

(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
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/194328 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/73 (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002481
- (22) 国際出願日: 2016年5月20日(20.05.2016)
- (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 2015-109832 2015年5月29日(29.05.2015) 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: 小渕 晋(OBUCHI, Susumu); 〒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GSユアサ内 Kyoto (JP). 元井 郁美(MOTOL, Ikumi); 〒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GS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, 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).

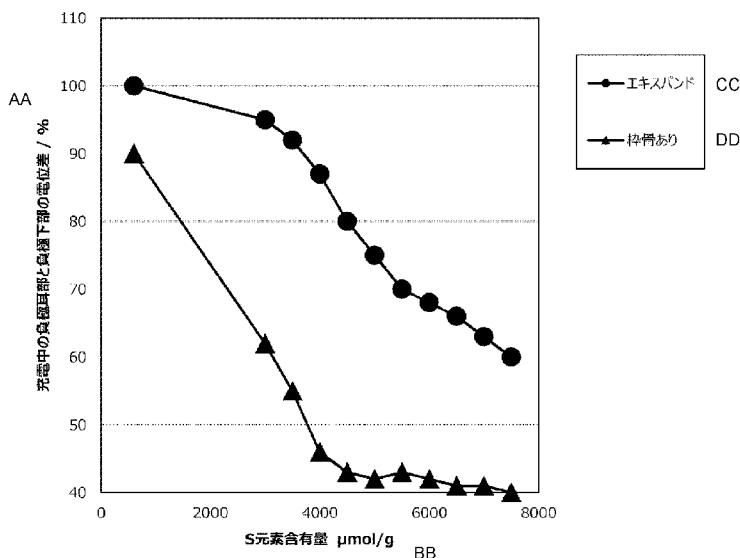
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCING LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池および鉛蓄電池の製造方法

[図5]



AA Potential difference between negative-electrode lug and negative-electrode lower part during charging / %
BB Content of S element μmol/g
CC Expanded
DD Framed

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to suppress the breakage of the lugs of the negative electrode plates of a lead storage battery for use in PSOC. The present invention relates to a lead storage battery which includes a negative electrode material, wherein the negative electrode material contains an organic shrinkage inhibitor, the organic shrinkage inhibitor containing sulfur element (S element) in an amount of 3,000 μmol/g or larger.

(57) 要約: 本発明の目的は、PSOC用途の鉛蓄電池において、負極板の耳部を破断し難くすることにある。本発明は、鉛蓄電池であって、負極電極材料を備え、前記負極電極材料が有機防縮剤を含有し、前記有機防縮剤中に硫黄元素(S元素)を3000 μmol/g以上含有する鉛蓄電池に係るものである。

明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池および鉛蓄電池の製造方法

技術分野

[0001] この発明は鉛蓄電池に関する。

背景技術

[0002] アイドリングストップ車用の鉛蓄電池では、負極板の耳部が破断することにより、寿命を迎えることがある。（非特許文献1 GSユアサテクニカルレポート6(1)7-13（2009））。

[0003] 鉛蓄電池の負極板の構成を説明する。集電体には、エキスパンド格子と、パンチング格子及び鑄造格子等が知られ、エキスパンド格子では格子の上下に枠骨があるが、左右には枠骨がない。これに対して、鑄造格子とパンチング格子では、格子の4周に枠骨がある。また負極電極材料には、リグニンスルホン酸、ビスフェノール類縮合物等の有機防縮剤が添加されている。有機防縮剤は負極電極材料の収縮を防ぎ、充放電時に Pb^{2+} イオンを一時的に捕捉し、さらに低温ハイレート放電性能を向上させる。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：GSユアサテクニカルレポート6(1)7-13（2009）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] この発明の課題は、PSOC用途の鉛蓄電池（充電不足な状態で使用する鉛蓄電池）において、負極板の耳部を破断し難くすることにある。この発明の鉛蓄電池は、特にアイドリングストップ車用途に好適である。

課題を解決するための手段

[0006] この発明の1つは、鉛蓄電池であって、負極電極材料を備え、負極電極材料が有機防縮剤を含有し、有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上含有することを特徴とする鉛蓄電池である。S元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ 以

上にすることにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくすることができる。

[0007] またこの発明の1つは、鉛蓄電池から取り出した負極板を水洗して硫酸分を除去し、硫酸分を除去した負極板から負極電極材料を分離し、負極電極材料を1mol/lのNaOH水溶液に浸漬し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料のS元素含有量が3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上である鉛蓄電池である。これにより、この手順で得た粉末試料のS元素含有量を測定することにより、負極電極材料に含まれる有機防縮剤のS元素含有量を測定できる。粉末試料のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上にするにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくすることができる。

[0008] またこの発明の1つは、鉛蓄電池の製造方法であって、負極電極材料を備え、負極電極材料が有機防縮剤を含有し、有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上含有するように負極を作製したことを特徴とする鉛蓄電池の製造方法である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくすることができる。

[0009] またこの発明の1つは、
鉛蓄電池の製造方法であって、鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、

硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、負極電極材料を1mol/lのNaOH水溶液に浸漬し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量が3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上となるように負極を作製したことを特徴とする鉛蓄電池の製造方法である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくすることができる。

[0010] これらの発明は、それぞれが本発明の一つであり、全てを満たす必要はない。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]負極板の正面図

[図2]変形例の負極板の正面図で、（a）は最初の変形例を、（b）は第2の

変形例を、(c)は第3の変形例を、(d)は第4の変形例を、(e)は第5の変形例を、(f)は第6の変形例を、(g)は第7の変形例を(h)は第8の変形例を(i)は第9の変形例を示す。

[図3]パンチング格子とエキスパンド格子とに対し、有機防縮剤中のS元素含有量の低温ハイレート放電性能及び低率放電性能への影響を示す特性図

[図4]パンチング格子とエキスパンド格子とに対し、有機防縮剤中のS元素含有量と、アイドリングストップ寿命試験後の耳部厚みの残存率との関係を示す特性図

[図5]パンチング格子とエキスパンド格子とに対し、有機防縮剤中のS元素含有量と、充電中の上下の電位差との関係を示す特性図

[図6]負極板の上下の電位差と耳部の残存率との関係を示す特性図

[図7]有機防縮剤中のS元素含有量と、負極電極材料の抵抗との関係を示す特性図

発明を実施するための形態

[0012] この発明の一態様は、鉛蓄電池であって、負極電極材料を備え、負極電極材料が有機防縮剤を含有し、有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上含有する鉛蓄電池である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくする。

[0013] ここで、負極集電体が上下少なくとも2本の横枠骨と左右少なくとも2本の縦枠骨とを備えていてもよい。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくする。

[0014] ここで、有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $3800\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途でより耳破断をしにくくする。

[0015] ここで、有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4000\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途でより耳破断をしにくくする。

[0016] ここで、有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4800\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途で、充電中の負極耳部と負極下部の電位差を小さくでき、さらに耳破断をしにくくする。

