

(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
2012年4月5日(05.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/043331 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/08 (2006.01) H01M 2/28 (2006.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/071464
- (22) 国際出願日: 2011年9月21日(21.09.2011)
- (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 2010-218629 2010年9月29日(29.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 賢 (INAGAKI Satoshi) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1 株式会社

GSユアサ内 Kyoto (JP). 坪井 裕一(TSUBOI Yuichi) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 齋藤 和馬(SAITO Kazuma) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).

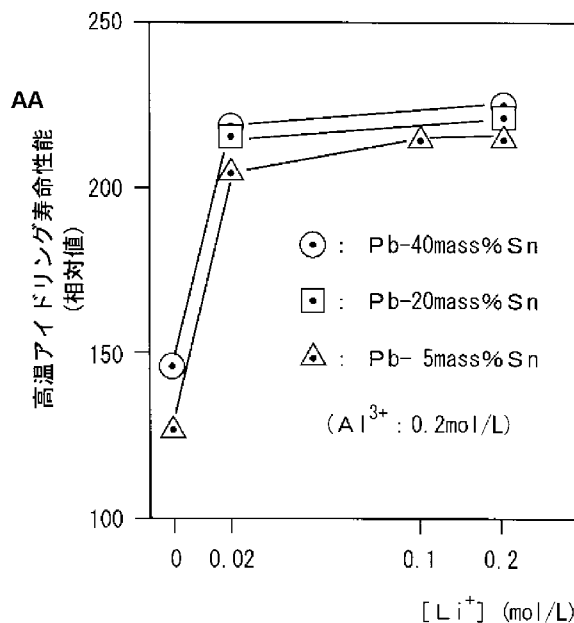
- (74) 代理人: 塩入 明, 外(SHIOIRI Akira et al.); 〒6590093 兵庫県芦屋市船戸町4番1-409号室 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LEAD-ACID STORAGE BATTERY AND IDLING-STOP VEHICLE WHEREUPON SAID LEAD-ACID STORAGE BATTERY IS MOUNTED

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池及びこの鉛蓄電池を搭載したアイドリングストップ車

[図4]



AA HIGH-TEMPERATURE IDLING USEFUL LIFETIME PERFORMANCE (RELATIVE)

(57) Abstract: A surface layer of lead-tin alloy is disposed on the upper edge part and the ear part of an anode plate of a lead-acid storage battery, and lithium ions and aluminum ions are included in the electrolyte. Provided is a lead-acid battery with low ear corrosion even when used in an idling-stop vehicle wherein idling stops are carried out at high temperatures in actual use.

(57) 要約: 鉛蓄電池の負極板の上部縁部及び耳部に Pb-Sn 系合金の表面層を設け、電解液に Li イオンと Al イオンとを含有させる。アイドリングストップ車に用いられ、実使用で高温でのアイドリングストップが施される場合にも、耳蝕せが少ない鉛蓄電池を提供する。



(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

鉛蓄電池及びこの鉛蓄電池を搭載したアイドリングストップ車

技術分野

[0001] この発明は鉛蓄電池に関し、特に負極の耳痩せの防止に関する。

背景技術

[0002] アイドリングストップ車へ鉛蓄電池を使用すると、鉛蓄電池への充電不足のため、負極に耳痩せが生じることが知られている。ここに耳痩せは、負極の耳部や上部縁部のPbが硫酸鉛に変質して肉痩せが生じ、耳部あるいは上部縁部の切断に至る現象である。出願人は、特許文献1（W02010/032782）において、鉛蓄電池の負極ストラップをPb-Sb系合金で構成し、負極耳部にPb-Sn合金層を設け、負極活物質に0.25～0.75mass%のカーボンを含有させることを開示した。この鉛蓄電池では、SBA S 0101:2006に規定される25℃のアイドリングストップ寿命試験で、耳痩せを顕著に抑制することができた。例えば、負極耳部にPb-Sn合金層を設けないものと比較すると、アイドリングストップ寿命を約2.3倍に長寿命化できた。

[0003] 発明者は、鉛蓄電池の正極板と負極板間の短絡を防止するため、負極耳部と上部縁部とにPb-Snの表面層を設け、電解液に0.03～0.3mol/LのAlイオンを添加した鉛蓄電池を提案した（特許文献2（W02009/142220A））。Pb-Sn表面層でのSn濃度は5～50mass%で、残部はPbと不純物である。Pb-Sn表面層を設け、電解液にAlイオンを添加した特許文献2の電池をアイドリングストップ車用に用いた場合、Pb-Snの表面層を備えず電解液にAlイオンを添加していない鉛蓄電池に比べ、25℃のアイドリングストップ寿命試験で約2.6倍の長寿命化ができた。

