

(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11月22日(22.11.2012)



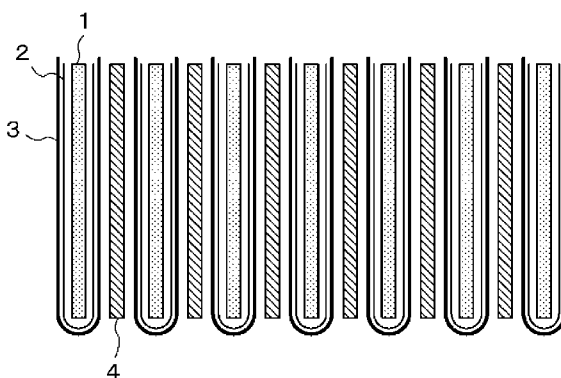
(10) 国際公開番号  
WO 2012/157311 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/12 (2006.01) H01M 4/14 (2006.01)  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 2/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054943
- (22) 国際出願日: 2012年2月28日(28.02.2012)
- (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:  
特願 2011-108690 2011年5月13日(13.05.2011) JP  
特願 2011-187384 2011年8月30日(30.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新神戸電機株式会社 (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 戸塚 正寿 (TODUKA Masatoshi) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 政則(SAKAI Masanori) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 小林 真輔(KOBAYASHI Shinsuke) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 小暮 耕二(KOGURE Koji) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 箕浦 敏(MINOURA Satoshi) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP). 柴原 敏夫(SHIBAHARA Toshio) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 新神戸電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポーレル特許業務法人 (POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1号 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: LEAD BATTERY  
(54) 発明の名称: 鉛蓄電池

[図1]



(57) Abstract: In a fluid-type lead battery in which discharging to a load is carried out in a partially charged state, since the battery does not become fully charged in a PSOC, stratification of the electrolyte is minimized, thereby improving life performance, even if agitation of the electrolyte is made difficult by gas production. On each negative plate (1), a non-woven fabric (2) composed of fibers of at least one material selected from a group of materials comprising glass, pulp and polyolefins comes into contact with the entire surface of the plate without being integrated with the plate. Each negative plate (1), which is in contact with the non-woven fabric (2), is contained in a bag-like separator (3) comprising a microporous synthetic resin sheet, and is laminated with a positive plate (4). The non-woven fabric undergoes a sheet-making process in which glass fibers, pulp and silica powder are preferably used as the main components.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/157311 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

部分充電状態で負荷への放電が行なわれる液式の鉛蓄電池において、P S O C 下で、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なわれがたい場合にも、電解液の成層化を抑制して寿命性能を向上させる。負極板 1 には、極板面全体に、ガラス、パルプ及びポリオレフィンからなる材料群から選択された少なくとも 1 つの材料の繊維で構成された不織布 2 が極板と一体とせず当接される。前記不織布 2 が当接された負極板 1 が、微多孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータ 3 に收容され、正極板 4 と積層されている。不織布は、好ましくは、ガラス繊維、パルプ及びシリカ粉末を主成分として抄造されたものである。

## 明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電槽内に極板群とセパレータから遊離した電解液を有する液式鉛蓄電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、自動車においては、大気汚染防止、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、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車（以下、ISS車）や、エンジンの回転を無駄なく動力に使用する発電制御車といった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り、その都度、鉛蓄電池は大電流放電が繰り返される。またISS車や発電制御車では、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なわれるので充電が不十分となることが多い。

[0004] 上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、完全充電状態で使用される場合よりも、寿命が短くなる傾向がある。PSOC下で使われると寿命が短くなる理由は、充電が不足している状態で充放電を繰り返すと、放電の際に負極板に生成される硫酸鉛が粗大化していき、硫酸鉛が充電生成物である金属鉛に戻り難くなることにあると考えられている。

[0005] また、充電時に、放電生成物である硫酸鉛から生成する硫酸イオンは重いので、電解液中で下方へと移動する傾向がある。通常の鉛蓄電池の使われ方では、充電末期のガス発生によって電解液が攪拌され、硫酸イオンの前記下方への移動が抑制される。しかし、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なわれがたい。その結果、

濃度の高い電解液が電槽の下部に滞留し、濃度の低い電解液が電槽の上部に滞留して、電解液の成層化が発生する。電解液濃度が高いと充電が受けられなくなり（充電反応が進み難くなり）、鉛蓄電池の寿命が低下してしまう。

[0006] 電解液の成層化を抑制する手段として、特許文献1（特開2002-025602号公報）、特許文献2（特開2004-063152号公報）、ならびに、特許文献3（特開2006-059576号公報）に、それぞれ開示がある。

[0007] 特許文献1は、合成樹脂製袋状セパレータに収納されたエキスパンド格子正極板と、ガラス繊維マットが表面に付着せしめられたエキスパンド格子負極板とを、交互に積層した極板群を備えた鉛蓄電池を開示している。これは、段落番号0003に、「負極板表面から発生する水素ガスが電解液を攪拌することに十分寄与せず、電解液の成層化を起こしやすいという問題がある。」と課題が記載され、負極板表面から水素ガスが発生するような満充電まで充電が行なわれる鉛蓄電池を対象としている。

[0008] 特許文献2は、正極板と、袋状セパレータで全面を覆った負極板と、前記二者の間に介在させたガラスマット付き平板状セパレータとを複数枚重ね合わせた極板群を備えた鉛蓄電池を開示している（図5（C））。尚、この発明では、段落番号0007に記載されるごとく、「袋状セパレータの構造により正極板と負極板の間に存在する電解液の拡散が阻害され、使用中に電解液濃度が極板下部で高く、極板上部で低くなる電解液濃度の成層化が発生してしまう」ことが認識されており、電解液の成層化防止の解決には至っていない。

[0009] 特許文献3は、電解液の攪拌・循環が行なわれにくい使用環境においても電解液の成層化を発生させにくくするために、微孔性シートとガラスマットとが接着剤で貼り合わされてなる液式鉛蓄電池用セパレータを開示している。しかし、この発明は、前記セパレータを、正極板と負極板との関係で、どのように用いるかについては開示していない。

