

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087749 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081945
- (22) 国際出願日: 2014年12月3日(03.12.2014)
- (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 2013-256387 2013年12月11日(11.12.2013) JP
特願 2014-068055 2014年3月28日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 新神戸電機株式会社(SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宇田川 悠(UDAGAWA Yuu).
- (74) 代理人: 西浦 ▲嗣▼晴(NISHIURA Tsuguharu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目9番13号 三会堂ビルディング8階 西浦特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: VALVE-REGULATED LEAD-ACID STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 制御弁式鉛蓄電池

(57) Abstract: Provided is a valve-regulated lead-acid storage battery operated in a partial state of charge and having excellent cycle characteristics. Carbon black and graphite are added to a negative electrode active material for a negative electrode plate forming the valve-regulated lead-acid storage battery. A graphite having an average particle size of no more than 90 μm and having a DBP absorption of at least 55 ml/100 g is used as the graphite added to the negative electrode active material.

(57) 要約: 部分充電状態で運用される制御弁式鉛蓄電池において、サイクル特性に優れる制御弁式鉛蓄電池を提供する。制御弁式鉛蓄電池を構成する負極板の負極活物質にカーボンブラック及び黒鉛を添加する。負極活物質に添加する黒鉛として、平均粒径が90 μm以下であり、且つDBP吸油量が55 ml/100 g以上の黒鉛を用いる。



WO 2015/087749 A1

明 細 書

発明の名称：制御弁式鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、部分充電状態で使用される制御弁式鉛蓄電池に関するものである。

背景技術

[0002] 風力や太陽光発電等の蓄電及び系統電力の平準化に利用される鉛蓄電池には、一般的に制御弁式鉛蓄電池が用いられている。この制御弁式鉛蓄電池は、常に部分充電状態（P S O C : P a r t i a l S t a t e o f C h a r g e）と呼ばれる充電不足状態に保たれ、しかも大電流のパルス充放電が行われるなど、過酷な使用条件で使用できることが要求されている。しかしながら、P S O C 状態で充放電を繰り返すと、負極で放電物質である硫酸鉛の結晶が成長・粗大化し、可逆性が失われる問題（サルフェーション）が生じる。これに対して、下記特許文献 1（特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 6 0 号公報）には、P S O C 状態で使用される鉛蓄電池の負極として、負極活物質にカーボンブラック（アセチレンブラック）を添加して得られる鉛蓄電池用負極を用いる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 6 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献 1 に記載されている鉛蓄電池は、自動車用途を指向したものであり、自然エネルギーの蓄電及び系統電力の平準化に利用される鉛蓄電池に適用した場合には、サイクル特性が十分でないことが、本発明者らの検討の結果から明らかとなった。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、部分充電状態で運用さ

れる制御弁式鉛蓄電池において、サイクル特性に優れる制御弁式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

- [0006] 本発明が改良の対象とする制御弁式鉛蓄電池は、負極活物質にカーボンブラックを含む負極板を備える制御弁式鉛蓄電池である。負極活物質には、カーボンブラックに加えて、黒鉛が含まれている。本発明で用いる黒鉛は、平均粒径が $90\mu\text{m}$ 以下で、且つDBP吸油量が $55\text{ml}/100\text{g}$ 以上の黒鉛である。
- [0007] ここで、「平均粒径」は、レーザー回折・散乱法により測定される体積基準の累積分布が50%となる粒子径(D50)を意味する。また、「DBP吸油量」は、JIS K-6221(1982)に記載される吸油量B法(へら練り法)により求めた吸油量である。なお、黒鉛のDBP吸油量が高いことは、一般的に、黒鉛の結晶性が高いことを示す。
- [0008] このような平均粒径およびDBP吸油量を有する黒鉛をカーボンブラックと一緒に負極活物質に添加すると、PSOC状態で使用する鉛蓄電池の場合でも、初期容量を維持しながらサイクル特性が向上する。すなわち、平均粒径が小さく、しかも結晶性が高い(層状構造が破壊されていない)黒鉛を、カーボンブラックと一緒に含有する負極活物質を用いた負極板を備えることにより、従来よりも高いサイクル特性を示す制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。
- [0009] なお、平均粒径が小さく且つ結晶性が高い黒鉛であれば、黒鉛の平均粒径の下限值及びDBP吸油量の上限値は限定されない。ただし黒鉛材料の入手可能性を考慮すると、黒鉛の平均粒径の下限值は $1\mu\text{m}$ 程度で、黒鉛のDBP吸油量の上限値は $300\text{ml}/100\text{g}$ 程度であると考えられる。
- [0010] 負極活物質に添加する黒鉛は、平均粒径が $1\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ であり、且つDBP吸油量が $65\text{ml}/100\text{g}$ 以上である黒鉛を添加するのが好ましい。このような数値範囲の平均粒径およびDBP吸油量を示す黒鉛を用いると、サイクル特性が向上するだけでなく、初期容量も向上させることができる。