[0004] しかしながら、アイドリングストップ車の実使用では、地域あるいは季節によっては、走行中にエンジンルーム内の温度が60℃以上になる場合がある。そして、高温でのアイドリングストップ寿命試験では、特許文献1，2の

鉛蓄電池は負極の耳痩せを抑制する効果が不十分で、耳痩せにより寿命に達することが判明した。そこで発明者は、高温環境下においてアイドリングストップを繰り返しても、負極の耳痩せが生じない鉛蓄電池を探索し、本発明に到った。

- [0005] ここで関連する先行技術を示す。特許文献3（JP2008-243487A）は、鉛蓄電池の電解液にLiイオンを添加すると正極利用率が増して重負荷寿命が向上し、Alイオンを添加するとアイドリングストップ寿命が向上することを開示している。しかし特許文献3は負極の耳痩せについても、高温の影響についても、検討していない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：W02010/032782A
特許文献2：W02009/142220A
特許文献3：JP2008-243487A
特許文献4：JPS52-136332A

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] この発明の課題は、鉛蓄電池をPSOC（Partial State of Charge）で用いた際の負極の耳痩せを抑制すること、特にPSOCでかつ高温で使用した際の耳痩せを抑制することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] この発明は、正極板と、負極活物質を備えた負極格子本体の上部に上部縁部を備えかつ上部縁部の上部に耳部を備える負極板と、電解液とを備え、負極板の上部縁部及び耳部の少なくとも一方がPb-Sn系合金の表面層を備えている鉛蓄電池において、前記電解液がLiイオンとAlイオンとを含んでいることを特徴とする。

好ましくは、前記電解液が、0.02mol/L以上で0.2mol/L以下の濃度のLiイオ

ンと、 0.02mol/L 以上で 0.2mol/L 以下の濃度のAlイオン、とを含んでいる。

また好ましくは、前記負極板の上部縁部及び耳部の双方がPb-Sn系合金の表面層を備えている。

[0009] 好ましくは、前記Pb-Sn系合金は $5\text{mass}\%$ 以上 $40\text{mass}\%$ 以下のSnを含有し、また好ましくは鉛蓄電池はアイドリングストップ車用である。なおPb-Sn系合金は、Pb、Snの他にAg、As、Ba、Sb、Se等の第3元素を含む場合があり、これらの元素の合計含有量が $0.1\text{mass}\%$ 以下であれば、本発明の効果が損なわれることはない。またこれらの元素の他に不可避の不純物、例えば 100massppm 以下のBi、Ni、Cu、Fe等を含んでいても良い。

[0010] 表面層は負極の耳部と上部縁部の少なくとも一方に設け、Pb-Sn系の合金箔を負極格子合金のスラブの所要箇所に積層圧延して、エキスパンド法により、負極の耳部と上部縁部とにPb-Sn系表面層を設けた格子としても良い。あるいはまた鑄造法による格子の耳部と上部縁部とにPb-Sn系合金の溶融メッキを施しても良い。

[0011] この明細書で、合金組成を例えばPb- $20\text{mass}\%$ Snのように表す場合、Snを $20\text{mass}\%$ と、不可避の不純物（一般に 100massppm 以下）を含み、残部がPbである合金を意味する。Alイオン、Liイオンの濃度は電解液1L当たりのAlイオンとLiイオンの濃度（ mol/L ）で表す。なおAlイオンの1モルは、硫酸アルミニウム（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）の 171.05g に相当する。

[0012] 負極耳部と上部縁部の少なくとも一方にPb-Sn系表面層を備え、電解液にLiイオンとAlイオンの双方を含む場合、高温でのアイドリングストップ寿命試験で、高い寿命性能が得られる（図4～図6）。そして負極のPb-Sn系表面層、電解液のLiイオン、電解液のAlイオンの何れかを欠く場合、高い寿命性能は得られない。

[0013] この発明はまた、上記の鉛蓄電池を備えているアイドリングストップ車にある。アイドリングストップ車は、鉛蓄電池を用いてエンジンの始動と点火を行い、鉛蓄電池を照明等の電源とする。そしてアイドリングストップ車の停止時にエンジンを停止し、鉛蓄電池の電力で発進時にエンジンを再起動す

る。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]負極格子を模式的に示す正面図

[図2]Liイオンを0.2mol/L、Alイオンを0.02mol/L含む電解液と、Pb-40mass%Sn合金から成る表面層を設けた負極格子を用いた実施例での、高温アイドリングストップ寿命試験後の耳部の表面の硫酸鉛の状態を示す電子顕微鏡写真

[図3]Liイオン無添加で、Alイオンを0.02mol/L含む電解液と、Pb-40mass%Sn合金から成る表面層を設けた負極格子を用いた比較例での、高温アイドリングストップ寿命試験後の耳部の表面の硫酸鉛の状態を示す電子顕微鏡写真

