

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/201630 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/64 (2006.01) H01M 50/463 (2021.01)
H01M 4/68 (2006.01) H01M 50/466 (2021.01)
H01M 10/18 (2006.01) H01M 50/627 (2021.01)
H01M 50/102 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041941

(22) 国際出願日: 2021年11月15日(15.11.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-053393 2021年3月26日(26.03.2021) JP

(71) 出願人: 古河電池株式会社 (THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2400006 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号 Kanagawa (JP). 古河電気工業株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/

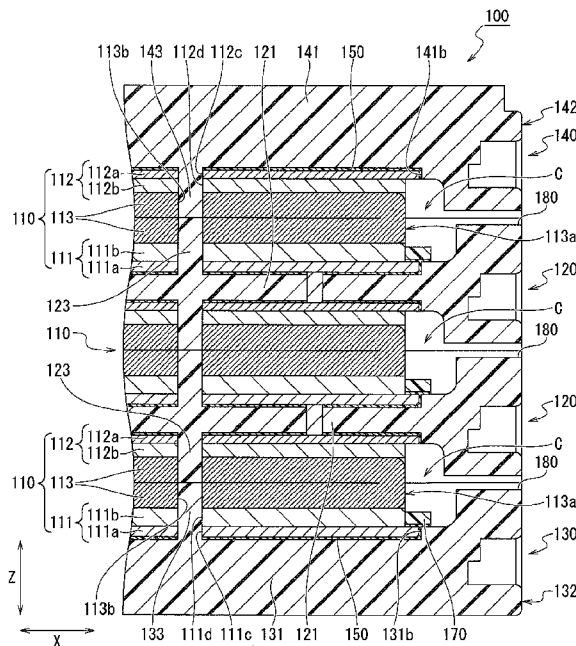
JP]; 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中 北 直 規 (NAKAKITA Naoki); 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社内 Fukushima (JP). 吉田 英明 (YOSHIDA Hideaki); 〒3212336 栃木県日光市荊沢字上原597 古河電池株式会社内 Tochigi (JP). 柴田 智史 (SHIBATA Satoshi); 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社内 Fukushima (JP). 田井中 亮 (TAINAKA Ryo); 〒9728501 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 田 中 秀 ▲ て つ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: BIPOLAR STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 双極型蓄電池



(57) Abstract: In the present invention, a separator is arranged so that the separator is not deformed by pressure when injecting an electrolyte into the separator, and as a result thereof, the occurrence of a short circuit between a positive electrode side and a negative electrode side is prevented, and the localized use of an active material during charging/discharging is reduced and the uniform use of the active material in the cell is realized so as to increase the lifespan of a storage battery. This bipolar storage battery comprises: a positive electrode (111); a negative electrode (112); and a separator (113) interposed between the positive electrode (111) and the negative electrode (112). The bipolar storage battery further includes cell members (110) which are arranged in layers with intervals therebetween, and space formation members (120) that form a plurality of spaces in which a plurality of the cell members (110) are individually accommodated. In the separator (113), a closed end (113a), which serves as a fold that is created when the separator is folded, is disposed at a position opposing a liquid injection port (180) through which the electrolyte is injected into the separator (113).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: セパレータに電解液を注入する際の圧によってセパレータが変形しないようにセパレータを配置して正極側と負極側とで短絡が生ずることを防止するとともに、充放電時における活物質の局所的な利用を抑制しセル内における活物質の均一な利用を実現することで蓄電池の長寿命化を図る。双極型蓄電池は、正極(111)、負極(112)、および正極(111)と負極(112)との間に介在するセパレータ(113)を備え、間隔を開けて積層配置された、セル部材(110)と、複数のセル部材(110)を個別に収容する複数の空間を形成する、空間形成部材(120)と、を有し、セパレータ(113)は、折り畳まれることで現れる折り目となる閉塞端(113a)が、セパレータ(113)に対して電解液を注入する注液口(180)と対向する位置に配置される。

明 細 書

発明の名称：双極型蓄電池

技術分野

[0001] 本発明の実施の形態は、双極型蓄電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽光や風力等の自然エネルギーを利用した発電設備が増えている。このような発電設備においては、発電量を制御することができないことから、蓄電池を利用して電力負荷の平準化を図るようにしている。すなわち、発電量が消費量よりも多いときには差分を蓄電池に充電する一方、発電量が消費量よりも小さいときには差分を蓄電池から放電するようにしている。上述した蓄電池としては、経済性や安全性等の観点から、鉛蓄電池が多用されている。このような従来の鉛蓄電池としては、例えば、下記特許文献1に記載されているものが知られている。

[0003] この特許文献1に記載された鉛蓄電池では、導電性金属基材の一方面及び他方面に正極用活物質層及び負極用活物質層が設けられたバイポーラプレートを用意している。当該バイポーラプレートは一对のエンドプレートで挟まれるとともに、隣接したバイポーラプレートの各々の対の間にはセパレータが設けられている。そして、上述したような蓄電システムに用いられる鉛蓄電池は、その用途から長期間の運用に耐えることのできる寿命性能を有している必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平6－349519号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、実際に運用される場合の環境や個々の蓄電池の性能等、各種条件はまちまちである。そのため、基板の電位分布や電解液の濃度差等、

種々の要因によって活物質が局所的に使用されてしまうことが考えられる。

このような状態が継続すると軟化と呼ばれる蓄電池の寿命を縮める状態に陥り、蓄電池の寿命が早期に尽きてしまうことも生じ得る。

[0006] また、対向する正極用活物質層と負極用活物質層との間に挟まれるセパレータは、正極用活物質層と負極用活物質層と接触することによって、当該セパレータに含浸されている電解液を正極用活物質層と負極用活物質層とに接触させる役割を有する。また、正極用活物質層と負極用活物質層と押さえる役割も有している。

[0007] このようなセパレータの役割からすれば、あくまでもセパレータは正極用活物質層と負極用活物質層に均一に接触している必要がある。但し、例えば、組み立て時に電解液を注入する際に、組み立てのタクトタイムを短縮するために単位時間あたりの注液量を増加させると、電解液の注入時の圧によりセパレータに変形が生じて均一な接触が阻害されることもあり得る。このようにセパレータが変形してしまうと、正極用活物質層と負極用活物質層に均一に接触しなくなってしまうばかりか、正極側と負極側とで短絡しやすくなることも考えられる。

[0008] さらに、上述したセパレータの役割に鑑みれば、セパレータによる正極用活物質層や負極用活物質層に掛かる面圧が不均一な状態となると、両活物質層の保持力が低下し、活物質層の剥落に伴う電池容量の低下を招来しかねない。

[0009] 本発明は、セパレータに電解液を注入する際に注入される電解液の圧によってセパレータが変形しないようにセパレータを配置することで、セル部材内部における正極側と負極側とで短絡が生ずることを防止することが可能な双極型蓄電池を提供することを目的とする。

[0010] また、充放電時における活物質の局所的な利用を抑制し、セル内における活物質の均一な利用を実現することで、たとえ局所的な利用が行われることによる活物質の利用のバラツキが生じたとしてもこのバラツキを許容し蓄電池の長寿命化を図ることが可能な双極型蓄電池を提供することを目的とする。

。

[0011] さらに、セパレータの配置に基づく活物質層に掛かる面圧を可能な限り均一化することで活物質層の剥落を防止し、電池容量の維持、長寿命化を図ることが可能な双極型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] 本発明の一態様に係る双極型蓄電池は、正極用集電板と正極用活物質層を有する正極、負極用集電板と負極用活物質層を有する負極、および正極と負極との間に介在するセパレータを備え、間隔を開けて積層配置された、セル部材と、複数のセル部材を個別に収容する複数の空間を形成する、セル部材の正極の側および負極の側の少なくとも一方を覆う基板と、セル部材の側面を囲う枠体と、を含む空間形成部材と、を有し、セパレータは、折り畳まれることで現れる折り目となる閉塞端が、セパレータに対して電解液を注入する注液口と対向する位置に配置される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、本発明の一態様に係る双極型蓄電池は、正極用集電板と正極用活物質層を有する正極、負極用集電板と負極用活物質層を有する負極、および正極と負極との間に介在するセパレータを備え、間隔を開けて積層配置された、セル部材と、複数のセル部材を個別に収容する複数の空間を形成する、セル部材の正極の側および負極の側の少なくとも一方を覆う基板と、セル部材の側面を囲う枠体と、を含む空間形成部材と、を有する。そしてセパレータは、折り畳まれることで現れる折り目となる閉塞端が、セパレータに対して電解液を注入する注液口と対向する位置に配置される。このような構成を採用することによって、セパレータに電解液を注入する際に注入される電解液の圧によってセパレータが変形しないようにセパレータを配置して、セル部材内部における正極側と負極側とで短絡が生ずることを防止することができる。