- [0017] ここで、有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4900\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途で充電中の負極耳部と負極下部の電位差をより小さくでき、充電中の負極耳部と負極下部の電位差をより小さくでき、さらに耳破断をしにくくする。
- [0018] ここで、有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）を $6000\mu\text{mol/g}$ 以下にすることにより、低温ハイレート放電性能と低率放電性能とが優れた電池とすることができる。
- [0019] ここで、負極電極材料が、有機防縮剤を $0.05\text{mass}\%$ 以上 $0.5\text{mass}\%$ 以下含有していてもよい。負極電極材料中の有機防縮剤の濃度が $0.05\text{mass}\%$ 以上 $0.5\text{mass}\%$ 以下の範囲であることにより、低温ハイレート、 0.2Ca 放電持続時間、耳厚み残存率、充電中の負極耳部と負極下部の電位差の傾向が同じにできる。
- [0020] この発明の一態様は、鉛蓄電池であって、鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、負極電極材料を 1mol/l の NaOH 水溶液に浸漬し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上である鉛蓄電池である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくする。
- [0021] ここで、負極集電体が上下少なくとも2本の横枠骨と左右少なくとも2本の縦枠骨とを備えていてもよい。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池をより耳破断しにくくする。
- [0022] ここで、粉末試料中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $3800\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途でより耳破断をしにくくする。
- [0023] ここで、粉末試料中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4000\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途でさらに耳破断をしにくくする。
- [0024] ここで、粉末試料中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4800\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途で、充電中の負極耳部と負極下部の電位差を小さくでき、さらに耳破断をしにくくする。

- [0025] ここで、粉末試料中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4900\mu\text{mol/g}$ 以上であってもよい。これにより、PSOC用途で充電中の負極耳部と負極下部の電位差をより小さくでき、充電中の負極耳部と負極下部の電位差をより小さくでき、さらに耳破断をしにくくする。
- [0026] ここで、粉末試料中の硫黄元素（S元素）含有量は、 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であってもよい。有機防縮剤中の硫黄元素（S元素）を $6000\mu\text{mol/g}$ 以下にすることにより、低温ハイレート放電性能と低率放電性能とが優れた電池とすることができる。
- [0027] ここで、負極電極材料が、粉末試料を $0.05\text{mass\%}$ 以上 $0.5\text{mass\%}$ 以下含有していてもよい。負極電極材料中の粉末試料の濃度が $0.05\text{mass\%}$ 以上 $0.5\text{mass\%}$ 以下の範囲であることにより、低温ハイレート、 0.2Ca 放電持続時間、耳厚み残存率、充電中の負極耳部と負極下部の電位差の傾向が同じにできる。
- [0028] この発明の一態様は、鉛蓄電池の製造方法であって、負極電極材料を備え、記負極電極材料が有機防縮剤を含有し、有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上含有するように負極を作製する鉛蓄電池の製造方法である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくする。
- [0029] この発明の一態様は、鉛蓄電池の製造方法であって、鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、負極電極材料を 1mol/l の NaOH 水溶液に浸漬し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上となるように負極を作製する鉛蓄電池の製造方法である。これにより、PSOC用途で鉛蓄電池を耳破断しにくくする。
- [0030] 本発明の一態様に係る鉛蓄電池は、負極板の耳部を破断し難くすることにより、アイドリングストップ車用等のPSOC用途の鉛蓄電池（充電不足な状態で使用する鉛蓄電池）の寿命を向上させる。この鉛蓄電池は、特にアイドリングストップ車用途に好適である。
- [0031] 有機防縮剤の濃度が $0.05\text{mass\%}$ 以上 $0.5\text{mass\%}$ 以下の範囲で低温ハイレート、 0.2CA 放電持続時間、耳厚み残存率、充電中の負極耳部と負極下部の電位差の

傾向は同じであったので、有機防縮剤の含有量は電極材料中の質量%濃度で0.05mass%以上0.5mass%以下が好ましく、特に好ましくは0.05mass%以上0.35mass%以下とする。

[0032] 測定法

負極活物質中の有機防縮剤種の特定は、以下の様にして行う。満充電された鉛蓄電池を分解し、負極板を取り出し水洗により硫酸分を除去し、乾燥する。負極板から活物質を分離し、1mol/lのNaOH水溶液に活物質を浸漬して有機防縮剤を抽出し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して粉末試料を得る。粉末試料を蒸留水で希釈し、紫外可視吸光度計で得られた紫外可視吸収スペクトルで、有機防縮剤種を特定する。紫外可視光吸収スペクトルでは不十分な場合には、濃縮・乾燥して得られた粉末試料を別途用意し、構造が解析可能な他の分析機器、たとえば、赤外分光(IR)、NMRなども用いる。

[0033] 負極活物質中の有機防縮剤の含有量は以下の様にして測定する。満充電された鉛蓄電池を分解し、負極板を取り出し水洗により硫酸分を除去し、乾燥する。負極板から活物質を分離し、1mol/lのNaOH水溶液300mlに活物質100gを浸漬して有機防縮剤を抽出し、溶液中の不溶成分を濾過で取り除いた後、紫外可視吸収スペクトルを測定し、予め作成した検量線を用いて活物質中の有機防縮剤の含有量を測定する。

[0034] 負極活物質中の有機防縮剤のS元素含有量（以下単に「S元素含有量」）は以下の様にして測定する。満充電された鉛蓄電池を分解し、負極板を取り出し水洗により硫酸分を除去し、乾燥する。負極板から活物質を分離し、1mol/lのNaOH水溶液に活物質を浸漬して有機防縮剤を抽出し、不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して粉末試料を得る。得られた粉末試料を、酸素燃焼フラスコ法により0.1gの有機防縮剤中のS元素を硫酸に変換し、トリンを指示薬として溶出液を過塩素酸バリウムで滴定することにより、有機防縮剤中のS元素含有量を求める。

[0035] 集電体は、エキスパンド集電体や縞状組織を有する集電体、打ち抜き集電

体を用いてもよい。

[0036] 鉛蓄電池に用いられる集電体として、千鳥状のスリットを形成した鉛合金シートを引き伸ばしたエキスパンド集電体がある。また、鉛蓄電池に用いられる集電体として、鋳造集電体がある。鋳造集電体は、溶解した鉛を格子の鋳型に流し込み、固めることにより製造される集電体である。鋳造集電体はエキスパンド集電体に比べて格子棧の配置の設計の自由度は高い。しかしながら、鋳造集電体は集電体の厚みを薄くしようとすると、溶かした鉛を鋳型に流し込む際に鉛がうまく流れにくくなるため、集電体の厚みを薄くすることが難しいという問題がある。

[0037] この問題を解消し得る集電体として、打ち抜き集電体がある（特開2014-235844号公報参照）。打ち抜き集電体は、鉛合金からなる圧延シートを打ち抜き加工して製造する集電体である。打ち抜き集電体は、エキスパンド集電体や鋳造集電体に比べて集電体デザインをより自由に設計できる。また、打ち抜き集電体は、鋳造集電体に比べて、集電体の厚みを薄くすることが可能である。

[0038] 集電体は、縞状組織を有する鉛合金でもよい。縞状組織を有する鉛合金とは、例えば、鉛合金を圧延したものである。鉛合金を圧延して薄くしていくと、元の鉛合金に含まれる、金属組織を構成する鉛粒子が潰され、圧延の進行方向に縞状組織が現れる。集電体を鋳造により製造する場合には、集電体を構成する鉛合金は縞状組織を有しない。縞状組織を有する鉛合金は強度が高いという利点を有する。

[0039] 集電体は、縞状組織を有する鉛合金からなる圧延シートから耳部と枠骨と格子棧とを除く部分を切断加工により除去して製造することができる。このようにして製造される集電体は貫通孔を有する。切断加工は、例えば打ち抜き加工などのプレス加工、ウォータージェット加工、レーザー加工などである。打ち抜き加工などのプレス加工であれば安価に大量に加工できるので、切断加工は打ち抜き加工などのプレス加工により行うことが好ましい。

