

(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
2013年5月23日(23.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/073091 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01) H01M 4/74 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006021
- (22) 国際出願日: 2012年9月21日(21.09.2012)
- (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 2011-251330 2011年11月17日(17.11.2011) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 安藤 和成(ANDO, Kazunari). 鈴木 剛平(SUZUKI, Kohei).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町2丁目5番7号 大阪丸紅ビル5階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

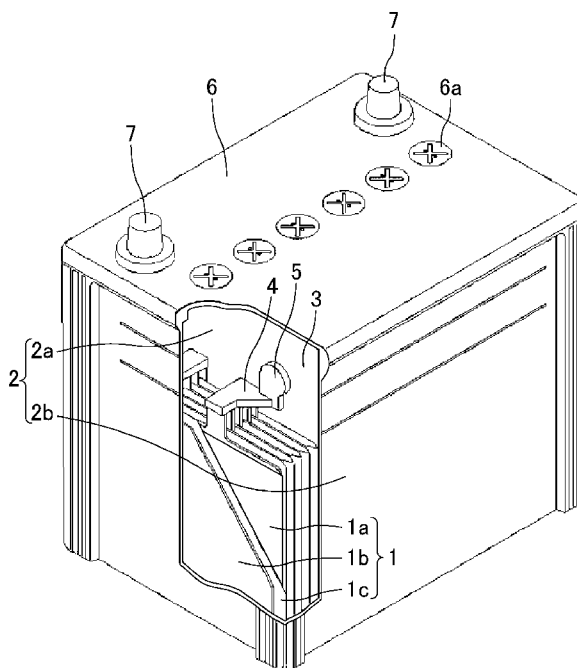
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LEAD STORAGE CELL

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a lead storage cell for installation in a vehicle, having extended life, as well as excellent discharge characteristics under harsh conditions, such that it is possible to restart the engine even when left for an extended period subsequent to repeated engine startup. In this lead storage cell, positive electrode plates of a positive electrode lattice filled with a paste containing a powder in which an oxide of lead is the principal component, and negative electrode plates of a negative electrode lattice filled with a paste containing carbon black and a powder in which an oxide of lead is the principal component, are arranged facing one another, with separators therebetween, into electrode plate groups. The surface area of generally lozenge-shaped openings in the positive electrode lattice is 50 mm² each to 100 mm² each, inclusive, and the amount of DBP oil absorption by the carbon black is 140 mL/g to 340 mL/g, inclusive.

(57) 要約: 本発明は、長寿命であるだけでなく、エンジン始動を繰り返した後に長時間放置しても、さらにエンジン始動が可能な、過酷な条件下での放電特性に優れた車載用の鉛蓄電池を提供する。本発明の鉛蓄電池は、鉛の酸化物を主成分とする粉末を含有するペーストを正極格子に充填してなる正極板と、鉛の酸化物を主成分とする粉末とカーボンブラックとを含有するペーストを負極格子に充填してなる負極板とを、セパレータを介して対峙させて極板群とし、前記正極格子における略菱形形状の開いた開口部の面積が50mm²/個以上100mm²/個以下であって、前記カー

ボンブラックのDBP吸油量が140mL/g以上340mL/g以下としたものである。

明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は鉛蓄電池に関するものであって、特に鉛の酸化物を主成分とする粉末を含有するペーストを正極格子に充填してなる正極板と、鉛の酸化物を主成分とする粉末とカーボンブラックとを含有するペーストを負極格子に充填してなる負極板とを、セパレータを介して対峙させて極板群とした鉛蓄電池に関する。

背景技術

[0002] 安価で耐久性の高い鉛蓄電池は、自動車用のセルスタータとして、安定した需要がある。この鉛蓄電池は、鉛粉からなるペーストを正極格子に充填してなる正極板と、鉛粉とカーボンブラックとからなるペーストを負極格子に充填してなる負極板とを、セパレータを介して対峙させて極板群を構成し、この極板群を複数個のセル室からなる電槽に各々挿入した後で隣接する極板群を直列に接続し、電解液を極板群の高さより液面が高くなるように注いで、蓋により封口することで提供される。

[0003] 鉛蓄電池を長寿命化する方法として、負極板にカーボンブラックのような導電剤を添加して負極板の充電受入性を高める方法が採られることが多い。このとき導電性を支配するのは、カーボンブラックの表面積とその添加量である。カーボンブラックの表面積の大小を表す尺度としては、DBP（フタル酸ジブチル）吸油量を用いることが多い。

[0004] 特許文献1～4には、DBP吸油量（あるいは比表面積）が大きいカーボンブラックを負極板に添加することで鉛蓄電池を長寿命化できることが記載されている。特に特許文献2や4には、DBP吸油量が100～300ml/gあるいは450～550ml/gであるカーボンブラックと負極活物質に対して0.1～0.6質量%程度のリグニン化合物とを併用することで、負極の充電受入性が向上することが詳述されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平05－174825号公報
特許文献2：特開2002－063905号公報
特許文献3：特開2006－196191号公報
特許文献4：特開2007－273367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし特許文献1～4の技術を導入しても、SOCがある程度低い状態で車を長い間放置した後などにおいてエンジンを始動できないなど、特定条件下では鉛蓄電池を有効に使用できないことがわかってきた。本発明はこの課題を解決するためのものであって、長時間放置した後でも車のエンジンを始動させられる、過酷な条件下での放電特性に優れた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