[図4]Alイオンを0.2mol/L含む電解液で、Liイオン濃度を変化させた際の、高温アイドリングストップ寿命試験での寿命性能を示す特性図

[図5]Liイオンを0.2mol/L含む電解液で、Alイオン濃度を変化させた際の、高温アイドリングストップ寿命試験での寿命性能を示す特性図

[図6]負極耳部と上部縁部の表面層中のSn濃度を変化させた際の、高温アイドリングストップ寿命試験での寿命性能を示す特性図

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本願発明の最適実施例を示す。本願発明の実施に際しては、当業者の常識及び先行技術の開示に従い、実施例を適宜に変更できる。

実施例

[0016] 鉛蓄電池の製造

Pb-0.05mass%Ca-1.0mass%SnのPb-Ca-Sn合金シートから、エキスパンド法により正極格子（厚さが1mm、高さが115mm、幅が100mm）を作成した。Pb-0.05mass%Ca-0.5mass%SnのPb-Ca-Sn合金スラブ（10mm厚）の、耳部及び上部縁部となる部分の両面にSn含有量を5～50mass%の範囲で変化させたPb-Sn系合金箔（厚さ0.5mm）を重ね、圧延して一体化した。なおPb-Sn系合金箔は、Ag、As、Ba、Sb、Se等の第3元素の含有量が各100massppm以下とした。次いで表面層を備えたシートからエキスパンド法により、負極格子を作成した。負極格子の構造を図1に示し、負極格子1は、格子本体3の上部に上部縁部2を備え、

上部縁部 2 の上部に耳部 4 を、格子本体 3 の下部に下部縁部 5 を備えている。Pb-Sn系の表面層は上部縁部 2 と耳部 4 の表裏両面に設けられ、負極格子 1 のサイズは、例えば厚さが1mm、高さが115mm、幅が100mmである。また負極格子 1 では、耳部と上部縁部の表裏各10~100 μ m、実施例では各45 μ mがPb-Sn系表面層である。この厚さの範囲で特性はほぼ一定である。

[0017] 負極と正極の格子に活物質ペーストを充填した。負極活物質ペーストは、ボールミル法の鉛粉100mass%に、0.15mass%のリグニンと、0.5mass%の硫酸バリウム、0.2mass%のカーボン、及び0.1mass%のバインダー樹脂を添加したものを、11mass%の水と20℃で比重が1.40の希硫酸7mass%で混練しペースト化したものである。正極活物質ペーストは、ボールミル法の鉛粉100mass%に対して、0.1mass%のバインダー樹脂を添加し、13mass%の水と20℃で比重が1.40の希硫酸6mass%で混練しペースト化したものである。正または負の活物質ペーストを充填した格子を極板と呼ぶ。正極板と負極板を35℃で3日間熟成し、負極板を微孔性のポリエチレン袋からなるセパレータに収容した。正極板7枚と負極板8枚を交互に積層し、同極性の耳部を互いに溶接して極板群とし、電槽内に収容した。そして20℃で比重が1.23の希硫酸に硫酸アルミニウムと硫酸リチウムとを溶解した溶液を注入し、25℃の水槽内で、正極活物質の理論容量の280%の電気量を18時間で加える電槽化成を行って、55B24形の鉛蓄電池とした。Alイオン、Liイオンの添加形態は任意で、例えばアルミン酸リチウム、水酸化アルミニウムと水酸化リチウム、金属アルミニウムとリチウムの希硫酸に可溶の塩等、の形態で添加しても良い。鉛粉の製造方法は任意で、活物質への添加物も任意である。

[0018] 試験と結果

鉛蓄電池の各試料（試料No. 1-43）に対し、

- ・ 軽負荷寿命試験（JIS D 5301:2006の9.5.5a））、
 - ・ 電池工業会規格SBA S 0101:2006のアイドリングストップ寿命試験、及び
 - ・ 高温アイドリングストップ寿命試験（60℃）、の3種類の試験を施した。
- 他に高率放電試験等を行った。結果は各3個の電池の平均値で示す。SBA S

0101のアイドリングストップ寿命試験では、25℃で試験を行い、45Aで59秒間の放電と300Aで1秒間の放電後に、14V（最大電流100A）で充電を60秒間行うサイクルを繰り返し、途中3600サイクル毎に40～48時間放置し、放電時電圧が7.2V未満になるまでのサイクル数を寿命とする。高温アイドリングストップ寿命試験では、前記のアイドリングストップ寿命試験を60℃で実施した。