[0010] また、特許文献4（特開平08-045537号公報）は、正極格子の腐食による格子変形が引き起こす短絡を防止するために、正極板を包む微孔性合成樹脂フィルムからなる袋状セパレータと正極板との間にU字状ガラスマットを配置した構成を開示している。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2002-025602号公報  
特許文献2：特開2004-063152号公報  
特許文献3：特開2006-059576号公報  
特許文献4：特開平08-045537号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、部分充電状態で負荷への放電が行なわれる液式の鉛蓄電池において、PSOC下で、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なわれがたい場合にも、電解液の成層化を抑制して寿命性能を向上させることにある。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有して、充電が間欠的に行なわれ、部分充電状態で負荷への高率放電が行なわれる液式鉛蓄電池を対象とする。

[0014] 本発明においては、負極板に、その極板面全体に不織布が極板と一体とせず当接されている。そして、前記不織布が当接された負極板が、微多孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータに収容されていることを特徴とする。ここで、不織布は、ガラス、パルプ及びポリオレフィンからなる材料群から選択された少なくとも1つの材料の繊維で構成されたものである。

[0015] 前記不織布は、好ましくは、ガラス繊維、パルプ及び無機酸化物粉末を主成分とする混抄不織布である。前記無機酸化物粉末は、好ましくは、シリカ粉末である。

[0016] さらに、好ましくは、前記不織布は面が相対するように折り曲げられており、負極板は前記相対する面の間に配置されている。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、負極板の表面に不織布からなる高多孔度のセパレータを当接させたことにより、充電時に硫酸鉛から溶出してくる硫酸イオンの下降を防止することができるため、成層化が起こるのを防ぐことができる。その結果、P S O C下の充電不足を改善し、長寿命の鉛蓄電池を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係る鉛蓄電池の実施例において、極板群の構成を示す断面説明図である。

[図2]本発明に係る鉛蓄電池の実施例に使用するエキスパンド式集電体を示す説明図である。

[図3]本発明に係る鉛蓄電池の実施例に使用する極板群を示す説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 本発明に係る鉛蓄電池は、充電が間欠的に行なわれ、P S O C下で負荷への放電が行なわれる液式鉛蓄電池で、I S S車などのマイクロハイブリッド車等で用いるのに好適なものである。本発明に係る鉛蓄電池は、負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層して構成した極板群を、電解液とともに電槽内に収容した構成を有する。これらの基本構成は、従来の鉛蓄電池と同様である。

[0020] 本発明を実施するに当たって、負極活物質には、炭素質導電材と、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物とを添加する。

[0021] 炭素質導電材は、好ましくは、黒鉛、カーボンブラック、活性炭、炭素織

維及びカーボンナノチューブからなる材料群の中から選択される。炭素質導電材の添加量は、満充電状態の負極活物質（海綿状金属鉛）100質量部に対し0.1～3質量部の範囲とするのが好ましい。好ましくは、黒鉛を選択し、さらに好ましくは、鱗片状黒鉛を選択する。鱗片状黒鉛の平均一次粒子径は、好ましくは、100 $\mu$ m以上とする。

[0022] ここでいう鱗片状黒鉛とは、JIS M 8601（2005）記載のものを指す。鱗片状黒鉛の電気抵抗率は、0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類の0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 前後より一桁小さい。従って、従来の鉛蓄電池で用いられているカーボンブラック類に替えて鱗片状黒鉛を用いることにより、負極活物質の電気抵抗を下げ、充電受け入れ性能を改善することができる。

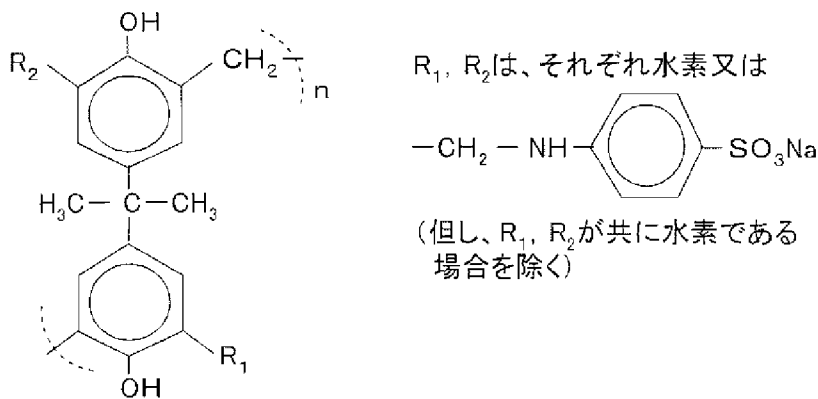
[0023] ここで、鱗片状黒鉛の平均一次粒子径は、JIS M 8511（2005）記載のレーザ回折・散乱法に準拠して求める。レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製：マイクロトラック9220FRA）を用い、分散剤として市販の界面活性剤ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（例えば、ロシュ・ダイアグノスティクス株式会社製：トリトンX-100）を0.5vol%含有する水溶液に鱗片状黒鉛試料を適量投入し、攪拌しながら40Wの超音波を180秒照射した後、測定を行なう。求められた平均粒子径（メディアン径：D50）の値を平均一次粒子径とする。

[0024] I S S車や発電制御車などのマイクロハイブリッド車両に搭載される鉛蓄電池は、P S O Cと呼ばれる部分充電状態で使用される。このような状況下で使用される鉛蓄電池においては、放電の際に負極活物質に生成される絶縁体である硫酸鉛が充放電の繰り返しの伴って粗大化していく、サルフェーションと呼ばれる現象が早期に生じる。サルフェーションが起ると、負極活物質の充電受け入れ性及び放電性能が著しく低下する。

[0025] 負極活物質に添加された炭素質導電材は、硫酸鉛の粗大化を抑制し、硫酸鉛を微細な状態に維持して、硫酸鉛から溶け出す鉛イオンの濃度が低下するのを抑制し、充電受け入れ性が高い状態を維持する作用をする。

[0026] また、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物は、好ましくは、ビスフェノール類・アミノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物を用いることが好ましい。上記ビスフェノール類は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等である。上記縮合物のうち、特に好ましいのは、以下に、[化1]の化学構造式で示すビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物である。

