

(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 2023/210513 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/06 (2006.01) H01M 4/68 (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01) H01M 10/12 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015844

(22) 国際出願日: 2023年4月21日(21.04.2023)

(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 2022-072544 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: ▲浜 ▼野 泰如 (HAMANO Yasuyuki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西

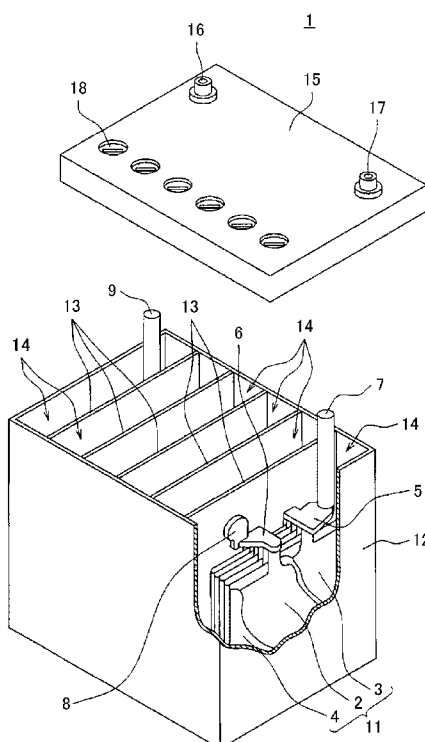
ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社 G S ユアサ内 Kyoto (JP).

(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-ACID BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR USE THEREOF

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池およびその製造方法、および使用方法



(57) Abstract: Provided is a lead-acid battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, wherein: the positive electrode includes a positive electrode current collector and a positive electrode material; the negative electrode includes a negative electrode current collector and a negative electrode material; the positive electrode material includes lead dioxide; and the electrolyte includes water and sulfuric acid. When the lead-acid battery is in a hypothetical fully charged state in which the state of charge of the lead-acid battery is assumed to be in a fully charged state (100%), the content ratio of lead dioxide in the positive electrode material is 70-82 mass% inclusive.

(57) 要約: 正極と、負極と、電解液と、を備える鉛蓄電池であって、正極は、正極集電体と、正極電極材料と、を含み、負極は、負極集電体と、負極電極材料と、を含み、正極電極材料は、二酸化鉛を含み、電解液は、水と、硫酸と、を含み、鉛蓄電池の充電状態が満充電状態(100%)であると仮定したときの仮想満充電状態において、正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下である、鉛蓄電池。

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)）

明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池およびその製造方法、および使用方法

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、少なくとも表面に炭素質材料を含有する、鉛蓄電池用正極集電体を提案している。

[0004] 特許文献2は、電槽化成後、電解液を抜き取り、制御弁を装着する鉛蓄電池の製造方法において、前記化成後の正極活物質内に80質量%以上の二酸化鉛（ PbO_2 ）を存在させることを特徴とする鉛蓄電池の製造方法を提案している。

[0005] 特許文献3は、正極板と、負極板と、電解液と、を備え、前記負極板は、負極電極材料を備え、前記負極電極材料は、炭素材料および有機防縮剤を含み、前記炭素材料の外部比表面積を $S\text{ m}^2/\text{g}$ 、前記負極電極材料中の前記炭素材料の含有率 C_{cn} 質量%とすると、前記負極電極材料中の前記有機防縮剤の含有率 C_e （質量%）は、下記式（1）： $(f(S \cdot C_{cn}) + 0.10) \leq C_e \leq (f(S \cdot C_{cn}) + 0.25)$ を充足し、 $f(S \cdot C_{cn})$ は、下記式（2）： $(-7.3 \times 10^{-7} \times S^2 + 0.0010 \times S) \times C_{cn} \leq f(S \cdot C_{cn}) \leq (-8.0 \times 10^{-7} \times S^2 + 0.0011 \times S + 0.070) \times C_{cn}$ を充足し、前記炭素材料の外部比表面積 S は、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $680\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、鉛蓄電池を提案している。

[0006] 特許文献4は、セル室を有し、且つ、上面が開口している電槽と、前記セル室に収容された極板群及び電解液と、前記開口を閉じる蓋と、を備え、前記極板群は負極及び正極を有し、前記負極は、 Pb 成分と、リグニンスルホ

ン酸及び／又はその塩と、比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である炭素材料と、を含む負極活物質を有する、鉛蓄電池を提案している。

[0007] 特許文献5は、未化成の正および負極板を用いて電池を作製した後、電池に所定の希硫酸を注液して通電することにより、これらの極板群を電槽内において化成する、いわゆる電槽化成法で製造される密閉形鉛蓄電池であって、リグニンあるいはその誘導体とともに脂肪酸あるいはその塩が添加された負極活物質を用いたことを特徴とする密閉形鉛蓄電池を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開公報第2018/155422号

特許文献2：特開2004-171983号公報

特許文献3：特開2020-102359号公報

特許文献4：国際公開公報第2019/77657号

特許文献5：特開平10-208746号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 鉛蓄電池は、部分充電状態（Partial State Of Charge：PSOC）と呼ばれる充電不足状態で使用されることがある。例えば、アイドリングストップ制御（Idle Reduction制御、Start-Stop System等ともいう。）される車両に搭載される鉛蓄電池は、PSOCで使用される。PSOCで使用される鉛蓄電池においては、成層化が進行しやすいため、サルフェーションの抑制が重要視されることが多い。一方、PSOCで使用される鉛蓄電池は、過充電もしくは満充電の状態まで充電される場合は少ない。そのため、正極集電体の腐食および水の電気分解による減液は問題になりにくいと考えられてきた。

[0010] しかし、PSOCで使用される鉛蓄電池であっても、例えば40℃程度の高温下で使用される場合には、正極集電体の腐食および水の電気分解による

減液が徐々に進行し、充放電サイクルにおける耐久性が低下する。このような現象に対する取り組みは、P S O Cで使用される鉛蓄電池においては十分に行われてこなかった。

[0011] 一方、近年は電解液の成層化を抑制する様々な技術が提案されてきている。その結果、P S O Cで使用される鉛蓄電池の正極集電体の腐食および減液の問題も徐々に顕在化しつつある。

[0012] 本開示は、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を主たる目的とする。別の観点では、本開示は、正極集電体の耐食性の向上と電解液の減液の抑制を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の一側面は、正極と、負極と、電解液と、を備え、前記正極は、正極集電体と、正極電極材料と、を含み、前記負極は、負極集電体と、負極電極材料と、を含み、前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、前記鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下である、鉛蓄電池に関する。

[0014] 本発明の別の側面は、正極と、負極と、電解液と、を備える未化成のセルを組み立てる工程と、前記未化成のセルを化成する工程と、を具備し、前記正極は、正極集電体と、ペースト式の正極電極材料と、を含み、前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、前記化成後の前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下である、鉛蓄電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0015] 本開示は、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を目的の一つとする。

図面の簡単な説明

[0016] [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

- [0017] 本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、正極と、負極と、電解液とを備える。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。電解液は、水と硫酸とを含む。正極電極材料は、二酸化鉛を含む。アイドリングストップ制御（Idle Reduction 制御もしくはStart-Stop Systemで制御）される車両に搭載される鉛蓄電池の正極は、一般にクラッド式とは構造が大きく異なるペースト式正極である。
- [0018] 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。電極材料とは、極板から集電体を除いたものである。極板には、マット、ペースティングペーパーなどの部材が貼り付けられていることがある。このような部材（貼付部材とも称する）は極板と一体として使用されるため、極板に含まれるものとする。極板が貼付部材（マット、ペースティングペーパーなど）を含む場合には、電極材料は、集電体および貼付部材を除いたものである。
- [0019] 鉛蓄電池は、極板群と電解液とを収容する電槽を備えてもよい。極板群は、正極と負極との積層体であり、正極と負極の間にはセパレータが介在している。
- [0020] 鉛蓄電池は、液式電池（ベント型電池）でもよく、制御弁式電池でもよい。制御弁式鉛蓄電池は、VRLA（Valve Regulated Lead-Acid Battery）とも称される。
- [0021] 鉛蓄電池の用途は、限定されるわけではないが、主な用途では、PSOC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、PSOCで使用される。PSOC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、正極集電体の腐食および水の電気分解による減液は問題になりにくいと考えられている。
- [0022] ところが、実際には、PSOCで使用される鉛蓄電池であっても、例えば