- [0007] 前述した課題を解決するために、本発明の鉛蓄電池は、鉛の酸化物を主成分とする粉末を含有するペーストを正極格子に充填してなる正極板と、鉛の酸化物を主成分とする粉末とカーボンブラックとを含有するペーストを負極格子に充填してなる負極板とを、セパレータを介して対峙させて極板群とした鉛蓄電池であって、前記正極格子における略菱形状に開いた開口部の面積が $50\text{ mm}^2/\text{個}$ 以上 $100\text{ mm}^2/\text{個}$ 以下であって、前記カーボンブラックのDBP吸油量が 140 ml/g 以上 340 ml/g 以下であることを特徴とする。
- [0008] DBP吸油量は、JIS K6221(1982)6.1.2.A法に従って測定することができる。また、主成分とはその成分が50%以上を占めていることを意味する。略菱形状とは、厳密な菱形の形状のみではなくエキスパンドメタルにおいて菱形と称している形状を含み、エキスパンドメタルに

おけるボンド部分を辺ではなく角と捉えた形状を意味する。

[0009] 前記正極格子における略菱形状に開いた開口部の面積を 65 mm^2 ／個以上 85 mm^2 ／個以下としてもよい。

[0010] 前記カーボンブラックのDBP吸油量を 150 ml/g 以上 200 ml/g 以下としてもよい。

[0011] 前記カーボンブラックを、負極活物質に対して 0.05 質量%以上 0.7 質量%以下添加してもよい。

[0012] 前記カーボンブラックを、負極活物質に対して 0.1 質量%以上 0.5 質量%以下添加してもよい。

[0013] 電解液の液面を前記極板群の高さより高くしてもよい。

発明の効果

[0014] 本発明を用いれば、長寿命であるだけでなく、エンジン始動を繰り返した後に長時間放置しても、さらにエンジン始動が可能な、過酷な条件下での放電特性に優れた車載用の鉛蓄電池を提供することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施形態に係る鉛蓄電池の要部を示す概略図。

[図2] (a) 実施形態に係る正極格子の一例を示す概略図、(b) 正極格子の一部を拡大した図。

発明を実施するための形態

[0016] 実施の形態について説明する前に、本発明に至った経緯について説明をする。

[0017] DBP吸油量が大きい（導電性が高い）カーボンブラックを負極板に適量添加することで、確かに負極板の充電受入性は向上し鉛蓄電池は長寿命化する。しかし一方で、無作為に作製した正極板と組み合わせて鉛蓄電池を構成しても、SOCがある程度低い状態で長時間放置した後に車を始動させることができないなど、特殊で過酷な条件下では満足した放電特性が得られないことがわかった。発明者らは鋭意検討した結果、この不具合の原因を解明し、本発明を想到するに至った。以下にそのメカニズムなどを詳述する。

- [0018] リチウムイオン二次電池やニッケル水素蓄電池の場合、活物質からなるペーストに増粘剤（ポリフッ化ビニリデン（P V D F）やカルボキシメチルセルロース（C M C）など）を加えるため、流動性が高く充填や塗布がし易い（集電体の単位面積における活物質量のバラツキが小さい）ペーストが得られる。ところが鉛蓄電池の正極板の場合、酸化鉛を主成分とする鉛粉と精製水、希硫酸からなるペーストには増粘剤を加えない（アクリル樹脂繊維、またはポリエチレンテレフタレート（P E T）樹脂繊維などを加えるだけ）ので、壁土のように流動性が低く充填や塗布がし難い（集電体の単位面積における活物質量のバラツキが大きい）ペーストになる。
- [0019] 鉛蓄電池の正極板および負極板には、鉛や鉛合金からなる正極格子および負極格子が用いられる。これらの格子は、ストラップに接続するための耳部を有する上枠部の下に、略菱形状に開いた複数の開口部からなる網目部を有する。そして上述したペーストをこの網目部に充填することで、正極板および負極板が得られる。
- [0020] 鉛蓄電池の正極ペーストは上述したように他の電池系のペーストに比べて流動性が低く充填が困難である。このようなペーストを、開口部の面積が過度に小さい（網目が細かい）格子や開口部の面積が過度に大きい（網目が粗い）格子に精度よく充填するのは、非常に困難である。このような条件下で充填されたペーストからなる正極板において、単位面積当たりの活物質量（鉛粉量）は、1つの開口部の内部あるいは複数の開口部の間でばらつくことになる。
- [0021] 特許文献1～4のようにD B P吸油量が大きく導電性が高いカーボンブラックを用いる（加えてリグニンの添加量を適正化する）ことで、負極板は充電受入性が向上するだけでなく、均質な導電ネットワークが形成されることで電荷移動抵抗が小さくなり、放電反応への応答性も向上する。
- [0022] 一方で正極板は、開口部の面積が小さすぎる場合や大きすぎる場合に活物質が均質に分布できないため、上述のように改善された負極板と比べて、電荷移動抵抗は相対的に大きくなる。

