

(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  
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/071017 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/06 (2006.01) H01M 50/434 (2021.01)  
H01M 4/14 (2006.01) H01M 50/44 (2021.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 50/451 (2021.01)  
H01M 10/12 (2006.01) H01M 50/46 (2021.01)  
H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/489 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034670

(22) 国際出願日: 2023年9月25日(25.09.2023)

(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 2022-153988 2022年9月27日(27.09.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社GS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: 安藤 和成 (ANDO Kazunari); 〒4310452 静岡県湖西市境宿555番地 株式会社

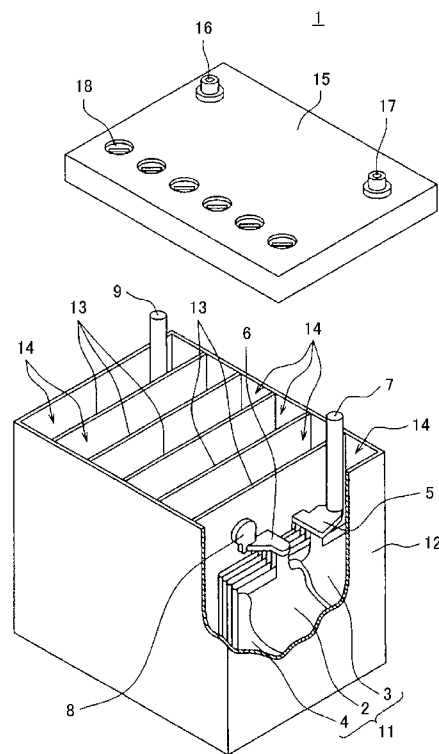
G S ユアサ エナジー 内 Shizuoka (JP). 伊藤 悦子 (ITO Etsuko); 〒4310452 静岡県湖西市境宿555番地 株式会社GSユアサ エナジー 内 Shizuoka (JP).

(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,

(54) Title: LEAD ACID STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池



(57) Abstract: A lead acid storage battery which is provided with a positive electrode plate, a negative electrode plate, a separator that is interposed between the positive electrode plate and the negative electrode plate, and an electrolyte solution, wherein: the positive electrode plate contains a positive electrode material; the negative electrode plate contains a negative electrode material; the negative electrode material contains elemental Bi; the content of elemental Bi in the negative electrode material is 100 ppm to 300 ppm on a mass basis; and the separator comprises a resin base material, while having a conductive layer between the negative electrode plate and the resin base material.

(57) 要約: 正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液と、を備え、正極板は、正極電極材料を含み、負極板は、負極電極材料を含み、負極電極材料は、Bi元素を含み、負極電極材料中のBi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下であり、前記セパレータは、樹脂基材を含み、負極板と樹脂基材との間に導電層を有する、鉛蓄電池。

WO 2024/071017 A1

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, 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

### 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。鉛蓄電池は、正極板および負極板と、これらの間に介在するセパレータと、電解液と、を含む。鉛蓄電池のセパレータには、様々な性能が要求される。

[0003] 特許文献1は、「鉛蓄電池セパレータであって、前記鉛蓄電池セパレータは、多孔質膜及び／又は繊維状マット、ならびに前記多孔質膜及び／又は前記繊維状マットの内部又は上部に1つ以上の導電性要素又は核生成添加剤、を備える、鉛蓄電池セパレータ」を提案している。

[0004] 特許文献2は、「粒子、繊維、又は材料のうち少なくとも1つを備える少なくとも1つの電氣的に非伝導性、伝導性、又は半導体の層、フィルム、コーティング、堆積、又は材料を有する多孔性の膜又は基板を備える鉛蓄電池セパレータであって、前記粒子、繊維、又は材料は、シリカ、酸化シリコン、アルミナ、酸化アルミニウム、及びそれらの組み合わせ、ブレンド、又は混合物のうち少なくとも1つを備える、鉛蓄電池セパレータ」を提案している。

[0005] 特許文献3は、「二酸化鉛を含有する正極活物質を有する正極板と、金属鉛を含有する負極活物質を有する負極板とが、セパレータを介して複数枚交互に積層された極板群を備え、前記極板群が電解液に浸漬されてセルを構成し、化成後の正極板の平面度が4.0mm以下であり、前記負極活物質中のビスマスの含有量が0.5ppm以上250ppm以下であることを特徴とする鉛蓄電池」を提案している。

[0006] 特許文献4は、「Sbを含まない負極格子からなる負極板と、Sbを含まない正極格子で構成され正極活物質と接する表面の少なくとも一部に正極活

物質量の0.01～0.20wt%のSbを含む層を有する正極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にBiを負極活物質量に対して0.02～0.10wt%含むことを特徴とする鉛蓄電池」を提案している。

[0007] 特許文献5は、「非Sb系負極格子と、Baを0.1～3重量%、グラファイトもしくはカーボンを0.1～2.5重量%含む負極活物質とを有する負極板を備え、前記負極活物質がSb、Sn、Bi、Zn、Se、Mn、Ca、Mg、Srの群から選ばれた少なくとも1種を含む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

[0008] 特許文献1：特表2020-533741号公報  
特許文献2：特表2018-530125号公報  
特許文献3：特開2021-163612号公報  
特許文献4：特開2006-079973号公報  
特許文献5：特開2003-142085号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 近年の鉛蓄電池、特に、アイドリングストップ・スタート（ISS）制御される車両用の鉛蓄電池は、従前の一般始動用鉛蓄電池とは異なる条件で使用される。そのような鉛蓄電池は、例えば部分充電状態（PSOC）で使用される。PSOCからエンジン停車中に鉛蓄電池が充電されずに放電され続けると、放電深度（以下、「DOD」と称する。）が深くなる。近年、車両に搭載される電装品や通信機器による電気負荷が大きくなり、鉛蓄電池からの放電容量も多くなってきた。そうした電装品や通信機器の負荷増大に対応するため、充放電サイクル試験の条件は従前と比較して厳しくなりつつある

。例えばDOD17.5%まで放電させる充放電サイクル試験での寿命改善が強く求められている。

[0010] 深いDODで使用されることによる鉛蓄電池の劣化の要因の一つは、負極電極材料の充電受入性の低下、正極電極材料と正極格子との界面に形成される高抵抗層によるインピーダンスの増加などである。

[0011] 負極電極材料にBiを添加すると、充電電流（通電電流）が増大するため、負極板の充電受入性が向上する。一方、深いDODまで放電させる深放電サイクルでは、負極板の充電受入性が向上すると、負極板の上下方向で反応の不均一化が発生し、負極板上部での充放電反応とガス発生反応が選択的に起こる傾向がある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本開示の一側面は、正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、電解液と、を備え、前記正極板は、正極電極材料を含み、前記負極板は、負極電極材料を含み、前記負極電極材料は、Bi元素を含み、前記負極電極材料中の前記Bi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下であり、前記セパレータは、樹脂基材を含み、前記負極板と前記樹脂基材との間に導電層を有する、鉛蓄電池に関する。

### 発明の効果

[0013] 本開示によれば、深いDODで使用される鉛蓄電池の寿命性能が向上する。

### 図面の簡単な説明

[0014] [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切り欠き斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例

示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0016] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0017] 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、使用される状態に配置された鉛蓄電池の鉛直方向における上下方向を意味する。なお、正極板および負極板の各極板は、外部端子と接続するための耳部を備えている。例えば液式電池では、耳部は、極板の上部に上方に突出するように設けられている。

[0018] 本開示に係る鉛蓄電池は、制御弁式電池（VRLA型電池）でもよいが、Bi元素による作用効果を有効活用できる点で液式電池（ベント型電池）が好ましい。

[0019] 鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液を備える。電解液は硫酸を含む。正極板および負極板と電解液との間で硫酸イオンが移動することで充電と放電が進行する。放電時には、硫酸イオンが正極板および負極板に移動するため、電解液の密度が低下する。充電時には、硫酸イオンが正極板および負極板から電解液中に移動するため、電解液の密度が上昇する。

[0020] 正極板と負極板とセパレータは極板群を構成する。極板群は電解液とともに

にセルを構成する。1つの極板群は1つのセルを構成する。鉛蓄電池は1つ以上の電極群を具備することで1つ以上のセルを具備する。1つの極板群に含まれる正極板および負極板の枚数に特に限定はない。本開示に係る鉛蓄電池が具備する極板群は、例えば、正極板と負極板を合計で12枚以上含む。複数の極板群は、通常それぞれ個別のセル室に收容されて互いに直列に接続される。

[0021] 正極板は、正極電極材料を含む。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として、充電時には少なくとも二酸化鉛を含み、放電時には少なくとも硫酸鉛を含む。

[0022] 負極板は、負極電極材料を含む。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として、充電時には少なくとも鉛を含み、放電時には少なくとも硫酸鉛を含む。