40℃程度の高温下で使用する場合には、正極集電体の腐食および水の電気分解による減液が徐々に進行し、充放電サイクルにおける耐久性が低下することが明らかとなった。

[0023] これに対し、鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、正極電極材料中の二酸化鉛（ PbO_2 ）の含有率が70質量%以上、82質量%以下に制御される場合、鉛蓄電池の正極集電体の腐食および減液が抑制され、P S O Cでの充放電サイクルにおける耐久性が顕著に向上することが明らかとなった。

[0024] なお、通常の鉛蓄電池の場合、満充電状態の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率は、一般に83～100%であることが知られている。

[0025] 仮想満充電状態の鉛蓄電池の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率を70～82%に制御すると、P S O Cでの使用において、正極電極材料中に硫酸鉛が残存しやすくなり、充放電時の正極電位がより卑に維持され、正極集電体の腐食と水の電気分解が抑制されるものと推定される。また、水の電気分解による酸素発生が抑制されるため、ガス発生による応力が低減し、正極電極材料の軟化脱落も抑制される。この点もサイクル耐久性の向上に寄与すると考えられる。

[0026] 高い効果を得る観点からは、鉛蓄電池が仮想満充電状態のときの正極電極材料中の二酸化鉛（ PbO_2 ）の含有率は、80質量%未満が望ましく、78質量%以下がより望ましく、75質量%以下が更により望ましい。

[0027] 鉛蓄電池は、元来、電槽の上部と下部とで電解液の比重差（つまり、硫酸の濃度差）が生じる成層化が起こりやすく、P S O Cで使用される鉛蓄電池では、その傾向はより顕著である。成層化は、負極の劣化や正極上部の軟化を促進するため、充放電サイクルにおける耐久性を低下させる原因になる。

[0028] 一方、電解液の成層化が進行しにくい鉛蓄電池においては、成層化の影響に対して、40℃程度の温度における正極集電体の腐食および減液の影響が大きくなりやすいと考えられる。すなわち、仮想満充電状態の鉛蓄電池の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御

した場合の効果は、電解液の成層化が抑制された鉛蓄電池において顕在化しやすいと考えられる。電解液が成層化した状態では、正極電極材料中の二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御することによる効果は、正極上部で限定的に発現しやすい。一方、電解液の成層化が抑制された鉛蓄電池においては、上記効果が正極全体で発現し、より顕在化しやすいと推定される。

[0029] 本発明は、上記鉛蓄電池の使用方法も包含する。そのような鉛蓄電池の使用方法は、アイドリングストップ制御される車両に搭載された上記鉛蓄電池をP S O Cで充放電する工程を有する。換言すれば、本発明に係る鉛蓄電池の使用方法は、車両がアイドリングストップ制御されている間、例えば、S O Cが60%以上、90%以下の範囲に維持されるように鉛蓄電池の充放電を制御する工程を有する。

[0030] ここで、鉛蓄電池の満充電状態とは、通常、実際の充電状態（S O C : S t a t e o f C h a r g e）が100%の状態をいう。一方、仮想満充電状態における正極電極材料中の二酸化鉛（ PbO_2 ）の含有率は、計算により求められる算出値である。鉛蓄電池の充電状態が不明であって、鉛蓄電池の充電状態（X（%））を算出する場合には、電解液の比重が基準値である状態を仮想満充電状態と定義する。P S O Cで使用される鉛蓄電池は、充電状態が不明であることが多い。また、鉛蓄電池は、使用しなくても自己放電により充電状態が時間と共に変化するため、充電状態は不明であることが多い。

[0031] 基準値の比重は、鉛蓄電池のメーカーの公表もしくは開示により知ることができる場合には、メーカーが公表もしくは開示する値である。例えば、鉛蓄電池の満充電状態における電解液の比重の設計値がメーカーにより公表されている場合がある。その場合は、その設計値を基準値としてよい。鉛蓄電池のメーカーが基準値を公表もしくは開示しない場合には、基準値の比重は、20℃において1.28であるとする。

[0032] 鉛蓄電池の充電状態は、その使用もしくは自己放電により変化する。通常

、入手した鉛蓄電池は満充電状態ではない。従って、満充電状態の鉛蓄電池の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率を求めるには、第一に、鉛蓄電池の充電状態を特定することが必要である。鉛蓄電池の充電状態（ X （％））は、以下の式（１）から求められる。

$$[0033] \quad X(\%) = 100 \times W2 / W4 \cdots (1)$$

$W2$: 電解液中の実測硫酸量（ g ）

$W4$: 電解液の比重が基準値のときの電解液中の硫酸量（ g ）

[0034] 鉛蓄電池は $X = 100\%$ のときが仮想満充電状態、 $X = 0\%$ のときが電解液の硫酸がなくなった状態である。 $W4$ は、以下の式（２）、式（３）および文献値から算出される。文献値（硫酸協会、「硫酸ハンドブック改訂二版」（平成２４年１２月１２日発行））の一部を表１に示す。比重は４℃の水の密度（ $0.99997 g/cm^3$ ）との比率である。鉛蓄電池の充電反応により、電気量１ Ah 当たり、硫酸が３．６５９ g 増加し、水が０．６７２ g 減少する。

$$[0035] \quad \text{硫酸: } W4 = W2 + 3.659y \cdots (2)$$

$$\text{水: } W5 = W3 - 0.672y \cdots (3)$$

y : 充電状態 X （％）から満充電状態まで充電するときの電気量（ Ah ）

$W3$: 電解液中の実測水量（ g ）

$W5$: 電解液の比重が基準値のときの電解液中の水量（ g ）

[0036]

[表1]

硫酸濃度（質量％）	比重（20℃/4℃）
5	1.0317
10	1.0661
15	1.1020
20	1.1394
25	1.1783
30	1.2185
35	1.2599
37.40	1.2800
40	1.3028
45	1.3476

[0037] 文献値によれば、電解液の比重が1.28（20℃）のとき、「電解液の硫酸濃度」＝37.40（質量％）＝ $100 \times W4 / (W4 + W5)$ である。実測したW2、W3の値および上記関係式により、充電状態X（％）から満充電状態まで充電するときの電気量y（Ah）が未知であっても、計算によりW4を求めることができ、更に、電気量y（Ah）を求めることができる。なお、W2、W3は、電解液の比重、鉛蓄電池を解体することで得られる電解液量、および表1を使って求めることができる。

[0038] 仮想満充電状態の鉛蓄電池の正極電極材料PMO中の二酸化鉛の含有率を求めるには、まず、鉛蓄電池を解体し、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±5℃で送風により乾燥させる。次に、正極から乾燥状態の正極電極材料PMxを分離し、正極電極材料PMxを粉砕する。粉砕された正極電極材料PMx中の二酸化鉛（ PbO_2 ）の含有率×3（質量％）、 PbO の含有率×4（質量％）、 $PbSO_4$ の含有率×5（質量％）を測定する。ただし、解体される鉛蓄電池は、通常、満充電状態ではないため、正極電極材料PMx中の二酸化鉛の含有率×3は、満充電状態の鉛蓄電池の正極電極材料PMO中の二酸化鉛の含有率ではない。