[0023] このような状況下において発明者らが知見したのは以下のことである。上述のように改善された負極板を用いた鉛蓄電池は長寿命であるが、SOCがある程度低い状態から車を長時間放置することで暗電流放電（機器のメモリ保持などに要する極めて微弱な電流による放電）があった場合、正極板の内部において活物質の分布がばらついていることが大きな影響を及ぼすことになる。これは、正極板及び負極板において、充放電反応の反応分布に偏りが発生、即ち、正極板及び負極板の特定部分に反応生成物である硫酸鉛（ $PbSO_4$ ）が偏って生成することが原因であることが判明した。

[0024] 具体的には正極板の内部において、正極格子の重量比率が大きい（活物質の重量比率が小さい）部位の暗電流放電反応が他の部位に比べて進みやすくなり、この部位が大きな反応抵抗となることでエンジン始動ができなくなる。このような影響は、DBP吸油量が $140 \sim 340 \text{ ml/g}$ のカーボンブラックを添加して負極板の充電受入性を向上した鉛蓄電池を、暗電流放電に長時間晒すことで、初めて知見できるものである。

[0025] 発明者らはこの知見を活用して、正極板の活物質ペーストを均質に充填しやすい正極格子を検討した結果、網目部における開口部の面積を1個当たり $50 \sim 100 \text{ mm}^2$ 、好ましくは $65 \sim 85 \text{ mm}^2$ とすることで、ペーストの充填性が高く活物質の分布バラツキが小さい正極板が得られることがわかった。この検討結果を活用することで、長寿命でかつ、エンジン始動を繰り返すなどしてSOCが低下した後で暗電流放電に長時間晒してもなおエンジン始動が可能な鉛蓄電池を提供することができるようになる。

[0026] カーボンブラックのDBP吸油量が $150 \sim 200 \text{ ml/g}$ である場合に効果がさらに向上する。DBP吸油量が 150 ml/g 以上なら負極板の充電受入性が高い上に、DBP吸油量が 200 ml/g 以下なら活物質の構造が強固に保持できるので、寿命特性がさらに向上するからである。

[0027] また、カーボンブラックを負極活物質に対して $0.05 \sim 0.7$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 0.5$ 質量%添加した場合に効果がさらに向上する。添加量が 0.05 質量%以上なら負極板の充電受入性が高い上に、 0.7 質量

%以下なら活物質の構造が強固に保持できるので、寿命特性がさらに向上するからである。

[0028] さらに、電解液の液面が極板群の高さより高く極板群全体が電解液に浸っている、いわゆる液式の鉛蓄電池である場合に効果がさらに向上する。液式の鉛蓄電池はエンジン始動などの大電流放電を繰り返してSOCを低下させる機会が多い（特にアイドリングストップ車のセルスタータ用途）上に、車載時に暗電流放電される機会が多いからである。

[0029] （実施形態）

図1は実施形態に係る鉛蓄電池の要部（極板群）を示す概略図であり、図2は実施形態に係る正極格子の一例を示す概略図である。酸化鉛を主成分とする鉛粉と精製水及び希硫酸からなるペーストを正極格子に充填してなる正極板1aと、酸化鉛を主成分とする鉛粉と精製水及び希硫酸、添加剤としてカーボンプラック、硫酸バリウム、リグニンとからなるペーストを負極格子に充填してなる負極板1bとを、セパレータ1cを介して対峙させて極板群1を作製する。そして隔壁2aによって複数個のセル室3に仕切られた電槽2の各々のセル室3に極板群1を挿入した後、極板群1をストラップ4（およびこれに接続された接続部品5）と接続し、隔壁2aを介して隣接する異極性の接続部品5を接続することで、セル室3の数だけ極板群1が直列に接続された形態とする。なお異極性の接続部品5が隣接していない両端の接続部品5はそれぞれ、極柱（図示せず）と接続する。そして両端のセル室3の極柱と嵌合する1対のブッシング（図示せず）を有する蓋6で電槽2を封口し、極柱とブッシングとを溶接等で一体化することで1対の端子7を作製する。そして各々のセル室3の直上に設けた液口（図示せず）から、極板群1の高さより液面が高くなるように電解液（図示せず）を注いで液口栓6aで封口し、所定条件下で充電して、実施形態に係る鉛蓄電池を構成する。

[0030] 実施形態に係る正極格子8は鉛や鉛合金からなり、接続部品5に接続するための耳部9aを有する上枠部9の下に、略菱形状に開いた複数の開口部10からなる網目部を有する。なお網目部の下に、構造を強固に保持するため

の下枠部をさらに設けても良い。また負極格子（図示せず）も、正極格子 8 と同様の構造を有する。

[0031] 本実施形態は 2 つの特徴を有する。第 1 の特徴は、正極格子 8 の網目部における開口部 10 の面積を 1 個の開口部当たり $50 \sim 100 \text{ mm}^2$ 、好ましくは $65 \sim 85 \text{ mm}^2$ とすることである。第 2 の特徴は、負極板 1 b に添加するカーボンプラックの DBP 吸油量を $140 \sim 340 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $150 \sim 200 \text{ ml/g}$ とすることである。