[0014] また、本発明の一態様に係る双極型蓄電池におけるセパレータは、表面粗さの異なる第1の面と第2の面とを有するとともに、正極用活物質層と負極

用活物質層とに接触する面が第１の面または第２の面のいずれかより表面粗さの小さな面である。このような構成を採用することによって、充放電時における活物質の局所的な利用を抑制し、セル内における活物質の均一な利用を実現することで、たとえ局所的な利用が行われることによる活物質の利用のバラツキが生じたとしてもこのバラツキを許容し蓄電池の長寿命化を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施の形態に係る双極型蓄電池の構造を示す断面図である。

[図2]本発明の実施の形態に係る双極型蓄電池の構造の一部を拡大して示す拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、以下に説明する各実施の形態は、本発明の一例を示したものである。また、これらの各実施の形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。これらの各実施の形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。なお、以下においては、様々な蓄電池の中から鉛蓄電池を例に挙げて説明する。

[0017] [全体構成]

まず、本発明の実施の形態における双極型鉛蓄電池の全体構成について説明する。図１は、本発明の実施の形態に係る双極型鉛蓄電池１００の構造を示す断面図である。

[0018] 図１に示すように、本発明の第１の実施の形態の双極型鉛蓄電池１００は、複数のセル部材１１０と、複数枚のバイポーラプレート（空間形成部材）１２０と、第１のエンドプレート（空間形成部材）１３０と、第２のエンドプレート（空間形成部材）１４０と、カバープレート１７０とを有する。

[0019] ここで、図１ではセル部材１１０が３個積層された双極型鉛蓄電池１００を示しているが、セル部材１１０の数は電池設計により決定される。また、

バイポーラプレート 120 の数はセル部材 110 の数に応じて決まる。

[0020] なお、以下においては、図 1 及び後述する図 2 に示すように、セル部材 110 の積層方向を Z 方向（図 1、或いは、図 2 の上下方向）とし、Z 方向に垂直な方向で且つ互いに垂直な方向を X 方向および Y 方向とする。

[0021] セル部材 110 は、正極 111、負極 112、およびセパレータ（電解質層）113 を備えている。正極 111 は、正極用鉛箔 111a と正極用活物質層 111b とを有する。負極 112 は負極用鉛箔 112a と負極用活物質層 112b とを有する。

[0022] セル部材 110 において、正極用鉛箔 111a、正極用活物質層 111b、セパレータ 113、負極用活物質層 112b、および負極用鉛箔 112a は、この順に積層されている。セパレータ 113 は、正極 111 と負極 112 との間に介在している。

[0023] セパレータ 113 には電解液が含浸されている。そして枠体が有する四つの端面のうちの一つの端面には、空間 C（セパレータ 113）に電解液を入れるための注液口を形成する切り欠き部が形成されている。この切り欠き部は、例えば図面右側に存在する枠体の側面に形成されている場合、枠体を X 方向に貫通し、枠体の Z 方向の両端面から半円弧状に凹む形状を有する。そして、この切り欠き部は上述の接合構造に関与せず、振動溶接により上述の接合構造が形成される際に、対向する切り欠き部によって円形の注液口が形成される。

[0024] 具体的には、注液口 180 は図 1 に示すように設けられている。すなわち、枠体からセパレータ 130 の側に向けて貫通しセル C に開口するように設けられている。電解液は、図 1 に示す双極型鉛蓄電池 100 においては、図面右側に示されている注液口 180 からセパレータ 113 に対して注液される。なお、注液口 180 には異物が入り込まないように蓋が設けられているが、図 1 ではその描画を省略している。

[0025] そして本発明の実施の形態における双極型鉛蓄電池 100 では、セパレータ 113 は、折り畳まれた状態である。具体的には、本発明の実施の形態に

おいては、１枚のセパレータ１１３が、例えば、２つ折りにされて使用される。そのため、セパレータ１１３には、折り畳まれることで折り目の山側の部分が形成される。当該山側の部分を、以下、適宜閉塞端１１３aと表す。

[0026] すなわち、例えば、１枚のセパレータ１１３を２つ折りにすると、折り畳んだ部分が生ずることになるが、この部分には折り目があることから、この端部は閉じた状態となる。この端部が上述した閉塞端１１３aである。一方、セパレータ１１３におけるその他の３方は、折り目はないため開放した状態となっている（開放端となる）。

[0027] そして本発明の実施の形態においては、この閉塞端１１３aがセパレータ１１３に対して電解液を注入するためにバイポーラプレート１２０に設けられている注液口１８０に対向するように、セパレータ１１３が配置される。そのため図１においては、当該閉塞端１１３aが図面右側にくるように示されている。

[0028] そのため、注液口１８０から電解液がセパレータ１１３に注入される際には、その先にセパレータ１１３の折り目である、閉塞端１１３aがあることになる。注入された電解液は、まずこの閉塞端１１３aに当たり、セパレータ１１３全体に染み込んでいくことになる。

[0029] このようにセパレータ１１３の閉塞端１１３aを注液口１８０に対向するように配置するのは、閉塞端１１３aは折り曲げられていることからセパレータ１１３の他の部分よりも強度が増しているからである。すなわちセパレータの変形は、電解液の注入の際に電解液がセパレータの積層面の小さな隙間に勢いよく当たることで積層面が押し広げられるために生ずる。

[0030] そのため、セパレータ１１３の閉塞端１１３aを注液口１８０に対向するように配置することで、注液口１８０から電解液をセパレータ１１３に向けて注入する場合に、当該閉塞端１１３aに当てながら電解液を注入することになる。そのため、セパレータ１１３の変形を防止することができる。

[0031] なお、ここではセパレータ１１３を２つ折りにした例を挙げたが、折り目である閉塞端１１３aが注液口１８０に対向する位置に配置することができ

るのであれば、2つ折りに限らず、例えば、セパレータ113を三つ折り、四つ折り等に折り曲げて使用することも可能である。

[0032] ここで本発明の実施の形態におけるセパレータ113は、平板状に形成されたものを2つに折り畳んで使用している。折り畳む前のセパレータ113は、大きな面積を備える平面状の2つの面と、これら2面の周囲においてこれら2面に連なる4つの面とを備えている。ここでは、便宜上、これら2面のうち、一方の面を第1の面とし、他方の面を第2の面と表す。これら2面では、互いに表面粗さが異なるように形成されている。

[0033] 表面粗さの小さな面は密な面であり、表面粗さの大きな面は表面粗さが粗い面である。そして、本発明の実施の形態におけるセパレータ113は、上述した第1の面と第2の面とで表面粗さに違いがある。すなわち、これら第1の面と第2の面とにおいて、一方の面が表面粗さの小さな面であり、他方が表面粗さの大きな面となる。

[0034] なお、以下の説明では、説明の都合上、表面粗さの小さな面を「第1の面」と表し、表面粗さの大きな面を「第2の面」と表す。なお、第1の面と第2の面と表面粗さの違いとの関係はあくまでも便宜的なものであり、表面粗さの大きな面を第1の面とすることももちろんできる。

[0035] 本発明の実施の形態においては、上述したように、セパレータ113を2つに折り畳んでいるが、この場合、上述した大きな面積を備える2面（第1の面と第2の面）を、例えば、半分に折り畳む。より具体的には、折り畳んだ状態において外側になる面が第1の面となるように折り畳む。そしてこのように折り畳むと、表面粗さの大きな面である第2の面は、互いに対向する形になる。

[0036] このように折り畳まれたセパレータ113を正極用活物質層111bと負極用活物質層112bとの間に配置すると、セパレータ113のうち、折り畳んだ状態において外側に向いている表面粗さの小さな第1の面が、正極用活物質層111b、または、負極用活物質層112bと接することになる。

[0037] この点を図2を用いて説明する。図2は、本発明の実施の形態に係る双極

型鉛蓄電池 100 の構造の一部を拡大して示す拡大断面図である。図 2 における双極型鉛蓄電池 100 では、1 枚のセパレータ 113 が 2 つ折りに折り畳まれた状態で正極用活物質層 111b と負極用活物質層 112b との間に配置されている。

[0038] セパレータ 113 は、上述したように第 1 の面が外側に、第 2 の面が内側となるように折り畳まれている。そのため、セパレータ 113 の第 1 の面が正極用活物質層 111b 及び負極用活物質層 112 に接することになる。またこの場合、セパレータ 113 の第 2 の面は互いに対向する位置に配置されることになる。このため、第 2 の面同士が接触することになる。

