

(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
2023年11月2日(02.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/210635 A1

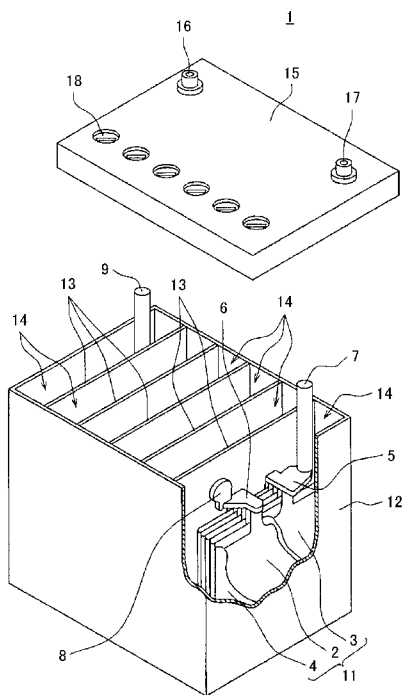
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016277
- (22) 国際出願日: 2023年4月25日(25.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-072543 2022年4月26日(26.04.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社 G S ユアサ (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 籠橋 宏樹 (KAGOHASHI Hiroki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (JP).
▲浜▼野 泰如 (HAMANO Yasuyuki); 〒6018520

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池



(57) Abstract: This lead storage battery comprises an electrode plate group, an electrolyte solution, and a battery case, wherein: the electrode plate group includes a positive electrode, a negative electrode, and a separator; and in a cross-section parallel to the bottom of the battery case of the lead battery, the ratio Ra of the cross-sectional area of the electrolyte solution present outside of the outer edge of the electrode plate group to the cross-sectional area of the electrode plate group is 0.20 or lower, and the ratio Rb of the cross-sectional area of the positive electrode to the area of a region surrounded by the inner edge of the battery case is at least 0.30. This lead storage battery comprises an electrode plate group, an electrolyte solution, and a battery case, wherein: the electrode plate group includes a positive electrode, a negative electrode, and a separator; and in a cross-section parallel to the bottom of the battery case of the lead storage battery, the ratio Ra of the area, obtained by removing the cross-sectional area of the electrode plate group from the cross-sectional area of the inside of the battery case accommodating the electrode plate group, to the cross-sectional area of the electrode plate group is 0.20 or lower, and the ratio Rb of the cross-sectional area of the positive electrode to the cross-sectional area of the inside of the battery case is at least 0.30.

WO 2023/210635 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、鉛蓄電池の電槽の底部と平行な断面において、極板群の断面積に対する、極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積の比率 R_a が、0.20以下であり、電槽の内縁で囲まれた領域の面積に対する、正極の断面積の比率 R_b が、0.30以上である、鉛蓄電池。極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、前記極板群の断面積に対する、前記極板群を収容する電槽内部の断面積から、極板群の断面積を除いた面積の比率 R_a が0.20以下であり、前記電槽内部の断面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が0.30以上である、鉛蓄電池。

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] 鉛蓄電池は、車載用、産業用の他、様々な用途で使用されている。鉛蓄電池には、負極板、正極板、セパレータ（またはマット）、および電解液などが含まれる。各極板は、集電体と、電極材料とを備える。

[0003] 特許文献1は、正極板と負極板との間に微細ガラス繊維を使用した密閉形鉛蓄電池において、正極板または／および負極板の主面の幅寸法（X）と、これら極板を収納する電槽の極板主面と直角な電槽内壁間の幅寸法（Y）との比（X／Y）が0.92以上であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池を提案している。

[0004] 特許文献2は、極板群の厚みをT、該極板群を構成する正極板の幅をW、該正極板の高さをHとした時、 $W \times H \times T$ で表される該極板群の体積の20%以上に相当する体積の電解液を正極板の中に保持させる密閉形鉛蓄電池を提案している。

[0005] 特許文献3は、正極板と負極板が、いずれか一方の極性の極板を袋状セパレータに入れて積層して構成された極板群が電槽内に電解液と共に配置されている液式鉛蓄電池において、前記正極板と前記負極板の積層方向の前記極板群の厚さが、前記電槽内の極板群収容幅に対して80%以上92%以下であることを特徴とする液式鉛蓄電池を提案している。

[0006] 特許文献4は、正極板と袋セパレータで包み込まれた負極板を交互に積層し、前記正極板同士および負極板同士それぞれの集電部を溶接した極板群を、複数のセル室を有する電槽に収納した鉛蓄電池において、前記電槽のセル室には壁面にリブを設けず、かつ、化成後の極板群厚みbと、前記セル室の相対する壁面間の内寸aとの比率が、 $0.85 \leq b / a \leq 1.0$ の範囲にあ

ることを特徴とする鉛蓄電池を提案している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平06-314572号公報
特許文献2：特開平04-104476号公報
特許文献3：特開2005-100726号公報
特許文献4：特開2015-103330号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 部分充電状態 (Partial State Of Charge: PSOC) で使用される鉛蓄電池は、成層化が進行しやすく、サイクル耐久性が低くなりやすい。PSOCで使用される鉛蓄電池の代表例として、アイドリングストップ制御 (Idle Reduction制御もしくはStart-Stop System) される車両に搭載される鉛蓄電池が挙げられる。
- [0009] 本開示は、PSOCで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を向上させることを主たる目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の一側面は、極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、前記極板群の断面積に対する、前記極板群の外縁よりも外側に存在する前記電解液の断面積の比率 R_a が0.20以下であり、前記電槽の内縁で囲まれた領域の面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が0.30以上である、鉛蓄電池に関する。

本発明の別の側面は、極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、前記極板群の断面積に対する、前記

極板群を収容する電槽内部の断面積から、極板群の断面積を除いた面積の比率 R_a が 0.20 以下であり、前記電槽内部の断面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が 0.30 以上である、鉛蓄電池に関する。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、P S O C で使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の外観と内部構造を示す一部を切り欠いた分解斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、極板群と、電解液と、電槽とを備える。極板群は、正極と負極とセパレータとを含む。電解液は、水と硫酸とを含む。正極は、正極集電体と正極電極材料とを含む。負極は、負極集電体と負極電極材料とを含む。正極電極材料は正極集電体に保持され、負極電極材料は負極集電体に保持されている。正極電極材料は、二酸化鉛を含む。負極電極材料は、鉛を含む。

[0014] 正極電極材料および負極電極材料における電極材料とは、極板（正極または負極）から集電体を除いた部分である。極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材（貼付部材とも称する）が貼り付けられていることがある。貼付部材は極板と一体として使用されるため、極板に含まれる。ただし、貼付部材は電極材料に含めない。

[0015] 鉛蓄電池の用途は、限定されるわけではないが、主に P S O C で使用されることが想定されている。例えば、アイドリングストップ制御される車両に搭載される鉛蓄電池は、P S O C で使用される。P S O C で使用される鉛蓄電池は、充電不足状態で使用されることが多いため、水の電気分解が生じにくく、成層化が問題になりやすいと考えられている。

[0016] 極板群は、通常、複数の正極と、複数の負極と、正極と負極との間に介在するセパレータとを含む。正極および負極はセパレータを介して交互に積層

されている。極板群の幅方向（以下、「x方向」と称する。）は、正極、負極およびセパレータの積層方向（以下、「y方向」と称する。）に直交し、かつ上下方向（鉛直方向）に直交する方向である。上下方向（鉛直方向）をz方向とする。各方向は、鉛蓄電池の使用時における配置方向を基準とする。