[0040] 打ち抜き集電体の格子棧（グリッドワイヤ）の格子断面を、4角形から6

角形や八角形、楕円形などにしてもよい。

打ち抜き集電体の格子栈（グリッドワイヤ）の格子断面を、四角形から六角形や八角形にすることにより、ペースト（負極活物質）と打ち抜き集電体の接着性を高めることができる。

[0041] 負極集電体は、上下少なくとも2本の横枠骨と左右少なくとも2本の縦枠骨とを備えていてもよい。この場合、通常のエキスパンド集電体では縦骨を設けることが難しいので、 鑄造集電体か打抜き集電体が好ましい。

枠骨とは、縦または横方向につながって配置される骨の事であり、真っ直ぐであることは必要ではなく、集電体の端から端までつながっている必要もない。ただし、集電体の抵抗を抑制するために上下方向、左右方向につながって配置されている必要がある。

[0042] 枠骨4, 5, 6, 7は集電体の最外周よりも内側を上下に走っていても良い。また集電体の上と下とさらに高さ方向の中央とに3本の横枠骨があってもよい。同様に、左と右と左右方向の中央とに3本の縦枠骨があっても良い。

集電体の高さ方向とは、耳部の配置されている側を上とし、耳部と反対側を下とする。集電体の左右方向とは、耳の配置されている側を上とした場合の左右を指す。

[0043] 枠骨4, 5, 6, 7が、図1の様に集電体の4周にあると、製造中の取り扱いがし易いので好ましい。

集電体の栈は縦方向に配置されていても斜め方向に配置されていてもよく、縦方向に配置されている方が上下の横枠骨4, 5間の抵抗は、より小さくなる。エキスパンド集電体では栈は斜め方向に配置される。パンチング集電体及び鑄造格子では、栈8が上下左右方向に配置されるのが一般的であるが、斜め方向に配置することも可能であり、上下左右斜め方向に配置することも可能である。

パンチング集電体の栈が斜め方向に配置されている場合と、エキスパンド格子とを比較すると、パンチング集電体の方が上下の横枠骨4, 5間の抵抗は

、より小さくなるので好ましい。

[0044] 有機防縮剤は合成有機防縮剤が好ましく、特にビスフェノール類の縮合物と、ナフタレンの縮合物とが好ましい。なお在来のリグニンに対し、 $-\text{CHNH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等のスルホン酸基を有する置換基を導入することにより、S元素含有量を調整しても良い。さらにS元素含有量が異なる複数の有機防縮剤を併用しても良い。負極板の耳部の耐食性に寄与するのは、S元素含有量が $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤であり、この有機防縮剤を含有することが重要である。なお鉛粉の種類、製造条件、鉛丹の含有量等は任意である。

[0045] 有機防縮剤として、スルホン酸基を導入したビスフェノールAのホルムアルデヒドによる縮合物、スルホン酸基を導入したビスフェノールSのホルムアルデヒドによる縮合物を用いてもよい。またビスフェノールA, F, Sの混合物を縮合した後に、スルホン化してもよい。このようにして、S元素含有量を $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ ～ $7500\text{ }\mu\text{mol/g}$ の範囲で調整できる。ビスフェノールAに由来する縮合物はスルホン酸基を含有し、ビスフェノールSに由来する縮合物はスルホン酸基とスルホニル基とを含有する。

またビスフェノール系の有機防縮剤（ビスフェノール類の縮合物）に代えて、ナフタレンのメチレン基等による縮合物にスルホン酸基が導入されているナフタレン系防縮剤等を用いても良い。

[0046] 有機防縮剤は合成有機防縮剤が好ましく、特にビスフェノール類の縮合物と、ナフタレンの縮合物とが好ましい。なお在来のリグニンに対し、 $-\text{CHNH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等のスルホン酸基を有する置換基を導入することにより、S元素含有量を $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上にしても良い。さらにS元素含有量が $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 未満の有機防縮剤と、S元素含有量が $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤とを併用しても良い。負極板の耳部の耐食性に寄与するのは、S元素含有量が $3000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤であり、この有機防縮剤を含有することが重要である。なお鉛粉の種類、製造条件、鉛丹の含有量等は任意である。

[0047] 鉛蓄電池の構造

実施例の負極格子 2 を図 1 に示し、4, 5 は上下の横枠骨、6, 7 は左右の縦枠骨で、Pb合金を打ち抜いたパンチング格子で、鋳造格子でも良い。通常のエキスパンド格子との違いは、縦枠 6, 7 が有ることで、負極格子 2 の下部まで、より広い範囲で充放電しやすい。8 は縦横の棧で、負極格子 2 の開口に負極電極材料（負極活物質）を充填し、負極板とする。

[0048] 枠骨 4, 5, 6, 7 が格子 2 の 4 周にあるのは一例であり、枠骨 4, 5, 6, 7 は格子 2 の 4 周よりも内側を上下に方向につながって配置していても良い。また格子の上下と高さ方向の中央とに 3 本の横枠骨があり、左右と左右方向の中央とに 3 本の縦枠骨があるような格子でも良い。さらに負極格子 2 の厚さ、縦横のサイズ、格子 2 の開口率（棧 8 に囲まれた開口の面積と格子の見かけの面積との比）等は任意である。またパンチング格子及び鋳造格子では、棧 8 が上下左右に方向に配置されるが、エキスパンド格子では棧は斜め方向に配置される。格子の棧は縦方向に配置されていても斜め方向に配置されていてもよく、縦に方向に配置されている方が上下の横枠骨 4, 5 間の抵抗は、より小さくなる。パンチング格子の棧が斜め方向に配置されている場合と、エキスパンド格子とを比較すると、パンチング格子の方が上下の横枠骨 4, 5 間の抵抗は、より小さくなるので好ましい。

[0049] 枠骨 4, 5, 6, 7 が格子 2 の 4 周にあると、製造の際に集電体を扱いやすいので、枠骨 4, 5, 6, 7 が格子 2 の 4 周にある形状が好ましい。

[0050] 図 2 (a), (b), (c) は変形例の負極格子を示し、(a) の負極格子 3 では縦枠 6, 7 が外周にない。(b) の負極格子 3' では縦枠 6, 7 と下部の横枠 5 が外周になく、(c) の負極格子 2' では縦枠 6, 7 があるが下部の横枠 5 が外周にない。

図 2 (d) は、図 1 の変形例で、棧が斜めの場合を示す。

図 2 (e), (f), (g), (h), (i) は、図 2 (a), (b), (c) の変形例で、棧が斜めの場合を示す。

[0051] 正極集電体は、パンチング格子や鋳造格子に限らず、エキスパンド格子でも、あるいはクラッド式極板での芯金でも良い。しかし好ましくは下部での

充放電を促進するため、負極格子と同様に、上下少なくとも2本の横枠と左右少なくとも2本の縦枠、例えば格子の4周の枠を備える正極格子を用いる。蓄電池の種類は液式でも制御弁式でも良い。