[0023] (1) 本開示の一実施形態に係る鉛蓄電池は、正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、電解液と、を備え、前記正極板は、正極電極材料を含み、前記負極板は、負極電極材料を含み、前記負極電極材料は、Bi元素を含み、前記負極電極材料中の前記Bi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下であり、前記セパレータは、樹脂基材を含み、前記負極板と前記樹脂基材との間に導電層を有する。

[0024] 本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池は、深いDODで使用される場合でも優れた寿命性能が得られる。

[0025] (2) 上記(1)に記載の鉛蓄電池において、前記導電層は、炭素材料を含んでもよい。

[0026] 上記(2)に記載の鉛蓄電池は、軽量で導電性が高く、かつ優れたイオン伝導性を有する導電層を有し得る。また、負極板と電氣的に接続された炭素材料を起点に充電時に水の電気分解が促進され、ガスが発生しやすくなるため、電解液の成層化の抑制に有利になる。

[0027] (3) 上記(1)または(2)に記載の鉛蓄電池において、前記炭素材料

は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[0028] 上記（３）に記載の鉛蓄電池は、より軽量で導電性が高く、薄い導電層を有し得る。

[0029] （４）上記（１）～（３）のいずれか１つに記載の鉛蓄電池において、前記導電層の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0030] 上記（４）に記載の鉛蓄電池によれば、導電層の厚さを $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、負極板の全体に広がる強固な導電パスが形成され、負極板の上下方向での反応が均一化される。また、導電層の厚さを $30\ \mu\text{m}$ 以下とすることで内部抵抗の増加をできるだけ回避することができる。

[0031] （５）上記（１）～（４）のいずれか１つに記載の鉛蓄電池において、前記樹脂基材の表面に前記導電層が配置されていてもよい。

[0032] 上記（５）に記載の鉛蓄電池が具備する樹脂基材と一体化された導電層は、セパレータの製造プロセスで様々な方法で形成され得る。

[0033] （６）上記（１）～（５）のいずれか１つに記載の鉛蓄電池において、前記正極電極材料の質量の前記負極電極材料の質量に対する比は、 $1.2$ 以上、 $1.4$ 以下であってもよい。

[0034] 上記（６）に記載の鉛蓄電池によれば、負極電極材料の使用量が減少し、鉛蓄電池を軽量化できるとともに低コスト化できる。また、そのような場合でも、充電受入性が低下しにくく、負極板のサルフェーションも進行しにくい。

[0035] （７）上記（１）～（６）のいずれか１つに記載の鉛蓄電池は、アイドリングストップ・スタート（ＩＳＳ）制御される車両用であってもよい。ＩＳＳ制御される車両に搭載される鉛蓄電池は、深放電サイクル寿命を改善する必要性が大きいためである。

[0036] 本開示に係る負極電極材料は、所定量のBi（ビスマス）元素を含む。Bi元素は、負極電極材料の充電受入性を向上させる作用を有する。そのような作用は、Bi元素による水素発生過電圧の低減作用などに起因すると考え

られる。

[0037] 一般的に、鉛蓄電池の負極板は、深いDODまで放電させるサイクル試験では、上下方向で反応の不均一化を生じやすい。なぜなら、放電時には、負極板は全体的に比較的均一に放電されやすいが、充電時には、その充電条件（充電電圧、充電時間）により充電不足になる傾向がある。深放電時からの充電では、負極板上部で $PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$ の反応と $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応が競争的に進行するため、負極板下部に供給できる電子数が減少するためである。そのため、集電されやすい負極板の上部が選択的に充電され、負極板の下部は充電されにくい。つまり、負極板の下部には硫酸鉛が残留しやすい。同様の充放電が繰り返されると、負極板の下部で硫酸鉛が蓄積し、負極板の上下方向での反応の不均一化が促進される。

[0038] 負極板が所定量のBi元素を含む場合、負極板の上部では、Bi元素による水素発生過電圧の低減作用などに起因する充電受入性の向上により、より充電されやすくなる。一方、負極板の下部では、Bi元素の添加による充電受入性向上の効果は限定的であり、負極板の上下方向での反応の不均一化は、Bi元素を添加した場合、より顕著になる。

[0039] これに対し、負極板とセパレータとの間に導電層を有する場合、そのような負極板の上下方向での反応の不均一化が顕著に抑制される。導電層は、負極板の全体に広がる補助的な導電パスを負極板に付与していると考えられる。その結果、負極板全体に充電電流がより均一に分配されるようになる。

[0040] また、負極電極材料中のBiは、水素発生過電圧の低減作用により、充電時にガス発生を促進する作用を有する。充電電流の一部をガス発生反応に分配することで適度にガスが発生し、電解液を流動させようとする。導電層により負極板全体へ充電電流が分配されることにより、負極板の下部の負極電極材料の充電反応およびガス発生反応が促進される。ガス発生反応で発生したガスにより、負極板の下部付近での電解液の流動が促進されるため、充放電反応が負極板全体でより均一に進行するようになる。

[0041] 一方、負極板と対向して配置されている正極板は、負極板の充放電反応の

影響を受ける。負極板の上部が選択的に充電され、負極板の上下方向での反応の不均一化が進行すると、正極板においても同様に上下方向での反応の不均一化が進行する。これに対し、充放電反応が負極板全体でより均一に進行するようになると、正極板においても同様に充放電反応が正極板全体でより均一に進行するようになる。その結果、正極板の劣化によるインピーダンスの増加が抑制される。

[0042] 以上のような負極板と正極板における充放電反応の均一化の作用により、深いDOD（例えばDOD17.5%）まで放電させる厳しい条件で鉛蓄電池の充放電サイクル試験を行う場合でも寿命が改善する。

[0043] 負極電極材料中のBi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下に制限されることが必要である。Bi元素の含有率が質量基準で100ppm未満では、定電圧充電において鉛蓄電池が満充電状態に近づいた際に、充電電流が急激に減衰する傾向がある。つまりBi元素による負極電極材料の充電受入性を向上させる作用が十分に得られない。深放電サイクル試験は、そもそも充電電気を確保しにくい条件である。そのため、結局は集電されやすい負極板の上部が選択的に充電され、負極板の下部は充電されにくくなる。一方、Bi元素の含有率が質量基準で300ppmを超えると、定電圧充電において鉛蓄電池が満充電状態に近づいても、充電電流の減衰が生じにくいため、局所的に極板が過充電状態となりやすい。そのため、正極板の劣化によるインピーダンスの増加が大きくなり、鉛蓄電池の寿命が短くなる傾向がある。負極電極材料中のBi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、250ppm以下がより好ましく、150ppm以上、230ppm以下でもよい。

[0044] 導電層は、負極板とセパレータの樹脂基材との間に介在していればよい。導電層は、随時、負極板と接触して、負極板に補助的な導電パスを付与する。導電層は、負極板およびセパレータの樹脂基材とは別の独立した部材でもよく、負極板と一体化されてもよく、セパレータの樹脂基材と一体化されてもよい。つまりセパレータは樹脂基材のみで構成されてもよく、樹脂基材と

導電層で構成されていてもよく、他の構成要素を更に有してもよい。よって、セパレータと樹脂基材は同義の場合がある。

[0045] 独立した導電層は、イオン伝導性を有すればよいが、内部抵抗の上昇をできるだけ回避する観点から多孔質であることが好ましい。独立した導電層は、例えば、導電性繊維で構成された織布、不織布などでもよく、具体的には、カーボンペーパー、カーボンクロスなどを用い得る。

[0046] 負極板と一体化された導電層は、未化成の負極板に導電層を形成し、その後、熟成、乾燥させれば形成し得る。化成の前後のいずれかにおいて負極板の表面に導電性粒子をスプレーコートなどの方法で塗布してもよい。

[0047] セパレータの樹脂基材と一体化された導電層は、セパレータの製造プロセスで様々な方法で形成され得る。導電層は、セパレータの構成材料の少なくとも一部と導電性材料との複合層でもよい。複合層を構成する導電性材料は、導電性繊維、導電性粒子などでもよい。

[0048] いずれの形態の導電層も、炭素材料を含み得る。炭素材料は軽量で導電性が高く、かつ優れたイオン伝導性を確保するための多孔質構造を形成するのに適する。なお、炭素材料が鉛蓄電池内において負極板と接触する結果、負極板と電氣的に接続された炭素材料を起点に充電時に水の電気分解が促進され、ガスが発生しやすくなる。発生したガスによって電解液が攪拌される。つまり、 $Bi$  元素による電解液の流動に対する駆動力だけでなく、導電層によっても電解液の成層化が抑制される。よって、成層化抑制と負極板全体への充電電流の分配との相乗的作用が顕著になる。

[0049] 導電層を構成する炭素材料は、例えば、黒鉛、活性炭、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられる。これらの炭素材料は導電性を有する。炭素材料は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。カーボンブラックは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、高表面積カーボンブラックなどでもよい。炭素繊維は、カーボンナノファイバ、カーボンナノチューブなど