[0017] 電槽は、底部と、底部の周縁から立ち上がる側壁と、側壁の開口端部を塞ぐ蓋部と、を有する。電槽内は、隔壁により複数の空間に分割されていてもよい。電槽内は、例えば、互いに並行な隔壁により複数（たとえば6つ）の空間に分割されていてもよい。複数の隔壁が互いに交差して複数（たとえば4つ以上）の空間に分割されていてもよい。複数の空間（セル室）は、例えば、x方向（極板群の幅方向）の寸法Xが、極板群のy方向（積層方向）の寸法（群長）Yよりも大きく形成される。以下、各パラメータは、複数のセル室のそれぞれで求めて平均値を算出してもよい。

[0018] 極板群のx方向の寸法Xおよびz方向の寸法Zは、極板のx方向の寸法（x）およびz方向の寸法（z）により規制される。極板群の寸法Xは、極板の寸法（x）と見なしてよい。正極のx方向の寸法（x1）と負極のx方向の寸法（x2）は、通常、実質的に同じである。（x1）と（x2）とが異なる場合は、（x1）と（x2）の平均値を（x）とすればよい。極板群のy方向の寸法Yは、積層方向の最も外側に配される2つの部材（正極、負極またはセパレータ）の積層方向における最も外側に配置される部位間の間隔に対応する。極板群の断面積Sgは、 $X \times Y$ で示される。

[0019] ただし、電槽の極板群との対向面にリブがあり、積層方向の最も外側にセパレータが配され、そのセパレータの電槽との対向面にリブがあり、群長Yが電槽の互いに対向するリブの先端間距離より大きい場合は、リブの先端間距離を群長Yとする。

[0020] ここで、鉛蓄電池の電槽の底部と平行な断面CSにおいて、極板群の断面積（Sg）に対する、極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積（Se）の比率Raは、0.20以下に規制されている。つまり、極板群の周

囲には、電槽の側壁もしくは隔壁が近接しており、電解液が滞留し得る体積が制限されている。比率 R_a は0.15以下でもよく、0.12以下でもよい。

[0021] 極板群の断面積 (S_g) は、電槽の底部に対する極板群の正投影像の面積と言い換えてもよい。正極または負極とセパレータとの間に空間がある場合、当該空間の正投影像の面積も極板群の正投影像の面積に含まれる。

[0022] なお、一般的な電池での比率 R_a は、0.3であり、比率 R_b は0.26である。

[0023] なお、鉛蓄電池の電槽の底部と平行な断面CSは、電槽の底部裏面（外面）から2cmの高さにおける鉛蓄電池の断面とする。電槽の高さ方向においてセル室の寸法が変化する場合にも同様である。電槽の底部裏面（外面）から2cmの高さ、すなわち、電槽の上部よりも下部に存在する電解液を制御することが、PSOCで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を向上させる上で重要となる。

[0024] 断面CSにおける、電槽の内縁で囲まれた領域の面積 (S)、極板群の断面積 (S_g)、および、極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積 (S_e) は、以下の方法で求められる。なお、面積 (S) は、1つの極板群を収容する空間（セル室）の断面積である。

[0025] また、「極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積」は、「（極板群を収容する電槽内部の断面積）から（極板群の断面積）を除いた面積」と言い換えることができる。

「電槽内縁で囲まれた領域の面積」は、「電槽内部の断面積」と言い換えることができる。「電槽内部の断面積」は、「セル室内部の断面積」と言い換えることができる。

[0026] <面積 (S) >

極板群を収容する空間（セル室）に電槽の底部裏面から、1.5cmの高さまで水を入れる。次に、高さ2.5cmまで水を足す。足された水量から面積 (S) を求める。仮に足された水量が 10 cm^3 だった場合、電槽の断面積は 10 cm^2 である。

[0027] <断面積 (S_g) >

電槽の底部裏面から2 cmの高さに相当する正極板、負極板およびセパレータの厚さをそれぞれノギスで測定する。セパレータの厚さは総厚である。総厚は、セパレータがリブを有する場合、リブとリブ以外の部分（ベース部）とを含む厚さである。総厚は、セパレータがリブを有さない場合、ベース部の厚さである。極板群のy方向（積層方向）の寸法（群長Y）は、次式から求められる。

[0028] $Y = \text{正極板の厚さ} \times \text{正極板の数}$
 $+ \text{負極板の厚さ} \times \text{負極板の数}$
 $+ \text{極板間の数} \times \text{セパレータの厚さ (総厚)}$
 $+ \text{電槽もしくは電槽のリブと接するセパレータの数} \times \text{セパレータのベース部の厚さ}$

[0029] ただし、群長Yが電槽の互いに対向するリブの先端間距離より大きい場合は、リブの先端間距離を群長Yとする。次に、極板のx方向の寸法（x）（極板の幅）をスケールで測定する。断面積S_gは、「 $S_g = \text{群長} Y \times \text{極板の幅} (x) = Y \times X$ 」の計算値である。

[0030] 電槽の底部裏面から2 cmの高さにおける鉛蓄電池の断面における電槽の内縁で囲まれた面積S₁と、電槽の液面から2 cmの深さにおける鉛蓄電池の断面における電槽の内縁で囲まれた面積S₂と、電槽の液面の中間深さにおける鉛蓄電池の断面における電槽の内縁で囲まれた面積S₃とは、実質的に同じであってもよい。その場合、電槽の上部および下部の全体で電解液の流動を制御することができ、P S O Cで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を向上させる効果が高められる。なお、S₁とS₂とS₃とが実質的に同じであるとは、 $0.95 \leq S_1 / S_2 \leq 1.05$ かつ $0.95 \leq S_2 / S_3 \leq 1.05$ かつ $0.95 \leq S_3 / S_1 \leq 1.05$ を満たす場合をいう。ここで、電槽の液面とは、理想的な高さの液面をいい、電槽に刻印されている上限レベルの高さをいう。

[0031] 極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積S_eは、電槽の内縁で

囲まれた領域の面積（ S ）（その極板群を収容する空間（セル室）の断面積）と、極板群の断面積（ $S_g = Y \times (x)$ ）との差（ $S_e = S - Y \times (x)$ ）である。つまり、比率 R_a は、 $(S - Y \times (x)) / (Y \times (x)) = S_e / S_g$ で示される。なお、側壁および隔壁は、電槽の構成部材であるので、電槽の内縁とは、側壁もしくは隔壁の内縁をいう。面積 S は、電槽の底部裏面から 2 cm の高さにおける電槽の内縁で囲まれた領域（セル室）が矩形であれば、その x 方向の寸法 X_s と y 方向の寸法 Y_s との積（ $X_s \times Y_s$ ）で示される。

[0032] また、電槽の底部裏面から 2 cm の高さにおいて、電槽の内縁で囲まれた領域の面積（ S ）に対する、正極の断面積の比率 R_b は、 0.30 以上である。正極の断面積（ S_p ）は、正極の x 方向の寸法（ x_1 ）と正極の厚さ（ d ）と1つの極板群に含まれる正極の枚数（ n ）を用いて、 $S_p = x_1 \times d \times n$ で示される。つまり、比率 R_b は、 S_p / S で示される。このように極板群に占める正極の体積は、できるだけ大きくなるように設計されている。

[0033] 比率 R_b を大きくするために、極板群を構成する複数の正極の枚数を、複数の負極の枚数と同じか、負極よりも1枚多くしてもよい。例えば、極板群の積層方向における一方の端部に正極を配置し、他方の端部に負極を配置してもよい。あるいは、極板群の積層方向における両方の端部に正極を配置してもよい。正極は、袋状のセパレータに内包されていてもよい。なお、一般的には低温ハイレート性能を確保するために負極が極板群の積層方向における両方の端部に配置されることが多い。