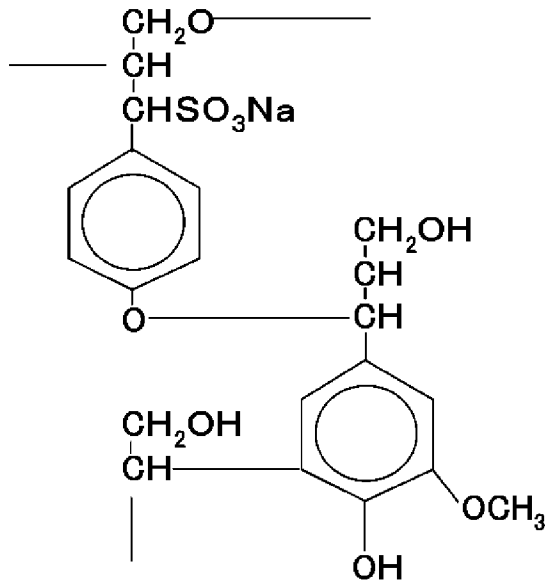
[0027] [化1]



[0028] 負極活物質の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛から溶解する鉛イオンの濃度に依存し、鉛イオンが多いほど充電受け入れ性が高くなる。充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制するために負極活物質に添加する有機化合物として広く用いられているリグニンは、鉛イオンに吸着して鉛イオンの反応性を低下させてしまうため、負極活物質の充電反応を阻害し、充電受け入れ性の向上を抑制するという副作用がある。これに対し、上記[化1]の化学構造式を有するビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物は、鉛イオンへの吸着力が弱く、吸着量も少ないことから、リグニンに代えて上記の縮合物を用いると、充電受け入れ性を妨げることが少なくなり、炭素質導電材の添加による充電受け入れ性の維持を妨げることが少なくなる。

[0029] 尚、本発明は、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、以下に、[化2]の化学構造式(部分構造)で示すリグニンスルホン酸ナトリウム等を選択することを妨げるものではない。

[0030] [化2]



[0031] 本発明を実施するに当たって、好ましくは、正極板の正極活物質利用率を50～65%の範囲に設定する。

[0032] 本明細書においては、正極活物質の放電反応に関する利用率を次のように定義する。即ち、活物質利用率を求めようとする正極板を用いて、負極活物質の理論容量が正極活物質の理論容量よりも十分に多い液式鉛蓄電池を組み立て、この鉛蓄電池を満充電の状態にした後、定格容量の0.2C電流で放電させて、負極活物質が消耗する前に正極活物質の消耗により放電反応が不可能な状態となって放電が終了する正極支配の放電試験に供し、この放電試験において、放電が終了するまでの放電電気量と当該正極板の正極活物質の理論放電容量との比を、正極活物質利用率とする。

[0033] 具体的には、正極板1枚の両側にセパレータを介して負極板を配置した、正極板1枚と負極板2枚の極板群（負極活物質の理論容量は正極活物質の理論容量の1.5倍以上）を電槽内に収容して、正極活物質の理論容量の1.5倍以上の理論容量の液量で電槽内に電解液（比重1.28の希硫酸）を注いだ鉛蓄電池を構成し、満充電状態にした後、この鉛蓄電池に対して、定格容量の0.2C電流で放電を行なわせる放電試験を実施した。電解液容量と負極活物質の理論容量を正極活物質の理論容量の1.5倍以上としているの

は、放電反応が、正極支配で確実に終了するようにするためである。

[0034] 正極活物質の放電反応に関する利用率が高いことは、放電反応の反応種である水素イオン ( $H^+$ ) や硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) の拡散移動が速やかに行なわれる状態を長く維持して、放電反応を長時間に亘って継続させることができることを意味する。反応種の拡散が長時間に亘って維持されることは、反応種の拡散パスが多く存在していることを意味している。

[0035] 本発明を実施するに当たって、セパレータとしては、ポリエチレンの微多孔シートからなる通常のポリエチレン製のセパレータを用いることができるが、ポリエチレン製のセパレータを単独で用いるのではなく、ガラス繊維、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）繊維、パルプ等の材料の繊維からなる不織布からなるセパレータ（単に「不織布からなるセパレータ」という。）とポリエチレン製セパレータとを併用する。

[0036] この場合、セパレータの負極板と相対する表面が不織布からなるセパレータにより構成されるように、ポリエチレン製セパレータと不織布からなるセパレータとを重ね合せて用いる。不織布からなるセパレータには、シリカ等の無機酸化物粉末を適宜含有させることができる。不織布は、繊維を水中に分散させて、これを抄造することにより製造できるので、抄造の際に前記無機酸化物粉末を繊維と一緒に水中に分散させれば、容易に不織布に含有させることができる。また、不織布は、好ましくは、ガラス繊維、パルプ及びシリカ粉末を主成分とする混抄不織布である。このような複数の繊維の混合物からなる不織布は、例えば、特開平2002-260714号公報に開示されている制御弁式鉛蓄電池に適用されるもの（薄型セパレータとして、ガラス繊維の単独構成とすることなく、ガラス繊維と耐酸性有機樹脂繊維と、さらには、必要に応じてシリカとで構成）を好適に用いることができる。

[0037] 不織布からなるセパレータは、負極板の極板面全体に極板と一体とせず当接される。そして、前記不織布が当接された負極板が、袋状のポリエチレン製セパレータに収容されている。このとき、不織布からなるセパレータは、面が相対するようにV字ないしU字状に折り曲げられて、負極板は前記相対

する面の間に配置される。

[0038] 充電時に硫酸鉛から生成する硫酸イオンは、電解液中で下方へと移動してしまう。P S O C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なわれない。その結果、電池下部の電解液比重が高くなり、上部の電解液比重が低くなるという、成層化と呼ばれる電解液濃度の不均一化が起こる。このような現象が起こると、反応面積が低下することになるため、充電受入れ性及び放電性能が低下する。負極板の表面に不織布からなる高多孔度のセパレータを当接しておくこと、硫酸イオンの沈降を防止することができるため、成層化が起こるのを防ぐことができる。そのメカニズムは次のとおりと推測され、負極板の表面に不織布からなるセパレータを極板と一体とせず当接しておくことが重要である。

[0039] P S O C下において、負極活物質は、殆ど帯電しない海綿状鉛（金属鉛）と負に帯電する硫酸鉛が主成分である。従って、負極は主に負帯電している。これは、電池構成上、負極活物質（硫酸鉛を含む）固相が正極に対して電位的に低く、負側にあることを意味している。電池電圧は、元々、正極及び負極の電気二重層領域の電位差の合計として現れるものである。電気二重層領域は、オングストロームオーダーの薄層領域であるが、鉛蓄電池の電池電圧は、正極及び負極の電気二重層領域の電位差に関して正極側の電位と負極側の電位の差に等しくなっている。従って、正極活物質固相は、電解液に対して高い電位、すなわち正に帯電した電気二重層構造になっている。一方、負極活物質固相は、前記のとおり、電解液に対して低い電位、すなわち、負に帯電した電気二重層構造になっている。