を用い得る。

- [0050] 導電層の厚さは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $2\ \mu\text{m}$ 以上でもよく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上でもよく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上でもよく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上でもよい。導電層の厚さは、例えば、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $30\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $25\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。導電層が厚いほど、負極板の全体に広がる補助的な導電パスが強固になり、負極板の上下方向での反応が均一化される。また、導電層の厚さを $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、極間距離の増大を抑制し、内部抵抗の増加をできるだけ回避することができる。
- [0051] 導電層の厚さは、導電層の断面写真において、任意に選択した5箇所について厚さを計測し、平均化することによって求める。
- [0052] 導電層は、補助的導電パスによって、できるだけ負極板全体へ充電電流を分配させるように、負極板の主面の例えば80%以上の面積と対向していることが好ましい。負極板の主面の面積とは、その主面を法線方向から見たときの正投影像の外郭で囲まれた面積である。
- [0053] 正極電極材料の質量の負極電極材料の質量に対する比（以下、「 $M_p/M_n$ 比」とも称する。）は、例えば1.2以上1.4以下であり、1.3以上1.4以下であってもよい。正極電極材料の質量とは、1枚の正極板が有する正極電極材料の質量である。負極電極材料の質量とは、1枚の負極板が有する負極電極材料の質量である。 $M_p/M_n$ 比を1.2以上、1.4以下まで大きくすることは、負極電極材料の使用量を減少させることを意味する。換言すれば、 $M_p/M_n$ 比を1.2以上、1.4以下にすることで鉛蓄電池を軽量化できるとともに低コスト化できる。
- [0054] 一方、 $M_p/M_n$ 比が1.2以上1.4以下である場合、負極板の負荷は相当に大きくなり、充電受入性が低下しやすい。負極電極材料が所定量のBi元素を含み、かつ負極板とセパレータとの間に導電層を有する場合、充電反応が負極板全体でより均一に進行するため、 $M_p/M_n$ 比を1.2以上1.4以下まで大きくしても充電受入性が低下しにくく、負極板のサルフェーションも進行しにくい。

[0055] 本開示に係る鉛蓄電池は、アイドリングストップ・スタート（ISS）制御される車両用として適している。ISS制御される車両に搭載される鉛蓄電池は、PSOCで使用されることが多く、深いDODまで放電させる深放電サイクルで優れた寿命性能が求められる。また、極板群には積層方向に圧力が印加されやすく、負極板とセパレータとの間に介在する導電層と密着しやすい。この場合、充放電反応は負極板全体で更に均一化されやすくなる。一方、負極板で発生したガスは、導電層と樹脂基材を通過した後、電解液の隙間を通過して上方へと移動し得る。これにより、セパレータもしくは樹脂基材内に含浸された電解液の攪拌を行うことができ、成層化の抑制効果を更に高めることができる。

[0056] 以下、鉛蓄電池の構成要素の例について説明する。

[0057] （正極板）

正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを備える。正極電極材料は、正極集電体に保持されている。正極電極材料は、正極板から正極集電体を除いた部分である。なお、正極板には、導電層、マット、ペースティングペーパーなどの貼付部材が貼り付けられ得る。貼付部材は正極板と一体で使用されるため、正極板の構成要素に含まれる。正極板が貼付部材を含む場合、正極電極材料は、正極板から正極集電体および貼付部材を除いた部分である。

[0058] 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。加工方法は、例えば、エキスパンド加工でもよく、打ち抜き（パンチング）加工でもよい。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。

[0059] 正極集電体に用いる鉛合金としては、耐食性および機械的強度に優れるPb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金が好ましい。正極集電体は、組成の異なる金属層を有してもよく、金属層は1層でもよく、複数層でもよい。

[0060] 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を含む。正極活物質は、二酸化鉛、硫酸鉛などを含む。正極電極材料は、必要に応じて、添加剤を含み得る。添加剤は、補強材、アンチモン化合物などを含み得

る。補強材としては、例えば、無機繊維、有機繊維などが挙げられる。

[0061] 未化成の正極板は、正極集電体と正極集電体に充填された正極ペーストを熟成し、乾燥させることにより得られる。正極ペーストは、鉛粉、水および硫酸を含む混合物を混練することで調製される。正極ペーストは、必要に応じて、添加剤を含み得る。添加剤は、補強材、アンチモン化合物などを含み得る。このような正極板は、ペースト式正極板とも称される。

[0062] 未化成の正極板を化成することにより正極板が得られる。化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の正極板を含む極板群を浸漬し、極板群を充電することにより行ってもよい。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。

[0063] (負極板)

負極板は、負極集電体と、負極電極材料とを備える。負極電極材料は、負極集電体に保持されている。負極電極材料は、負極板から負極集電体を除いた部分である。なお、負極板には、導電層、マット、ペースティングペーパーなどの貼付部材が貼り付けられ得る。貼付部材は負極板の構成要素に含まれる。負極板が貼付部材を含む場合、負極電極材料は、負極板から負極集電体および貼付部材を除いた部分である。

[0064] 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。加工方法は、エキスパンド加工でもよく、打ち抜き (パンチング) 加工でもよい。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。

[0065] 正極集電体および負極集電体の少なくとも一方を、エキスパンド加工で形成してもよく、打ち抜き加工で形成してもよい。エキスパンド加工により形成された集電体 (エキスパンド格子) を用いた極板は、製造工程で製造装置と干渉し合って隅部が変形しやすい。このような極板の隅部は、セパレータを突き破る短絡を生じやすい。本開示に係るセパレータは、導電層を有し得るため、比較的高強度であり、そのような短絡を抑制し得る点でも優れている。

[0066] 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。負極集電体に用いる鉛合金は、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る少なくとも1種を含んでもよい。負極集電体は、組成の異なる金属層を有してもよく、金属層は1層でもよく、複数層でもよい。

[0067] 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を含む。負極活物質は、鉛、硫酸鉛などを含む。負極電極材料は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下のBi元素を含む。負極電極材料は、必要に応じて、他の添加剤を含み得る。添加剤は、有機防縮剤、炭素質材料、硫酸バリウムなどを含み得る。

[0068] <Bi元素の含有率の分析>

負極電極材料中のBi元素の含有率の分析には、未使用または使用初期の満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板が用いられる。鉛蓄電池から取り出した負極板は、分析または計測に先立って、洗浄および乾燥される。

[0069] 鉛蓄電池から取り出した負極板を水洗、乾燥後に、負極電極材料を採取し、粉碎された負極電極材料の試料を準備する。硝酸と水を体積比1:3で混合した溶液を約100℃に加熱し、試料を溶解させる。その後、不溶物をろ過した溶液に対して、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析を行うことによりBi含有率が求められる。

[0070] 本明細書中、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℃±2℃の水槽中で、15分ごとに測定した充電中の端子電圧 (単位: V) または20℃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、20時間率電流 $I_{20}$ の2倍の電流 $2I_{20}$  (単位: A) で、鉛蓄電池を充電した状態を満充電状態とする。なお、20時間率電流 $I_{20}$ とは、定格容量に記載のAhの数値の1/20の電流 (A) のことである。定格容量として記載の数値は、単位をAh (アンペアアワー) とした数値である。定格容量として記載の数値を元に設定される電流の単位はA (アンペア) 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、20時間率電流 $I_{20}$ の5倍の電流 $5I_{20}$ で、 $2.67\text{V}/\text{セル}$ （定格電圧 $12\text{V}$ の鉛蓄電池においては $16.00\text{V}$ ）の定電流定電圧充電を行い、総充電時間が24時間になった時点で充電を終了した状態である。

[0071] 満充電状態の鉛蓄電池は、既化成の鉛蓄電池を満充電状態まで充電した鉛蓄電池である。鉛蓄電池を満充電状態まで充電するタイミングは、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た後に行ってもよい。例えば、化成後で、使用中（好ましくは使用初期）の鉛蓄電池を充電してもよい。

[0072] 本明細書中、使用初期の電池とは、使用開始後、それほど時間が経過しておらず、ほとんど劣化していない電池である。

[0073] 有機防縮剤としては、リグニン、リグニンスルホン酸、合成有機防縮剤などが挙げられる。合成有機防縮剤は、例えばフェノール化合物のホルムアルデヒド縮合物などであり得る。有機防縮剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。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、 $1$ 質量%以下である。

[0074] 炭素質材料としては、カーボンブラック、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどを用い得る。炭素質材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。負極電極材料中の炭素質材料の含有率は、例えば、 $0.1$ 質量%以上、 $3$ 質量%以下である。

[0075] 負極電極材料中の硫酸バリウムの含有率は、例えば、 $0.1$ 質量%以上、 $3$ 質量%以下である。

[0076] 未化成の負極板は、負極集電体と負極集電体に充填された負極ペーストを熟成し、乾燥させることにより得られる。熟成は、室温より高温かつ高湿度の雰囲気下で行うことが好ましい。負極ペーストは、鉛粉、水および硫酸を含む混合物を混練することで調製される。負極ペーストは、必要に応じて、添加剤を含み得る。添加剤は、ビスマス化合物（例えば、硫酸ビスマス）、有機防縮剤、炭素質材料、硫酸バリウムなどを含み得る。