[0034] 極板群に厚さ方向の圧力が印加される場合でも、極板群と電槽との間には隙間が存在し得る。例えば、最も外側に配される部材がセパレータであり、その外面にリブがあり、リブが電槽の側壁もしくは隔壁に面している場合、セパレータのリブの高さは極板群の y 方向の寸法に含めない。一方、リブの先端が側壁もしくは隔壁に接触している場合には、リブの高さが、電解液の断面積 S_e の y 方向の寸法を規制する。セパレータのリブはある程度の柔軟性を有するため、側壁もしくは隔壁に押されて変形することがある。その場

合、変形後のリブの高さが、電解液の断面積 S_e の y 方向の寸法を規制する。

[0035] 同様に、電解液の断面積 S_e の y 方向の寸法を求める場合、電槽の側壁もしくは隔壁にリブがあるときは、リブの高さは y 方向の寸法に含めない。側壁もしくは隔壁とセパレータの両方がリブを有し、互いのリブの先端が側壁もしくは隔壁に接触している場合には、セパレータのリブの高さ（変形している場合は変形後のリブの高さ）と側壁もしくは隔壁のリブの高さとの合計が電解液の断面積 S_e の y 方向の寸法を規制する。

[0036] 上記構成によれば、P S O C で使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を顕著に向上させることができる。その理由は、充電時に起こる電解液の沈降による成層化が抑制される結果、成層化によって寿命が規制されなくなるためと考えられる。すなわち、成層化の抑制には、極板群の下部の周囲に存在する電解液量を $R_a \leq 0.20$ を満たすまで減量し、更に、正極内に保持される硫酸量を $0.3 \leq R_b$ を満たすまで増加させることが有効である。

[0037] 成層化は、次のメカニズムで進行すると考えられている。例えば正極内部では、充電時に硫酸鉛が酸化されて硫酸が生じる。次に、硫酸は、正極と電解液との界面に至るまで正極内部を移動し、界面から正極の外部に硫酸が放出される。その後、電解液の密度差による自然対流により硫酸が沈降する。

[0038] 上記メカニズムに対し、 $R_a \leq 0.20$ を満たす場合、電解液の密度差による自然対流が抑制され、充電時に生じる硫酸が沈降しにくい状態が継続されると考えられる。また、正極は内部構造が微細であるため、負極およびセパレータに比べて、正極内部では硫酸が移動しにくい。よって、 $0.3 \leq R_b$ を満たすほど極板群に占める正極の占有率が大きくなると、極板群周囲の電解液中に放出される硫酸量が大きく低減される。正極内部および外部の2つの経路における硫酸の移動抑制により、成層化が顕著に抑制されると考えられる。正極にできるだけ多くの硫酸を保持させるには、電解液が収容され得る空間での正極の占有体積をできるだけ大きくすることが望ましい。 $R_a \leq 0.20$ かつ $0.3 \leq R_b$ を満たすために、例えば、極板群の x 方向にお

ける寸法 X をできるだけ大きく、セル室の断面積（ S ）の x 方向における寸法 X_s をできるだけ小さくしてもよい。

[0039] 電槽の内縁で囲まれた領域（セル室）の x 方向における寸法 X_s と、極板群の x 方向における寸法 X との差 Δx は、例えば、14 mm以下が望ましく、12 mm以下でもよい。この場合、極板群の x 方向における一方の端部から電槽の内縁までの距離は、例えば、7 mm以下が望ましく、6 mm以下でもよい。また、 $\Delta x / X_s$ は0.12以下が望ましく、0.10以下でもよく、0.08以下でもよい。換言すれば、断面CSにおいて、極板群の幅方向における電槽の内縁と電極群との間の隙間（ Δx ）と、極板群の幅方向における電槽の内縁間の距離（ X_s ）との比は、0.12以下でもよく、0.10以下でもよく、0.08以下でもよい。

[0040] 電槽の内縁で囲まれた領域（セル室）の y 方向における寸法 Y_s と、極板群の y 方向における寸法 Y との差 Δy は、例えば、2.5 mm以下が望ましく、2.0 mm以下でもよい。この場合、極板群の y 方向における一方の端部から電槽の内縁までの距離は、例えば、1.25 mm以下が望ましく、1.0 mm以下でもよい。また、 $\Delta y / Y_s$ は0.07以下が望ましく、0.05以下でもよく、0.04以下でもよい。換言すれば、断面CSにおいて、極板群の厚さ方向における電槽の内縁と電極群との間の隙間（ Δy ）と、極板群の厚さ方向における電槽の内縁間の距離（ Y_s ）との比は、0.07以下でもよく、0.05以下でもよく、0.04以下でもよい。

[0041] 中でも $\Delta x / X_s$ を小さくすることで、電解液の自然対流を効果的に抑制することができると考えられる。特に $\Delta y / Y_s$ が0.07もしくは0.06以下に制限されている場合、電解液の移動先は、空間的に比較的余裕のある極板群の x 方向における端部と電槽との隙間に集中しやすい。 $\Delta x / X_s$ を上記のように制限する場合、電解液のそのような移動も大きく制限されるため、成層化がより顕著に抑制されることが考えられる。

[0042] ここで、正極電極材料がアンチモンを含む場合、PSOCで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性が更に顕著に向上する。その場合、正極電極材料中

のアンチモンの含有率は0.01質量%以上が望ましい。正極電極材料中にSbが含まれることで、正極電極材料の軟化による脱落が抑制される。成層化が寿命に与える影響が小さくなる結果、サイクル耐久性は、正極電極材料の軟化の影響を受けやすくなる。そのような正極電極材料の軟化を抑制することで、寿命の更なる延長が可能になる。

[0043] 一方、負極電極材料に炭素質材料を含ませることでも、PSOCで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性を更に顕著に向上させることができる。これは負極電極材料中に炭素質材料が存在することで負極電極材料中の導電性が向上し、負極のサルフェーションが抑制されるためである。このような効果は、 $R_a \leq 0.20$ かつ $0.3 \leq R_b$ を満たす場合に、特異的に大きくなる傾向がある。サルフェーションが相当に抑制されることで、負極電極材料中の導電性の向上による反応の均一化が促進され、負極と正極の全体的な利用率が向上し、極板の局所的な劣化が抑制されるためと考えられる。一方、 $R_a > 0.20$ または $0.3 > R_b$ の場合、成層化がサイクル耐久性を規制する支配的要因となるため、炭素質材料による導電性の向上はサイクル耐久性に大きく影響しないと考えられる。

[0044] 負極電極材料に含まれる炭素質材料としては、カーボンブラック、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどが挙げられる。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラックなどが例示される。ファーネスブラックには、ケッチェンブラック（商品名）も含まれる。黒鉛は、黒鉛型の結晶構造を含む炭素質材料であればよく、人造黒鉛および天然黒鉛のいずれであってもよい。負極電極材料は、炭素質材料を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0045] 負極電極材料中の炭素質材料の含有率は0.3質量%以上が望ましい。負極電極材料中の炭素質材料の含有率は、0.45質量%以上でもよく、1.0質量%以上でもよく、1.2質量%以上でもよい。炭素質材料の含有率は、例えば、5質量%以下であり、3質量%以下であってもよい。

[0046] 負極電極材料中の導電性をより顕著に向上させるには、炭素質材料として

グラファイト（黒鉛）を用いることが望ましい。グラファイトは、炭素質材料の70質量%以上を占めてもよく、100%を占めてもよい。

[0047] 鉛蓄電池は、液式電池（ベント型電池）でもよく、制御弁式電池（VRLA（Valve Regulated Lead-Acid Battery））でもよい。ただし、上記メカニズムを考慮すると、本発明の構成は、液式電池において特に高い効果を発現すると考えられる。