[0032] 鉛蓄電池の場合、リチウムイオン二次電池やニッケル水素蓄電池の場合とは異なり、鉛粉などからなるペーストに増粘剤（PVDF や CMC など）を加えないため、壁土のように流動性が低く充填や塗布がし難い（集電体の単位面積における活物質量のバラツキが大きい）ペーストになる。このようなペーストを、開口部 10 の面積が過度に小さい（網目が細かい）あるいは過度に大きい（網目が粗い）格子に精度よく充填できないため、極板の単位面積当たりの活物質（鉛粉量）は、1 つの開口部 10 の内部あるいは複数の開口部 10 の間でばらつくことになる。

[0033] ところで特許文献 1 ～ 4 のように DBP 吸油量が大きく導電性が高いカーボンプラックを負極板 1 b に添加し、加えてリグニンの添加量を適正化することで、負極板 1 b は充電受入性が向上するだけでなく、均質な導電ネットワークが形成されることで電荷移動抵抗が小さくなり、放電反応への応答性も向上する。

[0034] 一方で正極板 1 a は、正極格子 8 における開口部 10 の面積が小さすぎる場合や大きすぎる場合に充填バラツキによって活物質が均質に分布できないため、上述のように改善された負極板 1 b と比べて、電荷移動抵抗は相対的に大きくなる。

[0035] このように改善された負極板 1 b を用いた鉛蓄電池は長寿命であるが、SOC がある程度低い状態から車を長時間放置することで暗電流放電があった場合、正極板 1 a の内部において活物質の分布がばらついていることが大きな影響を及ぼすことになる。具体的には、正極板 1 a の内部において正極格

子 8（より具体的には網目を構成する格子（ストランド））の重量比率が大きく活物質の重量比率が小さい部位の暗電流放電反応が、他の部位に比べて進みやすくなり、この部位が大きな反応抵抗となることで、再度のエンジン始動を阻害するというものである。このような影響は、DBP吸油量が140～340 ml/gのカーボンブラックを添加して負極板1bの充電受入性を向上した鉛蓄電池を、暗電流放電に長時間晒すことで、初めて知見できるものである。

[0036] そこで正極板1aの活物質ペーストを均質に充填しやすい正極格子8として、網目部における開口部10の面積を1個当たり50～100 mm²、好ましくは65～85 mm²とすることで、ペーストの充填性が高く活物質の分布バラツキが小さい正極板1aを得ることができる。この正極板1aを、DBP吸油量が140～340 ml/gのカーボンブラックを添加して作製された負極板1bと組み合わせることによって、長寿命でかつ、エンジン始動を繰り返してSOCが低下した後で暗電流放電に長時間晒しても、なおエンジン始動が可能な鉛蓄電池を提供できるようになる。

[0037] ここで、負極板1bに添加するカーボンブラックのDBP吸油量が150～200 ml/gであることが好ましい。DBP吸油量が150 ml/g以上なら負極板1bの充電受入性が高い上に、DBP吸油量が200 ml/g以下なら活物質の構造が強固に保持できるので、寿命特性がさらに向上するからである。

[0038] さらにカーボンブラックを、負極板1bの負極活物質に対して0.05～0.7質量%、好ましくは0.1～0.5質量%添加することが好ましい。添加量が0.05以上なら負極板1bの充電受入性が高い上に、0.7質量%以下なら活物質の構造が強固に保持できるので、寿命特性がさらに向上するからである。

[0039] さらに図1のように、電解液の液面が極板群1の高さより高い、いわゆる液式の鉛蓄電池であることが好ましい。液式の鉛蓄電池はエンジン始動などの大電流放電を繰り返してSOCを低下させる機会が多い（特にアイドリン

グストップ車のセルスタート用途）上に、車載時に暗電流放電される機会が多いので、本実施形態の効果を発揮しやすいからである。

[0040] なお本実施形態では、負極板 1 b に添加すべきリグニン化合物の好適量は、特許文献 1 ～ 4 のように負極活物質に対して 0.1 ～ 0.6 質量％に限定されない。この理由は鋭意解明中であるが、正極板 1 a の放電反応への応答性が第一義である本実施形態において、負極板 1 b の充電受入性を向上させるリグニン化合物の添加量の大小よりも、正極板 1 a の導電ネットワークの良否（正極格子 8 の網目部における開口部 10 の大小）の方がより支配的であるからだと考えられる。

[0041] また図 2 のように網目部の開口部 10 の面積が上枠部 9 から下にかけて逐次変化する（但し面積の最大値が最小値の 2 倍以下である）場合、その平均値を「開口部 10 の面積」として用いることができる。なお上枠部 9 と接する網目部にのみ略菱形の半分の面積を有する開口部 10 が存在するが、少数のため影響が少ないことから、これらは本実施形態における「開口部 10 の面積」の定義から除外することになる。