- 。
- [0011] また黒鉛は、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であり、且つDBP吸油量が $85\ \text{ml}/100\ \text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。このような数値範囲の平均粒径およびDBP吸油量を有する黒鉛を用いると、初期容量が維持または向上しながらサイクル特性が格段に向上する。
- [0012] また、黒鉛の含有量は、好ましくは、負極活物質100質量%に対して0.5～3.0質量%である。黒鉛の含有量をこのような数値範囲に調整すると、初期容量とサイクル特性がともに向上する制御弁式鉛蓄電池を確実に得ることができる。
- [0013] さらに好ましくは、黒鉛の含有量は、負極活物質100質量%に対して1.0～3.0質量%である。黒鉛の含有量をこのような数値範囲に調整すると、初期容量が維持または向上しながらサイクル特性が格段に向上する制御弁式鉛蓄電池を確実に得ることができる。
- [0014] 一方、カーボンブラックの含有量は、負極活物質100質量%に対して0.3～3.0質量%に調整するのが好ましい。カーボンブラックの含有量をこのような数値範囲に調整すると、黒鉛の含有量が比較的少ない場合でも、初期容量とサイクル特性がともに向上する制御弁式鉛蓄電池が得られる。
- [0015] より好ましくは、カーボンブラックの含有量は、負極活物質100質量%に対して1.5～3.0質量%に調整する。カーボンブラックの含有量をこのような数値範囲に調整することにより、黒鉛の含有量が比較的少ない場合でも、初期容量が維持または向上しながらサイクル特性が格段に向上する制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。
- [0016] なお、負極活物質に添加す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、チャンネルブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。中でも、アセチレンブラックを用いると、アセチレンブラック以外のカーボンブラックを用いた場合に比べて、サイクル特性を高くすることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本例の制御弁式鉛蓄電池は、例えば以下のように作製することができる。

[0018] (負極板)

まず、負極活物質は一酸化鉛を主成分とする鉛粉に対して、少なくともカーボンプラック（アセチレンブラック）、及び平均粒径が $90\mu\text{m}$ 以下であり且つDBP吸油量が $55\text{ml}/100\text{g}$ 以上である黒鉛を添加する。また、必要に応じて硫酸バリウム、補強用短繊維（アクリル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等）等を添加して混練した混合物を準備する。この混合物に水及びリグニンスルホン酸ナトリウムを加えて混合し、さらに希硫酸を加えて負極活物質ペーストを作製する。

[0019] カーボンプラックとして添加するアセチレンブラックの含有量は、初期容量を少なくとも維持しながらサイクル特性を向上させる観点から、負極活物質 100 質量%に対して $0.1\sim5.0$ 質量%であることが好ましい。また、サイクル特性を向上させるだけでなく初期容量も向上させることを考慮すると、負極活物質 100 質量%に対して $0.1\sim3.0$ 質量%であることが好ましい。さらに初期容量を向上させるとともに高いサイクル特性を得るためには、負極活物質 100 質量%に対して、 $1.5\sim3.0$ 質量%であることが好ましい。

[0020] 黒鉛の含有量は、初期容量を少なくとも維持しながらサイクル特性を向上させることを考慮すれば、負極活物質 100 質量%に対して $0.5\sim5$ 質量%にすればよい。また、サイクル特性を向上させるだけでなく初期容量も向上させることを考慮すると、負極活物質 100 質量%に対して $0.5\sim3.0$ 質量%であることが好ましい。さらに初期容量を向上させるとともに高いサイクル特性を得るためには、負極活物質 100 質量%に対して、 $1.0\sim3.0$ 質量%であることがより好ましい。

