリカ粒子が均一に分散できる観点から、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。これらの観点から、シリカ粒子の比表面積は、 $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。シリカ粒子の比表面積は、例えばBET法により測定できる。

[0030] セパレータにおける粒径（最長径） $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のシリカ粒子の数は、セパレータ強度の均一性に優れる観点から、セパレータの断面を走査型電子顕微

鏡（SEM）で分析した際に任意に選択される $30\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$ の範囲内において20個以下であることが好ましく、10個以下であることがより好ましい。

[0031] エネルギー分散型X線分光法（EDX）による元素分析において、セパレータにおける酸素及びケイ素（シリコン）の質量の合計は、短絡の抑制効果に更に優れる観点、及び、セパレータ強度を向上させる観点から、セパレータにおける炭素、酸素及びケイ素の質量の合計を基準として、下記の範囲であることが好ましい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、55質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、65質量%以下であってもよい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、30～80質量%が好ましく、40～75質量%がより好ましく、50～70質量%が更に好ましい。酸素及びケイ素の質量の前記合計は、55～75質量%であってもよく、60～65質量%であってもよい。

[0032] セパレータ中の炭素、酸素及びケイ素の質量は、例えば、セパレータの断面をエネルギー分散型X線分光法（EDX）で分析することにより求められる。すなわち、セパレータの断面をEDXで分析した際に検出される炭素、酸素及びケイ素の質量の合計を基準にして酸素及びケイ素の質量の合計が上記範囲であることが好ましい。

[0033] 本実施形態のセパレータは、例えば、ポリオレフィン、シリカ及び可塑剤を主体とした原料組成物を溶融混練して所定形状のシート状物に成形することにより得ることができる。

[0034] 可塑剤としては、例えば、飽和炭化水素（パラフィン）からなる工業用潤滑油等の鉱物オイル；ステアリルアルコール等の高級アルコール；フタル酸ジオクチル等のエステル系可塑剤などが使用できる。中でも、再利用がしや

すい点で、鉱物オイルが好ましい。可塑剤は、ポリオレフィン、シリカ及び可塑剤を主体とした原料組成物中に、原料組成物の全量を基準として30～70質量%配合されることが好ましい。

[0035] 可塑剤は、ポリオレフィン、シリカ及び可塑剤を主体とした原料組成物を溶融混練して所定形状のシート状物に成形した後、例えば、溶剤を用いた抽出除去等の方法により除去される。可塑剤を除去することで、多孔質化できるが、鉛蓄電池用セパレータにおいては、可塑剤を適量含有させておくことで、耐酸化性を向上させることができる。セパレータ中の可塑剤の含有量は、セパレータの全質量を基準として5～30質量%が好ましい。

[0036] 可塑剤を抽出除去するために用いる溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の飽和炭化水素系の有機溶剤を用いることができる。

[0037] セパレータは、その他、必要に応じて、界面活性剤（親水化剤）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候剤、滑剤、抗菌剤、防黴剤、顔料、染料、着色剤、防曇剤、艶消し剤等の添加剤を、本発明の目的及び効果を損なわない範囲で含有してもよい。

[0038] セパレータは、凸状のリブと、当該リブを支持するベース部と、を有することが好ましい。以下、本実施形態のセパレータの一態様を、図1～図3を用いて説明する。

[0039] 図1（a）は、セパレータを示す正面図であり、図1（b）は、セパレータの断面図である。図2は、セパレータ及び電極の断面図である。図1に示すように、セパレータ10は、平板状のベース部11と、凸状の複数のリブ12と、ミニリブ13とを備えている。ベース部11は、リブ12及びミニリブ13を支持している。リブ12は、セパレータ10の幅方向における中央において、セパレータ10の長手方向に延びるように複数（多数本）形成されている。複数のリブ12は、セパレータ10の一方面10aにおいて互いに略平行に配置されている。リブ12の間隔は、例えば3～15mmである。リブ12の高さ方向の一端はベース部11に一体化しており、リブ12

の高さ方向の他端は、正極及び負極のうちの一方の電極 14 a に接している（図 2 参照）。ベース部 11 は、リブ 12 の高さ方向において電極 14 a と対向している。セパレータ 10 の他方面 10 b にはリブは配置されておらず、セパレータ 10 の他方面 10 b は、正極及び負極のうちの他方の電極 14 b（図 2 参照）と対向又は接している。

[0040] ミニリブ 13 は、セパレータ 10 の幅方向における両側において、セパレータ 10 の長手方向に延びるように複数（多数本）形成されている。ミニリブ 13 は、鉛蓄電池が横方向に振動した際に、電極の角がセパレータを突き破って短絡することを防止するためにセパレータ強度を向上させる機能を有する。なお、ミニリブ 13 の高さ、幅及び間隔は、何れもリブ 12 よりも小さいことが好ましい。また、ミニリブ 13 の断面形状は、リブ 12 と同一であってもよく、異なってもよい。ミニリブ 13 の断面形状は、半円型であることが好ましい。また、セパレータ 10 においてミニリブ 13 は形成されていなくてもよい。

[0041] ベース部 11 の厚み T の上限は、更に優れた充電受け入れ性及び放電特性を得る観点から、0.4 mm 以下が好ましく、0.3 mm 以下がより好ましく、0.25 mm 以下が更に好ましい。ベース部 11 の厚み T の下限は、特に制限はないが、短絡の抑制効果に更に優れる観点から、0.05 mm 以上が好ましく、0.1 mm 以上がより好ましい。

[0042] リブ 12 の高さ（ベース部 11 及び電極 14 の対向方向の高さ）H の上限は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、1 mm 以下が好ましく、0.8 mm 以下がより好ましく、0.6 mm 以下が更に好ましい。リブ 12 の高さ H の下限は、正極での酸化劣化を抑制する観点から、0.3 mm 以上が好ましく、0.4 mm 以上がより好ましく、0.5 mm 以上が更に好ましい。