[0039] なおセパレータ 113 については、表面粗さについても測定を行った。当該表面粗さの測定には、ハイロックス社の装置 (MXB-2500REZ) を用いて取得した画像を、同じくハイロックス社の画像処理ソフトウェア「Hirox RH-2000」の 3D 自動タイリング機能を用いた。測定するセパレータは、50mm×50mm (=250mm²) の平板状にした。測定倍率は 200 倍～600 倍、カットオフ値 (λ_c) は 8.0～0.8 とした。このとき、「表面粗さ」と「うねり」の関係に留意し、適切な測定結果が得られるように、測定倍率やカットオフ値を調整する。

[0040] なお、本実施例および比較例におけるセパレータの表面粗さの測定は、セパレータを電解液に含浸する前とした。但し、セパレータを電解液に含浸し水洗および乾燥させた後に測定しても、蓄電池を解体して摘出したセパレータを水洗および乾燥させた後に測定しても良い。

[0041] この測定結果として、表面粗さの小さな「密」な面における好ましい十点平均粗さ (R_z) は、90 μm 以下、より好ましくは、15 μm 以上 90 μm 以下であることが望ましい。

[0042] 正極用鉛箔 111a の X 方向および Y 方向の寸法は、正極用活物質層 111b の X 方向および Y 方向の寸法より大きい。同様に、負極用鉛箔 112a の X 方向および Y 方向の寸法は、負極用活物質層 112b の X 方向および Y 方向の寸法より大きい。また、Z 方向の寸法 (厚さ) は、正極用鉛箔 111

aの方が負極用鉛箔112aより大きく（厚く）、正極用活物質層111bの方が負極用活物質層112bより大きい（厚い）。

[0043] 複数のセル部材110は、Z方向に間隔を開けて積層配置され、この間隔の部分にバイポーラプレート120の基板121が配置されている。すなわち、複数のセル部材110は、バイポーラプレート120の基板121を間に挟まれた状態で積層されている。

[0044] このように、複数枚のバイポーラプレート120と第1のエンドプレート130と第2のエンドプレート140は、複数のセル部材110を個別に収容する複数の空間（セル）Cを形成するための空間形成部材である。

[0045] すなわち、バイポーラプレート120は、セル部材110の正極側および負極側の両方を覆い、平面形状が長方形の基板121と、セル部材110の側面を囲うとともに基板121の4つの端面を覆うに枠体122と、を含む空間形成部材である。

[0046] また、図1に示すように、バイポーラプレート120は、さらに基板121の両面から垂直に突出する柱部123を備える。当該基板121の各面から突出する柱部123の数は一つであってもよいし、複数であってもよい。

[0047] バイポーラプレート120を構成する基板121と枠体122と柱部123は、一体に、例えば、熱可塑性樹脂で形成されている。バイポーラプレート120を形成する熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリプロピレンが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、成形性に優れているとともに耐硫酸性にも優れている。よって、バイポーラプレート120に電解液が接触したとしても、バイポーラプレート120に分解、劣化、腐食等が生じにくい。

[0048] Z方向において、枠体122の寸法は基板121の寸法（厚さ）より大きく、柱部123の突出端面間の寸法は枠体122の寸法と同じである。そして、複数のバイポーラプレート120が枠体122および柱部123同士を接触させて積層されることにより、基板121と基板121との間に空間Cが形成される。そして、互いに接触する柱部123同士により、空間CのZ

方向の寸法が保持される。

- [0049] 正極用鉛箔 1 1 1 a、正極用活物質層 1 1 1 b、負極用鉛箔 1 1 2 a、負極用活物質層 1 1 2 b、およびセパレータ 1 1 3 には、柱部 1 2 3 を貫通させる貫通穴 1 1 1 c, 1 1 1 d, 1 1 2 c, 1 1 2 d, 1 1 3 b がそれぞれ形成されている。
- [0050] バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 は、板面を貫通する複数の貫通穴 1 2 1 a を有する。基板 1 2 1 の一方の面に第 1 の凹部 1 2 1 b が、他方の面に第 2 の凹部 1 2 1 c が形成されている。第 1 の凹部 1 2 1 b の深さは第 2 の凹部 1 2 1 c の深さより深い。第 1 の凹部 1 2 1 b および第 2 の凹部 1 2 1 c の X 方向および Y 方向の寸法は、正極用鉛箔 1 1 1 a および負極用鉛箔 1 1 2 a の X 方向および Y 方向の寸法に対応させてある。
- [0051] バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 は、Z 方向で、隣り合うセル部材 1 1 0 の間に配置されている。そして、バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 の第 1 の凹部 1 2 1 b に、セル部材 1 1 0 の正極用鉛箔 1 1 1 a が接着剤 1 5 0 を介して配置されている。
- [0052] 正極用鉛箔 1 1 1 a の外縁部には、当該外縁部を覆うためのカバープレート 1 7 0 が設けられている。このカバープレート 1 7 0 は、薄板状の枠体で、長方形の内形線および外形線を有する。そして、カバープレート 1 7 0 の内縁部が正極用鉛箔 1 1 1 a の外縁部と重なり、カバープレート 1 7 0 の外縁部が基板 1 2 1 の一面の第 1 の凹部 1 2 1 b の周縁部と重なっている。
- [0053] すなわち、カバープレート 1 7 0 の内形線をなす長方形は、正極用活物質層 1 1 1 b の外形線をなす長方形より小さい。また、カバープレート 1 7 0 の外形線をなす長方形は、第 1 の凹部 1 2 1 b の開口面をなす長方形より大きい。
- [0054] 接着剤 1 5 0 は、正極用鉛箔 1 1 1 a の端面から第 1 の凹部 1 2 1 b の開口側の外縁部まで回り込んで、カバープレート 1 7 0 の内縁部と正極用鉛箔 1 1 1 a の外縁部との間に配置される。また接着剤 1 5 0 は、カバープレート 1 7 0 の外縁部と基板 1 2 1 の一面との間にも配置されている。

- [0055] すなわち、カバープレート170は接着剤150により、基板121の一面の第1の凹部121bの周縁部と正極用鉛箔111aの外縁部とに亘って固定されている。これにより、正極用鉛箔111aの外縁部は、第1の凹部121bの周縁部との境界部においてもカバープレート170で覆われている。
- [0056] また、バイポーラプレート120の基板121の第2の凹部121cに、セル部材110の負極用鉛箔112aが接着剤150を介して配置されている。なお、図1では示していないが、負極用鉛箔112aの外縁部も正極用鉛箔111aの外縁部を覆っているカバープレート170と同様のカバープレートで覆われていても良い。
- [0057] バイポーラプレート120の基板121の貫通穴121aには導通体160が配置されている。導通体160の両端面は、正極用鉛箔111aおよび負極用鉛箔112aと接触し、結合されている。すなわち、導通体160により正極用鉛箔111aと負極用鉛箔112aとが電氣的に接続されている。その結果、複数のセル部材110の全てが電氣的に直列に接続されている。
- [0058] 図1に示すように、第1のエンドプレート130は、セル部材110の正極側を覆う基板131と、セル部材110の側面を囲う枠体132と、を含む空間形成部材である。また、基板131の一面（最も正極側に配置されるバイポーラプレート120の基板121と対向する面）から垂直に突出する柱部133を備える。
- [0059] 基板131の平面形状は長方形であり、基板131の4つの端面が枠体132で覆われている。基板131と枠体132と柱部133が一体に、例えば、上述した熱可塑性樹脂で形成されている。なお、基板131の一面から突出する柱部133の数は1つであってもよいし、複数であってもよいが、柱部133と接触させるバイポーラプレート120の柱部123の数に対応した数となる。
- [0060] Z方向において、枠体132の寸法は基板131の寸法（厚さ）より大き

く、柱部 1 3 3 の突出端面間の寸法は枠体 1 3 2 の寸法と同じである。そして、第 1 のエンドプレート 1 3 0 は、最も外側（正極側）に配置されるバイポーラプレート 1 2 0 の枠体 1 2 2 および柱部 1 2 3 に対して、枠体 1 3 2 および柱部 1 3 3 を接触させて積層される。

[0061] これにより、バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 と第 1 のエンドプレート 1 3 0 の基板 1 3 1 との間に空間 C が形成される。そして、互いに接触するバイポーラプレート 1 2 0 の柱部 1 2 3 と第 1 のエンドプレート 1 3 0 の柱部 1 3 3 とにより、空間 C の Z 方向の寸法が保持される。