[0042] 開口部 10 の面積は、図 2（b）の場合なら $A \times B$ として算出できる。また開口部 10 の面積は、鋳造法で正極格子 8 を作製する場合は鋳型を調整することで、エキスパンド工法で正極格子 8 を作製する場合は原材料である鉛合金シートに施す入刃幅（切り幅）と展開寸法を調整することで、各々自在に変化させられる。

[0043] またカーボンブラックの DBP 吸油量は、1 種の材料のみを用いて数値を特定する（例えば DBP 吸油量が 178 ml/g であるキャボット製「バルカン XC-72（商標）」（以下、BK と略記））のみを用いて 178 ml/g とする）こともできるし、複数の材料を用いて数値を変化させる（例えば BK と、DBP 吸油量が 350 ml/g であるライオン製「ケッチェンブラック EC（商標）」（以下、KB と略記）とを適宜混合して $178 \sim 350 \text{ ml/g}$ 間の任意の値を作り出す）こともできる。

実施例

[0044] (実施例 1)

鉛－カルシウム合金製の圧延シートをレシプロ方式でエキスパンド展開する際に入刃幅（切り幅）と展開寸法を調整することで、網目部における略菱形形状に開いた開口部 10 の面積が 50 mm^2 /個である正極格子 8 の連続体を作製した。これに酸化鉛を主成分とする鉛粉に硫酸と精製水とで混練して作製したペーストを充填し、所定寸法に切断後乾燥させることで、耳部 9 a と上枠部 9 を有する正極板 1 a を作製した。

[0045] 一方、鉛－錫－カルシウム合金製の圧延シートをレシプロ方式でエキスパンド展開して負極格子の連続体を作製した。この負極格子に、酸化鉛を主成分とする鉛粉に対してリグニン化合物を 0.15 質量%、硫酸バリウムを 1.0 質量%、BK と KB とを混合することで DBP 吸油量の平均値を 185 ml/g としたカーボンブラック 0.3 重量%を添加し、硫酸と精製水とで混練して作製したペーストを充填し、所定寸法に切断後乾燥させることで、耳部 9 a と上枠部 9 を有する負極板 1 b を作製した。

[0046] 上述した正極板 1 a および負極板 1 b を、主としてポリエチレン樹脂からなる微孔性のセパレータ 1 c を介して対峙させ、極板群 1 を作製した。6 個の極板群 1 を、隔壁 2 a によって 6 つのセル室 3 に仕切られたポリプロピレン（PP）製の電槽 2 の各々のセル室 3 に収納し、ストラップ 4 および接続部品 5 を用いて極板群 1 どうしを直列に接続し、両端の極板群 1 は一方の極性に極柱を接続した。

[0047] そしてブッシングを有する PP 製の蓋 6 で電槽 2 を封口し、極柱をブッシングに嵌合して溶接で一体化して 1 対の端子 7 を作製した。さらに各々のセル室 3 の直上に設けた液口から、極板群 1 の高さより液面が高くなるように、所定の希硫酸（電解液）を注いで液口栓 6 a で封口し、所定条件下で充電することで、JIS D5103（始動用鉛蓄電池）に規定された 80D26 を作製した。

[0048] (実施例 2～5)

実施例 1 に対して、正極格子 8 の網目部における開口部 10 の面積を 65

$\text{mm}^2/\text{個}$ （実施例2）、 $75\text{mm}^2/\text{個}$ （実施例3）、 $85\text{mm}^2/\text{個}$ （実施例4）、 $100\text{mm}^2/\text{個}$ （実施例5）としたこと以外は、全て実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0049] （比較例1，2）

実施例1に対して、正極格子8の網目部における開口部10の面積を $45\text{mm}^2/\text{個}$ （比較例1）、 $110\text{mm}^2/\text{個}$ （比較例2）としたこと以外は、全て実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0050] （比較例3）

実施例3の正極格子8を用い、負極ペーストに添加するカーボンブラックとして、DBP吸油量が 115ml/g である電気化学工業製「デンカブラック（商標）」（以下、DBと略記）とBKとを混合して用いることで、カーボンブラックのDBP吸油量の平均値を 130ml/g としたこと以外は、全て実施例3と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0051] （実施例6～8）

実施例3の正極格子8を用い、負極ペーストに添加するカーボンブラックとして、DBとBKとを混合して用いることで、カーボンブラックのDBP吸油量の平均値を 140ml/g （実施例6）、 150ml/g （実施例7）、 170ml/g （実施例8）としたこと以外は、全て実施例3と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0052] （実施例9～11）

実施例3の正極格子8を用い、負極ペーストに添加するカーボンブラックとして、BKとKBとを混合して用いることで、カーボンブラックのDBP吸油量の平均値を 200ml/g （実施例9）、 270ml/g （実施例10）、 340ml/g （実施例11）としたこと以外は、全て実施例3と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0053] （比較例4）

実施例3の正極格子8を用い、負極ペーストに添加するカーボンブラックとして、KBのみ使用することで、カーボンブラックのDBP吸油量を 35

0 m l / g としたこと以外は、全て実施例 3 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0054] (実施例 1 2 ~ 1 7)