[0043] ベース部 11 の厚み T に対するリブ 12 の高さ H の比率 H/T の下限は、セパレータの耐酸化性に優れる観点から、2 以上が好ましい。比率 H/T が 2 以上であると、電極（例えば正極）と接触しない部分を十分に確保できる

ため、セパレータの耐酸化性が向上すると推測される。

[0044] 比率 H/T の下限は、セパレータの耐酸化性及び生産性に優れる観点から、2.3以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましい。比率 H/T の上限は、リブの形状保持性に優れる観点、及び、短絡の抑制効果に更に優れる観点から、6以下が好ましい。比率 H/T が6以下であると、正極と負極との間の距離が充分であることから短絡が更に抑制されると推測される。また、比率 H/T が6以下であると、鉛蓄電池を組み立てた際にリブが破損することなく、充電受け入れ性等の電池特性が良好に維持されると推測される。比率 H/T の上限は、短絡の抑制効果に更に優れる観点、及び、リブの形状保持性に優れる観点から、5以下がより好ましく、4以下が更に好ましく、3以下が特に好ましい。

[0045] また、リブ12の上底幅 B （図1（b）参照）は、リブの形状保持性及び耐酸化性に優れる観点から、0.1～2mmが好ましく、0.2～1mmがより好ましく、0.2～0.8mmが更に好ましい。リブの下底幅 A は、リブの形状保持性に優れる観点から、0.2～4mmが好ましく、0.3～2mmがより好ましく、0.4～1mmが更に好ましい。上底幅 B と下底幅 A の比率（ B/A ）は、リブの形状保持性に優れる観点から、0.1～1が好ましく、0.2～0.8がより好ましく、0.3～0.6が更に好ましい。

[0046] 前記セパレータ10は、正極及び負極の少なくとも一方の電極を包む袋状であることが好ましい。例えば、正極及び負極のうちの一方が袋状のセパレータに收容され、且つ、正極及び負極のうちの他方と交互に積層されている態様が好ましい。例えば、袋状のセパレータを正極に適用した場合、正極集電体の伸びにより正極がセパレータを貫通する可能性があることから、負極が袋状のセパレータに收容されていることが好ましい。

[0047] セパレータ10としては、微多孔性ポリエチレンシートを用いることができる。また、セパレータ10としては、微多孔性ポリエチレンシート；ガラス繊維と耐酸紙とを貼りあわせたもの等を用いることができる。セパレータは、電極（極板等）を積層する工程の際に、負極（負極板等）の長さに応じ

て切断されることが好ましい。また、前記切断されたセパレータ 10 は、2 つに折り、両サイドを圧着することで負極を包み込む形であってもよい。

[0048] 図 3 は、袋状のセパレータ 20 と、セパレータ 20 に収容される電極（例えば負極） 14 とを示す図面である。図 1（a）に示すように、セパレータ 20 の作製に用いるセパレータ 10 は、例えば、長尺のシート状に形成されている。図 3 に示すセパレータ 20 は、セパレータ 10 を適切な長さに切断し、セパレータ 10 の長手方向に二つ折りにしてその内側に電極 14 を配置して重ね合せ、両側部をメカニカルシール、圧着又は熱溶着することにより得られる（例えば、図 3 の符号 22 はメカニカルシール部を示す）。

[0049] （電解液）

本実施形態に係る鉛蓄電池の電解液は、アルミニウムイオンを含む。電解液がアルミニウムイオンを含むことにより、シリカを含むセパレータを用いた場合であっても優れた短絡の抑制効果が得られる。シリカを含むセパレータを用いた場合に短絡が起こりやすくなる原因、及び、電解液がアルミニウムイオンを含むことにより短絡の発生を抑制できる原因は明らかではないが、本発明者らは次のように推測する。

[0050] まず、放電反応のときには正極側がアルカリ雰囲気になりやすく、電解液中にアルミニウムイオンが存在しない場合、アルカリ性になるとシリカが溶解しやすくなる。シリカが溶解すると、セパレータが収縮してセパレータの厚みが減少するために短絡が生じやすくなると推測される。また、正極の放電反応による水素イオンの消費により pH が上昇する（pH がアルカリ側にシフトする）と、正極において硫酸鉛の溶解度が上昇し、当該溶解度と、充電時に pH が低下する（pH が酸性側にシフトする）際の硫酸鉛の溶解度との差からセパレータ内部に硫酸鉛の析出物が生じやすくなり、短絡が加速するものと推測される。

[0051] 一方、本実施形態では、電解液がアルミニウムイオンを含むことにより、放電時にセパレータ内部に水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物が析出する。このように水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物が析出する

ことによりシリカの溶解が抑制されるため、セパレータの厚みを保持することができる。また、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物の析出反応により電解液のpHが上昇すること（pHがアルカリ側にシフトすること）も緩和できるため、硫酸鉛の溶解度の上昇を抑制できる。これらにより、アルミニウムイオンが電解液中に存在することで、短絡を抑制することができる と推測される。

[0052] 電解液のアルミニウムイオン濃度は、短絡の抑制効果に更に優れる観点、及び、充電受け入れ性等の電池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、 0.05 mol/L 以上が更に好ましい。電解液の前記アルミニウムイオン濃度は、 0.08 mol/L 以上であってもよく、 0.1 mol/L 以上であってもよく、 0.12 mol/L 以上であってもよく、 0.14 mol/L 以上であってもよく、 0.15 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、短絡の抑制効果に更に優れる観点、及び、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、 0.3 mol/L 以下が好ましく、 0.25 mol/L 以下がより好ましく、 0.2 mol/L 以下が更に好ましい。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、 $0.01\sim0.3\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.02\sim0.25\text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.05\sim0.2\text{ mol/L}$ が更に好ましい。電解液の前記アルミニウムイオン濃度は、 $0.08\sim0.2\text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.1\sim0.2\text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.12\sim0.2\text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.14\sim0.2\text{ mol/L}$ であってもよく、 $0.15\sim0.2\text{ mol/L}$ 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。