[0048] 以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池の主要な構成要件ごとに説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0049] [負極]

負極は、負極電極材料と負極集電体を備える。負極は、負極集電体に負極ペーストを塗布または充填し、熟成および乾燥することにより未化成の負極を作製し、その後、未化成の負極を化成することで得られる。負極ペーストは、例えば、鉛粉と、必要に応じて用いられる添加剤と、水および硫酸（または硫酸水溶液）とを混練することで調製する。室温より高温かつ高湿度で未化成の負極を熟成させてもよい。

[0050] 化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の負極を含む極板群を浸漬させた状態で、極板群を充電することにより行うことができる。ただし、化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行ってもよい。化成により海綿状鉛が生成する。

[0051] 負極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（具体的には、鉛もしくは硫酸鉛）と、必要に応じて用いられる添加剤とを含む。

[0052] 添加剤としては、有機防縮剤、炭素質材料、硫酸バリウム、補強材などが挙げられる。

[0053] 有機防縮剤は、鉛蓄電池の寿命性能を高めるとともに、低温時の放電性能を向上させる作用を有することが知られている。有機防縮剤としては、リグニン、リグニン誘導体、合成有機防縮剤（フェノール化合物のホルムアルデヒド縮合物など）などが挙げられる。

リグニン誘導体としては、リグニンスルホン酸またはその塩（アルカリ金属

塩など)が挙げられる。負極電極材料は、有機防縮剤を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0054] 負極電極材料中の有機防縮剤の含有率は、例えば、0.01質量%以上であり、0.03質量%以上でもよい。有機防縮剤の含有率は、例えば、1.0質量%以下であり、0.6質量%以下でもよい。

[0055] 負極電極材料中の硫酸バリウムの含有率は、0.05質量%以上3質量%以下でもよく、0.1質量%以上、2質量%以下でもよい。

[0056] 負極集電体は、鉛(Pb)または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛シートまたは鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工および打ち抜き(パンチング)加工が挙げられる。負極集電体として格子状の集電体を用いると、負極電極材料を担持させやすい。

[0057] 負極集電体に用いる鉛合金は、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金のいずれであってもよい。これらの鉛もしくは鉛合金は、更に、添加元素として、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cuなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。

[0058] 負極集電体は、表面層を備えていてもよい。負極集電体の表面層とその内側とは組成が異なってもよい。表面層は、負極集電体の一部に形成されていてもよい。表面層は、負極集電体の耳部に形成されていてもよい。耳部の表面層は、SnまたはSn合金を含有してもよい。

[0059] <<分析>>

以下、負極電極材料に含まれる添加剤の分析方法について説明する。測定または分析に先立ち、実際に満充電状態になっている鉛蓄電池を解体して分析対象の負極を入手する。

[0060] 鉛蓄電池は、化成後であれば、化成直後でもよく、化成から時間が経過していてもよい。例えば、化成後で、使用中(好ましくは使用初期)の鉛蓄電池であってもよい。使用初期の鉛蓄電池とは、使用開始後、それほど時間が経過しておらず(例えば使用開始から2月以内)、ほとんど劣化していない

鉛蓄電池をいう。

[0061] ここでは、液式の鉛蓄電池の満充電状態とは、JIS D 5301:2019の定義によって定められる。より具体的には、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水槽中で、定格容量として記載の数値（単位をAhとする数値）の0.2倍の電流（A）で、15分ごとに測定した充電中の端子電圧（V）または 20°C に温度換算した電解液密度が3回連続して有効数字3桁で一定値を示すまで、鉛蓄電池を充電した状態を満充電状態とする。また、制御弁式の鉛蓄電池の場合、満充電状態とは、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の気槽中で、定格容量に記載の数値（単位をAhとする数値）の0.2倍の電流（A）で、 2.23V /セルの定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流が定格容量に記載の数値（単位をAhとする数値）の0.005倍の値（A）になった時点で充電を終了した状態である。

[0062] 入手した負極を水洗し、負極から硫酸を除去する。水洗は、水洗した負極板表面にpH試験紙を押し当て、試験紙の色が変化しないことが確認されるまで行う。ただし、水洗を行う時間は、2時間以内とする。水洗した負極は、減圧環境下、 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で6時間程度乾燥する。乾燥後に負極板に貼付部材が含まれる場合には、剥離により貼付部材が除去される。次に、負極から負極電極材料を分離することにより試料（以下、試料Aと称する）を入手する。試料Aは、必要に応じて粉碎され、分析に供される。

[0063] (1) 有機防縮剤の分析

(1-1) 負極電極材料中の有機防縮剤の定性分析

粉碎した試料Aを 1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、有機防縮剤を抽出する。複数の有機防縮剤が含まれる場合は、抽出物から、必要に応じて、有機防縮剤を分離する。各有機防縮剤を含む分離物のそれぞれについて、不溶成分を濾過で取り除き、得られた溶液を脱塩した後、濃縮し、乾燥する。脱塩は、脱塩カラムを用いて行うか、溶液をイオン交換膜に通すことにより行うか、もしくは、溶液を透析チューブに入れて蒸留水中に浸すことにより行なう。これを乾燥することにより有機防縮剤の粉末試料（以下

、試料Bと称する)が得られる。

[0064] 有機防縮剤の試料Bを用いて測定した赤外分光スペクトル、試料Bを蒸留水等で希釈し、紫外可視吸光度計で測定した紫外可視吸収スペクトル、試料Bを重水等の所定の溶媒で溶解することにより得られる溶液のNMRスペクトル、または、物質を構成している個々の化合物の情報を得ることができる熱分解GC-MSなどから得た情報を組み合わせて、有機防縮剤の種類を特定する。

[0065] 上記抽出物が複数種の有機防縮剤を含む場合、その分離は、次のようにして行なう。まず、上記抽出物を、赤外分光、NMRおよび/またはGC-MSで測定することにより、複数種の有機防縮剤が含まれているかどうかを判断する。次いで、上記抽出物のGPC分析により分子量分布を測定し、複数種の有機防縮剤が分子量により分離可能であれば、分子量の違いに基づいて、カラムクロマトグラフィーにより有機防縮剤を分離する。分子量の違いによる分離が難しい場合には、有機防縮剤が有する官能基の種類および/または官能基の量により異なる溶解度の違いを利用して、沈殿分離法により有機防縮剤を分離する。例えば、2種の有機防縮剤を分離する場合、上記抽出物をNaOH水溶液に溶解させた混合物に、硫酸水溶液を滴下して、混合物のpHを調節することにより、一方の有機防縮剤を凝集させ、分離する。分離物を再度NaOH水溶液に溶解させたものから上記のように不溶成分を濾過により取り除く。また、一方の有機防縮剤を分離した後の残りの溶液を濃縮する。得られた濃縮物は、他方の有機防縮剤を含んでおり、この濃縮物から上記のように不溶成分を濾過により取り除く。

[0066] (1-2) 負極電極材料中における有機防縮剤の含有率の定量

上記(1-1)と同様に、有機防縮剤を含む分離物のそれぞれについて不溶成分を濾過で取り除いた後の溶液を得る。得られた各溶液について、紫外可視吸収スペクトルを測定する。各有機防縮剤に特徴的なピークの強度と、予め作成した検量線とを用いて、負極電極材料中の各有機防縮剤の含有率を求める。