[0021] なお、黒鉛のDBP吸油量は上述のへら練り法により求めることができる。

[0022] 黒鉛の平均粒径は、初期容量を少なくとも維持しながらサイクル特性を向

上させる観点から、上述のように $90\mu\text{m}$ 以下にすればよい。また、サイクル特性を向上させるだけでなく初期容量も向上させる観点から、 $1\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ が好ましく、初期容量を向上させるとともにサイクル特性をさらに向上させる観点から、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、平均粒径は上述の粒子径($D50$)として求める。

[0023] また、黒鉛のDBP吸油量は、初期容量を少なくとも維持しながらサイクル特性を向上させる観点から、上述のように $55\text{ml}/100\text{g}$ 以上にすればよい。また、サイクル特性を向上させるだけでなく初期容量も向上させる観点から、 $65\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることが好ましく、初期容量を向上させるとともにサイクル特性をさらに向上させる観点から、 $85\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることがより好ましい。なお、DBP吸油量は、上限に制限はないが、実用的な観点から $500\text{ml}/100\text{g}$ 以下でよく、現実的には $300\text{ml}/100\text{g}$ 以下であればよいと考えられる。

[0024] また、放電特性をより向上させるためには、リグニンスルホン酸ナトリウムを添加しても良い。リグニンスルホン酸ナトリウムを含む場合、その含有量は、負極活物質 100 質量%に対して $0.05\sim 1$ 質量%が好ましく、 $0.1\sim 0.8$ 質量%がより好ましく、 $0.2\sim 0.6$ 質量%が更に好ましい。

[0025] また、補強用短繊維を含む場合、その含有量は、負極活物質 100 質量%に対して $0.01\sim 0.3$ 質量%が好ましく、 $0.02\sim 0.1$ 質量%がより好ましい。

[0026] 硫酸バリウムを用いる場合、その含有量は、負極活物質 100 質量%に対して $0.01\sim 2$ 質量%とすることが好ましく、 $0.1\sim 1.5$ 質量%とすることがより好ましい。

[0027] 次に、上記のようにして作製した負極活物質ペーストを集電体格子に充填して、熟成した後に、乾燥させ、未化成の負極板を作製する。

[0028] 集電体格子としては、鉛-カルシウム-錫合金、鉛-カルシウム合金、またはこれらに砒素、セレン、銀、ビスマスを微量添加した鉛-カルシウム-

錫系合金、鉛－カルシウム系合金などからなるものを使用することができる。

[0029] 熟成条件は、温度 35～85℃、湿度 50～90%の雰囲気中で 40～60 時間とすることが好ましい。乾燥条件は、温度 50～80℃で 15～30 時間とすることが好ましい。

[0030] (正極板)

正極板は、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、一酸化鉛を主成分とする鉛粉に対して、補強用短繊維を加えた後、水及び希硫酸を加える。これを混練して正極活物質ペーストを作製する。正極活物質ペーストを作製するに際しては、鉛丹 (Pb_3O_4) を加えてもよい。この正極活物質ペーストを集電体 (集電体格子等) に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の正極が得られる。正極活物質ペーストにおいて、補強用短繊維の含有量は、正極活物質の全質量を基準として 0.005～0.3 質量%が好ましい。集電体格子の種類、熟成条件、乾燥条件は、負極の場合とほぼ同様である。

[0031] (制御弁式鉛蓄電池の組み立て)

組み立て工程では、例えば、上記のように作製した負極及び正極を、リテーナ (セパレータ) を介して積層し、同極性の極板同士をストラップで連結させて極板群を得る。この極板群を電槽内に配置して未化成電池を作製する。次に、未化成電池に希硫酸を入れて化成処理を行う。続いて、希硫酸を一度抜いた後、電解液 (希硫酸) を入れることにより鉛蓄電池が得られる。希硫酸の比重 (20℃換算) は、1.25～1.35 が好ましい。電槽の材質は、特に制限されるものではなく、具体的には、ポリプロピレン、ABS、変性 PPE (ポリフェニレンエーテル) 等を用いることができる。

[0032] 蓋体は、先に述べた電槽の開口部を閉塞するものであれば、特に制限されるものではなく、材質についても、電槽と同じでも、異なるものでも使用することができる。但し、加熱した際の変形による蓋体の脱落が発生しないように、熱膨張係数が同程度のものを用いることが好ましい。