[0019] 高温アイドリングストップ寿命試験での、寿命性能、寿命時の負極の耳厚さ、減液速度を表1，2に示す。また表1の代表的な試料に対し、軽負荷寿命試験での寿命までのサイクル数を示す。更に代表的な試料での、高温アイドリングストップ寿命試験での寿命性能を図4～図6に示す。高温アイドリングストップ寿命試験後の負極耳部表面の硫酸鉛の状態を、実施例の電池27に対し図2に、比較例の電池30に対し図3に示す。表1，表2，及び図4～図6において、高温アイドリングストップ寿命試験での寿命性能は、比較例の電池1を100%とする相対値で表示し、負極の耳厚さは各電池の初期値を100%とする相対値で表示し、減液速度は比較例の電池1を100%とする相対値で示す。また軽負荷寿命試験及びSBA S 0101のアイドリングストップ寿命試験での寿命性能は、比較例の電池1を100%とする相対値で示す。

[0020]

[表1]

表1

電池 No.	Pb-Sn 表面層	Liイオン 濃度 (mol/L)	Alイオン 濃度 (mol/L)	高温アイト リングス トップ寿命 (電池1 に対する %)	寿命時の 負極耳厚 ざ(初期値 に対する %)	減液速 度(電池 1に対す る%)	軽負荷 寿命(電 池1に対 する%)	25℃アイト リングス トップ寿 命(電池1 に対する %)	備考
1	なし	0	0	100	0	100	100	100	比較例
2		0.02	0.02	109	0	100	101	125	比較例
3		0.2	0.2	124	0	99	100	137	比較例
4	Pb- 5mass% Sn	0.02	0.02	192	62	101	240	209	実施例
5			0.1	198	70	100	252	232	実施例
6			0.2	205	79	100	265	234	実施例
7		0.1	0.02	205	71	103	239	211	実施例
8			0.1	210	76	100	250	236	実施例
9			0.2	216	80	101	267	238	実施例
10		0.2	0.02	206	76	102	241	214	実施例
11			0.1	210	79	100	253	230	実施例
12			0.2	215	82	99	267	235	実施例
13		0	0	121	18	103	150	154	比較例
14			0.02	124	21	102	238	233	比較例
15			0.2	129	28	101	264	239	比較例
16		0.02	0	126	23	102	154	152	比較例
17		0.2	0	132	28	103	152	154	比較例
18		0.3	0.3	165	81	99	200	182	比較例
19	Pb- 20mass% Sn	0.02	0.02	200	76	106	355	252	実施例
20			0.2	216	91	104	357	256	実施例
21		0.2	0.02	216	85	106	350	254	実施例
22			0.2	220	92	104	358	256	実施例
23		0	0	131	21	107	170	164	比較例
24		0.3	0.3	184	92	103	198	181	比較例
25	Pb- 40mass% Sn	0.02	0.02	208	80	110	401	274	実施例
26			0.2	215	94	106	413	273	実施例
27		0.2	0.02	220	84	109	402	272	実施例
28			0.2	224	93	107	415	275	実施例
29		0	0	139	27	110	175	168	比較例
30			0.02	142	31	109	400	265	比較例
31		0.2	0.2	146	38	109	410	263	比較例
32			0.02	142	30	110	175	164	比較例
33	Pb- 50mass% Sn	0.2	0	146	33	109	175	166	比較例
34		0.3	0.3	166	92	106	201	179	比較例
35		0.02	0.02	208	80	124	405	269	実施例
36			0.2	215	95	123	420	271	実施例
37		0.2	0.02	216	85	124	405	270	実施例
38			0.2	222	94	122	421	270	実施例
39		0	0	140	34	125	178	161	比較例
40		0.3	0.3	181	95	121	197	177	比較例

[0021]

[表2]

表2

電池No.	Pb-Sn 表面層	イオン種 (0.2mol/ L)	Alイオン 濃度 (mol/L)	高温アイド リングス トップ寿命 (電池1に 対する%)	寿命時の 負極耳厚 さ(初期値 に対する%)	減液速 度(電池 1に対す る%)
41	Pb-	Na	0.2	135	21	105
42	20mass	K		115	19	106
43	%Sn	Mg		122	21	105

[0022] 図4に示すように、Liイオンを欠くと、高温アイドリングストップ寿命試験の寿命性能は得られない。図5に示すように、Alイオンを欠いても、高温でのアイドリングストップ寿命性能は得られない。さらに図6に示すように、Pb-Sn系の表面層を設けないと、高温でのアイドリングストップ寿命性能は得られない。即ち、高温アイドリングストップ寿命試験の長い寿命は、LiイオンとAlイオン、及びPb-Sn系の合金からなる表面層の3者が揃って初めて得られる。更に表1から明らかなように、高温アイドリングストップ寿命試験の寿命は、定性的に耳痩せが少ない程、長くなる。