充電反応により生成してくる硫酸イオン種（ $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ）は、電解液中の水より重く、重力によって沈降し易い性質がある。上述のように、負極活物質固相は、負に帯電した電気二重層構造になっているので、負極側で生成してくる硫酸イオン種（ $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ）は、負極と静電的に反発する関係にある。この静電的な反発作用が加わることにより、負極側では充電反応により負極活物質固相、すなわち負極活物質細孔内で生成した硫酸イオ

ン種 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ) が電解液相側に押し出され、硫酸イオン種の電解液中での沈降が加速される環境にある。この時、負極板の表面に当接しただけの不織布からなるセパレータが、負極活物質細孔内から電解液相に押し出された硫酸イオン種 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ) の電解液中での沈降を効果的に抑えて電解液の成層化を回避することができる。

一方、正極活物質固相は、正に帯電した電気二重層構造になっているので、正極側で生成してくる硫酸イオン種 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ) は、正極と静電的に反発する関係にない。従って、正極板の表面に不織布からなるセパレータを当接しても、電解液の成層化回避の効果は小さい。これは、不織布からなるセパレータを負極板の表面に当接させず、負極板を収納した袋状セパレータの外側で正極板の表面に当接させる構成と、正極板を収納した袋状のセパレータ内で不織布からなるセパレータを正極板の表面に当接させる構成のいずれの場合にも言えることである。

[0040] 不織布からなるセパレータは、袋状のセパレータ内で負極板の表面に一体とせず当接させるだけにして配置しておくことが重要である。特許文献1に開示されているようにガラス繊維マット（本発明の不織布からなるセパレータに相応）が負極板表面に一体に付着せしめられていると、不織布を構成する繊維の間隙に負極活物質が進入して、繊維と負極活物質が混在した層となる。このような層は、むしろ、充電反応により負極活物質細孔内で硫酸イオン種を生成する負極活物質固相である。すなわち、負極板表面に一体に付着せしめられた不織布は、成層化の原因である硫酸イオン種が負極活物質細孔内で生成する負極活物質固相の一部である。従って、負極活物質固相の一部である不織布が、負極活物質細孔内で生成し電解液相側に押し出された硫酸イオン種の沈降により顕在化する成層化現象を抑制することは困難である。また、負極板表面に一体に付着せしめられた不織布は、電池の内部抵抗を増加させる原因にもなる。

[0041] 不織布からなるセパレータを、面が相対するようにV字ないしU字状に折り曲げて用いる構成は、負極板の両面に不織布からなるセパレータを個別に

配置するより、負極板と不織布からなるセパレータの位置ずれが生じない点で優れている。

また、液式鉛蓄電池においては、極板はその極板面が垂直方向となるように配列されているので、極板が伸びるときは垂直方向の伸びとなりやすい。P S O C 下では、負極に硫酸鉛が蓄積し易く、特に負極板の垂直方向下部に硫酸鉛が残存する傾向が強い。硫酸鉛が蓄積すると、負極活物質である海綿状鉛に比べて2.7倍の体積膨張を生じるので、負極板の下部が下方に伸びやすい。不織布からなるセパレータを、面が相対するようにV字ないしU字状に折り曲げて用いることにより、負極板の下部が不織布からなるセパレータの折り曲げ部に位置することになるので、変形した負極板の下部が袋状のセパレータを突き破り短絡の原因になることを防ぐことが可能である。

### 実施例

[0042] 先ず、未化成の正極板を作製した。酸化鉛と鉛丹とカットファイバ（ポリエチレンテレフタレート短繊維、以下同）との混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、正極用活物質ペーストを製造した。この活物質ペーストを、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、図2に示すエキスパンド式集電体21に充填する。エキスパンド式集電体21は、格子部22、上枠骨23、下枠骨24、耳部25から構成される。活物質ペーストを充填後、40℃、湿度95%の雰囲気中で24時間熟成し、その後乾燥して、未化成の正極板を作製した。

[0043] ここで、放電反応に関する利用率が種々異なる正極活物質を有する正極板を、次のようにして作成した。即ち、正極活物質ペースト調製時の希硫酸の添加量が多くなると活物質の多孔度が増加し、放電反応に関する正極活物質の利用率が向上することから、希硫酸の添加量を適宜に変えて未化成の正極板を作製することにより、放電反応に関する活物質利用率が種々異なる正極板を得た。

[0044] 次に、未化成の負極板を作製した。酸化鉛と、カットファイバと、硫酸バ

リウムと、炭素質導電材と、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物との混合物に水を加えて混練し、続いて希硫酸を少量ずつ添加しながら混練して、負極用活物質ペーストを作製した。この活物質ペーストを、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式集電体に充填し、40℃、湿度95%の雰囲気中で24時間熟成し、その後乾燥して未化成の負極板を作製した。ここで、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物、炭素質導電材を異ならせて、以下に示す負極板A、B、Cを作成した。

[0045] 負極板A：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、前記[化2]に示したリグニンスルホン酸ナトリウムを主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、重油を原料としたカーボンブラック（比表面積 $260\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用い、その添加量を活物質100質量部に対し0.2質量部としたもの。ここで、活物質100質量部とは、満充電状態における活物質（海綿状金属鉛）100質量部を言う。以下同様である。

[0046] 負極板B：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、[化1]に示したビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物（分子量1.7万～2.0万、化合物中のイオウ含有量は6～11質量%）を主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、上記カーボンブラックを用い、その添加量を活物質100質量部に対し0.2質量部としたもの。

[0047] 負極板C：

負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として、[化1]に示したビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物（分子量1.7万～2.0万、化合物中のイオウ含有量は6～11質量%）を主成分とするものを選択し、炭素質導電材として、鱗片状黒鉛（粒径 $180\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、その添加量を活物質100質量部に対し2質量部とし