[0033] 制御弁は、充電時に発生する酸素ガスの中で、負極のガス吸収反応で吸収しきれなかった過剰ガスを、電槽外へ排出するためのものである。材質は、耐薬品性（耐酸性、耐シリコンオイル）、耐摩耗性、耐熱性に優れた材質、具体的には、フッ素ゴムを用いることが好ましい。

[0034] リテナー（セパレータ）の材質としては、ガラス繊維等が挙げられる。なお、化成条件、及び、希硫酸の比重は、電極のサイズに応じて調整することができる。また、化成処理は、組み立て工程において実施されることに限られず、電極製造工程において実施してもよい。

実施例

[0035] 以下、本例で用いた実施例について、具体的に説明する。

[0036] （実施例１）

<負極板の作製>

鉛粉１００質量％に対して、アセチレンブラック（商品名：デンカブラック、電気化学工業株式会社製）１．５質量％と、黒鉛（商品名：ＵＰ－５、日本黒鉛工業株式会社製、平均粒径：５μm、DBP吸油量：２２０ml／１００g）２質量％と、硫酸バリウム１質量％と、ポリエチレンテレフタレート繊維（PET繊維）０．０３質量％と、リグニンスルホン酸ナトリウム（商品名：バニレックスN、日本製紙株式会社製）０．５質量％を添加した後乾式混合した。次に、希硫酸（比重１．２６／２０℃換算）及び水を加えながら混練して負極活物質ペーストを作製した。一方、鉛－カルシウムスズ合金を溶融、鋳造して、縦：１３１．０mm、横：１１６．０mm、厚み：２．５mmの集電体格子を作製した。この集電体格子に、準備した負極活物質ペーストを充填した後、以下の熟成、乾燥条件により負極板を作製した。

[0037] 熟成条件・・・温度：４０℃、湿度：９８％、時間：４０時間

乾燥条件・・・温度：６０℃、時間：２４時間

黒鉛の吸油量は、へら練り法により、フタル酸ジブチル（DBP）を少量ずつ黒鉛へ滴下し、黒鉛試料全体が塊となった時のDBP滴下量を測定した

。また、黒鉛の平均粒径（D50）は、JIS R1629記載の方法で測定した。

[0038] ＜正極板の作製＞

鉛粉の全質量を基準として、0.15質量%のポリエチレン繊維からなるカットファイバー、6質量%の鉛丹を鉛粉に対して添加した後に乾式混合した。次に、希硫酸（比重1.26／20℃換算）及び水を加えて混練して正極活物質ペーストを作製した。鉛－カルシウムスズ合金を溶融、鑄造して、縦：130.0mm、横：115.0mm、厚み：4.05mmの集電体格子を作製した。正極活物質ペーストを集電体格子へ充填した後、以下の熟成、乾燥条件により正極板を作製した。

[0039] 熟成条件1・・・温度：80℃、湿度：98%、時間：10時間

熟成条件2・・・温度：65℃、湿度：75%、時間：11時間

乾燥条件・・・温度：60℃、時間：24時間

＜電池の組み立て＞

未化成の負極板及び未化成の正極板が交互に積層されるように、ガラス繊維製のリテーナ（制御弁式鉛蓄電池用のセパレータ）を介して3枚の未化成負極板及び2枚の未化成正極板を積層した後に、同極性極板の耳部同士をストラップで連結させて極板群を作製した。極板群を電槽へ挿入し、比重が1.050（20℃）の希硫酸電解液を注液し、理論容量の250%の課電量、化成時間が40時間、周囲温度が40℃の条件で化成した。化成後に電解液を排出し、ガラス繊維製のリテーナを介して1枚の既化成負極板及び2枚の既化成正極板を積層した後に所定量の電解液（比重1.275希硫酸）を注入し安全弁を装着して制御弁式鉛蓄電池を組み立てた。