[0067] 有機防縮剤の含有率が未知の鉛蓄電池を入手して有機防縮剤の含有率を測定する際、有機防縮剤の構造式の厳密な特定ができないために検量線に同一の有機防縮剤が使用できないことがある。この場合、当該電池の負極から抽出した有機防縮剤と、紫外可視吸収スペクトル、赤外分光スペクトルおよびNMRスペクトルなどが類似の形状を示す、別途入手可能な有機高分子を使用して検量線を作成することで、紫外可視吸収スペクトルを用いて有機防縮剤の含有率を測定する。

[0068] (2) 炭素質材料と硫酸バリウムの定量

粉碎した試料A 10gに対し、20質量%濃度の硝酸50mLを加え、約20分加熱し、鉛成分を鉛イオンとして溶解させる。得られた溶液を濾過して、炭素質材料、硫酸バリウム等の固形分を濾別する。

[0069] 得られた固形分を水中に分散させて分散液とした後、篩いを用いて分散液から炭素質材料および硫酸バリウム以外の成分（例えば補強材）を除去する。次に、分散液に対し、予め質量を測定したメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過を施し、濾別された試料とともにメンブレンフィルタを $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ の乾燥器で乾燥する。濾別された試料は、炭素質材料と硫酸バリウムとの混合試料である。乾燥後の混合試料（以下、試料Cと称する）とメンブレンフィルタとの合計質量からメンブレンフィルタの質量を差し引いて、試料Cの質量（Mm）を測定する。その後、試料Cをメンブレンフィルタとともに坩堝に入れ、 1300°C 以上で灼熱灰化させる。残った残渣は酸化バリウムである。酸化バリウムの質量を硫酸バリウムの質量に変換して硫酸バリウムの質量（MB）を求める。質量Mmから質量MBを差し引いて炭素質材料の質量を算出する。

[0070] [正極]

正極は、ペースト式、クラッド式などに分類できる。アイドリングストップ制御される車両に搭載される鉛蓄電池の正極は、一般にペースト式正極である。

[0071] ペースト式正極は、正極電極材料と正極集電体を備える。正極は、正極集

電体に正極ペーストを塗布または充填し、熟成および乾燥することにより未化成の正極を作製し、その後、未化成の正極を化成することで得られる。正極ペーストは、例えば、鉛粉と、必要に応じて用いられる添加剤（例えば、三酸化アンチモン）と、水および硫酸（または硫酸水溶液）とを混練することで調製する。室温より高温かつ高湿度で未化成の正極板を熟成させてもよい。

[0072] 化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の正極を含む極板群を浸漬させた状態で、極板群を充電することにより行うことができる。ただし、化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行ってもよい。

[0073] 正極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する正極活物質（二酸化鉛もしくは硫酸鉛）を含み、必要に応じて添加剤を含んでもよい。

[0074] 添加剤としては、アンチモン（S b）が挙げられる。正極電極材料がアンチモンを含む場合、P S O Cで使用される鉛蓄電池のサイクル耐久性が更に顕著に向上する。正極電極材料中にS bが含まれることで、正極電極材料の軟化による脱落が抑制される。

[0075] その場合、正極電極材料中のアンチモンの含有率は0.01質量%以上が望ましく、0.03質量%以上でもよい。正極電極材料中のアンチモンの含有率は、例えば0.5質量%未満でもよく、0.4質量%以下でもよく、0.1質量%以下でもよい。

[0076] アンチモンの定量分析方法を以下に示す。

まず、鉛蓄電池から正極を取り出し、水洗により2時間以内に硫酸を除去し、正極を $60 \pm 5^\circ\text{C}$ で送風により乾燥させる。次に、正極から適量の乾燥状態の正極電極材料の試料を採取し、試料の質量を測定する。次に、酒石酸、硝酸および過酸化水素を含む混合水溶液で試料を全量溶解する。全量溶解で得られた溶液を必要に応じてイオン交換水で希釈して定容し、その後、I C P発光分光法により、溶液中のS bの発光強度を測定する。そして、予め作成した検量線を用いて溶液中に含まれるS bの質量を求める。そのS b質量の、分析に供した正極活物質の試料の質量に対する割合をS bの含有率と

して求める。

[0077] ペースト式正極板の正極集電体は、鉛（Pb）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛シートまたは鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工および打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。正極集電体として格子状の集電体を用いると、正極電極材料を担持させやすい。正極集電体は、表面層を備えていてもよい。正極集電体の表面層とその内側とは組成が異なってもよい。表面層は、正極集電体の一部に形成されていてもよい。表面層は、正極集電体の格子部分のみや、耳部分のみ、枠骨部分のみに形成されていてもよい。

[0078] 正極集電体に用いる鉛合金としては、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金が好ましい。

[0079] [電解液]

電解液は、硫酸を含む水溶液であり、必要に応じてゲル化させてもよい。電解液に上記のポリマー化合物が含まれていてもよい。

[0080] 電解液は、必要に応じて、カチオン（例えば、金属カチオン）および／またはアニオン（例えば、硫酸アニオン以外のアニオン（リン酸イオンなど））を含んでいてもよい。金属カチオンとしては、例えば、Naイオン、Liイオン、Mgイオン、およびAlイオンからなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。

[0081] [セパレータ]

負極と正極との間に配置するセパレータとしては、例えば、不織布および微多孔膜から選択される少なくとも一種が用いられる。

[0082] 不織布は、織らずに絡み合わせた繊維で構成されたマットであり、繊維を主体とする。例えば、不織布の60質量%以上が繊維で形成されている。繊維としては、ガラス繊維、ポリマー繊維（ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維（ポリエチレンテレフタレート繊維など）など）、パルプ繊維などを用いることができる。中でも、ガラス繊維が好ましい。不織布は、繊維以外の成分として、耐酸性の無機粉体、結着剤としてポリマーな

どを含んでもよい。

- [0083] 微多孔膜は、繊維成分以外を主体とする多孔性シートであり、例えば、造孔剤を含む組成物をシート状に押し出し成形した後、造孔剤を除去して細孔を形成することにより得られる。微多孔膜は、耐酸性を有する材料で構成することが好ましく、ポリマー成分を主体とすることが好ましい。ポリマー成分としては、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）が好ましい。造孔剤としては、ポリマー粉末、オイルなどが挙げられる。
- [0084] セパレータは、不織布のみで構成してもよく、微多孔膜のみで構成してもよい。セパレータは、不織布と微多孔膜との積層物、異種または同種の素材を貼り合わせた積層物、異種または同種の素材に形成された凹凸をかみ合わせた積層物などでもよい。
- [0085] セパレータは、シート状でもよく、袋状に形成されていてもよい。正極と負極との間に1枚のシート状のセパレータを挟んで配置してもよい。折り曲げたシート状のセパレータで極板を挟んでもよい。折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ正極と、折り曲げたシート状のセパレータで挟んだ負極とを重ねてもよく、正極および負極の一方を折り曲げたシート状のセパレータで挟み、他方の極板と重ねてもよい。袋状のセパレータを用いる場合、袋状のセパレータが正極を収容していてもよく、負極を収容してもよい。
- [0086] なお、本明細書中、鉛蓄電池または鉛蓄電池の構成要素（極板、電槽、セパレータなど）の上下方向は、鉛蓄電池が使用される状態において、鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向を意味する。正極および負極の各極板は、外部端子と接続するための耳部を備えている。横置き型の制御弁式鉛蓄電池など、耳部が、極板の側部に側方に突出するように設けられることもあるが、多くの鉛蓄電池では、耳部は、通常、極板の上部に上方に突出するように設けられている。
- [0087] 図1に、本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池の一例の外観を示す。鉛蓄電池1は、極板群11と電解液（図示せず）とを収容する電槽12を具備する。電槽12内は、隔壁13により、複数のセル室14に仕切られている。各