[0023] 電解液中のAlイオンが負極のサルフェーションを防止することは古くから知られ（特許文献4：JPS52-136332）、負極の耳痩せの防止にも同様に寄与しているものと考えられる。発明者は、Liイオンを含まない系では、高温アイドリングストップ寿命試験における充電中に負極の耳部や上部縁部のPb-Sn系表面層で水素が生成し、硫酸鉛の還元と競合していることを見出した。水素の生成は水素過電圧が低下する高温でのアイドリングストップ寿命試験で特に顕著であり、25℃では見出せなかった。これに対してLiイオンとAlイオンとPb-Sn系の表面層とを含む系では、充電中の水素の発生は見られたものの、Liイオンによって硫酸鉛粒子の凝集が抑えられ、図2に示すように硫酸鉛は多孔質で、サブミクロンオーダーの多数の微細なポアが観察された。Alイオンを含むが、Liイオンを含まない図3では、硫酸鉛は緻密で、少数の比較的大きなポアと長い溝とが観察された。図2の組織では、硫酸鉛の内部に電解液が拡散しやすく、また、Alイオンの効果によって硫酸鉛の還元性が高ま

ることから、水素発生と硫酸鉛の還元が競合した場合でも、硫酸鉛は可逆的にPbに還元されると考えられる。一方図3の組織では、硫酸鉛は組織の表面からしか還元されないため、Alイオンの効果によって硫酸鉛の還元性が高まったとしても、耳痩せが進行すると推定できる。

[0024] 図2、図3は寿命試験後の耳の状態を示し、AlイオンとLiイオンとを含む系の図2では、硫酸鉛は多孔質で、サブミクロンオーダーの多数の微細なポアが観察される。これに対して、Alイオンを含むが、Liイオンを含まない図3では、硫酸鉛は緻密で、少数の比較的大きなポアと長い溝とが観察される。図2の組織では、硫酸鉛の内部に電解液が拡散し、硫酸鉛は可逆的にPbに還元される。一方図3の組織では、硫酸鉛は組織の表面からしか還元されないため、生成した硫酸鉛は安定で、耳痩せが生じると推定できる。以上のように、Liイオンの効果は、負極耳部等に生成する硫酸鉛を多孔質にすることにより、容易に分解されるようにする点にある。

[0025] 発明者はLiイオン以外の候補として、Naイオン、Kイオン、Mgイオンを検討したが、0.2mol/LのAlイオンと負極耳部等のPb-20mass%Sn表面層と組み合わせても、高温でのアイドリングストップでの寿命対策には有効でなかった（表2）。以上のように、高温でのアイドリングストップ寿命試験で性能を向上させるには、Pb-Sn系の合金から成る表面層、Alイオン、Liイオンの3者が必要不可欠である。

[0026] 表1、図2～図4に戻り、Liイオン、Alイオン等の添加量について検討する。Liイオン、Alイオン共に0.02mol/Lで十分な効果があり、0.2mol/Lを超えて添加しても効果は増さず、逆に高率放電試験（JIS D 5301:2006の9.5.3b))性能の低下が始まった。またPb-Sn系表面層では、Sn5mass%で既に十分な効果が得られており、40mass%を超えると減液速度が増すので、Sn含有量は5-40mass%とすることが望ましい。

[0027] 電解液は硫酸イオン、Alイオン、Liイオン以外に、不純物等として0.01mol/L以下のKイオン、0.015mol/L以下のNaイオン、0.01mol/L以下のMgイオン等を含んでいても良い。実施例では負極耳部及び上部縁部の双方にPb-Sn合金層を

設けたが、乗用車のように、停車時間が信号待ちや右左折時の歩行者待ちにほぼ限定される使用条件では負極耳部が腐食しやすく、配送車のように、停車時間が信号待ちや右左折時に加えて荷物の積み下ろしのための停車が頻繁に繰り返される使用条件では上部縁部が腐食しやすい。そこで使用条件に合わせて、負極耳部のみにあるいは上部縁部のみにPb-Sn合金層を設けても良い。実施例では、負極耳部及び上部縁部の表裏両面にPb-Sn合金層を設けたが、これらの部分の片面のみに設けても良い。

[0028] 実施例には以下の特徴がある。

- 1) LiイオンとAlイオンとPb-Sn系の表面層とを含む系では、Liイオンにより、負極耳部等に発生する硫酸鉛を多孔質にできる。この結果、充電時の硫酸鉛の還元を促進し、耳痩せを防止できる。
- 2) LiイオンとAlイオンとPb-Sn系の表面層とを含む系では、Liイオンにより、水素の発生が競合した場合にも硫酸鉛が還元されるようにできるので、高温でも耳部等に生成した硫酸鉛を金属鉛に還元できる。
- 3) Pb-Sn系の合金から成る表面層と電解液中のAlイオン及びLiイオンとの3者の組合せにより、高温アイドリングストップでの負極の耳痩せを抑制し、電池寿命を向上させる。
- 4) エンジンルーム内が高温になるという、アイドリングストップ車の実使用条件に適した鉛蓄電池が得られる。