[0040] （実施例2）～（実施例16）及び（比較例1）～（比較例7）

負極板を表1に示す材料及び組成にした以外は、実施例1と同様にして制御弁式鉛蓄電池を得た。

[0041] ＜電池性能の評価＞

上記の制御弁式鉛蓄電池について、電池性能（初期容量及びサイクル特性

）を下記のとおり測定した。比較例１の初期容量及びサイクル特性の測定結果をそれぞれ１００とし、実施例の各特性を相対評価した。結果を表１に示す。

[0042] （初期容量）

上記の制御弁式鉛蓄電池に対して、以下の（a）～（d）の手順で初期容量試験を実施して、電池性能を評価した。なお、この試験は、２５℃に管理された環境で行った。

[0043] 電池の１０時間率容量を４Ａｈとして、以下の手順で試験を行った。

[0044] （a）０．４Ａ、終止電圧１．８０Ｖ、で放電する

（b）０．４Ａ、制御電圧２．４２Ｖ、で２４時間充電する

（c）２４時間以上休止する

（d）上記（a）～（c）の手順を２回繰り返す。

[0045] 鉛蓄電池の２回目の放電容量を初期容量とした。初期容量の評価は、以下の基準で行った。

[0046] ○：初期容量が向上した（初期容量が１００を超え１２０未満の場合）

△：初期容量が維持された（初期容量が９５以上１００以下の場合）

×：初期容量が減少した（初期容量が９５未満の場合）

（サイクル特性（鉛蓄電池のＰＳＯＣサイクル試験））

上記の制御弁式鉛蓄電池に対して、以下の（e）～（h）の手順でＰＳＯＣサイクル試験を実施して評価した。なお、この試験は、２５℃に管理された環境で行った。

[0047] 電池の１０時間率容量を４Ａｈとして、以下の手順で試験を行った。

[0048] （e）０．４Ａで９時間放電する

（f）２．０Ａで１時間充電する

（g）１．６Ａで１．２５時間充電する

（h）上記（e）～（g）の手順で繰り返し、１００サイクル経過毎に１０時間率の放電容量を測定する。

[0049] 鉛蓄電池の放電容量が、初期容量比７０％に達したときのサイクル数をＰ

SOC寿命サイクル特性として評価した。サイクル特性の評価は、以下の基準で行った。

- [0050] ◎：サイクル特性が格段に向上した（サイクル特性が130以上の場合）
○：サイクル特性が維持されまたは向上した（サイクル特性が100以上130未満の場合）

×：サイクル特性が減少した（サイクル特性が100未満の場合）

このようにして評価した初期容量およびサイクル特性から、制御弁式鉛蓄電池の電池性能を総合的に評価した。なお、総合評価は、以下の基準で行った。

- [0051] ◎：初期容量が維持されまたは向上し、サイクル特性が格段に向上した（初期容量が100を超え、かつ、サイクル特性が130以上の場合）

●：初期容量、サイクル特性が、ともに向上した（初期容量が100を超え、かつ、サイクル特性が100を超え130に満たない場合）

○：初期容量が維持されながらサイクル特性が向上した（初期容量が95以上100以下、かつ、サイクル特性が100を超え130に満たない場合）

×：初期容量、サイクル特性の少なくともいずれかが低下（初期容量が95未満である場合、または、サイクル特性が100以下である場合）

[表1]

	鉛粉		カーボンブラック		黒鉛				電池性能		
	質量%	製品名	質量%	製品名	平均粒径	DBP吸油量	質量%	初期容量	サイクル特性	総合評価	
比較例1	100	—	—	—	—	—	—	100	—	100	—
実施例1	100	デンカブラック	1.5	UP-5	5 μ m	220ml/100g	2	108	○	155	◎
実施例2	100	デンカブラック	1.5	UP-10	10 μ m	180ml/100g	2	110	○	201	◎
実施例3	100	デンカブラック	1.5	SP-20	12 μ m	90ml/100g	2	110	○	132	◎
実施例4	100	デンカブラック	1.5	ACB150	50 μ m	75ml/100g	2	102	○	125	●
実施例5	100	デンカブラック	1.5	ACB100	80 μ m	55ml/100g	2	98	△	113	○
比較例2	100	デンカブラック	1.5	ACB50	300 μ m	40ml/100g	2	89	×	130	×
比較例3	100	デンカブラック	1.5	ACB100(分級)	100 μ m	50ml/100g	2	94	×	121	×
比較例4	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	0	102	○	99	×
実施例6	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	0.5	103	○	123	●
実施例7	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	106	○	136	◎
実施例8	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	2	105	○	173	◎
実施例9	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	3	102	○	142	◎
実施例10	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	5	100	△	110	○
比較例5	100	デンカブラック	1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	7	75	×	85	×
比較例6	100	デンカブラック	0	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	102	○	91	×
実施例11	100	デンカブラック	0.1	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	103	○	105	●
実施例12	100	デンカブラック	0.3	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	104	○	114	●
実施例13	100	デンカブラック	1.5	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	110	○	158	◎
実施例14	100	デンカブラック	3	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	105	○	130	◎
実施例15	100	デンカブラック	5	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	100	△	103	○
比較例7	100	デンカブラック	7	UP-10	10 μ m	180ml/100g	1	82	×	75	×
実施例16	100	バルカンXC72	1.5	UP-10	10 μ m	180ml/100g	2	95	△	108	○