[0053] 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短絡の抑制効果に更に優れるメカニズムについては、アルミニウムイオンを用いる

ことに関して上述した通りと推測する。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、充電受け入れ性が向上すると推測される。

[0054] 電解液は、例えば、アルミニウムイオンと硫酸とを含む。電解液は、アルミニウムイオン以外のイオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン、リン酸イオン等）を更に含んでいてもよく、ナトリウムイオンを含むことが好ましい。

[0055] (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 ($\beta\text{-PbO}_2$) を含むことが好ましく、 α -二酸化鉛 ($\alpha\text{-PbO}_2$) 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 (Pb_3O_4) 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。

[0056] 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、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 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、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 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 $10\mu\text{m}$ ×横 $10\mu\text{m}$ 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。

[0057] 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。

[0058] [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、サーマルブラックなどが挙げられる。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。

[0059] [正極材の物性]

正極材の比表面積の下限は、充電受け入れ性に更に優れる観点から、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。正極材の比表面積の上限は、特に制限はないが、実用的な観点及び利用率に優れる観点から、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $12\text{m}^2/\text{g}$ 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。

[0060] 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。具体的には、以下のBET式に基づいて測定する。

[0061] 下記式（１）の関係式は、 P/P_0 が0.05～0.35の範囲でよく成立する。なお、式（１）中、各符号の詳細は下記のとおりである。

P ：一定温度で吸着平衡状態であるときの吸着平衡圧

P_0 ：吸着温度における飽和蒸気圧

V ：吸着平衡圧 P における吸着量

V_m ：単分子層吸着量（気体分子が固体表面で単分子層を形成したときの吸着量）

C ：BET定数（固体表面と吸着物質との間の相互作用に関するパラメータ）

[0062] [数1]

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad \dots (1)$$

[0063] 式（１）を変形する（左辺の分子分母を P で割る）ことにより下記式（２）が得られる。測定に用いる比表面積計では、吸着占有面積が既知のガス分子を試料に吸着させ、その吸着量（ V ）と相対圧力（ P/P_0 ）との関係を測定する。測定した V と P/P_0 より、式（２）の左辺と P/P_0 をプロットする。ここで、勾配が s であるとする、式（２）より下記式（３）が導かれる。切片が i であるとする、切片 i 及び勾配 s は、それぞれ下記式（４）及び下記式（５）のとおりとなる。

[0064]

[数2]

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}=\left(\frac{C-1}{V_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{V_m C} \quad \cdots(2)$$

[0065] [数3]

$$s=\frac{C-1}{V_m C}=\frac{C}{V_m C}-\frac{1}{V_m C}=\frac{1}{V_m}-\frac{1}{V_m C} \quad \cdots(3)$$

[0066] [数4]

$$i=\frac{1}{V_m C} \quad \cdots(4)$$

[0067] [数5]

$$s=\frac{1}{V_m}-i \quad \cdots(5)$$

[0068] 式(4)及び式(5)を変形すると、それぞれ下記式(6)及び式(7)が得られ、単分子層吸着量 V_m を求める下記式(8)が得られる。すなわち、ある相対圧力 P/P_0 における吸着量 V を数点測定し、プロットの勾配及び切片を求めると、単分子層吸着量 V_m が求まる。

[0069] [数6]

$$s \times V_m = 1 - i \times V_m \quad \cdots(6)$$

[0070] [数7]

$$(s+i)V_m = 1 \quad \cdots(7)$$

[0071] [数8]

$$V_m = \frac{1}{s+i} \quad \cdots(8)$$

[0072] 試料の全表面積 S_{total} (m^2) は、下記式(9)で求められ、比表面積 S (m^2/g) は、全表面積 S_{total} より下記式(10)で求められる

。なお、式（９）中、 N は、アボガドロ数を示し、 ACS は、吸着断面積（ m^2 ）を示し、 M は、分子量を示す。また、式（１０）中、 w は、サンプル量（ g ）を示す。

[0073] [数9]

$$S_{total} = (V_m \times N \times ACS)M \quad \dots (9)$$

[0074] [数10]

$$S = \frac{S_{total}}{w} \quad \dots (10)$$

[0075] 正極材の多孔度は、正極材中の空孔部（孔）に硫酸が入り込む領域が多くなり容量が増加しやすい観点から、５０体積％以上が好ましく、５５体積％以上がより好ましい。正極材の多孔度の上限に特に制限はないが、正極材中の空孔部への硫酸含浸量が適度あり、活物質同士の結合力を良好に維持できる観点から、７０体積％以下が好ましい。多孔度の上限は、実用的な観点から、６０体積％以下がより好ましい。正極材の前記多孔度は、化成後の正極材の多孔度である。なお、正極材の多孔度は、例えば、水銀ポロシメーター測定から得られる値（体積基準の割合）である。正極材の多孔度は、例えば、正極材ペーストを作製する際に加える希硫酸量によって調整することができる。

[0076] （負極材）

[負極活物質]

負極材は、負極活物質を含有している。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。

[0077] 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、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 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、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 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 $10\ \mu\text{m}$ ×横 $10\ \mu\text{m}$ 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。

[0078] 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%以下であってもよい。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。