[0062] 最も外側（正極側）に配置されるセル部材 1 1 0 の正極用鉛箔 1 1 1 a、正極用活物質層 1 1 1 b、およびセパレータ 1 1 3 には、柱部 1 3 3 を貫通させる貫通穴 1 1 1 c、1 1 1 d、1 1 3 b がそれぞれ形成されている。

[0063] 第 1 のエンドプレート 1 3 0 の基板 1 3 1 の一面に凹部 1 3 1 b が形成されている。凹部 1 3 1 b の X 方向および Y 方向の寸法は、正極用鉛箔 1 1 1 a の X 方向および Y 方向の寸法に対応させてある。

[0064] 第 1 のエンドプレート 1 3 0 の基板 1 3 1 の凹部 1 3 1 b に、セル部材 1 1 0 の正極用鉛箔 1 1 1 a が接着剤 1 5 0 を介して配置されている。また、バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 と同様に、カバープレート 1 7 0 が接着剤 1 5 0 により基板 1 3 1 の一面側に固定されている。これにより、正極用鉛箔 1 1 1 a の外縁部が、凹部 1 3 1 b の周縁部との境界部においてもカバープレート 1 7 0 で覆われている。

[0065] また、第 1 のエンドプレート 1 3 0 は、凹部 1 3 1 b 内の正極用鉛箔 1 1 1 a と電氣的に接続された、図 1 では図示されていない正極端子を備えている。

[0066] 第 2 のエンドプレート 1 4 0 は、セル部材 1 1 0 の負極側を覆う基板 1 4 1 と、セル部材 1 1 0 の側面を囲う枠体 1 4 2 と、を含む空間形成部材である。また、基板 1 4 1 の一面（最も負極側に配置されるバイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 と対向する面）から垂直に突出する柱部 1 4 3 を備える。

- [0067] 基板 1 4 1 の平面形状は長方形であり、基板 1 4 1 の 4 つの端面が枠体 1 4 2 で覆われている。基板 1 4 1 と枠体 1 4 2 と柱部 1 4 3 が一体に、例えば、上述した熱可塑性樹脂で形成されている。なお、基板 1 4 1 の一面から突出する柱部 1 4 3 の数は一つであってもよいし、複数であってもよいが、柱部 1 4 3 と接触させるバイポーラプレート 1 2 0 の柱部 1 2 3 の数に対応した数となる。
- [0068] Z 方向において、枠体 1 4 2 の寸法は基板 1 3 1 の寸法（厚さ）より大きく、二つの柱部 1 4 3 の突出端面間の寸法は枠体 1 4 2 の寸法と同じである。そして、第 2 のエンドプレート 1 4 0 は、最も外側（負極側）に配置されるバイポーラプレート 1 2 0 の枠体 1 2 2 および柱部 1 2 3 に対して、枠体 1 4 2 および柱部 1 4 3 を接触させて積層される。
- [0069] これにより、バイポーラプレート 1 2 0 の基板 1 2 1 と第 2 のエンドプレート 1 4 0 の基板 1 4 1 との間に空間 C が形成される。そして、互いに接触するバイポーラプレート 1 2 0 の柱部 1 2 3 と第 2 のエンドプレート 1 4 0 の柱部 1 4 3 とにより、空間 C の Z 方向の寸法が保持される。
- [0070] 最も外側（負極側）に配置されるセル部材 1 1 0 の負極用鉛箔 1 1 2 a、負極用活物質層 1 1 2 b、およびセパレータ 1 1 3 には、柱部 1 4 3 を貫通させる貫通穴 1 1 2 c, 1 1 2 d, 1 1 3 b がそれぞれ形成されている。
- [0071] 第 2 のエンドプレート 1 4 0 の基板 1 4 1 の一面に凹部 1 4 1 b が形成されている。凹部 1 4 1 b の X 方向および Y 方向の寸法は、負極用鉛箔 1 1 2 a の X 方向および Y 方向の寸法に対応させてある。
- [0072] 第 2 のエンドプレート 1 4 0 の基板 1 4 1 の凹部 1 4 1 b に、セル部材 1 1 0 の負極用鉛箔 1 1 2 a が接着剤 1 5 0 を介して配置されている。また、第 2 のエンドプレート 1 4 0 は、凹部 1 4 1 b 内の負極用鉛箔 1 1 2 a と電氣的に接続された、図 1 では図示されていない負極端子を備えている。
- [0073] ここで、対向するバイポーラプレート 1 2 0 同士、第 1 のエンドプレート 1 3 0 と対向するバイポーラプレート 1 2 0、或いは、第 2 のエンドプレート 1 4 0 と対向するバイポーラプレート 1 2 0 との接合の際には、例えば、

振動溶着、超音波溶着、熱板溶着といった、各種溶着の方法を採用することができる。このうち振動溶着は、接合の際に接合の対象となる面を加圧しながら振動させることで溶着するものであり、溶着のサイクルが早く、再現性も良い。そのためより好適には、振動溶着が用いられる。

[0074] なお、溶着の対象としては、互いに対向するバイポーラプレート１２０、第１のエンドプレート１３０、第２のエンドプレート１４０において対向する位置に配置される枠体のみならず、各柱部も含まれる。

[0075] 〔製造方法〕

この実施の形態の双極型鉛蓄電池１００は、例えば、以下に説明する各工程を有する方法で製造することができる。

[0076] <正負極用鉛箔付きバイポーラプレートの作製工程>

まず、バイポーラプレート１２０の基板１２１を、第１の凹部１２１ｂ側を上に向けて作業台に置く。第１の凹部１２１ｂに接着剤１５０を塗布し、第１の凹部１２１ｂ内に正極用鉛箔１１１ａを入れる。その際に、正極用鉛箔１１１ａの貫通穴１１１ｃにバイポーラプレート１２０の柱部１２３を通す。この接着剤１５０を硬化させて、基板１２１の一面に正極用鉛箔１１１ａを貼り付ける。

[0077] 次に、基板１２１の第２の凹部１２１ｃ側を上に向けて作業台に置き、貫通穴１２１ａに導通体１６０を挿入する。次に、第２の凹部１２１ｃに接着剤１５０を塗布し、第２の凹部１２１ｃ内に負極用鉛箔１１２ａを入れる。その際に、負極用鉛箔１１２ａの貫通穴１１２ｃにバイポーラプレート１２０の柱部１２３を通す。この接着剤１５０を硬化させて、基板１２１の他面に負極用鉛箔１１２ａを貼り付ける。

[0078] 次に、基板１２１の第１の凹部１２１ｂ側を上に向けて作業台に置く。正極用鉛箔１１１ａの外縁部の上および第１の凹部１２１ｂの縁部となる基板１２１の上面に接着剤１５０を塗布し、その上にカバープレート１７０を載せて接着剤１５０を硬化させる。これにより、カバープレート１７０を、正極用鉛箔１１１ａの外縁部の上とその外側に連続する基板１２１の部分（第

1の凹部121bの周縁部)の上に亘って固定する。

[0079] 次に、抵抗溶接を行って、導通体160と正極用鉛箔111aと負極用鉛箔112aとを接続する。これにより、正負極用鉛箔付きのバイポーラプレート120を得る。この正負極用鉛箔付きのバイポーラプレート120を必要枚数だけ用意する。

[0080] <正極用鉛箔付きエンドプレートの作製工程>

第1のエンドプレート130の基板131を、凹部131b側を上に向けて作業台に置く。凹部131bに接着剤150を塗布し、凹部131b内に正極用鉛箔111aを入れて接着剤150を硬化させる。その際に、正極用鉛箔111aの貫通穴111cにエンドプレート130の柱部133を通す。この接着剤150を硬化させて、基板131の一面に正極用鉛箔111aを貼り付ける。

[0081] 次に、正極用鉛箔111aの外縁部の上および凹部131bの縁部となる基板131の上面に接着剤150を塗布し、その上にカバープレート170を載せて接着剤150を硬化させる。これにより、カバープレート170を、正極用鉛箔111aの外縁部の上とその外側に連続する基板131の部分の上に亘って固定する。これにより、正極用鉛箔付きエンドプレートを得る。

[0082] <負極用鉛箔付きエンドプレートの作製工程>

第2のエンドプレート140の基板141を、凹部141b側を上に向けて作業台に置く。凹部141bに接着剤150を塗布し、凹部141b内に負極用鉛箔112aを入れて接着剤150を硬化させる。その際に、負極用鉛箔112aの貫通穴112cに第2のエンドプレート140の柱部143を通す。この接着剤150を硬化させて、基板141の一面に負極用鉛箔112aが貼り付けられた第2のエンドプレート140を得る。