[0039] そこで、充電状態X（％）から仮想満充電状態まで充電するときに必要な

電気量 y (A h) を用い、以下の式 (4) から、鉛蓄電池の正極電極材料 P M O 中の二酸化鉛の含有率 $x 1$ (質量%) を求める。鉛蓄電池の充電反応により、電気量 1 A h 当たり、P b O₂ が 4. 4 6 2 g 増加し、P b S O₄ が 5. 6 5 8 g 減少し、P b O が 4. 1 6 4 g 減少する。P b S O₄ の減少量と P b O₂ の増加量との差は、1. 1 9 6 である。P b O₂ の増加量と P b O の減少量との差は、0. 2 9 8 である。以下、正極電極材料 P M x の質量を A (g) とする。

$$[0040] \quad x 1 \text{ (質量\%)} = 100 \times (A \cdot x 3 + 4. 4 6 2 y) / (A - 1. 1 9 6 y) \cdots (4)$$

[0041] ただし、式 (5) より求められる正極電極材料 P M O 中の P b S O₄ の含有率 $x 6$ (質量%) が負の値になる場合は、電気量 y のうち $y a$ (A h) は P b S O₄ が二酸化鉛になる酸化反応に消費され、次に電気量 y のうち $y b$ (A h) は P b O が二酸化鉛になる酸化反応に消費される。したがって、式 (6)、式 (7)、式 (8) より、 $x 1$ を求める。

$$[0042] \quad x 6 \text{ (質量\%)} = 100 \times (A \cdot x 5 - 5. 6 5 8 y) / (A - 1. 1 9 6 y) \cdots (5) \quad y = y a + y b \cdots (6)$$

$$x 1 \text{ (質量\%)} = 100 \times (A \cdot x 3 + 4. 4 6 2 y) / (A - 1. 1 9 6 y a + 0. 2 9 8 y b) \cdots (7)$$

$$A \cdot x 5 = 5. 6 5 8 y a \cdots (8)$$

[0043] ただし、正極電極材料 P M x 中の二酸化鉛 (P b O₂) の含有率 $x 3$ は、以下の手順で求める。まず、粉碎された正極電極材料 P M x の試料 A (g) に、酢酸－酢酸アンモニウム溶液と 0. 1 N のチオ硫酸ナトリウム溶液とを加えて攪拌し、試料 A (g) を完全に溶解させる。この試料溶液に、デンプン溶液を加えて、0. 1 N のヨウ素溶液を滴下して、ヨウ素デンプン反応による紫色の呈色を示した時点を終点として、溶液中に残っているチオ硫酸ナトリウムイオンを滴定する。空実験も同様に行い、滴定に使用したヨウ素溶液の量から以下の式 (5) を用いて P b O₂ の含有率 $x 3$ (質量%) を算出する。

[0044] $\times 3$ (質量%) = $100 \times [0.01196 \times (b' - b) \times f] / A \cdots$
(5)

b' : 空実験で滴定時に消費したヨウ素溶液の使用量 (m l)

b : 試料溶液の滴定に消費したヨウ素溶液の使用量 (m l)

f : ヨウ素溶液のファクター

A : 試料の質量 (g)

[0045] 正極電極材料 PMx 中の一酸化鉛 (PbO) の含有率 $\times 4$ (質量%) は、以下の手順で求める。まず、粉碎された正極電極材料 PMx の試料を精秤し、6 M の酢酸を加え、加熱溶解した後ろ過を行い、ろ液にアンモニア水および酢酸アンモニウムの緩衝液を加え、その試料溶液の pH を 5.0 ~ 5.5 に調整する。その後、キシレノールオレンジを指示薬として、0.01 M の EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 溶液で滴定して、一酸化鉛 (PbO) の含有率を求める。

[0046] 正極電極材料 PMx 中の硫酸鉛 ($PbSO_4$) の含有率 $\times 5$ (質量%) は、以下の手順で求める。まず、粉碎された正極電極材料 PMx の試料に含まれる硫黄の含有率を測定し、硫黄の含有率を硫酸鉛の含有率に換算する。例えば、試料を高温で燃焼させると、試料に含まれる硫黄はガス化されて二酸化硫黄を生成する。赤外線検出器を用いて二酸化硫黄のガス濃度を測定することで、試料に含まれる硫黄の含有率を求める。あるいは、硫黄元素分析装置 (LECO 社製、S-200 型) を用いて、試料中の硫黄元素の含有率を測定する。

[0047] 鉛蓄電池の充電状態を求める場合、対象の鉛蓄電池は、既化成の鉛蓄電池である。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。

[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、有機ポリマー化合物、脂肪酸、炭素質材料、硫酸バリウム、補強材などが挙げられる。すなわち、負極電極材料は、有機防縮剤、有機ポリマー化合物、脂肪酸、炭素質材料、硫酸バリウム、補強材などを含み得る。

[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] 合成有機防縮剤は、ビスアレーン化合物の縮合物を含むことが好ましい。負極電極材料がビスアレーン化合物の縮合物を含む場合、負極電極材料の比表面積が増加するため、過充電電気量が増加する傾向がある。一方、本開示

に係る鉛蓄電池は、充電時の正極電極材料をより卑にできることから、ビスアレーン化合物の縮合物を含む場合であっても、過充電電氣量を低く抑えることができる。ビスアレーン化合物の縮合物と仮想満充電状態における二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御した正極電極材料を組み合わせることにより、充電受入性が向上するため、P S O Cでの充放電サイクルにおける耐久性が更に向上する。

[0055] 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。

[0056] 脂肪酸は、減液を抑制する作用を有する。脂肪酸としては、高級脂肪酸が望ましく、中でも炭素数が9以上、更には16以上の分子量の大きい高級脂肪酸が望ましい。そのような脂肪酸として、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0057] 有機ポリマー化合物は、減液を抑制する作用を有する。有機ポリマー化合物は、オキシC2-4アルキレンユニットの繰り返し構造を有してもよく、そのような構造を有する脂肪酸エステルであってもよい。有機ポリマー化合物と仮想満充電状態における二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御した正極電極材料を組み合わせることにより、水の電氣分解が更に抑制される。

[0058] 有機ポリマー化合物は、重クロロホルムを溶媒として用いて測定される¹H-NMRスペクトルのケミカルシフトにおいて、3.2 ppm以上、3.8 ppm以下の範囲にピークを有してもよい。

[0059] 負極電極材料に有機ポリマー化合物を含ませることで、減液量が減少することが期待される。中でも、オキシC2-4アルキレンユニットの繰り返し構造を有する有機ポリマー化合物は、鉛に対する高い吸着作用を有すると考えられる。鉛表面の広範囲な領域が有機ポリマー化合物により覆われることで、水素過電圧が上昇し、水の電氣分解による水素発生が起こりにくくなり

、減液を低減することができると考えられる。

[0060] オキシC 2－4 アルキレンユニットとは、 $-\text{O}-\text{R}1-$ （R 1はC 2－4 アルキレン基を示す。）で表されるユニットである。オキシC 2－4 アルキレンユニットの繰り返し構造を有する有機ポリマー化合物は、オキシプロピレンユニット（ $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ）の繰り返し構造を有することが好ましい。オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を有する有機ポリマー化合物は、オキシエチレンユニット（ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）の繰り返し構造を含まなくてもよい。オキシC 2－4 アルキレンユニットの繰り返し構造を有する有機ポリマー化合物には、界面活性剤（例えばノニオン界面活性剤）に分類されるものも包含される。

[0061] オキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む有機ポリマー化合物は、線状構造を形成しやすいため、鉛表面を薄く広く被覆することで、水の電気分解が低減されることが考えられる。また、オキシプロピレンユニットの繰り返し構造は、オキシエチレンユニットの繰り返し構造に比べると疎水性が高い。よって、オキシエチレンユニットの繰り返し構造よりもオキシプロピレンユニットの繰り返し構造を含む有機ポリマー化合物の方が、硫酸鉛への吸着性が低くなり、より高い充電受入性を確保できると考えられる。