[0077] 未化成の負極板を化成することにより負極板が得られる。化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の負極板を含む極板群を浸漬し、極板群を充電することにより行ってもよい。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。充電状態の負極活物質は、海綿状鉛を含む。

[0078] (セパレータ)

(樹脂基材と一体化された導電層を有する場合)

セパレータは、樹脂基材と、樹脂基材の表面に配置された導電層とを具備する。導電層は、樹脂基材の2つの主面の両方に配置されていてもよいが、負極板側の主面に配置されていれば十分である。

[0079] 樹脂基材の表面に配置された導電層は、軽量で導電性が高い点で、炭素材料を含むことが好ましい。中でも、セパレータの生産性に優れる点で、カーボンブラックを用いることが好ましく、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、高表面積カーボンブラックなどを用い得る。炭素材料は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

[0080] 炭素材料は、必ずしも、樹脂基材の主面を層状に覆っていなくてもよい。炭素材料は、層状ではない形態で樹脂基材の主面に配置されてもよい。層状ではない形態の例には、分散している島状に炭素材料が配置される形態が含まれる。このような形態でも、樹脂基材の主面の少なくとも一部を覆う被覆層と称してよい。本明細書では、層状ではない形態であっても樹脂基材の主面の少なくとも一部を覆う被覆層は導電層と見なす。

[0081] 導電層の厚さは1  $\mu\text{m}$ 以上でもよく、5  $\mu\text{m}$ 以上であってもよい。導電層の厚さは1  $\mu\text{m}$ ~40  $\mu\text{m}$ でもよく、5  $\mu\text{m}$ ~30  $\mu\text{m}$ でもよく、10  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ でもよい。導電層の厚さは、任意の5箇所以上で測定し、得られた測定値の平均値を算出すればよい。

[0082] セパレータ中の炭素材料（導電層を構成する炭素材料）の含有率は、例えば2質量%以上でもよく、3質量%以上でもよい。この場合、負極板全体に

充電電流が均一に分配されやすくなる。セパレータ中の炭素材料の含有率は、40質量%以下または30質量%以下であってもよい。

[0083] 樹脂基材の形態としては、例えば、織布、不織布、多孔質膜等が挙げられる。これらの形状の中でも、生産性及びコストの観点から多孔質膜が好ましく、電解液の保液性の観点から不織布が好ましい。織布、不織布、多孔質膜の材料としては、鉛蓄電池において一般的に用いられる物質から適宜選択できる。

[0084] 導電層が炭素材料を含む場合、特に充電末期に水の電気分解が促進されるが、正極では、酸素ガスが発生する。酸素ガスによるセパレータの酸化を抑制する観点から、樹脂基材として多孔質膜を用い、多孔質膜中に結晶質領域と非晶質領域とを形成し、多孔質膜の結晶性を高めてもよい。

[0085] 例えば、多孔質膜のX線回折(XRD)スペクトルにおいて、 $A_1 / (A_1 + A_2)$  で表される比率Rを、0.70以上としてもよい。ここで、 $A_1$ は、結晶質領域に相当する回折ピークのうちピーク高さが最大である回折ピーク(第1回折ピーク)の面積である。 $A_2$ は、結晶質領域に相当する回折ピークのうちピーク高さが2番目に高い回折ピーク(第2回折ピーク)の面積である。以下、比率Rが0.70以上の多孔質膜を「多孔質膜(F)」とも称する。

[0086] 回折ピークの面積は、多孔質膜(F)のXRDスペクトルにおいて、結晶質領域による回折ピークをフィッティングすることによって求められる。求められた第1回折ピークの面積 $A_1$ および第2回折ピークの面積 $A_2$ を用いて、上記の式から比率Rが求められる。

[0087] 比率Rが高いほど、多孔質膜の結晶性が高く、多孔質膜の耐酸化性が高くなる。多孔質膜にオイルを含ませて耐酸化性を高めることも行われる。しかし、オイルは多孔質膜の抵抗を増加させ得る。そのため、多孔質膜の結晶性を高めて多孔質膜の耐酸化性を高めることが好ましい。なお、比率Rを0.90以下とすることで、多孔質膜の柔軟性を担保しやすく、かつ多孔質膜の製造が容易になる。

- [0088] 多孔質膜のより高い耐酸化性を確保する観点から、比率Rは、0.75以上であってもよい。比率Rは、0.90以下であってもよく、0.85以下、または0.80以下であってもよい。
- [0089] 多孔質膜(F)は、その構成材料の分子が比較的規則正しく配列した(つまり、配列性が高い)結晶質領域と、配列性が低い非晶質領域とを含む。そのため、多孔質膜(F)のXRDスペクトルでは、結晶質領域による回折ピークが観察されるとともに、非晶質領域による散乱光がハローとして観察される。比率Rが0.70以上であることによって、より優れたPSOC寿命性能が得られる。
- [0090] 多孔質膜(F)は、ポリマー材料(以下、ベースポリマーとも称する。)を含む。ベースポリマーは、結晶性ポリマーを含む。多孔質膜(F)は、例えば、ポリオレフィンを含む。ポリオレフィンとは、少なくともオレフィン単位(オレフィンに由来するモノマー単位)を含む重合体である。
- [0091] 多孔質膜(F)は、ポリオレフィンを含むことが好ましく、少なくともエチレン単位を含むポリオレフィンを含むことがより好ましい。このような多孔質膜(F)は、比率Rの調節が比較的容易である。多孔質膜(F)が少なくともエチレン単位を含むポリオレフィンを含む場合、第1回折ピークは、結晶質領域による(110)面に相当し、第2回折ピークは、結晶質領域による(200)面に相当する。結晶質領域の(110)面に相当する回折ピークは、 $2\theta$ が $20^\circ$ 以上 $22.5^\circ$ 以下の範囲に観察され、結晶質領域の(200)面に相当する回折ピークは、 $2\theta$ が $23^\circ$ 以上 $24.5^\circ$ 以下の範囲に観察される。また、非晶質領域のハローは、 $2\theta$ が $17^\circ$ 以上 $27^\circ$ 以下の範囲に観察される。
- [0092] ベースポリマーとして、ポリオレフィンと他のベースポリマーとを併用してもよい。多孔質膜(F)に含まれるベースポリマー全体に占めるポリオレフィンの比率は、例えば、50質量%以上であり、80質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよい。ポリオレフィンの比率は、例えば、100質量%以下である。ベースポリマーをポリオレフィンのみで構成し

てもよい。ポリオレフィンの比率がこのように多い場合、多孔質膜（F）の耐酸化性が低くなる傾向があるが、このような場合であっても、比率Rを上記の範囲とすることによって、高い寿命性能を確保することができる。

[0093] ポリオレフィンには、例えば、オレフィンの単独重合体、互いに異なるオレフィン単位を含む共重合体、オレフィン単位および共重合性モノマー単位を含む共重合体が包含される。オレフィン単位および共重合性モノマー単位を含む共重合体は、1種または2種以上のオレフィン単位を含んでいてもよい。また、オレフィン単位および共重合性モノマー単位を含む共重合体は、1種または2種以上の共重合性モノマー単位を含んでいてもよい。共重合性モノマー単位とは、オレフィン以外で、かつオレフィンと共重合可能な重合性モノマーに由来するモノマー単位である。

[0094] ポリオレフィンとしては、例えば、少なくともC<sub>2-3</sub>オレフィンをモノマー単位として含む重合体が挙げられる。C<sub>2-3</sub>オレフィンとして、エチレンおよびプロピレ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。ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などが好ましい。中でも少なくともエチレン単位を含むポリオレフィンであるポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などが好ましい。エチレン単位を含むポリオレフィンと他のポリオレフィンを併用してもよい。

[0095] 樹脂基材の耐酸化性を高めるために、樹脂基材の正極板に対向する表面にリブを設けることも好ましい。リブにより樹脂基材と正極板との間に隙間が形成されるため、樹脂基材の酸化劣化が軽減される。

[0096] リブを有する樹脂基材は、例えば、ベース部とベース部の表面から立設されたリブとを備える。リブは、ベース部の正極板側の表面のみに設けてもよく、正極板側と負極板側の両方の表面にそれぞれ設けてもよい。樹脂基材のベース部とは、樹脂基材の構成部位のうち、リブなどの突起を除く部分であり、樹脂基材の外形を画定するシート状の部分を用いる。

[0097] リブの高さは、0.05mm以上であってもよい。また、リブの高さは、

1. 2 mm以下であってもよい。リブの高さは、ベース部の表面から突出した部分の高さ（突出高さ）である。

[0098] 樹脂基材の領域のうち正極板と対向する領域に設けられるリブの高さは、0.4 mm以上であってもよい。樹脂基材の領域のうち正極板と対向する領域に設けられるリブの高さは、1.2 mm以下であってもよい。