[0052] なお、表1中の各材料の詳細は以下の通りである。

[0053] UP-5 : DBP吸油量が220 ml / 100 g、平均粒径(D50)が5 μ mの黒鉛(日本黒鉛工業株式会社製)、

UP-10 : DBP吸油量が180 ml / 100 g、平均粒径(D50)が10 μ mの黒鉛(日本黒鉛(株)製)、

SP-20 : DBP吸油量が90 ml / 100 g、平均粒径(D50)が12 μ mの黒鉛(日本黒鉛工業株式会社製)、

ACB150 : DBP吸油量が75 ml / 100 g、平均粒径(D50)が50 μ mの黒鉛(日本黒鉛工業株式会社製)、

ACB100 : DBP吸油量が55 ml / 100 g、平均粒径(D50)が80 μ mの黒鉛(日本黒鉛工業株式会社製)、

ACB100(分級) : DBP吸油量が50 ml / 100 g、平均粒径(D50)が100 μ mの黒鉛(ACB100を発明者が分級して、ACB100の平均粒径を大きくしたもの)、

ACB50 : DBP吸油量が40 ml / 100 g、平均粒径(D50)が300 μ mの黒鉛(日本黒鉛工業株式会社製)、

デンカブラック : アセチレンブラック(電気化学工業株式会社製)、

バルカンXC72 : ファーネスブラック(CABOT社製)、

パールレックスDP : 高純度変性リグニンスルホン酸ナトリウム(日本製紙株式会社製)、

バニレックスN : 高純度部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(日本製紙株式会社製)。

[0054] 表1より、比較例1を基準にすると、実施例1~5(平均粒径: 5~80 μ m、DBP吸油量: 55~220 ml / 100 g)で、初期容量が維持されまたは向上しながらサイクル特性が向上していることが分かる。このうち、実施例1~4(平均粒径: 5~50 μ m、DBP吸油量: 75~220 ml / 100 g)では、サイクル特性が向上するだけでなく初期容量も向上していることが分かる。さらに、実施例1~3(平均粒径: 5~12 μ m、D

B P 吸油量：90～220 ml / 100 g）では、初期容量の向上とともに特性が格段に向上する（いずれもサイクル特性が130以上である）ことが分かる。

[0055] なお、比較例2（平均粒径、DBP吸油量ともに、本発明の条件を満たさない場合）では、初期容量が低下した（初期容量が95に満たなかった）。また、比較例3（DBP吸油量は本発明の条件を満たすが、平均粒径が本発明の条件を満たさない場合）でも、初期容量が低下した（初期容量が95に満たなかった）。

[0056] また、実施例6～10（平均粒径：10 μ m、DBP吸油量：180 ml / 100 g、添加量：0.5～5.0質量%の黒鉛）で、初期容量を維持しまたは向上させながらサイクル特性が向上していることが分かる。このうち、実施例6～9（平均粒径：10 μ m、DBP吸油量：180 ml / 100 g、添加量：0.5～3.0質量%の黒鉛）では、サイクル特性が向上するだけでなく初期容量も向上していることが分かる。さらに、実施例7～9（平均粒径：10 μ m、DBP吸油量：180 ml / 100 g、添加量：1.0～3.0質量%の黒鉛）では、初期容量の向上とともにサイクル特性が格段に向上する（サイクル特性が130以上である）ことが分かる。なお、比較例4（黒鉛を添加しない場合）はサイクル特性に殆ど変化はなく、比較例5（黒鉛の添加量が7質量%の場合）は初期容量、サイクル特性がともに低下した。

[0057] さらに、実施例11～15（アセチレンブラックの添加量：0.1～5.0質量%）では、黒鉛（平均粒径：10 μ m、DBP吸油量：180 ml / 100 g）の添加量が1質量%と比較的少ない場合でも、初期容量が維持されまたは向上するとともにサイクル特性が向上していることが分かる。このうち、実施例11～14（アセチレンブラックの添加量が0.1～3.0質量%）では、サイクル特性が向上するだけでなく初期容量も向上していることが分かる。さらに、実施例13及び14（アセチレンブラックの添加量が1.5～3.0質量%）では、初期容量が向上するとともにサイクル特性が