[0083] <プレート同士を積層して接合する工程>

先ず、正極用鉛箔111aおよびカバープレート170が固定された第1のエンドプレート130を、正極用鉛箔111aを上に向けて作業台に置く

。カバープレート170の中に正極用活物質層111bを入れて正極用鉛箔111aの上に置く。その際に、正極用活物質層111bの貫通穴111dに第1のエンドプレート130の柱部133を通す。次に、正極用活物質層111bの上に、セパレータ113（第1のセパレータ113A、第2のセパレータ113B）、負極用活物質層112bを置く。

[0084] 次に、この状態の第1のエンドプレート130の上に、正負極用鉛箔付きのバイポーラプレート120の負極用鉛箔112a側を下に向けて置く。その際に、バイポーラプレート120の柱部123を、セパレータ113の貫通穴113bおよび負極用活物質層112bの貫通穴112dに通して、第1のエンドプレート130の柱部133の上に載せる。併せて、第1のエンドプレート130の枠体132の上に、バイポーラプレート120の枠体122を載せる。

[0085] この状態で、第1のエンドプレート130を固定し、バイポーラプレート120を基板121の対角線方向に振動させながら振動溶接を行う。これにより、第1のエンドプレート130の枠体132の上に、バイポーラプレート120の枠体122が接合される。また、第1のエンドプレート130の柱部133の上にバイポーラプレート120の柱部123が接合される。

[0086] その結果、第1のエンドプレート130の上にバイポーラプレート120が接合され、第1のエンドプレート130とバイポーラプレート120とで形成される空間Cにセル部材110が配置される。バイポーラプレート120の上面に正極用鉛箔111aが露出した状態となる。

[0087] 次に、このようにして得られた、第1のエンドプレート130の上にバイポーラプレート120が接合されている結合体の上に、正極用活物質層111b、セパレータ113、および負極用活物質層112bをこの順に載せる。その後、さらに、別の正負極用鉛箔付きのバイポーラプレート120を、負極用鉛箔112a側を下に向けて置く。

[0088] この状態で、この結合体を固定し、別の正負極用鉛箔付きのバイポーラプレート120を基板121の対角線方向に振動させながら振動溶接を行う。

この振動溶接工程を、必要な枚数のバイポーラプレート１２０が第１のエンドプレート１３０の上に接合されるまで続けて行う。

[0089] 最後に、全てのバイポーラプレート１２０が接合された結合体の最も上側のバイポーラプレート１２０の上に、正極用活物質層１１１ｂ、セパレータ１１３（第１のセパレータ１１３Ａ、第２のセパレータ１１３Ｂ）、および負極用活物質層１１２ｂをこの順に載せる。そしてさらに、第２のエンドプレート１４０を、負極用鉛箔１１２ａ側を下に向けて置く。

[0090] この状態で、この結合体を固定し、第２のエンドプレート１４０を基板１４１の対角線方向に振動させながら振動溶接を行う。これにより、全てのバイポーラプレート１２０が接合された結合体の最も上側のバイポーラプレート１２０の上に、第２のエンドプレート１４０が接合される。

[0091] なお、上記の説明においては、第１のエンドプレート１３０から第２のエンドプレート１４０に向けて順に積層する流れを説明したが、この積層順は、反対に第２のエンドプレート１４０から第１のエンドプレート１３０に向けて順に積層することとしても良い。

[0092] ＜注液および化成工程＞

上述の各プレート同士の積層、接合工程において、枠体の対向面同士の振動溶接による接合構造が形成され、対向する枠体の切り欠き部によって、双極型鉛蓄電池１００の例えばＸ方向の一端面の各空間Ｃの位置に、円形の注液口１８０が形成されている。この注液口１８０から各空間Ｃの内部に電解液を所定量注液し、セパレータ１１３に電解液を含浸させる。その上で所定の条件で化成することで、双極型鉛蓄電池１００を作製できる。

[0093] なお、注入穴は、上述のように、予め枠体に切り欠き部を設けることで形成してもよいし、枠体の接合後にドリル等を用いて開けてもよい。

[0094] （実施例）

以下に、実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。まず、各実施例及び比較例として使用する双極型鉛蓄電池の構成を以下の通りとした。

[0095] すなわち、双極型鉛蓄電池は、正極用活物質層を有する正極、負極用活物質層を有する負極、及び正極と負極との間に介在する電解層を備えた複数のセル部材と、これら複数のセル部材を個別に収容する複数の空間（セル）を形成する複数のフレームユニットと、を備える。そして、フレームユニットは、セル部材の正極側及び負極側の少なくとも一方を囲う基板と、セル部材の側面を囲うフレームとから構成される。なお、フレームユニットは樹脂で形成されている。

[0096] 上述したセル部材とフレームユニットの基板とが交互に積層され、セル部材同士が直列に電氣的に接続されている。また、フレームユニットのうち、隣接するフレームユニットであって互いに接触する面は、金属からなる接合材を介して接合されている。なお、上述した電解層には、セパレータを配置している。このセパレータには、日本板硝子製のAGMセパレータを使用した。

[0097] ここで、本発明の実施の形態に係るセパレータとしては、上述したように、当該セパレータを2つ折りにして用いる。そのため、2つに折り畳んだ際に所望の大きさとなるように、セパレータのうち大きな面積を備える平面状の2つの面（第1の面と第2の面）を構成する2つの辺のうち一方の辺が所望の長さの2倍となっているセパレータを用意する。そして、この長辺の略半分の位置で2つに折り畳む。

[0098] また、このセパレータは表面粗さの異なる第1の面と第2の面とを備えている（ここでは、上述したように、第1の面の方が第2の面よりも表面粗さが小さなことを前提とする）。そこで、折り畳む際には第1の面が外側に向くように折り畳む。従って、第2の面は内側に折り畳まれ、折り畳まれた第2の面が互いに対向することになる。

[0099] 併せてこの2つ折りに折り畳まれたセパレータを折り目となる閉塞端が注液口と対向するように配置する。そして、所定の時間内に電解液をセパレータに注入して電槽化成を行う。その上で、注液口に制御弁を被せて上蓋を接着し、所望の双極型鉛蓄電池を作製した。

- [0100] また、セパレータの変形を確認するために、上述したような折り畳んだセパレータの閉塞端を注液口に対向させて配置した双極型鉛蓄電池の他、セパレータの閉塞端を注液口に対向させずに配置した双極型鉛蓄電池も用意した。なお、後者の双極型鉛蓄電池については、セパレータの配置方法が異なる他は、前者の双極型鉛蓄電池と同様の構造、工程をもって作製した。
- [0101] その上で、以上説明したような2種類の双極型鉛蓄電池を使用して、以下に示す容量試験及び寿命試験を実施した。
- [0102] まず、容量試験を行い、10時間率容量試験の結果を電池容量とした。また容量試験は、電池を $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水槽に置いて行った。具体的な条件は、電池の定格容量である 45Ah に対して、 0.1C で放電（ -4.5A ）する。電池の端子電圧が $1.8\text{V}/\text{セル}$ に低下するまで、10時間率電流で放電し、放電持続時間を記録する。放電電流と放電持続時間から10時間率容量を求めた。
- [0103] 一方、上記容量試験の結果を基に、寿命試験では、定格容量に対して、放電容量に対する放電量の比である放電深度を70%とする放電と充電を繰り返すパターンで行った。具体的には以下に示すパターンの通りである。
- [0104] すなわち、まず満充電状態にした双極型鉛蓄電池を用意する。この双極型鉛蓄電池について、容量試験で求めた10時間率定格容量に対して、 0.1C の電流値で放電する。上述したように、放電深度を70%とするため、放電時間は7時間とする。
- [0105] その上で、定電流定電圧充電（CC-CV充電）を実施する。具体的には、10時間率定格容量に対して、 0.1C の電流値で充電し、電池の端子電圧が $2.45\text{V}/\text{セル}$ に到達したら、定電圧充電にする。そして、放電電量に対して、充電電量が104%になるまで充電を実施する。この放電と充電を1サイクルとし、このサイクルを1000回繰り返し実施する。
- [0106] その後、双極型鉛蓄電池の解体を行ってセパレータを取り出し、取り出されたセパレータの変形量を測定した。
- [0107] ここでは、試験投入前のセパレータのサイズと試験後に解体されて取り出