[0099] 樹脂基材は、オイルを含んでもよい。この場合、樹脂基材の酸化劣化を抑制する効果がさらに高められる。オイルとは、室温（20℃以上35℃以下の温度）で液状であり、水と分離する疎水性物質を言う。オイルには、天然由来のオイル、鉱物オイル、合成オイルなどが包含され、鉱物オイル、合成オイルなどが好ましい。例えば、パラフィンオイル、シリコンオイルなどを好ましく用い得る。樹脂基材は、オイルを一種含んでもよく、二種以上組み合わせ含んでもよい。

[0100] 樹脂基材中のオイルの含有率は、11質量%以上18質量%以下が好ましい。オイルの含有率がこのような範囲である場合、樹脂基材の抵抗を比較的強く抑えることができ、かつ樹脂基材の耐酸化性を効率的に高めることができる。

[0101] 樹脂基材は、無機粒子を含んでもよい。この無機粒子には、樹脂基材の表面に配置される導電層の構成材料は含まれない。

[0102] 無機粒子としては、例えば、セラミックス粒子が好ましい。セラミックス粒子を構成するセラミックスとしては、例えば、シリカ、アルミナ、およびチタニア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。

[0103] 樹脂基材中の無機粒子の含有率は、例えば、40質量%以上であってもよい。無機粒子の含有率は、例えば、80質量%以下であり、70質量%以下であってもよい。

[0104] このとき、樹脂基材の細孔の屈曲度は5以上が好ましい。これにより、樹脂基材の強度を高めることができる。樹脂基材の細孔の屈曲度は、20以上であってもよい。細孔の屈曲度は、例えば、150以下であり、70以下であってもよい。

[0105] 細孔の屈曲度は、水銀圧入法により求められる。屈曲度は、下記式で表される。

[数1]

$$\xi = \sqrt{\frac{\rho}{24K(1 + \rho V_{tot})}} \times X$$

(式中、 $\xi$  : 屈曲度、 $\rho$  : 密度、 $K$  : 浸透率、 $V_{tot}$  : 全細孔容積、 $X$  : 微分細孔分布である。)

[0106] 屈曲度は、後述する樹脂基材の製造プロセスにおいて、例えば以下の手法で制御できる。

造孔剤と樹脂基材のベースポリマーとの親和性を調節する。

樹脂基材に無機粒子を含有させ、無機粒子の種類および粒子径を選択する。

。

無機粒子の表面に存在する官能基もしくは原子を調節する。

造孔剤を抽出除去する際の溶剤の種類、組成、抽出条件（抽出時間、抽出温度、溶剤を供給する速度など）などを調節する。

[0107] セパレータは、シート状でもよく、蛇腹状に折り曲げたシートをセパレータとして用いてもよい。セパレータは袋状に形成してもよい。正極板または負極板のうちのいずれか一方を袋状のセパレータに包んでもよい。

[0108] 導電層を含むセパレータの厚さは、0.10 mm以上、0.30 mm以下であることが好ましい。厚さがこのような範囲である場合、鉛蓄電池の内部抵抗の上昇を抑制できるとともに、セパレータの酸化劣化を抑制する効果も高められる。セパレータの厚さは、0.15 mm以上でもよい。セパレータの厚さは、0.25 mm以下または0.20 mm以下であってもよい。セパレータの厚さとは、セパレータの電極材料に対向する部分における平均厚さを意味する。樹脂基材が、ベース部とベース部の少なくとも一方の表面から立設されたリブとを備える場合には、セパレータの厚さとは、ベース部に対

応する部位における平均厚さである。

[0109] 導電層は、樹脂基材の表面に配置して形成してもよい。導電層を配置する方法に特に限定はない。例えば、炭素材料であれば、炭素材料、炭素材料を含む組成物、または炭素材料を含む分散液を樹脂基材の表面に塗布することによって形成してもよい。塗布の方法に特に限定はなく、ドクターブレード法、ローラーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬法、蒸着法、印刷法などを用いてもよい。炭素材料を含む分散液の例には、炭素材料を分散媒（水および／または有機溶媒）に分散させた分散液が含まれる。樹脂基材の表面に配置される炭素材料の量や厚さは、塗布する炭素材料の量を制御することによって調整できる。

[0110] 多孔質膜（F）は、例えば、ベースポリマーと、造孔剤とを含む樹脂組成物をシート状に押出成形し、延伸処理した後、造孔剤の少なくとも一部を除去することにより得られる。樹脂組成物は、浸透剤（界面活性剤）などを含んでもよい。少なくとも一部の造孔剤を除去することで、ベースポリマーのマトリックス中に微細孔が形成される。シート状の多孔質膜（F）は、造孔剤を除去した後、必要に応じて乾燥処理される。例えば、押出成形する際のシートの冷却速度、延伸処理の際の延伸倍率、および乾燥処理の際の温度からなる群より選択される少なくとも1つを調節することによって、比率Rを調節し得る。例えば、押出成形する際にシートを急冷したり、延伸倍率を高くしたり、または乾燥処理の際の温度を低くしたりすると、比率Rが高くなる傾向がある。延伸処理は、二軸延伸によって行ってもよいが、通常、一軸延伸によって行われる。

[0111] シート状の樹脂基材は、必要に応じて、袋状に加工してもよい。樹脂基材の一主面のみに導電層を配置したセパレータを袋状に加工した場合、導電層は、袋の内側または外側の面のいずれかに配置される。

[0112] リブを有する樹脂基材では、リブは、樹脂組成物をシート状に押出成形する際に形成してもよい。リブは、樹脂組成物をシート状に成形した後または造孔剤を除去した後に、各リブに対応する溝を有するローラでシートを押圧

することにより形成してもよい。

[0113] 造孔剤としては、室温（20℃以上35℃以下の温度）で液状の液状造孔剤および固体の固形造孔剤などが挙げられる。オイルを液状造孔剤として用いてもよい。この場合、オイルの一部を残存させれば、オイルを含有する多孔質膜（F）が得られる。オイルを抽出除去する際、溶剤の種類および組成、抽出条件（抽出時間、抽出温度、溶剤を供給する速度など）などを調節することによって、多孔質膜（F）中のオイルの含有率が調節される。造孔剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。オイルと他の造孔剤とを併用してもよい。液状造孔剤と、固形造孔剤とを併用してもよい。固形造孔剤としては、例えば、ポリマー粉末を用い得る。

[0114] 多孔質膜（F）中の造孔剤の量は、ベースポリマー100質量部あたり、例えば、30質量部以上である。造孔剤の量は、ベースポリマー100質量部あたり、例えば、60質量部以下である。

[0115] 浸透剤としての界面活性剤としては、例えば、イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれであってもよい。界面活性剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0116] 多孔質膜（F）中の浸透剤の含有率は、例えば、0.01質量%以上であり、0.1質量%以上であってもよい。多孔質膜（F）中の浸透剤の含有率は、10質量%以下であってもよい。

[0117] （セパレータが導電層を有さない場合）

セパレータが導電層を有さない場合は、セパレータから独立した導電層を用いればよい。その場合、既述の樹脂基材をセパレータとして用い得る。

[0118] <セパレータの分析または計測>

（セパレータの準備）

セパレータの分析またはサイズの計測には、未使用のセパレータまたは使用初期の満充電状態の鉛蓄電池から取り出したセパレータが用いられる。鉛蓄電池から取り出したセパレータは、分析または計測に先立って、洗浄および乾燥される。

[0119] 鉛蓄電池から取り出したセパレータの洗浄および乾燥は、次の手順で行われる。鉛蓄電池から取り出したセパレータを純水中に1時間浸漬し、セパレータ中の硫酸を除去する。次いで浸漬していた液体からセパレータを取り出して、 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 環境下で、16時間以上静置し、乾燥させる。なお、多孔質膜と導電層とを有するセパレータについては、導電層を研磨して除去してから、多孔質膜のXRDスペクトルを測定する。

[0120] (XRDスペクトル)

多孔質膜のXRDスペクトルは、多孔質膜の表面に垂直な方向からX線を照射することによって測定される。測定用のサンプルは、多孔質膜のうち電極材料に対向する部分を短冊状に加工することによって作製される。リブを有する多孔質膜では、リブを含まないように、ベース部を短冊状に加工してサンプルを作製する。XRDスペクトルの測定およびフィッティングは、以下の測定条件で行われる。

[0121] (測定条件)

測定装置：RINT-TTR2、リガク社製

フィッティング：FT (ステップスキャン) 法

測定角度範囲： $15 - 35^{\circ}$

ステップ幅： $0.02^{\circ}$

計測速度： $5^{\circ} / \text{min}$

XRDデータ処理：XRDパターン解析ソフト (PDXL2、リガク製) を使用。

[0122] (セパレータの厚さおよびリブの高さ)

セパレータの厚さは、セパレータの断面写真において、任意に選択した5箇所について厚さを計測し、平均化することによって求められる。導電層を有するセパレータの導電層の厚さも同様の方法で求められる。

[0123] リブの高さは、以下の手順で求められる。まず、セパレータの断面写真において、リブの任意の10箇所を選択する。次に、選択された10箇所のそれぞれにおいて、リブの高さ (ベース部の表面からの高さ) を計測する。次