たもの。

- [0048] 次に上記負極板 A、B 及び C と、放電反応に関する正極活物質の利用率を種々異ならせた正極板と、1 ないし 2 種類のセパレータとを組み合わせた。
- [0049] 正負極板とセパレータが積層された極板群の断面図を図 1 に示す。まず、所定寸法長さのポリエチレン製セパレータ（凸条リブ高さ 0.6 mm、ベース厚み 0.2 mm で、総厚み 0.8 mm、尚、図では凸条リブの表示を省略した）と、ガラス繊維からなる不織布 2（厚み 0.3 mm）を重ね、その状態で、長さ方向の中央において幅方向に折り目をつけて U 字状に折り曲げ、負極板 1 を U 字の内側に配置する。そして、U 字状に折り曲げたポリエチレン製セパレータの長さ方向両側部をシールして、ポリエチレン製の袋状セパレータ 3 とする。
- [0050] 前記ポリエチレン製の袋状セパレータ 3 に収納された負極板 1 と、正極板 4 とを交互に積層し、正極板 6 枚、負極板 7 枚からなる構成とした。
- [0051] 続いて、キャストオンストラップ（COS）方式で同極の極板の耳部 25 同士を溶接してストラップ 5 を形成し、図 3 に示す極板群 6 を作製した。前記極板群 6 は次の工程で電槽に挿入し、蓋を電槽に熱溶着する。組み立てた電池は、JIS D 5301 規定の D 23 形の鉛蓄電池である。
- [0052] ここで、セパレータについては、袋状のポリエチレン製セパレータを単独で用いたセパレータをセパレータ P とし、袋状のポリエチレン製セパレータの内側で、負極板表面にガラス繊維からなる不織布を当接した構造のセパレータをセパレータ Q 1 とし、袋状のポリエチレン製セパレータの内側で、正極板表面にガラス繊維からなる不織布を当接した構造のセパレータをセパレータ Q 1' とした。
- [0053] 本実施例では、セパレータ Q 1、Q 1' を構成する不織布としてガラス繊維 100% の不織布を用いたが、このガラス繊維の不織布に代えて、ポリオレフィン系材料、パルプ等の材料の繊維からなる不織布を用いてもよく、これら複数の材料の繊維の混合物を主成分とする混抄不織布を用いてもよい。このような混抄不織布のうち、ガラス繊維、パルプ及び無機酸化物粉末を主

成分とする混抄不織布を用いた構成をセパレータQ2とした。具体的には、この混抄不織布は、ガラス繊維10質量%、合成パルプ35質量%、シリカ粉末55質量%を水中で抄造したものである。

[0054] 次に電槽化成を行なった。25℃換算で比重が1.230の希硫酸を電槽内に注入し、活物質質量に基づく理論容量の200%の電気量を通電して化成し、鉛蓄電池を完成した。

[0055] 本実施例において作製した極板群の構成は、表1の12タイプである。ここで、正極板は、前述の製法により、放電反応に関する活物質利用率を50%から65%まで4段階に変化させたものを使用した。また、上述したように、セパレータPは袋状のポリエチレン製セパレータを単独で用い各種負極板を收容したもの、セパレータQ1は袋状のポリエチレン製セパレータとその内側でU字状に折り曲げたガラス繊維からなる不織布とを組合せて用い各種負極板を收容したもの、セパレータQ1'は袋状のポリエチレン製セパレータとその内側でU字状に折り曲げたガラス繊維からなる不織布とを組合せて用い正極板を收容したものである。セパレータQ2は、Q1と同様の構成においてガラス繊維不織布に代えて上記の混抄不織布を用いたものである。

[0056] [表1]

タイプ	負極板種別	セパレータ種別
1	A	P
2	A	Q1
3	A	Q1'
4	A	Q2
5	B	P
6	B	Q1
7	B	Q1'
8	B	Q2
9	C	P
10	C	Q1
11	C	Q1'
12	C	Q2

[0057] 尚、本実施例において、放電反応に関する正極活物質利用率の測定は、前述した方法によった。即ち、正極板1枚の両側にセパレータを介して負極板

を配置して構成した、正極板 1 枚と負極板 2 枚の極板群（負極活物質の理論容量は正極活物質の理論容量の 1.5 倍以上）を電槽内に収容して、正極活物質の理論容量の 1.5 倍以上の理論容量の液量で電槽内に電解液（比重 1.28 の希硫酸）を注いだ鉛蓄電池を構成し、これを満充電状態にした後、この鉛蓄電池に対して、定格容量の 0.2 C 電流で放電を行なわせて、負極活物質が消耗する前に正極活物質の消耗により放電反応が不可能な状態となって放電が終了する正極支配の放電試験を実施した。この放電試験において、放電が終了するまでの放電電流量と当該正極板の正極活物質の理論放電容量との比を、正極活物質利用率とした。

[0058] タイプ 1 ないしタイプ 12 の極板群を用いて組み立てた鉛蓄電池について、充電受け入れ性の測定と、サイクル特性の測定（寿命試験）とを行なった。

[0059] まず、充電受け入れ性の測定は次のようにして行なった。組み立て初期の鉛蓄電池を、25℃の恒温槽の中でSOC（充電状態）を満充電状態の90%に調整し、1.4Vの充電電圧の印加（但し、1.4Vに達する前の電流を100Aに制限）開始時から5秒目の充電電流値（5秒目充電電流値）を計測した。5秒目充電電流値が高い場合ほど初期の充電受け入れ性が高いことを意味する。

[0060] また、40℃の恒温槽の中で、充電電圧1.48V（但し、1.48Vに達する前の電流を25Aに制限）、充電時間10分の充電と、25A定電流放電、放電時間4分の放電を1サイクルとしたサイクル試験を5000サイクル繰り返した後、上記の初期と同様の条件で充電受け入れ性の測定を行なった。すなわち、5000サイクル後の5秒目充電電流値が高いほど初期の良好な充電受け入れ性をその後も維持していることを意味する。

[0061] サイクル特性の測定は次のように行なった。電池温度が25℃になるように雰囲気温度を調整し、45A－59秒間、300A－1秒間の定電流放電を行なった後、100A－1.4V－60秒間の定電流・定電圧充電を1サイクルとする寿命試験を行なった。