[0062] 有機ポリマー化合物が硫黄元素を含む場合、硫酸鉛の表面に有機ポリマー化合物が過度に吸着する傾向がある。そのため、有機ポリマー化合物は、硫黄元素を含まないことが好ましい。これにより、高い充電受入性およびP S O Cでの充放電サイクルにおける耐性を確保しやすくなる。

[0063] 有機ポリマー化合物は、数平均分子量（M n）は、例えば、5 0 0以上1 0 0 0 0以下、もしくは1 0 0 0以上1 0 0 0 0以下であることが好ましい。この場合、有機ポリマー化合物が負極電極材料中に留まりやすく、水の電気分解をさらに低減することができる。また、鉛表面における有機ポリマー化合物の偏在を抑制する効果が高まることで、充電受入性およびP S O Cでの充放電サイクルにおける耐性をさらに向上することができる。

[0064] 有機ポリマー化合物のM nは、5 0 0以上（または1 0 0 0以上）1 0 0

00以下、500以上（または1000以上）5000以下、500以上（または1000以上）4000以下、500以上（または1000以上）3000以下、あるいは、500以上（または1000以上）2500以下であってもよい。

[0065] 負極電極材料は、有機ポリマー化合物を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。また、負極電極材料は、 M_n が異なる2種以上の有機ポリマー化合物を用いてもよい。つまり、有機ポリマー化合物の分子量分布は、 M_n のピークを複数有してもよい。

[0066] 有機ポリマー化合物の数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる。 M_n を求める際に使用する標準物質は、ポリエチレングリコールとする。

[0067] PSOCでの充放電サイクルにおける耐性をより向上させる観点からは、負極電極材料中の有機ポリマー化合物の含有率を、質量基準で10000ppm以下とすることが好ましい。また、減液を更に抑制する観点からは、負極電極材料中の有機ポリマー化合物の含有率を、質量基準で30ppm以上とすることが好ましい。

[0068] 負極電極材料中のポリマー化合物および脂肪酸の合計の含有率（質量基準）は、30ppm以上10000ppm以下、30ppm以上8000ppm以下、30ppm以上4000ppm以下、50ppm以上10000ppm以下、50ppm以上8000ppm以下、50ppm以上4000ppm以下、80ppm以上10000ppm以下、80ppm以上8000ppm以下、あるいは、80ppm以上4000ppm以下であってもよい。

[0069] 負極電極材料に炭素質材料は、その高い導電性により、負極の充電受入性を高めるため、硫酸鉛の蓄積が抑制されやすくなる。このような現象は、過充電電気を減少させるため、正極集電体の腐食および電解液の減液の抑制にも寄与する。炭素質材料と仮想満充電状態における二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御した正極電極材料を組み合わせること

により、充電受入性が更に向上する。

[0070] 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。

[0071] 負極電極材料中の炭素質材料の含有率は、0.45質量%以上であり、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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 《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。

[0077] 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、 2.23 V/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。

[0078] 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。

[0079] (1) 有機ポリマー化合物の分析

(1-1) 有機ポリマー化合物の定性分析

粉碎した試料Aを用いる。 $100.0 \pm 0.1\text{ g}$ の試料Aに $150.0 \pm 0.1\text{ mL}$ のクロロホルムを加え、 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で16時間攪拌し、有機ポリマー化合物を抽出する。その後、ろ過によって固形分を除く。この有機ポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液、またはそれを乾固して得られた固体を用いて、赤外分光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、NMRスペクトル、LC-MSおよび熱分解GC-MSから選択される少なくとも1つを

測定し、それらの情報から、有機ポリマー化合物を特定する。

[0080] オキシC 2－4 アルキレンユニットの分析を行う場合、有機ポリマー化合物が溶解したクロロホルム溶液から、クロロホルムを減圧下で留去することによりクロロホルム可溶分を回収する。クロロホルム可溶分を重クロロホルムに溶解させて、下記の条件で¹H－NMRスペクトルを測定する。この¹H－NMRスペクトルから、ケミカルシフトが3. 2 p p m以上3. 8 p p m以下の範囲のピークを確認する。この範囲のピークから、オキシC 2－4 アルキレンユニットの種類を特定する。

[0081] 装置：日本電子（株）製、AL 4 0 0型核磁気共鳴装置

観測周波数：3 9 5. 8 8 M H z

パルス幅：6. 3 0 μ s

パルス繰り返し時間：7 4. 1 4 1 1 秒

積算回数：3 2

測定温度：室温（2 0～3 5℃）

基準：7. 2 4 p p m

試料管直径：5 m m

[0082] （1－2）有機ポリマー化合物の定量分析

上記のクロロホルム可溶分の適量を、±0. 0 0 0 1 gの精度で測定したm r（g）のテトラクロロエタン（T C E）と共に重クロロホルムに溶解させて、¹H－NMRスペクトルを測定する。ケミカルシフトが3. 2～3. 8 p p mの範囲に存在するピークの積分値（S a）とT C Eに由来するピークの積分値（S r）を求め、以下の式から負極電極材料中の有機ポリマー化合物の質量基準の含有率C n（p p m）を求める。

[0083]
$$C n = S a / S r \times N r / N a \times M a / M r \times m r / m \times 1 0 0 0 0 0 0$$

（式中、M aはケミカルシフトが3. 2～3. 8 p p mの範囲にピークを示す構造の分子量（より具体的には、オキシC 2－4 アルキレンユニットの分子量）であり、N aは繰り返し構造の主鎖の炭素原子に結合した水素原子の数である。N r、M rはそれぞれ基準物質の分子に含まれる水素数、基準物

質の分子量であり、 m (g) は抽出に使用した負極電極材料の質量である。
)

[0084] なお、本分析での基準物質はTCEであるため、 $N_r = 2$ 、 $M_r = 168$ である。また、 $m = 100$ である。

[0085] 例えば、有機ポリマー化合物がポリプロピレングリコールの場合、 M_a は58であり、 N_a は3である。ポリマー化合物がポリエチレングリコールの場合、 M_a は44であり、 N_a は4である。共重合体の場合には、 N_a および M_a は、各モノマー単位の N_a 値および M_a 値を繰り返し構造に含まれる各モノマー単位のモル比率（モル%）を用いて平均化した値である。

[0086] なお、定量分析では、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるピークの積分値は、日本電子（株）製のデータ処理ソフト「ALICE」を用いて求める。

[0087] (1-3) 有機ポリマー化合物の M_n 測定

上記のクロロホルム可溶分を用いて、ポリマー化合物のGPC測定を、下記の装置を用い、下記の条件で行う。別途、標準物質の M_n と溶出時間のプロットから校正曲線（検量線）を作成する。この検量線およびポリマー化合物のGPC測定結果に基づき、ポリマー化合物の M_n を算出する。ただし、エステル化物またはエーテル化物などは、クロロホルム可溶分中で分解した状態であり得る。

[0088] 分析システム：20A system（（株）島津製作所製）

カラム：GPC KF-805L（Shodex社製）2本を直列接続

カラム温度：30℃±1℃

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1 mL/min.