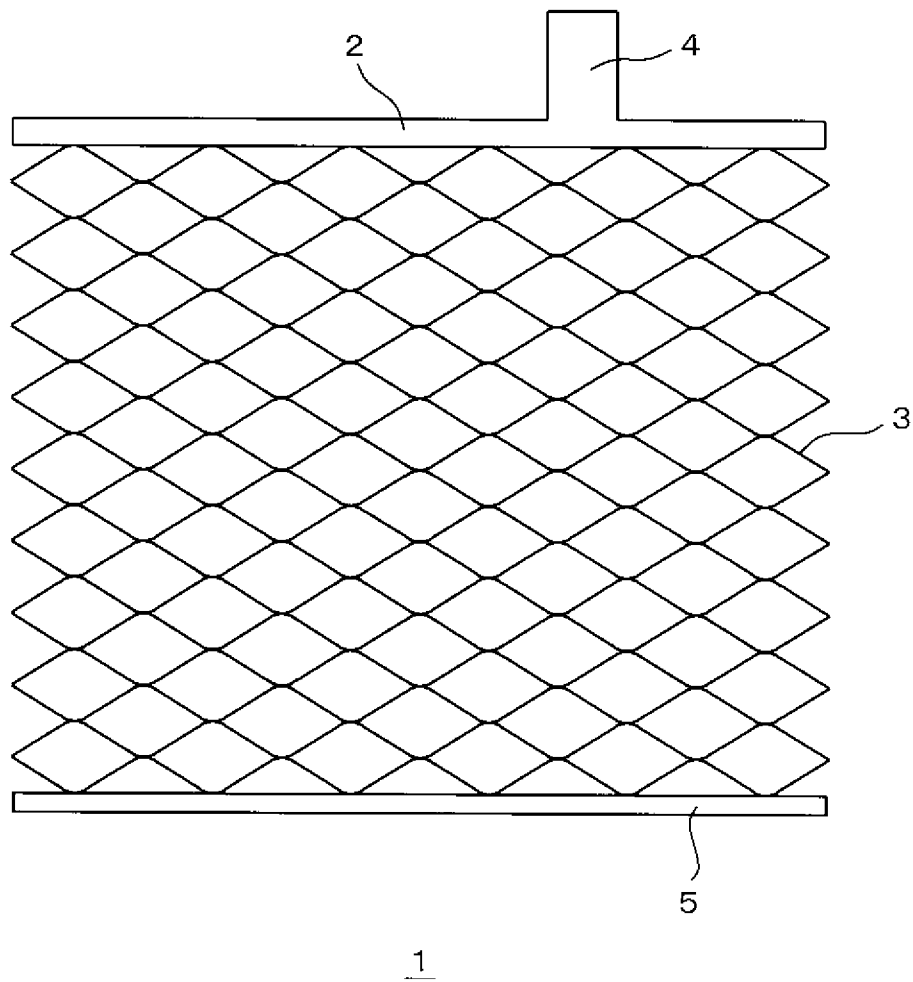
符号の説明

- [0029] 1 負極格子 2 上部縁部 3 格子本体 4 耳部
5 下部縁部

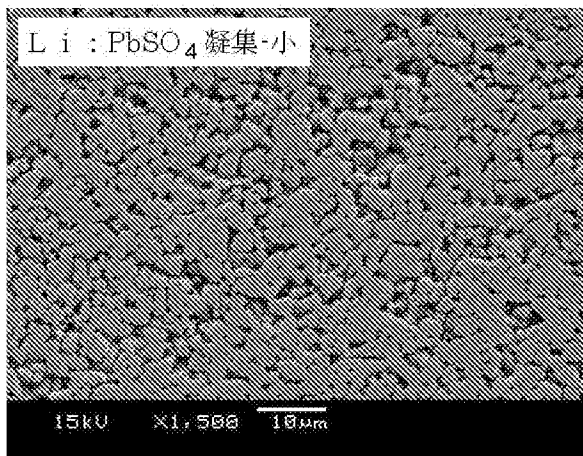
請求の範囲

- [請求項1] 正極板と、負極活物質を備えた負極格子本体の上部に上部縁部を備えかつ上部縁部の上部に耳部を備える負極板と、電解液とを備え、負極板の上部縁部及び耳部の少なくとも一方がPb-Sn系合金の表面層を備えている鉛蓄電池において、
前記電解液がLiイオンとAlイオンとを含んでいることを特徴とする、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記電解液が、 0.02mol/L 以上で 0.2mol/L 以下の濃度のLiイオンと、 0.02mol/L 以上で 0.2mol/L 以下の濃度のAlイオン、とを含んでいることを特徴とする、請求項1の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記負極板の上部縁部及び耳部の双方がPb-Sn系合金の表面層を備えていることを特徴とする、請求項1または2の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記Pb-Sn系合金は $5\text{mass\%}$ 以上 $40\text{mass\%}$ 以下のSnを含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかの鉛蓄電池。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかの鉛蓄電池を備えているアイドリングストップ車。