[0052] 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。極板は、格子等の集電体と、集電体に支持されている電極材料とから成るものとし、電極材料はビスフェノール類縮合物、カーボンブラック、硫酸バリウム、合成繊維補強材等の起電反応に関与しない材料を含んでいる。負極電極材料は海綿状鉛を主成分とする材料、正極電極材料は二酸化鉛を主成分とする材料である。なお電極材料を、実施例では、簡単のため活物質と呼ぶ。また有機防縮剤を単に防縮剤と呼ぶことがある。

集電体の形状が格子状でない場合でも、単に集電体を格子と呼ぶことがある。

実施例

[0053] 鉛蓄電池の製造

鉛粉と、ビスフェノール類縮合物から成る有機防縮剤と、カーボンブラックと硫酸バリウム及び合成繊維補強剤とを、水と硫酸で混練し、負極活物質ペーストとした。化成後の負極活物質（厳密には負極電極材料）に対して、有機防縮剤は0.2mass%、カーボンブラックは0.2mass%、硫酸バリウムは1.0mass%、合成繊維補強剤は0.05mass%含有させた。これらの成分の好ましい含有量の範囲は、有機防縮剤は0.05mass%以上0.5mass%以下、カーボンブラックは1.0mass%以下で、黒鉛等の他のカーボンに変えても良い。また硫酸バリウムは0.5mass%以上2.0mass%以下、合成繊維補強剤は0.03mass%以上0.2mass%以下含有することが好ましい。負極活物質ペーストを、Pb-Ca-Sn系合金から成り、4周に枠を有するパンチング格子に充填し、乾燥と熟成を施して未化成の負極板とした。負極格子2と正極格子の縦、横のサイズは、縦 115.0mm×横 101.0mm 負極格子2の厚さは0.7mm、正極格子の厚さは0.95mm、横枠4の太さは2.5mm、横枠5は2.0mm、縦枠6、7の太さは2.0mmとした。

[0054] 有機防縮剤として実施例では、スルホン酸基を導入したビスフェノールAのホルムアルデヒドによる縮合物、スルホン酸基を導入したビスフェノールSのホルムアルデヒドによる縮合物を用いた。そしてスルホン化の条件を従来よりも強め、ビスフェノール1分子当たりのスルホン酸基の数の平均値を従来よりも増すように調整した。このようにして、S元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ ～ $7500\mu\text{mol/g}$ の範囲で調整した。ビスフェノールAに由来する縮合物はスルホン酸基を含有し、ビスフェノールSに由来する縮合物はスルホン酸基とスルホニル基とを含有する。これとは別に、S元素含有量が $600\mu\text{mol/g}$ のリグニンスルホン酸を従来例とした。

またビスフェノール系の有機防縮剤（ビスフェノール類の縮合物）に代えて、ナフタレンのメチレン基等による縮合物にスルホン酸基が導入されているナフタレン系防縮剤等を用いた。

[0055] 有機防縮剤は合成有機防縮剤が好ましく、特にビスフェノール類の縮合物と、ナフタレンの縮合物とが好ましい。なお在来のリグニンに対し、 $-\text{CHNH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等のスルホン酸基を有する置換基を導入することにより、S元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上にしても良い。さらにS元素含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 未満の有機防縮剤と、S元素含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤とを併用しても良い。負極板の耳部の耐食性に寄与するのは、S元素含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上の有機防縮剤であり、この有機防縮剤を含有することが重要である。なお鉛粉の種類、製造条件、鉛丹の含有量等は任意である。

[0056] 鉛粉と合成繊維補強剤（化成済みの正極活物質に対して $0.1\text{mass}\%$ ）とを、水と硫酸で混練し正極活物質ペーストとした。このペーストをPb-Ca-Sn系の合金から成り、4周に枠骨を有するパンチング格子に充填し乾燥と熟成とを施し、未化成の正極板とした。負極板を微多孔質で袋状のポリエチレンセパレータで囲み、負極板5枚と正極板4枚とで極板群とし、ポリプロピレン電槽に收容し、硫酸を加えて電槽化成を施し、液式でアイドリングストップ車用の自動車用鉛蓄電池とした。なお定格5時間率容量CAは 25Ah 、出力は 12V であ

る。

用途は自動車用に限らず任意で、液式でも制御弁式でも良い。

エキスパンド格子を正負の極板に用い、格子の縦横と厚さのサイズ、及び上下の横枠の太さが実施例と同じで、縦枠が無いものを製造した。

[0057] 初期性能試験

各鉛蓄電池に対し、低温ハイレート放電性能（ -15°C で放電電流 150A の条件で、端子電圧が 6.0V まで低下するまでの秒数）の初期値と、 0.2CA の放電電流で端子電圧が 10.5V まで低下するまでの 0.2CA 放電持続時間とを測定した。なお有機防縮剤は、ビスフェノール類の縮合物の他に、リグニンスルホン酸（S元素含有量 $600\mu\text{mol/g}$ ）、ナフタレンの縮合物をスルホン化したもので、負極活物質に対する濃度は各試料共に標準で $0.2\text{mass\%}$ にした。

[0058] 表1と図3に、低温ハイレート放電性能の初期値と、 0.2CA 放電持続時間の初期値とを

示す。なお「枠あり」は図1のパンチング格子を示し、以下同様である。低温ハイレート放電性能はS元素含有量と共に増し、パンチング格子では、エキスパンド格子よりも、S元素含有量を増すことにより、低温ハイレート放電性能が大きく増加した。パンチング格子でもエキスパンド格子でも 0.2CA 放電持続時間は同様で、S元素含有量が $4000\mu\text{mol/g}\sim 6000\mu\text{mol/g}$ に 0.2CA 放電持続時間のピークが存在した。低温ハイレートと 0.2CA 放電持続時間の初期値放電性能両方をより好ましい範囲内で用いることができるため、S元素含有量が $4000\mu\text{mol/g}$ 以上 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下が好ましい。

[0059]

[表1]

S元素含有量 / $\mu\text{mol/g}$		3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500	600*
低温ハイレート放電持続時間 / s	エキスパンド	150	162	170	178	185	188	195	197	200	200	153
	枠骨あり	160	170	190	200	212	213	216	213	214	216	158
0.2CA放電持続時間 / h	エキスパンド	4.8	5.4	6.0	6.3	6.5	6.4	5.6	4.8	4.2	4.0	4.8
	枠骨あり	4.9	5.5	6.0	6.4	6.6	6.5	5.8	5.1	4.4	4.1	5.2

* S元素含有量 600 $\mu\text{mol/g}$ の試料は、リグニンスルホン酸から成る。

[0060] SBA（電池工業会規格）S0101 9.4.5 2006に従って、各鉛蓄電池に対し40,000サイクルのアイドリングストップ寿命試験を行い、試験後に解体して、負極耳部厚みの残存率（40,000サイクル後の厚みと当初の厚みとの割合）を測定した。パンチング格子（枠骨あり）とエキスパンド格子との影響、及び有機防縮剤（0.05～0.3mass%）のS元素含有量の影響を、表2及び図4に示す。

[0061] 枠骨のある格子は、エキスパンド格子に比べ、耳部厚みの残存率が高かった。また耳部厚みの残存率は有機防縮剤のS元素含有量が3000 $\mu\text{mol/g}$ と4000 $\mu\text{mol/g}$ との間で急増し、有機防縮剤の濃度自体は大きな影響を与えなかった。図4には示さず表2にのみ示したように、ビスフェノール類の縮合物ではなく、ナフタレンの縮合物を用いても、S元素含有量が同じであれば類似の結果が得られた。これらのことは、有機防縮剤のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは3800 $\mu\text{mol/g}$ 以上、特に4000 $\mu\text{mol/g}$ 以上にすると、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池が、耳部の破断により寿命を迎えることを防止できることを意味する。