濃度：0.20質量%

注入量：10 μL

標準物質：ポリエチレングリコール（ $M_n = 2,000, 000, 200,000, 20,000, 2,000, 200$ ）

検出器：示差屈折率検出器（Shodex社製、Shodex RI-2

O 1 H)

[0089] (2) 有機防縮剤の分析

(2-1) 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1mोल/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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] (2-2) 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(2-1)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。

[0093] 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。

[0094] (3) 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。

[0095] 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℃±5℃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℃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。

[0096] [正極]

正極は、ペースト式、クラッド式などに分類できる。いずれの正極を用いてもよいが、アイドリングストップ制御される車両で、P S O Cで使用される鉛蓄電池は、一般にペースト式正極である。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 添加剤としては、アンチモン (S b) が挙げられる。すなわち、正極電極材料は、アンチモンを含み得る。アンチモンは、正極電極材料の軟化を抑制するため、サイクル寿命を顕著に向上させ得る。アンチモンと仮想満充電状態における二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御した正極電極材料を組み合わせる場合、正極でのガス発生が抑制されるため、正極電極材料の軟化が更に抑制される。

[0101] 正極電極材料中のアンチモンの含有率は、例えば、0.03質量%以上で

あり、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。正極電極材料におけるアンチモン含有率が0.5質量%以上になると、アンチモンの効果は飽和するとともに正極電極材料からアンチモンが溶出し得る。電解液に溶出したアンチモンは負極に移動して析出する傾向がある。これに対し、負極電極材料に有機ポリマー化合物を含ませることで、アンチモンの負極での析出を抑制することが可能である。

[0102] 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、ICP発光分光法により、溶液中のSb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Sbの質量を求める。そのSb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Sbの含有率として求める。

[0103] ペースト式正極の正極集電体は、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。

[0104] 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。

[0105] 正極集電体は、錫(Sn)を含んでもよい。正極集電体がSnを含むことで、鉛の結晶粒界に析出したSnの作用により正極集電体の腐食が低減され

る。S nと仮想満充電状態における二酸化鉛の含有率を70質量%以上、82質量%以下に制御した正極電極材料を組み合わせる場合、正極集電体の腐食が更に抑制される。

[0106] 正極集電体中の錫の含有率は、0.95質量%以上でもよく、1.1質量%以上でもよい。また、正極集電体中のS nの含有率は、3質量%未満が好ましく、2質量%以下でもよい。なお、S nの含有率が3質量%未満の場合、正極集電体の腐食の影響が顕在化しやすいが、負極電極材料が有機ポリマー化合物を含む場合、過充電が抑制されるため、高温での充放電サイクルにおける高い耐性を確保することができる。

[0107] 正極集電体中のS nの定量分析方法を以下に示す。

S nの定量分析に先立って、鉛蓄電池から取り出した正極から、正極電極材料を除去して、正極集電体を取得し、正極集電体の一部を採取して分析用の試料を準備する。より具体的には、正極に振動を加えて正極電極材料を正極集電体から脱落させた後、セラミックナイフを用いて正極集電体の周囲に残存している正極電極材料を除去し、正極集電体の金属光沢を有する部分の一部を試料として採取する。採取した試料の質量を測定した後、酒石酸および希硝酸と混合することにより、水溶液を得る。水溶液に塩酸を加えて塩化鉛を沈殿させ、濾過し、濾液を採取する。この濾液を用いて、正極集電体中のS nの含有率を以下の手順で求める。

[0108] 正極集電体に含まれるS nの定量は、J I S H 2 1 0 5 : 1 9 5 5に記載の鉛分離誘導結合プラズマ発光分光法に準拠して分析される。より具体的には、上記の濾液中のS n濃度を、I C P発光分光分析装置を用いて、検量線法により分析し、このS n濃度と採取した試料の質量とから、正極集電体中のS nの含有率が求められる。I C P発光分光分析装置としては、(株)島津製作所製 I C P S - 8 0 0 0 が用いられる。

[0109] [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。

[0110] 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。

[0111] [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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] なお、本明細書中、鉛蓄電池または鉛蓄電池の構成要素（極板群、電槽など）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では、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。

[0117] 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。

[0118] 鉛蓄電池の製造方法の一例は、極板群と電解液とを備える未化成のセルを組み立てる工程と、未化成のセルを化成する工程とを具備する。正極は正極集電体とペースト式の正極電極材料とを含み、正極電極材料は二酸化鉛を含み、電解液は水と硫酸とを含む。正極、負極、電解液およびセパレータは、それぞれ極板群の組み立てに先立って準備される。未化成のセルを組み立てる工程は、電槽のセル室に未化成の極板群と電解液とを収容する工程を有してもよい。鉛蓄電池の各セルは、各セル室に収容された極板群および電解液を備える。

[0119] 未化成のセルを化成する工程では、化成後の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が70質量%以上、82質量%以下（好ましくは80質量%未満もしくは75質量%以下）となるように正極を化成してもよい。その場合、化成

後の電解液の比重が基準値の状態でないときは、電解液の比重を基準値になるように調整する工程を更に有してもよい。電解液の比重を基準値に調整する工程では、電解液中の硫酸濃度が薄められ、または高められる。

[0120] 成層化の抑制には、極板群内に含まれる硫酸量を増加させることが有効である。極板群にできるだけ多くの電解液を保持させるには、極板群の外側の空間を狭くすることが望ましい。

[0121] 正極電極材料中の二酸化鉛の含有率は、化成時の条件により以下のような傾向がある。[1]化成時の充電電気量が多いほど多くなる。[2]化成時の温度が高いほど多くなる。[3]化成時の電流値が低いほど多くなる。[4]化成時の電解液比重が低いほど多くなる。

化成時の充電電気量、化成時の温度、化成時の電流値、化成時の電解液比重などを調整することにより、二酸化鉛の含有率が所定の値の電池を作製することができる。

[0122] 二酸化鉛の含有率を、化成時の充電電気量を調整することで所定の値にする場合には、以下の様にすることができる。まず、化成時の充電電気量のみを変えた、いくつかの条件で化成を行い、これらの電池を分析して得られた二酸化鉛の含有率から化成時の充電電気量と二酸化鉛の含有率の関係式を作成する。この関係式より、所定の二酸化鉛の含有率となる化成時の充電電気量を得ることができる。この関係式より得られた化成時の充電電気量で、化成を行うことで、所定の二酸化鉛の含有率を持つ電池を作製できる。

また、二酸化鉛の含有率を、化成時の温度を調整することで所定の値にする場合には、同様に、化成時の温度と二酸化鉛の含有率との関係式を作成し、これを基に、化成時の温度を選択することで、所定の二酸化鉛の含有率を持つ電池を作製できる。

さらに、二酸化鉛の含有率を、化成時の電流値を調整することで所定の値にする場合には、同様に化成時の電流値と二酸化鉛の含有率との関係式を作成し、これを基に、化成時の電流値を選択することで、所定の二酸化鉛の含有率を持つ電池を作製できる。

二酸化鉛の含有率を、化成時の電解液比重を調整することで所定の値にする場合には、同様に化成時の電解液比重と二酸化鉛の含有率との関係式を作成し、これを基に、化成時の電解液比重を選択することで、所定の二酸化鉛の含有率を持つ電池を作製できる。

[0123] 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。

[0124] 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（ x_1 ）と負極の x 方向の寸法（ x_2 ）は、通常、実質的に同じである。（ x_1 ）と（ x_2 ）とが異なる場合は、（ x_1 ）と（ x_2 ）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 S_g は、 $X \times Y$ で示される。

[0125] 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。

[0126] ここで、鉛蓄電池の電槽の底部と平行な断面 $C-S$ において、極板群の断面積（ S_g ）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（ S_e ）の比率 R_a 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。

[0127] 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。

[0128] 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 2 cm 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 2 cm 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、P SOC 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。

[0129] 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。ただし、面積 (S) は、その極板群を収容する空間（セル室）の断面積である。

[0130] <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 2 cm の高さまで水を入れる。次に、高さ 3 cm 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。

[0131] <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。

- [0132] $Y = \text{正極板の厚さ} \times \text{正極板の数}$
 $+ \text{負極板の厚さ} \times \text{負極板の数}$
 $+ \text{極板間の数} \times \text{セパレータの厚さ (総厚)}$
 $+ \text{電槽もしくは電槽のリブと接するセパレータの数} \times \text{セパレータのベース部の厚さ}$
- [0133] 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。
- [0134] 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 S_1 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 S_2 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 S_3 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、 S_1 と S_2 と S_3 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。
- [0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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以下でもよい。