- [0062] この試験は I S S 車における鉛蓄電池の使い方模擬したサイクル試験である。この寿命試験では、放電量に対して充電量が少ないため、充電が完全に行なわれないと徐々に充電不足になり、その結果、放電電流を 300 A として 1 秒間放電した時の 1 秒目電圧が徐々に低下する。即ち、定電流・定電圧充電時に負極が分極して早期に定電圧充電に切り替わると、充電電流が減衰して充電不足になる。この寿命試験では、300 A 放電時の 1 秒目電圧が 7.2 V を下回ったときを、その電池の寿命と判定した。
- [0063] 充放電サイクル中も高い充電受け入れ性を維持しなければ、充電不足の状態が継続し、サイクル特性は悪くなる。上記の 5 秒目充電電流値の充放電サイクルに伴う変化とサイクル特性を評価することで、充放電サイクル中の充電受け入れ性の良否を適正に評価することになる。
- [0064] また上記の試験において、電槽上部の電解液面近傍及び電槽底部の 20°C 換算の電解液比重値を測定し、電解液面近傍と電槽底部の電解液比重の差を算出した。この差が小さいほどサイクル時の電解液成層化の度合いが低いことを意味する。上記試験において 1000 サイクル経過時の電解液比重差を調べ、成層化の尺度とした。
- [0065] 上記の試験により、定電圧充電時の充電受け入れ性と、P S O C 下で使用されたときの耐久性とを評価できる。
- [0066] タイプ 1 ないし 12 の鉛蓄電池について行なった 5 秒目充電電流の測定結果と、サイクル特性の測定結果及び電解液比重差とをそれぞれ表 2 ないし表 13 に示した。表 3、表 5、表 7、表 9、表 11 及び表 13 が実施例であり、表 2、表 4、表 6、表 8、表 10 及び表 12 は、比較例である。
- [0067] 尚、表 2 の No. 1 を、各表の評価の基準となる極板群構成（基準例）とした。基準例は、放電反応に関する正極活物質の利用率を 48% とした場合であり、各表に示された 5 秒目充電電流及びサイクル特性は、基準例を 100 として比較評価したものである。5000 サイクル後の 5 秒目充電電流にあつては、基準例の初期を 100 として比較評価したものである。

[0068]

[表2]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	48%	A	P	100	50	100	0.15	基準例
2	50%			102	51	110	0.15	比較例
3	55%			102	52	114	0.14	
4	60%			103	52	114	0.14	
5	65%			103	53	114	0.14	

[0069] [表3]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	A	Q1	97	62	140	0.11	実施例
2	55%			98	63	144	0.11	
3	60%			99	65	144	0.11	
4	65%			99	65	144	0.11	

[0070] [表4]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	A	Q1'	88	56	127	0.12	比較例
2	55%			89	57	131	0.12	
3	60%			90	59	131	0.12	
4	65%			90	59	131	0.12	

[0071] [表5]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	A	Q2	99	68	154	0.05	実施例
2	55%			100	69	158	0.05	
3	60%			101	72	158	0.04	
4	65%			101	72	158	0.04	

[0072] 表2ないし表5は、負極板Aを使用したときに、セパレータ種別P、Q1、Q1'、Q2の相違に起因して、5秒目充電電流（充電受け入れ性）とサイクル特性（PSOC下での寿命性能）及び電解液比重差（電解液成層化の度合い）に差が生じることを示している。

上記の結果から、本発明に係る実施例（表3、表5）によれば、初期の充

電受け入れ性こそ若干劣るものの、P S O C 下で負荷への高率放電が行なわれ充電が間欠的に行なわれる液式鉛蓄電池において、長期に亘って充電受け入れ性を維持し長寿命であり、特に、セパレータ種別 Q 2 においては、電解液成層化の抑制効果が顕著であることが分かる。

[0073] [表6]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	B	P	171	102	194	0.12	比較例
2	55%			179	106	199	0.11	
3	60%			191	111	202	0.10	
4	65%			197	112	204	0.10	

[0074] [表7]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	B	Q1	164	119	294	0.08	実施例
2	55%			174	125	299	0.08	
3	60%			187	130	303	0.08	
4	65%			192	139	306	0.08	

[0075] [表8]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	B	Q1'	149	108	267	0.09	比較例
2	55%			158	114	272	0.09	
3	60%			170	118	275	0.09	
4	65%			175	126	278	0.09	

[0076] [表9]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	B	Q2	167	131	323	0.04	実施例
2	55%			177	138	329	0.04	
3	60%			191	143	333	0.03	
4	65%			196	153	337	0.03	

[0077] 表6ないし表9は、負極板Bを使用したときに、セパレータ種別P、Q1

、Q1'、Q2の相違に起因して、5秒目充電電流（充電受け入れ性）とサイクル特性（PSOC下での寿命性能）及び電解液比重差（電解液成層化の度合い）に差が生じることを示している。

上記の結果からも、本発明に係る実施例（表7、表9）によれば、初期の充電受け入れ性こそ若干劣るものの、PSOC下で負荷への高率放電が行なわれ充電が間欠的に行なわれる液式鉛蓄電池において、長期に亘って充電受け入れ性を維持し長寿命であり、特に、セパレータ種別Q2においては、電解液成層化の抑制効果が顕著であることが分かる。

また、表3と表7の対比から、負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として[化1]の縮合物を主成分としたものを用いると、5秒目充電電流（充電受け入れ性）及びサイクル特性（PSOC下での寿命性能）を大きく向上させることができることが分る。

[0078] [表10]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	C	P	170	104	243	0.09	比較例
2	55%			180	115	252	0.08	
3	60%			189	124	267	0.08	
4	65%			203	126	271	0.08	

[0079] [表11]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	C	Q1	165	124	305	0.07	実施例
2	55%			175	135	313	0.07	
3	60%			184	144	327	0.06	
4	65%			198	154	331	0.06	

[0080] [表12]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	C	Q1'	150	113	277	0.07	比較例
2	55%			159	123	285	0.07	
3	60%			167	131	297	0.07	
4	65%			180	140	301	0.07	

[0081] [表13]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
				初期	5000サイクル後			
1	50%	C	Q2	168	136	336	0.03	実施例
2	55%			179	149	344	0.03	
3	60%			188	158	360	0.02	
4	65%			202	169	364	0.02	

[0082] 表10ないし表13は、負極板Cを使用したときに、セパレータ種別P、Q1、Q1'、Q2の相違に起因して、5秒目充電電流（充電受け入れ性）とサイクル特性（PSOC下での寿命性能）及び電解液比重差（電解液成層化の度合い）に差が生じることを示している。