セル室 1 4 には、極板群 1 1 が 1 つずつ収納されている。電槽 1 2 の開口部は、正極端子 1 6 および負極端子 1 7 を具備する蓋 1 5 で閉じられている。蓋 1 5 には、セル室毎に液口栓 1 8 が設けられている。補水の際には、液口栓 1 8 を外して補水液が補給される。液口栓 1 8 は、セル室 1 4 内で発生したガスを電池外に排出する機能を有してもよい。

[0088] 極板群 1 1 は、複数枚の負極板 3 および複数枚の正極板 2 を、セパレータ 4 を介して交互に積層することにより構成されている。セパレータ 4 は、袋状であり、正極板 2 を 1 枚ずつ包装している。電槽 1 2 の一方の端部に位置するセル室 1 4 では、複数の正極板 2 の耳部 2 a を並列接続する正極棚部 6 が貫通接続体 8 に接続され、複数の負極板 3 の耳部 3 a を並列接続する負極棚部 5 が負極柱 7 に接続されている。負極柱 7 は蓋 1 5 の外部の負極端子 1 7 に接続されている。電槽 1 2 の他方の端部に位置するセル室 1 4 では、正極棚部 6 に正極柱 9 が接続され、負極棚部 5 に貫通接続体 8 が接続される。正極柱 9 は蓋 1 5 の外部の正極端子 1 6 と接続されている。各々の貫通接続体 8 は、隔壁 1 3 に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室 1 4 の極板群 1 1 同士を直列に接続している。

[0089] 正極棚部 6 は、各正極板 2 の上部に設けられた耳部 2 a 同士をキャストオンストラップ方式やバーニング方式で溶接することにより形成される。負極棚部 5 も、正極棚部 6 の場合に準じて各負極板 3 の上部に設けられた耳部 3 a 同士を溶接することにより形成される。

[0090] 図示例の鉛蓄電池の蓋 1 5 は、一重構造（単蓋）であるが、これに限らない。蓋 1 5 は、例えば、中蓋と外蓋（または上蓋）とを備える二重構造であってもよい。二重構造を有する蓋は、中蓋と外蓋との間に、中蓋に設けられた還流口から電解液を電池内（中蓋の内側）に戻すための還流構造を備えてもよい。

[0091] 本明細書中、P S O C サイクル耐久性は、以下の手順で評価される。

[0092] < P S O C サイクル耐久性 >

2 5 ° C ± 3 ° C の水槽内で、以下の表 1 に示す工程 1 ~ 4 を、端子間電圧が

1. 67V／セルに到達するまでのサイクル数をPSOCサイクル耐久性の指標とする。表1中、CC放電は定電流放電、CV充電は定電圧充電を意味する。本明細書中、1CAとは、電池の定格容量(Ah)と同じ数値の電流値(A)である。例えば、定格容量が30Ahの電池であれば、1CAは30Aであり、1mCAは30mAである。なお、「調整放電」とは、工程2、3のサイクルを繰り返す前にDOD(放電深さ)を調整するための放電である。「I₂₀」とは、20時間率電流を示し、1CA=20×I₂₀である。20時間率電流とは、電池の定格容量(Ah)と同じ数値の電流値(A)の0.05倍(1/20)の電流をいう。

[0093] [表1]

工程	内容	試験条件	
		電流、電圧または 繰り返し回数	打切条件
1	調整放電	4×I ₂₀ (A)	2.5時間
2	充電	7×I ₂₀ (A)／2.4(V)	40分
3	放電	7×I ₂₀ (A)	30分
4	工程2,3繰り返し	10(V)以下に達するまで	—

[0094] 本発明に係る鉛蓄電池を以下にまとめて記載する。

(1) 極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、
前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、
前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、
前記極板群の断面積に対する、前記極板群の外縁よりも外側に存在する
前記電解液の断面積の比率Raが、0.20以下であり、
前記電槽の内縁で囲まれた領域の面積に対する、前記正極の断面積の比
率Rbが、0.30以上である、鉛蓄電池。

[0095] (2) 極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、
前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、
前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、

前記極板群の断面積に対する、
前記極板群を収容する電槽内部の断面積から、極板群の断面積を除いた面積の比率 R_a が 0.20 以下であり、
前記電槽内部の断面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が 0.30 以上である、鉛蓄電池。

- [0096] (3) 前記正極電極材料は、アンチモンを含み、
前記正極電極材料中の前記アンチモンの含有率が、0.01 質量%以上である、上記 (1) または (2) に記載の鉛蓄電池。
- [0097] (4) 前記負極電極材料は、炭素質材料を含み、
前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有率が、0.3 質量%以上である、上記 (1) ~ (3) に記載の鉛蓄電池。
- [0098] (5) 前記炭素質材料が、グラファイトである、上記 (4) に記載の鉛蓄電池。
- [0099] (6) P S O C で使用される、上記 (1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載の鉛蓄電池。
- [0100] (7) アイドリングストップ制御される車両に搭載される、上記 (6) に記載の鉛蓄電池。
- [0101] (8) 前記断面において、
前記極板群の幅方向における前記電槽の内縁と前記電極群との間の隙間 (Δx) と、前記極板群の幅方向における前記電槽の内縁間の距離 (x) との比が、0.12 以下であり、
前記極板群の厚さ方向における前記電槽の内縁と前記電極群との間の隙間 (Δy) と、前記極板群の厚さ方向における前記電槽の内縁間の距離 (y) との比が、0.07 以下である、上記 (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載の鉛蓄電池。
- [0102] (9) 液式である、上記 (1) ~ (8) のいずれか 1 つに記載の鉛蓄電池。
- [0103] (10) 前記電槽の底部裏面から 2 cm の高さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_1 と、

前記電槽の液面から2 cmの深さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_2 と、

前記電槽の液面の中間深さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_3 と、が実質的に同じである、上記(9)に記載の鉛蓄電池。

[0104] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0105] 《実施例1～4および比較例1～12》

(a) 負極の作製

原料の鉛粉と、リグニンスルホン酸ナトリウム(有機防縮剤)と、硫酸バリウムと、カーボンブラックと、を適量の硫酸水溶液と混合して、負極ペーストを得る。既述の手順で求められる負極電極材料中のリグニンスルホン酸ナトリウムの含有率が0.1質量%、硫酸バリウムの含有率が0.4質量%、カーボンブラックの含有率が0.2質量%となるように各成分を混合する。化成後の満充電状態の鉛蓄電池に含まれる負極電極材料の密度が 3.6 g/cm^3 となるように、硫酸水溶液の濃度および量を調節する。負極ペーストを、負極集電体であるPb-Ca-Sn合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成乾燥し、未化成の負極を得る。

[0106] (b) 正極の作製

原料の鉛粉を硫酸水溶液と混合して、正極ペーストを得る。正極ペーストを正極集電体であるPb-Ca-Sn合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成乾燥し、未化成の正極を得る。

[0107] (c) 試験電池の作製

試験電池は、定格電圧 2 V ／セルを直列に6個繋いだ定格電圧 12 V 、定格 20 時間率容量は 59 Ah である。定格 20 時間率容量とは、 20 時間率電流で満充電状態からDOD(放電深さ) 100% まで放電するときの容量である。試験電池の極板群は、正極板を袋状セパレータに収容し、正極板7