されたセパレータのサイズとを比較し、試験後のセパレータの変形量が5%以下であれば、「○」との判定を行い、5%よりも大きく変形していた場合には「×」とした。試験の結果は、以下の表に示す通りである。

[0108] [表1]

	注液口に対向するセパレータの面	注液速度	作業性	セパレータの破壊	総合
従来例	積層面	遅い	×	無	×
実施例1	折り目面	速い	○	無	○
比較例1	積層面	速い	○	有	×

[0109] 表1においては、5つの項目が示されており、左から、「注液口に対向するセパレータの面」、「注液速度」、「作業性」、「セパレータの破壊」及び「判定」である。このうち、「注液口に対向するセパレータの面」は、セパレータの配置位置として、閉塞端が注液口に向いているか（表1においては、「折り目面」と表示）、閉塞端が注液口に向いていないか（表1においては、「積層面」と表示）を示している。

[0110] 「注液速度」は、注液口を介してセパレータに電解液を注入する際の速度を示している。表1においては、従来通りゆっくりと注入する場合を「遅い」と表記している。一方、実施例1及び比較例1の場合は「速い」と表記している。この「速い」は、従来例に比べて速い、ということである。

[0111] 「作業性」は、電解液をセパレータに注入する際の作業性のことであり、作業性が良い場合は「○」、作業性が悪い場合は「×」と表している。すなわち、実施例1と比較例1の場合には注入速度が「速い」ことから、セパレータに対して電解液を規定量注入する作業は、従来例に比べて速く終了する。そのため、実施例1と比較例1では作業性が良いと判断し「○」と示されている。一方、従来例の場合は注入速度が遅いため、作業性は良くなく「×」と示されている。

[0112] 「セパレータの破壊」の欄は、上述した試験投入前のセパレータのサイズと試験後のセパレータのサイズとを比較して、その変形量が5%以下であっ

たか否かを示している。表1では、従来例及び実施例1は「無（試験後のセパレータの変形量が5%以下）」であるのに対して、比較例1では「有（試験後のセパレータの変形量が5%より大きい）」であるとされる。

[0113] 「評価」は、上述した「注液速度」、「作業性」及び「セパレータの破壊」の3つの項目における試験結果から、良いと判断できる場合を「○」で示し、良くない（悪い）と判断する場合を「×」で示している。表1に示されているように、「評価」としては、従来例と比較例1はいずれも「×」であるのに対して、実施例1では「○」となった。

[0114] また、これまで説明した各項目について、「従来例」、「実施例1」及び「比較例1」の3つについて試験を行った。なお、上記3つの例のうち、「従来例」は、今回の試験における前提として、これまで双極型鉛蓄電池に設けられているセパレータに対して行われている電解液の注液速度等について基準として用いたものである。

[0115] すなわち、「従来例」の場合は、注液口に対向するセパレータの面が積層面である一方、注入速度が遅いためセパレータの変形量は5%以下で良好である。一方で注入速度が遅いため作業性に難があり、その結果、「評価」は「×」となっている。これに対して「実施例1」では、注入速度は速く、そのため作業性は良好である。しかも注液口に対向するセパレータの面は折り目面（閉塞端）であることから、注入速度を速くして電解液を注入してもセパレータの変形量は5%以下で良好である。従って、評価も「○」となった。

[0116] 一方、比較例1は、注入速度が速く作業性は良いものの、注液口に対向するセパレータの面は積層面であることから、セパレータの変形量は5%より大きくなってしまった。そのため評価も「×」となっている。

[0117] 以上の試験結果からも明らかな通り、双極型鉛蓄電池において、折り畳まれたセパレータを、注液口に対向するように折り目の面（閉塞端部）を配置することによって、注液速度を従来よりも速くしてもセパレータの変形量は5%以下に留まりセパレータの破壊は確認できなかった。従って、セパレー

タに電解液を注入する際に注入される電解液の圧によってセパレータが変形しないようにセパレータを配置することで、セル部材内部における正極側と負極側とで短絡が生ずることを防止することができる。

[0118] 次に、正極用活物質層、或いは、負極用活物質層に対してセパレータの表面粗さの大きな面、或いは、小さな面のいずれを接触させると、セル内においてより均一に活物質を利用することができるか、についての確認を行うための試験を行った。そのため、ここでも上述したような容量試験及び寿命試験を行った。

[0119] 但し、上述したセパレータの変形量を確認するために行った寿命試験と異なり、試験の最後に双極型鉛蓄電池の解体を行って取り出すのは正極用活物質である。その上で取り出された正極用活物質を水洗、乾燥し、正極用活物質を上下方向に4分割する。

[0120] そして、正極用活物質の各部位において、 βPbO_2 の結晶子径を確認し、その差を測定する。活物質は充放電に伴い粒成長するため、活物質が局所的に利用されるとその箇所は、より粒成長が進行することになり、 βPbO_2 の結晶子径は大きくなっていく。そこで各部位の βPbO_2 の結晶子径について、試験の前後でそのサイズ径の差を算出する。

[0121] その上で、 100Å （オングストローム）以上の差が認められる場合には、活物質が局所的に利用されていると判断する。一方、 100Å （オングストローム）以上の差が認められなければ、活物質は局所的に利用されていないと判断する。そして当該試験結果を含め、上述した表1に示されている判定結果も含め、この試験における総合的な結果を判定結果として示した。

[0122] [表2]

	注液口に対向する セパレータの面	配置イメージ	判定
実施例2	折り目面	+粗密粗-	○
実施例3	折り目面	+密粗密-	◎

[0123] ここでは、実施例2及び実施例3の2つの試験を行った。また、これら各

実施例はいずれも注液口に対向するセパレータの面は「折り目面（閉塞端）」である。これは、上記表 1 で示す試験において明らかな通り、注液口に対して積層面よりも折り目面を対向させる方がセパレータの変形量が少なく、セパレータの配置としてより適切であるとの結果が得られたからである。

[0124] 表 2 において示す項目は、表 1 で挙げた「注液口に対向するセパレータの面」の他、新たに「配置イメージ」という項目を設けている。また、試験の結果を示す「判定」についても設けているのは表 1 と同様である。

[0125] 上述した「配置イメージ」の欄には、2 つに折り畳まれたセパレータがどのように正極用活物質層と負極用活物質層との間に配置されているかを示している。また、ここでは、2 つ折りとされたセパレータを 1 枚用いている。そのため、正極用活物質層及び負極用活物質層に接触する面は、表面粗さの小さな第 1 の面、或いは、表面粗さの大きな第 2 の面のいずれかである。

[0126] 「配置イメージ」の欄には、例えば、表 2 の一番上に示されている「実施例 2」の場合「+粗密粗-」と記載されている。ここで「+」は正極用活物質層を示しており、「-」は負極用活物質層を示している。そしてこれら「+（正極用活物質層）」と「-（負極用活物質層）」との間には「粗」と「密」の文字が 3 つ並んでいる。

[0127] 「粗」は、表面粗さの大きな面、上記説明における第 2 の面を示している。一方、「密」は、表面粗さの小さな面、上記説明における第 1 の面を示している。例えば、実施例 2 の場合、1 枚のセパレータを 2 つに折り畳む際に、第 2 の面が外側、すなわち、第 2 の面が正極用活物質層 1 1 1 b と負極用活物質層 1 1 2 b とに接触するように折り畳むと、内側に第 1 の面が対向するように配置される。このことを上記表 2 においては、「粗密粗」と表示している。

[0128] なお、表 2 における「配置イメージ」においては、折り畳んだ際の「粗」「密」の文字の表示を一部省略している。

[0129] すなわち上述したように、表面粗さの大きな第 2 の面が外側となるように折り畳むと、表面粗さの小さな第 1 の面は内側に折り畳まれ、互いに対向す

るようになる。また反対に、表面粗さの小さな第1の面が外側となるように折り畳むと、表面粗さの大きな第2の面は内側に折り畳まれ、互いに対向するようになる。従って、正確に表すならば、例えば表面粗さの大きな面が外側になるように2つに折り畳んだ場合には、「粗密密粗」と表されることになる。

[0130] 但し、表面粗さの大きな面、或いは、表面粗さの小さな面のいずれが外側になるように折り畳んだとしても、内側になるのは同じ表面粗さを持つ面である。すなわち、前者の場合は表面粗さの小さな面が内側に対向するように配置され、後者の場合は表面粗さの大きな面が内側に対向するように配置される。そこで、表2においては、2つに折り畳んだ場合における内側の表面粗さについては、まとめて示すこととした。その結果、例えば上述した「粗密密粗」との表記は「粗密粗」と表されている。