に、計測された10箇所の高さを平均することによってリブの高さが求められる。

[0124] (多孔質膜中のオイル含有率)

多孔質膜のうち電極材料に対向する部分を短冊状に加工してサンプル（以下、サンプルAと称する）を作製する。多孔質膜の表面に導電層が設けられている場合は、導電層を研磨して除去してサンプルを作製する。リブを有するセパレータでは、リブを含まないように、ベース部を短冊状に加工してサンプルAを作製する。

[0125] サンプルAの約0.5gを採取し、正確に秤量し、初期のサンプルAの質量（ $m_0$ ）を求める。秤量したサンプルAを、適当な大きさのガラス製ビーカーに入れ、*n*-ヘキサン50mLを加える。次いで、ビーカーごと、サンプルAに約30分間、超音波を付与することにより、サンプルA中に含まれるオイル分を*n*-ヘキサン中に溶出させる。次いで、*n*-ヘキサンからサンプルAを取り出し、大気中、室温（20℃以上35℃以下の温度）で乾燥させた後、秤量することにより、オイル除去後のサンプルAの質量（ $m_1$ ）を求める。そして、下記式により、オイルの含有率を算出する。10個のサンプルAについてオイルの含有率を求め、平均値を算出する。得られる平均値を多孔質膜中のオイルの含有率とする。

$$\text{オイルの含有率（質量％）} = 100 \times (m_0 - m_1) / m_0$$

[0126] (樹脂基材中の無機粒子の含有率)

樹脂基材のうち電極材料に対向する部分を短冊状に加工してサンプル（以下、サンプルA'と称する）を作製する。サンプルA'の一部を採取し、正確に秤量した後、白金坩堝中に入れ、ブンゼンバーナーで白煙が出なくなるまで加熱する。次に、得られるサンプルを、電気炉（酸素気流中、550℃±10℃）で、約1時間加熱して灰化し、灰化物を秤量する。サンプルA'の質量に占める灰化物の質量の比率（百分率）を算出し、上記の無機粒子の含有率（質量％）とする。10個のサンプルA'について無機粒子の含有率を求め、平均値を算出する。得られる平均値を樹脂基材中の無機粒子（炭素材

料以外の無機粒子)の含有率とする。

[0127] (多孔質膜中の浸透剤の含有率)

上記と同様に作製したサンプルAの一部を採取し、正確に秤量した後、室温(20℃以上35℃以下の温度)で大気圧より低い減圧環境下で、12時間以上乾燥させる。乾燥物を白金セルに入れて、熱重量測定装置にセットし、昇温速度10K/分で、室温から800℃±1℃まで昇温する。室温から250℃±1℃まで昇温させたときの重量減少量を浸透剤の質量とし、サンプルAの質量に占める浸透剤の質量の比率(百分率)を算出し、上記の浸透剤の含有率(質量%)とする。熱重量測定装置としては、T. A. インストルメント社製のQ5000IRが使用される。10個のサンプルAについて浸透剤の含有率を求め、平均値を算出する。得られる平均値を多孔質膜中の浸透剤の含有率とする。

[0128] (屈曲度)

屈曲度を求めるための上記式における各項(密度、全細孔容積、浸透率、および微分細孔分布)は、以下の手順で求められる。まず、樹脂基材のうち電極材料に対向する部分を縦20mm×横5mmのサイズにカットしてサンプル(サンプルB)を作製する。次に、サンプルBについて、水銀ポロシメータを用いて下記の条件で測定することによって、上記の各項が求められる。

水銀ポロシメータ：オートポアIV9510、(株)島津製作所製

測定の圧力範囲：4psia(≒27.6kPa)以上60,000psia(≒414MPa)以下

細孔分布：0.01μm以上50μm以下

[0129] (電解液)

電解液は、硫酸を含む水溶液である。電解液は、必要に応じてゲル化させてもよい。

[0130] 電解液は、さらに、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の金属イオンなどを含んでも

よい。

[0131] 電解液の20℃における密度は、例えば、1.10以上である。電解液の20℃における密度は、1.35以下であってもよい。これらの密度は、満充電状態の鉛蓄電池の電解液についての値である。

[0132] 図1は、本発明の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、負極端子16および正極端子17を具備する蓋15で閉じられる。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。

[0133] 極板群11は、それぞれ複数枚の負極板2および正極板3を、セパレータ4を介して積層することにより構成されている。ここでは、負極板2を収容する袋状のセパレータ4を示すが、セパレータの形態は特に限定されない。電槽12の一方の端部に位置するセル室14では、複数の負極板2を並列接続する負極棚部6が貫通接続体8に接続され、複数の正極板3を並列接続する正極棚部5が正極柱7に接続されている。正極柱7は蓋15の外部の正極端子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、負極棚部6に負極柱9が接続され、正極棚部5に貫通接続体8が接続される。負極柱9は蓋15の外部の負極端子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。

[0134] 以下、DOD17.5%寿命試験について説明する。

DOD17.5%寿命は、JIS D5306:2021に準拠して、以下の充放電サイクル試験において、寿命に達するまでのサイクル数に基づいて評価される。

[0135] 鉛蓄電池を25℃±2℃の雰囲気下に置く。また、試験を安全に行うため

、液面が最低液面指示部を下回る前に精製水で最高液面指示部まで補水する。

- [0136] 満充電状態の定格電圧 12 V の鉛蓄電池について、下記の条件 1) ~ 7) を順に行い、これを 1 ユニットとして繰返し行う。
- [0137] 1) 放電電流  $4 I_{20}$  で 2.5 時間放電し、放電終了時の電圧を記録する。  
2) 充電電圧 14.4 V (制限電流  $7 I_{20}$ ) で 2400 秒充電する。  
3) 放電電流  $7 I_{20}$  で 1800 秒放電し、放電終了時の電圧を記録する。  
4) 更に、2) と 3) を交互に 85 回行い、1 ユニットで 86 回繰返す。  
5) 充電電圧  $16.00 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$  (制限電流  $5 I_{20}$ ) で 18 時間充電する。  
6) 20 時間率容量試験を実施する。  
7) 充電電圧  $16.00 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$  (制限電流  $5 I_{20}$ ) で 24 時間充電する。
- [0138] 試験終了は、前記 3) の放電時で測定した放電末期電圧が 10.0 V 以下になった時とする。寿命回数は、放電末期電圧が 10.0 V 以上を維持した前記 2) と 3) の充放電回数とする。
- [0139] 20 時間率容量試験は、JIS D5301:2019 に準拠して、以下の要領で実施する。
- [0140] a) 試験電池を  $25 \pm 2^\circ \text{C}$  の水槽中に置く。  
b) 20 時間率電流  $I_{20}$  の 2 倍の電流  $2 I_{20}$  で、15 分ごとに測定した充電中の端子電圧又は  $20^\circ \text{C}$  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充電する。充電が完了して 1 時間経過した後、中央にあるセルの電解液温度が  $25 \pm 2^\circ \text{C}$  であることを確認する。電解液温度の確認後、試験電池を端子電圧が  $10.50 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$  に低下するまで  $I_{20}$  で放電する。
- [0141] 本明細書中に記載した事項は、任意に組み合わせることができる。
- [0142] [実施例]  
以下、本発明を実施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。

[0143] (実施例 1～9)

(1) セパレータの作製および評価

ポリエチレン 100 質量部と、シリカ粒子 160 質量部と、造孔剤としてのパラフィン系オイル 80 質量部と、2 質量部の浸透剤とを含む樹脂組成物を、シート状に押出成形し、延伸処理した後、造孔剤の一部を除去し、片面にリブを有する多孔質膜を得た。

[0144] 多孔質膜の XRD スペクトルには、ポリエチレンの結晶質領域の (110) 面に相当する回折ピークが  $2\theta = 21.5^\circ \sim 22.5^\circ$  の範囲に観察され、(200) 面に相当する回折ピークが  $2\theta = 23^\circ \sim 24.5^\circ$  の範囲に観察された。また、非晶質領域によるハローが  $2\theta = 17^\circ \sim 27^\circ$  の広い範囲にブロードに観察された。多孔質膜の比率 R は 0.70 であった。比率 R は、押出成形されたシートの冷却速度および延伸処理の倍率により制御した。

[0145] 次に、多孔質膜の一方の主面（負極板側の主面）に厚さの異なる導電層を形成し、実施例 1～9 の電池 A1～A9 で用いるためのセパレータをそれぞれ形成した。導電層は、まず、多孔質膜の主面上にシリカと炭素材料との混合物を堆積させ、次いで、その上にローラーコーティング法またはスプレーコーティング法で炭素層を堆積させて形成した。電池 A1～A9 の導電層の厚さは、表 1 に示す通りである。多孔質膜の厚さは 0.20 mm で一定にした。