[0079] [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、スルホン基（スルホン酸基、スルホ基）及びスルホン酸塩基（スルホン基の水素がアルカリ金属で置換された基等）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）；硫酸バリウム；炭素材料（炭素質導電材。炭素繊維を除く）；補強用短繊維などが挙げられる。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樹脂を負極材が含むことにより、充電受け入れ性を更に向上させることができる。

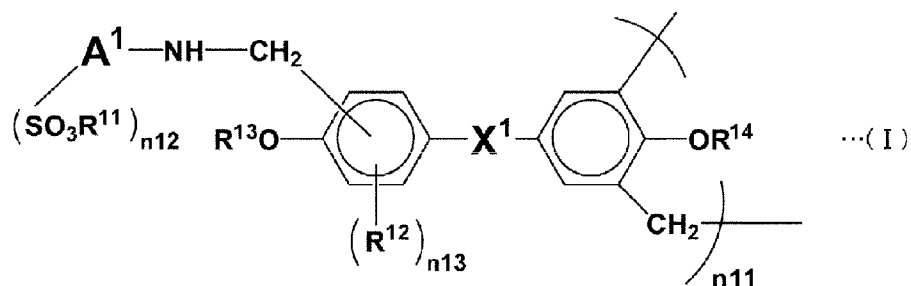
- [0080] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂としては、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有するビスフェノール系樹脂（以下、単に「ビスフェノール系樹脂」という）、リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩等が挙げられる。リグニンスルホン酸は、リグニンの分解物の一部がスルホン化された化合物である。リグニンスルホン酸塩としては、例えば、リグニンスルホン酸カリウム及びリグニンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。これらの中でも、充電受け入れ性が更に向上する観点から、ビスフェノール系樹脂が好ましい。
- [0081] ビスフェノール系樹脂は、ビスフェノール系化合物と、アミノアルキルスルホン酸、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、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、を反応させて得られる樹脂であることが好ましい。
- [0082] 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。ビスフェノール系化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（「ビスフェノールA」ともいう）、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（「ビスフェノールS」ともいう）等が挙げられる。
- [0083] 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。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 (例えばナトリウム又はカリウム) で置換されたアルカリ金属塩などが挙げられる。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 (4-アミノベンゼンスルホン酸等)、アミノナフタレンスルホン酸などが挙げられる。アミノアリールスルホン酸誘導体としては、アミノアリー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、アミノアリー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 (例えばナトリウム又はカリウム) で置換されたアルカリ金属塩などが挙げられる。

[0084] 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。

[0085] ビスフェノール系樹脂は、下記式 (I) で表される構造単位、及び、下記式 (II) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を有することが好ましい。

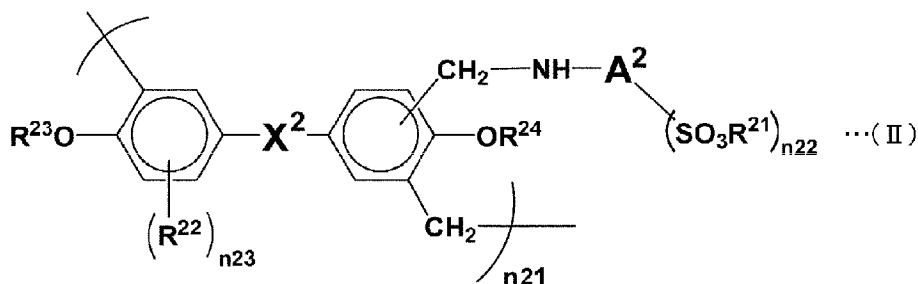
[0086] [化1]



[式 (I) 中、 X^1 は、2 価の基を示し、 A^1 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^{11} は、アルカリ金属又は水素原子を示し、 R^{12} は、メチロール基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) を示し、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立にアルカリ金属又は水素原子を示し、 n_{11} は、1~600 の整数を示し、 n_{12} は、1~3 の整数を示し、 n_{13} は、0 又は 1 を示す。]

[0087]

[化2]



[式(11)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} は、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、 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、 n_{21} は、1～600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。]

[0088] 式(1)で表される構造単位、及び、式(11)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(1)で表される構造単位、及び、式(11)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。

[0089] X^1 及び X^2 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。 X^1 及び X^2 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。 X^1 及び X^2 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。

[0090] A^1 及び A^2 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。

[0091] R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{23} 及び R^{24} のアルカリ金属としては、例えば、ナトリウム及びカリウムが挙げられる。 n_{11} 及び n_{21} 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、5～300が好ましい。 n_{12} 及び n_{22} は、充電受け入れ性、放電特性及びサイクル特性がバランス良く向上する観点から、1又は2が好ましく、1がより好ましい。 n_{13} 及び n_{23} は、製造条件により変化するが、サイクル特性に更に優れると共にビスフェノール系樹脂の保存安定性に優れる観点から、0が好ましい。

[0092] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（ビスフェノール系樹脂等）の重量平均分子量は、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂が鉛蓄電池において電極から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、3000以上が好ましく、10000以上がより好ましく、20000以上が更に好ましく、30000以上が特に好ましい。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂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、200000以下が好ましく、150000以下がより好ましく、100000以下が更に好ましい。

[0093] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂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)

[0094] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂を用いる場合、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の含有量は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、負極材の全質量を基準として、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。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の含有量は、更に優れた放電特性を得る観点から、負極材の全質量を基準として、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、0.3質量%以下が更に好ましい。

[0095] 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、サーマルブラックなどが挙げられる。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。

[0096] [負極材の物性]

負極材の比表面積は、電解液と負極活物質との反応性を高める観点から、0.4 m²/g 以上が好ましく、0.5 m²/g 以上がより好ましく、0.6 m²/g 以上が更に好ましい。負極材の比表面積は、サイクル時の負極の収縮

を更に抑制する観点から、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。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及び化成条件を変化させる方法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。