[0131] 実施例2と実施例3との各実施例の「配置イメージ」と「判定」との関係を見てみる。実施例2のように、正極用活物質層及び負極用活物質層に対して表面粗さの大きな面である第2の面が接すると、少なくともセパレータの閉塞端が注液口に対向して配置される。そのため、電解液の注液に伴うセパレータの変形は認められないという効果を奏するため、「○」と判定されている。

[0132] 一方、実施例3のように正極用活物質層及び負極用活物質層のいずれに対しても表面粗さの小さな面である第1の面が接すると、セパレータの配置から電解液の注液に伴うセパレータの変形は認められないという効果の他に、さらに各部位の結晶子径について、100 Å（オングストローム）以上の差が認められなかったことから、「◎」と判定されている。

[0133] 以上の試験結果からも明らかなように、セパレータへの電解液の注液を考慮して折り畳まれたセパレータを正極用活物質層と負極用活物質層とに配置する場合、正極用活物質層、負極用活物質層に表面粗さの小さな「密」な面が接することになる。そのため、セパレータの配置から電解液の注液に伴うセパレータの変形は認められないという効果の他に、活物質層に掛かるセパ

レータの面圧が一定になることで、セパレータの各部位における利用率が均等になる。

[0134] また、双極型鉛蓄電池において、充放電時における活物質の局所的な利用を抑制し、セル内における活物質の均一な利用を実現することができる。さらに、たとえ局所的な利用が行われることによる活物質の利用のバラツキが生じたとしてもこのような設定がなされることによって当該バラツキを許容することができるので蓄電池の長寿命化を図ることができる。

[0135] また、正極用活物質層と負極用活物質層に対向するようにセパレータにおける表面粗さの小さな面を配置することによって、セパレータの配置に基づく活物質層に掛かる面圧を可能な限り均一化することができるので、活物質層の剥落を防止し、電池容量の維持、長寿命化を図ることができる。

[0136] さらに、上述した実施例3のようにセパレータを配置することによって、セパレータの表面粗さの大きな面同士が対向するように配置される部分が生じることになるため、双極型鉛蓄電池の組み立て時におけるセパレータ層が崩れることを防止することができる。

[0137] なお、上述したように本発明の実施の形態においては、セパレータを折り畳んで閉塞端が注液口に対向するように配置している。また、ここで使用するセパレータは、1枚であり、この1枚のセパレータを折り畳んでいる。これに対して、2枚以上のセパレータをそれぞれ折り畳んでそれぞれのセパレータに現れる折り目の山側（閉塞端）を注液口に対向するように配置することも考えられる。すなわち、複数の閉塞端が注液口に対向することになる。また、このような複数のセパレータを用いても正極用活物質層及び負極用活物質層のいずれに対しても表面粗さの小さな面を接触させることは可能である。

[0138] しかしながら、このように2枚以上のセパレータを用いると、それぞれ隣接する閉塞端と閉塞端との間には、いわば「谷」が生ずることになる。従ってこのようなセパレータの配置では、セパレータに電解液を注入する際に当該谷の部分に電解液が当たると、その電解液の圧によってセパレータが変形

しかねない。そのため、2枚以上のセパレータをそれぞれ折り畳んで隣接させて配置する場合は、セパレータを折り畳んで現れた山（閉塞端）の頂点と同一線上の位置に注液口を設けることで、本発明の効果を同様に奏することができる。

[0139] なお、上述したように、本発明の実施の形態においては双極型鉛蓄電池を例に挙げて説明した。但し、集電板に鉛ではなく他の金属を用いるような他の蓄電池においても上記説明内容が当てはまる場合には、当然その適用を排除するものではない。

符号の説明

- [0140] 1 0 0 . . . 双極型鉛蓄電池
 1 1 0 . . . セル部材
 1 1 1 . . . 正極
 1 1 2 . . . 負極
 1 1 1 a . . . 正極用鉛箔
 1 1 2 a . . . 負極用鉛箔
 1 1 1 b . . . 正極用活物質層
 1 1 2 b . . . 負極用活物質層
 1 1 3 . . . セパレータ
 1 2 0 . . . バイプレート
 1 2 1 . . . バイプレートの基板
 1 2 1 a . . . 基板の貫通穴
 1 2 2 . . . バイプレートの枠体
 1 3 0 . . . 第1のエンドプレート
 1 3 1 . . . 第1のエンドプレートの基板
 1 3 2 . . . 第1のエンドプレートの枠体
 1 4 0 . . . 第2のエンドプレート
 1 4 1 . . . 第2のエンドプレートの基板
 1 4 2 . . . 第2のエンドプレートの枠体