[0146] 既述の手順で求められる樹脂基材のオイル含有率は、11～18 質量%であり、シリカ粒子の含有率は、60 質量%であった。既述の手順で求められるリブの高さは 0.60 mm であった。既述の手順で求められるセパレータの厚さ（ベース部の厚さ）は 0.20 mm であった。

[0147] 上記の手順で得られたシート状のセパレータを、外面にリブが配置されるように二つ折りにして袋を形成した。次に、重ね合わせた両端部を圧着することによって、袋状セパレータを得た。袋状のセパレータの内側の表面は、

導電層が配置された表面である。

[0148] なお、セパレータにおける多孔質膜（F）の比率R、オイル含有率、シリカ粒子の含有率、セパレータの厚さ、およびリブの高さは、鉛蓄電池の作製前のセパレータについて求めた値である。これらの値は、作製後の鉛蓄電池から取り出したセパレータについて既述の手順で測定した値とほぼ同じである。

[0149] （2）正極板の作製

鉛酸化物、補強材（合成樹脂繊維）、水および硫酸を混合して正極ペーストを調製した。正極ペーストを、アンチモンを含まないPb-Ca-Sn系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成および乾燥を行うことによって、幅100mm、高さ110mm、厚さ1.6mmの未化成の正極板を得た。

[0150] （3）負極板の作製

鉛酸化物、硫酸ビスマス（ $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、カーボンブラック、硫酸バリウム、リグニン、水および硫酸を混合して負極ペーストを調製した。負極ペーストを、アンチモンを含まないPb-Ca-Sn系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成および乾燥を行うことによって、幅100mm、高さ110mm、厚さ1.3mmの未化成の負極板を得た。硫酸ビスマスの使用量は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で100ppmになるように調節した。また、カーボンブラック、硫酸バリウムおよびリグニンの使用量は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板について各成分の含有率が、それぞれ0.3質量%、2.1質量%および0.1質量%になるように調節した。

[0151] （4）鉛蓄電池の作製

未化成の負極板を、袋状セパレータに収容し、正極板と積層し、未化成の負極板7枚と未化成の正極板6枚とで極板群を形成した。正極電極材料の質量の負極電極材料の質量に対する比： $M_p/M_n$ は1.2とした。

[0152] 正極板の耳部同士および負極板の耳部同士をそれぞれキャストオンストラ

ップ（COS）方式で正極棚部および負極棚部と溶接した。極板群をポリプロピレン製の電槽に挿入し、電解液を注液して、電槽内で化成を施して、定格電圧12Vおよび5時間率容量が30Ahの液式の鉛蓄電池を組み立てた。ここで、5時間率容量とは、定格容量に記載のAhの数値の1/5の電流（A）で放電するときの容量のことである。なお、電槽内では6個の極板群が直列に接続されている。

[0153] 電解液としては、硫酸水溶液を用いた。化成後の電解液の20℃における密度は1.285であった。

[0154] 得られた鉛蓄電池を用いて、既述の手順でDOD17.5%寿命試験を行い、寿命性能を評価した。寿命性能は、寿命に達するまでのサイクル数Nの相対値で評価した。サイクル数Nの相対値は、比較例1の電池CA1のサイクル数Nを100としたときの値である。

[0155] （比較例1）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で50ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節し、かつ導電層を有さない多孔質膜（厚さ0.2mm）を用いたこと以外、実施例1と同様に、比較例1の電池CA1を作製し、評価した。

[0156] （比較例2、3）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で50ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節したこと以外、実施例1、8と同様に、比較例2、3の電池CA2、CA3を作製し、評価した。

[0157] （比較例4～6）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で80ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節したこと以外、比較例1～3と同様に、比較例4～6の電池CA4～CA6を作製し、評価した。

[0158] （比較例7）

導電層を有さない多孔質膜（厚さ0.20mm）を用いたこと以外、実施例1と同様に、比較例7の電池CA7を作製し、評価した。

[0159] （比較例8、実施例10～18）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で200ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節したこと以外、比較例7、実施例1～9と同様に、比較例8、実施例10～18の電池CA8、電池A10～A18を作製し、評価した。

[0160] （比較例9、実施例19～27）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で300ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節したこと以外、比較例7、実施例1～9と同様に、比較例9、実施例19～27の電池CA9、電池A19～A27を作製し、評価した。

[0161] （比較例10～12）

満充電状態の鉛蓄電池から取り出した負極板についてBi元素の含有率が質量基準で350ppmになるように硫酸ビスマスの使用量を調節したこと以外、比較例4～6と同様に、比較例10～12の電池CA10～CA12を作製し、評価した。

[0162]

[表1]

電池	Bi含有率 (ppm)	導電層	導電層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	Mp/Mn	寿命性能 (相対値)
CA1	50	なし	–	120	100
CA2	50	有	1	120	99
CA3	50	有	30	120	101
CA4	80	なし	–	120	100
CA5	80	有	1	120	101
CA6	80	有	30	120	100
CA7	100	なし	–	120	101
A1	100	有	1	120	115
A2	100	有	2	120	125
A3	100	有	5	120	128
A4	100	有	10	120	131
A5	100	有	15	120	134
A6	100	有	19	120	137
A7	100	有	20	120	140
A8	100	有	30	120	141
A9	100	有	40	120	140
CA8	200	なし	–	120	100
A10	200	有	1	120	116
A11	200	有	2	120	126
A12	200	有	5	120	130
A13	200	有	10	120	134
A14	200	有	15	120	138
A15	200	有	19	120	142
A16	200	有	20	120	146
A17	200	有	30	120	145
A18	200	有	40	120	146
CA9	300	なし	–	120	101
A19	300	有	1	120	116
A20	300	有	2	120	126
A21	300	有	5	120	131
A22	300	有	10	120	136
A23	300	有	15	120	141
A24	300	有	19	120	146
A25	300	有	20	120	151
A26	300	有	30	120	151
A27	300	有	40	120	150
CA10	350	なし	–	120	95
CA11	350	有	1	120	97
CA12	350	有	30	120	98

[0163] 表1に示されるように、負極電極材料のBi元素の含有率が100～30

0 ppmであり、かつ負極板と樹脂基材との間に導電層を有する場合、寿命性能が大幅に向上した。中でも、導電層の厚さが5  $\mu\text{m}$ 以上の場合、寿命性能の向上が顕著である。

[0164] (実施例28～31)

Mp/Mn比を表2に示すように変更したこと以外、実施例10と同様に、実施例28～31の電池A28～A31を作製し、評価した。

[0165] (実施例32～35)

Mp/Mn比を表2に示すように変更したこと以外、実施例17と同様に、実施例32～35の電池A32～A35を作製し、評価した。

[表2]

電池	Bi含有率 (ppm)	導電層	導電層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	Mp/Mn	寿命性能 (相対値)
A28	200	有	1	1.1	110
A10	200	有	1	1.2	116
A29	200	有	1	1.3	130
A30	200	有	1	1.4	120
A31	200	有	1	1.5	105
A32	200	有	30	1.1	139
A17	200	有	30	1.2	145
A33	200	有	30	1.3	159
A34	200	有	30	1.4	149
A35	200	有	30	1.5	105

[0166] 表2に示されるように、Mp/Mn比が1.2～1.4の場合、寿命性能が大幅に向上した。

### 産業上の利用可能性

[0167] 本開示は、特に液式の鉛蓄電池に利用できる。本開示に係る鉛蓄電池は、ISS制御される車両用の鉛蓄電池として適している。当該鉛蓄電池は、電動車両（フォークリフトなど）などの産業用蓄電装置などの電源にも好適に利用できる。なお、これらの用途は単なる例示である。本発明に係る鉛蓄電池の用途はこれらに限定されない。