上記の結果からも、本発明に係る実施例（表11、表13）によれば、初期の充電受け入れ性こそ若干劣るものの、PSOC下で負荷への高率放電が行なわれ充電が間欠的に行なわれる液式鉛蓄電池において、長期に亘って充電受け入れ性を維持し長寿命であり、特に、セパレータ種別Q2においては、電解液成層化の抑制効果が顕著であることが分かる。

また、表7と表11の対比から、鱗片状黒鉛を添加した場合（表11）は、カーボンブラックを添加した場合（表7）と初期の5秒目充電電流には大差がないものの、5000サイクル後の5秒目充電電流とサイクル特性を改善でき、電解液成層化の抑制効果も大きいことが分かる。

鱗片状黒鉛は、添加量を増やしても活物質ペーストの物性変化がない（ペーストが硬くならない）特徴を持っているため、添加量を増やすことが可能である。

[0083] 次に、表10ないし表13それぞれのNo.3のタイプの鉛蓄電池において、鱗片状黒鉛の平均一次粒子径を変えて、その平均一次粒子径が電池特性に及ぼす影響を確認した。

同様に、5秒目充電電流とサイクル特性を評価した結果を、表11ないし表13に示す。各表に示された5秒目充電電流及びサイクル特性は、表1の基準例を100として同様に評価したものである。

[0084] [表14]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	黒鉛の平均 一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
					初期	5000サイク ル後			
1	60%	C	P	80	158	57	121	0.09	比較例
2				100	169	79	194	0.08	
3				120	174	90	212	0.08	
4				140	179	102	230	0.08	
5				180	189	124	267	0.08	
6				220	189	124	267	0.08	

[0085] [表15]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレータ 種別	黒鉛の平均 一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
					初期	5000サイ クル後			
1	60%	C	Q1	80	156	74	181	0.07	実施例
2				100	164	99	254	0.06	
3				120	169	110	272	0.06	
4				140	174	122	291	0.06	
5				180	184	144	327	0.06	
6				220	184	144	327	0.06	

[0086] [表16]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレー タ種別	黒鉛の平均 一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
					初期	5000サイク ル後			
1	60%	C	Q1'	80	142	67	165	0.08	比較例
2				100	149	90	231	0.07	
3				120	154	100	247	0.07	
4				140	158	111	265	0.07	
5				180	167	131	297	0.07	
6				220	167	131	297	0.07	

[0087] [表17]

No.	正極 利用率	負極 種別	セパレー タ種別	黒鉛の平均 一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	5秒目充電電流		サイクル 特性	電解液 比重差	備考
					初期	5000サイク ル後			
1	60%	C	Q2	80	159	81	199	0.03	実施例
2				100	167	109	279	0.02	
3				120	172	121	299	0.02	
4				140	177	134	320	0.02	
5				180	188	158	360	0.02	
6				220	188	158	360	0.02	

[0088] 表14ないし表17は、鱗片状黒鉛の一次粒子径がいずれの場合にも、セパレータ種別P、Q1、Q1'、Q2の相違に起因して、5秒目充電電流（充電受け入れ性）とサイクル特性（PSOC下での寿命性能）及び電解液比重差（電解液成層化の度合い）に差が生じることを示している。

上記の結果からも、本発明に係る実施例（表15、表17）によれば、初期の充電受け入れ性こそ他と同等であるものの、PSOC下で負荷への高率放電が行なわれ充電が間欠的に行なわれる液式鉛蓄電池において、長期に亘って充電受け入れ性を維持し長寿命であり、特に、セパレータ種別Q2においては、電解液成層化の抑制効果が顕著であることが分かる。

また、表15、表17の結果から、鱗片状黒鉛の平均一次粒子径が100 $\mu$ m以上の範囲で、長期に亘って充電受け入れ性を維持し長寿命であること顕著である。

[0089] 本発明では、微多孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータに負極板を收容した構成において、負極板には、極板面全体に、ガラス、パルプ及びポリオレフィンからなる材料群から選択された少なくとも1つの材料の繊維で構成された不織布を極板と一体とせず当接したことにより、PSOC下で鉛蓄電池の長期に亘って充電受け入れ性を維持し、寿命性能を改善することができる。これは、PSOC下で使用される鉛蓄電池にとって大きな前進であり、マイクロハイブリッド車等に搭載される鉛蓄電池の性能の向上に大きく寄与するものである。

また、本発明は、上記実施例で説明した自動車用鉛蓄電池に限らず、広く、液式の鉛蓄電池に適用可能であり、液式の鉛蓄電池全般を包含する。例えば、フォークリフト等の電動車は、稼働時間が長くなると、搭載されている鉛蓄電池が満充電されるのを待たずに、すなわち、PSOC下で使用されることが想定される。本発明は、このような場合にも好適である。

### 符号の説明

[0090] 1：負極板、2：不織布、3：袋状セパレータ、4：正極板、5：ストラップ、6：極板群、21：キスバンド式集電体、22：格子部、23：上枠

骨、24 : 下臼骨、25 : 耳部。

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質を負極集電体に充填してなる負極板と、正極活物質を正極集電体に充填してなる正極板とをセパレータを介して積層した極板群を、電解液とともに電槽内に收容した構成を有して、部分充電状態で負荷への放電が行なわれる液式鉛蓄電池であって、

前記負極板には、極板面全体に、ガラス、パルプ及びポリオレフィンからなる材料群から選択された少なくとも1つの材料の繊維で構成された不織布が極板と一体とせず当接され、

前記不織布が当接された負極板が、微多孔性の合成樹脂シートからなる袋状セパレータに收容されていること、

を特徴とする鉛蓄電池。

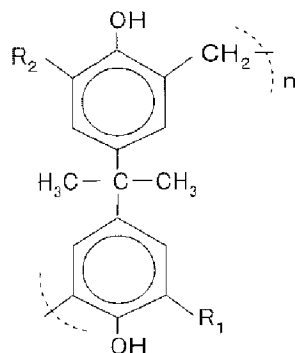
[請求項2] 不織布が、ガラス繊維、パルプ及び無機酸化物粉末を主成分とする混抄不織布である請求項1記載の鉛蓄電池。