[0097] (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、打ち抜き方式等が挙げられる。集電体の材料としては、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。例えば、これらの材料を前述の製造法で格子状又はメッシュ状に形成することにより集電体を得ることができる。正極及び負極の集電体の材料及び／又は製造法は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

[0098] <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。

[0099] 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（鑄造方式により得られる鑄造格子体、エキスパンド方式により得られるエキスパンド格子体等）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もよい。負極材ペーストは、負極活物質の原料（鉛粉等）を含有しており、分散剤として、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（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もよい。

- [0100] 正極材を得るための正極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。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。
- [0101] まず、正極活物質の原料に添加剤（補強用短繊維等）を添加して乾式混合することにより混合物を得る。そして、この混合物に硫酸（希硫酸等）及び溶媒（イオン交換水等の水、有機溶媒など）を加えて混練することにより正極材ペーストが得られる。
- [0102] 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。
- [0103] 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。
- [0104] 未化成の正極を得るための熟成条件としては、温度35～85℃、相対湿度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。
- [0105] 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、負極活物質の原料に添加剤（スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂、炭素材料、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。そして、この混合物に硫酸（希硫酸等）及び溶媒（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。
- [0106] 負極材ペーストにおいて、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（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。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の配合量は、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、0.01～1.0質量%がより好ましい。

[0107] 未化成の負極を得るための熟成条件としては、温度45～65℃、相対湿度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。

[0108] 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。

[0109] 前記電解液は、例えば、硫酸及びアルミニウムイオンを含有しており、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。

[0110] 電解液（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更に抑制すると共に放電特性に更に優れる観点から、1.25以上が好ましく、1.26以上がより好ましく、1.27以上が更に好ましく、1.275以上が特に好ましい。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、1.32以下がより好ましく、1.31以下が更に好ましく、1.30以下が特に好ましい。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。

[0111] 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。

[0112] 電槽の材料は、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。電槽の材料の具体例としては、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。材料がPPであると、耐酸性、加工性及び経済性の面で有利である。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。

[0113] 電槽が箱体及び蓋体により構成される場合、箱体及び蓋体の材料は、互いに同一の材料であってもよく、互いに異なる材料であってもよい。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料が好ましい。

[0114] 化成条件及び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に実施されてもよい（タンク化成）。

実施例

[0115] 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。

[0116] <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（ Pb_3O_4 ）を用いた（鉛粉：鉛丹＝96：4（質量比））。正極活物質の原料と、正極活物質の原料の全質

量を基準として0.07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）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24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。

[0117] [負極板の作製]

負極活物質の原料として鉛粉を用いた。ビスパーズP215（ビスフェノール系化合物とアミノベンゼンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物、商品名、日本製紙株式会社製）を0.2質量%（固形分換算）、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%、炭素材料（ファーネスブラック）を0.2質量%含む混合物を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、水を加えた後に混練した。続いて、希硫酸（比重1.280）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24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。

[0118] [セパレータの準備]

ポリエチレン及びシリカ粒子を含み且つ一方面に複数の線状のリブが形成されているシート状物を、リブが形成されている面が外側になるように袋状に加工してなるセパレータを用意した（図1及び図3参照）。セパレータの詳細を以下に示す。

・総厚み：0.75mm（ベース部の厚みT：0.2mm、リブの高さH：0.55mm、 $H/T=2.75$ ）

・リブの間隔：7.35mm、リブの上底幅B：0.4mm、リブの下底

幅 A : 0.8 mm

・シリカ粒子：粒径（最長径） $2\mu\text{m}$ 以上のシリカ粒子の数は、セパレータの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で分析した際に任意に選択される $30\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$ の範囲内において9個であった。

[0119] [電池の組み立て]

得られた袋状のセパレータに未化成の負極板を収容した。次に、未化成の正極板5枚と、前記袋状のセパレータに収容された未化成の負極板6枚とを、セパレータのリブが正極板に接するようにして交互に積層した。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。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）を組み立てた。アルミニウムイオン濃度が 0.08mol/L になるように硫酸アルミニウム無水物を溶解させた比重1.23の希硫酸（電解液）をこの電池に注入した。その後、 50°C の水槽中で、通電電流10Aで16時間化成し、化成後の電解液の比重を1.28に調整して鉛蓄電池を得た。

[0120] [セパレータ中における酸素及びケイ素の合計量]

まず、イオンミリング装置E-3500（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名）により、電池の組み立て前のセパレータを切断して断面を露出させた。次に、走査型電子顕微鏡（商品名：JSM-6010LA、日本電子株式会社製）を用いてセパレータ断面のEDX分析を行った。倍率300倍でマッピング分析を行い、測定後、セパレータ部分を選択して炭素、酸素及びケイ素の存在量を定量し、各元素の質量へ換算した。得られた炭素、酸素及びケイ素の質量の合計を基準として、セパレータ中における酸素及びケイ素の質量の合計量（質量%）を計算した。なお、マッピング分析の条件は、加速電圧が15kV、スポットサイズが72、低真空モードで圧力が35Pa、ドwellタイムが1ミリ秒、プロセスタイムがT4、画素数が 512×384 、積算回数を5回とした。各元素の定量結果を表1に示す。

[0121] [比表面積の測定]

比表面積の測定試料は、下記の手順により作製した。まず、化成した電池を解体して電極板（正極板及び負極板）を取り出し、水洗した後、50℃で24時間乾燥した。次に、前記電極板の中央部から電極材（正極材及び負極材）を2g採取して、130℃で30分乾燥して測定試料を作製した。

[0122] 化成後の正極材及び負極材の比表面積は、前記で作製された測定試料を液体窒素で冷却しながら液体窒素温度で窒素ガス吸着量を多点法で測定し、BET法に従って算出した。測定条件は下記のとおりであった。このようにして測定した結果、正極材の比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極材の比表面積は $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0123] {比表面積の測定条件}