さらに、4周に枠がある格子等を用い、有機防縮剤のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは3800 $\mu\text{mol/g}$ 以上、特に4000 $\mu\text{mol/g}$ 以上にすると、アイドリングストップ車用の鉛蓄電池が、耳部の破断により寿命を迎えることを防止できることを意味する。

[0062]

[表2]

表2 有機防縮剤中のS元素含有量および集電体種類と、耳部厚み残存率との関係

有機防縮剤種		リガニン	ビスフェノール系										リガニン	ビスフェノール系			リガニン	ビスフェノール系			ナフタレン系		
有機防縮剤添加量 / mass%			0.2											0.05				0.3			0.2		
S元素含有量 / $\mu\text{mol/g}$		600	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500	600	3500	5000	7500	600	3500	5000	7500	3500	5000	7500
目部厚み残存率 (15壽命サイクル400000サイクル時点)	エキスパンド	0.0	0.0	5.0	12.0	18.0	20.0	21.0	22.0	25.0	27.0	28.0	0.0	3.5	15.0	25.0	0.0	6.5	21.0	30.0	6.0	18.0	30.0
	棒骨あり	10.0	30.0	35.0	56.0	56.0	58.0	57.0	58.0	60.0	59.0	60.0	0.0	30.0	50.0	52.0	12.0	37.0	60.0	60.0	36.0	57.0	58.0

* S元素含有量 600 $\mu\text{mol/g}$ の試料は、リガニンホルン酸から成る。

- [0063] SBA（電池工業会規格）S0101 8.4.5 2014に記載のアイドリングストップ寿命試験を実施中、20000サイクル後において、鉛蓄電池を所定量放電した後にさらに300A×1秒放電をしてからの充電での、負極板の上下での電位差を測定した。（20 h Rで37.5Ah電池の場合は以下の手順になる。34Aで59秒放電し、さらに続けて300Aで1秒放電した後に、14V（制限電流100A）で60秒充電する。この寿命サイクル20000サイクル経過時の充電時60秒目の負極板の上下での電位差を測定した。）耳部の電位としてストラップに近い箇所で耳部の電位を測定し、下部の電位として負極板の下端から2～3cmでの電位を測定した。電位は充電終了時の60秒目の電位を測定した。格子の種類及び有機防縮材（S元素含有量が600 $\mu\text{mol/g}$ を除き、ビスフェノール類縮合物）のS元素含有量と、上下の電位差との関係を表3及び図5に示す。なお負極活物質の有機防縮剤含有量は0.2mass%とした。
- [0064] 有機防縮剤のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上とすると、負極耳部と負極下部の電位差が小さくできた。
- [0065] 枠骨のある格子では、上下の電位差が小さく、かつ有機防縮剤のS元素含有量が3000 $\mu\text{mol/g}$ と4000 $\mu\text{mol/g}$ との間で、上下の電位差が急減した。
- [0066]

[表3]

S元素含有量 $\mu\text{mol/g}$		600	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500
極板上下電位差 [※] %	エクスパン ド	100	95	92	87	80	75	70	68	66	63	60
	枠あり	90	62	55	46	43	42	43	42	41	41	40

※エクスパン
ド格子にS=600 $\mu\text{mol/g}$ のリガニンを添加した場合の極板上下電位差を100とした場合の相対値

表3 有機防縮剤中のS含有量と充電中の極板上下電位差との関係

充電中の電位差は、参照極先端を負極耳部付近に設置して測定した電位と、参照極先端を負極板下部付近に設置して測定した電位との差。

[0067] 表3及び図5に示した極板の上下電位差と、表2及び図4に示した負極耳部厚みの残存率との相関を図6に示す。なおアイドリングストップ寿命試験40,000サイクル後に、負極耳部が正常である閾値として、残存率を30%、さらに厳しくは残存率を40%とした。極板の上下電位差と負極耳部厚みの残存率とは強い相関があり、有機防縮剤のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上、より好

ましくは4000 $\mu\text{mol/g}$ 以上とすると、閾値以上の残存率を達成できた。さらに好ましくは4800 $\mu\text{mol/g}$ 以上、最も好ましくは4900 $\mu\text{mol/g}$ 以上であった。また、枠骨のある格子を用いると、有機防縮剤のS元素含有量を3000 $\mu\text{mol/g}$ 以上にした場合よりもさらに上下電位差を小さく、負極耳部厚みの残存率を多くすることができた。

[0068] 4端子法により負極活物質の抵抗率を測定した。S元素含有量が600 $\mu\text{mol/g}$ の従来例を100とする相対値で、抵抗率を表4と図7とに示す。S元素含有量と共に活物質抵抗が減少し、有機防縮剤のS元素含有量が3000 $\mu\text{mol/g}$ と4000 $\mu\text{mol/g}$ との間で、活物質抵抗が急減した。なお負極活物質の有機防縮剤含有量は0.2mass%とした。

[0069]

[表4]

表4 有機防縮剤中のS元素含有量と活物質抵抗の関係

S元素含有量 $\mu\text{mol/g}$	600	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500
活物質抵抗※	100	96	95	93	92	91.5	91.2	91	90.5	90	90

※従来例を100とした場合の相対値

※従来例を100とした場合の相対値

[0070] 図4～図7（表2～表4）は、有機防縮剤のS元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上にして負極活物質の抵抗を小さくすることにより、負極耳部の破断を防止できたことを示している。

図4～図7（表2～表4）は、有機防縮剤のS元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上にして負極活物質の抵抗を小さくし、枠骨のある格子を用いて格子の上下方向の抵抗を小さくすることにより、負極耳部の破断を防止できたことを示している。特に図4では、枠骨のある格子で、S元素含有量が $3500\mu\text{mol/g}$ と $4000\mu\text{mol/g}$ との間で、不連続に耳部厚みの残存率が向上する。

[0071] 有機防縮剤中のS元素は、大部分スルホン酸基あるいはスルホニル基（ SO_2 基）として存在する。これらの基は、強く帯電しあるいは強く分極することにより、有機防縮剤の親水性と表面帯電とを強める類似の基である。そして発明者は、有機防縮剤中のS元素がスルホン酸基として存在しても、スルホニル基として存在しても、結果はほぼ同等であることを確認した。

[0072] 実施例ではパンチング格子を示したが、有機防縮剤のS元素含有量を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上、より好ましくは $3800\mu\text{mol/g}$ 以上にすると、鑄造格子でも同じ機構により負極耳部の破断を防止できる。

符号の説明

[0073] 2 負極格子
4, 5 横枠骨
6, 7 縦枠骨
8 棧
10 耳

請求の範囲

- [請求項1] 鉛蓄電池であって、
負極電極材料を備え、
前記負極電極材料が有機防縮剤を含有し、
前記有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上含有することを特徴とする鉛蓄電池。
- [請求項2] 鉛蓄電池であって、
負極電極材料を備え、
前記負極電極材料が有機防縮剤を含有し、
前記有機防縮剤中に硫黄元素（S元素）を $3000\mu\text{mol/g}$ 以上含有し、
負極集電体が上下少なくとも2本の横枠骨と左右少なくとも2本の縦枠骨とを備えていることを特徴とする鉛蓄電池。
- [請求項3] 鉛蓄電池であって、
鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、
硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、
負極電極材料を 1mol/l のNaOH水溶液に浸漬し、
不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の
硫黄元素（S元素）含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする鉛蓄電池。
- [請求項4] 鉛蓄電池であって、
鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、
硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、
負極電極材料を 1mol/l のNaOH水溶液に浸漬し、
不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の
硫黄元素（S元素）含有量が $3000\mu\text{mol/g}$ 以上であり、