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。

[0144] 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、2.5mm以下が望ましく、2.0mm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、1.25mm以下が望ましく、1.0mm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。

[0145] 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。

[0146] 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14には、極板群11が1つずつ収納されている。電槽12の開口部は、正極端子16および負極端子17を具備する蓋15で閉じられている。蓋15には、セル室毎に液口栓18が設けられている。補水の際には、液口栓18を外して補水液が補給される。液口栓18は、セル室14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。

[0147] 極板群11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12の一方の端部に位置するセル室14では、複数の正極板2の耳部2a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3a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15の外部の負極端子17に接続されている。電槽12の他方の端部に位置するセル室14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15の外部の正極端子16と接続されている。各々の貫通接続体8は、隔壁13に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室14の極板群11同士を直列に接続している。

[0148] 正極棚部6は、各正極板2の上部に設けられた耳部2a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3a同士を溶接することにより形成される。

[0149] 図示例の鉛蓄電池の蓋15は、一重構造（単蓋）であるが、これに限らない。蓋15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。

[0150] 鉛蓄電池は、水素の酸化による水の生成反応を促進する触媒を含み、生成した水を電解液に戻す触媒部を有してもよい。触媒部は、電解液が収容される空間と連通する空間であって、生成した水の少なくとも一部を電槽内もしくは電解液に戻せるように配置すればよい。触媒部は、上記還流構造に組み込まれていてもよい。触媒部は、P S O Cで使用される鉛蓄電池の耐減液特性を向上させ、サイクル耐久性を向上させる。

[0151] 触媒部が有する触媒は、水素および酸素から水を生成する反応を促進する。触媒部は、そのような触媒を内蔵する触媒栓であってもよい。触媒栓とは、例えば、触媒と、電池内で生成する水素と酸素を滞留させるとともに触媒

を収容する外容器とを備える。外容器は、例えば、水素および酸素を触媒へ供給する供給口と、生成水を電池内に流入させる還水口とを有する。外容器は、未反応の水素および酸素を外部へ排出する排気口を有してもよい。触媒栓は、鉛蓄電池の蓋にセル室毎に設けられる液口栓として設置してもよい。水素および酸素を触媒へ供給する供給口と、生成水を電池内に還流させる還水口とは、共通であってもよい。すなわち、供給口と還水口とは必ずしも区別されない。供給口および還水口は、水素、酸素および水を透過させる多孔質膜で覆われていてもよい。

[0152] 一般に触媒栓の構造は、大別して、バイパス式と強制通気式（直結式）とがある。前者では、触媒に直結しない適当な排気口が外容器の一部に設けられ、条件によっては電池内で発生するガスの一部が触媒と接触せずに排気される。この構造は、多量のガスが発生した場合に反応量を自律的に制限し、触媒栓を反応熱の損傷から保護するのに適している。後者では、電池内で発生したガスが必ず触媒と接触する。この方式は、ガスの水への還流効率が高い。触媒としては、特に限定されないが、アルミナ担体に担持されたパラジウム触媒などが用いられる。

[0153] 本明細書中、（a）P S O Cサイクル耐久性、（b）正極集電体の腐食量、および（c）減液量は、それぞれ以下の手順で評価される。

[0154] （a）P S O Cサイクル耐久性

40℃±3℃の気槽内で、以下の表2に示す工程1～10を、端子間電圧が単セル当たり1.2Vに到達するまでのサイクル数をP S O Cサイクル耐久性の指標とする。表2中、C C放電は定電流放電、C V充電は定電圧充電を意味する。本明細書中、1 C Aとは、電池の公称容量（A h）と同じ数値の電流値（A）である。例えば、公称容量が30 A hの電池であれば、1 C Aは30 Aであり、1 m C Aは30 m Aである。

[0155]

[表2]

工程	内容	試験条件		気槽温度
		電流、電圧または 繰り返し回数	打切条件	
1	C C 放電	1 C A	59 秒	40℃
2	C C 放電	300 A	1 秒	
3	C V 充電	2.4 V / セル、最大 50 A	10 秒	
4	C C 放電	1 C A	5 秒	
5	工程 3, 4 繰り返し	5 回	—	
6	工程 1～5 繰り返し	50 回	—	
7	C V 充電	2.4 V / セル、最大 50 A	900 秒	
8	工程 1～7 繰り返し	72 回	—	
9	休止	15 時間	—	
10	工程 1 に戻る	—	—	

[0156] (b) 正極集電体の腐食量

P S O C サイクル耐久性の試験後、電池を分解し、正極を水洗して硫酸を除去した後、正極電極材料を除去して正極集電体のみとする。この正極集電体を約 1 2 時間マンニトールのアルカリ溶液に浸して、正極集電体の表面に存在する腐食層を除去する。P S O C サイクル耐久性の試験の前後における重量変化から腐食量を算出する。

[0157] (c) 減液量

P S O C サイクル耐久性の試験後、電解液の量を測定する。化成後の電池質量もしくは必要であれば化成後に電解液の比重を基準値に調整する工程の後の電池質量と、試験後の電池質量との差から、電解液の減少量を算出する。減少量をサイクル数で除算して 1 サイクルあたりの減液量を求め、これを減液量の指標とする。

[0158] 本発明に係る鉛蓄電池を以下にまとめて記載する。

[0159] (1) 正極と、負極と、電解液と、を備え、

前記正極は、正極集電体と、正極電極材料と、を含み、

前記負極は、負極集電体と、負極電極材料と、を含み、

前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、

前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、

前記鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下（好ましくは80質量%未満もしくは75質量%以下）である、鉛蓄電池（好ましくは、液式の鉛蓄電池）。

[0160] (2) 前記仮想満充電状態は、前記電解液の比重が基準値の状態である、上記(1)に記載の鉛蓄電池。

[0161] (3) 前記基準値の比重は、20℃において1.28である、上記(2)に記載の鉛蓄電池。

[0162] (4) 前記鉛蓄電池の充電状態がX(%)であるとき、 $X(\%) = 100 \times W2 / W4$ で表され、

W2は、前記電解液中の実測硫酸量(g)、

W4は、前記電解液の比重が前記基準値のときの前記電解液中の硫酸量(g)である、上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0163] (5) P S O Cで使用される、上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0164] (6) 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(5)に記載の鉛蓄電池。

[0165] (7) 前記負極電極材料中に合成有機防縮剤を含む、上記(1)～(6)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0166] (8) 前記負極電極材料が、有機ポリマー化合物および脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種を含む、上記(1)～(7)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0167] (9) 前記有機ポリマー化合物は、オキシC2-4アルキレンユニットの繰り返し構造を有する、上記(1)～(8)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0168] (10) 前記負極電極材料は、炭素質材料（好ましくは、グラファイト）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、もしくは0.45質量%以上である、上記(1)～(9)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0169] (11) 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、もしくは0.03質量%以上である、上記(1)～(10)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0170] (12) 前記正極集電体は、錫を含み、

前記正極集電体中の前記錫の含有率が、0.95質量%以上である、上記(1)～(11)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0171] (13) 前記鉛蓄電池は、極板群と前記電解液とを収容する電槽を備え、

前記極板群は、前記正極と前記負極と前記正極と前記負極との間に介在するセパレータとを含み、

前記極板群の前記電槽の底部と平行な平面への正投影像の面積に対する、前記極板群の正投影像の外縁よりも外側に存在する前記電解液の前記平面(投影平面)への正投影像の面積の比率が、0.2以下(好ましくは0.05以上、0.18以下)である、上記(1)～(12)のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0172] (13-2) 極板群と、電解液とを収容する電槽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以下である、鉛蓄電池。