150 . . . 接着剤層

160 . . . 導通体

164 . . . 脚部の面（一方の対向面）

170 . . . カバープレート

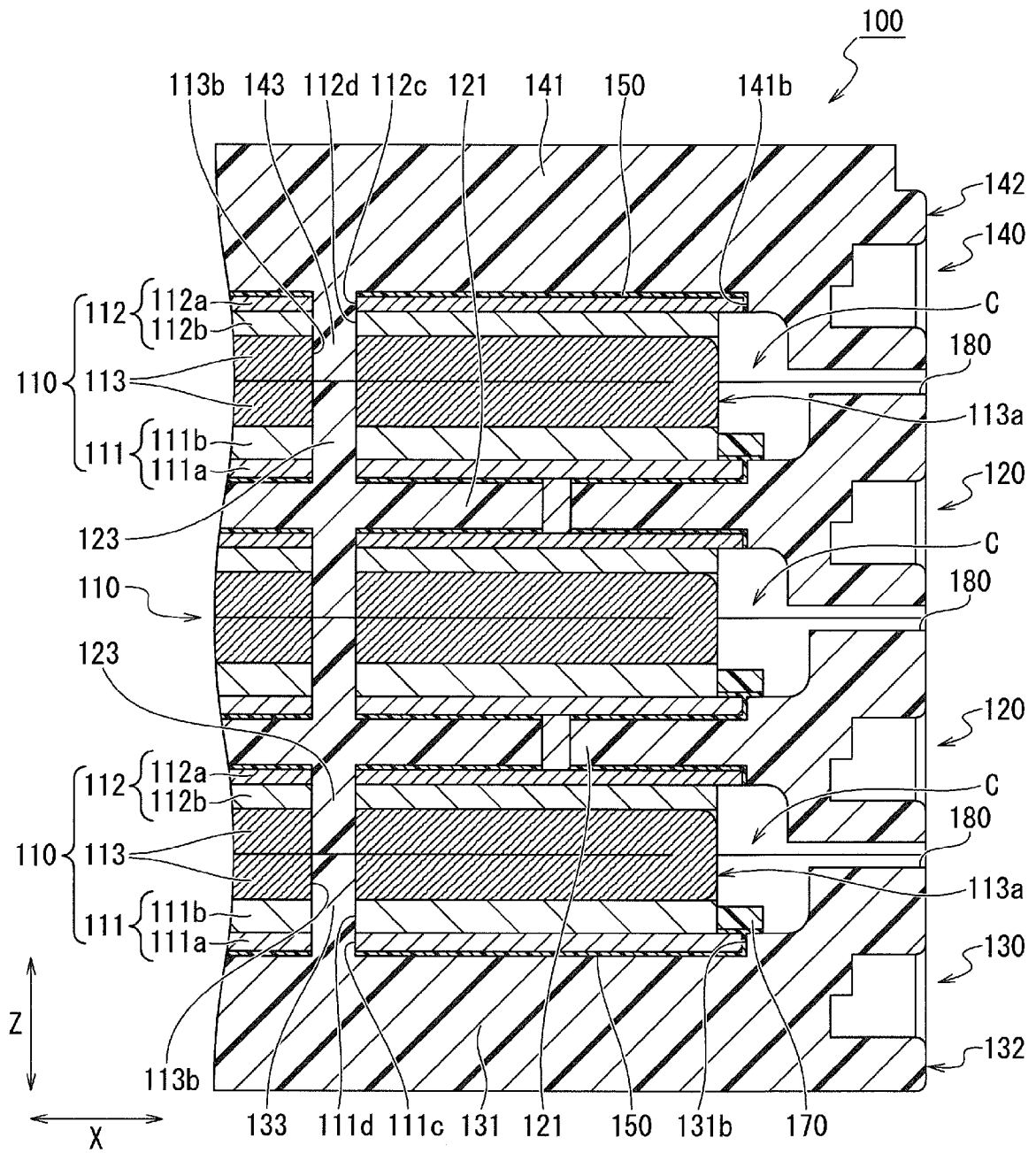
180 . . . 注液口

C . . . セル（セル部材を収容する空間）

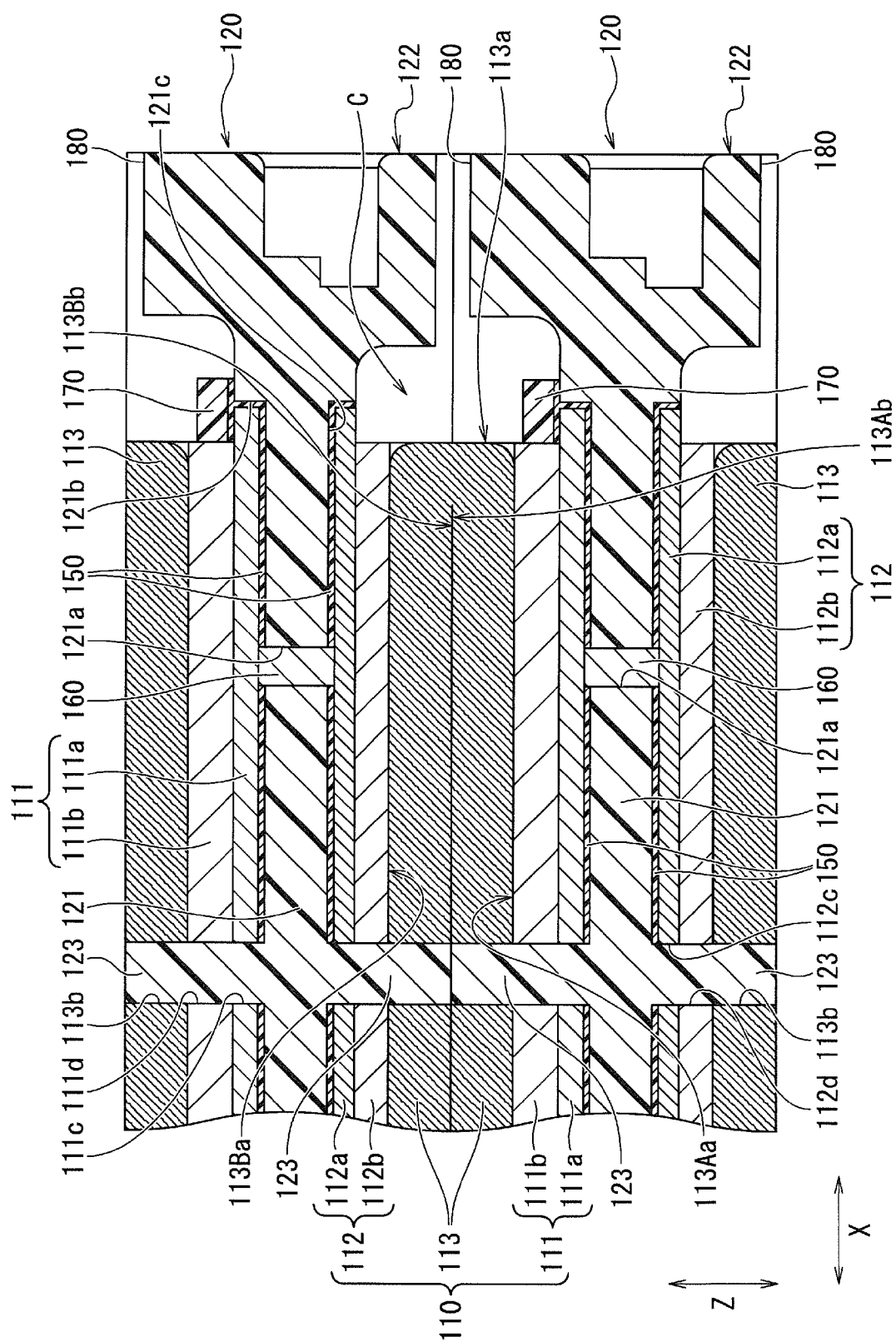
請求の範囲

- [請求項1] 正極用集電板と正極用活物質層を有する正極、負極用集電板と負極用活物質層を有する負極、および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、間隔を開けて積層配置された、セル部材と、
- 複数の前記セル部材を個別に収容する複数の空間を形成する、前記セル部材の前記正極の側および前記負極の側の少なくとも一方を覆う基板と、前記セル部材の側面を囲う枠体と、を含む空間形成部材と、を有し、
- 前記セパレータは、折り畳まれることで現れる折り目となる閉塞端が、前記セパレータに対して電解液を注入する注液口と対向する位置に配置されることを特徴とする双極型蓄電池。
- [請求項2] 前記セパレータは、表面粗さの異なる第1の面と第2の面とを有するとともに、前記正極用活物質層と前記負極用活物質層とに接触する面が前記第1の面または前記第2の面のいずれかより表面粗さの小さな面であることを特徴とする請求項1に記載の双極型蓄電池。
- [請求項3] 前記正極用集電板及び前記負極用集電板は、鉛又は鉛合金からなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の双極型蓄電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/64(2006.01)i; **H01M 4/68**(2006.01)i; **H01M 10/18**(2006.01)i; **H01M 50/102**(2021.01)i; **H01M 50/463**(2021.01)i; **H01M 50/466**(2021.01)i; **H01M 50/627**(2021.01)i
 FI: H01M50/466; H01M4/64 A; H01M4/68 A; H01M50/102; H01M10/18; H01M50/463 A; H01M50/627

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)

H01M4/64; H01M4/68; H01M10/18; H01M50/102; H01M50/463; H01M50/466; H01M50/627

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 2019-192584 A (TOYOTA IND CORP) 31 October 2019 (2019-10-31) claims 1-6, paragraphs [0027]-[0029], [0049]-[0060], fig. 1-2, 5	1
Y		2-3
Y	US 2014/0272535 A1 (HOLLINGSWORTH & VOSE COMPANY) 18 September 2014 (2014-09-18) claims 1-30, paragraphs [0002]-[0010], [0088]-[0096], fig. 6D	2
Y	JP 2020-510968 A (EAST PENN MANUFACTURING CO.) 09 April 2020 (2020-04-09) claim 1	3
A	JP 2003-45412 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD) 14 February 2003 (2003-02-14)	1-3
A	US 2020/0091485 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 19 March 2020 (2020-03-19)	1-3

☐ 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

17 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/041941

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-192584	A	31 October 2019	(Family: none)	
US	2014/0272535	A1	18 September 2014	WO 2014/149703	A1
				CN 105144431	A
JP	2020-510968	A	09 April 2020	US 2013/0065105	A1
				WO 2018/161075	A1
				claim 1	
				CN 103875098	A
JP	2003-45412	A	14 February 2003	(Family: none)	
US	2020/0091485	A1	19 March 2020	EP 3627589	A1
				CN 110911723	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/64(2006.01)i; H01M 4/68(2006.01)i; H01M 10/18(2006.01)i; H01M 50/102(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i; H01M 50/466(2021.01)i; H01M 50/627(2021.01)i FI: H01M50/466; H01M4/64 A; H01M4/68 A; H01M50/102; H01M10/18; H01M50/463 A; H01M50/627		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/64; H01M4/68; H01M10/18; H01M50/102; H01M50/463; H01M50/466; H01M50/627		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2019-192584 A（株式会社豊田自動織機）31.10.2019（2019-10-31） 請求項1-6、段落0027-0029, 0049-0060、図1-2, 5	1
Y		2-3
Y	US 2014/0272535 A1（HOLLINGSWORTH & VOSE COMPANY）18.09.2014（2014-09-18） claims1-30, [0002]-[0010], [0088]-[0096], FIG.6D	2
Y	JP 2020-510968 A（イースト ペン マニュファクチャリング カンパニー） 09.04.2020（2020-04-09） 請求項1	3
A	JP 2003-45412 A（新神戸電機株式会社）14.02.2003（2003-02-14）	1-3
A	US 2020/0091485 A1（CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED）19.03.2020 （2020-03-19）	1-3
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.12.2021		国際調査報告の発送日 11.01.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 陽己 4X 1148 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/041941

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-192584	A	31.10.2019	(ファミリーなし)			
US	2014/0272535	A1	18.09.2014	WO	2014/149703	A1	
				CN	105144431	A	
JP	2020-510968	A	09.04.2020	US	2013/0065105	A1	
				WO	2018/161075	A1	
				claim1			
				CN	103875098	A	
JP	2003-45412	A	14.02.2003	(ファミリーなし)			
US	2020/0091485	A1	19.03.2020	EP	3627589	A1	
				CN	110911723	A	