負極集電体が上下少なくとも2本の横枠骨と左右少なくとも2本の縦枠骨とを備えていることを特徴とする鉛蓄電池。

[請求項5] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $3800\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項6] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4000\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項7] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4800\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項8] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4900\mu\text{mol/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項9] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $3800\mu\text{mol/g}$ 以上 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項10] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4000\mu\text{mol/g}$ 以上 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項11] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4800\mu\text{mol/g}$ 以上 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

[請求項12] 前記有機防縮剤または前記粉末試料の硫黄元素（S元素）含有量は、 $4900\mu\text{mol/g}$ 以上 $6000\mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鉛蓄電池。

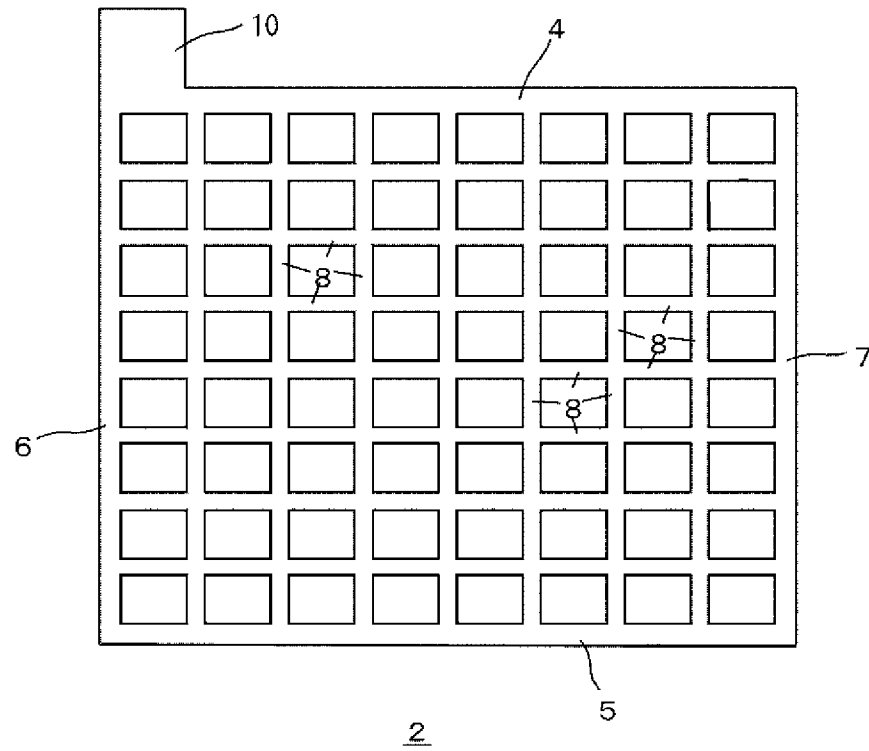
[請求項13] 前記負極電極材料が、前記有機防縮剤または前記粉末試料を $0.05\text{mass\%}$ 以上 $0.5\text{mass\%}$

以下含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の鉛蓄電池。

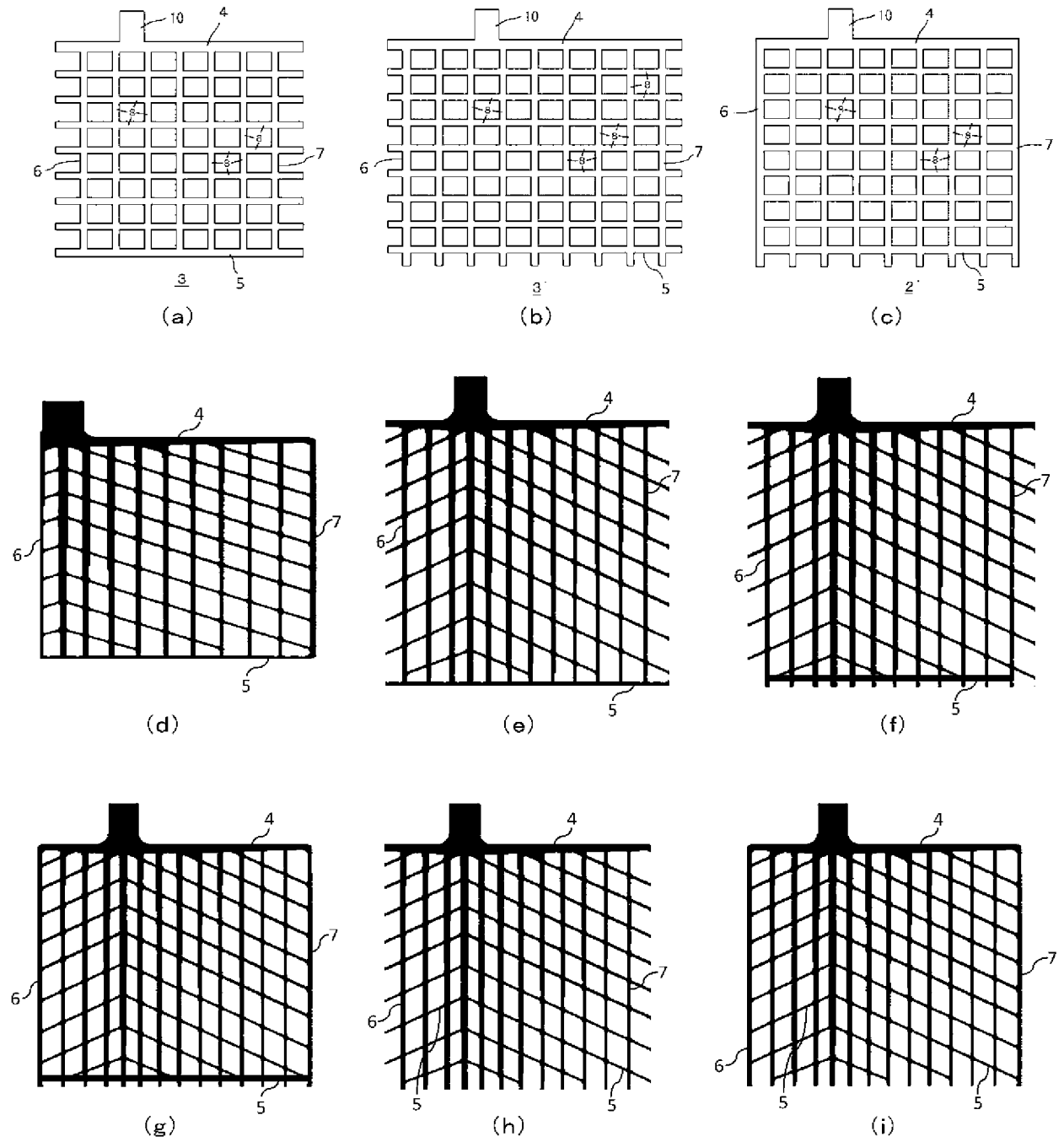
[請求項14] 鉛蓄電池の製造方法であって、
負極電極材料を備え、
前記負極電極材料が有機防縮剤を含有し、
前記有機防縮剤中に硫黄元素（S 元素）を $3000\ \mu\text{mol/g}$ 以上含有するように負極を作製したことを特徴とする鉛蓄電池の製造方法。