装置：HM-2201FS（Macrosorb社製）

脱気時間：130℃で10分

冷却：液体窒素で4分

吸着ガス流量：25mL/分

[0124] （実施例2及び3）

電解液として、アルミニウムイオン濃度が表1に示す値になるように調製した比重1.280の希硫酸を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により鉛蓄電池を作製した。

[0125] （実施例4）

電解液として、アルミニウムイオン濃度が 0.14 mol/L 及びナトリウムイオン濃度が 0.06 mol/L になるように、硫酸アルミニウム無水物及び硫酸ナトリウムを溶解させた比重1.280の希硫酸を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により鉛蓄電池を作製した。

[0126] （比較例1）

電解液として、アルミニウムイオンを含まない比重1.280の希硫酸を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により鉛蓄電池を作製した。

[0127] （比較例2）

電解液として、ナトリウムイオン濃度が 0.1 mol/L になるように、

硫酸ナトリウムを溶解させた比重 1.280 の希硫酸を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により鉛蓄電池を作製した。

[0128] <電池特性の評価>

前記の鉛蓄電池について、充電受け入れ性能及び浸透短絡を下記のとおり評価した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 中の「－」は、硫酸アルミニウム又は硫酸ナトリウムを配合しなかったことを意味する。

[0129] (充電受け入れ性能)

作製した鉛蓄電池を、雰囲気温度 25℃において、5.6 A で 30 分間定電流放電し、6 時間放置した。その後、鉛蓄電池を、100 A の制限電流の下、2.33 V で 60 秒間定電圧充電し、充電開始から 5 秒目の電流値を測定した。充電受け入れ性能は、比較例 1 の測定結果を 100 として相対評価した。

[0130] (浸透短絡)

作製した鉛蓄電池を、雰囲気温度 25℃において、1.4 A で定電流放電した。次に、セル電圧が 1.75 V に至るまで放電した後、鉛蓄電池を、雰囲気温度 40℃で、10 W のランプに接続して 5 日間過放電状態で放置した。その後、25℃で 25 A の制限電流の下、セル電圧 2.33 V で 8 時間充電した。上記の放電と充電を繰り返して、充電時に電流のふらつき (0.3 A 以上の電流変動) 又は末期電流 (充電開始から約 8 時間後における電流) の高止まり (3 A 以上) が生じた時点を短絡と判断し、短絡までの繰り返し回数を測定した。浸透短絡は、比較例 1 の測定結果を 100 として相対評価した。

[0131]

[表1]

	セパレータの元素量			電解液組成		電池特性	
	炭素	酸素	ケイ素	Alイオン	Naイオン	充電 受け入れ性能	浸透短絡
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(mol/L)	(mol/L)		
実施例1	40	38	22	0.08	—	115	188
実施例2	40	38	22	0.14	—	116	238
実施例3	40	38	22	0.2	—	119	275
実施例4	40	38	22	0.14	0.06	117	238
比較例1	40	38	22	—	—	100	100
比較例2	40	38	22	—	0.1	109	113

[0132] 実施例においては、浸透短絡及び充電受け入れ性能の評価結果が比較例1及び2よりも優れることが確認された。比較例2では、電解液がナトリウムイオンを含むが、アルミニウムイオンを含まないことから、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物の析出がないため、浸透短絡評価の結果が優れなかったものと推測される。