枚と負極板 8 枚で構成する。袋状セパレータはポリエチレン製の微多孔膜で形成されている。極板群をポリプロピレン製の電槽に電解液（硫酸水溶液）とともに収容する。電槽は 6 つのセル室を有する。各セル室に極板群を 1 つずつ収容する。

[0108] 次に、電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池を作製する。その後、電解液の 20℃における比重を 1.28 に調整し、試験のための鉛蓄電池を完成させる。

[0109] ここでは、電槽のセル室の内法寸法を変化させて、極板群の断面積に対する極板群の外縁よりも外側に存在する電解液の断面積の比率 R_a 、電槽の内縁で囲まれた領域の面積に対する正極の断面積の比率 R_b を、表 2 A に示すように変化させ、 Δx 、 Δy 、 $\Delta x / X_s$ 、 $\Delta y / Y_s$ を表 2 B に示すように変化させる。

[0110] 既述の手順で、PSOC サイクル耐久性を評価する。各電池の結果を、電池 B6 の結果の数値を 100% としたときの相対値 (%) で表 2 に示す。PSOC サイクル耐久性は数値が大きいほど優れている。

[0111] [表2A]

Ra \ Rb		1	2	3	4
		0.26	0.29	0.32	0.35
1	0.3	75	90	110	135
2	0.24	85	100	130	155
3	0.2	95	110	950	1000
4	0.12	115	125	1100	1200

[0112]

[表2B]

		Δx	Δy	$\Delta x/X_s$	$\Delta y/Y_s$
1	0.3	23.8	3.2	0.15	0.091
2	0.24	19.3	2.9	0.12	0.081
3	0.2	16.5	2.4	0.11	0.067
4	0.12	11.0	1.3	0.071	0.037

[0113] 表2Aに示されるように、 $R_a \leq 0.20$ かつ $0.3 \leq R_b$ を満たす場合、PSOCサイクル耐久性が満たさない場合の6倍~16倍にまで顕著に向上することが理解できる。また、表2Bに示されるように、 $\Delta x/X_s$ は0.12以下、更には0.08以下が好ましく、 $\Delta y/Y_s$ は0.07以下、更には0.04以下が好ましいことが理解できる。

[0114] 表3に実施例1~4と電池A1~A4との対応関係および比較例1~12と電池B1~B12との対応関係を示す。

[0115] [表3]

		Rb				
		1	2	3	4	
Ra			0.26	0.29	0.32	0.35
	1	0.3	B1	B2	B3	B4
	2	0.24	B5	B6	B7	B8
	3	0.2	B9	B10	A1	A2
	4	0.12	B11	B12	A3	A4

[0116] 《実施例5~24》

負極の作製において、既述の手順で求められる負極電極材料中のグラファイトの含有率が表4Aに示す数値の質量%となるように負極ペーストにグラファイトを含有させ、また、正極の作製において、既述の手順で求められる正極電極材料中のアンチモンの含有率が表4Aに示す数値の質量%となるよ

うに正極ペーストに三酸化アンチモンを含有させる以外、実施例 1（電池 A 1）と同様に鉛蓄電池 A 5～A 24 を完成させ、同様に評価する。

[0117] [表4A]

セラファイト(%) Sb (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	950	1027	1053	1093	1117
0.02	1121	-	-	-	-
0.04	1235	-	-	-	-
0.06	1292	-	-	-	-
0.10	1378	1451	1527	1579	1621
0.14	1406	-	-	-	-
0.20	1378	-	-	-	-
0.25	1340	-	-	-	-
0.30	1302	1406	1446	1499	1533

[0118] 表 4 B に実施例 5～24 と電池 A 5～A 24 との対応関係を示す。

[0119] [表4B]

セラファイト(%) Sb (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	A1	A13	A16	A19	A22
0.02	A5	-	-	-	-
0.04	A6	-	-	-	-
0.06	A7	-	-	-	-
0.10	A8	A14	A17	A20	A23
0.14	A9	-	-	-	-
0.20	A10	-	-	-	-
0.25	A11	-	-	-	-
0.30	A12	A15	A18	A21	A24

[0120] 表4より、Sbおよびグラファイトを含有させることで、PSOCサイクル寿命が更に向上することが理解できる。これは、負極の導電性が向上してサルフェーションが抑制され、寿命がサルフェーションに大きく規制されなくなったことに加え、正極電極材料中にSbが含まれることで正極の軟化脱落が抑制されるためである。

[0121] 《比較例13～31》

負極の作製において、既述の手順で求められる負極電極材料中のグラファイトの含有率が表5に示す数値の質量%となるように負極ペーストにグラファイトを含有させ、また、正極の作製において、既述の手順で求められる正極電極材料中のアンチモンの含有率が表5に示す数値の質量%となるように正極ペーストに三酸化アンチモンを含有させる以外、比較例1（電池B1）と同様に鉛蓄電池を完成させ、同様に評価する。

[0122] [表5]

グラファイト(%) \ Sb (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	75	74	76	77	77
0.04	98	99	100	98	99
0.10	107	106	107	108	108
0.15	111	111	112	113	112

[0123] 表6に、比較例13～31と電池B13～B31との対応関係を示す。

[0124] [表6]

グラファイト(%) \ Sb (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	B1	B13	B14	B15	B16
0.04	B17	B18	B19	B20	B21
0.10	B22	B23	B24	B25	B26
0.15	B27	B28	B29	B30	B31

[0125] 表5、6より、 $R_a \leq 0.20$ かつ $0.3 \leq R_b$ を満たさない場合、正極電極材料にSbを含有するとサイクル耐久性は向上するものの、いずれのSb含有率においても負極電極材料にグラファイトを含有してもサイクル耐久性がほとんど変化しないことが理解できる。これは、成層化によるサルフェーションが寿命規制の支配的要因となるため、負極の導電性を向上させてもサイクル耐久性にほとんど影響がないためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明に係る鉛蓄電池は、例えば、PSOC条件下で充放電されるIS用鉛蓄電池としてアイドリングストップ車に用いるのに適している。また、鉛蓄電池は、例えば、車両（自動車、バイクなど）の始動用電源や、産業用蓄電装置（例えば、電動車両（フォークリフトなど）などの電源）などとして好適に利用できる。なお、これらの用途は単なる例示であり、これらの用途に限定されるものではない。

符号の説明

- [0127]
- 1 : 鉛蓄電池
 - 2 : 正極板
 - 2a : 耳部
 - 3 : 負極板
 - 3a : 耳部
 - 4 : セパレータ
 - 5 : 負極棚部
 - 6 : 正極棚部
 - 7 : 負極柱
 - 8 : 貫通接続体
 - 9 : 正極柱
 - 11 : 極板群
 - 12 : 電槽
 - 13 : 隔壁