実施例 3 の正極格子 8 を用い、負極ペーストへのカーボンブラックの添加量を酸化鉛粉（負極活物質）に対して 0. 0 3 質量%（実施例 1 2）、0. 0 5 質量%（実施例 1 3）、0. 1 質量%（実施例 1 4）、0. 5 質量%（実施例 1 5）、0. 7 質量%（実施例 1 6）、0. 8 質量%（実施例 1 7）としたこと以外は、全て実施例 3 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0055] (実施例 1 8)

実施例 3 の正極格子を用い、負極ペーストへのリグニン化合物の添加量を 0. 0 5 質量% としたこと以外は、全て実施例 3 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0056] これらの鉛蓄電池に対して、暗電流放電とエンジン始動とを想定し組み合わせた複合サイクル寿命試験を行った。具体的には、J I S D 5 1 0 3 「軽負荷寿命試験」の 4 分放電を 2 分放電に変更して、8 0 °C の恒温槽中で実施した。すなわち、2 5 A 放電 2 分と 1 4. 8 V 定電圧（最大電流 2 5 A）1 0 分とを 4 8 0 サイクル繰返すごとに、2 5 °C の恒温槽中で 2 週間 0. 1 A で放電させた後、4 9 0 A 3 0 秒間の判定放電を行い、放電末期電圧が 7. 2 V 以下となると寿命と判定した。構成条件と結果とを（表 1）に併記する。

[0057]

[表1]

		開口部面積 (mm ² /個)	カーボンブラック		リグニン 添加量(質量%)	寿命特性 (サイクル数)
			DBP吸油量(ml/g)	添加量(質量%)		
実施例	1	50	185	0.3	0.15	5760
実施例	2	65	185	0.3	0.15	6240
実施例	3	75	185	0.3	0.15	7200
実施例	4	85	185	0.3	0.15	6240
実施例	5	100	185	0.3	0.15	5760
実施例	6	75	140	0.3	0.15	5760
実施例	7	75	150	0.3	0.15	6240
実施例	8	75	170	0.3	0.15	6240
実施例	9	75	200	0.3	0.15	6240
実施例	10	75	270	0.3	0.15	5760
実施例	11	75	340	0.3	0.15	5760
実施例	12	75	185	0.03	0.15	5760
実施例	13	75	185	0.05	0.15	6240
実施例	14	75	185	0.1	0.15	6720
実施例	15	75	185	0.5	0.15	6720
実施例	16	75	185	0.7	0.15	6240
実施例	17	75	185	0.8	0.15	5760
実施例	18	75	185	0.3	0.05	6720
比較例	1	45	185	0.3	0.15	4320
比較例	2	110	185	0.3	0.15	4320
比較例	3	75	130	0.3	0.15	3840
比較例	4	75	350	0.3	0.15	3840

[0058] 正極格子 8 の開口部 10 の面積が 45 mm²/個である比較例 1 と、この面積が 110 mm²/個である比較例 2 は、ともに暗電流放電後の始動性に劣る結果となった。このように、負極板 1b 内部の導電ネットワークが良好な場合、開口部 10 が過小あるいは過大であるために活物質からなるペーストの充填度合（活物質の分布）がばらつくと、低い SOC から暗電流放電した場合の耐性が低下することがわかる。

[0059] また、カーボンブラックの DBP 吸油量が 140 ml/g 未満である比較例 3 と、この値が 340 ml/g を超える比較例 4 は、ともに寿命特性に劣る結果となった。このように、負極の充電受入性を高めて寿命特性を向上させるには、カーボンブラックの DBP 吸油量を適正範囲にする必要がある。この値が小さすぎると負極板 1b 内部の導電ネットワークが不足し、大きすぎると負極板 1b 内部の活物質保持力が低下するからである。

[0060] これら比較例に対して、開口部 10 の面積が 50～100 mm²/個であり

かつカーボンブラックのDBP吸油量が140～340 ml/gである各実施例は、寿命特性、暗電流放電後の始動性ともに良好な結果となった。この効果は、開口部10の面積が65～85 mm²/個でありかつカーボンブラックのDBP吸油量が150～200 ml/gである場合に著しい。

[0061] カーボンブラックの添加量については、寿命特性の結果と照合すれば、負極活物質に対して0.05～0.7質量%であれば好ましく、0.1～0.5質量%であればなお好ましいことがわかる。添加量による寿命特性への影響は、カーボンブラックのDBP吸油量の値の大小と同じメカニズムであると推察できる。

[0062] 一方、リグニン化合物の添加量が負極活物質に対して0.15質量%である実施例3と0.05質量%である実施例18とでは、暗電流放電後の始動性が同じレベルである。すなわち本実施形態では、正極板1aと負極板1bとの導電ネットワークのバランスを調整することが第一義であり、これとは直接関係がない（充電受入性のみに効果を発揮する）リグニン化合物の影響を受け難いことがわかる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の鉛蓄電池は、車載のセルスタータ用途を中心に、広範に採用できるので、工業上、極めて有用である。