[0173] (13-3) 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、0.3以上である、上記(13-2)に記載の鉛蓄電池。

[0174] (13-4) 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、上記（13-2）～（13-3）に記載の鉛蓄電池。

[0175] （13-5）前記断面において、

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、上記（13-2）～（13-4）に記載の鉛蓄電池。

[0176] （14）前記電解液の前記投影平面への正投影像の外縁で囲まれた領域の面積に対する、前記正極の前記投影平面への正投影像の面積の比率が、0.3以上（好ましくは0.32以上、0.45以下）である、上記（13）に記載の鉛蓄電池。

[0177] （15）水素の酸化による水の生成反応を促進する触媒を含み、生成した水を前記電解液に戻す触媒部を有する、上記（1）～（14）のいずれか1つに記載の鉛蓄電池。

[0178] （16）正極と、負極と、電解液と、を備える未化成のセルを組み立てる工程と、

前記未化成のセルを化成する工程と、

を具備し、

前記正極は、正極集電体と、ペースト式の正極電極材料と、を含み、

前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、

前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、

前記化成後の前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下（好ましくは80質量%未満もしくは75質量%以下）である、鉛蓄電池の製造方法。

[0179] (17) 前記化成後の前記電解液の比重が基準値の状態でないときは、前記電解液の比重を基準値に調整する工程を更に有する、上記(16)に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[0180] (18) 上記(1)に記載の鉛蓄電池の使用方法であって、
アイドリングストップ制御される車両に搭載された前記鉛蓄電池をPSCで充放電する工程を有する、使用方法。

[0181] [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。

[0182] 《鉛蓄電池A1～A4およびR1～R3》

(1) 鉛蓄電池の準備

(a) 負極の作製

原料の鉛粉と、リグニン（具体的には、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（Sn含有率：1.0質量%）の網目部に充填し、熟成乾

燥し、未化成の負極を得る。

[0183] (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 (Sn 含有率: 1.2 質量%) の網目部に充填し、熟成乾燥し、未化成の正極を得る。

[0184] (c) 試験電池の作製

試験電池は定格電圧 $2V$ /セル、定格 20 時間率容量は $60Ah$ 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。袋状セパレータとしてはポリエチレン製の微多孔膜で形成されたものを用いる。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。

[0185] 次に、正極電極材料 PMx 中の二酸化鉛 (PbO_2) の含有率 x を求める場合と同様の手順で求められる、化成後の正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が表 3 に示す値となるように、電槽内で化成を施し、液式の鉛蓄電池を作製する。ここでは、化成時の充電電気を調整する方法で、二酸化鉛の含有率を変化させる。その後、電解液の $20^\circ C$ における比重を 1.28 に調整し、試験のための鉛蓄電池 $A1 \sim A4$ および $B1 \sim B3$ を完成させる。鉛蓄電池 $A1 \sim A4$ は実施例 $1 \sim 4$ に、鉛蓄電池 $B1 \sim B3$ は比較例 $1 \sim 3$ に対応する。

[0186] ここでは、極板群の投影平面への正投影像の面積に対する極板群の正投影像の外縁よりも外側に存在する電解液の投影平面への正投影像の面積の比率 $R_{L/G}$ (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) を 0.17 とし、電解液の投影平面への正投影像の外縁で囲まれた領域の面積に対する正極の投影平面への正投影像の面積の比率 $R_{P/L}$ (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 0.30 とする。

(2) 評価

既述の手順で、(a) $PSOC$ サイクル耐久性、(b) 正極集電体の腐食

量、および（c）減液量をそれぞれ評価する。各鉛蓄電池の結果を、鉛蓄電池B1の結果の数値を100%としたときの相対値（%）で表3に示す。P S O Cサイクル耐久性は数値が大きいほど優れており、正極集電体の腐食量および減液量は数値が小さいほど優れている。

[0187] [表3]

	PbO ₂ 含有率[%]	腐食量 [%]	減液量 [%]	サイクル 耐久性[%]
B1	95	100	100	100
A1	70	84	86	109
A2	75	82	84	111
A3	80	84	82	110
A4	82	86	88	112
B2	90	95	96	103
B3	65	84	84	80

[0188] 《鉛蓄電池A5～A8》

負極の作製において、表4に示す有機防縮剤と添加剤を用いたこと以外、鉛蓄電池A3と同様に実施例5～8の鉛蓄電池A5～A8を作製し、評価を実施する。既述の手順で求められる負極電極材料中の有機防縮剤の含有率は0.1質量%、添加剤（有機ポリマー化合物もしくは脂肪酸）の含有率は500ppmとする。表4中、PPGとは、ポリプロピレングリコールであり、数平均分子量Mnは1500であり、PPGの¹H-NMRスペクトルでは、3.2～3.8ppmのケミカルシフトの範囲にピークが観察される。各電池の結果を、鉛蓄電池B1の結果の数値を100%としたときの相対値（%）で表4に示す。

[0189]

[表4]

	PbO ₂ 含有率[%]	有機防縮剤	添加剤	腐食量 [%]	減液量 [%]	サイクル 耐久性[%]
A5	80	ビスフェノール 類縮合物	なし	83	86	117
A6	80	リグニン	PPG	79	75	113
A7	80	リグニン	オレイン酸	78	76	112
A8	80	ビスフェノール 類縮合物	PPG	80	78	121

[0190] 《鉛蓄電池 A 9》

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0.05質量%となるように、正極ペーストに三酸化アンチモンを添加する。また、正極集電体であるPb-Ca-Sn合金製のエキスパンド格子のSnの含有率を1.3質量%とする。また、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カーボンブラックの含有率を1.3質量%とする。また、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 （極板群の投影平面への正投影像の面積に対する極板群の正投影像の外縁よりも外側に存在する電解液の投影平面への正投影像の面積の比率 $R_{L/G}$ ）を0.13とし、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 （電解液の投影平面への正投影像の外縁で囲まれた領域の面積に対する正極の投影平面への正投影像の面積の比率 $R_{P/L}$ ）を0.36とする。上記以外、鉛蓄電池 A 3と同様に実施例 9の鉛蓄電池 A 9を作製し、評価を実施する。結果を、鉛蓄電池 B 1の結果の数値を100%としたときの相対値（%）で表5に示す。

[0191] [表5]

	PbO ₂ 含有率[%]	腐食量 [%]	減液量 [%]	サイクル 耐久性[%]
A9	80	78	65	131

[0192] 鉛蓄電池 A 9は、面積の比率 R_a が0.13、比率 R_b が0.36であり

、電解液の成層化が顕著に抑制される構造を有する。そのため、満充電状態のときの正極電極材料中の二酸化鉛の含有率を80質量%に制御したことによるサイクル耐久性を向上させる効果が顕著に現れている。正極集電体の腐食量と電解液の減液も顕著に抑制されている。以上より、比率R_bは、0.3を超えることが望ましく、0.33以上、更には0.35以上が望ましいといえる。

産業上の利用可能性

[0193] 本発明に係る鉛蓄電池は、例えば、P S O C条件下で充放電されるI S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

- [0194]
- 1 : 鉛蓄電池
 - 2 : 正極板
 - 2 a : 耳部
 - 3 : 負極板
 - 3 a : 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

1 4 : セル室

1 5 : 蓋

1 6 : 正極端子

1 7 : 負極端子

1 8 : 液口栓

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、電解液と、を備え、
前記正極は、正極集電体と、正極電極材料と、を含み、
前記負極は、負極集電体と、負極電極材料と、を含み、
前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、
前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、
前記鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下である、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記仮想満充電状態は、前記電解液の比重が基準値の状態である、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記基準値の比重は、20℃において1.28である、請求項2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記鉛蓄電池の充電状態がX(%)であるとき、 $X(\%) = 100 \times W2 / W4$ で表され、
W2は、前記電解液中の実測硫酸量(g)、
W4は、前記電解液の比重が前記基準値のときの前記電解液中の硫酸量(g)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] P SOCで使用される、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 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5に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記負極電極材料中に合成有機防縮剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記負極電極材料が、有機ポリマー化合物および脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 前記有機ポリマー化合物は、オキシC2-4アルキレンユニットの