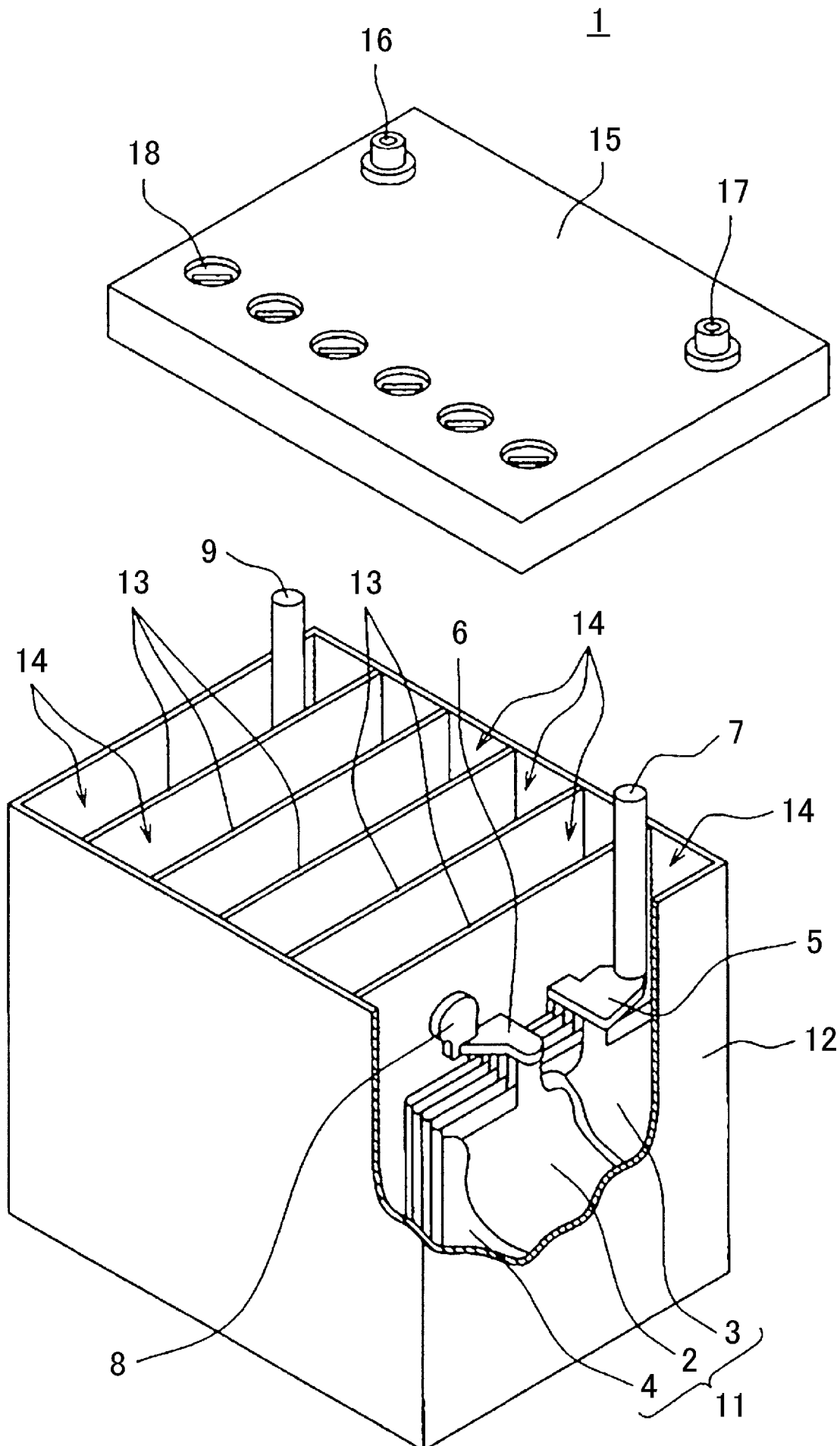
### 符号の説明

[0168] 1 : 鉛蓄電池、 2 : 負極板、 3 : 正極板、 4 : セパレータ、 5 : 正極棚部  
、 6 : 負極棚部、 7 : 正極柱、 8 : 貫通接続体、 9 : 負極柱、 11 : 極板群  
、 12 : 電槽、 13 : 隔壁、 14 : セル室、 15 : 蓋、 16 : 負極端子、 1  
7 : 正極端子、 18 : 液口栓

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極板と、負極板と、前記正極板および前記負極板の間に介在するセパレータと、電解液と、を備え、  
前記正極板は、正極電極材料を含み、  
前記負極板は、負極電極材料を含み、  
前記負極電極材料は、Bi元素を含み、  
前記負極電極材料中の前記Bi元素の含有率は、質量基準で100ppm以上、300ppm以下であり、  
前記セパレータは、樹脂基材を含み、  
前記負極板と前記樹脂基材との間に導電層を有する、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記導電層は、炭素材料を含む、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記炭素材料は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記導電層の厚さは、1 $\mu$ m以上30 $\mu$ m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5] 前記樹脂基材の表面に前記導電層が配置されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記正極電極材料の質量の前記負極電極材料の質量に対する比が、1.2以上、1.4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7] アイドリングストップ制御される車両用である、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/JP2023/034670

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 10/06**(2006.01)i; **H01M 4/14**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/12**(2006.01)i; **H01M 50/414**(2021.01)i; **H01M 50/434**(2021.01)i; **H01M 50/44**(2021.01)i; **H01M 50/451**(2021.01)i; **H01M 50/46**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i  
 FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B; H01M10/12 K; H01M50/414; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/489

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; H01M10/12; H01M50/414; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/489

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.
Y	JP 2017-79094 A (FURUKAWA BATTERY CO LTD) 27 April 2017 (2017-04-27) claim 1, paragraphs [0018], [0029]	1-4, 6-7
A	claim 1, paragraphs [0018], [0029]	5
Y	WO 2022/191150 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 15 September 2022 (2022-09-15) claim 1, paragraphs [0016], [0019], [0062]	1-7
Y	JP 2021-163612 A (FURUKAWA BATTERY CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) paragraph [0018], examples 102, 103	1-7
Y	JP 2006-79973 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23 March 2006 (2006-03-23) paragraphs [0015]-[0016], fig. 1	1-7
Y	JP 2004-281197 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 07 October 2004 (2004-10-07) paragraphs [0010], [0012], table 1	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**04 December 2023**

Date of mailing of the international search report

**12 December 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. <b>PCT/JP2023/034670</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-79094 A	27 April 2017	(Family: none)	
WO 2022/191150 A1	15 September 2022	CN 117157817 A KR 2023-0134569 A	
JP 2021-163612 A	11 October 2021	(Family: none)	
JP 2006-79973 A	23 March 2006	(Family: none)	
JP 2004-281197 A	07 October 2004	(Family: none)	
WO 2016/129021 A1	18 August 2016	US 2018/0026310 A1 paragraph [0006], table 1 CN 107112598 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/06(2006.01)i; H01M 4/14(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/12(2006.01)i;                  H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i;                  H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i                  FI: H01M10/06 Z; H01M4/14 Q; H01M4/62 B; H01M10/12 K; H01M50/414; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/451;                  H01M50/46; H01M50/489</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/06; H01M4/14; H01M4/62; H01M10/12; H01M50/414; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/451; H01M50/46;                  H01M50/489</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p>			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																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-79094 A (古河電池株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 請求項 1, 段落 0018, 0029</td> <td>1-4, 6-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項 1, 段落 0018, 0029</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2022/191150 A1 (旭化成株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 請求項 1, 段落 0016, 0019, 0062</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-163612 A (古河電池株式会社) 11.10.2021 (2021 - 10 - 11) 段落 0018, 実施例 102, 103</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-79973 A (松下電器産業株式会社) 23.03.2006 (2006 - 03 - 23) 段落 0015 - 0016, 図 1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-281197 A (松下電器産業株式会社) 07.10.2004 (2004 - 10 - 07) 段落 0010, 0012, 表 1</td> <td>6</td> </tr> </tbody> </table>			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 2017-79094 A (古河電池株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 請求項 1, 段落 0018, 0029	1-4, 6-7	A	請求項 1, 段落 0018, 0029	5	Y	WO 2022/191150 A1 (旭化成株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 請求項 1, 段落 0016, 0019, 0062	1-7	Y	JP 2021-163612 A (古河電池株式会社) 11.10.2021 (2021 - 10 - 11) 段落 0018, 実施例 102, 103	1-7	Y	JP 2006-79973 A (松下電器産業株式会社) 23.03.2006 (2006 - 03 - 23) 段落 0015 - 0016, 図 1	1-7	Y	JP 2004-281197 A (松下電器産業株式会社) 07.10.2004 (2004 - 10 - 07) 段落 0010, 0012, 表 1	6
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 2017-79094 A (古河電池株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 請求項 1, 段落 0018, 0029	1-4, 6-7																					
A	請求項 1, 段落 0018, 0029	5																					
Y	WO 2022/191150 A1 (旭化成株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 請求項 1, 段落 0016, 0019, 0062	1-7																					
Y	JP 2021-163612 A (古河電池株式会社) 11.10.2021 (2021 - 10 - 11) 段落 0018, 実施例 102, 103	1-7																					
Y	JP 2006-79973 A (松下電器産業株式会社) 23.03.2006 (2006 - 03 - 23) 段落 0015 - 0016, 図 1	1-7																					
Y	JP 2004-281197 A (松下電器産業株式会社) 07.10.2004 (2004 - 10 - 07) 段落 0010, 0012, 表 1	6																					
<p><input checked="" 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。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.12.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.12.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松嶋 秀忠 4X 9836</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																						

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	WO 2016/129021 A1 (株式会社G Sユアサ) 18.08.2016 (2016 - 08 - 18) 段落0005, 表1	6
-----		

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/JP2023/034670

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-79094 A	27.04.2017	(ファミリーなし)	
WO 2022/191150 A1	15.09.2022	CN 117157817 A KR 2023-0134569 A	
JP 2021-163612 A	11.10.2021	(ファミリーなし)	
JP 2006-79973 A	23.03.2006	(ファミリーなし)	
JP 2004-281197 A	07.10.2004	(ファミリーなし)	
WO 2016/129021 A1	18.08.2016	US 2018/0026310 A1 段落0006, 表1 CN 107112598 A	