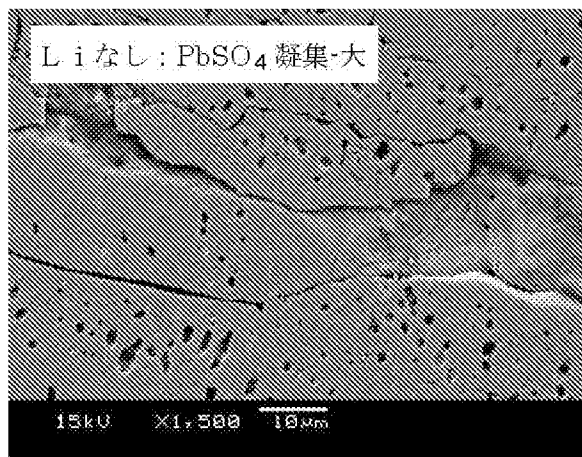
[図1]



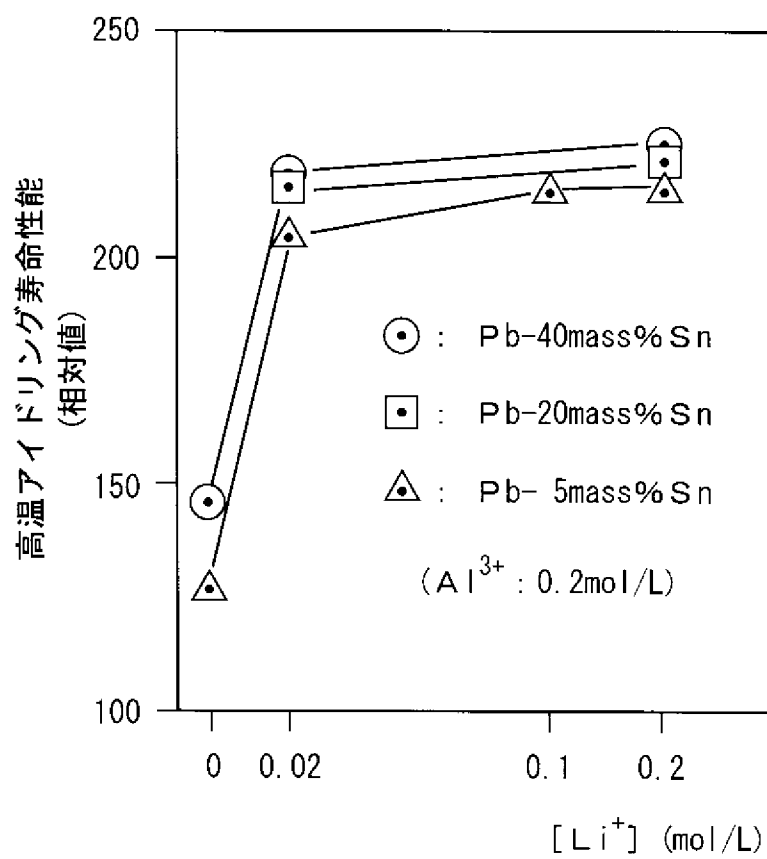
[図2]



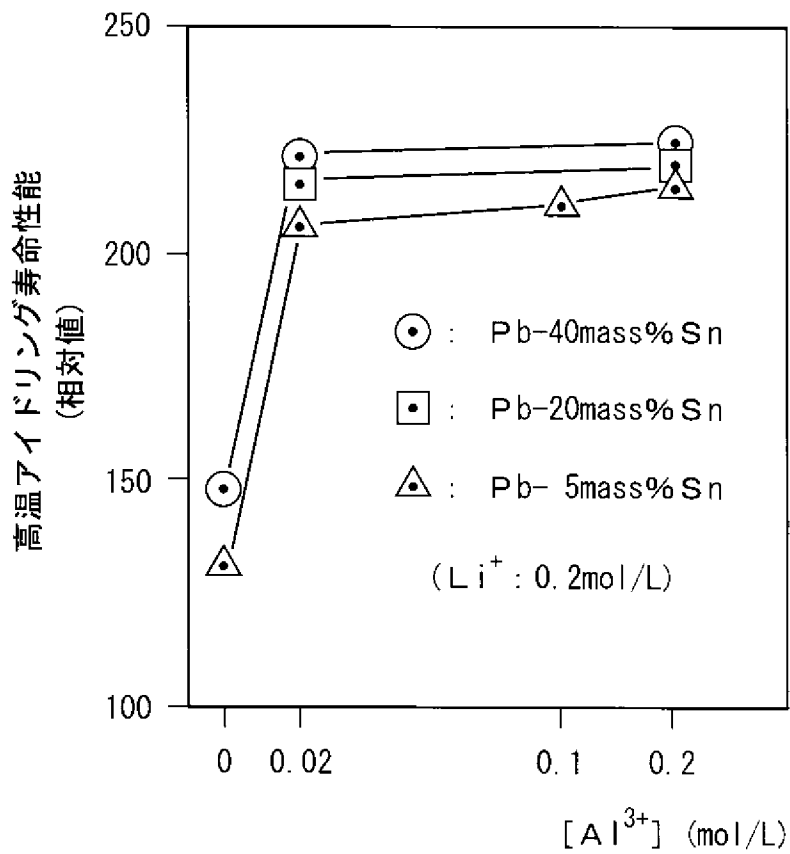
[図3]