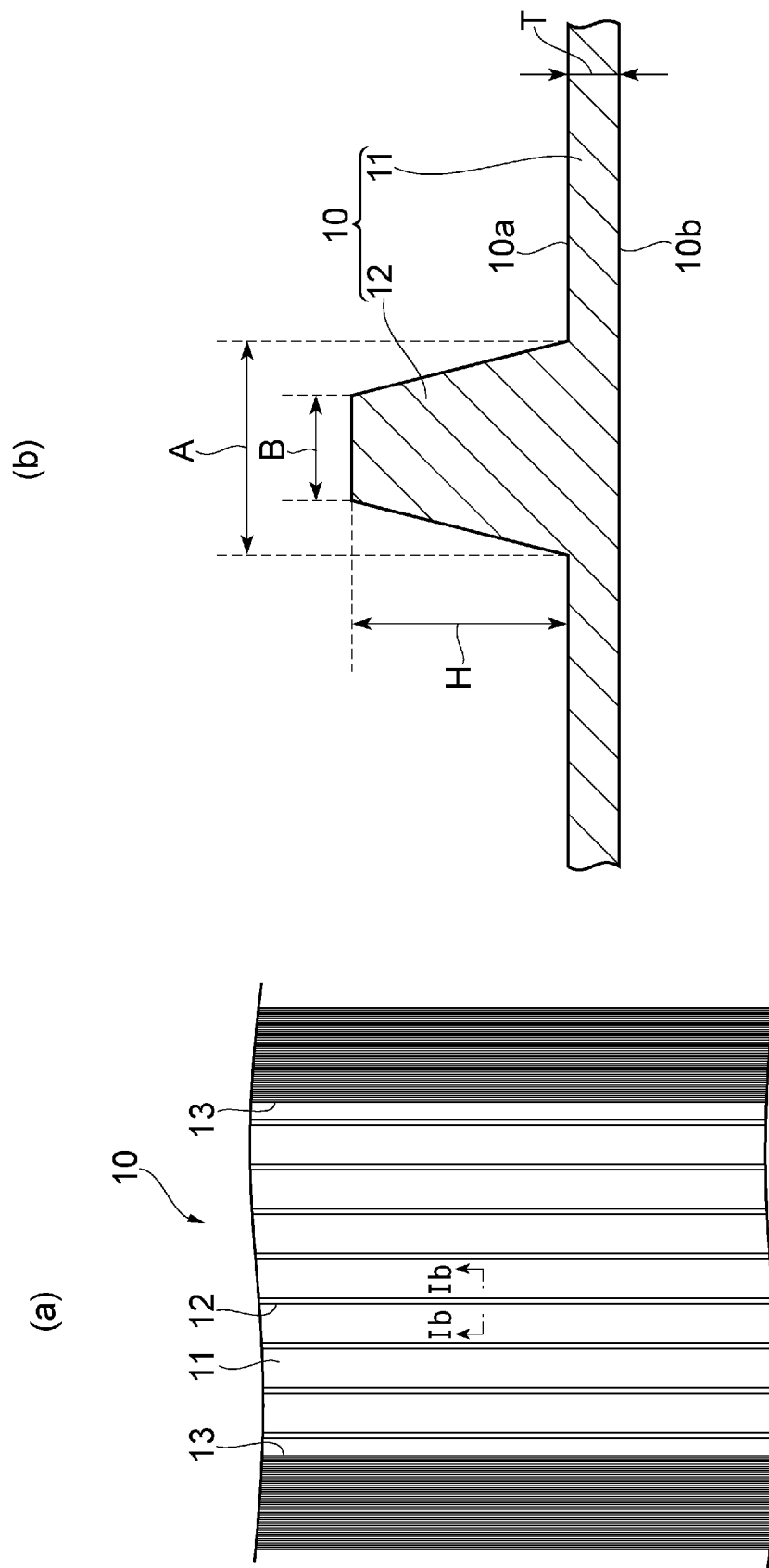
符号の説明

[0133] 10, 20…セパレータ、10a…一方面、10b…他方面、11…ベース部、12…リブ、13…ミニリブ、14, 14a, 14b…電極、22…メカニカルシール部、A…リブの下底幅、B…リブの上底幅、H…リブの高さ、T…ベース部の厚み。

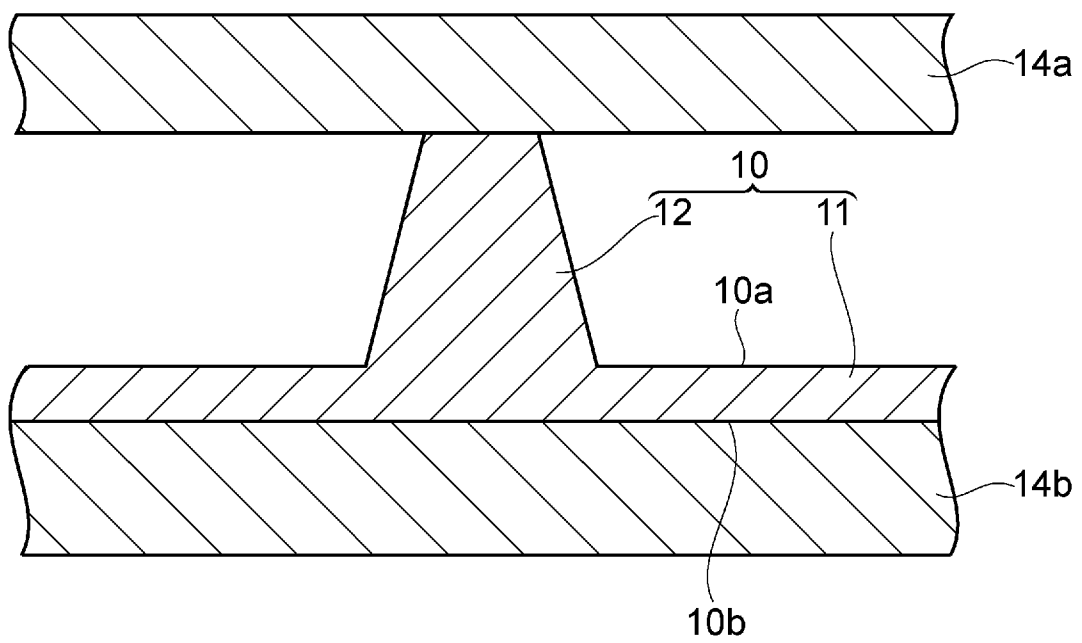
請求の範囲

- [請求項1] セパレータを介して対向する正極及び負極と、電解液と、を備え、
前記セパレータがポリオレフィン及びシリカを含み、
前記電解液がアルミニウムイオンを含む、鉛蓄電池。
- [請求項2] エネルギー分散型X線分光法による元素分析において、前記セパレータにおける酸素及びケイ素の質量の合計が炭素、酸素及びケイ素の質量の合計を基準として30～80質量%である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記電解液における前記アルミニウムイオンの濃度が0.01～0.3mol/Lである、請求項1又は2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記シリカがシリカ粒子であり、
前記シリカ粒子の比表面積が100～400m²/gである、請求項1～3のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記セパレータが、凸状のリブと、当該リブを支持するベース部と、を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記リブの高さHが0.3mm以上である、請求項5に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記ベース部の厚みTに対する前記リブの高さHの比率H/Tが2.3以上である、請求項5又は6に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記リブの上底幅が0.1～2mmである、請求項5～7のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 前記セパレータが、正極及び負極の少なくとも一方の電極を包む袋状である、請求項1～8のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項10] 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、活物質と、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樹脂と、を含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。