[請求項15] 鉛蓄電池の製造方法であって、
鉛蓄電池から取り出した負極を水洗して硫酸分を除去し、
硫酸分を除去した負極から負極電極材料を分離し、
負極電極材料を 1mol/l の NaOH 水溶液に浸漬し、
不溶成分を濾過で取り除いた溶液を脱塩した後、濃縮・乾燥して得た粉末試料の硫黄元素（S 元素）含有量が $3000\ \mu\text{mol/g}$ 以上となるように負極を作製したことを特徴とする鉛蓄電池の製造方法。

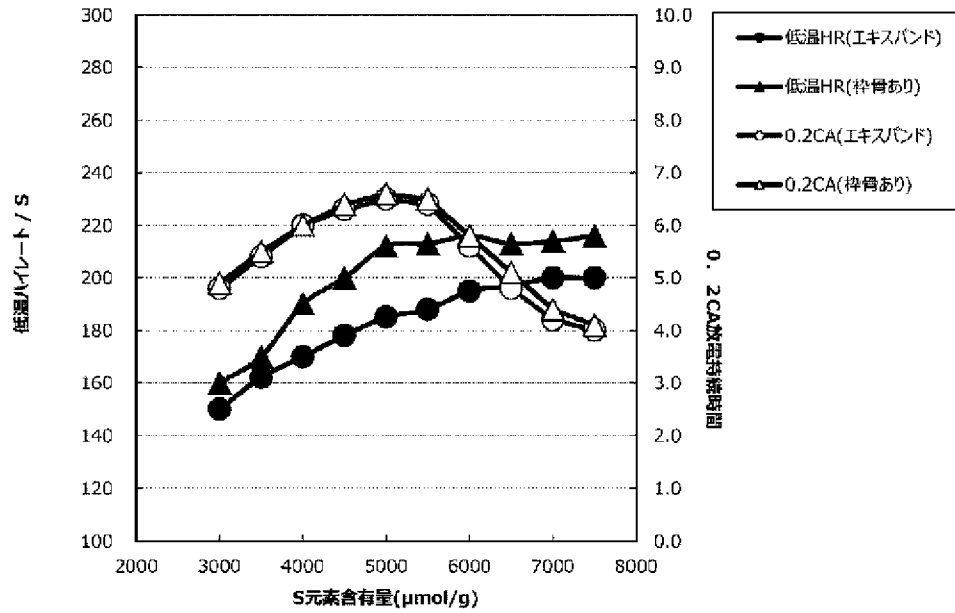
[図1]



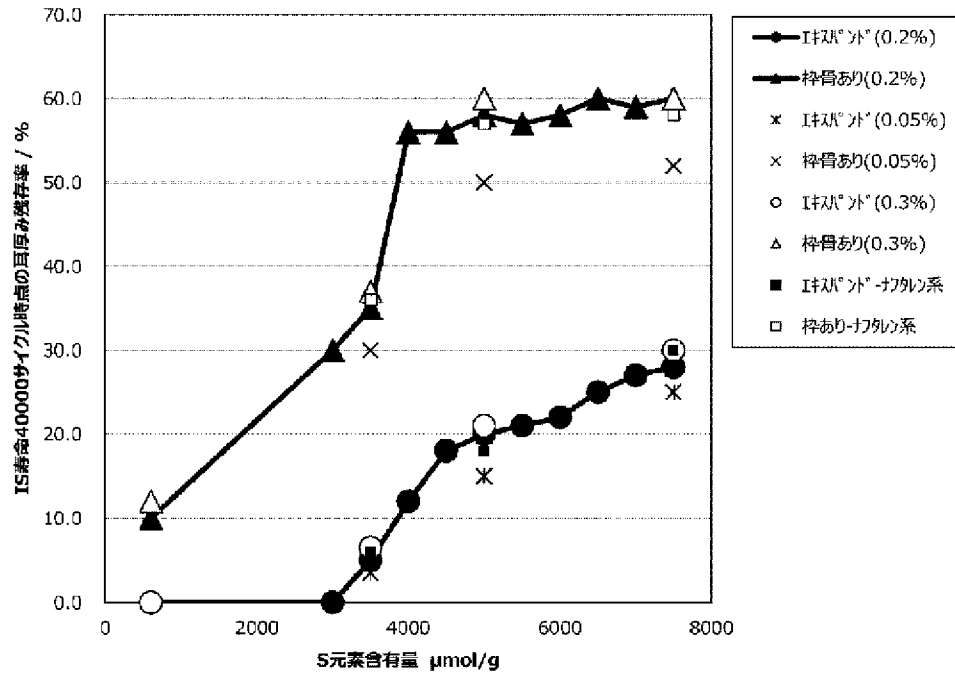
[図2]