格段に向上する（いずれもサイクル特性が130以上である）ことが分かる。なお、比較例6（アセチレンブラックを添加しない場合）はサイクル特性が低下し、比較例7（アセチレンブラックの添加量が7質量%の場合）は初期容量、サイクル特性がともに低下した。

[0058] なお、実施例16（アセチレンブラックの代わりにファーネスブラックを用いた場合）も初期容量を維持しながらサイクル特性が向上することが分かった。しかしながら、実施例2と実施例16を対比すると、ファーネスブラックに対してアセチレンブラックを用いた場合は、サイクル特性が向上するだけでなく初期容量も向上することが分かる。

[0059] このように、本発明の条件を満たす負極板を備えることにより、初期容量を維持または向上しながらサイクル特性に優れる制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。

[0060] 以上、本発明の実施の形態について具体的に説明したが、本発明はこれらの実施の形態および実施例に限定されるものではない。すなわち、上記の実施の形態及び実施例に記載されている条件は、特に記載がない限り、本発明技術的思想に基づく変更が可能である。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、部分充電状態で運用される制御弁式鉛蓄電池において、カーボンブラックに加えて、平均粒径が $90\mu\text{m}$ 以下で、且つDBP吸油量が $55\text{ml}/100\text{g}$ 以上の黒鉛を負極活物質に含有させることにより、サイクル特性に優れる制御弁式鉛蓄電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質にカーボンブラックが含まれる負極板を備える、制御弁式鉛蓄電池であって、
- 前記負極活物質には、平均粒径が $90\mu\text{m}$ 以下であり、且つDBP吸油量が $55\text{ml}/100\text{g}$ 以上である黒鉛がさらに含まれていることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記黒鉛は、前記平均粒径が $1\mu\text{m}\sim60\mu\text{m}$ であり、且つ前記DBP吸油量が $65\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記黒鉛は、前記平均粒径が $1\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ であり、且つ前記DBP吸油量が $85\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記黒鉛の含有量が、前記負極活物質100質量%に対して0.5～3.0質量%である、請求項1に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記黒鉛の含有量が、前記負極活物質100質量%に対して1.0～3.0質量%である、請求項1に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記カーボンブラックの含有量が、前記負極活物質100質量%に対して0.1～3.0質量%である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記カーボンブラックの含有量が、前記負極活物質100質量%に対して1.5～3.0質量%である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の制御弁式鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記カーボンブラックがアセチレンブラックである請求項1乃至5のいずれか1項に記載の制御弁式鉛蓄電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/14(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)

H01M4/62, H01M4/14

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
Y	JP 2008-153128 A (NTT Data EX Techno Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1, 3; paragraphs [0046], [0047], [0061], [0089], [0111], [0129], [0132]; fig. 14 & US 2010/0051857 A1 & WO 2008/075514 A1 & CN 101529623 A & TW 200836389 A	1-8
Y	JP 2007-173112 A (NTT Data EX Techno Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), claim 3; paragraphs [0014], [0016], [0044]; fig. 6, 7 (Family: none)	1-8

☒ 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
05 January 2015 (05.01.15)

Date of mailing of the international search report
20 January 2015 (20.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081945

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 05-174825 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 13 July 1993 (13.07.1993), paragraph [0007]; fig. 2 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/14(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. H01M4/62, H01M4/14			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	
Y	JP 2008-153128 A（株式会社エヌ・ティ・ティ・データ・イー・エックス・テクノ）2008.07.03, 請求項1、請求項3、【0046】、【0047】、【0061】、【0089】、【0111】、【0129】、【132】、図14 & US 2010/0051857 A1 & WO 2008/075514 A1 & CN 101529623 A & TW 200836389 A	1-8	
Y	JP 2007-173112 A（株式会社エヌ・ティ・ティ・データ・イー・エックス・テクノ）2007.07.05, 請求項3、【0014】、【0016】、【0044】、図6、図7（ファミリーなし）	1-8	
☒ 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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）		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 05.01.2015		国際調査報告の発送日 20.01.2015	
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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 5799

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 05-174825 A (新神戸電機株式会社) 1993. 07. 13, 【0007】、 図2 (ファミリーなし)	1-8