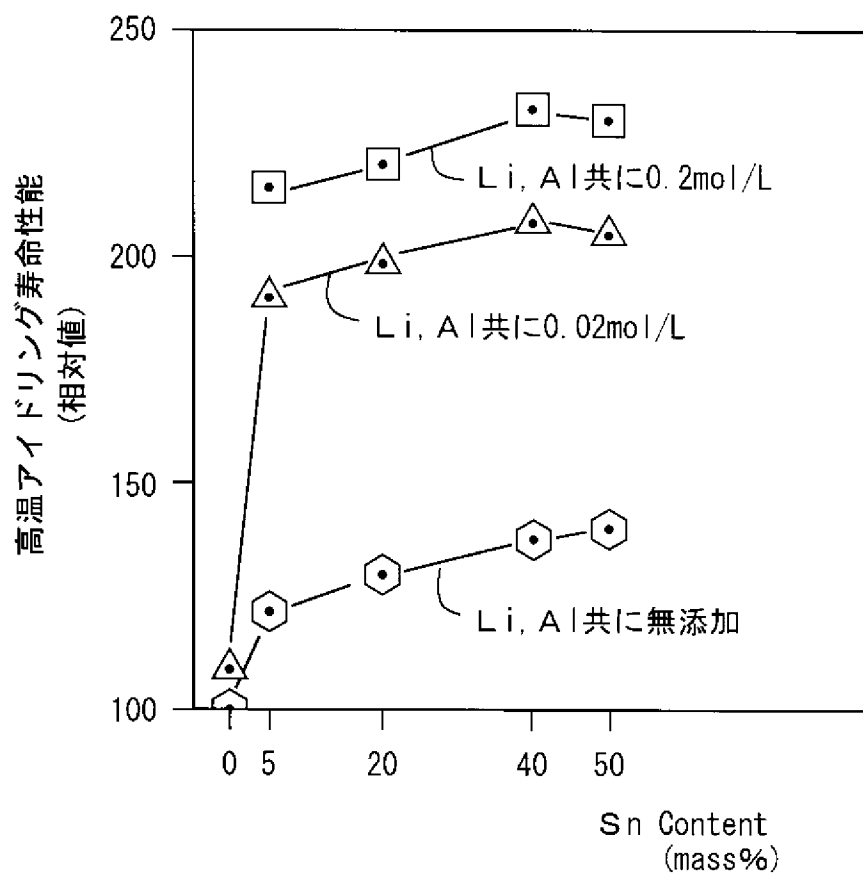
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/08 (2006.01) i, H01M2/10 (2006.01) i, H01M2/28 (2006.01) i, H01M4/68 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/08, H01M2/10, H01M2/28, H01M4/68

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2008-243487 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims 1, 3, 4; paragraph [0032] (Family: none)	1-5
Y	JP 2007-115670 A (GS Yuasa Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), paragraphs [0039], [0047] (Family: none)	1-5
A	JP 52-136332 A (Kohei MOTEGI), 15 November 1977 (15.11.1977), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
24 November, 2011 (24.11.11)

Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071464

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 2000-340252 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 08 December 2000 (08.12.2000), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-188963 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 21 July 1998 (21.07.1998), entire text & US 2001/0000239 A1 & EP 849816 A1	1-5
A	JP 2001-313064 A (Toshizo MASE), 09 November 2001 (09.11.2001), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/08(2006.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M2/28(2006.01)i, H01M4/68(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/08, H01M2/10, H01M2/28, H01M4/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2008-243487 A（古河電池株式会社）2008. 10. 09, 【請求項 1】 , 【請求項 3】 , 【請求項 4】 , 【0032】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2007-115670 A（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション） 2007. 05. 10, 【0039】 , 【0047】（ファミリーなし）	1-5
A	JP 52-136332 A（茂木晃平）1977. 11. 15, 全文（ファミリーなし）	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 智之

4 K

4 4 2 7

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-340252 A (新神戸電機株式会社) 2000. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-188963 A (日本電池株式会社) 1998. 07. 21, 全文 & US 2001/0000239 A1 & EP 849816 A1	1-5
A	JP 2001-313064 A (間瀬俊三) 2001. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5