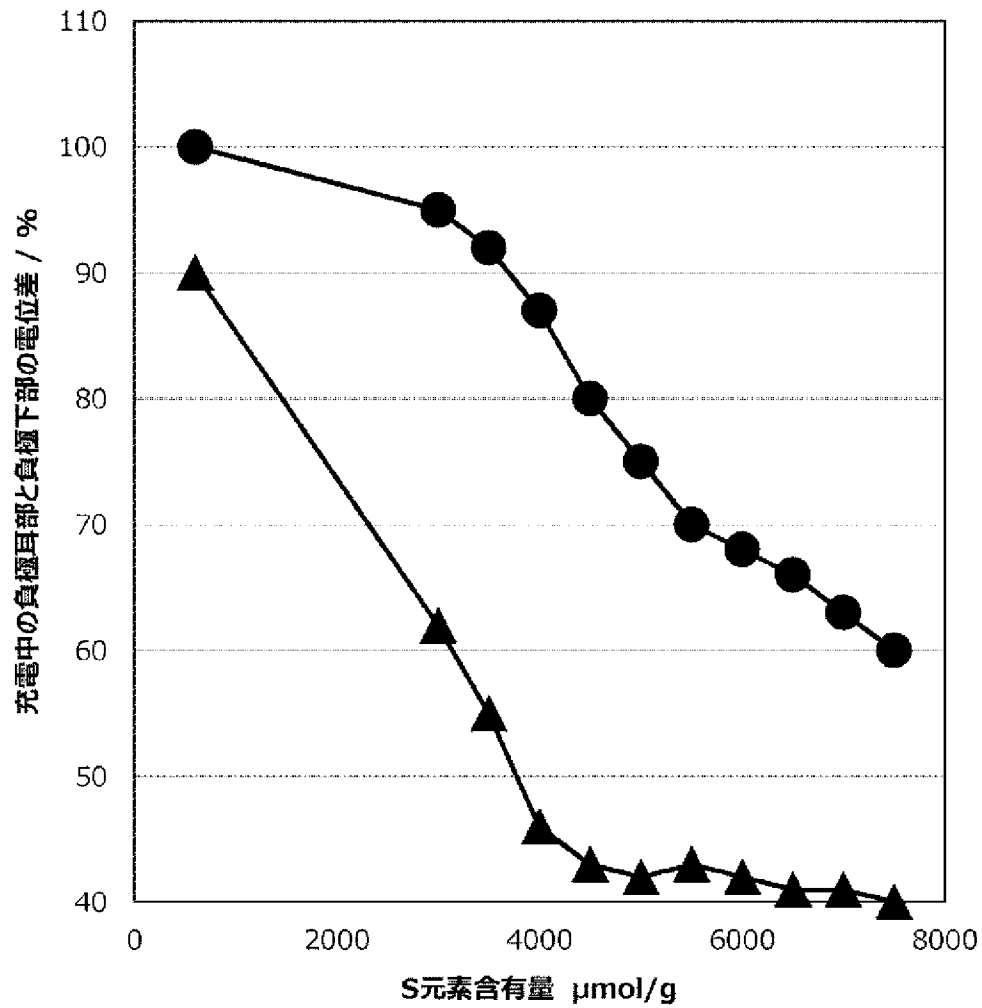
【図3】



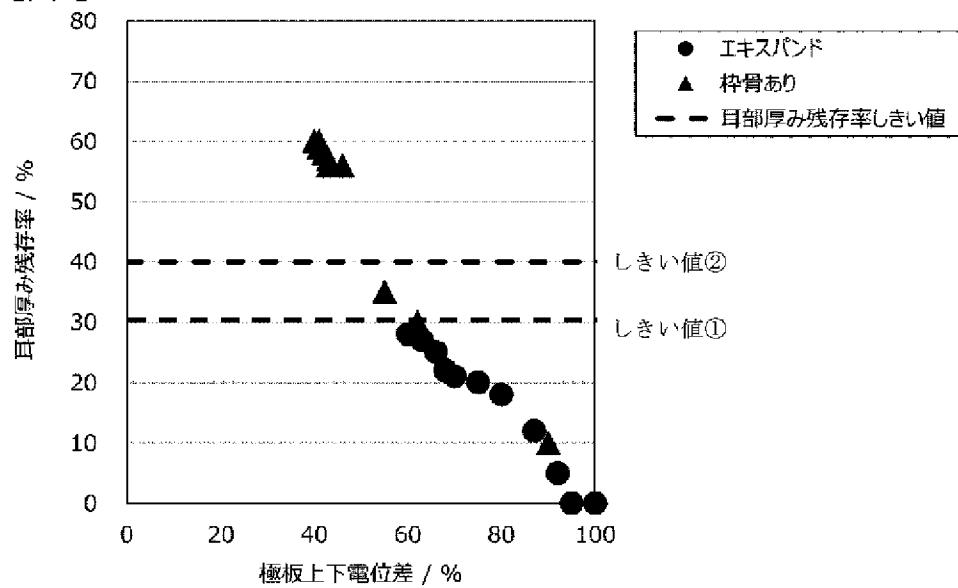
【図4】



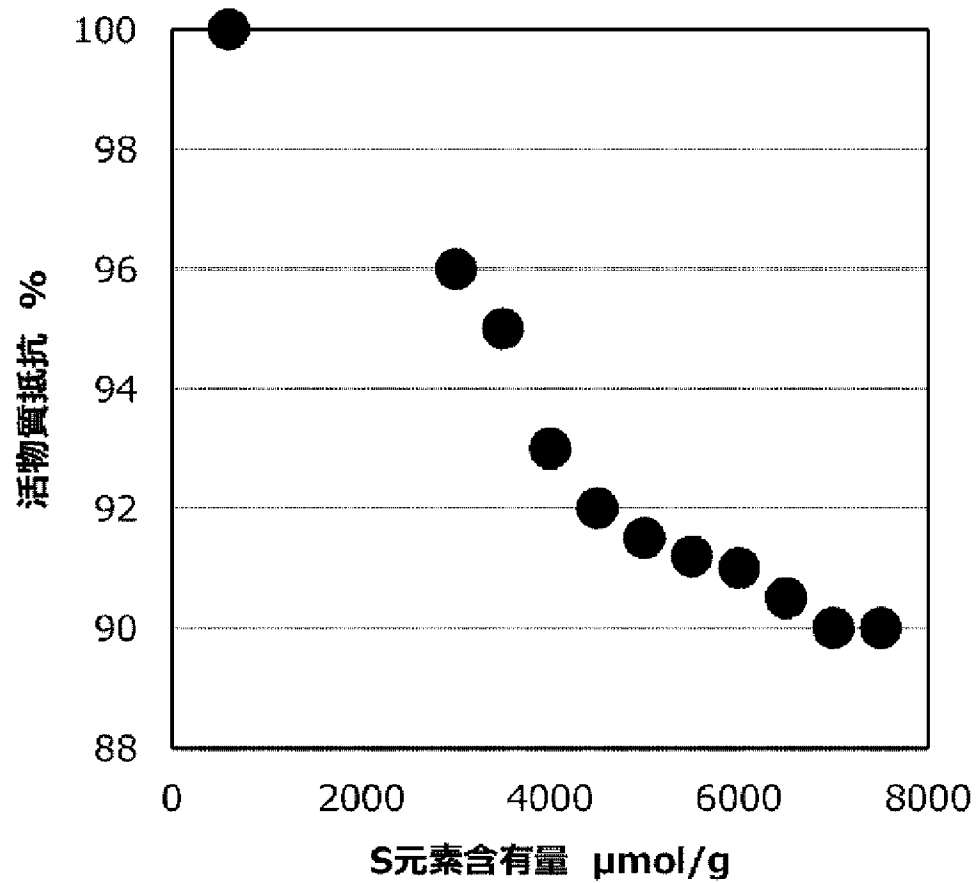
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/73(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, H01M4/73

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2015-032480 A (GS Yuasa International Ltd.), 16 February 2015 (16.02.2015), claims 6, 10; paragraphs [0002], [0010], [0018], [0026] (Family: none)	1-14 15
A	JP 2015-041496 A (GS Yuasa International Ltd.), 02 March 2015 (02.03.2015), paragraphs [0002], [0006], [0011], [0017] to [0019] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-051307 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 February 2003 (21.02.2003), (Family: none)	1-15

☒ 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
26 July 2016 (26.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002481

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 09-147871 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 06 June 1997 (06.06.1997), (Family: none)	1-15
A	JP 2013-161606 A (GS Yuasa International Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), (Family: none)	1-15
A	JP 2015-032479 A (GS Yuasa International Ltd.), 16 February 2015 (16.02.2015), (Family: none)	1-15
E,X	JP 2016-103422 A (GS Yuasa International Ltd.), 02 June 2016 (02.06.2016), claims 3, 4 (Family: none)	1, 3, 5-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/73(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/14, H01M4/73

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2015-032480 A（株式会社GSユアサ）2015.02.16, [請求項6], [請求項10], [0002], [0010], [0018], [0026]	1-14
A	（ファミリーなし）	15
A	JP 2015-041496 A（株式会社GSユアサ）2015.03.02, [0002], [0006], [0011], [0017]-[0019]（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2003-051307 A（松下電気産業株式会社）2003.02.21, （ファミリーなし）	1-15

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

26.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 09-147871 A (新神戸電機株式会社) 1997. 06. 06, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-161606 A (株式会社G Sユアサ) 2013. 08. 19, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2015-032479 A (株式会社G Sユアサ) 2015. 02. 16, (ファミリーなし)	1-15
E, X	JP 2016-103422 A (株式会社G Sユアサ) 2016. 06. 02, [請求項 3], [請求項 4] (ファミリーなし)	1, 3, 5-15