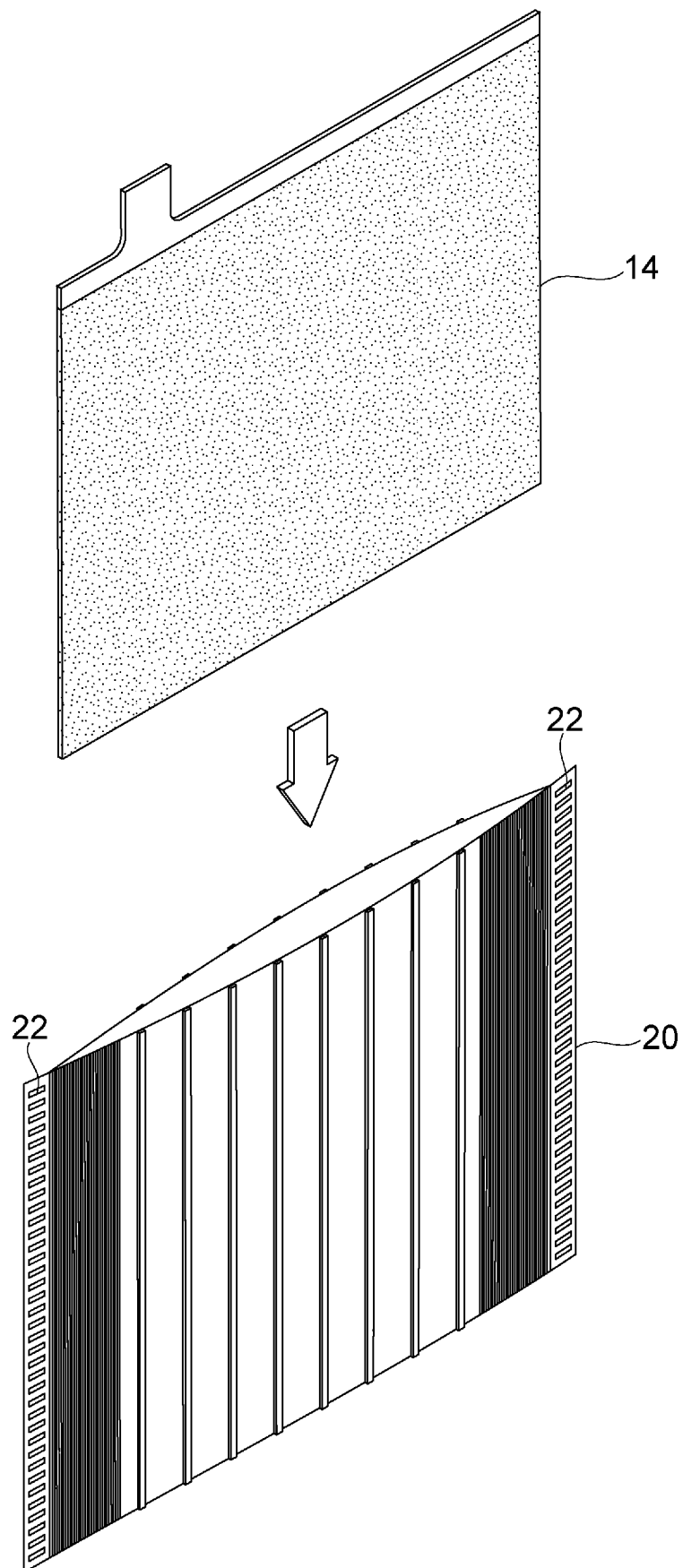
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/06(2006.01)i, H01M2/16(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)

H01M10/06, H01M2/16, 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.
Y	JP 2006-164597 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims 1, 2; paragraphs [0016], [0038], [0045] & US 2007/0160903 A1 claims 1, 2; paragraphs [0018], [0078], [0081] & WO 2005/099020 A1 & EP 1737062 A1 & DE 602005009814 D & TW 200541144 A & KR 10-2007-0001152 A & KR 10-1128586 B1	1-10

☒ 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
27 January 2016 (27.01.16)

Date of mailing of the international search report
09 February 2016 (09.02.16)

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/JP2015/083642

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/036979 A1 (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0040], [0061]; table 1 & US 2008/0107960 A1 paragraphs [0040], [0061]; table 1 & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & BR PI0519554 A & AU 2005336806 A	1-10
Y	JP 2001-093500 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 06 April 2001 (06.04.2001), claim 1; examples; table 2; fig. 1 (Family: none)	5-8
A	JP 2014-194911 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-367667 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 20 December 2002 (20.12.2002), (Family: none)	1-10
A	JP 2007-250361 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), (Family: none)	1-10
A	JP 2003-346767 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December 2003 (05.12.2003), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-259522 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/06(2006.01)i, H01M2/16(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. H01M10/06, H01M2/16, 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
Y	JP 2006-164597 A（松下電器産業株式会社）2006.06.22, [請求項1], [請求項2], [0016], [0038], [0045] & US 2007/0160903 A1, Claims1,2, [0018], [0078], [0081] & WO 2005/099020 A1 & EP 1737062 A1 & DE 602005009814 D & TW 200541144 A & KR 10-2007-0001152 A & KR 10-1128586 B1	1-10

☑ 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

27.01.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

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）

富士 美香

4 X

9271

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
Y	WO 2007/036979 A1 (古河電池株式会社) 2007. 04. 05, [0040], [0061], [表 1] & US 2008/0107960 A1, [0040], [0061], [TABLE1] & EP 1930978 A1 & CN 101091282 A & BR PI0519554 A & AU 2005336806 A	1-10
Y	JP 2001-093500 A (日本無機株式会社) 2001. 04. 06, [請求項 1], [実施例], [表 2], [図 1] (ファミリーなし)	5-8
A	JP 2014-194911 A (新神戸電機株式会社) 2014. 10. 09, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-367667 A (日本電池株式会社) 2002. 12. 20, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-250361 A (松下電器産業株式会社) 2007. 09. 27, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-346767 A (松下電器産業株式会社) 2003. 12. 05, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-259522 A (松下電器産業株式会社) 2004. 09. 16, (ファミリーなし)	1-10