14 : セル室

15 : 蓋

16 : 正極端子

17 : 負極端子

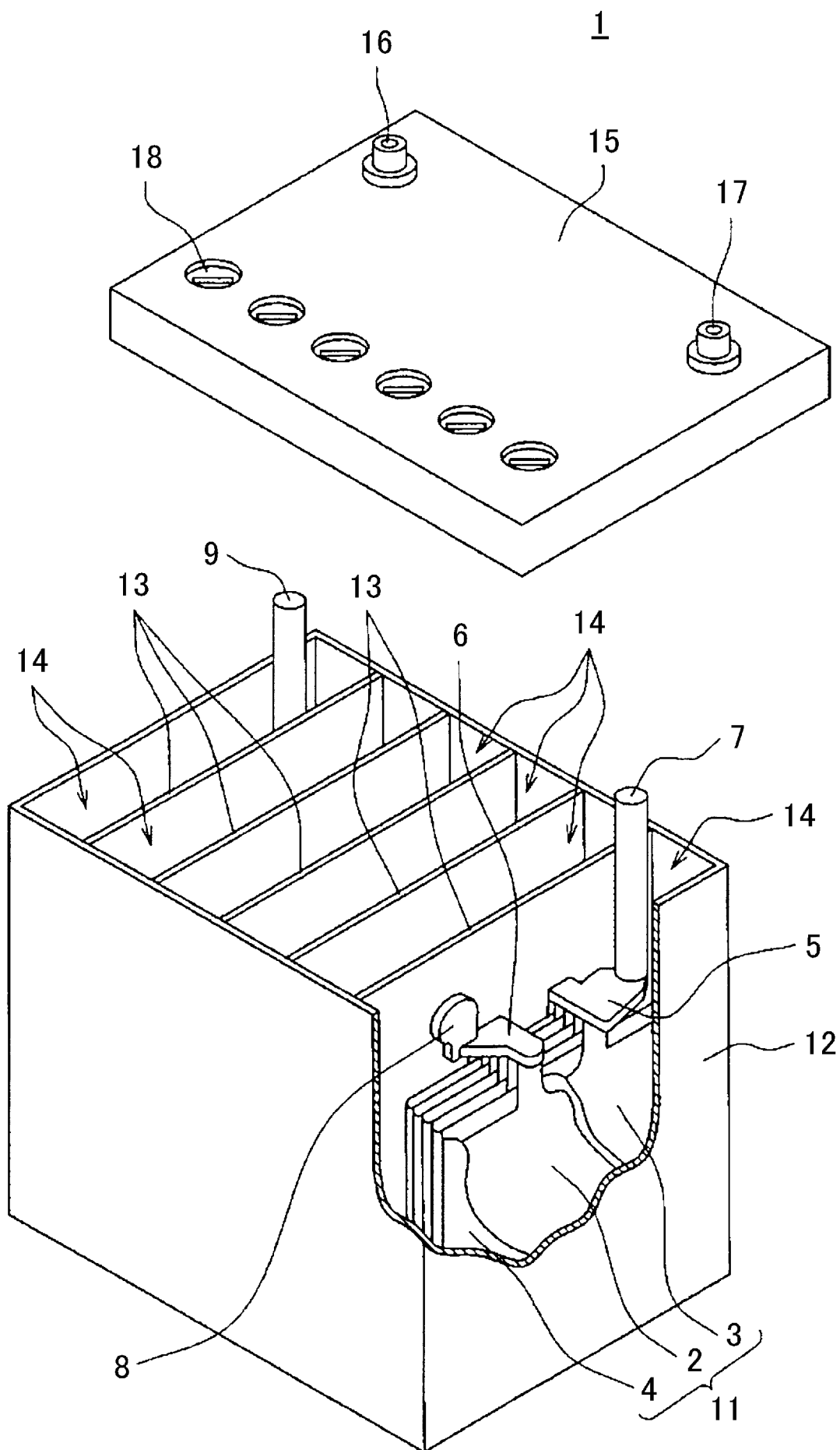
18 : 液口栓

請求の範囲

- [請求項1] 極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、
前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、
前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、
前記極板群の断面積に対する、前記極板群の外縁よりも外側に存在する前記電解液の断面積の比率 R_a が 0.20 以下であり、
前記電槽の内縁で囲まれた領域の面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が 0.30 以上である、鉛蓄電池。
- [請求項2] 極板群と、電解液と、電槽とを備える鉛蓄電池であって、
前記極板群は、正極と負極とセパレータとを含み、
前記鉛蓄電池の前記電槽の底部と平行な断面において、
前記極板群の断面積に対する、
前記極板群を収容する電槽内部の断面積から、極板群の断面積を除いた面積の比率 R_a が 0.20 以下であり、
前記電槽内部の断面積に対する、前記正極の断面積の比率 R_b が 0.30 以上である、鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記正極電極材料は、アンチモンを含み、
前記正極電極材料中の前記アンチモンの含有率が 0.01 質量%以上である、請求項 1 または 2 に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記負極電極材料は、炭素質材料を含み、
前記負極電極材料中の前記炭素質材料の含有率が 0.3 質量%以上である、請求項 1 または 2 に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記炭素質材料が、グラファイトである、請求項 4 に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] P S O C で使用される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] アイドリングストップ制御される車両に搭載される、請求項 6 に記載の鉛蓄電池。

- [請求項8] 前記断面において、
前記極板群の幅方向における前記電槽の内縁と前記電極群との間の隙間 (Δx) と、
前記極板群の幅方向における前記電槽の内縁間の距離 (X) との比： $\Delta x / X$ が、
0.12 以下であり、
前記極板群の厚さ方向における前記電槽の内縁と前記電極群との間の隙間 (Δy) と、
前記極板群の厚さ方向における前記電槽の内縁間の距離 (Y) との比： $\Delta y / Y$ が、
0.07 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 液式である、請求項1～5のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項10] 前記電槽の底部裏面から2cmの高さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_1 と、
前記電槽の液面から2cmの深さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_2 と、
前記電槽の液面の中間深さにおける前記鉛蓄電池の断面における前記電槽の内縁で囲まれた面積 S_3 と、が実質的に同じである、請求項9に記載の鉛蓄電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/14</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B		
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		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	WO 2020/105484 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28) claim 1, paragraph [0021], fig. 1D	1-10
A	JP 2005-100726 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD) 14 April 2005 (2005-04-14) claim 1, paragraph [0014], table 1, fig. 1	1-10
A	JP 11-339843 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD) 10 December 1999 (1999-12-10) paragraph [0003], tables 1-3	1-10
A	WO 2017/099141 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraph [0113], example 1, fig. 10-11	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 June 2023		Date of mailing of the international search report 04 July 2023
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/JP2023/016277

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/105484	A1	28 May 2020	EP 3879618 A1 claim 1, paragraph [0021], fig. 1D CN 113396502 A	
JP	2005-100726	A	14 April 2005	(Family: none)	
JP	11-339843	A	10 December 1999	(Family: none)	
WO	2017/099141	A1	15 June 2017	EP 3389130 A1 paragraph [0106], example 1, fig. 10-11 CN 108370071 A JP 2018-170285 A WO 2017/098666 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/06(2006.01)i; H01M 4/14(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B		
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）） H01M10/06; 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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	WO 2020/105484 A1 (株式会社GSユアサ) 28.05.2020 (2020 - 05 - 28) 請求項1, 段落0021, 図1D	1-10
A	JP 2005-100726 A (新神戸電機株式会社) 14.04.2005 (2005 - 04 - 14) 請求項1, 段落0014, 表1, 図1	1-10
A	JP 11-339843 A (新神戸電機株式会社) 10.12.1999 (1999 - 12 - 10) 段落0003, 表1-3	1-10
A	WO 2017/099141 A1 (日立化成株式会社) 15.06.2017 (2017 - 06 - 15) 段落0113, 実施例1, 図10-11	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	国際調査報告の発送日	
20.06.2023	04.07.2023	
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） 松嶋 秀忠 4X 9836 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/JP2023/016277

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/105484	A1	28.05.2020	EP 3879618 A1 請求項1, 段落0021, 図1D CN 113396502 A	
JP	2005-100726	A	14.04.2005	(ファミリーなし)	
JP	11-339843	A	10.12.1999	(ファミリーなし)	
WO	2017/099141	A1	15.06.2017	EP 3389130 A1 段落0106, 実施例1, 図10-11 CN 108370071 A JP 2018-170285 A WO 2017/098666 A1	