符号の説明

- [0064]
- 1 極板群
 - 1a 正極板
 - 1b 負極板
 - 1c セパレータ
 - 2 電槽
 - 2a 隔壁
 - 2b 側壁
 - 3 セル室
 - 4 ストラップ

5 接続部品

6 蓋

6 a 液口栓

7 端子

8 正極格子

9 上枠部

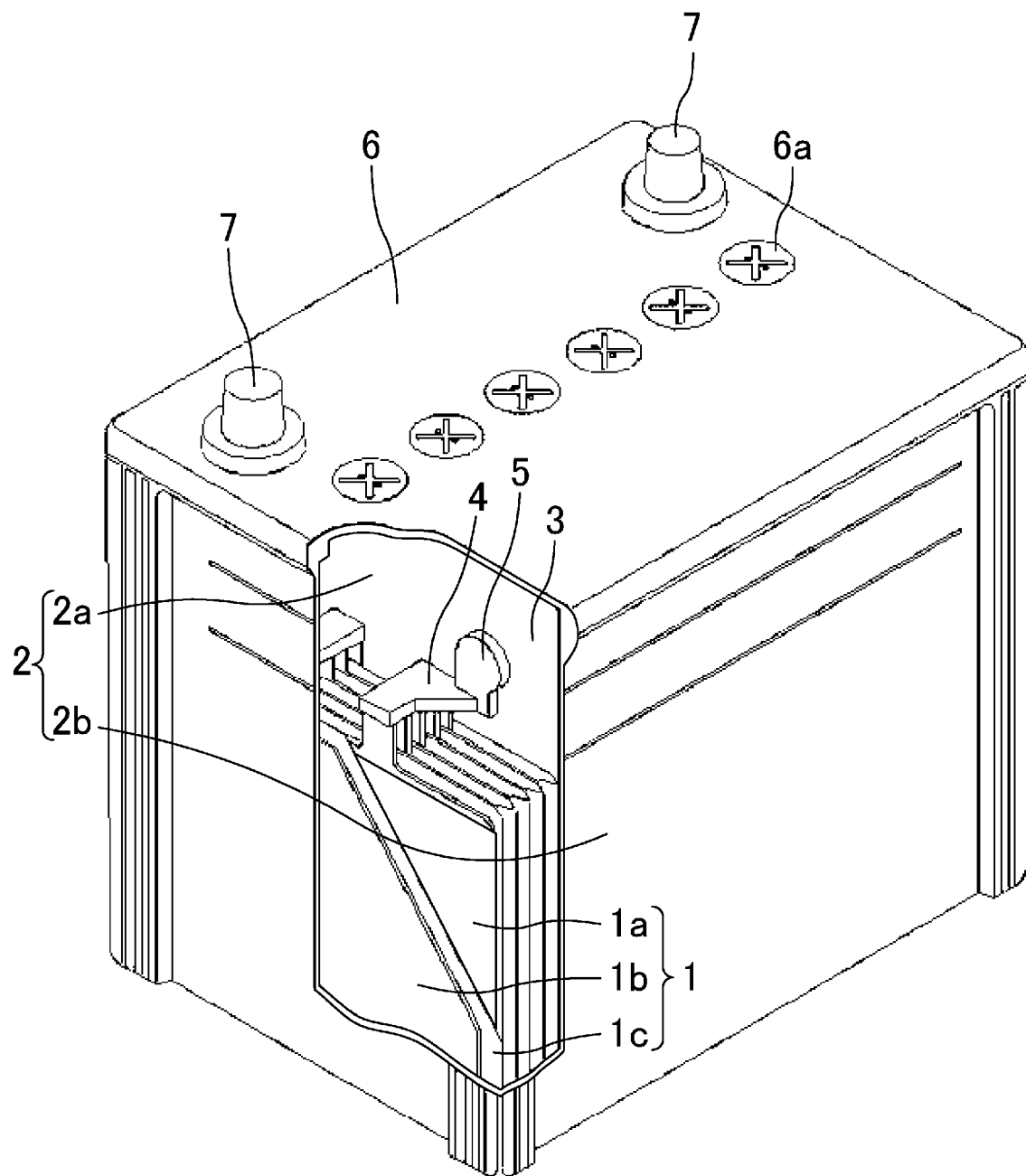
9 a 耳部

10 開口部

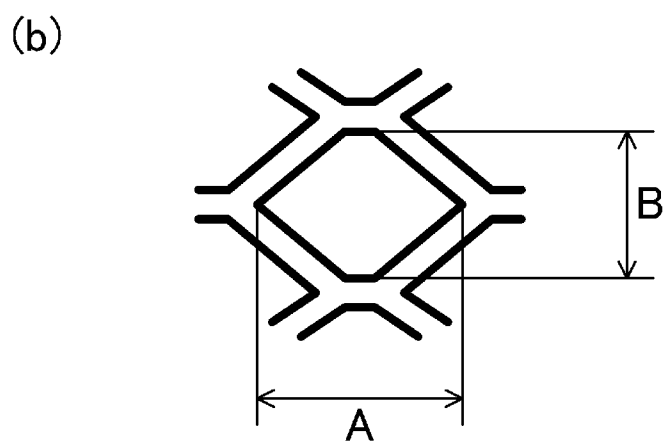
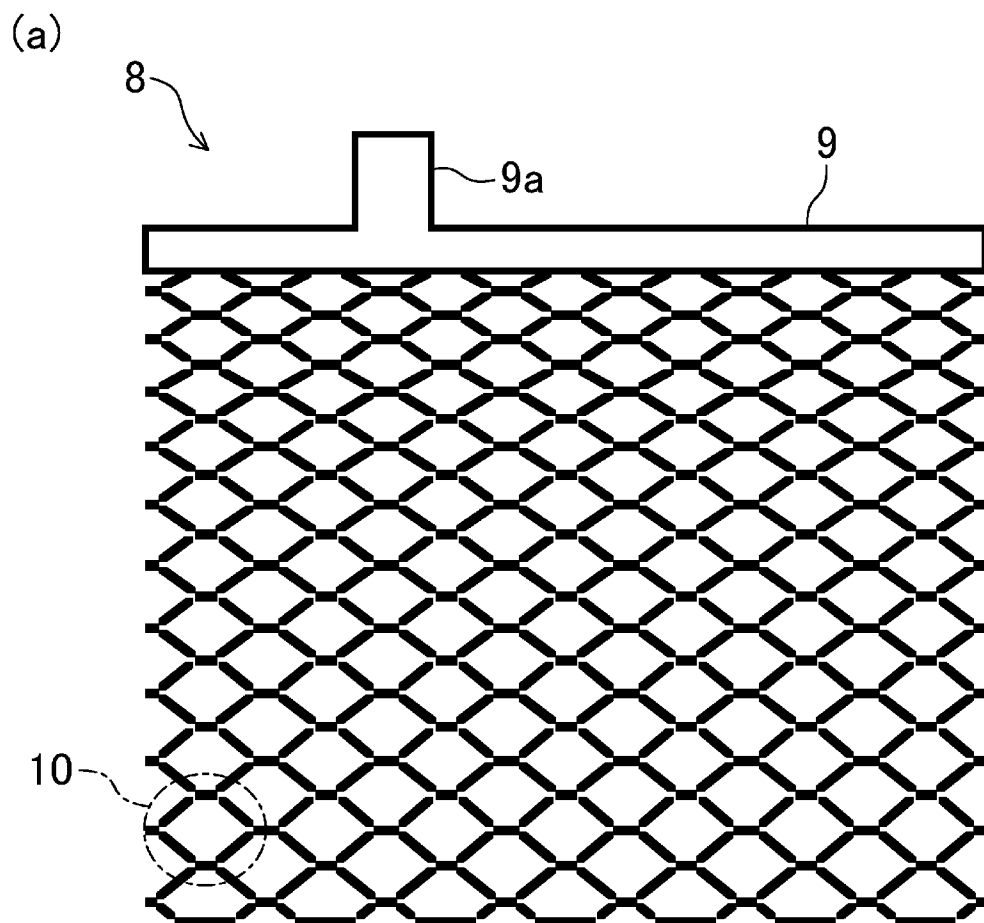
請求の範囲

- [請求項1] 鉛の酸化物を主成分とする粉末を含有するペーストを正極格子に充填してなる正極板と、鉛の酸化物を主成分とする粉末とカーボンプラックとを含有するペーストを負極格子に充填してなる負極板とを、セパレータを介して対峙させて極板群とした鉛蓄電池であって、
前記正極格子における略菱形状に開いた開口部の面積が 50 mm^2 ／個以上 100 mm^2 ／個以下であって、
前記カーボンプラックのDBP吸油量が 140 ml/g 以上 340 ml/g 以下であることを特徴とする鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記正極格子における略菱形状に開いた開口部の面積が 65 mm^2 ／個以上 85 mm^2 ／個以下であることを特徴とする、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記カーボンプラックのDBP吸油量が 150 ml/g 以上 200 ml/g 以下であることを特徴とする、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記カーボンプラックを、負極活物質に対して 0.05 質量%以上 0.7 質量%以下添加したことを特徴とする、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記カーボンプラックを、負極活物質に対して 0.1 質量%以上 0.5 質量%以下添加したことを特徴とする、請求項4に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 電解液の液面が、前記極板群の高さより高いことを特徴とする、請求項1に記載の鉛蓄電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/06(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/74(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, H01M4/14, H01M4/62, H01M4/74

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.
A	JP 11-339788 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December 1999 (10.12.1999), entire text; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-018820 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-273367 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6

☒ 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
16 October, 2012 (16.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006021

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-196191 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/06(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/74(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/06, H01M4/14, H01M4/62, H01M4/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-339788 A (松下電器産業株式会社) 1999. 12. 10, 全文, 図 1 - 5 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2007-018820 A (古河電池株式会社) 2007. 01. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2007-273367 A (新神戸電機株式会社) 2007. 10. 18, 全文, 図 1 - 4 (ファミリーなし)	1 - 6

☒ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市川 篤

4 X

9 5 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-196191 A (新神戸電機株式会社) 2006.07.27, 全文, 図1 － 3 (ファミリーなし)	1 － 6