繰り返し構造を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項10] 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、0.45質量%以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 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、0.03質量%以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項12] 前記正極集電体は、錫を含み、
前記正極集電体中の前記錫の含有率が、0.95質量%以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項13] 前記鉛蓄電池は、極板群と前記電解液とを収容する電槽を備え、
前記極板群は、前記正極と前記負極と前記正極と前記負極との間に介在する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、0.2以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項14] 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、0.3以上である、請求項 13 に記載の鉛蓄電池。

[請求項15] 水素の酸化による水の生成反応を促進する触媒を含み、生成した水を前記電解液に戻す触媒部を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の鉛蓄電池。

[請求項16] 正極と、負極と、電解液と、を備える未化成のセルを組み立てる工程と、
前記未化成のセルを化成する工程と、
を具備し、
前記正極は、正極集電体と、ペースト式の正極電極材料と、を含み

、

前記正極電極材料は、二酸化鉛を含み、

前記電解液は、水と、硫酸と、を含み、

前記化成後の前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、82質量%以下である、鉛蓄電池の製造方法。

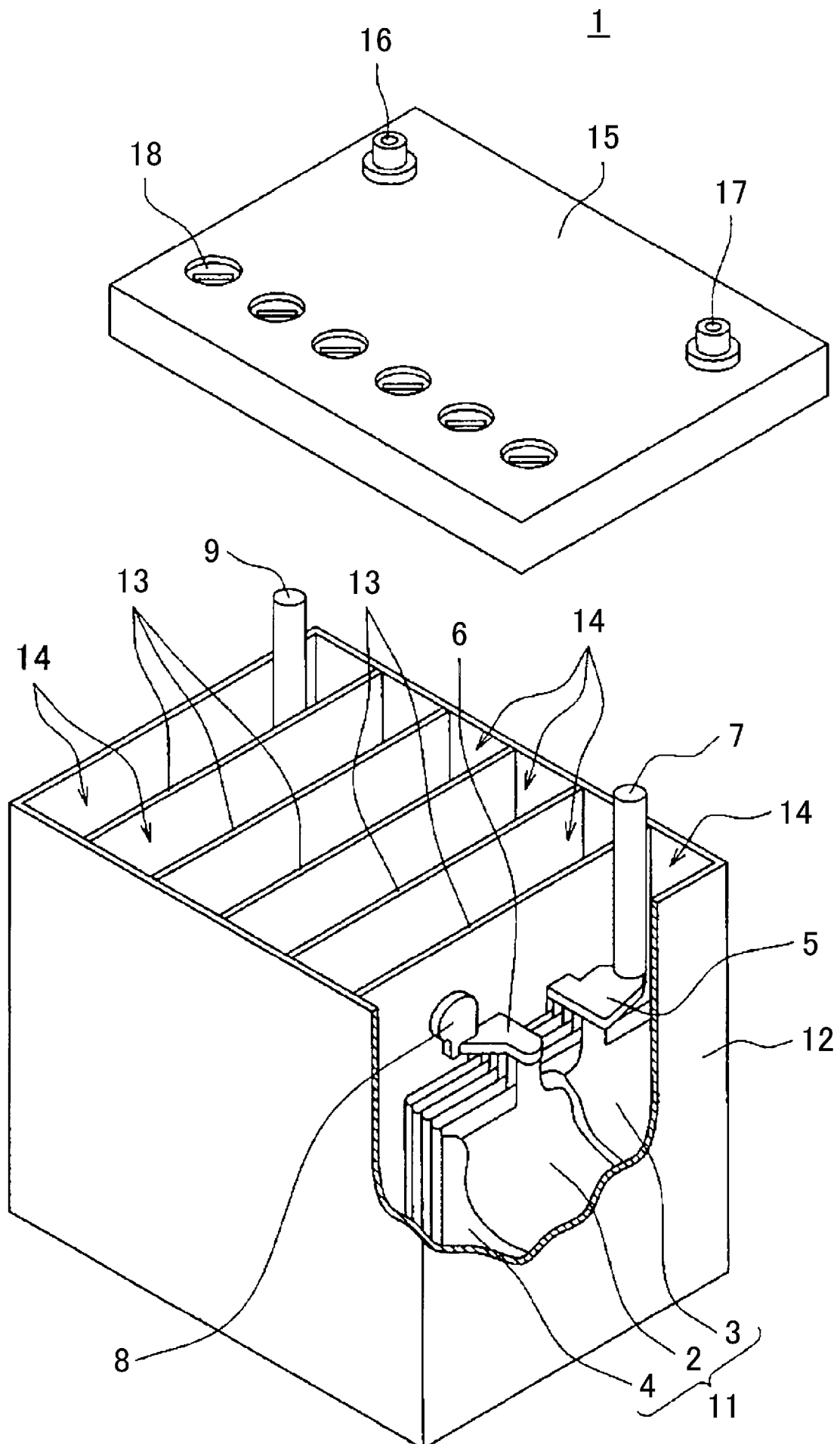
[請求項17] 前記化成後の前記電解液の比重が基準値の状態でないときは、前記電解液の比重を基準値に調整する工程を更に有する、請求項16に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項18] 請求項1に記載の鉛蓄電池の使用方法であって、
アイドリングストップ制御される車両に搭載された前記鉛蓄電池をP S O Cで充放電する工程を有する、使用方法。

[請求項19] 前記鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、80質量%未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[請求項20] 前記鉛蓄電池が満充電状態であると仮定したときの仮想満充電状態において、前記正極電極材料中の二酸化鉛の含有率が、70質量%以上、75質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/06(2006.01)i; **H01M 4/14**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/68**(2006.01)i; **H01M 10/12**(2006.01)i
 FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B; H01M4/68 A; H01M10/12 Z

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; H01M4/68; H01M10/12

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.
X	JP 2021-99920 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims 1, 6, paragraphs [0043], [0079], [0080], [0095], [0111], [0116]-[0118]	1-4, 7-17, 19, 20
A		5, 6, 18
A	JP 2018-18803 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 01 February 2018 (2018-02-01) entire text, all drawings	1-20
A	JP 2022-9931 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 14 January 2022 (2022-01-14) entire text, all drawings	1-20

☐ 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

22 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/JP2023/015844

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-99920	A	01 July 2021	(Family: none)	
JP	2018-18803	A	01 February 2018	(Family: none)	
JP	2022-9931	A	14 January 2022	(Family: none)	

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; H01M 4/68(2006.01)i; H01M 10/12(2006.01)i FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B; H01M4/68 A; H01M10/12 Z														
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; H01M4/68; H01M10/12														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			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				
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												
X	JP 2021-99920 A（株式会社GSユアサ）01.07.2021（2021-07-01） 請求項1, 6, [0043], [0079]-[0080], [0095], [0111], [0116]-[0118]	1-4, 7-17, 19, 20												
A		5, 6, 18												
A	JP 2018-18803 A（株式会社GSユアサ）01.02.2018（2018-02-01） 全文, 全図	1-20												
A	JP 2022-9931 A（株式会社GSユアサ）14.01.2022（2022-01-14） 全文, 全図	1-20												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 22.06.2023	国際調査報告の発送日 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） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

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/JP2023/015844

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-99920	A	01.07.2021	(ファミリーなし)	
JP	2018-18803	A	01.02.2018	(ファミリーなし)	
JP	2022-9931	A	14.01.2022	(ファミリーなし)	