[請求項3] 無機酸化物粉末がシリカ粉末である請求項2記載の鉛蓄電池。

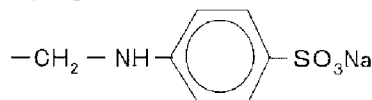
[請求項4] 前記不織布は面が相対するように折り曲げられ、前記相対する面の間に負極板が配置されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項5] 負極活物質に、充放電に伴う負極活物質の粗大化を抑制する有機化合物として [化1] の化学構造式で示すビスフェノールA・アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム・ホルムアルデヒド縮合物が配合されている請求項1～3のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[化1]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は、それぞれ水素又は



(但し、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>が共に水素である場合を除く)

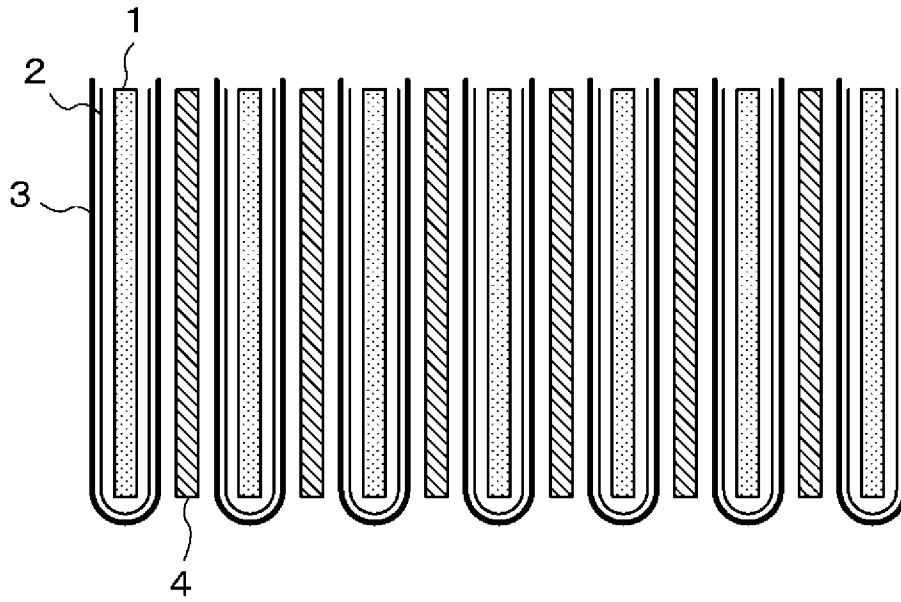
[請求項6] 負極活物質に、炭素質導電材として平均一次粒子径  $100\ \mu\text{m}$  以上の鱗片状黒鉛が配合されている請求項5に記載の鉛蓄電池。

[請求項7] 正極活物質利用率が50～65%である請求項5に記載の鉛蓄電池

。

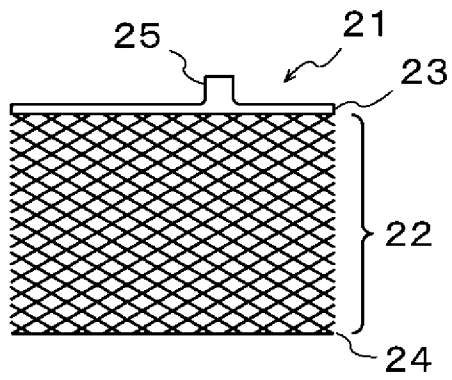
[図1]

図1



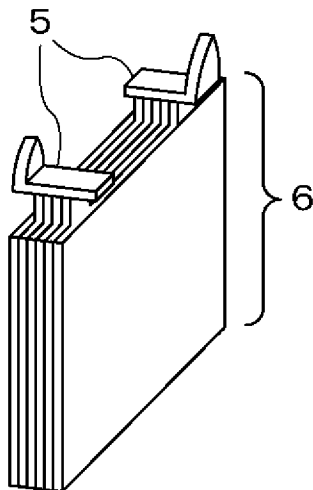
[図2]

図2



[図3]

図3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054943

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/12(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/14  
(2006.01)i, H01M4/62(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)

H01M10/12, H01M2/16, H01M2/18, H01M4/14, H01M4/62

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	JP 2006-86039 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraphs [0005], [0022] (Family: none)	1, 2, 4 1-7
Y A	WO 2005/124920 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 December 2005 (29.12.2005), paragraphs [0035] to [0041] & US 2007/0172727 A1 & EP 1713142 A1 & CN 1930724 A	1, 2, 4-7 3

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  
09 May, 2012 (09.05.12)

Date of mailing of the international search report  
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054943

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-285700 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraph [0008] (Family: none)	3 1, 2, 4-7
X Y A	JP 2005-327546 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims (Family: none)	1, 4 5 2, 3, 6, 7
Y A	JP 2002-231247 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 16 August 2002 (16.08.2002), paragraphs [0002] to [0015] (Family: none)	6 1-5, 7
Y A	JP 2002-141066 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 May 2002 (17.05.2002), claims (Family: none)	6 1-5, 7
Y A	JP 2008-243487 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraph [0026] (Family: none)	7 1-6
A	JP 9-17406 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 January 1997 (17.01.1997), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 7-176300 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 July 1995 (14.07.1995), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M10/12(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(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. H01M10/12, H01M2/16, H01M2/18, H01M4/14, H01M4/62

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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	JP 2006-86039 A (古河電池株式会社) 2006.03.30, 【0005】, 【0022】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 1-7
Y A	WO 2005/124920 A1 (松下電器産業株式会社) 2005.12.29, [0035]~ [0041] & US 2007/0172727 A1 & EP 1713142 A1 & CN 1930724 A	1, 2, 4-7 3
Y A	JP 2005-285700 A (日本板硝子株式会社) 2005.10.13, 【0008】 (フ ファミリーなし)	3 1, 2, 4-7

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 09.05.2012	国際調査報告の発送日 22.05.2012
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) 岸 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
X Y A	JP 2005-327546 A (松下電器産業株式会社) 2005. 11. 24, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 4 5 2, 3, 6, 7
Y A	JP 2002-231247 A (新神戸電機株式会社) 2002. 08. 16, 【0002】 ~ 【0015】 (ファミリーなし)	6 1-5, 7
Y A	JP 2002-141066 A (新神戸電機株式会社) 2002. 05. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6 1-5, 7
Y A	JP 2008-243487 A (古河電池株式会社) 2008. 10. 09, 【0026】 (ファミリーなし)	7 1-6
A	JP 9-17406 A (新神戸電機株式会社) 1997. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-176300 A (松下電器産業株式会社) 1995. 07. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-7